ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 70649— 2023/ISO/TR 27921:2020

УЛАВЛИВАНИЕ, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Состав потока CO_2 после блоков улавливания

(ISO/TR 27921:2020, Carbon dioxide capture, transportation, and geological storage — Cross cutting issues — CO_2 stream composition, IDT)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2023

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук» (ИНХС РАН) и Федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «Институт стандартизации») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 239 «Улавливание, транспортирование и хранение углекислого газа»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 февраля 2023 г. № 89-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному документу ISO/TR 27921:2020 «Улавливание, транспортирование и геологическое хранение диоксида углерода. Сквозные вопросы. Состав потока CO_2» (ISO/TR 27921:2020 «Carbon dioxide capture, transportation, and geological storage — Cross cutting issues — CO_2 stream composition», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного документа для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2020
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2023

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 2
4 Условные обозначения, сокращения и единицы измерения 2
5 Химический состав потоков CO_2 3
6 Воздействие примесей 11
7 Мониторинг и методы измерения 23
8 Выбросы потока CO_2 и количественная оценка выбросов 25
9 Проблемы интеграции при реализации CCS-проектов 26
10 Выводы 27
Приложение А (справочное) Коррозия в присутствии плотной фазы CO_2 29
Приложение В (справочное) Состав потоков диоксида углерода (по ИСО 27913:2016) 32
Библиография 34

Введение

Международный технический комитет ИСО 265 разрабатывает стандарты и технические отчеты, связанные с улавливанием, транспортированием и подземным размещением (CCS) диоксида углерода (CO_2). CCS-технологии могут быть использованы для сокращения выбросов CO_2 от крупных стационарных точечных источников выбросов, что в будущем может способствовать ограничению роста глобальной температуры окружающей среды. В специальном отчете Международной группы экспертов по изменению климата (IPCC, 2005) подробно описаны фундаментальные технические, научные, экологические, экономические и социальные аспекты внедрения CCS-технологий и их потенциальная роль в портфеле мер по смягчению последствий изменения климата.

В зависимости от исходного сырья, производственных процессов и процесса улавливания CO_2 потоки CO_2, улавливаемые из промышленных источников или при производстве электроэнергии, могут содержать различные примеси (т. е. компоненты потока, отличные по составу от CO_2). Примеси различаются по содержанию, а также по своим физическим и химическим свойствам. Таким образом, состав первоначально захваченного потока CO_2 является ключевой отправной точкой в обеспечении безопасности и надежности последующей транспортировки и подземного размещения CO_2.

Информация о составе может помочь операторам в оценке необходимости очистки потока CO_2 в зависимости от предполагаемых вариантов транспортирования (включая смешивание с потоками CO_2 от других источников), вариантов использования (EOR и др.) или размещения в геологических образованиях. Знание состава потока CO_2 также важно для оценки коммерческой эффективности CCS-проектов, поскольку дополнительная очистка потока CO_2 увеличивает капитальные и операционные затраты для этапа улавливания CO_2. Кроме того, состав потока CO_2 является важным входным фактором для количественной оценки хранящегося CO_2, для отчетности и учета выбросов парниковых газов. Поскольку процессы улавливания и очистки постоянно развиваются, важно устанавливать допустимый диапазон содержания примесей в потоках CO_2, основываясь на последних научных публикациях.

В настоящем стандарте рассмотрены вопросы качества потоков CO_2, и данные сведения могут представлять интерес для операторов, регулирующих органов и заинтересованных сторон, участвующих в реализации пилотных и промышленных CCS-проектов. В разделе 1 настоящего стандарта приведены сведения о составе потоков CO_2, образующихся при реализации конкретных процессов улавливания. Затем изложено возможное влияние различных примесей, которые могут присутствовать в потоке CO_2, на последующие элементы CCS-проекта, включая эксплуатационные аспекты, потенциальные последствия для здоровья человека, обеспечения безопасности и охраны окружающей среды, а также количественную оценку выбросов парниковых газов.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УЛАВЛИВАНИЕ, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Состав потока CO_2 после блоков улавливания

Carbon dioxide capture, transportation and geological storage.
CO_2 stream composition

Дата введения — 2023—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает основные характеристики потока углекислого газа (CO_2) после этапа улавливания с учетом общих вариантов очистки. В настоящем стандарте приведены характеристики различных типов примесей и примеры значений концентраций этих примесей, установленных при реализации пилотных проектов по улавливанию, а также на основе обзора научной литературы.

В настоящем стандарте приведено описание потенциального воздействия примесей на все элементы CCS-проекта — от наземных установок (включая транспорт) до комплексов по размещению. Например, примеси могут оказывать существенное влияние на фазовое состояние потоков CO_2 в зависимости от их концентрации. К химическим воздействиям примесей относится коррозия металлов. Состав потока CO_2 может оказывать влияние на приемистость и объем размещения из-за различных физических параметров (например, плотности или вязкости) и протекания геохимических реакций в природном резервуаре. В случае утечки примеси, содержащиеся в потоке CO_2 и оказывающие токсическое и экотоксическое воздействие, могут оказать негативное влияние на здоровье человека и окружающую среду.

Чтобы обеспечить энергоэффективность и правильную работу всей цепочки CCS-проекта и не повлиять на окружающую среду, операторы обычно ограничивают концентрацию некоторых примесей, что, в свою очередь, может повлиять на конструкцию улавливающего оборудования и необходимость реализации дополнительных стадий очистки. Такие ограничения зависят от конкретного случая и не приведены в настоящем стандарте, однако некоторые примеры составов потока CO_2 представлены в приложении А.

Требуемая чистота потока CO_2, поступающего с установки по улавливанию, будет в значительной степени зависеть от требований по концентрации примесей, которые могут быть приняты и отрегулированы для операций по транспортированию, закачке и размещению. Операторам установок улавливания потребуется очищать поток CO_2, чтобы соответствовать требованиям транспортирования, закачки, размещения или другим законодательным требованиям.

Мониторинг состава потока CO_2 играет важную роль в управлении CCS-проектами. В стандарте приведены методы измерения состава потока CO_2, а также другие параметры, которые необходимо контролировать на различных этапах CCS-проекта.

В настоящем стандарте приведено объяснение взаимосвязи между заданными характеристиками потока CO_2 и эффективностью всего CCS-проекта. Рассмотрены вопросы смешения потоков CO_2 из разных источников перед транспортированием или размещением, а также описаны основные риски и эксплуатационные ограничения.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

Настоящий стандарт не содержит нормативных ссылок.

3 Термины и определения

Международная организация по стандартизации (ИСО) и Международная электротехническая комиссия (МЭК) ведут терминологические базы данных, предназначенные для использования в стандартизации, размещенные в сети Интернет:

- Платформа онлайн-просмотра ИСО: доступна на gost.e-ecolog.ru ;
- Электропедия МЭК: доступна на gost.e-ecolog.ru .

В настоящем стандарте также приведены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **поток диоксида углерода** (CO_2 stream): Поток, состоящий преимущественно из диоксида углерода.

Примечание — Поток диоксида углерода (углекислого газа) обычно включает примеси и может включать вещества, добавляемые в поток для повышения производительности процессов по улавливанию, транспортированию и размещению диоксида углерода и/или для обнаружения диоксида углерода.

3.2 **состав потока диоксида углерода** (CO_2 stream composition): Концентрация (обычно выраженная в объемных долях) каждого компонента потока CO_2 (3.1).

Примечание — Состав потока CO_2 обычно определяют по усмотрению или предписанию регулирующих органов. Состав потока CO_2 также может быть представлен массовой концентрацией (например, мг/м^3).

3.3 **чистота CO_2** (CO_2 purity): Объемный процент CO_2 как компонента потока CO_2 (3.1).

3.4 **примеси** (impurities): Вещества, за исключением диоксида углерода, являющиеся частью потока диоксида углерода, которые могут быть получены из сырьевых потоков или потока после процесса улавливания, а также могут быть специально добавлены в поток диоксида углерода.

Примечания

1 Можно выделить совокупность примесей, т. е. веществ, за исключением диоксида углерода, присутствие которых в потоке диоксида углерода является нежелательным.

2 Можно выделить совокупность примесей, которые добавляют в поток диоксида углерода, например вещества, добавляемые в поток диоксида углерода с целью изменения его физических и химических свойств (ингибиторы гидратообразования или коррозии), или вещества, добавляемые в поток диоксида углерода для отслеживания его распределения в недрах после закачки (геохимические индикаторы).

3.5 **неконденсируемые вещества** (non-condensable substances): Химические вещества, находящиеся в газообразном состоянии в условиях эксплуатации трубопровода.

Примечание — К данной категории веществ относят O_2, N_2, Ar, H_2 и CH_4.

4 Условные обозначения, сокращения и единицы измерения

В настоящем стандарте объемные доли выражены в процентах (10^{-2}) или ppm (10^{-6}), что соответствует научным публикациям и принятым требованиям CCS. Ниже приведены условные обозначения и сокращения, которые используются в настоящем стандарте:

- Ar — аргон;
- As — мышьяк;
- BOS — производство стали в кислородной среде (basic oxygen steelmaking);
- °C — градус Цельсия;
- CCS — улавливание и размещение углекислого газа (carbon dioxide capture and storage);
- Cd — кадмий;
- CH_4 — метан;
- CO — монооксид углерода;
- CO_2 — диоксид углерода, углекислый газ;
- COS — карбонилсульфид;
- EOR — повышение нефтеотдачи пласта (enhanced oil recovery);

- EPA — агентство по защите окружающей среды (environmental protection agency);
- EU — Европейский Союз (European Union);
- GD — руководящий документ (guidance document);
- GHG — парниковый газ(ы) [greenhouse gas(es)];
- H_2 — водород;
- Hg — ртуть;
- H_2O — вода;
- H_2S — сероводород;
- H_2SO_4 — серная кислота;
- IEA — Международное энергетическое агентство (International energy agency);
- IEAGHG — Программа исследований и разработок Международного энергетического агентства по парниковым газам (International Energy agency greenhouse gases R&D programme);
- IGCC — комбинированный цикл комплексной газификации (Integrated gasification combined cycle);
- IPCC — Межправительственная комиссия по изменению климата (Intergovernmental panel on climate change);
- K — калий;
- MDEA — метилдиэтаноламин;
- MEA — моноэтаноламин;
- Mn — марганец;
- мг — миллиграмм;
- МПа — мегапаскаль;
- N_2 — азот;
- NETL — Национальная лаборатория энергетических технологий (National energy technology laboratory);
- NH_3 — аммиак;
- Ni — никель;
- Nm^3 — нормальный кубический метр (это кубический метр при абсолютном давлении 101,325 МПа и температуре 0 °C);
- NO — монооксид азота;
- NO_2 — диоксид азота;
- NO_x — оксиды азота;
- O_2 — кислород;
- OPS — управление безопасностью трубопроводов (Office of pipeline safety);
- Pb — свинец;
- PM — твердые частицы (particulate matter);
- ppm (=ppmv) — миллионная доля (= миллионная доля по объему) = 10^{-6};
- Psia — фунт-сила на квадратный дюйм (абсолютное значение);
- Se — селен;
- SO_2 — диоксид серы;
- SO_x — оксиды серы;
- SOP — стандартные операционные процедуры (Standard operating procedures);
- SRB — сульфатредуцирующие бактерии (Sulphate Reducing Bacteria);
- TMEs — следовые количества металлических элементов (trace metal elements);
- TOEs — следовые количества органических соединений (trace organic elements).

5 Химический состав потоков CO_2

5.1 Обзор

В данном разделе приведены имеющиеся данные о примесях, присутствующих в потоках CO_2, и диапазоны концентраций примесей для различных источников CO_2 и используемых технологий улавливания. Особое внимание уделяется вопросам мониторинга.

5.1.1 Типы примесей

Некоторые газы могут присутствовать в качестве примесей в дымовых газах или технологическом газе до улавливания и, следовательно, потенциально могут присутствовать в выходящем потоке после улавливания. Их концентрации сильно различаются в зависимости от применяемой технологии улавливания.

Содержание некоторых газов (называемых «неконденсируемыми веществами»), например Ar, O_2 и N_2, может достигать нескольких процентов в потоке CO_2 на выходе после улавливания перед процессами очистки и компримирования (см. [40]). Содержание H_2O (конденсируемый компонент) может достигать нескольких процентов. Другие газы (NO_x, SO_x, H_2S, CO и др.), несмотря на присутствие в более низких концентрациях, могут существенно влиять на параметры потока CO_2.

Концентрация примесей, отличных от указанных газов (см. [40]), незначительна, например в случае процесса улавливания «после» сжигания в потоке CO_2 могут присутствовать абсорбенты (например, амины или NH_3) и продукты их разложения. Другие примеси могут включать твердые частицы, следовые количества металлов (ТМЕ) и следовые количества органических соединений (ТОЕ), в зависимости от используемого топлива или сырья. Уровень токсичности ТМЕ и ТОЕ часто является высоким при крайне низких концентрациях.

При сравнении данных по составу получаемых потоков с промышленного объекта и пилотной установки следует отметить, что на пилотных установках обычно отсутствуют этапы осушки и/или компримирования перед транспортированием. Поэтому могут возникать различия в концентрациях примесей. При компримировании CO_2 некоторые газы имеют тенденцию растворяться в конденсированной воде, что позволяет в некоторых случаях достигать их более низкого содержания. Более подробная информация приведена в [48].

5.1.2 Измерения и оценка

Следует различать данные, которые являются оценками, полученными в результате моделирования, и данные, полученные при измерениях реального потока CO_2. Опубликованные данные, как измеренные, так и смоделированные, обычно содержат концентрации основных примесей. В настоящем стандарте приведена информация, в основном основанная на реальных измерениях. Модельные данные указаны только в случае, если измерения были недоступны. Модельные исследования иногда представляют ценность, поскольку модели процессов позволяют приводить данные с различными комбинациями концентраций примесей. Модели позволяют прогнозировать возможные эффекты в других частях CCS-проекта, что рассмотрено в разделе 6 для плотности фазы или химических реакций.

5.1.3 Источники данных

Данные о составе потоков CO_2 для целей настоящего стандарта использованы группой экспертов, назначенной ТК ИСО 265, из открытых источников, обзорных отчетов (например, международных организаций или исследовательских консорциумов) и результатов пилотных, демонстрационных или коммерческих проектов в Европе, Северной Америке, Австралии и Японии.

Примечание — Примеры нормативных требований в отношении этих проектов приведены в приложении В.

Основная часть данных при подготовке настоящего стандарта взята из нескольких обзорных публикаций и отчетов:

a) сведения о примесях (до этапов конденсации или очистки) по [7];

b) обзорные отчеты (см. [39], [40]);

c) обзорный отчет французского клуба CO_2 (см. [32]);

d) обзор сведений о концентрациях в потоках диоксида углерода примесей на электростанциях и в промышленности (см. [81]).

Настоящий стандарт в значительной степени основан на вышеуказанных источниках, поскольку они содержат значительный объем данных. Учитывались и другие публикации, а также стандарты ИСО (например, ИСО 27913:2016, таблица А.1, [48]) (см. приложение В). Ссылки на публикации без источника данных не использовали. Для процессов, описанных IGCC, сведения о примесях металлов не установлены.

Процессы улавливания и очистки активно развиваются, и повышается эффективность достижения чистоты потока CO_2. Требуется, чтобы поток CO_2 состоял в основном из CO_2. Это приблизительно соответствует чистоте не менее 95 об. % (см. ИСО 27913:2016).

Следует отметить, что данных о составе потоков CO_2 немного. Особенно мало сведений о результатах, полученных на пилотных и промышленных установках по улавливанию CO_2. При подготовке

настоящего стандарта Технический комитет ИСО 265 провел опрос стран — членов технического комитета и некоторых операторов CCS-проектов. Некоторые разработчики технологий не предоставили информацию по соображениям конфиденциальности. Были получены данные по пяти пилотным и демонстрационным проектам по выделению CO_2 на электростанциях и одного проекта на заводе по производству H_2; полученные сведения сравнивали с опубликованными данными.

5.2 Концентрация примесей в потоках CO_2 от угольных электростанций

5.2.1 Газообразные компоненты

Состав потока CO_2 и, следовательно, концентрации примесей варьируются в зависимости от используемой технологии улавливания. Дымовые газы после сжигания твердого топлива содержат CO_2, SO_x и другие компоненты, которые затем можно выделить из потока. Использование воздуха для сжигания топлива определяет наличие значительных количеств азота, аргона и кислорода, а также оксидов серы и азота (т. е. NO_x, SO_x) в потоке CO_2. Технологии улавливания обычно позволяют получать потоки CO_2 высокой чистоты, но содержащие примеси, такие как O_2, SO_x и NO_x. Использование подхода улавливания «перед» сжиганием приводит к образованию примесей, обладающих восстановительными свойствами, например H_2, H_2S или CO. Однако даже в рамках одной технологии улавливания диапазон изменения концентраций примесей очень широкий [до двух-трех порядков (см. рисунок 1)] и зависит как от самого процесса, так и конечных стадий очистки (например, наличия оборудование для десульфурации). Сведения о содержании примесей в наиболее широко используемых технологиях улавливания CO_2 для электростанций, работающих на угле, приведены в публикации [81], в которой содержатся ссылки на большое количество публикаций, включая отдельные результаты по конкретным предприятиям. В таблице 1 приведены данные, относящиеся к конечному потоку CO_2 (после предварительного сжатия и очистки).

Примечание — Под технологиями улавливания «после» сжигания в основном понимают технологии химической абсорбции с использованием аминового абсорбента. Описание технологий улавливания не включено в настоящий стандарт. Подробная информация приведена в [52].

Таблица 1 — Содержание примесей в потоках CO_2 для различных процессов сжигания и выделения на угольных электростанциях (см. [81])

Примесь, ppm, если не указано иное	Улавливание CO_2 после сжигания в кислородной среде с очисткой				Выделение CO_2 до сжигания[a)]		Выделение CO_2 после сжигания[b)]	
	Двойное дросселирование		Дистилляция					
	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.
Ar, % об.	0,4	0,61	следы	0,1	0,0001	0,15	0,0011	0,021
As	—	—	—	—	0,00665	0,00665	0,08	0,08
Бензол	—	—	—	—	0,014	0,014	0,019	0,019
Метанол	—	—	—	—	20	200	—	—
CH_4	—	—	—	—	0	112	—	—
Хлор	—	—	—	—	17,5	17,5	0,56	0,56
CO	—	—	10	50	0	2000	1,2	10
H_2	—	—	—	—	20	30000	—	—
H_2O	—	0	0	100	0,1	600	100	640
H_2S/COS	—	—	—	—	0,2	34000	—	—
Hg	—	—	—	—	0,000584	0,000584	0,0249	0,0249
N_2, % об.	1,6	2,03	0,01	0,2	0,0195	1	0,045	0,29
Нафталин	—	—	—	—	0,0008	0,0008	0,0012	0,0012

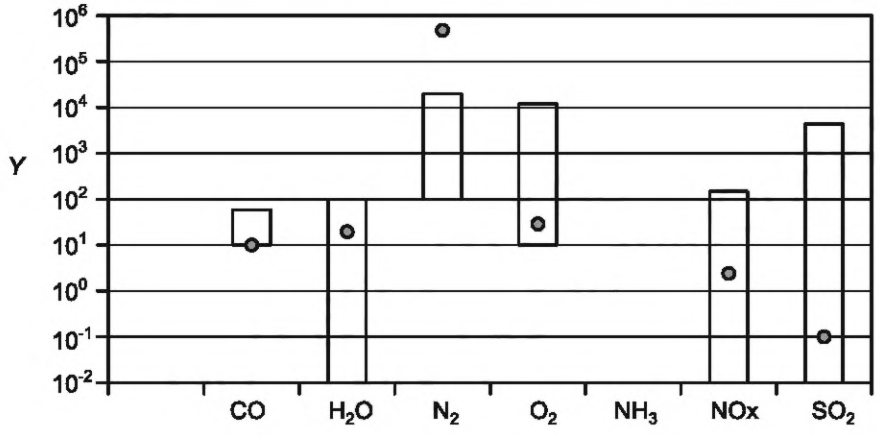
Окончание таблицы 1

Примесь, ppm, если не указано иное	Улавливание CO_2 после сжигания в кислородной среде с очисткой				Выделение CO_2 до сжигания[a)]		Выделение CO_2 после сжигания[b)]	
	Двойное дросселирование		Дистилляция					
	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.
NH_3	—	—	—	—	38	38	—	—
Ni	—	—	—	—	0,009	0,009	0,002	0,002
NO	—	—	—	—	400	400	—	—
NO_x	0	150	5	100	400	400	20 (1,5 NO_2)	38,8
O_2, % об.	1,05	1,2	0,001	0,4	0	0	0,0035	0,015
Pb	—	—	—	—	0,0045	0,0045	0,001	0,001
Se	—	—	—	—	0,0135	0,0135	0,31	0,31
SO_2	0	4500	0,1	50	25	25	1	67,1

[a)] Выделение CO_2 из синтез-газа после конверсии CO в CO_2.
[b)] Выделение CO_2 из дымовых газов после горения в присутствии воздуха.
Примечание — Значения «0» указаны в [81]).

Для процесса сжигания в избытке кислорода (см. [81]) объединили множество данных по промышленным и исследовательским проектам, в т. ч. измерения, которые проводили на пилотном проекте промышленного улавливания диоксида углерода (см. [7], [111]). Для процесса сжигания в избытке кислорода (см. [81]) также представили данные для необработанного потока CO_2 (эти данные не приведены на рисунке 1). Для этих процессов этап предварительного сжатия (от 15 до 30 бар) обычно выполняли до или во время очистки.

Подробные данные о составе потока CO_2 на разных этапах процесса улавливания (см. [81]) собрали на пилотной установке в Шварце Пумпе: до очистки чистота потока CO_2 составляла 87 %, содержание O_2 — 4 %, после очистки ректификацией чистота потока составила 99,9 %, а содержание O_2 менее 0,001 %; концентрация SO_x снизилась с менее 30 ppm до очистки до менее 1 ppm после очистки. Концентрация NO_x составляла менее 350 ppm до очистки и менее 10 ppm после очистки.

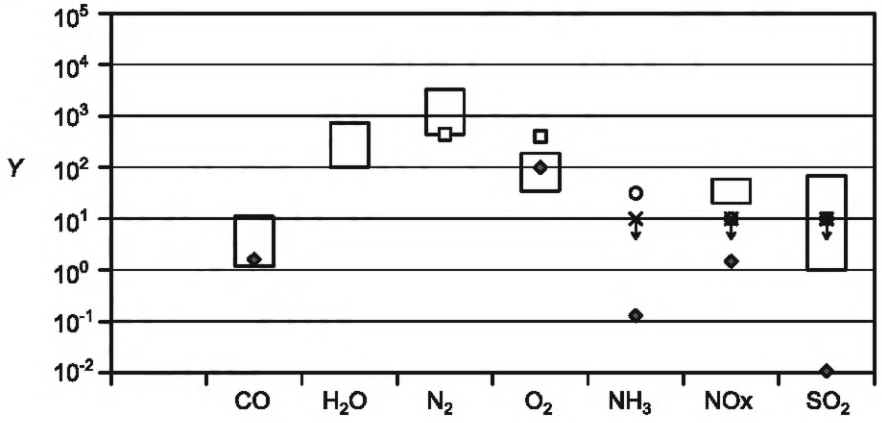


Y — содержание примесей, ppm;
□ — портер и др. (2015 г.) и данные ISO/TC 265 (2017 г.);
● — проект Callide (Spero, 2018)

Рисунок 1 — Содержание примесей в потоках CO_2 для процессов сжигания в присутствии избытка кислорода

Примечание — Для демонстрационной установки Callide указаны максимальные значения для CO, NO_2 и SO_2 (см. [15]).

Концентрации примесей в потоках CO_2, полученных в ходе улавливания «после» сжигания, приведены на рисунке 2.



Y — содержание примесей, ppm;

□ — портер и др. (2015 г.) и данные ISO/TC 265 (2017 г.);

◘ — SECARB;

◆ — Germany;

○ — CSIRO Loy Yang;

✕ — CSIRO Tarong

Рисунок 2 — Концентрации примесей в потоках CO_2, полученных в ходе улавливания после сжигания (см. [81])

Примечание — Стрелки на рисунке 2 указывают на измерения, значения которых ниже пределов обнаружения для данного вещества и метода его определения.

Представленные данные показывают высокую изменчивость концентраций примесей в зависимости от технологии улавливания, а также от конфигурации процесса на конкретном объекте. Данный факт дополнительно обсуждается в 5.4.1.

5.2.2 Микроэлементы в потоке CO_2

Металлы в поток CO_2 попадают из используемого сырья или топлива (например, угля). Из-за низкой концентрации в потоке CO_2 их называют микроэлементами или следовыми количествами металлов (TME). Ртуть может присутствовать в потоках CO_2 как в процессах выделения «до», так и «после» сжигания (см. [40]).

По результатам моделирования утверждается (см. [9]), что в газовой фазе в значимых концентрациях могут присутствовать Hg и Se. Имеющиеся значения концентраций металлов приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Микроэлементы в потоке CO_2 при использовании угля в качестве топлива (см. [81])

Компонент	Установка по улавливанию CO_2 из дымовых газов «после» горения в присутствии воздуха с использованием моноэтаноламина (см. [27], оценочные данные)	Средние значения из различных источников, (см. [7]—[9], [8] и [33])
CO_2, % об.	99,7	—
Hg, ppm	0,00069	0,0028
As, ppm	0,0055	0,0022
Se, ppm	0,017	0,0122
Mn, ppm	—	0,03

Окончание таблицы 2

Компонент	Установка по улавливанию CO_2 из дымовых газов «после» горения в присутствии воздуха с использованием моноэтаноламина (см. [27], оценочные данные)	Средние значения из различных источников, (см. [7]—[9], [8] и [33])
Ni, ppm	—	0,002
Pb, ppm	—	0,0011
Бензол, ppm	—	0,019
Нафталин, ppm	—	0,0012

Для ртути в источниках были найдены только оценочные значения (см. [39], [27], [9], [99]). Значения очень низкие (иногда ниже пределов обнаружения) и демонстрируют высокую изменчивость (см. рисунок 3). Учитывая токсичность ртути, операторам предлагается внимательно относиться к этим данным и подтвердить их измерениями на месте. Удаление ртути из потока CO_2 происходит на последующих стадиях сжатия/осушки, но остаются неопределенности, поскольку ртуть может присутствовать как в газовой фазе (из-за высокой летучести), так и в фазе твердых частиц, адсорбированных аэрозолями (см. [27]).

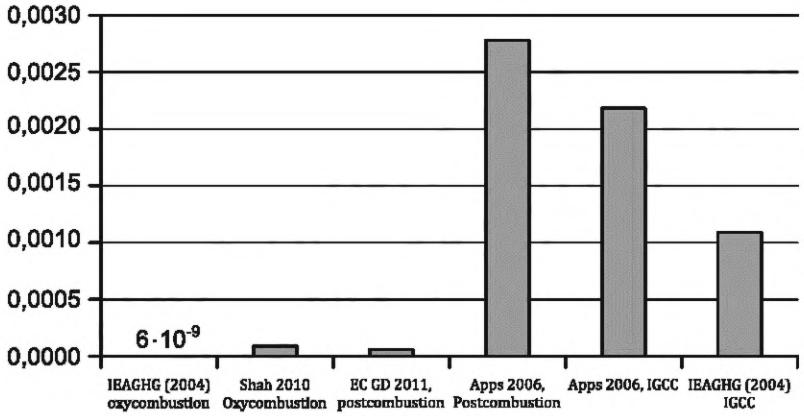


Рисунок 3 — Оценочные значения концентраций Hg, ppm, в потоках CO_2, улавливаемых на угольных электростанциях с использованием различных технологий (см. [33])

В отличие от металлов, содержание органических соединений обычно не имеет прямой зависимости между элементным составом исходного материала и последующей концентрацией в потоке CO_2. Концентрация органических соединений обычно очень низкая и сильно зависит от условий промышленных процессов (образование и улавливание CO_2). Примеры концентраций бензола и нафталина приведены в таблице 2.

5.2.3 Твердые частицы в потоке CO_2

Твердые частицы могут оказать влияние на эксплуатацию насосного и компрессорного оборудования. Твердые частицы в газовых потоках могут значительно увеличить износ насосного и турбинного оборудования, используемого для сжатия газовых потоков, или для транспортирования (компрессорные станции), особенно если необходимы высокие давления и высокие скорости транспортирования жидкости. Твердые частицы в виде пыли могут присутствовать в потоках CO_2. Твердые частицы могут образовываться в результате процессов сжигания или процессов улавливания. Улавливание «после» сжигания с применением растворов аминов может привести к попаданию капель абсорбента в газовые потоки. Также поток CO_2 может переносить продукты коррозии.

5.3 Диапазоны концентраций примесей от промышленных источников выбросов

Промышленные объекты выделяют значительное количество CO_2. Можно выделить два типа промышленных предприятий.

1) Энергоемкие производства, т. е. объекты, требующие большого количества тепла и/или других видов энергии, например целлюлозно-бумажные комбинаты или производства по переработке стекла. Для таких производств применение технологий улавливания «до» или «после» сжигания сопоставимо с их применением на электростанциях, а конечный состав потока CO_2 зависит от состава топлива, процессов улавливания и очистки.

2) Производства, в которых образуются потоки CO_2 переменного состава, например производство H_2, цемента и извести, металлургические комбинаты и биогазовые заводы.

В обоих случаях применимы различные варианты улавливания CO_2, которые можно интегрировать в производственные процессы. Применение CCS-технологий в промышленном секторе может обеспечить сокращение выбросов на 50 % (см. [38] и [36]).

По сравнению с информацией по электростанциям, описанным в 5.2, на других промышленных объектах имеется меньше данных о составе потоков CO_2. Одна из причин заключается в том, что первые пилотные установки для улавливания CO_2 на промышленных предприятиях были созданы недавно.

5.3.1 Цементная промышленность

Цементная промышленность является одной из крупнейших в мире по выбросам CO_2. Производство цемента осуществляется на крупных заводах и состоит из двух основных этапов:

1) обжиг или декарбонизация исходного сырья традиционно производится во вращающихся печах, на современных производствах осуществляется в многоступенчатых циклонных теплообменниках (например, см. [18]);

2) обжиг клинкера, который преимущественно осуществляется во вращающихся печах (см. [114]).

На процесс обжига приходится около 60 % общих выбросов CO_2 завода, а оставшаяся часть приходится на эмиссию при производстве энергии. Процесс обжига сырья и клинкера обычно осуществляется за счет угля и/или продуктов переработки отходов (животная мука, осадки сточных вод и др.).

Стратегии улавливания CO_2 на цементном заводе включают улавливание почти чистого потока CO_2 от процесса обжига. Другим вариантом является так называемый кальциевый цикл, в котором в качестве абсорбента используют негашеную известь.

Концентрация CO_2 в дымовых газах цементных заводов составляет 15 % — 30 % (например, см. [18]), что выше, чем в дымовых газах электростанций, работающих на ископаемом топливе. Состав потока CO_2 после улавливания зависит от того, где и как улавливается CO_2, а также от типа сжигаемого топлива и его состава.

Цементная промышленность проводит испытания по улавливанию CO_2 на экспериментальных установках в нескольких странах, включая Норвегию, Бельгию, США и Китай (например, см. [60], [56]). До сих пор не опубликованы данные о составах потоков CO_2, улавливаемых на пилотных установках. Расчетные/смоделированные значения состава потока CO_2 при улавливании «после» сжигания с использованием аминовой очистки на цементном заводе приведены в таблице 3 (для информации).

Таблица 3 — Смоделированный состав потока для завода по производству цемента (см. [27], [81])

Вещество	N_2	H_2O	O_2	Ar	CO	NO_2	SO_2	Se	As	Hg
Содержание, ppm	893	640	35	11	1,2	0,86	<0,1	0,0088	0,0029	0,0007

5.3.2 Черная металлургия

Существует несколько вариантов улавливания CO_2 из доменного газа в черной металлургии. Доменный газ можно обрабатывать «перед» сжиганием несколькими способами. Наиболее распространенными являются процессы химической или физической адсорбции без дополнительного сжатия. Другой процесс обработки доменного газа «перед» сжиганием включает фильтрацию, сжатие, насыщение, перемещение, охлаждение и отделение CO_2. Результирующий поток CO_2 будет аналогичен по составу потоку, полученному в результате улавливания «перед» сжиганием на угольных электростанциях (интегрированный комбинированный цикл газификации угля — IGCC), в качестве примера можно привести электростанцию Nuon в Буггенуме (см. [30]).

При реализации подхода по улавливанию «после» сжигания может быть использован опыт электростанций, оснащенных аналогичными установками.

В доменных печах выплавляют чугун, а при производстве стали требуется снижение содержания углерода в чугуне. Наиболее часто для этого используют процесс производства стали в кислородной

среде (BOS), и при этом образуется газ, богатый CO и CO_2. Дымовой газ от сжигания газа, который образуется при производстве стали в кислородной среде, является подходящим кандидатом для улавливания из него CO_2. Проект 3D, финансируемый H2020, стартовал в мае 2019 г. в Дюнкерке во Франции, чтобы продемонстрировать возможность применения технологии улавливания, разработанную IFPEn и названную DMX. Основной целью проекта является улавливание CO_2 из дымового газа доменной печи.

5.3.3 Производство водорода

Поток CO_2, улавливаемый на установках по производству H_2 в процессе парового риформинга метана, обычно имеет высокую чистоту (более 99 % об. CO_2). Процесс паровой конверсии метана подобен процессам, используемым в установках выделения CO_2 «до» сжигания, за исключением того, что обычно сырьем для производства H_2 является природный газ, а не уголь. Природный газ обычно проходит предварительную очистку для удаления большей части H_2S, N_2 и CO_2 в соответствии с существующими требованиями. В процессе, основанном на абсорбции, следы метанола и аминов могут присутствовать в потоке CO_2 в зависимости от применяемых абсорбентов. В качестве примера в таблице 4 показаны оценочные значения состава потока CO_2 для демонстрационного CCS-проекта в Томакомае (Япония). Источником CO_2 являются отходящие газы после установки короткоцикловой адсорбции (PSA — Pressure Swing Adsorption) на нефтеперерабатывающем заводе, а улавливание CO_2 осуществляется с помощью аминовой очистки.

Таблица 4 — Состав потока CO_2 (Томакомай, Япония)

Вещество	H_2	CH_4	CO	N_2	O_2	CO_2
Содержание, % об.	0,22	0,06	0,02	—	—	99,7

5.4 Обсуждение представленных данных

5.4.1 Изменчивость состава потока CO_2

Концентрации примесей в потоках CO_2 сильно различаются, поскольку на их содержание влияет множество факторов: состав используемого топлива и сырья, режим работы технологического объекта, технология улавливания и этапы очистки.

Достоверно установлено, что процессы получения и улавливания CO_2 влияют на концентрацию примесей в выделенном потоке CO_2. Кроме того, для снижения количества примесей можно использовать дополнительную очистку путем десульфурации (обессеривания), удаление золы/частиц, снижение содержания NO_x в дымовых газах, и/или дегидратацию. Этапы очистки после улавливания требуют дополнительных финансовых и энергетических затрат и, следовательно, оператор должен оптимизировать операции по очистке потока CO_2, для того чтобы получить поток приемлемого качества по разумной цене. Операторы также могут рассмотреть возможность проведения технико-экономических исследований для конкретных площадок совместно с проведением исследований рисков и возможных негативных воздействий, чтобы адаптировать и оптимизировать состав потока CO_2 (см. также 8.1).

Концентрации примесей в уловленном потоке CO_2 зависят прежде всего от целей оператора по дальнейшему использованию выделенного диоксида углерода и процесса улавливания. Цели оператора зависят от конкретного проекта, но при этом i) необходимо соблюдать технические требования к транспортировке и размещению CO_2 и ii) юридические ограничения, которые направлены на обеспечение безопасности и предотвращение воздействия на окружающую среду.

Чтобы снизить стоимость улавливания, были разработаны подходы по закачке и размещению SO_x и NO_x совместно с CO_2. Однако в ходе пилотных испытаний по техническим причинам было признано целесообразным удалять SO_x, NO_x и другие примеси из потока CO_2. Эффективность процессов улавливания и очистки совершенствуется со временем. По этим причинам новые процессы (или пилотные установки) обычно производят потоки CO_2 высокой чистоты. Это показано в [32], где проанализированы результаты, опубликованные до и после 2007 г., особенно в отношении содержания SO_x, NO_x, NH_3, H_2S в потоках CO_2. Настоящий стандарт также отражает эту тенденцию, поскольку требования к концентрации примесей для новых проектов установлены ниже опубликованных ранее значений.

5.4.2 Стабильность состава потока CO_2 и возможные химические реакции

Состав потока CO_2 после улавливания может впоследствии измениться из-за:

1) сжатия и кондиционирования, т.е. путем изменения давления и температуры, что в свою очередь приводит к изменению растворимости примесей в потоке CO_2;

2) дальнейшей очистки, т.е. путем предполагаемого удаления одного или нескольких примесных компонентов;

3) реакций примесей друг с другом;

4) реакций примесей с окружающей средой, например со стенкой трубопровода или подземными водами.

Эти процессы могут приводить к образованию новых фаз, например, из-за конденсации кислот или образования элементарной серы, в зависимости от первоначально присутствующих примесей. Фазовое равновесие между потоком CO_2 и новыми фазами может сместиться, если эти фазы будут в дальнейшем реагировать с защитной оболочкой и/или окружающей средой, как, например, при коррозии труб (см. 5.2.1). Было показано, что SO_2 может осаждаться в виде элементарной серы в присутствии NO_x (см. [1]). В присутствии H_2O, SO_x, NO_x и O_2 могут образовываться и конденсироваться серная и/или азотная кислоты.

Скорость образования и конденсации кислоты, а также точный состав конденсатов сильно зависят от состава и температуры потока CO_2 (см. [95]).

Если смешиваются потоки CO_2 разного состава, то в трубопроводе могут происходить дополнительные реакции, например, если потоки CO_2 содержат примеси с различной химической активностью (см. 8.1).

Для прогнозирования (гео-)технически значимых реакций необходимо использовать моделирование, чтобы при необходимости можно было адаптировать состав потока CO_2. Однако соответствующее предсказательное моделирование в настоящее время затруднено из-за отсутствия данных по кинетике реакции при давлениях и температурах, возникающих во время транспортировки, закачки и размещения. Лабораторные эксперименты и эксперименты по закачке на месте могут помочь охарактеризовать влияние различных примесей в потоках CO_2 на работу и безопасность CCS-проектов.

6 Воздействие примесей

Разные примеси обладают разными физическими и химическими свойствами. Присутствие примесей в CO_2 может оказывать влияние на физические, химические, микробиологические и токсические свойства потока, рассматриваемые в данном разделе. Возникающие эффекты зависят от природы присутствующих примесей и их концентраций. Поскольку различные примеси могут взаимодействовать друг с другом, то свойства и влияние отдельных примесей необходимо рассматривать не только по отдельности, но и в совокупности.

6.1 Физические воздействия примесей

6.1.1 Обзор

Примеси могут влиять на термодинамические и транспортные свойства (теплофизические свойства) потока CO_2. При снижении эффективности технологии CCS или увеличении стоимости CCS-проекта физическое влияние примесей может приводить к значительным последствиям, поэтому полезно оценить и предсказать это влияние. Ниже перечислены некоторые наиболее значимые физические параметры потока CO_2 (см. [71]):

- фазовое равновесие. Газожидкостное равновесие определяет, например, максимальное давление, при котором можно обнаружить двухфазное состояние, а для системы CO_2-вода актуально равновесие жидкость—жидкость, так как появление водонасыщенной фазы сильно влияет на коррозию;
- плотность является важным параметром для расчета трубопроводов, определения размеров емкостей, компрессоров и насосов. Она необходима также для коммерческого учета, если применяют счетчики объемного потока. Кроме того, следует учитывать, что при большей плотности нагнетаемого вещества резервуар-хранилище может вмещать большую его массу;
- вязкость необходима для расчета перепада давления в трубах при проектировании технологического оборудования и при моделировании течения в подземных пластах;
- теплопроводность и теплоемкость необходимы для расчетов теплопередачи и проектирования теплообменников.

Вышеперечисленные свойства в большей или меньшей степени зависят от состава потока CO_2. Последствия для транспортирования и размещения описаны в 6.1.2 и 6.1.3 соответственно.

Потенциальное воздействие могут оказывать твердые частицы, если они присутствуют; как указано в 5.2.3, твердые частицы вызывают загрязнение компрессоров при размерах частиц менее 1 мкм.

Больший размер частиц допустим только в том случае, если эти частицы являются твердыми и относительно сухими, так как они не будут агломерироваться на поверхностях ротора компрессора.

Для удаления частиц используют различные фильтры. Размер частиц и их концентрации в потоке определяет параметры используемых фильтров: чем мельче частицы и чем ниже требуемые концентрации, тем выше перепад давления, размер фильтра, энергопотребление и стоимость фильтра. В сложных случаях несколько фильтров для тонкой очистки следует располагать последовательно. Пористые фильтрующие материалы со временем засоряются частицами, что требует их замены или активации. Пористые породы также действуют как фильтры. Некоторые частицы, такие как оксиды щелочноземельных металлов, прилипают к влажным поверхностям. При этом они могут коагулировать/агломерировать, реагировать с водой с образованием гидроксидов или бикарбонатов. Эти отложения могут снизить проницаемость и приемистость коллектора. Поэтому частицы обычно удаляют из потоков CO_2 перед закачкой. Техническое обслуживание фильтра проще, чем восстановление подземного резервуара. Влияние твердых частиц далее не описывается, но в 6.2.1.2 и 6.2.2.1 обсуждается влияние коррозии на нагнетательные скважины, что может привести к закачке твердых частиц в пласт.

6.1.2 Влияние примесей на транспортировку CO_2 трубопроводным и морским транспортом

Наличие примесей в потоках CO_2 важно учитывать при проектировании трубопроводов и судов, поскольку они влияют, например, на рабочее давление, температуру, плотность жидкости, безопасность, контроль над трещинами и рассеивание в случае выброса (см. [42]), в [48] рассмотрено влияние примесей на транспортирование потоков CO_2 по трубопроводу.

В таблице 5 приведены обобщенные сведения относительно влияния примесей на плотность, вязкость, фазовое поведение и фазовое равновесие.

Таблица 5 — Сводная информация физического влияния примесей на транспортирование

Вещество	Характеристика	Влияние на поток CO_2	Потенциальное воздействие	Ссылка
Примеси в целом	—	Уменьшение плотности потока CO_2	При равном объемном расходе количество транспортируемого CO_2 будет ниже, что в свою очередь снижает эффективность транспортировки	См. [71]
O_2, N_2, Ar, H_2	—	Более высокое максимальное давление существования двухфазной системы	Большая склонность к вязкому разрушению. Большая утечка при образовании трещины	См. [80], [71], [40], [21], [76]
	Неконденсируемые	Уменьшение плотности, изменение формы фазовой диаграммы	Повышение максимального давления существования двухфазного (газожидкостного) состояния	См. [46], [40], [69], [81], [71], [42]
H_2S и NO_x	—	Отложение элементарной серы	Прерывание потока	См. [2]
H_2O	Вызывает гидратацию	Образование гидратов	Прерывание потока	См. [42]

6.1.2.1 Влияние примесей на плотность и вязкость потока CO_2

Присутствие примесей может оказывать влияние на плотность и вязкость потока CO_2. Для транспортирования по трубопроводам выгодна высокая плотность, т. к. в этом случае массовые расходы могут быть выше, а диаметры труб меньше. Присутствие неконденсируемых примесей, таких как Ar,

N_2 или O_2, в высоких концентрациях (например, при сжигании в присутствии воздуха) может привести к необходимости увеличения диаметра трубопровода для транспортирования CO_2 в плотной фазе, что в свою очередь требует увеличения капитальных затрат (см. [42]). Присутствие H_2 из-за его низкой молекулярной массы значительно снижает плотность потока и/или требует увеличения диаметра трубопровода (см. [40]). Более низкая вязкость, например, из-за содержания Ar и/или N_2, может облегчить транспортирование по трубопроводу (см. [40], [81]), поскольку перепад давления вдоль трубопровода уменьшается и требуются меньшие затраты энергии на сжатие. Однако для полностью турбулентного потока чувствительность перепада давления к вязкости мала.

6.1.2.2 Фазовое поведение и фазовое равновесие потока CO_2

Примеси влияют на фазовое поведение потока CO_2 (см. [90], [100]). В настоящее время отсутствуют данные для двойных систем (см. [71]).

Сосуществование двух фаз (жидкости и газа) в насосах и в компрессорах может вызвать гидродинамические эффекты, приводящие к неисправности или повреждению оборудования. Эксплуатация труб в двухфазном состоянии требует особой осторожности. Для чистого CO_2 две фазы могут сосуществовать в термодинамическом равновесии вдоль линии раздела фаз, между тройной и критической точками. Дополнительные компоненты (например, примеси в потоке CO_2) добавляют термодинамической системе дополнительную степень свободы. Таким образом, большинство примесей будут повышать температуру и давление, ниже которых может существовать двухфазное газожидкостное состояние потока CO_2. Следовательно, для поддержания однофазности потока необходимо более высокое рабочее давление по сравнению с чистым CO_2, а также требуется больше затрат энергии на сжатие (см. [19]).

Примечание — При транспортировании на небольшие расстояния появления двухфазного потока CO_2 можно избежать, поддерживая достаточно высокую температуру потока CO_2, а также теплоизолируя трубы.

Более высокое давление, которое необходимо поддерживать в системе с целью недопущения образования двухфазного потока, например при содержании H_2 (см. [42]), увеличивает риск вязкого разрушения трубопровода. Данный тип разрушения может вызвать большую утечку. Использование более прочного (например, имеющего большую толщину стенки) трубопровода может снизить этот риск (см. [21], [76]).

Присутствие воды в качестве отдельной фазы может привести к образованию гидратов в зависимости от давления и температуры, что может быть причиной остановки транспортирования. Введение химических ингибиторов, таких как гликоли, может уменьшить или предотвратить образование водной фазы (см. [42]). Однако присутствие гликоля может способствовать коррозии. В настоящем стандарте не рассматривается возможное влияние примесей на гидратообразование. H_2S и SO_2 вызывают незначительное снижение растворимости воды в потоке CO_2.

Транспортирование CO_2 на относительно большие расстояния или в небольших объемах (см. [16], [71]) морскими судами считают экономически выгодным. Транспортирование судами в настоящее время рассматривают при низком (6—8 бар), среднем (15 бар) и высоком давлениях (45—60 бар) (см. [77]). С точки зрения судового транспорта низкое давление (при соответствующей низкой температуре) считают оптимальным из-за высокой плотности жидкости и низкой плотности газа (см. [10]). Немногие исследования были посвящены влиянию состава потока CO_2 на транспорт морскими судами.

Возможность сжижения потока CO_2 в трубопроводе рассмотрена в [29]; установлено, что повышенная концентрация примесей приводит к увеличению энергопотребления для процесса сжижения. Другие нерешенные технические вопросы, связанные с морским транспортом, включают:

a) оптимальную интеграцию процесса сжижения с процессом улавливания;

b) возможное образование твердого CO_2 при низком давлении;

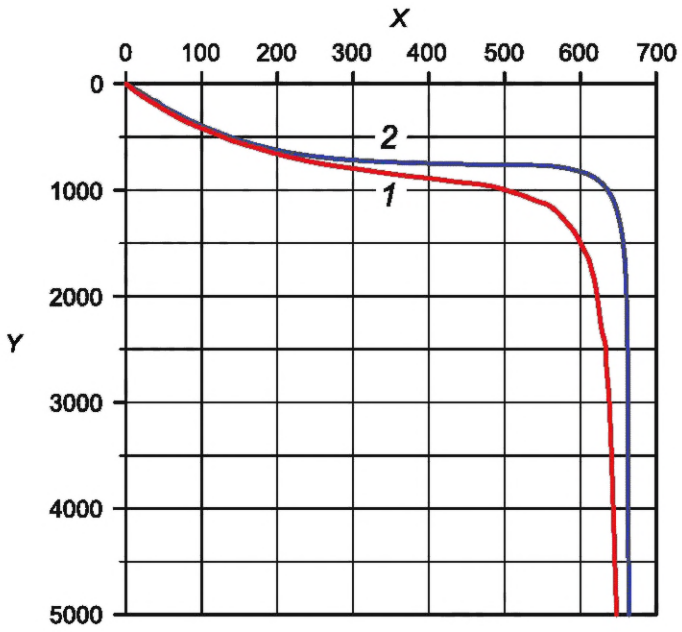
c) выявление факторов, влияющих на погрузку/разгрузку и другие эксплуатационные процедуры.

6.1.3 Влияние примесей в потоке CO_2 на геологическое хранилище

6.1.3.1 Влияние примесей на плотность хранимого CO_2

Исследование влияния примесей на плотность CO_2 проведено в рамках IEAGHG (см. [40]). Одним из важных выводов является существование минимальной или максимальной вместимости хранилища в зависимости от состава потока CO_2. Как уже указывалось, присутствие неконденсируемых примесей приводит к уменьшению плотности по сравнению с чистым CO_2, что приводит к уменьшению вместимости хранения CO_2 (см. [109]). Неконденсирующиеся примеси обычно снижают плотность фазы CO_2 в условиях хранения (см. [113]). Пример показан на рисунке 4.

Напротив, включение конденсируемого SO_2 в потоки CO_2 приводит к более высокой плотности, чем у чистого CO_2. Однако высокая растворимость SO_2 в воде может вызвать проблемы с целостностью в призабойной зоне (например, коррозия цемента и/или обсадной колонны, см. также 6.2).



X — плотность, кг/м^3; *Y* — глубина, м; *1* — поток CO_2, содержащий примеси; *2* — чистый CO_2

Примечание — Молярные доли CO_2, O_2, Ar и N_2 в потоке CO_2 равны 0,9723; 0,0159; 0,0074 и 0,0008 соответственно.

Рисунок 4 — Влияние глубины на плотность потока CO_2, содержащего примеси по сравнению с чистым CO_2 (см. [67])

В истощенных резервуарах природного газа смешивание закачиваемого потока CO_2 с остаточным газом приводит к образованию смеси с более низкой плотностью и меньшей концентрацией CO_2 по сравнению с чистым CO_2, что снижает вместимость хранения CO_2 (см. [96]). Степень перемешивания зависит от миграции закачиваемого потока CO_2 в неоднородных коллекторах (см. [84]).

Влияние примесей на физические свойства CO_2 и геологического резервуара для размещения приведено в таблице 6. Подповерхностная среда не является однородной, что оказывает влияние на миграцию флюидов (было показано при закачке CO_2 в геологическое образование, см. [20]).

Таблица 6 — Влияние примесей на физические свойства потока и геологический резервуар для размещения (часть 1, плотность)

Вещество	Характеристика	Влияние CO_2	Потенциальное воздействие	Комментарий	Ссылка
O_2, N_2, Ar, H_2	Легкие неконденсируемые примеси*	Уменьшают плотность	Уменьшается объем размещаемого CO_2	—	См. [109],[42]
SO_2, SO_3, NO_x	Тяжелые конденсируемые примеси*	Увеличивают плотность	Увеличивается вместимость размещаемого CO_2	Обычно содержание этих примесей слишком низкое, чтобы оказывать заметное воздействие	См. [101]

Окончание таблицы 6

Вещество	Характеристика	Влияние CO_2	Потенциальное воздействие	Комментарий	Ссылка
Остаточный газ в истощенном газовом пласте	CH_4, H_2S, N_2, CO_2 и другие компоненты	Уменьшают плотность	Изменяется вместимость хранилища	Могут значительно изменить состав CO_2 из-за высокого парциального давления остаточного газа	См. [96]
*Легкий, тяжелый: молекулярная масса ниже или выше, чем у CO_2.					

6.1.3.2 Влияние примесей на межфазное натяжение и вязкость

Неконденсирующиеся примеси, такие как N_2, O_2, Ar и CH_4, увеличивают поверхностное натяжение водной фазы. Более высокое поверхностное натяжение увеличивает капиллярное давление и улучшает улавливание пузырьков CO_2 за счет поглощения пластовой воды.

В присутствии SO_2 межфазное натяжение уменьшается линейно с увеличением содержания SO_2 (см. [95]). Аналогичное влияние на межфазное натяжение на границе раздела фаз CO_2/вода в присутствии H_2S приведено в [99].

Информация о влиянии примесей на вязкость ограничена. В рамках работы IEAGHG (см. [40]) отмечено, что вязкость CO_2 в плотной фазе может быть снижена за счет таких примесей, как N_2, O_2 и Ar, влияющих на миграцию CO_2 в резервуаре. В зависимости от строения резервуара (слоистость, неоднородности и т. д.) изменение вязкости может привести к увеличению или уменьшению вместимости резервуара.

Таблица 7 — Влияние примесей на физические свойства потока и геологический резервуар для размещения (часть 2, межфазное натяжение и вязкость)

Вещество	Воздействие на CO_2	Потенциальное воздействие	Ссылка
SO_2, H_2S	Уменьшают межфазное натяжение	Влияют на вместимость хранилища	См. [95], [99]
N_2, O_2, Ar, CH_4	Увеличивают межфазное натяжение	Увеличивается капиллярное давление и улучшается вторичное улавливание	—
N_2, O_2, Ar	Уменьшение вязкости	Влияют на миграцию CO_2	См. [40]

6.1.3.3 Влияние примесей на фазовые равновесия, растворение и миграцию примесей

Влияние примесей в потоке CO_2 на фазовое равновесие описано в 6.1.2.2, например, примеси увеличивают вероятность образования гидратов в случае размещения в истощенных резервуарах природного газа. При условиях размещения, близких к критической точке, возможно образование двух фаз с разной плотностью, обогащенных CO_2. Относительная проницаемость этих двух фаз будет ниже по сравнению с гомогенным жидким CO_2, что может уменьшить их подвижность. Чтобы избежать образования двухфазной системы в резервуаре-хранилище, может потребоваться более высокое давление закачки, чем для чистого CO_2.

После закачки CO_2 примеси будут мигрировать вместе с потоком CO_2. При миграции примеси частично растворяются в пластовой воде. Степень растворения примесей в данном месте пласта будет зависеть от общей растворимости каждой примеси, кинетики растворения, ее диффузионного поведения в потоке CO_2 и пластовой воде, а также ее реакционной способности после растворения (например, см. [4] и [5]). Эти параметры различные для разных примесей. Кроме того, растворимость каждой примеси и кинетика растворения зависят от давления, температуры и от состава пластовой воды. Растворимость SO_2 в соленой воде намного выше, чем растворимость NO_x и O_2. Как следствие, в пласте NO_2 (и O_2) может переноситься на большее расстояние от нагнетательной скважины, чем SO_2 (IEAGHG, см. [40]). Информация о присутствующей смеси и ее концентрации в конкретном месте ре-

зервуара позволяет лучше прогнозировать геохимические реакции и связанные с ними геотехнические последствия (см. также 6.2.2).

6.2 Химическое воздействие примесей

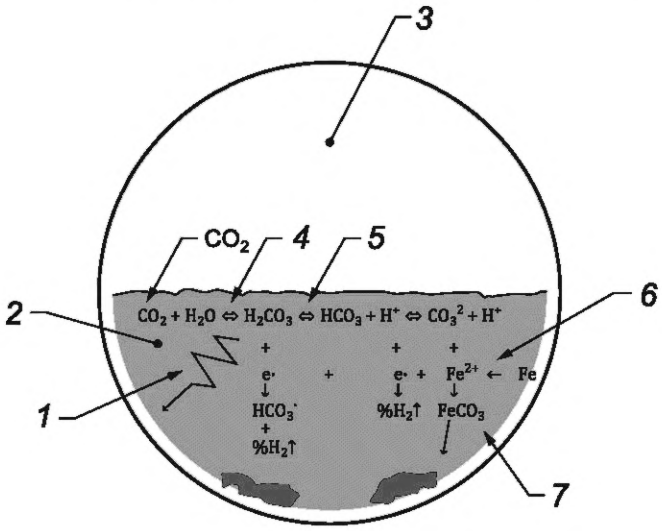
В зависимости от химических свойств примесей их присутствие в потоке CO_2 меняет химические свойства и самого потока. Кроме того, в потоке CO_2 могут происходить перекрестные химические реакции между различными примесями, приводящие к образованию новых примесей (таких как кислоты) и снижению концентрации других примесей. Ниже описано влияние примесей на коррозию металлических материалов (как в наземном транспортном оборудовании, так и в нагнетательных скважинах). В следующих подпунктах рассмотрено химическое воздействие на геологическую систему размещения.

6.2.1 Влияние примесей в потоке CO_2 на коррозию металлических материалов

6.2.1.2 Воздействие примесей в потоке CO_2 на оборудование для наземного транспорта

Трубопроводы, транспортирующие плотную фазу чистого, сухого CO_2, не подвержены коррозии. Однако примеси в потоке CO_2 могут оказывать влияние на протекание коррозионных процессов.

Вода, растворенная в потоке CO_2, не вызывает коррозии, но свободная вода может привести к образованию угольной кислоты (H_2CO_3), которая обладает высокой коррозионной активностью (см. [3] и рисунок 5). Углеродистая сталь может подвергаться общей или точечной коррозии со скоростью более 1,0 мм/год во влажном чистом CO_2 (см. [69]). Растворимость воды в потоке чистой плотной фазы CO_2 зависит от давления и температуры, она уменьшается с понижением температуры и давления (см. [22]). Экспериментальные исследования со смесями CO_2 и воды показывают, что скорость коррозии увеличивается с повышением температуры. Также известно, что может образовываться защитная пленка из продуктов коррозии $FeCO_3$, однако, когда концентрация растворенных продуктов коррозии становится высокой, пленка может разрушиться, что приводит к локальной коррозии с высокой скоростью (см. [2]).



1 — трубопровод; *2* — водная фаза; *3* — газовая фаза; *4* — процесс гидратации (растворение CO_2); *5* — процесс диссоциации; *6* — электрохимическая реакция; *7* — осаждение карбоната железа

Рисунок 5 — Схема коррозии трубопроводов из углеродистой стали (см. [3])

Такие компоненты, как SO_x и NO_x, могут растворяться в свободной воде с образованием коррозионно-активных побочных продуктов. Кроме того, такие примеси, как H_2O, SO_x, NO_x, O_2, CO и H_2S, могут участвовать в химических реакциях, которые могут привести к образованию серной/сернистой кислоты, азотной кислоты и/или элементарной серы, которые в свою очередь образуют отдельные фазы и тем самым провоцируют коррозию. Такие фазы могут образовываться при содержании воды менее 100 ppm (см. приложение А). Присутствие аминов, метанола, этанола, гликолей и других водорастворимых компонентов будет способствовать образованию водной фазы и снижению концентрации воды в потоке CO_2, при которой образуется отдельная водная фаза.

Из-за взаимодействия между различными примесями и протекания перекрестных химических реакций максимально допустимая концентрация любой примеси зависит от концентрации других примесей (см. приложение А). В таблице 8 приведено влияние примесей на коррозию трубопровода.

Таблица 8 — Влияние примесей в потоке CO_2 на коррозию транспортного трубопровода

Вещество	Характеристика	Влияние на поток CO_2	Потенциальное воздействие	Комментарий	Ссылка
SO_x, NO_x, O_2, CO, H_2S	Возможны перекрестные химические реакции	Образует серную/сернистую кислоту, азотную кислоту или элементарную серу	Коррозия под воздействием конденсирующихся кислот	Коррозия протекает незначительно, когда содержание воды (или других примесей) низкое	IEAGHG, см. [40]
H_2O	Растворяет CO_2	Образование H_2CO_3	Коррозия и образование защитных пленок из продуктов коррозии ($FeCO_3$)	Коррозия протекает незначительно при низком содержании воды	См. [2], [22]
Амины, CH_4, этан, гликоли и др.	Водорастворимые компоненты	Способствуют образованию водной фазы	Вызывают коррозию	Скорость коррозии зависит от концентрации примесей	—

6.2.1.3 Воздействие примесей в потоке CO_2 на нагнетательные скважины

В пласте вода будет растворяться в CO_2, а CO_2 (и примеси) будут частично растворяться в пластовой воде. Аналогичным образом примеси, присутствующие в потоке CO_2, также будут растворяться в пластовой воде.

Коррозия скважинного оборудования (обсадных труб, насосно-компрессорных труб и т. д.) может возникать, если при остановке закачки возникнет противоток пластовой воды. Например, в случае, когда CO_2 транспортируют судами к месту закачки и может возникать прерывистость закачки. Скважины для закачки CO_2, подключенные к крупной транспортной сети, должны будут справляться с широким диапазоном скоростей поступления CO_2.

В случае прекращения закачки может образовываться водная фаза в фазе CO_2. Там, где материал труб подвергается воздействию таких сред, вероятно, будут возникать точечная коррозия и растрескивание. Коррозионная активность рассола и конденсированной водной фазы зависит от количества и типа примесей и продуктов реакции, которые переходят в водную фазу. Некоторые примеси (SO_x, NO_x) и продукты реакции (H_2SO_4, HNO_3) преимущественно будут находиться в водной фазе, в то время как такие примеси, как O_2 и H_2S, могут одновременно находиться и в водной фазе, и в фазе CO_2.

6.2.2 Воздействие примесей в потоке CO_2 на систему геологического размещения

6.2.2.1 Воздействие примесей в потоке CO_2 на коллектор и покрышки

Геохимические реакции потоков CO_2 с пластовыми флюидами и горными породами могут привести к изменению структуры горной породы за счет изменения количества, типа, формы и текстуры породообразующих минералов. Также могут образовываться новые минералы в поровом пространстве или происходить замещение первичных минералов. Эти реакции могут иметь геомеханическое значение при условии образования большого количества продуктов. Геохимические реакции могут как положительно, так и отрицательно влиять на приемистость, емкость хранения, механическую прочность и безопасность размещения. Является ли протекающая реакция полезной, незначительной или проблемной для размещения, зависит от скорости ее протекания и тех явлений которые могут происходить в комплексе по размещению в случае ее протекания: реакции, приводящие к увеличению пористости, могут повысить проницаемость и приемистость коллектора, если они происходят вблизи скважин, в то же время такие реакции могут снижать целостность породы. Реакции, увеличивающие объемную долю более твердых фаз в породе, могут снизить проницаемость, но это также может быть полезно для повышения безопасности размещения, если затрагиваются уплотняющие породы. Более того, такие реакции можно считать положительными для пород-коллекторов, если они протекают достаточно

медленно и заметно не снижают приемистость на этапе эксплуатации хранилища. Твердые частицы в закачиваемом потоке CO_2 могут создавать отложения и вызывать закупорку пор, что в свою очередь приводит к снижению приемистости. Например, частицы могут коагулировать в результате реакций с водой или растворами солей с образованием гидроксидов или бикарбонатов.

Протекание геохимических реакций зависит, в том числе, от конкретных составов горных пород и пластовых вод. Пористые водоносные горизонты из песчаника с низким содержанием солей, состоящие в основном из стабильных минералов, в основном из кварца, менее подвержены геомеханическим изменениям, чем водоносные горизонты, содержащие рассолы высокой минерализации, или водоносные горизонты, состоящие из песчаников, в которых частицы кварца скреплены за счет глин или карбонатов. Аркозы или граувакки, содержащие фрагменты полевого шпата или других пород (за исключением кварца), могут быть подходящими породами-коллекторами, однако и они подвержены геохимическим изменениям. Коллекторы, состоящие из карбонатов или вулканических пород (например, базальта), чувствительны к реакциям растворения, что в свою очередь требует наличия надежной уплотняющей породы. С другой стороны, эти породы облегчают превращение CO_2 в растворимые неорганические формы и твердые карбонаты, что снижает риск утечки и объем хранимого CO_2. Помимо обычных сланцевых и глинистых уплотнительных пород или менее распространенных игнимбритов, которые содержат сложные каркасные и пластинчатые силикаты, имеющие низкую реакционную способностью, в качестве уплотнительных пород могут выступать ангидрит, каменная соль и гипс. Эти минералы являются обычными цементными минералами в осадочных породах. Например, каменная соль, хотя и является отличной породой с низкой проницаемостью для CO_2, может представлять опасность, если будет подвергаться воздействию больших объемов недонасыщенной пластовой воды.

Закачка CO_2 может спровоцировать закисление пластовой воды после растворения в ней. Имеющиеся примеси в свою очередь усложняют возможные реакции. Например, присутствие кислых газов, таких как SO_x (и NO_x), будет дополнительно подкислять пластовую воду, особенно в двухфазной зоне (пластовая вода/CO_2) из-за их предпочтительного растворения в пластовой воде (см. [101]) и образования (сильных) кислот, например, $SO_2 \rightarrow H_2SO_3$, H_2SO_4.

Кислотообразование зависит от таких факторов, как давление, температура и доступность окислителей, например O_2, для окисления SO_2 до H_2SO_4. Известно, что присутствие NO_x катализирует реакцию данного процесса. Следовательно, снижая значение pH пластовой воды, наличие SO_2 и других кислых примесей будет усиливать растворение в ней минералов. Вслед за любым движением пластовой воды растворенные частицы будут мигрировать. Когда растворенные частицы достигнут предела насыщения, минералы могут начать выпадать в осадок. Однако осаждение минералов может быть очень медленным и кинетически затрудненным. Кроме того, при диссоциации сильных кислот образуются анионы, которые могут соединяться с катионами, растворенными в пластовой воде. Таким образом, SO_2 и другие кислотообразующие примеси (NO_x, SO_x) могут оказывать влияние на пористость, целостность и приемистость породы, что было доказано в лабораторных исследованиях (например, см. [79]; [65]; [25]), а также в процессе моделирования (например, см. [12]) для разных типов пород-коллекторов. Результаты экспериментальных и модельных исследований следует учитывать с осторожностью, т. к. концентрации примесей в указанных исследованиях были намного выше, чем те, которые рассматриваются в настоящее время в потоках CO_2 (см. раздел 6).

Кроме подкисления пластовых вод за счет CO_2, SO_x и NO_x могут протекать и окислительно-восстановительные реакции при наличии в потоках CO_2 примесей с окислительно-восстановительным потенциалом. Fe является распространенным элементом и может присутствовать в виде ионов Fe^{2+} в пластовых водах или в минералах, например сидерите ($FeCO_3$).

Наличие окислителей, таких как O_2, приводит к образованию фаз, содержащих ионы Fe^{3+}, которые могут замещать первичные железистые фазы или осаждаться в поровом пространстве. Реакции железосодержащих минералов были исследованы для потоков CO_2, содержащих SO_2 или O_2, например, систему FeOOH + SO_2 изучили в [35], систему $FeCO_3$ + SO_2 рассмотрели в [79], систему $FeCO_3$ + O_2 — в [108]. В истощенных углеводородных коллекторах окисление легких органических компонентов может привести к образованию тяжелых остатков, которые могут накапливаться и снижать проницаемость. Присутствие инертных или неконденсируемых примесей в закачиваемом потоке CO_2 (Ar, N_2 и CH_4) не будет иметь геохимических эффектов или эти эффекты будут незначительными.

В таблице 10 обобщено химическое воздействие примесей на геологическую систему размещения.

6.2.2.2 Воздействие примесей на цемент скважин

Скважинный цемент, окружающий ствол скважины, может подвергаться воздействию примесей, содержащихся в потоке CO_2. Проект Puits CO_2 (2006—2010 гг.) был направлен на изучение воздействия кислых газов на скважинные цементы с помощью лабораторных исследований. Было показано, что кинетика разложения сильно зависела от среды — 6 мм/6 мес в смеси с восстанавливающими примесями (CO_2 – H_2S = 97 % – 3 %) и 6 мм/7 недель для смеси CO_2 с окисляющими примесями (CO_2 – NO_2 – SO_2 – O_2 = 92,1 % – 0,9 % – 5 % – 2 %). Эти данные значительно отличаются от данных по коррозии, полученных для чистого CO_2 (см. [59], [32]).

Более подробную информацию можно найти в [17], в которой приведен обзор различных геохимических и геомеханических эффектов, влияющих на целостность ствола скважины для CCS-проектов, включая влияние примесей в потоке CO_2.

6.2.2.3 Мобилизация вторичных элементов под действием потока CO_2

Вторичные элементы не являются примесями, содержащимися в исходном потоке CO_2. Это вещества, которые изначально присутствуют в недрах (коллекторе, пластовых флюидах, вскрышных породах, подземных водах, почвах) и которые могут быть мобилизованы в результате геохимических реакций, а затем стать частью фазы, содержащей CO_2, или водной фазы. Мобилизация вторичных элементов не создает специфического риска как такового. Однако в случае утечки CO_2 вышележащие водоносные горизонты могут быть загрязнены. Если размещение происходит в глубоких соленых водоносных пластах, содержащих растворенные природные газы, или в истощенных газовых резервуарах, то имеющиеся газы будут смешиваться с потоком CO_2. В этом случае компоненты природного газа становятся частью потока CO_2, который в дальнейшем может мигрировать.

Некоторые следовые количества элементов могли присутствовать в качестве примесей в исходном потоке CO_2 (см. таблицу 9). Однако их концентрация в потоке CO_2, вероятно, будет намного ниже, чем их концентрация в соответствующих природных объектах (см. [9], [32], [61]).

Реакции, участвующие в мобилизации вторичных элементов, подробно не известны, поэтому их трудно оценить количественно. Что касается следовых количеств органических веществ, сверхкритический CO_2 является хорошим растворителем и растворяет органические вещества. Что касается следовых количеств металлов, то подкисление пластовых и подземных вод и изменение окислительно-восстановительных условий из-за закачки CO_2 может повлиять на процесс их высвобождения из оксидов (см. [116]). Сравнение концентрации металлов в потоках CO_2 и в пластовых водах представлено в таблице 9.

Таблица 9 — Сравнение концентраций следовых количеств металлов (ТМЕ) в потоках CO_2 и пластовой воде (см. [33])

Металл	Содержание в потоке CO_2, мг/л	Содержание в пластовой воде перед закачкой CO_2, мг/л	Содержание в пластовой воде после закачки CO_2, мг/л
Mn	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	3 (см. [58])	18 (см. [58])
Pb	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$ (см. [116]) $<2 \cdot 10^{-5}$ (см. [9])	$2 \cdot 10^{-2}$ (см. [116]) 10^{-4} (см. [9])

В исследовании по внутрипластовой закачке (см. [58]) было показано, что количество органического углерода, растворенного в пластовых водах, увеличивалось через 20 дней после закачки CO_2 более чем на 2 порядка. Концентрация органических анионов и БТК (бензол, толуол, ксилолы) в воде оставалась ниже 1 мг/л, тем не менее авторы пришли к выводу, что увеличение органических веществ (летучих и полулетучих) является результатом закачки CO_2. На экспериментальной площадке Кетцин в Германии концентрация ацетата в скважинных флюидах увеличилась почти в 20 раз через 1 мес после закачки (см. [107]). Лабораторные исследовании по экстракции показывают, что мобилизация органических веществ (включая БТК) и других веществ под действием сверхкритического CO_2 возможна не только в нефтяных пластах, но и в водоносных горизонтах.

Таблица 10 — Химическое воздействие примесей в потоке CO_2 на элементы комплекса по размещению

Вещество	Характеристика вещества	Потенциальное воздействие	Комментарий	Ссылка
SO_x, NO_x	Повышают кислотность пластовой воды; являются источником анионов	Растворение и/или осаждение минералов, что в свою очередь влияет на пористость и механическую прочность	Обычно низкая концентрация этих примесей в потоках CO_2	См. [79], [101], [12], IEAGHG 2011 [40]
O_2	Газ-окислитель	Способствует образованию сильных кислот из SO_x и NO_x и окислению ионов Fe^{2+} в минералах	—	См. [79], [108]
O_2	Газ-окислитель	Окисление остаточной нефти. Образование тяжелых остатков (гудрона) в истощенном резервуаре. Способствует уменьшению пористости и проницаемости	—	См. [79]
Металлы	Потенциально токсичные примеси	Загрязнение поверхностных и подземных вод в случае утечки	Требуется очистка грунтовых вод	См. [9], [32], [61], [58]

6.3 Воздействие примесей в потоке CO_2 на микробиологические сообщества в комплексе по размещению

Сравнительно немного работ посвящено влиянию примесей в CO_2 на глубинные микробные сообщества и биогеохимические процессы.

Различные исследования показывают, что закачка больших количеств чистого CO_2 в глубокие пласты воздействует в первую очередь на микробные сообщества, снижая их активность (см. [70], [112], [94]). После некоторого периода снижения активности микроорганизмы как бы приспосабливаются к условиям, и их активность возрастает.

В рамках проекта CARBFIX (см. [104]) установлено, что глубинные экосистемы могут быстро реагировать на закачку CO_2 в пласты, насыщенные подземными водами. В данном проекте поток CO_2 (состав: 75 % CO_2, 24,2 % H_2S и 0,8 % H_2) был получен в результате очистки геотермального газа на близлежащей геотермальной электростанции. Закачка CO_2 привела к заметному снижению (примерно в 2,5—4 раза) микробиологической активности. При этом установлено, что ионы, высвобождаемые при растворении базальта, поддерживали рост автотрофных и гетеротрофных микроорганизмов, активность которых может влиять на формирование запасов полезных ископаемых.

CO_2 может выступать в роли источника энергии, который может использоваться рядом метаногенных организмов в условиях восстановительной среды. При этом происходят окислительно-восстановительные реакции, на протекание которых может повлиять присутствие примесей (H_2S, SO_x и NO_x). Повышение давления CO_2 более чем в два раза приводит к увеличению метаногенеза.

Исследование окислительно-восстановительных реакций с участием окислительно-восстановительных пар CO_2/CH_4 и SO_2/SO_4 приведено в [110]. Авторы показывают, что только окисление SO_2 может быть связано с восстановлением CO_2. H_2S, как и NO_2, не дают достаточной энергии для протекания данного процесса.

Большинство операторов в США, закачивающих CO_2 для повышения нефтеотдачи, указывают предельное содержание O_2 в 10 ppm. Причина такого низкого содержания O_2 заключается в том, что присутствие даже небольшого количества кислорода может привести к росту факультативно-аэробных видов микроорганизмов в нефтяной скважине, где генерируемая ими биомасса может использоваться сульфатредуцирующими бактериями (SRB) как в качестве среды обитания, так и в качестве источника питательных веществ. Сульфатредуцирующие бактерии получают энергию путем окисления H_2 или низкомолекулярных органических соединений с одновременным восстановлением сульфат-иона до H_2S. Рост сульфатредуцирующих бактерий может привести к следующим основным проблемам:

a) производительность скважины может ухудшиться из-за закупорки пор в пласте вблизи ствола скважины, например, H_2S может реагировать с растворенным в пластовых водах железом с образованием сульфида железа, что может привести к значительному снижению приемистости или производительности;

b) добываемые флюиды из пластов-хранилищ могут содержать более высокие концентрации H_2S, что повышает их коррозионную активность и токсичность.

Различные типы сульфатредуцирующих бактерий проявляют жизнеспособность при температурах до 65 °С. Поддержание температуры резервуара выше этого значения (например, на глубине более 2500 м) может предотвратить их рост. При закачке CO_2 температура в резервуаре может понижаться, чтобы обеспечить рост сульфатредуцирующих бактерий.

Примером воздействия сульфатредуцирующих бактерий было снижение приемистости скважины Ktzi 201 на участке Ketzin в Германии во время нагнетательных испытаний, изложенное в [115]. В данном исследовании резервуар находился на глубине 600—700 м от поверхности при температуре 37 °С — 45 °С, что является благоприятными условиями для роста сульфатредуцирующих бактерий. Установлено, что обнаруженное в скважине черное твердое вещество в основном состояло из сульфида железа и его образование вызвано бактериальной активностью (в пробах жидкости было обнаружено семь видов сульфатредуцирующих бактерий). Органические соединения, содержащиеся в буровом растворе, были источником энергии для быстрого размножения бактерий. Хотя в этом примере органическое вещество, которое выступало в роли источника энергии для микроорганизмов, попало в скважину не из потока CO_2, данное наблюдение иллюстрирует потенциальную роль органических примесей.

В таблице 11 приведена информация о возможности влияния примесей на возникновение микробиологических эффектов.

Таблица 11 — Влияние примесей в потоке CO_2 на возникновение микробиологических эффектов

Примесь	Характеристика примеси	Влияние CO_2	Элемент CCS-проекта	Потенциальное воздействие	Рекомендации	Примечание
O_2	—	—	Закачка и размещение	Наличие O_2 может стимулировать различные микроорганизмы, сульфатредуцирующие бактерии способны ухудшать работу скважины, закупоривая поры вблизи ствола скважины. Также рост микроорганизмов приводит к увеличению коррозионной активности	Необходимо контролировать рост микроорганизмов	—

6.4 Токсическое и экотоксическое действие примесей при утечке CO_2

6.4.1 Общие положения

Суммарное воздействие веществ (CO_2, различные примеси) в данном разделе не рассматривается.

6.4.2 Острые токсические эффекты

В случае неконтролируемого выброса (например, утечки при разрушении трубопровода) образуется облако CO_2, которое потенциально может представлять опасность для здоровья людей и животных. Возможными воздействиями на здоровье человека и животных являются токсические эффекты (отравление) и летальные эффекты (гибель). В зависимости от концентрации примеси могут быть более токсичными, чем сам CO_2 в этом облаке. При выходе потока CO_2 в атмосферу будут происходить изменения давления, объема, температуры и фазового состояния каждого из его компонентов, а также разбавление воздухом. Маловероятно, что состав облака CO_2 будет таким же, как состав потока CO_2. Летальный порог токсичности (Т) в атмосферном воздухе для CO_2 составляет 10 %. Если концентрация примеси в потоке CO_2 превышает 10·Т, целесообразно провести специальное исследование острого токсического воздействия примесей в случае аварийного выброса CO_2. Предел в 10·Т является ориентировочным, т. к. он основан на простом предположении, что вещество ведет себя в облаке подобно CO_2 (несмотря на изменения температуры, давления или фазового состояния).

Таблица 12 — Пороговые значения концентраций для компонентов потока CO_2 при воздействии в течение 1 ч в соответствии с нормами Франции

Вещество	CO_2	CO	HNO_3	H_2S	NH_3	NO_2	SO_2
мг/м^3	196 000	3 680	2 186	521	2 380	132	1 885
ppm	100 000	2 951	779	344	3 143	64	661

Примечания
1 Меньшая продолжительность воздействия дает более высокие пороговые значения.
2 В других странах существуют другие значения, хотя в целом они схожи.

Основными опасными примесями являются H_2S и NO_2, поскольку они имеют низкий порог вредного воздействия. H_2S обычно присутствует после улавливания в процессах «до» сжигания. Порог вредного воздействия NO_2 примерно в 5 раз ниже, чем для H_2S (в ppm). Если NO_2 составляет большую часть NO_x, то его концентрация может быть близка к 10·Т, и следует рассмотреть вопрос о проведении дополнительных исследований.

Хотя вредное воздействие SO_2 ниже, чем NO_2 (порог вредного воздействия SO_2 примерно на один порядок выше по сравнению с NO_2), SO_2 также может заслуживать отдельного рассмотрения, если концентрация SO_x в потоке CO_2 выше концентрации NO_x.

В рамках проекта CO2QUEST было проведено исследование возможных рисков от всех примесей. В работе была использована многокритериальная методология, которая учитывала разную природу оцениваемых эффектов. Результаты подтверждают, что NO_2 и H_2S являются вредными примесями с максимальной токсичностью (см. [64]).

Для улавливания CO_2 в процессах «после» сжигания одной из основных проблем аминовых растворителей является образованием продуктов их разложения, потенциально вредных для человека и окружающей среды. Эти продукты разложения образуются в жидкой фазе растворителя, но также могут выделяться с газообразными выбросами, что увеличивает потребность в дополнительном мониторинге. Одной из целей проекта ANR DALMATIEN (см. [24]) и команды Виала была разработка новых аналитических методов для идентификации продуктов разложения моноэтаноламина и других аминовых растворителей (см. [89]). Также было проведено исследование токсичности/экотоксичности продуктов разложения моноэтаноламина. В недавно опубликованном обзоре представлен критический анализ литературы, касающейся стратегий, разработанных в области улавливания «после» сжигания, для выявления и количественного определения основных классов образующихся продуктов разложения, в основном аминов, амидов, альдегидов, нитрозаминов и органических кислот (см. [63]). Основными используемыми аналитическими методами исследования жидкой фазы являются жидкостная хроматография и газовая хроматография для анализа аминов и ионная хроматография — для анализа органических и неорганических кислот. Для определения альдегидов используют метод жидкостной хроматографии с предварительным взаимодействием альдегидов с 2,4-динитрофенилгидразином.

6.4.3 Хронические эффекты

Утечка из хранилища — высвобождение потока CO_2 в виде плотной или газообразной фазы, способной двигаться вверх (например, по разлому или скважине). Пластовая вода также может выходить наружу. Однако пластовая вода с растворенным в ней CO_2 и примесями может перемещаться вверх в сторону пластов с более низким давлением или может двигаться вниз, или в стороны из-за более высокой плотности после растворения CO_2.

Хроническое воздействие примесей может возникать в результате длительной утечки CO_2 и/или пластовых вод за пределы системы размещения, ведущей, например, к загрязнению водоносного горизонта. Воздействие утечки может распространяться на поверхностные воды в случае соединения с изначально загрязненным водоносным горизонтом.

Можно рассмотреть два основных объекта охраны:

- здоровье человека — через загрязнение питьевой воды. Существуют пороговые значения концентрации загрязняющих веществ в питьевой воде (Директива ЕС 98/83/CE);

- окружающая среда — за счет загрязнения подземных и поверхностных вод. Пороговые значения концентраций загрязняющих веществ приведены в Директиве ЕС 2008/105/ЕС, приложение I.

Концентрация примесей в водоносном горизонте может не совпадать с концентрацией в потоке CO_2, поскольку она зависит от множества факторов, включая размер утечки, движение и геометрию водоносного горизонта. На конечную концентрацию примеси могут влиять несколько явлений, таких

как адвекция, разбавление, геохимические реакции и сорбция горными породами. Эти явления можно учитывать при моделировании.

При реализации проекта CO2QUEST пришли к выводу, что в целом хроническая токсичность не является серьезной проблемой для управления рисками CCS-проектов по сравнению с химическими рисками (см. [64]). Однако это общий результат, который нельзя применить конкретно ко всем CCS-проектам. Операторы проектов должны проводить исследования рисков для конкретных площадок на основе подробных данных и подробного моделирования.

7 Мониторинг и методы измерения

7.1 Мониторинг и пороговые значения

Мониторинг состава и массового расхода потока CO_2 является неотъемлемым элементом управления рисками. Мониторинг проводят как для процесса улавливания, так и для других элементов CCS-проекта. Эффективность мониторинга повышается за счет определения пороговых значений. Пороговые значения основаны на нормативных ограничениях или на значениях для конкретных объектов (эксплуатационных или договорных), определяемых в процессе комплексной оценки рисков.

Опубликован ряд требований и рекомендаций по максимально допустимым концентрациям примесей в системах транспортировки и размещения CO_2 (см. приложение А, таблица 1). Представленные требования сильно зависят от конкретного проекта CCS: страны, оператора, типа проекта, вида транспорта и т. д. В соответствии с [48] концентрация конкретной примеси зависит от концентрации других примесей. Из-за отсутствия данных невозможно установить фиксированную максимальную концентрацию одной примеси, когда другие примеси присутствуют или могут присутствовать. Настоящий стандарт не содержит рекомендаций по содержанию примесей.

Рекомендация по качеству CO_2, на которую чаще всего ссылаются, была предложена в проекте DYNAMIS (см. [22]) с учетом потоков CO_2, улавливаемых «до» сжигания. Национальная лаборатория энергетических технологий (NETL) выпустила в 2012 г. (см. [73]) рекомендации по предельным значениям примесей, которые следует использовать для концептуальных исследований CCUS-процессов с использованием трубопроводов из углеродистой стали с оговоркой того, что данные значения «не следует использовать для реальных проектов, которые могут иметь другие требования». Рекомендации основаны на обзоре 55 спецификаций для потоков CO_2, найденных в литературе. Самая последняя рекомендация проекта CarbonNet (см.[103]) также включена в приложение А.

Некоторые международные соглашения, регионы и страны устанавливают нормативные ограничения по составу потока CO_2. Например, Лондонский протокол требует, чтобы чистота потока CO_2 составляла не менее 95 % об. для размещения в морских геологических формациях, при этом данный поток может содержать случайные сопутствующие вещества, полученные из исходного материала или в процессе улавливания. Кроме того, Лондонский протокол запрещает смешивание любых отходов или веществ с потоком CO_2 с целью утилизации. В Японии правила Министерства окружающей среды определили требования к проектам по морскому размещению CO_2, включая постановление, регулирующее чистоту закачиваемого CO_2. При улавливании CO_2 с помощью аминов требуется, чтобы чистота CO_2 составляла не менее 99 % об. Когда CO_2 образуется в процессе производства H_2 для нефтеперерабатывающего завода, требуется, чтобы чистота потока CO_2 составляла не менее 98 % об. (Japan Ministry of Environment, 2011 [55]).

7.2 Параметры для мониторинга и методы измерения для потока CO_2

Состав потока CO_2 изменяется во времени на выходе из установки по улавливанию в зависимости от используемой технологии улавливания. Непрерывный или полунепрерывный онлайн-мониторинг качества потока CO_2 на выходе из установки по улавливанию обязателен и способствует выявлению возможных отклонений. Некоторые пилотные проекты в течение нескольких лет демонстрировали получение стабильных потоков CO_2. Следует определять кроме содержания примесей следующие дополнительные параметры: фазовый состав транспортируемого потока, температуру, давление, массовый расход и др. При измерениях могут возникать проблемы из-за физических свойств потока CO_2 и наличия определенных примесей. Информация о возможном содержании потока поможет определить стандартные рабочие процедуры для измерения расхода, методов отбора проб и анализа. Для мониторинга состава потока CO_2 также важен выбор точек отбора проб. Если трубопровод работает в условиях плот-

ной фазы, быстрое снижение давления приведет к образованию газообразного и твердого CO_2. При этом переходе возможно разделение примесей между газовой и твердой фазами и, если анализируют только газовую фазу, можно получить ложные результаты анализа состава потока CO_2. Соблюдение стандартных операционных процедур (СОП) необходимо для обеспечения надежных и сопоставимых результатов анализа. Для эффективного применения СОП оператор, выполняющий измерения, должен обладать достаточными знаниями.

7.2.1 Отбор проб потока CO_2

Основная задача заключается в обеспечении того, чтобы условия (давление и температура), применяемые к образцам потока CO_2, были репрезентативными для всего потока.

Физические пробы потока CO_2 обычно отбирают в сосуды высокого давления из нержавеющей стали с покрытием из политетрафторэтилена (ПТФЭ) (обычно называемые сосудами для сульфинертного газа). Важно разработать стандартные процедуры отбора проб и анализа потока CO_2.

7.2.2 Определение физических свойств и фазового состава потока CO_2

По сравнению с другими веществами, транспортируемыми по трубопроводам (например, нефтью, природным газом и водой), критическая точка чистого CO_2 близка к температуре окружающей среды. Это означает, что даже небольшие изменения давления и температуры могут привести к быстрым и существенным изменениям физических свойств потока CO_2 (например, плотности, сжимаемости). При работе на границе раздела фаз или вблизи нее могут возникнуть условия фазового перехода и формирования многофазного потока. Фазовые изменения и многофазный поток в точках измерения отрицательно сказываются на точности измерений, например, если расходомеры предназначены для измерения расхода конкретной фазы.

Операторы обычно выбирают проверенные уравнения состояния, описывающие термодинамические свойства, включая фазовые равновесия, для применения к смесям CO_2 разного состава, которые могут возникнуть в CCS-проектах (см. 6.1.2). Для прогнозирования свойств различных смесей CO_2 можно использовать пакеты программного обеспечения для моделирования физических свойств. Однако такие модели требуют тестирования и калибровки, поскольку даже небольшие ошибки могут привести к серьезным проблемам при транспортировке CO_2. В настоящее время лучшие модели имеют эмпирический характер и, следовательно, не могут быть более точными, чем экспериментальные данные, которые в них заложены. Для моделирования желательно иметь полные наборы данных о бинарных смесях с диапазонами температур, давления и состава. Вопросы, связанные с исходными данными для моделирования, были рассмотрены в [72].

7.2.3 Измерение расхода

Без точного знания фазовой диаграммы и теплофизических свойств потока CO_2 затруднительно выполнять точное измерение расхода потока. Для конкретного потока необходимо проектировать свою систему измерения расхода. Точные измерения плотности потока необходимы для учета массы CO_2, если используемый расходомер измеряет объемный расход. Измерение расхода в сочетании с измерением концентрации CO_2 в потоке, полученной в результате отбора проб потока CO_2, необходимо для расчета переноса CO_2 по массе по всей цепочки CCS-проекта. Например, в Европе проект руководства по мониторингу и отчетности для CCS-проектов в соответствии с EU ETS требует, чтобы измерение расхода выполняли в пределах уровня неопределенности измерения равном 1,5 %. Чтобы достичь такого уровня, важно установить правильный тип расходомера в местах, где условия потока стабильны. Например, счетчики газа подходят для определенных частей CCS-проекта, а счетчики жидкости — для других.

Системы измерения расхода обычно калибруют, обслуживают и проверяют с установленной периодичностью. Расходомеры калибруют с использованием специальных средств в условиях и диапазонах, в которых они будут эксплуатироваться. Любые вторичные приборы (расположены как можно ближе к расходомеру), используемые для преобразования объемного расхода в массовый расход, такие как приборы для измерения давления, температуры и плотности, также можно калибровать в соответствии с национальными стандартами. Стандартные методы определения массового расхода потока CO_2: ИСО 10780, ИСО 5167-1, ИСО 9951, ASME PTC 19.5 (измерение расхода), ASME MFC-6-2013, упоминаются в ИСО 27919-1:2018(E) [50], таблица С.2.

7.2.4 Определение концентраций примесей

Определение концентраций примесей в потоке CO_2 необходимо для:

i) управления чистотой потока CO_2 и возможным воздействием примесей на элементы CCS;

ii) определения количества транспортируемого и хранимого CO_2. Диоксид углерода не единственный компонент потока CO_2 (хотя и основной), что важно понимать при мониторинге. Этот вопрос рассмотрен в разделе 8.

Стандартный метод определения концентраций примесей в потоке CO_2 отсутствует, за исключением стандартов качества пищевых продуктов: руководство Международного общества технологов по производству напитков (ISBT) по углекислому газу обеспечивает основу для определения наилучших доступных методов измерения.

Метод по ИСО 12039 устанавливает рабочие характеристики и калибровку автоматизированных измерительных систем для определения содержания CO, CO_2 и O_2 в выбросах из стационарных источников. Действуют стандартные методы анализа природного газа, в т. ч. несколько методов с использованием газовой хроматографии, ранее упомянутый метод по ИСО 6974, а также метод АСТМ Д1945 и ИСО 19739:2004 для анализа соединений серы. В ИСО 10715:1997 приведены рекомендации по отбору проб природного газа, в ИСО 10723:2012 приведена оценка эффективности аналитических систем для анализа природного газа. Указанные методы могут быть неприменимы для количественного определения примесей в диоксиде углерода. Согласно ИСО 27919-1:2018 (приложение С, таблица С.2) для оценки чистоты потока CO_2 можно использовать два метода: метод по ИСО 6974, предусматривающий измерение примесей в природном газе с помощью газовой хроматографии, и метод 3А Агентства по охране окружающей среды США (US EPA), предусматривающий измерение CO_2 и O_2 в потоках из стационарных источников. Стандартные рабочие процедуры для определения примесей, присутствующих в потоках дымовых газов, для пилотных проектов были опубликованы в рамках проекта FP7-OCTAVIUS (см. [34]).

Примечание — Метод 3А — определение концентраций кислорода и диоксида углерода в выбросах от стационарных источников (методика инструментального анализатора).

8 Выбросы потока CO_2 и количественная оценка выбросов

В случае выбросов в атмосферу потока CO_2 присутствующие в потоке примеси могут усилить парниковый эффект по сравнению с чистым CO_2. Основные возможные примеси, которые являются более значимыми парниковыми газами, являются CH_4 и N_2O, в некоторых случаях могут присутствовать и другие парниковые газы. Потенциал глобального потепления (интегрированный за 100 лет) для CH_4[1)] равен 28, для N_2O — 298, а для CO_2 — 1.

Примечание — Влияние примесей, включая парниковые газы, на количественную оценку и отчетность в ИСО 27920 не рассматривается, приведена только количественная оценка и валидация полученных данных.

Если в потоках CO_2 присутствует CH_4, то его концентрация обычно ниже 100 ppm (см. раздел 5).

Однако в случае EOR-проектов CH_4 обычно присутствует в потоке рециркулирующего газа. Измерение и количественная оценка CH_4 для таких проектов может быть обязательной по требованию регулирующих органов.

В потоке CO_2 для процессов «после» сжигания концентрация NO_x составляет приблизительно 10—30 ppm (см. раздел 5), а N_2O может присутствовать в количестве примерно от 0,1 до 1,0 ppm. В процессе улавливания «до» сжигания (особенно с использованием псевдоожиженного слоя) оксиды азота присутствуют в более высоких концентрациях (около 300 ppm), а N_2O может составлять заметную их часть (см. [88]). При содержании в потоке CO_2 10 ppm N_2O потенциал глобального потепления потока увеличивается всего на 0,3 % по сравнению с чистым CO_2 (поскольку 10 ppm × 298 ≈ 3 × 10^{-3}). Таким образом, в случаях, не связанных с EOR-проектами, влияние примесей в качестве дополнительных выбросов парниковых газов, вероятно, незначительно по сравнению с потенциальными выбросами самого CO_2. Эта проблема рассмотрена в ИСО 14064 (все части) (см. [45]—[47]), особенно если анализ жизненного цикла выполняется для всего CCS-проекта.

[1)] В Российской Федерации равен 25.

9 Проблемы интеграции при реализации CCS-проектов

9.1 Ограничения, предъявляемые к составу потока CO_2

Технологически возможно очистить поток CO_2 почти до 100 % в процессе кондиционирования газа. Однако в большинстве случаев предпочтительнее иметь менее жесткие требования, чтобы снизить как эксплуатационные, так и капитальные затраты. Основной вопрос заключается в том, какая часть CCS-проекта в значительной степени определяет требования к составу потока CO_2.

Требуемая чистота потока CO_2, поступающего с установки улавливания, в значительной степени определяется операторами транспортирования, закачки и размещения или иными законодательными требованиями. Операторы установок улавливания, скорее всего, не будут самостоятельно устанавливать требования, но им может потребоваться очистка потока CO_2, чтобы соответствовать требованиям по транспортированию, закачке, размещению или утилизации. Ограничения по содержанию примесей будут зависеть от конкретного проекта, необходим процесс оптимизации, при котором стоимость очистки должна уравновешиваться стоимостью использования более устойчивых к коррозии материалов, стоимостью и последствиями снижения приемистости хранилища из-за возможных нежелательных реакций в пласте, а также стоимостью простоя и ремонта.

Содержание примесей, которое может быть принято и контролируется операторами транспорта, закачки и размещения, будет определять состав потока, который должен обеспечить оператор улавливания.

9.2 Оптимизация состава потока CO_2 на основе технико-экономических оценок

Физическое и химическое воздействие различных примесей или их комбинаций на отдельные этапы CCS-проекта описано в предыдущих разделах. Если известно влияние примесей на отдельные элементы CCS-проекта, состав потока CO_2 можно оптимизировать с целью минимизации нежелательных воздействий. Оптимизация состава потока CO_2 позволит обеспечить безопасность транспортирования, закачки и размещения при одновременном снижении энергопотребления и затрат на эксплуатацию. Оптимизацию состава потока можно проводить с учетом различных вариантов реализации CCS-проекта, например, создание дополнительной ступени очистки или выбор более коррозионно-стойких материалов для трубопроводного транспорта.

Для оценки различных вариантов проектирования транспортной сети для потоков CO_2 технико-экономическая оценка является ценным инструментом. Существует несколько исследований, в которых оценивали влияние примесей на CCS-проект в целом. Подобные исследования указывают на тот факт, что оптимизация потока CO_2 является специфичной для конкретного проекта (см. [14], [81], [92]). Нельзя привести общие рекомендации по оптимальному составу потока CO_2, как указано в разделе 7. Рекомендуется анализировать экономическую эффективность удаления примесей на этапе выделения по сравнению с возможным воздействием этих примесей на другие элементы проекта. Технико-экономические оценки нескольких модельных CCS-проектов показали экономическую эффективность удаления примесей на этапе выделения диоксида углерода (см. [14]).

Помимо технико-экономических оценок, в стандарте ISO/TR 27918 (см. [53]) изложены мероприятия для учета различных рисков, на которые влияет состав потока CO_2 и/или наличие определенных примесей.

9.3 Смешивание потоков CO_2 перед закачкой: проблемы крупных CCS-проектов

Реализация крупных CCS-проектов может быть одним из вариантов снижения затрат на транспортирование и размещение. Крупные CCS-проекты могут включать подачу CO_2 из разных источников в общую транспортную сеть и/или закачку CO_2 в несколько мест размещения. В последнее время было разработано несколько крупномасштабных инфраструктурных проектов в Европе в районе Северного моря. Действующие в настоящее время трубопроводные сети принимают для транспортирования потоки CO_2 высокой чистоты от нескольких источников выбросов или природных источников CO_2 и включают в себя магистральные трубопроводы малой или средней длины (некоторые примеры можно найти в [73]). Существует ряд транспортных сетей, которые находятся на различных стадиях разработки (например, проект Alberta Carbon, Канада; демонстрационный проект в Норвегии; проект CarbonNet, Австралия; проект Porthos, Нидерланды).

Объединение потоков CO_2 из разных источников для транспортирования имеет определенные преимущества (например, разбавление загрязняющего вещества). Дополнительные варианты оптимизации состава потока CO_2 могут включать распределение потоков CO_2 от разных источников таким образом, чтобы сильно загрязненный поток CO_2 объединялся с потоками CO_2 более высокой чистоты. Однако такая схема подачи может привести к образованию потока CO_2, не соответствующего требованиям, например, если будет прерван более чистый поток. Возникновение потока более загрязненного CO_2 при этом потенциально представляет технические и финансовые риски.

При колебании расхода отдельных потоков CO_2 будет наблюдаться временная изменчивость массового расхода и состава в трубопроводных сетях (например, см. [92]). Такая ситуация может возникать при работе электростанций. Изменчивость как массового расхода, так и состава потока CO_2 обычно учитывают при проектировании и эксплуатации крупных CCS-проектов. При этом необходимо учитывать пропускную способность трубопровода и допустимость изменения расхода при транспортировании и закачке. Кроме того, может возникнуть потребность в создании временного хранилища, а также в управлении закачкой и размещением, что потенциально может потребовать создания нескольких нагнетательных скважин и площадок для размещения.

Изменение состава потока CO_2 в трубе может привести к временным изменениям теплофизических свойств потока CO_2 (см. раздел 6). Изменение химических свойств потока CO_2 будет влиять на протекание химических процессов в других элементах CCS-проекта (коррозия стали, геохимические реакции и т. д.). Например, окислительно-восстановительные свойства потоков CO_2 существенно зависят от используемой технологии улавливания. Следовательно, если потоки CO_2 с различными окислительно-восстановительными свойствами подают переменным образом, то окислительно-восстановительные свойства объединенного потока могут также изменяться.

При комбинировании потоков CO_2 из разных источников, различающихся по своему составу, спектр примесей в объединенном потоке потенциально будет больше. В объединенном потоке CO_2 могут происходить химические реакции в зависимости от состава и расхода потоков CO_2. Соответственно, некоторые национальные/международные правила могут налагать определенные ограничения на наличие определенных примесей или требовать анализа рисков, возникающих при несовместимости различных примесей. Например, SO_2 и H_2S могут реагировать между собой с образованием твердой серы или ненасыщенные углеводороды могут реагировать с NO_2 с образованием нестабильных продуктов (см. раздел 6). Конкретные оценки помогают определить влияние изменения массового расхода и/или состава потока CO_2.

При реализации крупных CCS-проектов можно обеспечить большую гибкость при возникновении отклонений в потоке CO_2. Однако создание крупномасштабной инфраструктуры сопряжено с определенными рисками, на которые может в определенной степени влиять состав потока CO_2. Инфраструктура транспортирования и размещения CO_2 должна быть спроектирована с учетом ожидаемого массового расхода и состава в пределах заданного диапазона.

10 Выводы

Потоки CO_2, улавливаемые на электростанциях и в промышленных процессах, содержат большое разнообразие примесей, состав и содержание которых зависит от типа топлива или сырья, процесса образования CO_2, процесса улавливания CO_2, а также этапов окончательной очистки и сжатия. Для каждого CCS-проекта можно определить диапазон концентраций основных примесей, даже несмотря на то, что данные по содержанию незначительных примесей (таких как SO_x, NO_x, CO, H_2S) и по металлическим и органическим компонентам основаны на модельных оценках, а не на измерениях.

Установлен обширный перечень физических и химических эффектов, возникающих из-за наличия примесей. Примеси могут оказывать воздействие как на наземные, так и подземные части CCS-проекта. Кроме того, некоторые примеси могут оказывать токсическое воздействие.

Мониторинг состава потока CO_2 имеет важное значение и помогает:

i) обеспечить надлежащее выполнение всех операций;

ii) снизить риски негативных воздействий;

iii) обеспечить правильную количественную оценку хранимых (или выбрасываемых) парниковых газов;

iv) способствовать обмену знаниями между заинтересованными сторонами и общественностью.

Контроль за процессом улавливания, окончательной очисткой и сжатием помогает управлять составом потока CO_2.

Допустимая концентрация примесей в потоках зависит от существующих технических требований и иных правовых норм.

Существующий уровень техники определения концентраций примесей и потенциального воздействия подтверждает, что управление составом потока CO_2 является сквозной проблемой для интегрированных проектов CCS. Смешивание потоков CO_2 из разных источников может привести к дополнительным проблемам с технической, экономической или нормативной точек зрения, особенно для крупномасштабных проектов.

Состав потока CO_2 при реализации CCS-проекта будет влиять на конструкцию и работу процесса улавливания и окончательных этапов очистки. Однако определить пороги для отдельных примесей сложно по двум основным причинам:

- во-первых, операторы обычно проводят исследования рисков для конкретных площадок с учетом данных о проекте;
- во-вторых, взаимодействие примесей друг с другом и их окружением может привести к воздействиям, отличным от воздействия одной примеси в потоке CO_2.

Таким образом, пороговые значения концентрации зависят от конкретного случая и подлежат оптимизации для всего процесса CCS с точки зрения обеспечения безопасности, защиты окружающей среды, снижения энергопотребления и иных затрат.

Приложение А
(справочное)

Коррозия в присутствии плотной фазы CO_2

А.1 Имеющийся опыт

CO_2 преимущественно транспортируют в виде плотной фазы с низким содержанием воды, чтобы избежать образования гидратов и протекания коррозии.

CO_2 транспортируют и используют в пищевой промышленности и для повышения нефтеотдачи пластов (EOR) на протяжении десятилетий, в основном в США [43]. О серьезных проблемах с коррозией в той части системы, которая подвергалась воздействию достаточно сухого и чистого CO_2, не сообщалось. Согласно статистике OPS (Управления по безопасности трубопроводов), в период с 1986 по 2006 год было зарегистрировано всего 12 случаев утечки из трубопроводов CO_2 — ни одна из них не привела к травмированию населения (см. [80]).

Часто ссылаются на положительный опыт транспортирования CO_2 в США, чтобы доказать, что транспортирование CO_2 по трубопроводам не является большой проблемой для CCS-проектов. Обоснованность такой точки зрения может быть поставлена под сомнение, поскольку CO_2, улавливаемый на электростанциях, которые работают на ископаемом топливе, может давать плотную фазу CO_2, содержащую примеси, которые ранее не транспортировали.

А.2 Требования и рекомендации. Обзор литературы

Опубликован ряд требований и рекомендаций по максимально допустимым концентрациям примесей в потоках CO_2 при транспортировании и размещении. Наиболее часто цитируемые рекомендации по качеству CO_2 были предложены в проекте DYNAMIS (см. [22]). Национальной лабораторией энергетических технологий (NETL) выпущены в 2012 г. [73] и 2013 г. [75] Руководства по качеству, в которых даны рекомендации по предельным значениям примесей, которые следует использовать при реализации CCUS-проектов с использованием трубопроводов из углеродистой стали с оговоркой: «данное руководство предназначено только для концептуальных исследований по общему сценарию и не должно использоваться для реальных проектов, в которых могут быть требования, отличные от предполагаемого здесь общего сценария» (см. [73], [75]). Рекомендации были основаны на 55 литературных источниках (см. [73], [31]). Проект CarbonNet опубликовал в 2016 г. предварительные требования по составу потока CO_2 (см. [103]). Другие часто цитируемые требования CO_2 представлены IPCC (см. [44]) и в [57].

Требования проектов DYNAMIS, NETL и CarbonNet, а также требования по чистоте CO_2 для существующих трубопроводов приведены в таблице А.1. В таблицу включены потенциально наиболее агрессивные примеси (H_2O, H_2S, O_2, NO_x, SO_x, CO) с точки зрения коррозии. Требования сильно различаются и могут значительно отличаться от фактического состава транспортируемого CO_2.

Обоснованность многих из предложенных рекомендаций может быть поставлена под сомнение, поскольку указанные в [68], [8] составы CO_2, которые в настоящее время транспортируются по трубопроводам, не включают примеси дымовых газов, например, SO_2 и NO_2.

Таблица А.1 — Концентрации примесей в потоках существующих трубопроводов [68], [8] и заявленные для проектов Dynamis [22], NETL [73], [75], CarbonNet [103], а также использованные в IFE эксперименте [1], который описан в разделе А.4

Примесь, ppmv	Концентрации примесей в потоках CO_2 существующих трубопроводов [73], [75], ppmv				Концентрации примесей в опубликованных рекомендациях и требованиях [22], [73], [75], [31], [103], ppmv				Модельный эксперимент
	Canyon Reef Carriers	Central Basin Pipeline	Cortez Pipeline	Weyburn	DYNAMIS [22]	NETL [73], [75]	Обзор [81]	CarbonNet [31], [103]	IFE [1]
H_2O	122	630	630	20	500	730 [73]/ 500 [75]	20—650	100	122
H_2S	<260	<26	20	9000	200	100	20—13 000	100	130
CO	—	—	—	1000	2000	35	10—5000	900	—
O_2	—	<14	—	<70	<40 000	40 000 [74]/10 [75]	100—40 000	20 000	275
NO_x	—	—	—	—	100	100	20—2500	250	96
SO_x	—	—	—	—	100	100	10—50 000	200	69

А.3 Коррозия в чистом CO_2 и в присутствии воды

Когда обсуждается приемлемое содержание воды в потоках CO_2, обычно утверждается, что никакая фаза, содержащая воду, не будет вызывать коррозию/образование гидратов, до тех пор, пока концентрация воды значительно ниже ее растворимости в чистом CO_2. Растворимость воды в чистом CO_2 составляет более 1000 ppmv в диапазоне температур, характерных для трубопроводного транспорта (4 °С — 50 °С), лабораторные эксперименты и полевой опыт подтверждают очень низкую скорость коррозии трубопроводов в тех случаях, когда содержание воды находится в диапазоне от 20 до 650 ppmv.

Вода образует другую фазу при превышении предела растворимости, и экспериментальные исследования с плотной фазой CO_2 и свободной водной фазой показывают, что скорость коррозии увеличивается с повышением температуры, а защитная пленка на поверхности металла, состоящая из продуктов коррозии $FeCO_3$, разрушается при росте концентрации продуктов коррозии, что в свою очередь обуславливает высокую скорость локальной коррозии. Указанные наблюдения соответствуют тенденциям, которые наблюдаются при более низком парциальном давлении CO_2, содержащемся в газе при добыче нефти и газа. Основное отличие заключается в гораздо более высоком давлении CO_2, что обычно приводит к более низкому pH, гораздо более высокой растворимости продуктов коррозии и большему количеству ионов H^+ и H_2CO_3, которые могут вызывать коррозию стали. Результатом может быть экстремальная скорость коррозии, превышающая 30 мм/год (см. [2]).

А.4 Примеси и образование коррозионно-активных фаз

При наличии таких примесей, как вода, SO_x, NO_x, O_2, CO и H_2S, возможно протекание ряда химических реакций, которые могут привести к образованию серной/сернистой кислоты, азотной кислоты и элементарной серы. Состав CO_2, указанный в последнем столбце таблицы А.1, был использован в экспериментах с использованием качающегося автоклава в IFE (Институт энергетических технологий) [1]. Эксперимент показал, что H_2SO_4, HNO_3 и элементарная сера образуются (см. рисунок А.1) при концентрациях примесей ниже предельных значений, указанных в таблице А.1.

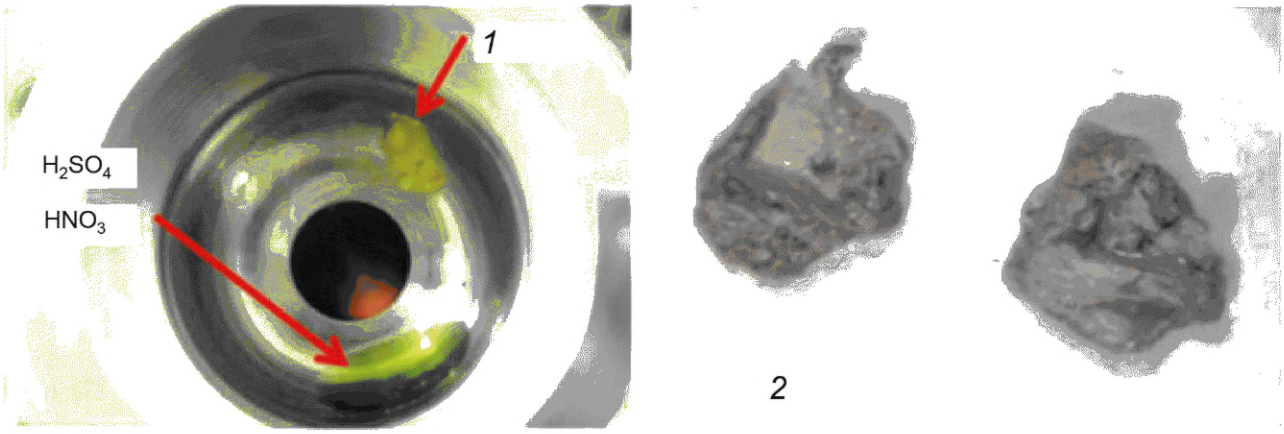


Рисунок А.1 — H_2SO_4, HNO_3 и элементарная сера, образовавшиеся в ходе изучения коррозии в эксперименте, проведенном при 45 °С, 100 бар и составе CO_2, который указан в последнем столбце таблицы А.1

А.5 Определение диапазона содержания примесей для безопасной транспортировки CO_2

Если поверхность углеродистой стали смачивается водосодержащей фазой, то основным вопросом является не возможность коррозии, а ее скорость. Предотвращение образования коррозионно-активных фаз и твердых частиц в трубопроводе имеет важное значение для безопасной эксплуатации трубопроводов. Осаждение воды в системах с нереакционно-способными примесями можно предсказать, но из-за недостатка данных в настоящее время нет общедоступных моделей, позволяющих прогнозировать осаждение водных фаз при наличии реакционно-способных примесей (NO_x, SO_x, H_2S, O_2, H_2O, CO).

Отсутствие данных было признано в ИСО 27913 (см. [48]), в котором указано, что «поскольку максимальная концентрация одной примеси будет зависеть от концентрации других примесей, невозможно из-за отсутствия данных и текущего понимания установить фиксированную максимальную концентрацию одной примеси, когда другие примеси присутствуют или могут присутствовать». Поэтому стандарт рекомендует обращаться к результатам последним исследованиям при проектировании трубопроводов.

А.6 Элемент CCS-проект, накладывающий наибольшие ограничения на состав потока CO_2

Технологически возможно практически полностью очистить поток CO_2 в процессе кондиционирования газа. Однако в большинстве случаев предпочтительнее иметь менее жесткие требования, чтобы снизить как эксплуата-

ционные, так и капитальные затраты. Основной вопрос заключается в том, какая часть CCS-проекта в значительной степени определяет требования к составу потока CO_2.

Требуемая чистота потока CO_2, поступающего с установки улавливания, в значительной степени определяется операторами транспортирования, закачки и размещения или законодательными требованиями. Операторы установок улавливания, скорее всего, не будут самостоятельно устанавливать требования, но им может потребоваться очистка потока CO_2, чтобы соответствовать требованиям по транспортированию, закачке, размещению или утилизации. Ограничения по содержанию примесей будет зависеть от конкретного проекта и, очевидно, необходим процесс оптимизации, при котором стоимость очистки должна уравновешиваться стоимостью, например, использования более устойчивых к коррозии материалов, стоимостью и последствиями снижения приемистости хранилища из-за возможных нежелательных реакций в пласте, а также стоимостью простоя и ремонта.

Приложение В
(справочное)

Состав потоков диоксида углерода (по ИСО 27913:2016)

В данном приложении приведена информация о составе потоков диоксида углерода, которая необходима для определения параметров эксплуатации трубопроводов на этапе проектирования. Точный состав потока диоксида углерода будет зависеть от источника диоксида углерода и технологии улавливания.

Поток диоксида углерода может включать следующие примеси:

- кислород (O_2);
- воду (H_2O);
- азот (N_2);
- водород (H_2);
- оксиды серы (SO_x);
- оксиды азота (NO_x);
- сероводород (H_2S);
- цианистый водород (HCN);
- карбонилсульфид (COS);
- аммиак (NH_3);
- амины;
- альдегиды;
- твердые частицы.

Кроме указанных, могут быть и другие примеси. Примеры составов потоков диоксида углерода, особенно для электростанций, можно найти в [25], но с представленными данными следует обращаться осторожно, поскольку описываемая технология находится в стадии разработки.

Примеси влияют на термодинамические свойства потока диоксида углерода, которые невозможно предсказать, исходя из свойств чистого диоксида углерода. Примеси могут вызывать коррозию или протекание химических реакций. Некоторые свойства потока диоксида углерода, например, такие как вязкость, могут измениться в зависимости от тех или иных примесей.

Исследования по выявлению примесей, которые могут оказать критическое влияние на термодинамические, химические и другие свойства потока диоксида углерода, в настоящее время еще продолжаются. Ориентировочные уровни содержания примесей в потоке диоксида углерода, обсуждаемые в литературе, представлены в таблице В.1.

Таблица В.1 — Ориентировочные значения содержания основных примесей в потоке диоксида углерода и факторы, влияющие на их количество (ИСО 27913:2016, таблица 1)

<table>
<tr><th>Вещество</th><th colspan="3">Примерная концентрация, ppmv, если не указано % мол.</th></tr>
<tr><td>CO_2</td><td colspan="3">>95 % мол.[a)]</td></tr>
<tr><td>H_2O</td><td colspan="2">Коррозия 20—630[b)], гидратообразование <200[c),d)]</td><td rowspan="10">Предотвращение образования коррозионно-активных фаз и твердых частиц в трубопроводе необходимо для безопасной эксплуатации трубопроводной системы CO_2. Существует возможность протекания химических реакций, которые могут привести к образованию серной и сернистой кислоты, азотной кислоты и элементарной серы в присутствии воды и SO_2, NO, NO_2, O_2 и H_2S [28], а также N_2O, N_2O_4 (см. [49]). В настоящее время нет модели, которая могла бы предсказать, какие из реакций термодинамически и кинетически возможны при наличии таких примесей. Поскольку максимальная концентрация одного примесного компонента будет зависеть от концентрации других компонентов, то невозможно из-за отсутствия данных и современного понимания установить фиксированную максимальную концентрацию одного компонента в присутствии других компонентов</td></tr>
<tr><td>H_2</td><td><0,75 % мол.[e), f)]</td><td rowspan="6"><4 % общее содержание всех неконденсируемых газов, вклад отдельного компонента может быть значительным</td></tr>
<tr><td>N_2</td><td><2 % мол.[f), g)]</td></tr>
<tr><td>Ar</td><td>[f)]</td></tr>
<tr><td>CH_4</td><td>[f), g)]</td></tr>
<tr><td>CO</td><td><0,2 % мол.[j), k)]</td></tr>
<tr><td>O_2</td><td>[f), h)]Ограничено содержанием в исходном потоке</td></tr>
<tr><td>H_2S</td><td><200[g), i), k)]</td><td rowspan="3">См.[m), n)]</td></tr>
<tr><td>SO_2</td><td rowspan="2">Здоровье и безопасность <100[k), l)]
Коррозия <50[n)]</td></tr>
<tr><td>NO_2</td></tr>
</table>

Окончание таблицы В.1

<table>
<tr><th>Вещество</th><th colspan="2">Примерная концентрация, ppmv, если не указано % мол.</th></tr>
<tr><td>Амины</td><td></td><td rowspan="4">Присутствие аминов, метанола, этанола, гликолей и других водорастворимых компонентов (например, HCl, NaOH, солей) будет способствовать образованию свободной воды и снижению концентрации воды в потоке диоксида углерода, за счет образования водной фазы. Предельно допустимые концентрации будут зависеть от концентрации других примесей (см. примечание выше)</td></tr>
<tr><td>Метанол</td><td></td></tr>
<tr><td>Этанол</td><td></td></tr>
<tr><td>Гликоли</td><td></td></tr>
<tr><td>C_{2+}</td><td colspan="2"><2,5% мол.[o)]</td></tr>
<tr><td colspan="3">[a)] В соответствии с Лондонской конвенцией (февраль 2007 г.) промышленность приняла интерпретацию термина «преимущественно содержащий диоксид углерода».
[b)] При эксплуатации трубопроводов Cortez и Central Basin в США содержание воды в потоке диоксида углерода 630 ppmv, H_2S <26 ppmv, O_2 <14 ppmv, поток не содержит SO_x или NO_x (см. [115] и [89]).
[c)] В документе [115] указано рекомендованное значение 250 ppmv: «В случае остановки или запуска системы риск образования гидратов низкий, если содержание воды в потоке углерода ниже 250 ppmv. В ситуации быстрой разгерметизации даже низкое содержание воды может быть недостаточным, чтобы избежать образования гидратов». Максимально допустимая концентрация будет зависеть от рабочего диапазона давления и температуры. Ряд трубопроводов эксплуатируется в течение длительного времени при концентрации воды 630 ppmv без сообщений о гидратообразовании. См. также сноску [b)].
[d)] Меры по предотвращению образования гидратов — по ИСО 27913:2016.
[e)] Критерии, касающиеся содержания водорода, — по ИСО 27913:2016.
[f)] Наличие неконденсирующихся компонентов, в частности H_2, H_2S и N_2, а также O_2, Ar, CH_4 и CO, влияет на характеристики декомпрессии потока диоксида углерода [11], и это следует учитывать при рассмотрении методов предотвращения образования трещин [22].
[g)] Присутствие неконденсирующихся компонентов CH_4, N_2 и H_2S может повлиять на растворимость воды в потоке диоксида углерода.
[h)] Содержание O_2 должно быть таким, чтобы оно не способствовало образованию кислот, твердых частиц и протеканию коррозии, которые неблагоприятно влияют на эксплуатационную целостность трубопровода в течение расчетного срока службы, также может потребоваться гораздо более низкое содержание O_2 для того, чтобы избежать нежелательных явлений.
[i)] При эксплуатации трубопровода Weyburn содержание H_2S в потоке диоксида углерода составляет 9000 ppmv [107], нефтяное месторождение, в которое закачивается транспортируемый поток, уже содержит сероводород.
[j)] Уровень примесей, необходимый для того, чтобы вызвать крекинг CO_2-CO в условиях эксплуатации трубопровода, пока неизвестен. Однако было подтверждено, что для образования трещин необходимо присутствие воды и присутствие O_2 повышает склонность к растрескиванию.
[k)] Воздействие отдельных примесей в потоке диоксида углерода на здоровье и безопасность имеет значение только в том случае, если их концентрация такова, что совокупное токсическое воздействие примесей превышает воздействие самого диоксида углерода (примеры см. в [151] и [116]).
[l)] Присутствие H_2S в потоке диоксида углерода может способствовать коррозии при более низких значениях содержания воды [79].
[m)] STEL: предел кратковременного воздействия обычно составляет 15 мин, если не превышено средневзвешенное значение по времени.
[n)] Имеются экспериментальные данные о том, что азотная и серная кислоты могут образовываться даже при содержании NO_x и SO_x менее 50 ppmv (см. [75]).
[o)] Содержащиеся углеводороды должны иметь такую точку росы, чтобы конденсация не происходила в рабочем диапазоне температуры и давления трубопровода.</td></tr>
</table>

Библиография

[1] Dugstad A., Halseid M., Morland B. «Testing of CO_2 specifications with respect to corrosion and bulk phase reactions», GHGT 12, 2014

[2] Dugstad A., Morland B., Clausen S. «Corrosion of transport pipelines for CO_2 — Effect of water ingress», GHGT 10, 2010

[3] Klas Andersson, Fredrik Normann, Filip Johnsson, Bo Leckner. NO Emission during Oxy-Fuel Combustion of Lignite. Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 6, 1835—1845

[4] Amshoff P., Weger T., Ostertag-Henning C. (2018): Dissolution kinetics of CO_2 and CO_2-SO_2 mixtures in water and brine at geological storage conditions of 16 MPa and 333 K — International Journal of Greenhouse Gas Control, 79: 173—180

[5] Amshoff P., Fuhrmann L., Ostertag-Henning C. (2019): Mass transfer of CO_2 and SO_2 from CO_2-SO_2 mixtures into brine at 16 MPa and 333 K and sulfur speciation in the aqueous phase. — Proceedings 14th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (Journal), 9 pp.

[6] Anheden M. Andersson A. Bernstone C. Eriksson S. Yan J. Liljemark S. Wall C. (2004): CO_2 quality requirement for a system with CO_2 capture, transport and storage. — Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse GasControl Technologies, Vancouver, Canada, pp. 2559—2564

[7] Anheden M., Burchhardt U., Ecke H., Faber R., Jidinger O., Giering R., Kass H., Lysk S., Ramström E., Yan J. 2011. Overview of operational experience and resultsfrom test activities in Vattenfall's 30 MWth oxyfuel pilot plant in SchwarzePumpe. Energy Proc. 4, 941—950

[8] A. Oosterkamp, J. Ramsen. «State-of-the-Art Overview of CO_2 Pipeline Transport with relevance to offshore pipelines» Open Polytec report: POL-O-2007-138-A

[9] Apps John A., Xu Tianfu, Pruess Karsten, Yamamoto Hajime. Chemical geology, 2007, 242, 3—4, 319—346; gost.e-ecolog.ru

[10] Aspelund A. Mölnvik M.J., de Koeijer G. Ship transport of CO_2: Technical solutions and analysis of costs, energy utilization, exergy efficiency and CO_2 emissions. Chem Eng Res Des 2006; 84(9):847—855. gost.e-ecolog.ru org/10.1205/cherd.5147

[11] Aursand E., Dørum C., Hammer M., Morin A., Munkejord S.T., Nordhagen H.O. 2014: CO_2 pipeline integrity: Comparison of a coupled fluid-structure model and uncoupled two-curve methods. Energy Procedia. 2014, 51 pp. 382—391. DOI:10.1016/j.egypro.2014.07.045

[12] Azaroual M., André L., Jacquemet N., Bernstone C., von Dalwigk I. (2008) Results on modelling related to the fate of impurities in the geological storage. CO_2 Quality Workshop, Stockholm, October 22nd, 2008

[13] Brown J., Graver B., Gulbrandsen E., Dugstad A., Morland B. 2014. Update of DNV Recommended Practice RP-J202 with focus on CO_2 corrosion with impurities. Energy Procedia, Vol. 63, pp. 2432—2441, GHGT-12, www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214020803

[14] Brunsvold et al. (2016). Key findings and recommendations from IMPACTS project, International Journal of Greenhouse Gas Control 54, pp. 588—598

[15] Callide Oxyfuel Project, Spero (2014, 2018) — gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru ; gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

[16] Barrio Maria, Aspelund A., Weydahl T.E., Sandvik T.R., Wongraven L., Krogstad H., Henningsen R., Molnvik M.I., Eide S. (2005). Ship-based transport of CO_2. Greenhouse Gas Control Technologies. 1655—1660. 10.1016/B978-008044704-9/50193-2

[17] Carroll S., Carey J. W., Dzombak D., Huerta N. J., Li L., Richard T., Um W., Walsh S., Zhang L. (2016). Role of chemistry, mechanics, and transport on well integrity in CO_2 storage environments. International Journal of Greenhouse Gas Control, 49, 149—160

[18] CEMCAP, (2017): CEMCAP framework for comparative techno-economic analysis of CO_2 capture from cement plants (Deliverable D3.2)

[19] Ceroni A., Farret R. (2014). Risk profiles of main impurities in the CO_2 stream, Deliverable 5.1, CO_2Quest project

[20] Chadwick A., Arts R., Eiken O., Thibeau S., Nooner S. «Ten years' experience of monitoring CO_2 injection in the Utsira Sand at Sleipner, offshore Norway» First Break, vol. 26, no. 1, pp. 91—96, 2008

[21] Cosham A., Jones D.G., Armstrong K., Allason D., Barnett J. Analysis of two dense phase carbon dioxide full-scale fracture propagation tests. In: 10th International Pipeline Conference, IPC2014, vol. 3. Calgary, Canada, 2014; gost.e-ecolog.ru

[22] de Visser E., Hendriks C., Barrio M., Mölnvik M.J., de Koeijer G., Liljemark S., Le Gallo Y. 2008. DYNAMIS CO_2 quality recommendations. Int. J. Greenh. Gas Control. 2008 October, 2 (4) pp. 478—484

[23] Mayumi D., Dolfing J. et al. Carbon dioxide concentration dictates alternative methanogenic pathways in oil reservoirs. Nature Communication, 4, 2013

[24] DALMATIEN project-website: gost.e-ecolog.ru

[25] Dawson G.K.W., Pearce J.K., Biddle D., Golding S.D. (2015) Experimental mineral dissolution in Berea Sandstone reacted with CO_2 or SO_2-CO_2 in NaCl brine under CO_2 sequestration conditions. Chemical Geology 399, 87—97

[26] IEAGHG reports and notes (e.g., 2004, 2011, 2014, 2016), GCCSI, CSLF, WRI reports

[27] EC Guidance Document (2011), European Commission Implementation of Directive 2009/31/EC on the Geological Storage of Carbon Dioxide, Guidance Document 2, Characterisation of the Storage Complex, CO_2 stream composition, monitoring and corrective measures. ISBN-13 978-92-79-19834-2, DOI: 10.2834/98293

[28] Edwards K.L. 2008. Statement to the Senate Committee on Energy and Natural Resources oversight hearing on construction and operation of carbon dioxide pipelines. United States Department of Transportation Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration, 31 January 2008

[29] Engel F., Kather A. Improvements on the liquefaction of a pipeline CO_2 stream for ship transport. International Journal of Greenhouse Gas Control, vol. 72, pp. 214—221, 2018. gost.e-ecolog.ru

[30] EPRI, 2007, Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Design Considerations for High Availability, Volume 1: Lessons from Existing Operations. EPRI, Palo Alto, CA: 2007 1012226

[31] de Visser Erika, Hendriks Chris, Barrio Maria, Mölnvik Mona J., de Koeijer Gelein, Liljemark Stefan, Le Gallo Yann, Dynamis CO_2 quality recommendations, 2008

[32] Farret R., André L., Brosse E., Broutin P., Chopin F., Gombert P., Jallais S., Saysset S. (2012) Substances Annexes au CO_2 pour un Stockage Souterrain (SACSS) — Rapport du Groupe de Travail du Club CO_2, réf. INERIS-DRS-12-127545-07346A

[33] Farret R., Gombert P., Ceroni A. (2016). Methodology to assess the impacts of CO_2 impurities and recommendation for mitigation measures, Deliverable 5.3, CO_2 Quest project.

[34] Fraboulet I., Lestremau F., Poulleau J., Biaudet H., Chahen L. Round Robin Tests on Nitrosamines Analysis in the Effluents of a CO_2 Capture Pilot Plan. Energy Procedia, 2014, 63, 848—862

[35] Garcia et al. 2012. (2012; FeOOH + SO_2) [Sequestration of non-pure carbon dioxide streams in iron oxyhydroxide-containing saline repositories. International Journal of Greenhouse Gas Control 7:89—97]

[36] GCCSI, 2016 [Special Report: Introduction to industrial capture and storage lists operating CO_2 capture projects]

[37] Sick H., Manderson D. CarbonNet Knowledge Product: Development of a CO_2 specification for a CCS hub network, Report no. Project no: 2269886A-PWR-REP-001 Rev04, The Carbon Net Project Southbank VIC, Australia

[38] IEA, 2013, Global Action to Advance Carbon Capture and Storage. Accelerating the Transition to Clean Energy Technologies. A Focus on Industrial Applications

[39] IEAGHG, Impact of Impurities on CO_2 Capture, Transport and Storage, PH4/32, August, 2004

[40] IEAGHG, (a), «Effects of Impurities on Geological Storage of CO_2», 2011/04, June, 2011

[41] IEAGHG, (b), «Impact of CO_2 Impurity on CO_2 compression, liquefaction and transportation», 2016/01, April, 2016

[42] IEAGHG, Operational Flexibility of CO_2 Transport and Storage, 2016/04, March, 2016

[43] Interstate Oil and Gas Compact Commission and Southern States Energy Board Pipeline Transport Task Force, 2010: A policy, legal, and regulatory evaluation of the feasibility of a national pipeline infrastructure for the transport and storage of carbon dioxide. Southern States Energy Board, 2010, gost.e-ecolog.ru

[44] IPCC, 2005: 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, 442 pp.

[45] ISO 14064-1, Greenhouse gases — Part 1: Specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals

[46] ISO 14064-2, Greenhouse gases — Part 2: Specification with guidance at the project level for quantification, monitoring and reporting of greenhouse gas emission reductions or removal enhancements

[47] ISO 14064-3, Greenhouse gases — Part 3: Specification with guidance for the verification and validation of greenhouse gas statements

[48] ISO 27913:2016, Carbon dioxide capture, transportation and geological storage — Pipeline transportation systems

[49] ISO 27917:2017, Carbon dioxide capture, transportation and geological storage — Vocabulary — Cross cutting terms

[50] ISO 27919-1:2018, Carbon dioxide capture — Part 1: Performance evaluation methods for post-combustion CO_2 capture integrated with a power plant

[51] ISO 27914, Carbon Dioxide Capture, Transportation and Geological Storage — Geological Storage. ISO/TC 265 N100

[52] ISO/TR 27912, Carbon dioxide capture systems, technologies, equipment and processes for power and industry. ISO/TC 265 N090

[53] ISO/TR 27918, Lifecycle risk management for integrated CCS projects

[54] Apps J. A., Zheng L., Spycher N., Birkholzer J. T., Kharaba Y., Thordsen J., Kakouros E., Trautz R. Transient changes in shallow groundwater chemistry during the MSU ZERT CO_2 injection experiment, 2011

[55] Japan Ministry of Environment, 2011, Regulatory Framework for Carbon Dioxide Sub-seabed Storage — Safety and Potential Environmental Impact, Office of Marine Environment, et al., Editors

[56] Jordal Kristin, Voldsund Mari, Störset Sigmund, Fleiger Kristina, Ruppert Johannes, Spörl Reinhold, Hornberger Matthias, Cinti Giovanni. (2017) CEMCAP — Making CO2 Capture Retrofittable to Cement Plants. Energy Procedia 114, 6175—6180

[57] Havens K. Kinder Morgan presentation at the «Indian Center for Coal Technology Research»

[58] Kharaka Y. K., Thordsen J.J., Hovorka S.D., Nance H.S., Cole D.,R., Phelps T.J., Knauss K.G. (2009). «Potential environmental issues of CO_2-storage in deep saline aquifers: geochemical results from the Frio-I brine pilot test, Texas», USA. App. Geochemistry 24 (6), 1106—1112

[59] Kutchko Barbara G. et al. H_2S-CO_2 reaction with hydrated Class H well cement: Acid-gas injection and CO_2 Co-sequestration» International Journal of Greenhouse Gas Control 5.4 (2011): 880—888

[60] Leilac, 2016: gost.e-ecolog.ru , year chosen according to project start

[61] Lions J. et al. Impacts potentiels du stockage géologique du CO_2 sur la qualité des eaux souterraines. Final report of the CIPRES project

[62] Little M.G., Jackson R.B. (2010) Potential impacts of leakage from deep CO_2 geosequestration on overlying freshwater aquifers. Environ. Sci. Technol. 44, 9225—9232

[63] Cuccia Lorena, Dugay José, Bontemps Domitille, Louis-Louisy Myriam, Vial Jérôme. Analytical methods for the monitoring of post-combustion CO_2 capture process using amine solvents: A review, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 72, 138—151

[64] Mahgerefteh H. et al. Techno-economic and safety assessment of impact of CO_2 impurities on its transport and storage, CO2QUEST final report, gost.e-ecolog.ru (see also R.Farret, deliverable D5.3, Methodology to assess the impacts of CO_2 impurities and recommendation for mitigation measures)

[65] Mandalaparty P., Deo M., Moore J., McPherson B. (2010). Carbon Dioxide Sequestration: Effect of the Presence of Sulfur Dioxide on the Mineralogical Reactions and on the Injectivity of CO_2+SO_2 Mixtures. Reporting period: July 1, 2006 to May 31, 2009. DOE Award Number: DE-FC26-06NT42808 (Tasks 13 and 14). University of Utah

[66] Marsili D.L., Stevick G.R. 1990: Reducing the risk of ductile fracture on the Canyon Reef Carriers CO_2 pipeline. SPE20646, 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, USA, 1990

[67] May F., Knopf S., Müller C., Hoth P. (2009): CO_2 storage options in Germany. — in M. Grobe, J. C. Pashin and R. L. Dodge eds., Carbon dioxide sequestration in geological media-State of the science: AAPG Studies in Geology 59, pp. 35—45

[68] Halseid M., Dugstad A., Morland B. «Corrosion and bulk phase reactions in CO_2 transport pipelines with impurities: review of recent published studies», GHGT 12, 2014

[69] Mohitpour P., Seevam, K. K. Botros, B. Rothwell, C. Ennis. «Pipeline Transportation of Carbon Dioxide Containing Impurities», 2012

[70] Morozova D., Wandrey M., Alwai M., Zimmer M., Vieth A., Zettlitzer M., Wuerdemann H. (2010) Monitoring of the microbial community composition in saline aquifers during CO_2 storage by fluorescence in situ hybridisation. International Journal of Greenhouse Gas Control, doi:10.1016/j.ijggc.2009.11.014

[71] Munkejord S.T., Bernstone C., Clausen S., de Koeijer G., Mölnvik M.J. 2013: Combining thermodynamic and fluid flow modelling for CO_2 flow assurance. GHGT-11. Energy Procedia. 2013, 37 pp. 2904—2913

[72] Munkejord S. T., Hammer M., Løvseth S. W. CO_2 transport: Data and models — A review. Applied Energy, vol. 169, pp. 499—523, May 2016. gost.e-ecolog.ru

[73] National Energy Technology Laboratory (NETL), CO_2 Impurity Design Parameters, Quality Guidelines for Energy Systems Studies, January 2012

[74] NETL, Quality Guidelines for Energy System Studies, «CO_2 impurity design Parameters», DOE/NETL-341/011212, 2012

[75] NETL, Quality Guidelines for Energy System Studies, «CO_2 impurity design Parameters», DOE/NETL-341/011212, 2013

[76] Nordhagen H. O., Munkejord S. T., Hammer M., Gruben G., Fourmeau M., Dumoulin S. A fracture-propagation-control model for pipelines transporting CO_2-rich mixtures including a new method for material-model calibration. Engineering Structures, vol. 143, pp. 245—260, July 2017. gost.e-ecolog.ru 1016/j.engstruct.2017.04.015

[77] Norwegian Ministry of Petroleum and Energy, Feasibility study for full-scale CCS in Norway, 2016, gost.e-ecolog.ru gassnova.no/en/Documents/Feasibilitystudy_ fullscale_CCS_Norway_2016.pdf

[78] Pearce J.K., Kirste D.M., Dawson G.K.W., Farquhar S.M., Biddle D., Golding S.D., Rudolph V. (2015b) SO_2 impurity impacts on experimental and simulated CO_2 — water-reservoir rock reactions at carbon storage conditions. Chemical Geology, 399, 65—86

[79] Pearce J.K. et al. (2015; FeCO3 + SO2) [SO_2-CO_2 and pure CO_2 reactivity of ferroan carbonates at carbon storage conditions. Chemical Geology 411:112—124]

[80] PHMSA, U.S. Department of Transportation Pipeline and Hazardous Material Safety Administration, [viewed 29.08.2014], gost.e-ecolog.ru pipeline/library/data-stats

[81] Porter R. T., Fairweather M., Pourkashanian M., Woolley R. M. (2015). The range and level of impurities in CO_2 streams from different carbon capture sources. International Journal of Greenhouse Gas Control, 36, 161—174

[82] Parfomak P.W., Folger P. Carbon Dioxide (CO_2) Pipelines for Carbon Sequestration: Emerging Policy Issues, 2008, gost.e-ecolog.ru . org/18606.pdf

[83] Quattrocchi F., Bencini R. et al. (2004). The IEA Weyburn CO_2 monitoring and storage project. Final report of the European research team

[84] Rebscher and Oldenburg. (2004). Sequestration of Carbon Dioxide with Enhanced Gas Recovery Case Study Altmark, North German Basin. — Report LBNL-59033

[85] Farret R., Hulot C. Synthèse sur les substances accompagnant le CO_2 dans un stockage géologique en aquifère, 05/2012

[86] Porter R. T. J. et al. CO_2 product gas composition and range of impurities from different CO_2 sources, CO_2Quest project, 2013

[87] Regulatory thresholds, including AMSE b31.4 and Part 195 of the Department of Transportation («PHMSA») regulations (USA)

[88] G. De Soete. (1993): Nitrous Oxide from Combustion and Industry: Chemistry, Emissions and Control. — Rev. Inst. Fr. Pét., 48: 413—451

[89] Rey A., Gouedard C., Ledirac N., Cohen M., Dugay J., Vial J., Pichon V., Bertomeu L., Picq D., Bontemps D., Chopin F., Carrette P-L. Amine Degradation in CO_2 Capture-New degradation products of MEA. Pyrazine and alkyl pyrazines: analysis, mechanism of formation and toxicity. International Journal of Greenhouse Gas Control 2013, 19, 576—583

[90] Span Roland, Gernert Johannes, Jäger Andreas. (2013): Accurate thermodynamic-property models for CO_2-rich mixtures. Energy Procedia 37 (2013) 2914—2922

[91] Rütters H. et al. 2017: CLUSTER — Zwischensynthese. Report, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 141 S

[92] Rütters H. et al. (2016): Towards an optimization of the CO_2 stream composition — A whole-chain approach, International Journal of Greenhouse Gas Control 54:682-701

[93] Benson S. M., Cole D. R. «CO_2 Sequestration in Deep Sedimentary Formations», 2008

[94] Santillan E.U., Kirk M.F., Altman S.J., Bennett P.C. (2013) Mineral Influence on Microbial Survival During Carbon Sequestration, Geomicrobiology Journal, 30:7, 578—592, DOI: 10.1080/01490451.2013.767396

[95] Saraji Soheil, Piri Mohammad, Goual Lamia. The effects of SO_2 contamination, brine salinity, pressure, and temperature on dynamic contact angles and interfacial tension of supercritical CO_2/brine/quartz systems. International Journal of Greenhouse Gas Control 28 (2014): 147—155

[96] Schöneich et al. 2007 [Influence of Impurities in CO_2-rich Gas Mixtures on the Storage Capacity of Mature Natural Gas Fields. Simulations for oxyfuel-combustion without flue gas cleaning]

[97] Seevam P., Hopkins P. 2008: Transporting the next generation of CO_2 for carbon, capture and storage: The impact of impurities on supercritical CO_2 pipelines. IPC2008-64063

[98] Shah M. 2010, Near Zero Emissions Oxy-combustion Flue Gas Purification, 2010 NETL CO_2 Capture Technology Meeting, Pittsburgh, PA, September 13—17

[99] Shah Virenkumar et al. Water/acid gas interfacial tensions and their impact on acid gas geological storage. International Journal of Greenhouse Gas Control 2.4 (2008): 594—604

[100] Lövseth Sigurd Weidemann, Stang H. G. Jacob, Austegard Anders, Westman Snorre Foss, Span Roland, Wegge Robin. (2016): Measurements of CO_2-rich mixture properties: status and CCS needs. Energy Procedia 86 (2016) 469—478

[101] Stephen Talman. Subsurface geochemical fate and effects of impurities contained in a CO_2 stream injected into a deep saline aquifer: What is known. International Journal of Greenhouse Gas Control, 40, 2015, 267—291; https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.019

[102] Harkin T., Filby I., Sick H., Manderson D., Ashton R. Development of a CO_2 specification for a CCS hub network, Energy Procedia, 114, (2017) pp. 6708—6720

[103] The Carbon Net Project, «Development of a CO_2 specification for a CCS hub network» Project no: 2269886A-PWR-REP-001 Rev04

[104] Trias Rosalia, Ménez Bénédicte. (2017)-2017/10/20 — High reactivity of deep biota under anthropogenic CO_2 injection into basalt, Nature Communications, 1063 8-1- gost.e-ecolog.ru

[105] Uilhoorn F.E., 2013: Evaluating the risk of hydrate formation in CO_2 pipelines under transient operation. March 2013, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 14, May 2013, pp. 177—182

[106] VATTENFALL Europe Carbon Storage GmbH & Co, KG, 2011: CO_2 TRANSPORT PIPELINE FEED Study. JOB NO.: P10111, Rev.1

[107] Vieth A., Scherf A.-K., Morozova D., Wandrey M., Mangelsdorf K., Würdemann H. Geophysical Research Abstracts, 11, EGU2009-6855-2, 2009EGU General Assembly 2009

[108] Waldmann S. et al. (2014) Geochemische Reaktionen vonCO_2-Gasgemischen mit Speichergesteinen und Deckschichten — Final Report of Project COORAL. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 292 p., available at gost.e-ecolog.ru

[109] Wang A. (2015) Effects of Impurities on CO_2 Geological Storage. Thesis — Faculty of Graduate and Postdoctoral Studies in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Applied Science

[110] West J.M., McKinley I.G, Palumbo-Roe B., Rochelle C.A. (2011) Potential impact of CO_2 storage on subsurface microbial ecosystems and implications for groundwater quality. Energy Procedia 4, 3163—3170

[111] White V., Wright A., Tappe S., Yan J. 2013b. The air products Vattenfall oxyfuelCO_2compression and purification pilot plant at Schwarze Pumpe. Energy Proc.37, 1490—1499

[112] Wragg J., West J.M., Bateman K. (2013) Potential impact of CO_2 on subsurface microbial ecosystems and implications for the performance of storage reservoirs. Energy Procedia 37, 800—805

[113] Yan J., Anheden M., Bernstone C. (2009). Impacts of non-condensable components on CO_2 compression/ purification, pipeline transport and geological storage. Proceedings of the 1st IEA Oxyfuel Combustion Conference. Cottbus, September 8—11, 2009

[114] ZEP, 2015, CCS for industry, Lowest-cost route for decarbonising Europe

[115] Zettlitzer M., Moeller F., Morozova D., Lokay P., Würdemann H., the CO_2 SINK Group (2010) — Re-establishment of the proper injectivity of the CO_2-injection well Ktzi 201 in Ketzin, Germany. International Journal of Greenhouse Gas Control 4, 952—959

[116] Zuddas P. 2009. Evaluation des conséquences pour l'environnement du stockage géologique du CO_2: état de l'art, Rapport UCBL, septembre 2009, 25 p.

[117] ISO 6974-5, Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography

[118] ISO 19739:2004, Natural gas — Determination of sulfur compounds gas chromatography

[119] ISO 27920, Carbon dioxide capture, transportation and geological storage (CCS) — Quantification and Verification

[120] ISO 10715:1997, Natural gas — Sampling guidelines

[121] ISO 10723:2012, Natural gas — Performance evaluation for analytical systems

[122] ASTM D1945, Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography

[123] International Society of Beverage Technologists (ISBT) Carbon Dioxide Guidelines MBAA TQ vol. 39, no. 1, 2002, pp. 32—35

[124] NACE MR0175/ISO 15156-1:2001, Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H_2S-containing environments in oil and gas production — Part 1: General principles for select ion of cracking-resistant materials

УДК 504.3.054:006.354 ОКС 13.040

Ключевые слова: улавливание, транспортирование и хранение углекислого газа, состав потока CO_2 после блоков улавливания

Редактор *В.Н. Шмельков*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *М.В. Малеевой*

Сдано в набор 16.02.2023. Подписано в печать 28.02.2023. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 5,12. Уч.-изд. л. 4,61.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru