

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Навчально-науковий інститут атомної та теплової енергетики

Кафедра теплової та альтернативної енергетики

«На правах рукопису»

УДК 620.9:66.074

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

Віталій ПЕШКО

(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

“ ” _____ 2026 р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-науковою програмою
«Теплоенергетика та теплоенергетичні установки електростанцій»
зі спеціальності 144«Теплоенергетика»**

на тему: «Дослідження ефективності мембранних систем уловлювання діоксиду вуглецю
з димових газів»

Виконав студент II курсу, групи ТУ-41мн

Данило ГЛАДКОВ

(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Науковий керівник доцент, кандидат техн. наук, доцент

(Посада, науковий ступінь, вчене звання)

Андрій СОЛОМАХА

(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант

(назва розділу)

(Посада, науковий ступінь, вчене звання)

(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Рецензент

(Посада, науковий ступінь, вчене звання, власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент

(підпис)

Науковий керівник

(підпис)

Київ – 2026

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Навчально-науковий інститут атомної та теплової енергетики

Кафедра теплової та альтернативної енергетики

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 144 «Теплоенергетика»

Освітньо-наукова програма

«Теплоенергетика та теплоенергетичні установки електростанцій»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Віталій ПЕШКО

(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

“ ” _____ 2026 р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Данилу Гладкову

(Ім'я, прізвище)

1. Тема дисертації «Дослідження ефективності мембранних систем уловлювання діоксиду вуглецю з димових газів»,

науковий керівник дисертації Андрій Соломаха, кандидат техн. наук, доцент,
(Ім'я, прізвище, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «30» березня 2026 р. № 1326-с

2. Термін подання студентом дисертації 15.05.25 р.

3. Об'єкт дослідження Процес мембранного уловлювання діоксиду вуглецю з димових газів

4. Предмет дослідження Енергетичні та техніко-економічні показники систем мембранного уловлювання діоксиду вуглецю, вплив характеристик матеріалу селективного шару, складу димових газів і режимів організації потоків на ефективність розділення, технічні рішення щодо підвищення вилучення та чистоти діоксиду вуглецю.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

1) Виконати порівняльний аналіз мембранних систем уловлення діоксиду вуглецю з димових газів з іншими технологіями;

2) Дослідити вплив газороздільних характеристик з різним матеріалом селективного шару на площу поверхні мембранного ступеня, енергоспоживання електричного обладнання та чистоту вловленого продукту;

3) Проаналізувати вплив водяної пари на ефективність вилучення діоксиду вуглецю з димових газів;

4) Порівняти режими руху потоків димового газу в мембранному ступені ;

5) Розрахувати двоступеневу каскадну мембранну систему уловлювання діоксиду вуглецю та визначити її техніко-економічні показники;

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу

1) Принципові схеми мембранних систем уловлення діоксиду вуглецю з димових газів;

2) Графіки площі, енергоспоживання, чистоти та собівартості уловлювання від вилучення діоксиду вуглецю;

3) Таблиці газороздільних характеристик матеріалів селективного шару мембран;

7. Орієнтовний перелік публікацій Статті в науково-технічних журналах – 1.

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Ім'я, ПРІЗВИЩЕ та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання 15.03.25 р.

Календарний план

Ч. ч	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз технологій уловлювання діоксиду вуглецю після спалювання палива	30.03.26 р.	
2	Розрахунок складу продуктів згоряння та їх охолодження	10.04.26 р.	
3	Порівняння мембранних матеріалів за площею, енергоспоживанням електричного обладнання та чистотою вловленого продукту	15.04.26 р.	
4	Дослідження впливу водяної пари на вилучення діоксиду вуглецю	20.04.26 р.	
5	Розрахунок одноступеневої мембранної системи з прямооточним, перехресним та протиточним режимом руху потоків димових Газів	29.04.26 р.	
6	Розрахунок двоступеневої системи та визначення її техніко-економічних показників	05.05.26 р.	
7	Оформлення та подання дисертації	15.05.26 р.	

Студент

_____ (підпис)

Науковий керівник

_____ (підпис)

Данило ГЛАДКОВ
(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

Андрій СОЛОМАХА
(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника магістерської дисертації

АНОТАЦІЯ

Магістерська дисертація на здобуття ступеня магістра за освітньо-науковою програмою підготовки на тему: «Дослідження ефективності мембранних систем уловлювання діоксиду вуглецю з димових газів» на 101 с., 37 рис., 5 табл., 47 бібліографічних найменувань.

Об'єкт дослідження – процес мембранного уловлювання діоксиду вуглецю з димових газів.

Мета роботи – підвищення енергетичної та техніко-економічної ефективності процесу мембранного уловлювання діоксиду вуглецю з димових газів ТЕС на біопаливі шляхом оптимізації параметрів процесу.

Проведено порівняльний аналіз мембранних систем уловлювання діоксиду вуглецю з іншими технологіями. Досліджено позитивний вплив високого вмісту водяної пари в димових газах та ефективність протитечійного режиму руху газових потоків порівняно з перехресним та прямоточним. Проведено порівняння характеристик полімерних мембран та обґрунтовано вибір матеріалу Polaris Gen-2 як найбільш оптимального.

Розроблено двоступеневу мембранну систему уловлювання діоксиду вуглецю з використанням рідинно-кільцевих вакуумних насосів та проміжному відведенні конденсату.

Проведено оптимізаційні та техніко-економічні розрахунки режимів роботи розробленої двоступеневої системи. Визначено техніко-економічний оптимум експлуатації, за якого досягається цільова чистота CO₂ 90 % при прийнятній питомій собівартості уловлювання 63–66 \$/т CO₂.

Ключові слова: діоксид вуглецю, вилучення, мембрана, димовий газ, ефективність, чистота, енергоспоживання.

SUMMARY

Master's thesis for the Master's degree under the educational-scientific training program on the topic: "Investigation of the efficiency of membrane systems for carbon dioxide capture from flue gases", 101 pages, 37 figures, 5 tables, and 47 bibliographic references.

Object of research is the process of membrane carbon dioxide capture from flue gases.

The purpose of the work is to increase the energetic and technical-economic efficiency of the membrane carbon dioxide capture process from the flue gases of a biomass-fired thermal power plant through the optimization of process parameters.

A comparative analysis of membrane carbon dioxide capture systems with other technologies was conducted. The positive impact of water vapor content in flue gases and the efficiency of the counter-current gas flow arrangement compared to cross-flow and co-current flow were investigated. The characteristics of polymeric membranes were compared, and the selection of the Polaris Gen-2 material as the most optimal was justified.

A two-stage membrane carbon dioxide capture system utilizing liquid-ring vacuum pumps and intermediate condensate removal was developed and calculated.

Optimization and technical-economic calculations of the operating modes of the developed two-stage system were conducted. The technical-economic operational optimum was determined, at which the target CO₂ purity of 90% is achieved at an acceptable specific capture cost of 63–66 \$/t CO₂.

Keywords: carbon dioxide, capture, membrane, flue gas, efficiency, purity, energy consumption.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ.....	8
ВСТУП.....	11
1 ТЕХНОЛОГІЇ УЛОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З ДИМОВИХ ГАЗІВ.....	14
1.1. Класифікація методів уловлення діоксиду вуглецю з димових газів.....	15
1.2 Аналіз патентів.....	20
1.3 Утилізації та зберігання діоксиду вуглецю.....	27
1.4 Висновки до розділу 1.....	32
2 ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ТА ПАРАМЕТРІВ ДИМОВИХ ГАЗІВ.....	33
2.1 Опис джерела димових газів.....	33
2.2 Розрахунок складу продуктів згоряння.....	35
2.3 Розрахунок охолодження димових газів.....	41
2.4 Висновки до розділу 2.....	47
3 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ МЕМБРАННОЇ СИСТЕМИ.....	48
3.1 Методика розрахунку мембранного ступеня.....	48
3.2 Методика розрахунку вакуумного насоса.....	53
3.3 Методика техніко-економічного розрахунку.....	55
3.4 Висновки до розділу 3.....	58
4 ФАКТОРИ ВПЛИВУ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ УЛОВЛЮВАННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ.....	59
4.1 Мінімальний ступінь стиснення.....	59
4.2 Вплив газороздільних характеристик на ефективність уловлювання діоксиду вуглецю.....	61
4.3 Вплив водяної пари на ефективність уловлювання діоксиду вуглецю.....	67
Висновки до розділу 4.....	70

5 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК МЕМБРАННОЇ СИСТЕМ

5.1 Типи та конструкція мембранних модулів.....	72
5.2 Розрахунок режимів руху потоків.....	75
5.3 Опис принципової двоступеневої мембранної системи.....	84
5.4 Розрахунок двоступеневої мембранної системи.....	85
5.5 Висновки до розділу 5.....	90
ВИСНОВКИ.....	91
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	93
ДОДАТОК А Список наукових праць.....	100
ДОДАТОК Б Перевірка магістерської дисертації на академічну добročесність.....	101

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

Умовні позначення

V – об'єм;

β - коефіцієнт надлишку повітря;

q – питома теплота;

λ – питома теплота пароутворення;

B – витрата палива;

J – молярна витрата

L – масова витрата;

h – питома ентальпія;

d – вологовміст;

c – питома теплоємність;

W – вологовміст;

t – температура;

y – мольна частка;

p – тиск;

Q – проникність мембрани;

α – селективність мембрани;

A – площа;

θ – ступінь відбору;

η – коефіцієнт корисної дії;

Z – коефіцієнт стисливості газової суміші;

T – термодинамічна температура;

k – показник адіабати;

R – універсальна газова стала;

N – потужність;

k – коефіцієнт;

COE – вартість електроенергії;

n – термін експлуатації;

CRF – фактор відшкодування капіталу;

TCR – капітальні витрати;

$OPEX$ – операційні витрати;

ϑ – норма щорічної заміни;

$LCOC$ – собівартість уловлювання;

Нижні позначення

Π – повітря;

wet – вологий;

dry – сухий;

$cond$ – конденсація;

w – вода

var – водяна пара

sat – насичення;

in – вхід;

out – вихід

V – вища;

N – нижча;

K – котел;

r – ретентат;

p – пермеат;

vp – вакуумний насос;

m – мембрана;

rm – заміна мембрани;

ind – непрямі

$maint$ - обслуговування

Верхні позначення

F – живлення;

P – пермеат;

R – ретентат;

r – робоча маса;

daf – горюча маса.

Скорочення

ТЕС – теплоелектростанція;

PDMS – полідиметилсилоксан;

PE-PA – полієфір-поліамідний кополімер;

PEO – кополімер поліетиленоксиду.

ВСТУП

Глобальне потепління, спричинене накопиченням парникових газів в атмосфері, стало значною загрозою для здоров'я людей, стану екосистем та енергетичної безпеки. Ключовий внесок у цю проблему робить двоокис вуглецю, що утворюється від спалювання викопного палива та промисловості й становить 65% усіх, спричинених людиною, викидів. Оскільки майже 40% цього газу генерують саме вугільні електростанції, виникає гостра потреба у технологіях вловлювання, утилізації та зберігання вуглецю для мінімізації викидів та стабілізації клімату [1, 2].

Незважаючи на цю гостру глобальну потребу, станом на 2024-2025 роки, технології вловлювання, утилізації та зберігання вуглецю в Україні перебувають на дуже ранньому, переважно концептуальному та дослідницькому етапі. Великі комерційні проєкти по вловлюванню вуглекислого газу з димових газів, аналогічні тим, що існують в інших країнах, наразі відсутні. Ключовий інтерес проявляють великі державні енергетичні компанії. НАК «Нафтогаз України» в рамках своєї стратегії декарбонізації «Нова Енергія» досліджує можливості уловлення, утилізації та зберігання вуглецю, насамперед потенціал зберігання у виснажених нафтогазових родовищах [3]. Ця зацікавленість була підкріплена меморандумами про співпрацю, наприклад, з компанією «Baker Hughes», у липні 2025, для вивчення можливостей, що включають і технології вловлювання вуглецю [4]. Компанія «Укргазвидобування» також бере участь у міжнародних дослідницьких проєктах, наприклад «Horizon Europe» для оцінки потенціалу геологічного зберігання вуглекислого газу [5]. Крім того, український стартап «Carbominer» отримав від Європейського Союзу гранти, зокрема в рамках програми «EIC Accelerator» спрямовані на масштабування їхніх модульних установок та здешевлення процесу, щоб забезпечувати цим вловленим теплиці для підвищення врожайності [6].

Водночас цей інтерес до технологій декарбонізації не є випадковим, а безпосередньо обумовлений глобальними кліматичними зобов'язаннями

України, щодо Паризької угоди [7]. Прийнята у 2015 році, ця юридично зобов'язуюча міжнародна угода ставить за головну мету утримання зростання середньої глобальної температури на рівні "значно нижче 2 °С" порівняно з до індустріальними показниками, докладаючи зусиль для обмеження цього зростання до 1,5 °С. Для досягнення цієї мети кожна країна учасниця, включно з Україною, яка ратифікувала угоду в 2016 році, зобов'язана формувати, звітувати та регулярно посилювати власні плани дій – так звані Національно визначені внески.

Конкретно для України її оновлений національно визначений внесок, схвалений у 2021 році, встановлює амбітну ціль – скоротити викиди парникових газів на 65% до 2030 року порівняно з рівнем 1990 року [8]. Виконання такого масштабного завдання вимагає комплексного підходу та залучення абсолютно всіх доступних інструментів, виходячи далеко за рамки лише розвитку відновлюваної енергетики чи енергоефективності. Саме в цьому контексті дослідження потенціалу технологій уловлення, зберігання і утилізації вуглецю, про які йшлося вище, розглядається як один зі стратегічних елементів майбутньої національної моделі декарбонізації, що має доповнювати інші зелені ініціативи для досягнення амбітних цілей Паризької угоди.

В умовах посилення глобального кліматичного регулювання, зокрема запровадження Європейським Союзом механізму «Carbon Border Adjustment Mechanism», декарбонізація стає прямою умовою доступу на ключові ринки. Впровадження технологій уловлення вуглекислого газу дозволить захистити та зберегти конкурентоспроможність базових галузей українського експорту – насамперед металургії, хімічної промисловості та енергетики. Більше того, це дає стратегічну можливість модернізувати існуючу енергетичну інфраструктуру, забезпечуючи стабільність енергосистеми під час тривалого переходу на відновлювані джерела, що є критично важливим для енергетичної стійкості держави.

Отже, досягнення Україною цих амбітних цілей, закріплених у Паризькій угоді [7] та національно визначеному внеску [8], вимагає негайного переходу від стратегічних декларацій, як-от ініціативи «Нафтогазу» [3, 4], до пошуку та аналізу конкретних інженерних рішень. Оскільки в країні відсутні масштабні комерційні проєкти увловлення, зберігання та утилізації вуглецю, першочерговою задачею є систематична оцінка наявних світових технологій вловлювання вуглекислого газу.

Тому перший розділ даної роботи присвячено саме такому порівняльному аналізу. В ньому детально розглядаються чотири ключові методи: хімічна абсорбція, фізична та хімічна адсорбція, кріогенне розділення та мембранне розділення. Такий огляд дозволить об'єктивно оцінити їхні фундаментальні принципи, переваги, недоліки та енергетичні витрати. Це, у свою чергу, дасть змогу чітко визначити місце та потенціал саме мембранних технологій як одного з найбільш перспективних та енергоефективних напрямків для подальшого, більш глибокого дослідження в рамках цієї роботи.

1 ТЕХНОЛОГІЇ УЛОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З ДИМОВИХ ГАЗІВ

1.1 Класифікація методів уловлення діоксиду вуглецю з димових газів

Процеси вловлювання вуглецю поділяють на чотири основні групи: вловлювання після згоряння, вловлювання до згоряння, вловлювання під час кисневого спалювання та пряме уловлення з атмосфери. Вибір конкретного процесу залежить від складу газового потоку та місця викиду; в одних випадках вуглекислий газ потрібно вловлювати на початку технологічної операції, тоді як в інших – наприкінці, на етапі вихлопу.

На основі проаналізованої літератури [9-10] було узагальнено ці підходи, результати наведено в Таблиці 1.1. Згідно з нею, технологія вловлювання після згоряння є найбільш зрілою та широко впровадженою, активно застосовується у різних промислових галузях і вважається надійною для безпосереднього використання. Саме тому подальший розгляд у цьому дослідженні зосереджено на методах уловлення діоксиду вуглецю після згоряння.

Вловлювання після згоряння – це підхід, який полягає у вилученні вуглекислого газу CO_2 безпосередньо з димових газів, тобто, продуктів спалювання викопного палива чи біомаси. Склад таких газів є типовим: вони переважно складаються з азоту N_2 73-77%, містять цільовий газ CO_2 зазвичай 3-20%, водяну пару H_2O 5-7%, залишковий кисень O_2 3-4% та шкідливі домішки, такі як оксиди сірки SO_x та азоту NO_x . Крім того, ці гази характеризуються низьким парціальним тиском CO_2 0,03-0,2 бар та високими температурами 120-180 °C [10].

Таким чином, ключовим технологічним викликом для вловлювання після згоряння є необхідність вибірково вилучати CO_2 з величезного об'єму інертного азоту при відносно низькій концентрації самого CO_2 .

Таблиця 1.1 Загальна класифікація методів та порівняння методів уловлення діоксиду вуглецю

Вид уловлення	Стадія дослідження	Комерційна стадія	Рівень технологічної готовності	Ключові аспекти
Після згоряння	Зріла	Широко впроваджена	Високий	Вилучення з продуктів згоряння які переважно складаються з азоту та діоксиду вуглецю
До згоряння	Передова	Обмежене впровадження на установках комбінованого циклу газифікації	Середній	Паливо попередньо перетворюють на суміш водню та діоксиду вуглецю
Кисневе спалювання	Нова	Демонстраційні проекти	Середній	Паливо спалюють у чистому кисні, продукти згоряння складаються переважно з вуглекислого газу та водяної пари
Пряме з атмосфери	Рання	Дуже обмежене	Низький	Вилучення напряду з атмосфери, великими вентиляційними установками через фільтри або хімічні розчини

Суть процесу полягає в тому, що димовий газ не викидається одразу в атмосферу. Натомість, він подається на спеціально розроблену систему, яка вилучає переважну частину CO₂. Відокремлений вуглекислий газ далі спрямовується до резервуару для зберігання, і лише після цього очищений димовий газ випускається в атмосферу.

Варто зазначити, що вловлювання вуглецю на деяких промислових об'єктах, наприклад, на заводах з виробництва цементу та нержавіючої сталі,

також класифікується як після спалювання. Проте, димові гази цих галузей, як правило, мають значно вищу концентрацію CO_2 порівняно з типовими викидами електростанцій.

Технологія уловлення після спалювання докорінно відрізняється від кисневого спалювання, яке вирішує проблему домінування азоту з самого початку. В цьому відносно новому методі паливо спалюють не в повітрі, а в майже чистому кисні O_2 95–99%. Оскільки азот не потрапляє в камеру згоряння, то на виході утворюється висококонцентрований потік, що складається практично лише з CO_2 та водяної пари H_2O . Цю суміш розділити дуже легко — достатньо її охолодити, щоб сконденсувати воду, і отримати CO_2 з чистотою 99%. Однак, горіння в чистому кисні створює надзвичайно високу температуру полум'я. Для її контролю частину вже утвореного димового газу багатого на CO_2 та H_2O повертають назад у камеру згоряння, де він поглинає надлишкове тепло. Іншим ключовим викликом є саме виробництво кисню, для якого зазвичай застосовують енергозатратне кріогенне розділення повітря або, рідше, мембранні технології.

До основних технологій вловлювання діоксиду після згоряння належать хімічна абсорбція (з рідкими розчинниками), адсорбція (з твердими адсорбентами), кріогенне розділення та мембранне розділення [12]. Вибір оптимальної технології є комплексним завданням, що залежить від конкретних умов викидів. Головними критеріями є стан димового газу – його склад, швидкість потоку, температура та вміст CO_2 , а також бажані характеристики кінцевого продукту, такі як чистота і тиск для транспортування, та екологічні стандарти щодо викидів сірководню, оксиду сірки та оксиду азоту [13].

Абсорбція на сьогодні є беззаперечним комерційним лідером та золотим стандартом галузі, особливо технологія з використанням водних розчинів амінів наприклад, моноетаноламіну. Цей метод демонструє високу ефективність (>90%) і є зрілою технологією. Проте його головним недоліком є колосальні енергетичні витрати, відомі як «енергетичний штраф». Ці витрати, що можуть сягати 20–30% від вихідної потужності електростанції, переважно

пов'язані з необхідністю нагрівання розчинника до високих температур для його регенерації з метою вивільнення CO_2 , а також з проблемами корозії обладнання та деградації самого розчинника [16, 17].

Адсорбція є альтернативою, що пропонує використання твердих пористих матеріалів, наприклад, цеолітів, метало-органічних каркасів (MOFs) або активованого вугілля, замість рідких розчинників. Теоретично, тверді сорбенти мають нижчу теплоємність, що обіцяє зниження енерговитрат на регенерацію. Однак цей метод стикається з серйозними інженерними викликами, зокрема зі складністю організації ефективного теплообміну у великих об'ємах твердого матеріалу та проблемою механічного стирання (деградації) сорбенту під час циклічної роботи [15].

Кріогенне розділення є високоефективною технологією, що дозволяє отримувати CO_2 одразу в рідкій фазі з високою чистотою та готового до транспортування. Вона працює шляхом охолодження димових газів до наднизьких температур, при яких CO_2 конденсується. Проте цей метод є надзвичайно енергоємним і, як правило, економічно виправданий лише для обробки потоків, де концентрація CO_2 вже є дуже високою (наприклад, $>90\%$), що рідко трапляється у типових димових газах електростанцій [12].

Мембранне розділення розглядається як одна з найбільш перспективних технологій. Воно базується на використанні спеціальних полімерних або неорганічних мембран, які селективно пропускають CO_2 під дією різниці парціальних тисків. Втім, головною перешкодою для їх впровадження залишається низька рушійна сила — низький парціальний тиск CO_2 у димових газах та фундаментальна залежність між проникністю та селективністю матеріалів [13, 14].

Узагальнений аналіз технологій наведено в таблиці 1.2. Кожен із цих чотирьох підходів має унікальний набір переваг, що робить його привабливим для певних умов, та суттєвих недоліків, що обмежують його універсальне застосування. Для чіткого розуміння поточного стану технологій уловлювання CO_2 необхідно провести їх пряме порівняння.

Таблиця 1.2 Порівняльний аналіз основних технологій уловлення діоксиду вуглецю з димових газів.

Технологія	Механізм	Переваги	Недоліки
Абсорбція	Фізичне або хімічне поглинання CO ₂ розчинником. Регенерація розчинника відбувається шляхом підвищення температури або зниження тиску.	Високий ступінь вилучення CO ₂ (>90%); Очищення водними розчинами амінів наразі є еталонною технологією.	Значні енергетичні штрафи (20–30% потужності станції), де ~50% витрат припадає на регенерацію розчинника; Висока корозійна активність; Проблема утилізації відпрацьованого розчинника.
Адсорбція	Фізична або хімічна сорбція CO ₂ сорбентом; регенерація шляхом нагрівання або зниження тиску. Застосовується для газових потоків з високою концентрацією CO ₂ (>90%).	Знижені енерговитрати на регенерацію (порівняно з абсорбцією) завдяки нижчій теплоємності твердих сорбентів.	Складнощі з організацією ефективного теплообміну. Проблеми механічної стабільності та деградації сорбенту.
Кріогенне розділення	Розділення компонентів газової суміші шляхом їх зрідження при наднизьких температурах.	Отримання CO ₂ у рідкій фазі, готового до транспортування; Відсутність небезпечних хімічних реагентів та пов'язаних з ними екологічних проблем.	Дуже висока енергоємність процесу.
Мембранне розділення	Селективний масо перенос CO ₂ через мембрану, рушійною силою якого є градієнт (різниця) парціальних тисків.	Простота конструкції та експлуатації. Компактність установки. Мінімальна потреба в інтеграції та модифікації паросилового циклу електростанції.	Відносно низький парціальний тиск CO ₂ у димових газах, що є рушійною силою. Необхідність у дешевих та довговічних мембранах. Потреба у покращенні проникності та селективності; Необхідність покращення термічної, фізичної та хімічної стабільності мембран.

Слід зазначити, що пряме порівняння цих технологій є складним завданням. Наприклад, хімічну абсорбцію та мембранне розділення неможливо правильно порівняти за енергоспоживанням через використання різних джерел енергії.

Абсорбція переважно потребує значної кількості теплової енергії для регенерації розчинника, тоді як мембранні системи здебільшого споживають електричну енергію для роботи компресорів. Подібним чином, узагальнене порівняння вартості є ускладненим, оскільки кожна технологія має оцінюватися індивідуально. На кінцеву цифру впливає не лише ефективність при конкретних умовах, від складу та швидкості потоку димових газів до цільових розмірів уловлювання CO₂, але й абсолютно різна структура капітальних та операційних витрат для кожного методу.

Тим не менш, порівняльні техніко-економічні оцінки все ж проводилися. У дослідженні «Economic Comparison of Three Gas Separation Technologies for CO₂ Capture from Power Plant Flue Gas» [14] було оцінено вартість уловлювання для вугільних електростанцій: хімічна абсорбція становила \$30–60/тонну CO₂, мембранне розділення \$50–78/тонну CO₂ та адсорбція \$40–63/тонну CO₂. Пізніший аналіз в роботі «Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants» [12] зазначено, що хімічна абсорбція все ще залишається дорогою, а мембрани демонструють переваги лише за низького відсотка уловлювання CO₂ <90%. Дослідження «Post-combustion CO₂ Capture: A Comparative Techno-Economic Assessment of Three Technologies Using a Solvent, an Adsorbent, and a Membrane» [15] показало, що хоча адсорбція та мембрани можуть бути конкурентоспроможними в малих масштабах (<100 тонн/добу) та при низьких коефіцієнтах вилучення (<70%), хімічна абсорбція залишається найбільш економічно ефективним варіантом для більшості промислових установок.

Загалом, у 2022 році вартість проектів з уловлювання вуглецю у світі оцінювалася в \$60–110/тонну. Очікується, що завдяки оптимізації та розвитку технологій ця вартість до 2030 року знизиться до \$30–50/тонну [16].

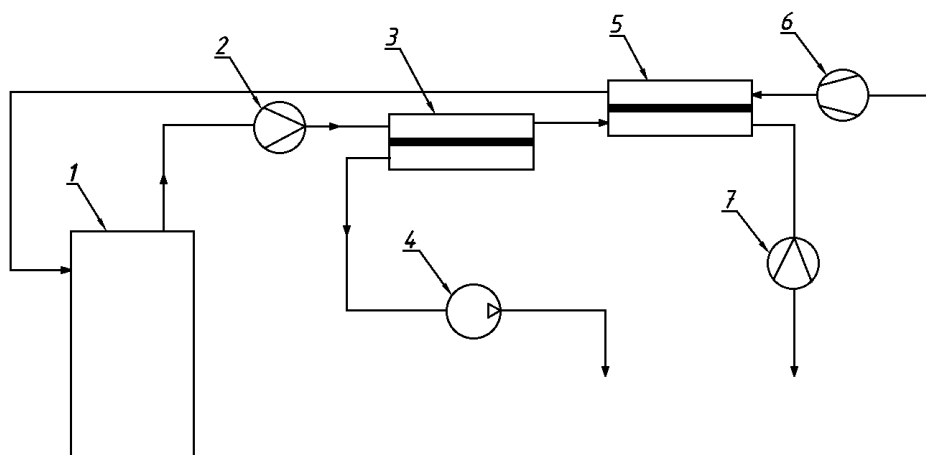
1.2 Аналіз патентів

Переважає більшість процесів горіння супроводжується утворенням значних обсягів димових газів, забруднених діоксидом вуглецю, що є одним із ключових чинників глобального потепління та завдає суттєвої шкоди довкіллю. Очищення таких газових потоків є складним інженерним завданням, оскільки існуючі способи часто є компромісом між технічною ефективністю та економічною доцільністю [17].

Складність обробки димових газів безпосередньо пов'язана з їхнім багатокомпонентним складом. Окрім діоксиду вуглецю та азоту, у потоці в малих кількостях можуть бути присутні оксиди сірки, оксиди азоту та недопалені вуглеводні. Крім газоподібних компонентів, димовий газ містить тверді частки у вигляді летючої золи та сажі. У сучасній промисловій практиці тверді частки, а також найбільш агресивні компоненти SO_x та NO_x , переважно видаляються на попередніх стадіях газоочищення перед спрямуванням потоку в димову трубу [17]. З огляду на це, у більшості сучасних наукових роботах щодо вилучення CO_2 мембранними системами передбачається, що димовий газ уже пройшов стадію базової попередньої підготовки.

Патент [17] описує двостадійні методи мембранного розділення для вловлювання CO_2 із потоку димових газів. Ці методи можуть передбачати використання двох селективно проникних мембранних ступенів, які можуть бути однаковими або різними. Селективно проникний мембранний ступінь може мати проникність діоксиду вуглецю $(100-1000) \cdot 10^{-6}$ моль/(с·м²·кПа) а також азоту від $10 \cdot 10^{-6}$ до $100 \cdot 10^{-6}$ моль/(с·м²·кПа) при температурі 60 °С.

Як показано на рисунку 1.1, газовий потік, що виходить із котла 1, стискається компресором 2 до оптимального тиску від 1,5 до 4 бар. Стиснений газовий потік надходить на перший мембранний ступінь 3.



1 – Котел; 2 – Компресор ; 3, 5 – Мембрана; 4 – Вакуумний насос;
6 – Нагнітач; 7 – Турбодетандер

Рисунок 1.1 – Принципова схема мембранного уловлювання діоксиду вуглецю із повітряною продувкою

Цей ступінь відповідно розділяє газовий потік на збіднений та збагачений діоксидом вуглецем потік. Збіднений потік може містити від 1% до 10% або менше CO_2 в об'ємі залишку. Збагачений потік може містити від 95% до 99% діоксиду вуглецю.

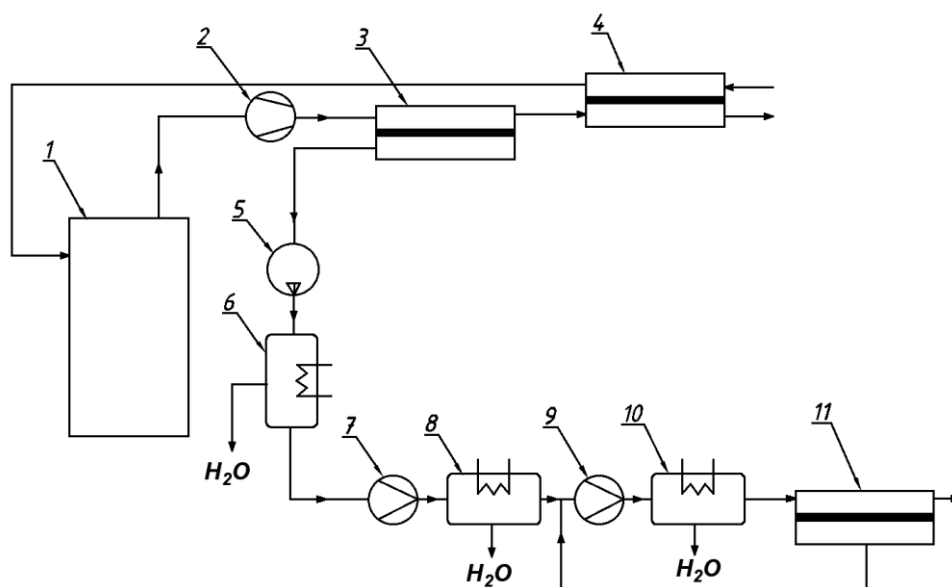
Додатковий тиск створюється з іншої сторони мембранного ступеня 3 вакуумним насосом 4 для забезпечення додаткової рушійної сили. Вакуум може мати тиск, наприклад від 0,5 до 0,2 бар або менше. Відношення тиску живлення до тиску в вакуумі може становити від 5 до 40. Висока селективність першої мембрани 3 може дозволити застосування великого відношення тисків для отримання високого ступеня вилучення CO_2 , а також високої чистоти CO_2 лише за один крок. Збагачений на діоксид вуглецю потік може бути стиснений для транспортування або зберігання.

Газова суміш, що не пройшла крізь першу мембрану 3 надходить на другий ступінь мембрани 5. Друга селективно проникна мембрана може використовувати селективний шар з відносно високою проникністю діоксиду вуглецю, але відносно низькою селективністю до азоту для зменшення площі мембрани. З іншої сторони за допомогою нагнітача 6 подається атмосферне

повітря. Все повітря або його частина, що пройшла ступінь 5, відбирає залишок CO_2 та подається камеру згоряння котла 1, що дозволяє зменшити викиди в атмосферу. Потік що не пройшов через другий ступінь 5 проходить через турбодетандер 7 для відновлення частини енергії на стиснення.

Після розширення в турбодетандері та генерування корисної механічної роботи, яка частково компенсує витрати на компресор, остаточно очищений від діоксиду вуглецю газовий потік безпечно скидається в навколишнє середовище. Водночас, рециркуляція продувного повітря (зі вловленим на другому ступені CO_2) назад у котел є ключовою перевагою цієї схеми, оскільки вона дозволяє штучно підвищити концентрацію вуглекислого газу у вихідних димових газах, що суттєво збільшує рушійну силу та загальну ефективність розділення на першому мембранному ступеня

Патент [18] описує, як показано на рисунку 1.2, схему мембранного уловлювання діоксиду вуглецю із каскадним стисненням збагаченого потоку та проміжною конденсацією. Процес розпочинається з котла 1, до якого подається паливо та повітряна суміш. Утворений потік димових газів димососом 2 подається на перший ступінь мембранного розділення 3. Збіднений на діоксид вуглецю потік після мембрани направляється на другий ступінь мембранного розділення 4 з повітряною продувкою. Очищений від діоксиду вуглецю димовий газ скидається в атмосферу. Паралельно з цим, збагачений на CO_2 потік забирається вакуумним насосом 5. Далі він проходить через охолоджувач 6, де частина води конденсується та видаляється. Залишковий газовий потік стискається в каскаді компресорів 7 та 9 та з проміжною конденсацією та охолодженням в 8,10 для остаточного видалення вологи. Залишковий потік після другого ступеня повертається між компресорами 7 та 9 для рециркуляції вже уловленої частини CO_2 з другого ступеня 11.



1 – Котел; 2 – Димосос ; 3, 4, 11 – Мембрана; 5 – Вакуумний насос;
6,8,10 – Конденсатор; 7,9 – Компресор;

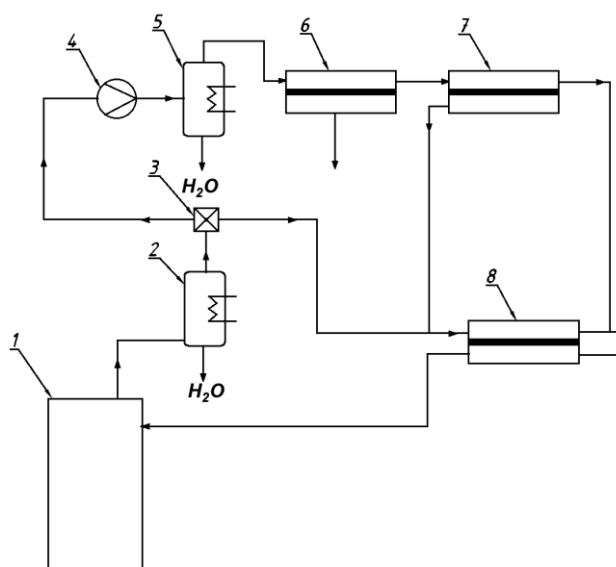
Рисунок 1.2 – Принципова схема мембранного уловлювання діоксиду вуглецю із каскадним стисненням збагаченого потоку та проміжною конденсацією

У патенті [19] описано схему мембранного уловлювання діоксиду вуглецю із розділенням потоку димових газів, яку можна побачити на рисунку 1.3.

Процес розпочинається з того, що паливо та атмосферне повітря надходять у котел 1, де внаслідок горіння утворюється димовий газ. Цей потік направляється у перший конденсатор 2, де він охолоджується для виділення баластної водяної пари.

Далі газ надходить до розділювача потоків 3, де загальний потік ділиться на дві частини. Перша частина направляється до компресора 4, де її тиск підвищується для створення необхідної рушійної сили масопереносу, після чого газ проходить через другий конденсатор 5 для відведення теплоти стиснення та конденсації залишків вологи. Підготовлений потік подається на перший мембранний модуль 6, з боку якого відводиться збагачений CO_2 потік. Залишковий потік із мембрани 6, який ще містить значну кількість

вуглекислого газу, переходить на другу мембрану 7 для його доочищення. Отриманий на цьому етапі вловлений газ об'єднується з другою частиною димових газів від розділювача потоків 3, і ця суміш надходить як живлення на третю мембрану 8. Водночас, залишковий потік із мембрани 7, який є очищеним від діоксиду вуглецю, скидається в атмосферу. Вловлений потік проходить через мембрану 8, куди подається також атмосферне повітря, яке виконує функцію продувного потоку. Воно захоплює молекули CO_2 , що пройшли крізь мембрану, після чого утворена суміш рециркулюється назад у котел 1.

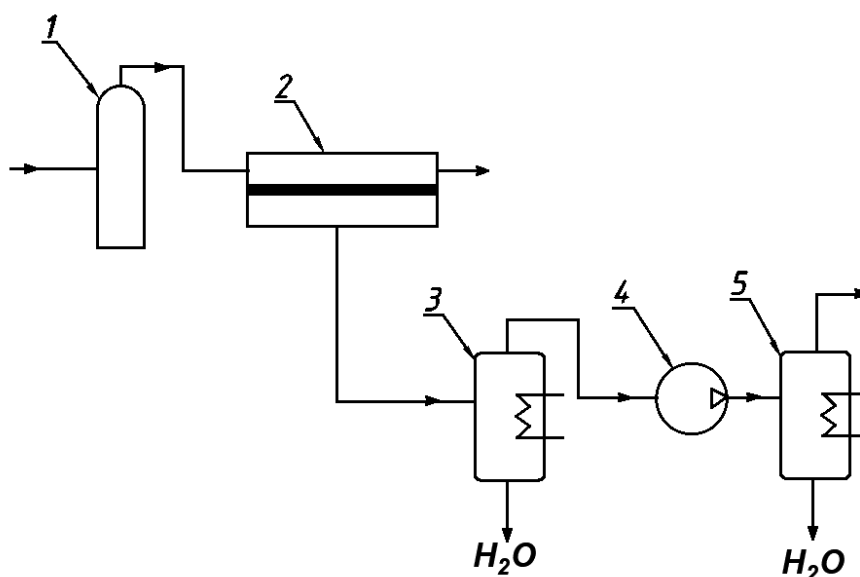


1 – Котел; 2, 5 – Конденсатор; 3 – Розділювач потоків; 4 – Компресор;
6, 7, 8 – Мембрана.

Рисунок 1.3 – Принципова схема мембранного уловлювання діоксиду вуглецю із розділенням потоку димових газів

Представлена на рисунку 1.4 схема з патенту [20] демонструє уловлювання діоксиду вуглецю із попередньою конденсацією водяної пари. Процес розпочинається з надходження вихідного потоку димових газів до скрубера 1 для попередньої підготовки суміші. У скрубера 1 подається вода для охолодження та насичення газу водяною парою, що дозволяє штучно оптимізувати умови вилучення CO_2 . Вологий потік подається на мембранний

блок 2, де за рахунок розрідження, що створюється вакуумним насосом 4, відбувається проникнення молекул CO_2 та води крізь селективний шар.



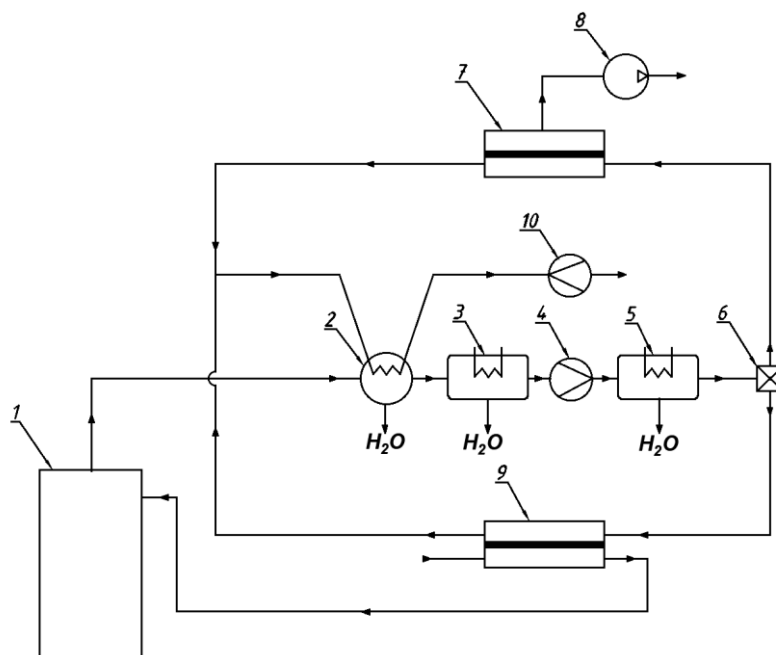
1 – Скрубер; 2– Мембрана ; 3, 5 – Конденсатор; 4 – Вакуумний насос.

Рисунок 1.4 – Принципова схема уловлювання діоксиду вуглецю із попередньою конденсацією водяної пари

У цьому процесі водяна пара знижує парціальний тиск цільового компоненту, підтримуючи максимально високу рушійну силу процесу та дозволяючи суттєво зменшити необхідну площу мембранного полотна. Отриманий вологий потік направляється у перший конденсатор 3, де внаслідок охолодження більша частина водяної пари переходить у рідкий стан і виводиться з системи, що дозволяє перед вакуумним насосом 4 зменшити об'єм газу, забезпечуючи економію електроенергії понад 30% порівняно зі стандартними вакуумними схемами. Після проходження насоса 4 потік спрямовується у другий конденсатор 5 для остаточної сепарації залишкової вологи, що забезпечує отримання діоксиду вуглецю високої чистоти.

На рисунку 1.5 представлено принципова схема мембранного уловлювання діоксиду з рекуперацією енергії димових газів що запатентовано в [21]. Потік димових газів, що отримано з котла 1, направляється у рекуператор 2, де він попередньо охолоджується, віддаючи свою теплоту

зустрічному потоку очищеного газу-залишку. Частково охолоджений димовий газ проходить через перший конденсатор 3, де відбувається його охолодження для сепарації та видалення більшої частини водяної пари.



1 – Котел; 2 – Рекуператор; 3, 5 – Конденсатор; 4 – Компресор; 6 – Розділювач; 7, 9 – Мембрана; 8 – Вакуумний насос; 10 – Турбодетандер.;
Рисунок 1.5 – Принципова схема мембранного уловлювання діоксиду з рекуперацією енергії димових газів

Зневоднений газ надходить до компресора 4, де його тиск підвищується для створення необхідної рушійної сили масопереносу. Оскільки, під час стиснення газ неминує нагрівається, він проходить через охолоджувач 5 для відведення теплоти стиснення та конденсації залишків вологи.

Підготовлений потік надходить до розділювача потоків 6, де загальний об'єм газу ділиться на дві паралельні гілки. Перша частина газу (близько 30% від загального об'єму) направляється на першу селективну мембрану 7. За допомогою вакуумного насоса 8 підтримується вилучення CO_2 , що дозволяє подати цільовий потік діоксиду вуглецю для подальшого зрідження чи утилізації. Друга частина газу від розділювача 6 подається на другу мембрану 9. З пермеатного боку цієї мембрани подається атмосферне повітря, яке

виконує функцію продувного потоку. Воно підхоплює молекули CO_2 , що пройшли крізь селективний шар, після чого ця збагачена суміш рециркулюється назад у котел 1 як окиснювач. Збіднені на діоксид вуглецю залишкові потоки з обох мембран 7 та 9, які все ще перебувають під високим тиском, об'єднуються в єдиний робочий потік та спрямовуються у рекуператор 2, де відбувається його нагрівання за рахунок теплоти початкових гарячих димових газів. Залишковий газ подається на турбодетандер 10, де він під час розширення генерує значну кількість механічної роботи. Ця енергія безпосередньо використовується для часткового або повного приводу компресора 4, що знижує загальне енергоспоживання установки, після чого остаточно відпрацьований та очищений газ безпечно скидається в атмосферу.

1.3 Утилізація та зберігання діоксиду вуглецю

Технології утилізації діоксиду вуглецю мають на меті трансформацію у корисні хімічні сполуки, паливо чи інші продукти, або ж його використання як замітника у виробничих процесах. Сюди можна віднести методи біологічної, хімічної, геологічної утилізації [22-26].

Наприклад, процес біологічної утилізації діоксиду вуглецю базується на природному механізмі фотосинтезу, в якому тепличні рослини використовують CO_2 як основний будівельний матеріал для синтезу органічної речовини. У промисловому масштабі ця технологія перетворює вловлений газ із відходів енергетики на корисний ресурс для агросектору. Після етапу очищення вловлений потік транспортується до тепличних комплексів, що зображені на рисунку 1.6, де його дозовано випускають у повітря для підвищення концентрації з природних 400 ppm до оптимальних 800–1000 ppm. [25]. Штучне збагачення повітря вуглецем призводить до прискорення росту біомаси на 20–30% та суттєвого збільшення врожайності. Для реалізації стратегії біологічної утилізації CO_2 в теплицях організовують спеціалізовану інфраструктуру, яка включає будівництво або адаптацію масштабних

тепличних комплексів, здатних прийняти безперервний потік газу від ТЕЦ, що при великих обсягах вимагає створення розгалуженої інтегрованої системи трубопроводів.



Рисунок 1.6 – Утилізація діоксиду вуглецю в теплицях

Оскільки, процес генерації вуглецю на станції є постійним, а біологічне споживання рослинами обмежене виключно світловим днем, обов'язковою умовою є проектування ємності для резервування. Такі сховища дозволяють накопичувати зріджений CO_2 у нічні години, коли фотосинтез припиняється, забезпечуючи його інтенсивне та контрольоване використання вдень [25].

Транспортування CO_2 від джерела генерації енергії до тепличного сектору здійснюється через герметичні трубопроводи, оснащені системами контролю тиску, або через логістичний ланцюг із використанням спеціалізованих автоцистерн, якщо агрокомплекси розташовані на значній відстані від ТЕЦ. Всередині самих теплиць організовується мережа мікроперфорованих труб, прокладених вздовж грядок, що дозволяє подавати газ безпосередньо до рослинної маси [25].

Попри значні переваги, біологічна утилізація діоксиду вуглецю в тепличних господарствах має суттєві недоліки, пов'язані передусім із

надвисокими вимогами до ступеня очищення газу, оскільки наявність в уловленому потоці CO_2 невеликих концентрацій етилену чи оксидів сірки може призвести до незворотного пошкодження врожаю. Крім того, існує проблема вираженої сезонності та добової циклічності споживання, адже процес фотосинтезу відбувається лише у світловий час доби, що змушує підприємство інвестувати значні кошти у будівництво системи транспортування безперервного потоку CO_2 від ТЕЦ [24]. Також важливим екологічним обмеженням є те, що цей метод не забезпечує геологічного захоронення CO_2 , оскільки після споживання вирощеної агропродукції CO_2 знову повертається в атмосферу, що робить технологію лише вуглецево-нейтральною, а не негативною.

Також широко розвинутою технологією утилізації CO_2 є мінералізація, що базується на принципі незворотного перетворення діоксиду вуглецю з летючого газу на стабільну мінеральну форму безпосередньо всередині будівельного матеріалу [26].

Технологічний процес реалізується на партнерському бетонному заводі, де відбувається інтеграція системи утилізації у виробничий вузол. Діоксид вуглецю через спеціалізований контролер подається безпосередньо в промисловий змішувач. Як показано на рисунку 1.7, впорскування точної дози зрідженого газу відбувається саме в момент замішування свіжої суміші, коли цемент контактує з водою та заповнювачами.

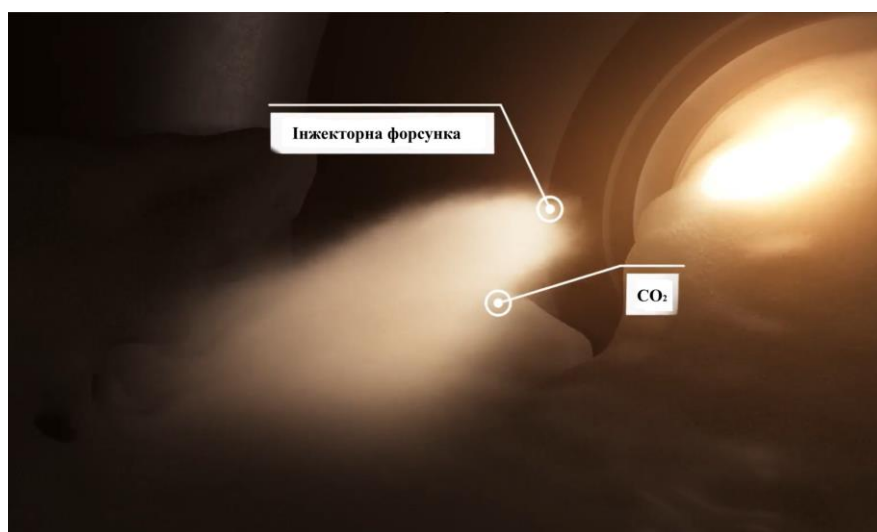


Рисунок 1.7 – Утилізації діоксиду вуглецю в бетонному виробництві

У цьому вологому лужному середовищі діоксид вуглецю миттєво вступає в хімічну реакцію з іонами кальцію, що призводить до утворення кристалів карбонату кальцію. Ці новоутворені кристали рівномірно розподіляються в структурі бетону, що назавжди ізолює вуглець від атмосфери, перетворюючи його на камінь, та підвищує міцність бетону. Завдяки покращеним фізико-механічним характеристикам матеріалу виробники отримують можливість зменшити вміст дороговартісного цементу в суміші без втрати якості, забезпечуючи пряме захоронення вловленого вуглецю та одночасного зниження загальних викидів [26].

Недоліком такого методу утилізації CO_2 є створення складної децентралізованої логістики, оскільки необхідність постійного транспортування зрідженого газу автотранспортом до віддалених бетонних вузлів суттєво підвищує собівартість утилізації та нівелює частину екологічного ефекту. Крім того, інтеграція системи потребує значних капітальних інвестицій у модернізацію бетонних заводів та встановлення високоточного дозуючого обладнання, без якого неможливо гарантувати стабільність характеристик готових будівельних конструкцій [26].

У випадках, коли повна комерційна утилізація вловленого обсягу є технічно неможливою або економічно недоцільною через обмеження ринкового попиту, стратегія поводження з CO_2 має бути доповнена методами надійного геологічного зберігання, як показано на рисунку 1.8. На сьогодні цей підхід є найбільш розповсюдженим у світовій практиці способом остаточної ізоляції CO_2 , що реалізується шляхом його закачування під високим тиском у глибокі підземні формації [26].

Вибір методу геологічного зберігання залежить від специфіки регіону та економічних цілей проєкту. Найбільш масштабним у світі рішенням є зберігання у сольових водоносних горизонтах, яке доцільно застосовувати для стратегічної утилізації надвеликих обсягів викидів у регіонах, де відсутні паливні копалини, але є потужні осадові басейни. Важливою перевагою використання виснажених нафтогазових родовищ є наявність детальних

історичних даних про видобуток, що дозволяє значно знизити геологічні ризики та невизначеність щодо місткості та герметичності пласта [26].

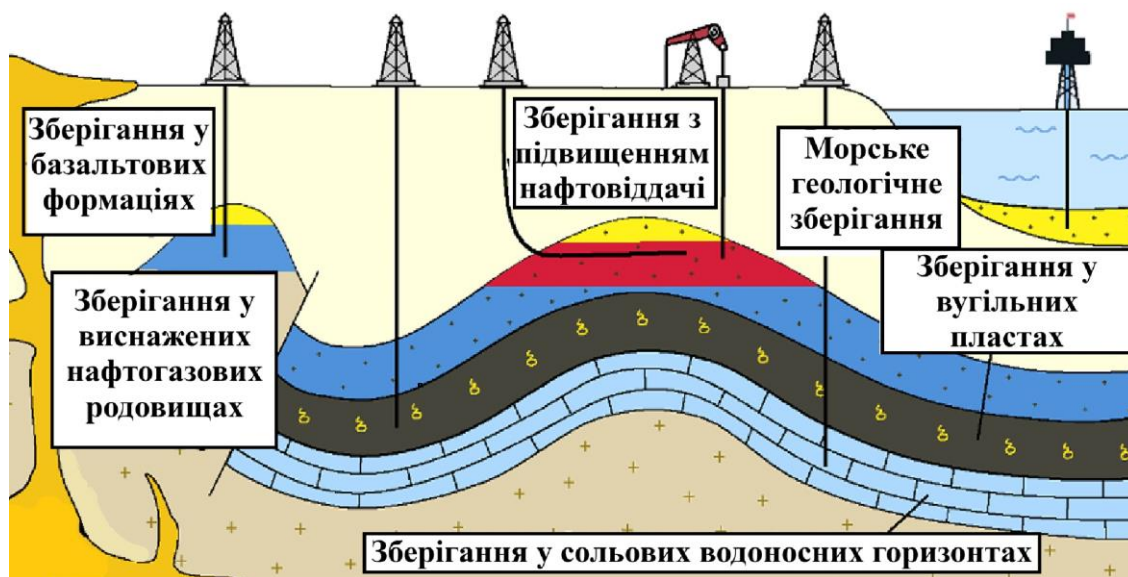


Рисунок 1.8 – Геологічне зберігання діоксиду вуглецю

Зберігання з підвищенням нафтовіддачі, що найкраще підходить для діючих нафтопромислових регіонів, дозволяє частково компенсувати витрати на вловлювання CO_2 за рахунок додаткового видобутку нафти. У районах вуглевидобутку доцільно розглядати зберігання у вугільних пластах, яке варто обирати при наявності глибоких нерентабельних покладів для додаткового вилучення метану. Зберігання CO_2 у базальтових формаціях забезпечує досягнення швидкої мінералізації CO_2 та мінімального ризику витоку. Морське геологічне зберігання стає безальтернативним вибором для густонаселених прибережних зон, дозволяючи транспортувати та зберігати CO_2 далеко від населених пунктів під морським дном [26].

Недоліком геологічного зберігання діоксиду вуглецю є капіталомісткість реалізації, що вимагає значних інвестицій у геологічну розвідку, буріння глибоких свердловин та створення транспортної інфраструктури, яка часто обмежена відсутністю відповідних геологічних формацій поблизу джерела викидів. Крім того, існує довгостроковий екологічний ризик можливої розгерметизації сховищ через тектонічні зрушення, що зобов'язує до організації безперервного моніторингу безпеки протягом сотень років.

1.4 Висновки до розділу 1

1. Проведено порівняння сучасних технологій вилучення діоксиду вуглецю після спалювання палива. Перевагою мембранної системи є простота конструкції та експлуатації, відносно невеликі розміри.

2. Основними недоліками проаналізованих патентних рішень є їхня висока питома енергоємність через технологічні обмеження за ступенем стиснення, експлуатаційні ризики порушення режиму горіння в котлі внаслідок втрати кисню в схемах із повітряною продувкою, а також низька техніко-економічна ефективність каскадних конфігурацій систем.

3. Проаналізовано переваги та недоліки методів утилізації діоксиду вуглецю та проблематику геологічного зберігання.

2 ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ТА ПАРАМЕТРІВ ДИМОВИХ ГАЗІВ

2.1. Опис джерела димових газів

Найбільш перспективним напрямом декарбонізації енергетики є інтеграція систем уловлювання діоксиду вуглецю після спалювання палива з теплоелектростанціями, що працюють на біопаливі. Такий підхід, відомий як концепція BECCS (Bioenergy with Carbon Capture and Storage), дозволяє досягти вуглецево-негативного ефекту. Оскільки біомаса у процесі росту вже поглинула CO_2 з атмосфери шляхом фотосинтезу, подальше вловлювання та зберігання CO_2 з димових газів ТЕС на біопаливі означає фізичне вилучення вуглецю з атмосферного циклу.

Для виконання розрахунків системи мембранного уловлювання CO_2 у даній роботі як вихідний газовий потік прийнято димові газы теплоелектростанції на біопаливі «Аякс-Дніпро» (м. Дніпро) — однієї з найбільших в Україні станцій потужністю 16 МВт (див. рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Загальний вигляд ТЕС на біопаливі «Аякс-Дніпро»

Теплоелектростанція «Аякс-Дніпро» призначена для виробництва електроенергії в паровому турбоагрегаті як для забезпечення власних потреб, так і для потреб зовнішніх споживачів. Технологічний цикл генерації водяної перегрітої пари забезпечується двома твердопаливними паровими котлами марки Е-35-40-440 Д. Номінальна теплова потужність кожного з цих котлоагрегатів становить 21,945 МВт. Основним видом палива для котлів є лушпиння соняшнику. З метою надійного і безперервного забезпечення турбоагрегату парою також можуть використовуватись альтернативні види твердого палива, такі як деревина, солома, твердопаливна органічна суміш рослинного походження. Для резервного забезпечення паливом на промисловому майданчику забезпечено склад резервного палива [27].

Використання параметрів димових газів цієї електростанції як базових для розрахунків обґрунтовується особливостями продуктів згоряння лушпиння соняшника (зокрема гранульованого), яке виступає основним видом палива. Його спалювання утворює менший валовий об'єм продуктів згоряння порівняно з деревиною чи соломою, проте забезпечує вищу об'ємну частку CO_2 . Зростання концентрації цільового компонента формує значну рушійну силу процесу мембранного розділення, що, у свою чергу, дозволяє суттєво зменшити необхідну продуктивність допоміжного газоочисного обладнання та площу поверхні мембранних модулів.

Доречність встановлення системи уловлювання CO_2 на даному об'єкті безпосередньо підтверджується масштабами емісії: згідно з екологічними даними, річний обсяг викидів діоксиду вуглецю при роботі станції на основному паливі становить 137 915 тонн [27]. Додатковою перевагою є розміщення ТЕС у межах індустріального вузла міста Дніпро, в безпосередній близькості до металургійних підприємств. Таке розташування забезпечує доступ до значних обсягів металургійних відходів (шлаків) і створює оптимальні умови для локальної утилізації вловленого CO_2 шляхом їх карбонатної мінералізації.

Основні технічні та експлуатаційні характеристики котельного обладнання ТЕС на біопаливі «АЯКС-ДНІПРО», що використовуються як вихідні дані для подальших розрахунків, наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Основні технічні характеристики котельного обладнання ТЕС «Аякс-Дніпро», що використовуються для розрахунку системи вловлювання діоксиду вуглецю.

Параметр	Значення
Найменування котла	Е-35-40-440 Д
Виробник	ПАТ «Котлоенергопроект»
Кількість встановлених котлів	2
Номінальна теплова потужність котла	21,945 МВт
Коефіцієнт корисної дії	90%
Температура димових газів	< 180 °С
Основне паливо	Лушпиння соняшнику
Річні викиди CO ₂	137 915 тонн/рік

2.2 Розрахунок складу продуктів згоряння

Метою даного підрозділу є виконання стехіометричного та теплотехнічного розрахунків процесу горіння обраного виду біомаси. Визначення елементного складу палива дає можливість розрахувати теоретичні та дійсні об'єми продуктів згоряння, а також масову і об'ємну концентрації діоксиду вуглецю у димових газах.

При проведенні теплотехнічних розрахунків необхідно враховувати, що склад біомаси не є сталим і може змінюватися залежно від партії сировини, умов її зберігання та походження. Найбільших коливань зазвичай зазнають показники баластної частини палива, зокрема робоча вологість W^r та зольність

A^r . Водночас для даного дослідження головне значення має елементний склад органічної частини лушпиння соняшника. За літературними даними, незалежно від змін вологості, масова частка вуглецю C^r у робочій масі знаходиться у межах 40–45 %, а вміст власного кисню O^r – близько 35–40 %. Такий хімічний склад зумовлює утворення значної частки діоксиду вуглецю у продуктах згоряння, що є важливою передумовою для застосування мембранних технологій розділення газових сумішей [28].

Для подальших розрахунків у даній роботі був прийнятий типовий репрезентативний елементний склад лушпиння соняшника згідно з даними, наведеними в роботі [28]. З метою забезпечення повноти згоряння твердого біопалива (лушпиння соняшнику) та уникнення втрат теплоти від хімічного і механічного недопалу, коефіцієнт надлишку повітря у відхідних газах приймається на рівні $\beta = 1,25$ [29].

Склад твердого біопалива по робочій масі складає:

- Волога $W^r = 9\%$;
- Зола $A^r = 2,12\%$;
- Вуглець $C^r = 43,87\%$;
- Водень $H^r = 6,29\%$;
- Азот $N^r = 1,57\%$;
- Сірка $S^r = 0,20\%$;
- Кисень $O^r = 36,95\%$.

На основі наведеного елементного складу палива виконується розрахунок процесу його повного згоряння.

Теоретична потреба в кисні, $\text{м}^3/\text{кг}$:

$$V_{O_2} = 1,867 \cdot \frac{C^r}{100} + 5,6 \cdot \frac{H^r}{100} + 0,7 \cdot \frac{S^r}{100} - 0,7 \cdot \frac{O^r}{100}, \quad (2.1)$$

$$V_{O_2} = 1,867 \cdot \frac{43,87}{100} + 5,6 \cdot \frac{6,29}{100} + 0,7 \cdot \frac{0,20}{100} - 0,7 \cdot \frac{36,95}{100} = 0,914 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Теоретичний об'єм повітря, м³/кг:

$$V_{\Pi} = \frac{V_{O_2}}{0,21}, \quad (2.2)$$

$$V_{\Pi} = \frac{0,914}{0,21} = 4,352 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Дійсний об'єм діоксиду вуглецю, м³/кг:

$$V_{CO_2} = 1,867 \cdot \frac{C^r}{100}, \quad (2.3)$$

$$V_{CO_2} = 1,867 \cdot \frac{43,87}{100} = 0,819 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Дійсний об'єм діоксиду сірки, м³/кг:

$$V_{SO_2} = 0,7 \cdot \frac{S^r}{100}, \quad (2.4)$$

$$V_{SO_2} = 0,7 \cdot \frac{0,20}{100} = 0,0014 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Об'єм водяної пари, що утворюється з водню та вологи палива, м³/кг:

$$V_{H_2O} = 11,2 \cdot \frac{H^r}{100} + 1,24 \cdot \frac{W^r}{100}, \quad (2.5)$$

$$V_{H_2O} = 11,2 \cdot \frac{6,29}{100} + 1,24 \cdot \frac{9}{100} = 0,816 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Дійсний об'єм азоту, м³/кг:

$$V_{N_2} = (0,79 \cdot \beta \cdot V_{air}^0) + (0,8 \cdot \frac{N^r}{100}), \quad (2.6)$$

$$V_{N_2} = (0,79 \cdot 1,25 \cdot 4,352) + (0,8 \cdot \frac{1,57}{100}) = 4,310 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Об'єм надлишкового кисню, м³/кг:

$$V_{O_2} = (\beta - 1) \cdot V_{O_2}^0, \quad (2.7)$$

$$V_{O_2} = (1,25 - 1) \cdot 0,914 = 0,229 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Загальний об'єм вологих димових газів, $\text{м}^3/\text{кг}$:

$$V_{wet} = V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} + V_{O_2}, \quad (2.8)$$

$$V_{wet} = 0,819 + 0,0014 + 0,816 + 4,310 + 0,229 = 6,175 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Загальний об'єм сухих димових газів, $\text{м}^3/\text{кг}$:

$$V_{dry} = V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{N_2} + V_{O_2}, \quad (2.9)$$

$$V_{dry} = 0,819 + 0,0014 + 4,310 + 0,229 = 5,359 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Відсотковий склад вологих димових газів, %:

– діоксиду вуглецю:

$$CO_2 = \left(\frac{0,819}{6,175} \right) \cdot 100\% = 13,26\%;$$

– азоту:

$$N_2 = \left(\frac{4,310}{6,175} \right) \cdot 100\% = 69,80\%;$$

– кисню:

$$O_2 = \left(\frac{0,229}{6,175} \right) \cdot 100\% = 3,71\%;$$

– діоксиду сірки:

$$SO_2 = \left(\frac{0,0014}{6,175} \right) \cdot 100\% = 0,02\%;$$

– водяної пари:

$$H_2O = \left(\frac{0,816}{6,175} \right) \cdot 100\% = 13,21\%.$$

Відсотковий склад сухих димових газів, %:

– діоксиду вуглецю:

$$CO_2 = \left(\frac{0,819}{5,359} \right) \cdot 100\% = 15,28\%;$$

– азоту:

$$N_2 = \left(\frac{4,310}{5,359} \right) \cdot 100\% = 80,43\%;$$

– кисню:

$$O_2 = \left(\frac{0,229}{5,359} \right) \cdot 100\% = 4,27\%;$$

– діоксиду сірки:

$$SO_2 = \left(\frac{0,0014}{5,359} \right) \cdot 100\% = 0,03\%.$$

Перерахунок палива на горючу масу, %

– вуглецю:

$$C^{daf} = \left(\frac{43,87}{100 - 2,12 - 9} \right) \cdot 100\% = 49,36\%;$$

– водню:

$$H^{daf} = \left(\frac{6,29}{100 - 2,12 - 9} \right) \cdot 100\% = 7,08\%;$$

– кисню:

$$O^{daf} = \left(\frac{36,95}{100 - 2,12 - 9} \right) \cdot 100\% = 41,57\%;$$

– сірки:

$$S^{daf} = \left(\frac{0,20}{100 - 2,12 - 9} \right) \cdot 100\% = 0,22\%.$$

Вища робоча теплота згоряння, кДж/кг:

$$Q_B = [339 \cdot C^{daf} + 1256 \cdot H^{daf} - 109 \cdot (O^{daf} - S^{daf})] \cdot \left(\frac{100 - A^r - W^r}{100} \right), \quad (2.10)$$

$$Q_B = [339 \cdot 49,36 + 1256 \cdot 7,08 - 109 \cdot (41,57 - 0,22)] \cdot \left(\frac{100 - 2,12 - 9}{100} \right) = 18770 \text{ кДж/кг}$$

Нижча робоча теплота згоряння, кДж/кг:

$$q_H = q_B - \lambda \cdot (9 \cdot H^r + W^r), \quad (2.11)$$

де λ – питома теплота пароутворення, кДж/кг.

$$q_H = 18770 - 25 \cdot (9 \cdot 6,29 + 9) = 17130 \text{ кДж/кг}.$$

Масова витрата палива, кг/с:

$$B = \frac{Q_K}{\eta_K \cdot q_H}, \quad (2.12)$$

де η_K – коефіцієнт корисної дії котла;

Q_K – потужність котла, кВт.

$$B = \frac{(2 \cdot 21,945) \cdot 10^3}{0,90 \cdot 17130} = 2,845 \text{ кг/с}.$$

Об'ємна витрата вологих димових газів, м³/с:

$$\dot{V}_{wet} = B \cdot V_{wet}, \quad (2.13)$$

$$\dot{V}_{wet} = 2,845 \cdot 6,175 = 17,568 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Об'ємна витрата сухих димових газів, м³/с:

$$\dot{V}_{dry} = B \cdot V_{dry}, \quad (2.14)$$

де V_m – молярний об'єм димових газів за нормальних умов:

$$\dot{V}_{dry} = 2,845 \cdot 5,359 = 15,246 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Молярна витрата вологих димових газів, моль/с:

$$J^F = \frac{\dot{V}_{wet}}{V_m}, \quad (2.15)$$

де V_m – молярний об'єм димових газів за нормальних умов.

$$J^F = \frac{17,568}{22,4} = 0,784 \text{ кмоль/с}.$$

Молярна витрата сухих димових газів, моль/с:

$$J^F = \frac{\dot{V}_{dry}}{V_m}, \quad (2.16)$$

$$J^F = \frac{15,246}{22,4} = 0,681 \text{ кмоль/с}.$$

За результатами проведених стехіометричних розрахунків визначено ключові параметри газового потоку, що відводиться від котельного обладнання ТЕС. Зокрема, сумарна об'ємна витрата сухих димових газів становить 15,246 м³/с, вологих 17,658 м³/с, що еквівалентно молярній витраті 0,681 кмоль/с та 0,784 кмоль/с відповідно.

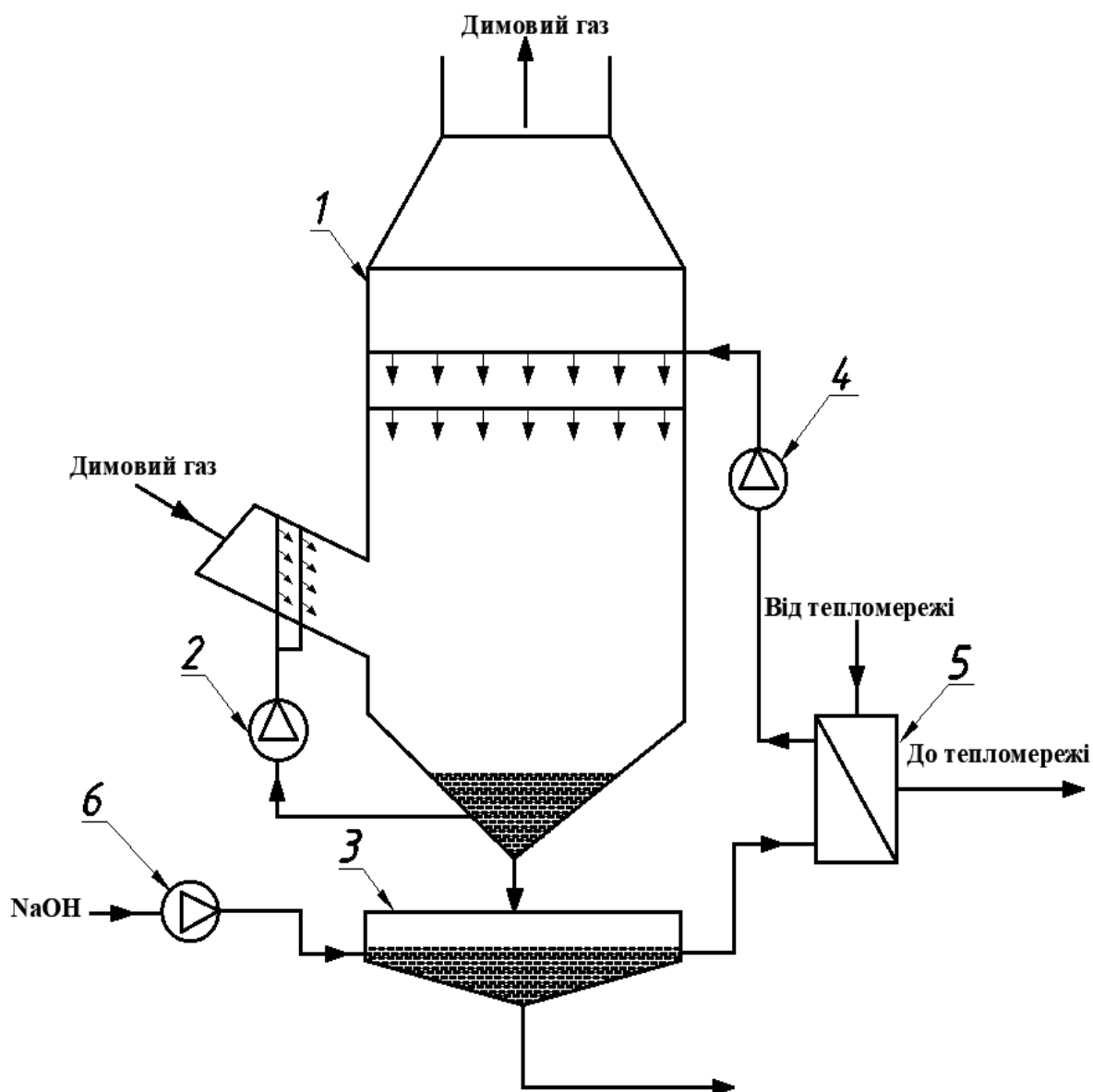
2.3 Розрахунок охолодження димових газів

Оскільки більшість промислових полімерних мембран здатні ефективно функціонувати лише у обмеженому діапазоні робочих температур до 100 °С, а температура димових газів на виході з котельного агрегату становить близько 180 °С, потік газів потребує попереднього охолодження. Пряма подача газової

суміші з високою температурою на мембранний ступінь є технологічно неприпустимою, оскільки це неминуче призведе до термічної деградації полімерного матеріалу та втрати його селективних властивостей [30].

Для забезпечення стабільної та довготривалої роботи мембранної системи, робоча температура процесу газорозділення приймається на рівні 60 °C. Охолодження вихідних димових газів до цієї температури здійснюється в скрубєрі шляхом прямого впорскування водного розчину лугу NaOH у газовий потік. Димовий газ охолоджується нижче точки роси, і в цьому випадку використовується як фізична теплота газу, так і теплота фазового переходу конденсації пари. Плівка конденсату, що утворюється на поверхні теплообміну, забезпечує осад твердих часток та абсорбцію компонентів димового газу [31].

Як показано на рисунку 2.2, система охолодження скрубєра 1 складається з двох частин: без насадки та з насадкою, де кожна частина виконує свої функції. У першій частині димовий газ, що відводиться з котла, охолоджується до температури, яка є допустимою для роботи другої частини. Для охолодження газу а також підвищення вологовмісту розчину з нижньої частини скрубєра зрошувальний потік подається насосом 2 на форсунки. Через меншу температуру та витрату води порівняно з частиною з насадкою, у першій частині відбувається інтенсивне випаровування води. Тверді частинки, які залишаються в димовому газі, також абсорбуються в першій частині і разом із водою відводяться у відстійний резервуар 3. Зволожений і попередньо охолоджений димовий газ надходить у другу частину скрубєра з насадкою. Газ рухається в пристрої знизу вгору крізь насадку, а зрошувальний розчин, що подається зверху насосом 4, розпилюється назустріч. Завданням другої частини є забезпечення глибокого охолодження димового газу [31].



1 – Скрубер; 2,4,6 – Насос; 3 – Відстійний резервуар; 5 – Теплообмінник;

Рисунок 2.2 – Принципова схема системи утилізації тепла димових газів

Водний розчин лугу для розпилення забирається з відстійного резервуара 3 і подається у форсунки через мережевий теплообмінник 5. Температура води визначається кількістю теплоти, переданої в теплообміннику. Кількість переданої теплоти залежить від температури зворотної води в мережі. Корисною теплотою пристрою є теплота, що передана мережевій воді в теплообміннику [31].

Через утворення конденсату рівень води в резервуарі зростає і частина води видаляється разом із твердими частинками. Конденсація робить середовище кислим, тому для його нейтралізації використовується NaOH, що подається насосом 6. Його концентрація може становити від 5% до 10% в потоці охолоджувальної води. Кисле середовище утворюється розчинними оксидами конденсату, що містяться в димовому газі.

Для забезпечення випаровування температура зрошувальної води має бути вищою за температуру точки роси газу. Охолодження вологого газу відбуватиметься за умови, що температура газу більша за температуру зрошувальної води, при цьому вологовміст газу зростатиме. Відповідно до розрахунку складу продуктів згоряння, масова витрата сухого димового газу на вході в апарат становить 20,86 кг/с, а вологовміст – 0,089 кг/(кг с.г.).

Внаслідок випаровування частини охолоджувальної води потік додатково зволожується і досягає стану 100% відносної вологості. Вологовміст визначається відношенням тиску насиченої пари води при 60 °C (0,199 бар) до загального тиску подачі димового газу, що створюється димососом 1,1 бар. Відповідно, частка водяної пари після охолодження у потоці живлення становить 18,09 %, що відповідає вологовмісту 0,129 кг/(кг с.г.). Температура зрошувальної рідини приймається в діапазоні від 5 до 25 °C.

Витрата зрошувальної води в скрубєрі може бути визначена за допомогою рівняння теплового та матеріального балансу

$$L_{dry} \cdot h_{in} + L_{in.w} \cdot c_{p.w} \cdot t_{in.w} = L_{dry} \cdot h_{out} + (L_{in.w} - L_{dry} \cdot (d_{out} - d_{in})) \cdot c_{p.w} \cdot t_{out.w}, \quad (2.17)$$

де L_{dry} – масова витрата сухих димових газів, кг/с;

h_{in} , h_{out} – питома ентальпія димового газу на вході та виході з апарату, кДж/кг;

$L_{in.w}$ – масова витрата охолоджувального розчину на форсунки, кг/с;

$c_{p.w}$ – питома ізобарна теплоємність розчину, кДж/(кг·°C);

$t_{in.w}$ – температура охолоджувального розчину, що подається на форсунки °C;

d_{in}, d_{out} – вологовміст димових газів на вході та виході з апарату, кг/(кг с.г.);
 $t_{out.w}$ – кінцева температура відпрацьованої води у відстійному резервуарі °С.

Масова витрата води, що випаровується в газовому потоці, розраховується за формулою, кг/с

$$\Delta W = L_{dry} \cdot (d_{out} - d_{in}), \quad (2.18)$$

$$\Delta W = 20,86 \cdot (0,129 - 0,089) = 0,85 \text{ кг/с}$$

Питома ентальпія димового газу розраховується за формулою, кДж/кг

– на вході в апарат:

$$h_{in} = c_{p.dry} \cdot t_1 + d_{in} \cdot (\lambda + c_{p.vap} \cdot t_1); \quad (2.19)$$

– на виході з апарату:

$$h_{out} = c_{p.dry} \cdot t_2 + d_{out} \cdot (\lambda + c_{p.vap} \cdot t_2); \quad (2.20)$$

де t_1, t_2 – температура гарячих димових газів на вході та виході з апарату, °С;

$c_{p.vap}$ – питома ізобарна теплоємність водяної пари, кДж/(кг·°С).

– на вході в апарат:

$$h_{in} = 1,03 \cdot 180 + 0,089 \cdot (2500 + 1,97 \cdot 180) = 435,58 \text{ кДж/кг}$$

– на виході з апарату:

$$h_{out} = 1,01 \cdot 60 + 0,129 \cdot (2500 + 1,97 \cdot 60) = 400,43 \text{ кДж/кг}$$

Відповідно з рівняння 2.17 виводиться формула для розрахунку витрати зрошувальної води, кг/с

$$L_{in.w} = \frac{L_{dry} \cdot (h_{out} - h_{in} - (d_{out} - d_{in}) \cdot c_{p.w} \cdot t_{out.w})}{c_{p.w} \cdot (t_{in.w} - t_{out.w})} \quad (2.21)$$

де $c_{p.w}$ – питома ізобарна теплоємність води, кДж/(кг·°C);

$t_{in.w}$ – температура охолоджувальної води, що подається на форсунки, °C;

$t_{out.w}$ – температура відпрацьованої води у відстійному резервуарі, °C.

$$L_{in.w} = \frac{20,86 \cdot (400,43 - 447 - (0,129 - 0,089) \cdot 4,05 \cdot 60)}{4,05 \cdot (25 - 60)} = 6,63 \text{ кг/с}$$

Масова витрата води у відстійному резервуарі, кг/с

$$L_{out.w} = L_{in.w} - \Delta W \quad (2.22)$$

$$L_{out.w} = 6,63 - 0,85 = 5,78 \text{ кг/с}$$

Одночасно з охолодженням апарат виконує функцію лужної десульфуризації, де діоксид сірки SO_2 хімічно зв'язується лугом $NaOH$, утворюючи сульфід натрію Na_2SO_3 та воду. У результаті очищення та випаровування додаткової води параметри потоку змінюються. Оскільки частка видаленого SO_2 є малою (0,03 %), то молярна витрата сухих димових газів у процесі охолодження практично не змінюється.

При цьому загальна молярна витрата вологого потоку перед мембраною збільшується з 0,784 кмоль/с до 0,831 кмоль/с. Відсотковий склад компонентів пропорційно перераховується на нову загальну мольну витрату. Відповідно, розрахункові концентрації основних компонентів у потоці, що подається на ступінь мембранного розділення, становлять: H_2O – 18,09 %; CO_2 – 12,51 %; N_2 – 65,90 %; O_2 – 3,50 %.

2.4 Висновок до розділу 2

1 Встановлено, що найбільш ефективним застосування систем уловлювання CO_2 є при роботі з котлами на біопаливі, оскільки біомаса попередньо поглинає вуглець з атмосфери, подальше його захоронення призведе до вуглецево негативного ефекту

2 На основі виконаних стехіометричних та теплотехнічних розрахунків горіння лушпиння соняшника визначено точні масові та молярні витрати вологих сухих продуктів згоряння, відповідно 831 моль/с та 681 моль/с.

3 Проведено розрахунок охолодження димових газів перед мембраною. Для зниження температури з 180 °C до 60 °C необхідно розпилювати в газовий потік 5,78 кг/с зрошувальної води з 5% розчину NaOH.

3 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ МЕМБРАННОЇ СИСТЕМИ

3.1. Методика розрахунку мембранного ступеня

Метою розрахунку мембранного ступеня є визначення необхідної площі, вилучення та чистоти CO_2 у вловленому потоці. На рисунку 3.1 представлено розрахункову схему мембранного ступеня з перехресним рухом потоків. Математична модель описана в джерелах [32-33].

Процес починається із вхідного потоку (потіку живлення), який подається в модуль під тиском близьким до атмосферного. Цей потік характеризується загальною вхідною мольною витратою та початковими мольними частками трикомпонентної газової суміші CO_2 , H_2O та азоту N_2 .

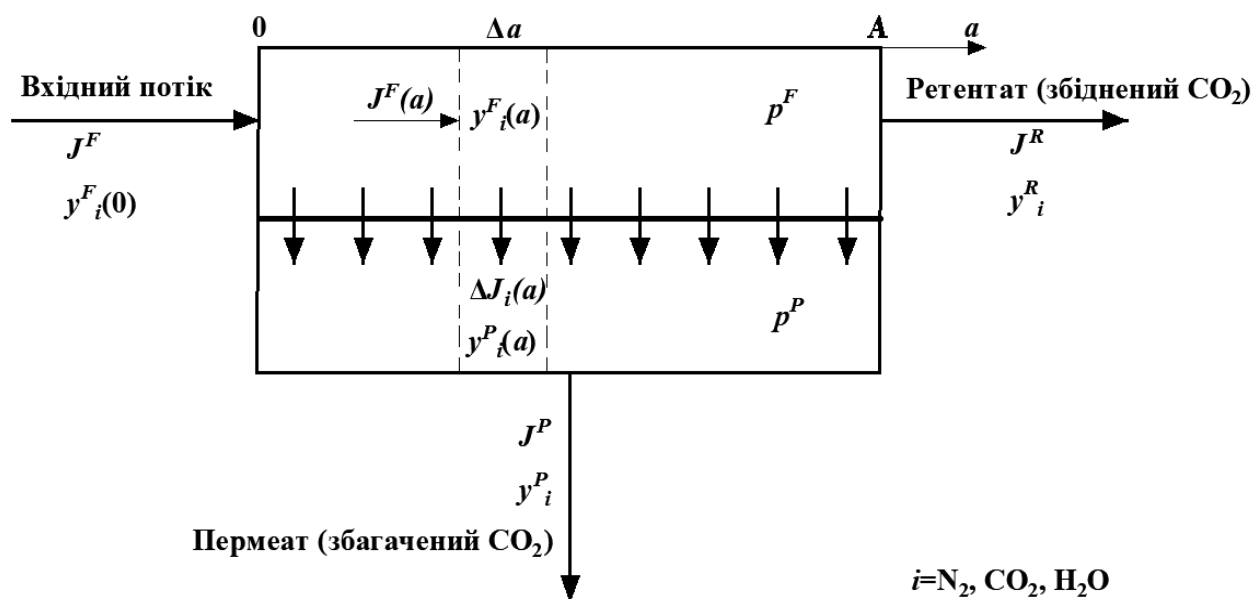


Рисунок 3.1 – Розрахункова схема мембранного ступеня з перехресним рухом потоків

Усередині ступеня потік живлення контактує з напівпроникною мембраною, що характеризується певною площею поверхні. Ефективність розділення визначається двома ключовими властивостями матеріалу мембрани: проникністю, яка описує швидкість проходження компонентів

крізь неї, та селективністю, яка визначає, наскільки вибірково мембрана пропускає компоненти відносно один одного.

Внаслідок селективного переносу компонента крізь мембрану вхідний потік розділяється на два вихідних. Перший потік називається пермеатом – це газ, який проник крізь мембрану. Він виходить з модуля з боку низького тиску і є збагаченим діоксидом вуглецю, оскільки мольна частка CO_2 тут значно вища за початкову. Другий потік називається ретентатом – це газ, який не проник крізь мембрану. Він виходить з іншого кінця ступеня і, відповідно, є збідненим на CO_2 [32].

Оскільки рушійна сила процесу розділення безперервно та нелінійно зменшується вздовж мембранного ступеня внаслідок збіднення потоку живлення, для точного визначення параметрів процесу застосовується ітераційне чисельне та інтегрування системи рівнянь локального переносу компонентів методом скінченних різниць у програмному середовищі MathCAD [32].

Граничними умовами для початку розрахунку є параметри на вході в ступінь (на початку мембранної поверхні): початкові мольні витрати кожного з трьох компонентів приймаються рівними добутку загальної витрати живлення на їхню відповідну мольну частку. В алгоритмі розрахунку задана загальна площа мембрани дискретизується на певну кількість ділянок.

На кожній ділянці інтегрування вздовж мембрани виконується послідовний алгоритм обчислень. Спочатку за складом локального потоку живлення визначаються мольні частки CO_2 , H_2O та N_2 , після чого, із застосуванням рівнянь локального балансу та функції пошуку кореня, розраховується локальний сумарний потік пермеату, що проникає крізь певну ділянку мембрани під дією різниці парціальних тисків. На основі знайденої величини потоку обчислюються зміни мольних витрат окремо для кожного з трьох компонентів суміші. Згідно з методом скінченних різниць, ці локальні мольні витрати віднімаються від поточного потоку живлення, внаслідок чого

отримані нові значення витрат компонентів ретентату формують оновлені граничні умови для розрахунку наступної ділянки.

Для розрахунку мембранного ступеня зроблені наступні припущення:

- процес мембранного розділення працює за стаціонарних та ізотермічних умов;
- рух газової суміші в каналі живлення відбувається в режимі ідеального витіснення (без поздовжнього перемішування), при цьому утворений пермеат відводиться від поверхні мембрани локально, не змішуючись із потоками суміжних ділянок;
- компоненти N_2 та O_2 об'єднуються в один повільний компонент, що не проникає, умовно позначений як N_2 ;
- проникність та селективність мембрани є постійними значеннями;
- падіння тиску через гідравлічний опір не враховується.

З урахуванням прийнятих припущень, розрахунок параметрів мембранного розділення для режиму перехресного потоку описується такою системою рівнянь [33].

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta J_i^F(a) = -Q_i \left(p^F y_i^F(a) - p^P y_i^P(a) \right) \Delta a \\ J_i^P(a) = Q_i \left(p^F y_i^F(a) - p^P y_i^P(a) \right) \Delta a \\ y_i^F(a) = \frac{J_i^F(a)}{\sum J_i^F(a)} \\ y_i^P(a) = \frac{J_i^P(a)}{\sum J_i^P(a)} \\ J_i^F(0) = J^F y_i^0 \end{array} \right. , \quad (3.1)$$

де $\Delta J_i^F(a)$ – зміна мольної витрати i -го компонента в потоці живлення на локальній ділянці мембрани, моль/с;

Q_i – проникність i -го компонента, моль/(м²·с·кПа);

p^F , p^P – абсолютний тиск у живленні та пермеаті відповідно, кПа;

$y_i^F(a)$, $y_i^P(a)$ – поточні мольні частки i -го компонента в потоках живлення та пермеату на локальній ділянці відповідно;

Δa – площа поверхні ділянки мембрани, m^2 ;

$J_i^P(a)$ – локальний потік i -го компонента, що переходить у пермеат, моль/с;

$\sum J_i^F(a)$, $\sum J_i^P(a)$ – загальні локальні мольні витрати потоку живлення та пермеату відповідно, моль/с;

$J_i^F(0)$ – мольна витрата i -го компонента в потоці живлення, моль/с;

J^F – загальна мольна витрата потоку живлення, моль/с;

y_i^0 – початкова мольна частка i -го компонента в потоці живлення.

Частка загального газового потоку живлення, яка проникла крізь мембрану, характеризується загальним ступенем відбору і розраховується за формулою:

$$\theta = \frac{J^P}{J^F} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

де θ – ступінь відбору мембранного модуля, %;

J^P – загальна мольна витрата в потоці пермеату, моль/с.

Ефективність уловлювання цільового компонента з димових газів оцінюється ступенем вилучення, який визначається як відношення кількості діоксиду вуглецю, що перейшов у пермеат, до його початкової кількості в потоці живлення:

$$\theta_{CO_2} = \frac{J^P y_{CO_2}^P}{J^F y_{CO_2}^F} \cdot 100\%, \quad (3.3)$$

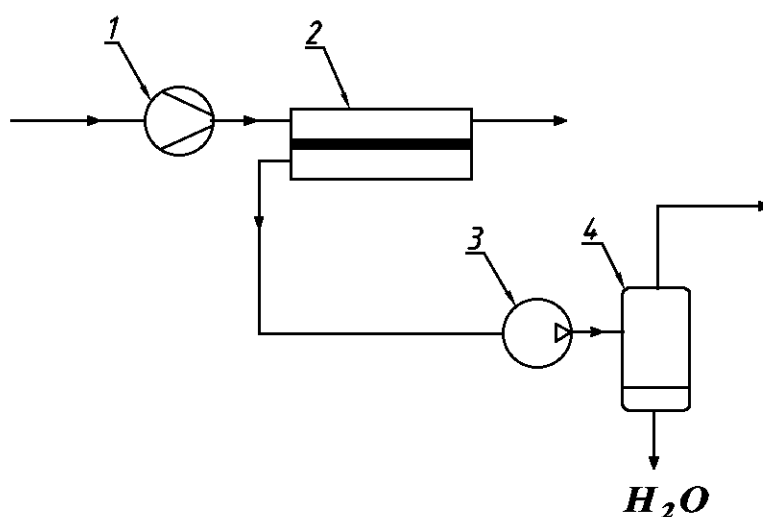
де θ_{CO_2} – ступінь вилучення діоксиду вуглецю, %;

$y_{CO_2}^P$ – мольна частка діоксиду вуглецю на виході зі ступеня ;

$y_{CO_2}^F$ – початкова мольна частка діоксиду вуглецю в потоці живлення.

Для забезпечення достатньої рушійної сили масопереносу між потоками живлення та пермеату застосовують три основні стратегії: стиснення вхідного потоку, створення вакууму з боку пермеату або їх комбінацію. Як свідчать дослідження, стиснення всього об'єму димових газів є економічно та практично недоцільним через величезні витрати, оскільки основну частку в потоці становить баластний азот. Це неодмінно призводить до надмірних витрат енергії. Натомість вакуумування є значно ефективнішим підходом, оскільки вакуумне обладнання відкачує лише ту частину газу, яка проникла крізь мембрану [34].

Водночас досягнення глибокого вакууму (нижче 0,2 бар) у промислових масштабах супроводжується технічними складнощами та значними капіталовкладеннями. З огляду на це, найбільш раціональним рішенням для оптимізації показників ефективності системи є застосування комбінованої схеми [35]. На рисунку 3.2 наведена принципова схема мембранного уловлювання діоксиду з димових газів, з використанням вакууму на стороні пермеату в поєднанні з помірним підвищенням тиску вхідного потоку за допомогою димососа.



- 1 – Димосос; 2 – Мембранний ступінь; 3 – Вакуумний насос;
4 – Газорідинний сепаратор;

Рисунок 3.2 – Принципова схема одноступеневого мембранного процесу уловлювання діоксиду вуглецю із димових газів

Зважаючи на те, що утворений мембраною пермеат насичений вологою, використання традиційних сухих компресорів призводить до їх інтенсивної корозії та прискореного зношування. У зв'язку з цим для створення необхідного розрідження доцільно використовувати рідинно-кільцеві вакуумні насоси, конструкція яких є стійкою до впливу вологи та корозійно-активних середовищ.

3.2 Методика розрахунку вакуумного насоса

Принцип дії рідинно-кільцевих вакуумних насосів базується на використанні обертового шару рідини для ущільнення та передачі енергії газу. Відцентрові сили відкидають рідину до стінок корпусу, формуючи водяне кільце навколо ексцентрично встановленого ротора. Між лопатями при цьому утворюються ізольовані порожнини змінного об'єму. Внаслідок зміщення осі ротора об'єм цих порожнин циклічно змінюється: на ділянці розширення відбувається розрідження, а при звуженні відповідно стискання та виштовхування газу через патрубок. Наявність водяного кільця забезпечує стійкість до вологих та корозійно-активних середовищ, проте зумовлює гідродинамічні втрати на циркуляцію рідини, тертя та турбулентне перемішування. Через це загальний коефіцієнт корисної дії таких вакуумних насосів зазвичай становить 25–50 % [36]. Принципова схема рідинно-кільцевого насоса наведена на рисунку 3.4.

Для розрахунку роботи рідинно-кільцевого вакуумного насоса зроблені наступні припущення:

- процес стиснення є ізотермічним, а теплота конденсації водяної пари ефективно відводиться робочою рідиною насоса;
- розчинність сухих компонентів суміші у робочій рідині насоса не враховується;
- робочий тиск на вході у вакуумний насос перевищує тиск насичених парів робочої рідини.

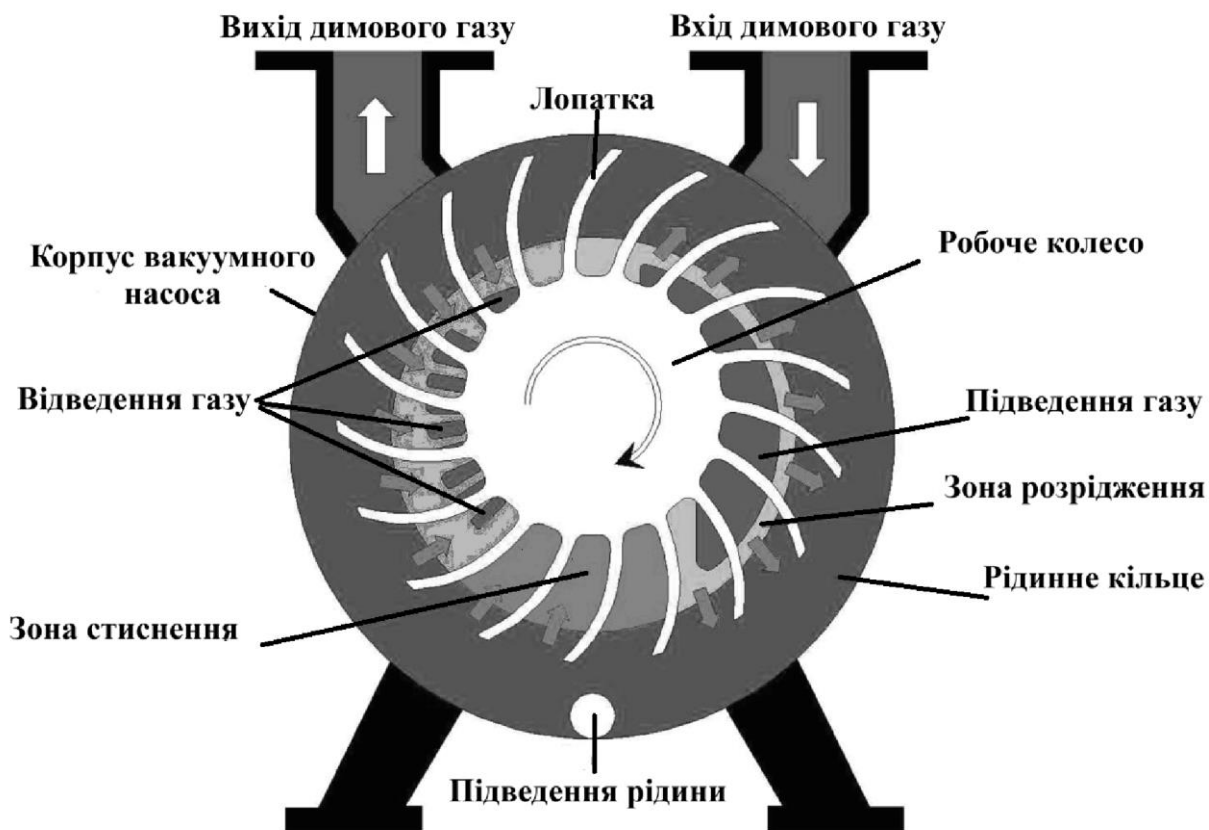


Рисунок 3.4 – Принципова схема рідинно-кільцевого вакуумного насоса

Оскільки, температура процесу приймається сталою, тиск насиченої водяної пари також є незмінною константою. Коли вакуумний насос підвищує загальний тиск газу в 5 разів (з 0,2 бар до 1 бар), парціальний тиск пари також зростає, але він не може перевищити тиск насичення. Відповідно надлишкова волога миттєво конденсується та перетворюється в рідину й уловлюється конденсатором, а мольна частка пари в газі зменшується [36].

Загальна робота вакуумного насоса визначається як сума роботи на стиснення всієї вологої газової суміші до досягнення тиску насичення та роботи на подальше стиснення сухої частини газу після початку конденсації [36].

Тиск конденсації водяної пари всередині вакуумного насоса розраховується за формулою, кПа

$$p_{cond} = \frac{p_{sat}}{y_{H_2O}^P}, \quad (3.4)$$

де $y_{H_2O}^P$ – частка водяної пари в потоці пермеату;

p_{cond} – парціальний тиск насичення водяної пари, кПа.

Потужність вакуумного насоса розраховується за формулою, кВт

$$N_{vp} = \frac{1}{\eta} \cdot Z \cdot R \cdot T \cdot \left[J^P \cdot \ln \left(\frac{p_{cond}}{p_{in}} \right) + J_{dry}^P \cdot \ln \left(\frac{p_{out} - p_{sat}}{p_{cond} - p_{sat}} \right) \right], \quad (3.5)$$

де η – коефіцієнт корисної дії вакуумного насоса;

Z – коефіцієнт стисливості газової суміші;

R – універсальна газова стала кДж/(моль·К);

T – температура газової суміші, К;

p_{cond} – тиск конденсації водяної пари в газовій суміші, кПа;

p_{in}, p_{out} – тиск пермеату на вході та виході з вакуумного насоса, кПа;

J_{dry}^P – мольна витрата сухої частини газу, моль/с.

Запропонована методика розрахунку дозволяє з достатньою точністю визначити як технологічні, так і енергетичні показники процесу вилучення діоксиду вуглецю та є основою для проведення подальших розрахунків.

3.3 Методика техніко-економічного розрахунку

В основу техніко-економічного розрахунку покладено комплексний підхід до оцінки вартості мембранних систем. Цей розрахунок дозволяє сформулювати загальний бюджет проєкту, який складається з капітальних витрат та щорічних експлуатаційних витрат, а також визначити питому собівартість уловлювання діоксиду вуглецю. До капітальних витрат входять прямі витрати на закупівлю обладнання, а також непрямі витрати, що охоплюють створення інфраструктури проєкту і фінансові резерви на технологічні ризики [12]. До операційних витрат, у свою чергу, належать вартість спожитої електроенергії,

витрати на планово-попереджувальний ремонт та бюджет на планову заміну деградованих мембранних матеріалів. Для визначення об'єктивної собівартості вловлювання загальні капіталовкладення рівномірно розподіляються на весь термін експлуатації установки з урахуванням часової вартості грошей – ставки дисконтування. Усі фінансові обчислення виконуються в доларах США, що зумовлено імпортом походження основного технологічного обладнання, а також необхідністю порівняльного аналізу отриманих результатів із іншими методами уловлювання діоксиду вуглецю у сфері декарбонізації. Такий деталізований підхід до техніко-економічного розрахунку, забезпечує високу достовірність кінцевих показників та мінімізує можливі похибки на етапі попереднього проєктування [37].

Фактор відшкодування капіталу перетворює загальну суму інвестицій у серію рівних щорічних платежів і розраховується за формулою:

$$CRF = \frac{r \cdot (1+r)^n}{(1+r)^n - 1}, \quad (3.6)$$

де r – ставка дисконтування, %;

n – розрахунковий термін експлуатації системи, рік.

Загальні капітальні витрати складаються з прямих витрат на придбання обладнання з урахуванням супутніх непрямих витрат, \$

$$TCR = (A \cdot c_m + N_{vp} \cdot c_{vp}) \cdot (1 + k_{ind}), \quad (3.7)$$

де A – розрахункова площа поверхні мембрани, м²;

c_m – питома вартість мембранного модуля, \$/м²;

N_{vp} – розрахункова потужність вакуумного насоса, кВт;

c_{vp} – питома вартість вакуумного обладнання, \$/кВт;

k_{ind} – коефіцієнт непрямих витрат.

Таблиця 3.1 – Вихідні техніко-економічні параметри для розрахунку мембранної системи вловлювання діоксиду вуглецю

Параметр	Позначення	Значення	Одиниця виміру
Площа поверхні мембрани	A	Згідно з розрахунком	м^2
Потужність вакуумного насоса	N_{vac}	Згідно з розрахунком	кВт
Питома вартість мембрани	C_m	50	\$/м ²
Питома вартість вакуумного насоса	C_{vp}	1000	\$/кВт
Вартість електроенергії	COE	0,2	\$/ (кВт·год)
Річний фонд робочого часу системи	t	8000	год/рік
Норма заміни мембран	$\mathcal{G}$	0,2	рік ⁻¹
Вартість заміни мембранного матеріалу	C_{rm}	10	\$/м ²
Коефіцієнт непрямих витрат	k_{ind}	0,37	—
Коефіцієнт витрат на технічне обслуговування	k_{maint}	0,025	—
Ставка дисконтування	r	0,10	—
Термін експлуатації системи	n	15	рік

Сумарні щорічні змінні витрати включають вартість спожитої електроенергії та витрати на планову щорічну заміну частини мембранних модулів та розраховується за формулою, \$/рік

$$OPEX = (N_{vp} \cdot t \cdot COE) + (TCR \cdot k_{maint}) + (A_m \cdot \mathcal{G} \cdot C_{rm}), \quad (3.8)$$

t – річний фонд робочого часу системи, год/рік;

COE – вартість електричної енергії, \$/(кВт·год);

$\mathcal{G}$ – норма щорічної заміни деградованого мембранного матеріалу, рік⁻¹;

C_{rm} – питома вартість матеріалу для заміни, \$/м².

Собівартість уловлювання діоксиду вуглецю розраховується за формулою, \$/т

$$LCOC = \frac{TCR \cdot CRF + OPEX}{m_{CO_2}}, \quad (3.9)$$

m_{CO_2} – маса діоксиду вуглецю, вилученого мембранною системою протягом одного року, тонн/рік.

3.4 Висновки до розділу 3

1 У розділі розглянуто методику математичного та техніко-економічного розрахунку мембранної системи уловлювання CO_2 , що дозволяє визначати площу мембран, енергетичні витрати та питому собівартість процесу.

2 Враховано конденсацію водяної пари при стисненні вакуумним насосом.

4 ФАКТОРИ ВПЛИВУ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ УЛОВЛЮВАННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

4.1 Мінімальний ступінь стиснення

Мінімальний ступінь стиснення – це найменше співвідношення тисків, яке фізично необхідне для мембранного процесу розділення. Нижче цього порогу рушійна сила для цільового компонента CO_2 стає нульовою або від’ємною, що робить розділення неможливим, незалежно від того, наскільки великою є площа мембрани [38].

Рушійною силою процесу є різниця парціальних тисків для всіх компонентів газової суміші, вздовж мембрани. Оскільки N_2 та H_2O є «повільними» компонентами, що знаходяться в ретентаті, їхня рушійна сила завжди залишається великою та додатною. Обмежуючим фактором є компонент CO_2 , оскільки його концентрація в ретентаті падає, а в пермеаті зростає [39].

Процес розділення вимагає, щоб рушійна сила для CO_2 була додатною в кожній точці вздовж мембрани. Найслабшим місцем є кінцева гранична частина мембрани, де концентрація CO_2 є найнижчою. Якщо в цій точці парціальний тиск CO_2 в ретентаті стає рівним або меншим за парціальному тиску CO_2 в пермеаті, то рушійна сила зникає або стає умовно від’ємною. Це призводить до того, що молекули CO_2 , які вже пройшли через мембрану, починають рухатись у зворотний бік (з пермеату назад у потік живлення), оскільки вони рухаються зі створеної зони вищого парціального тиску до зони нижчого тиску. Таким чином, ефективний процес розділення зупиняється, а мінімальна умова для його здійснення визначається тим, що рушійна сила на виході ретентату завжди має бути більшою за нуль [38].

Процес мембранного розділення виконується за умови

$$p_r \cdot x_r - p_p \cdot y_p > 0 \quad (4.1)$$

або

$$\frac{p_r}{p_p} > \frac{y_p}{x_r}$$

На рисунку 4.1 представлено графічну залежність мінімального ступеня стиснення від необхідної чистоти уловлюваного діоксиду вуглецю. Криві побудовано для трьох фіксованих значень залишкової концентрації CO₂: 9%, 7% та 5%. Кожна точка на побудованих кривих відповідає стану рівноваги, за якого парціальні тиски діоксиду вуглецю по обидва боки мембрани на виході з модуля зрівнюються, внаслідок чого локальна рушійна сила процесу стає рівною нулю.

Ці лінії фактично визначають межу розділення. Область, розташована нижче цих кривих, є зоною фізичної неможливості здійснення процесу через від'ємне значення рушійної сили, тоді як самі лінії відповідають теоретичним умовам, за яких для досягнення результату знадобилася б нескінченно велика площа мембрани.

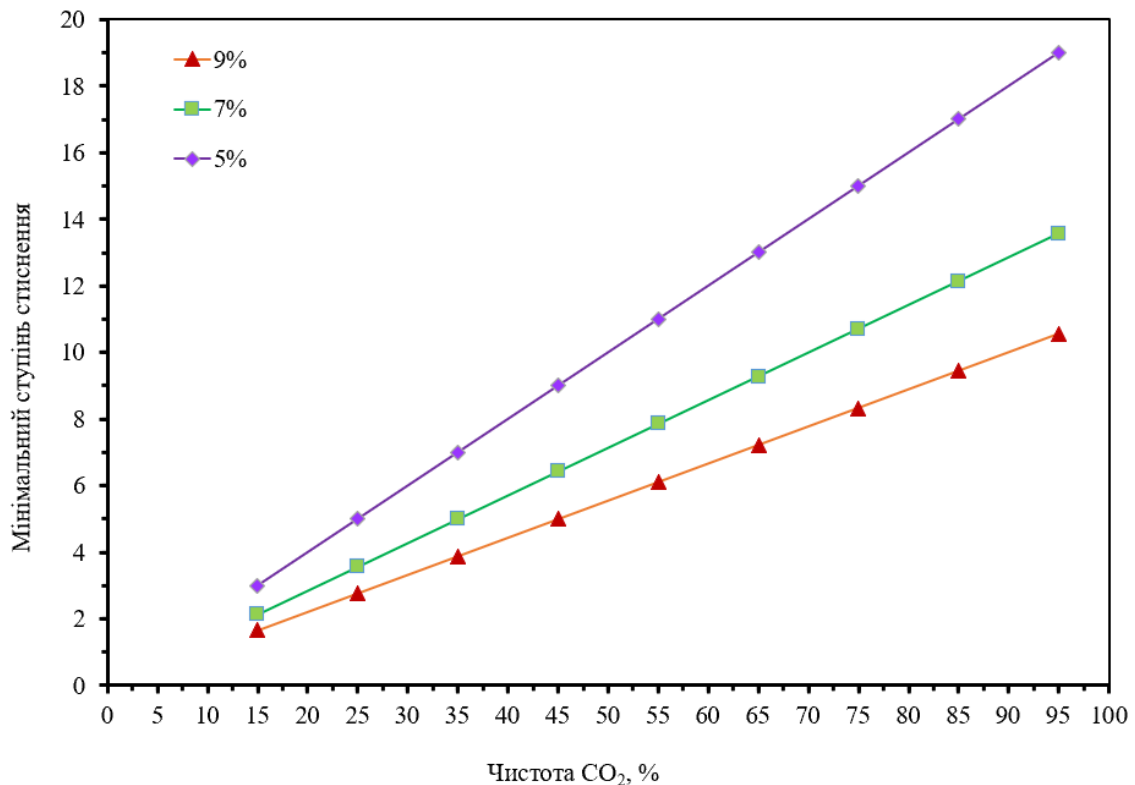


Рисунок 4.1 – Графік залежності теоретично мінімального ступеня стиснення від чистоти уловлюваного діоксиду вуглецю

Отже, єдиною можливою робочою зоною є область вище зазначених ліній, де рушійна сила залишається додатною, а площа мембрани має скінченне значення. Графік наочно демонструє, що будь-яке підвищення вимог до чистоти продукту або до глибини очищення газів неминуче призводить до лінійного зростання вимог до стиснення, а отже, і до збільшення енергетичних витрат на процес.

4.2. Вплив газороздільних характеристик на ефективність уловлювання діоксиду вуглецю

З метою визначення оптимального мембранного матеріалу, у даному розділі проведено порівняльний аналіз впливу газороздільних характеристик на площу поверхні масообміну, енергоспоживання обладнання та чистоту вловленого діоксиду вуглецю. До розгляду було обрано три комерційні мембрани з різними матеріалами селективного шару: PermSelect на основі полідиметилсилоксану (PDMS), Polaris Gen-2 на основі поліефір-поліамідного кополімеру (PE-PA) та PolyActive на основі кополімеру поліетиленоксиду (PEO) [39 - 41]. Газороздільні характеристики цих матеріалів, використані для порівняння, наведені у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Газороздільні характеристики мембран

Комерційна назва	Селективність, CO ₂ /N ₂	$Q_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-6}$, моль/(с·м ² ·кПа)	$Q_{\text{N}_2} \cdot 10^{-6}$, моль/(с·м ² ·кПа)	$Q_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-6}$, моль/(с·м ² ·кПа)
PermSelect	11,6	362	31,2	4010
Polaris Gen-2	50	737	14,8	1470
PolyActive	21,2	787	37,2	5822

Критеріями порівняння прийнято ступінь вилучення CO₂ на рівні 50 %, тиск на стороні пермеату 0,2 бар, тиск живлення мембрани 1,1 бар та коефіцієнт корисної дії вакуумного насоса 50 %.

Як видно з рисунку 4.2, мембранний матеріал PolyActive має найменшу розрахункову площу поверхні 11650 м² порівняно з матеріалами PermSelect (21430 м²) та Polaris Gen-2 (16580 м²).

Це пояснюється тим, що площа залежить від проникності та рушійної сили CO₂. Матеріал PolyActive має більш ніж удвічі вищий показник проникності діоксиду вуглецю у порівнянні з PermSelect, що дає можливість зменшити площу на 45,6%. Високі показники проникності N₂ та H₂O матеріалу PolyActive знижують парціальний тиск CO₂ у пермеаті збільшуючи його рушійну силу, що призводить до зменшення площі на 29,7% порівняно з матеріалом Polaris Gen-2.

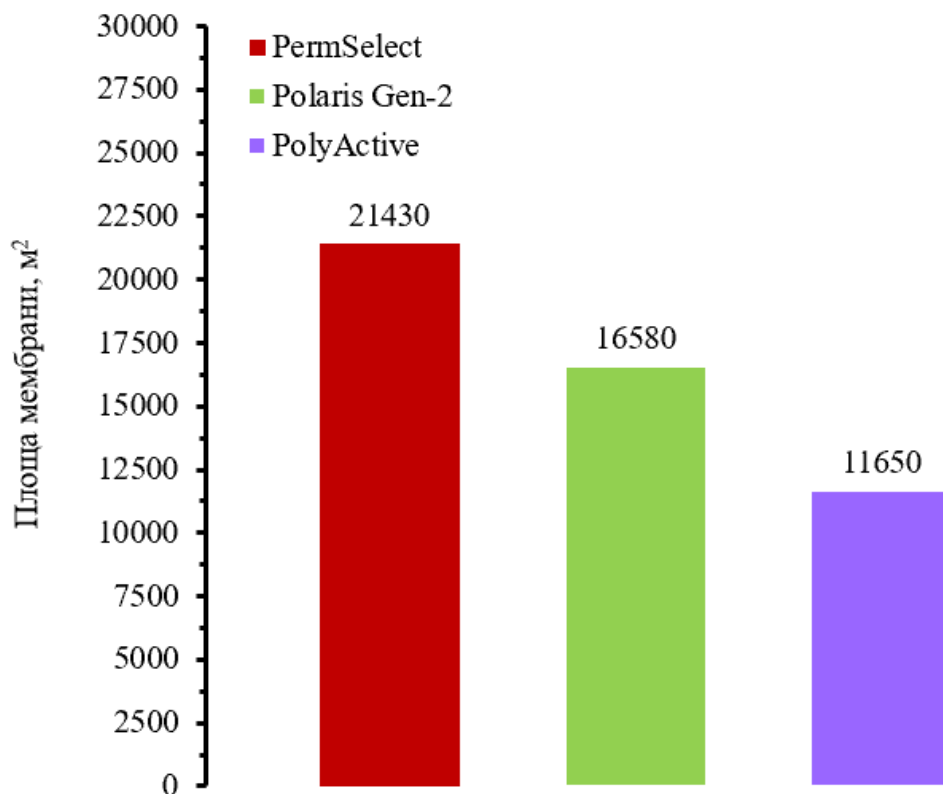


Рисунок 4.2 – Порівняння розрахункової площі поверхні для різних типів мембранних матеріалів

З графіку, який зображений на рисунку 4.3, можна побачити, що мембранний матеріал Polaris Gen-2 має найменшу розраховану потужність вакуумного насоса 1110 кВт порівняно з матеріалами PermSelect (1747 кВт) та PolyActive (1421 кВт).

Це обумовлено тим, що потужність залежить від загальної витрати газу, що проходить через мембрану. За однакового потоку CO_2 , матеріал Polaris Gen-2 завдяки найвищій селективності пропускає значно менший потік баластних газів, знижуючи загальний ступінь відбору порівняно з матеріалами PermSelect та PolyActive, що призводить до зменшення потужності насоса відповідно на 33 % та 17,7 %.

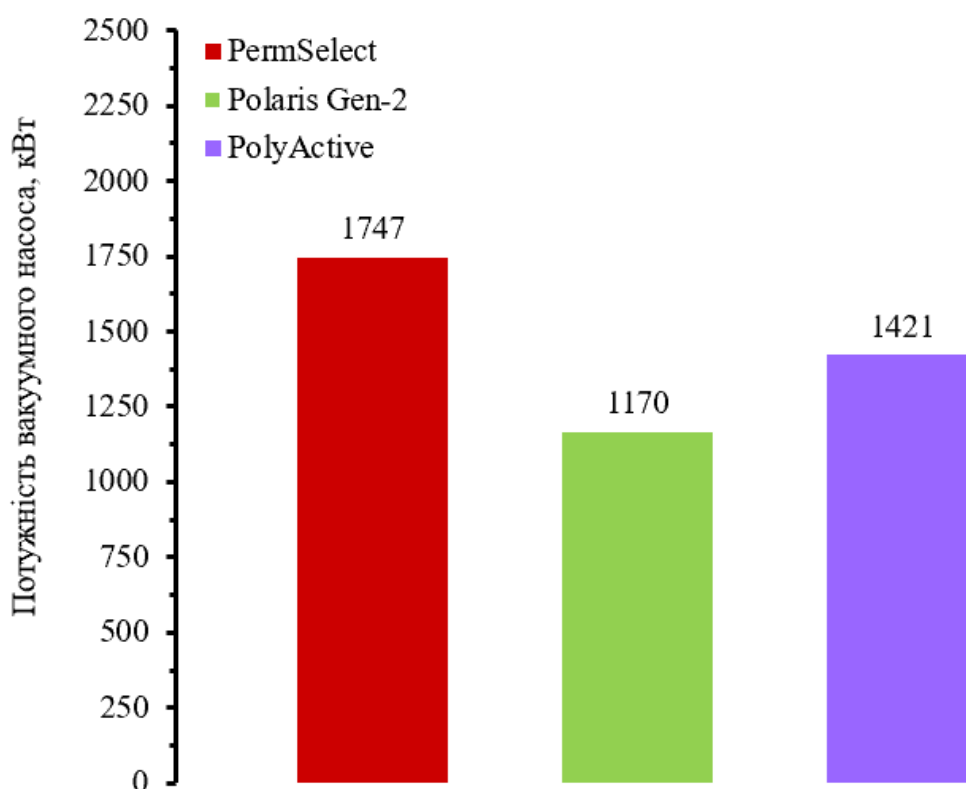


Рисунок 4.3 – Порівняння потужності вакуумного насоса для різних мембранних матеріалів

Представлений рисунок 4.4 демонструє, що селективність матеріалу безпосередньо впливає і на чистоту вловленого діоксиду вуглецю. Мембрана Polaris Gen-2 забезпечує найвищу концентрацію CO_2 59,0% перметау порівняно з матеріалами PolyActive (48,5%) та PermSelect (39,9%).

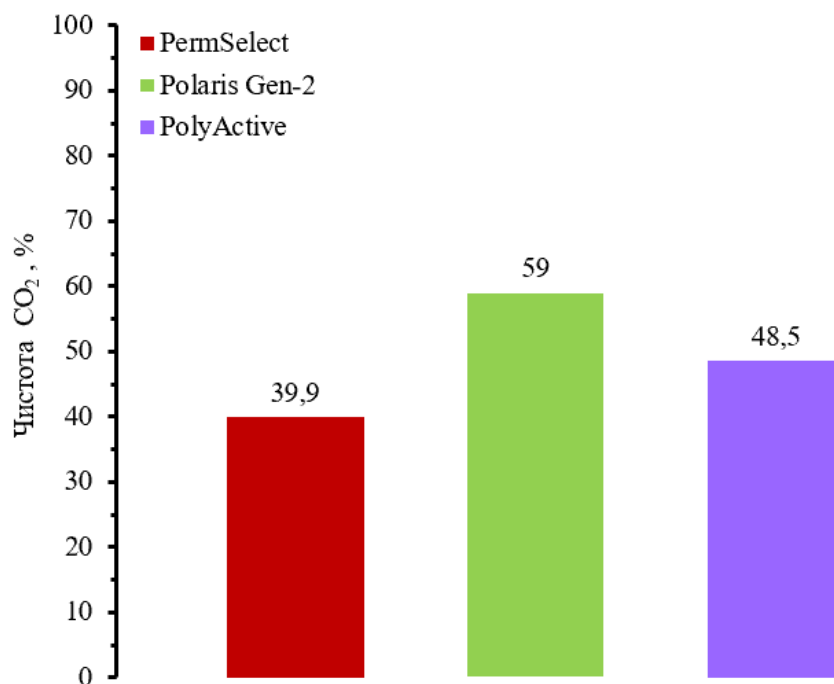


Рисунок 4.4 – Порівняння чистоти вловленого діоксиду вуглецю для різних мембранних матеріалів

На рисунку 4.5 наведено порівняння собівартості уловлювання діоксиду вуглецю для різних мембранних матеріалів. Як можна побачити, найменшу собівартість вловлювання CO₂ отримано при використанні мембранного матеріалу Polaris Gen-2 (35,40 \$/т). Хоча матеріал PolyActive потребує найменшої розрахункової площі, найбільший вплив на загальну вартість уловлювання діоксиду вуглецю у мембранних системах мають операційні витрати на електроенергію. Таким чином, суттєве зниження експлуатаційних витрат повністю компенсує більші капітальні вкладення у площу мембрани.

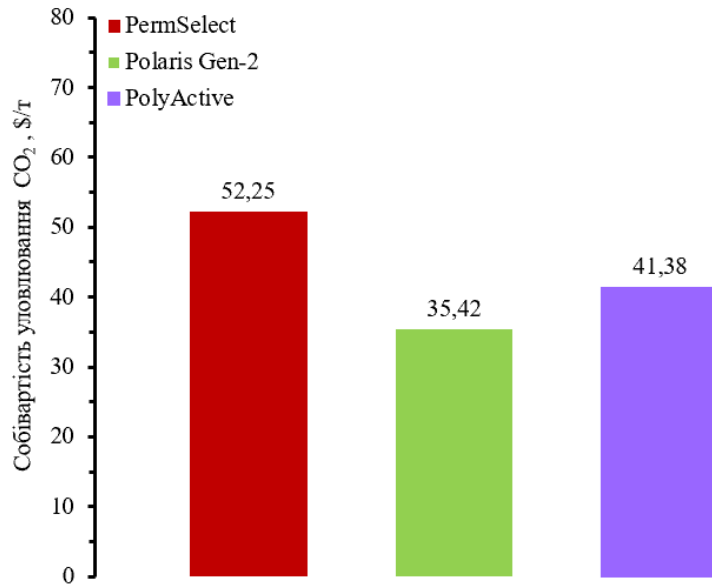


Рисунок 4.5 – Порівняння собівартості уловлювання діоксиду вуглецю для різних мембранних матеріалів

На рисунку 4.6 відображено зміну молярної витрати компонентів живлення, що не проходять крізь мембрану Polaris Gen-2 та відводяться у ретентаті, по мірі зростання мембранної площі до 16 580 м².

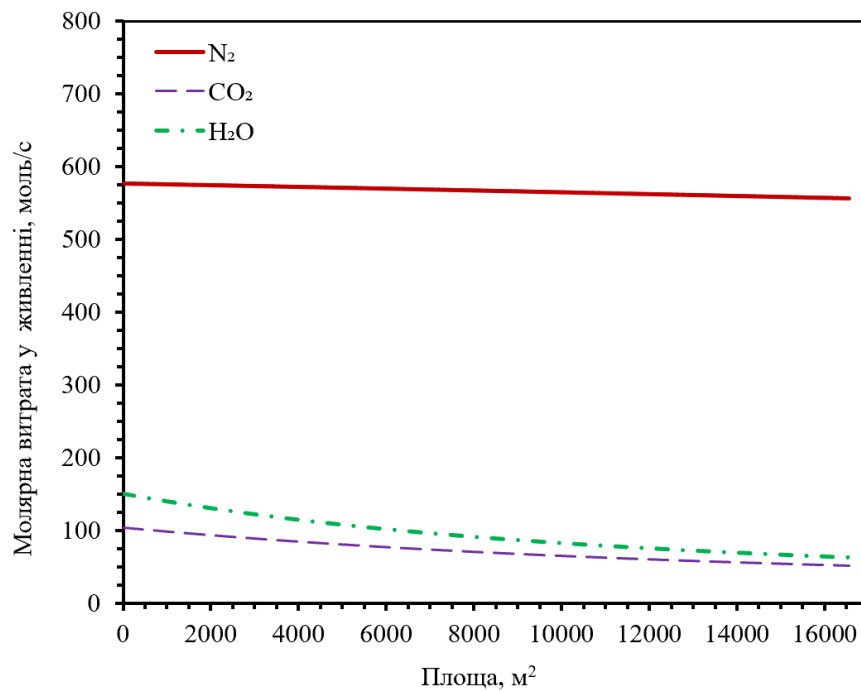


Рисунок 4.6 – Молярна витрата компонентів живлення у розрахованому мембранному ступені

Початкова витрата водяної пари знижується з 150 моль/с до 87 моль/с. Витрата діоксиду вуглецю зменшується з 104 моль/с до 52 моль/с, що відповідає 50 % вловленню. Натомість витрата азоту, який є найбільшим компонентом газової суміші, знижується мінімально: з 577 моль/с до 556 моль/с. Через високу проникність та невелику кількість CO_2 та H_2O порівнянно з N_2 їхня концентрація та парціальний тиск у живленні експоненційно зменшуються. Натомість азот має найменший коефіцієнт проникності та найбільшу кількість в газовій фазі, завдяки чому його витрата зменшується лінійно.

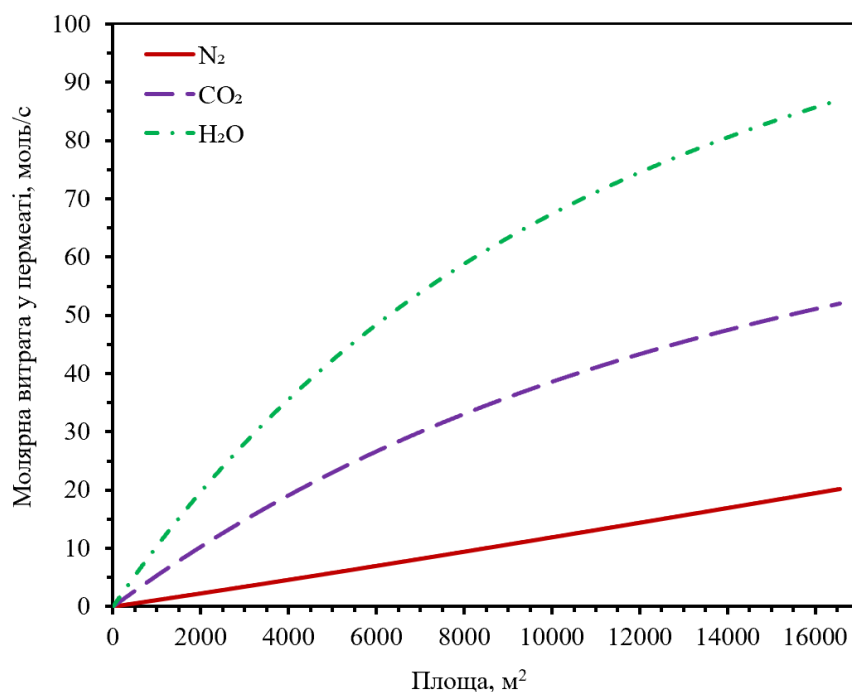


Рисунок 4.7 – Молярна витрата компонентів у пермеаті розрахованого мембранного ступеня

Як показано на рисунку 4.7, відповідно до закономірного зменшення молярної витрати компонентів у потоці живлення спостерігається їх еквівалентний приріст у потоці пермеату. По мірі проходження газом площі мембранного розділення витрата газів у пермеаті поступово зростає. Таким чином, на виході з мембранного ступеня молярна витрата водяної пари у

пермеаті досягає 87 моль/с (верхня крива), азоту – 21 моль/с (нижня крива) та діоксиду вуглецю – 40,31 моль/с.

Підсумовуючи отримане, оптимальним мембранним матеріалом для вилучення діоксиду вуглецю з вологих димових газів визначено мембрану Polaris Gen-2. Завдяки високій селективності цей матеріал забезпечує найкращий баланс технологічних та економічних показників: найвищу кінцеву чистоту продукту 59,0 %, мінімальне енергоспоживання вакуумного насоса 1170 кВт та найнижчу розрахункову питому собівартість вловлювання 35,42 \$/т. Зважаючи на доведену техніко-економічну ефективність, саме мембрана Polaris Gen-2 прийнята як базовий матеріал для проведення всіх подальших розрахунків у даній роботі.

4.3 Вплив водяної пари на ефективність уловлювання діоксиду

Залежно від хімічної природи мембранного матеріалу, вплив водяної пари на процеси газорозділення може сприяти деградації матеріалу, мати нейтральний або позитивний характер [32].

Для багатьох традиційних склоподібних полімерів взаємодія з водяною парою є згубною, оскільки вона призводить до конкурентної сорбції, коли молекули води фізично блокують мікропори, та викликає ефект пластифікації. Набухання полімерної матриці порушує молекулярно-ситовий ефект, що призводить до незворотного падіння проникності та селективності й вимагає обов'язкового глибокого осушення димових газів перед їх подачею в апарат [35].

Натомість матеріали іншого типу з чітко впорядкованими транспортними каналами нейтральні до вологи. Їхні характеристики залишаються стабільними, а присутність пари сприяє збільшенню рушійної сили масопереносу завдяки розбавленню пермеату,

Найбільш перспективною групою для реальних димових газів є мембрани, що демонструють позитивний відгук на зволоження. У таких

системах, завдяки механізму полегшеного транспорту, водяна пара виступає безпосереднім каталізатором перенесення діоксиду вуглецю, а спричинена нею додаткова різниця тисків в суміші підвищує ефективність розділення. Завдяки ефекту «внутрішнього продувного газу», вода надзвичайно швидко долає мембранний бар'єр, розбавляючи вловлений газ і штучно знижує його парціальний тиск у пермеаті, що гарантує високу інтенсивність процесу навіть за мінімальної концентрації цільового компонента. Експлуатація таких систем вимагає обов'язкового початкового зволоження газових потоків перед мембранним каскаду та підтримки певних температур процесу [32-33].

При охолодженні та десульфуризації димових газів об'ємна частка водяної пари залежить від температури до якої охолоджується газ і відповідає парціальному тиску насичення в газовій суміші.

Для оцінки впливу водяної пари на ефективність мембранного газорозділення було прийнято два режими охолодження димових газів. Перший при охолодженні потоку до температури 60 °C, при якому загальна молярна витрата вологого газу становить 0,831 кмоль/с зі складом: CO₂ – 12,52 %, N₂ – 65,89 %, O₂ – 3,50 %, H₂O – 18,09%. Та другий, в якому прийнято охолодження до 40 °C, де внаслідок інтенсивної конденсації загальний потік зменшується до 0,730 кмоль/с, а частка цільового компонента CO₂ зростає до 14,26% при відповідному складі N₂ – 75,02 %, O₂ – 3,99%, H₂O – 6,73 %.

На рисунку 4.8 відображено динаміку зміни рушійної сили масопереносу діоксиду вуглецю вздовж площі мембранного апарата для варіанту з високим вмістом водяної пари та зі зниженим. Графік демонструє вищу рушійну силу CO₂ вологого потоку протягом усього процесу розділення. На початку апарата рушійна сила на початку розділення становить 7,48 кПа, тоді як у другому варіанті вона є нижчою – 5,11 кПа. По мірі проходження газової суміші вздовж мембрани рушійна сила закономірно знижується в обох випадках через інтенсивне вилучення цільового компонента. Наприклад, при площі 8 290 м² значення падають до 3,94 кПа з високим вмістом пари та до 3,15 кПа при зменшеному.

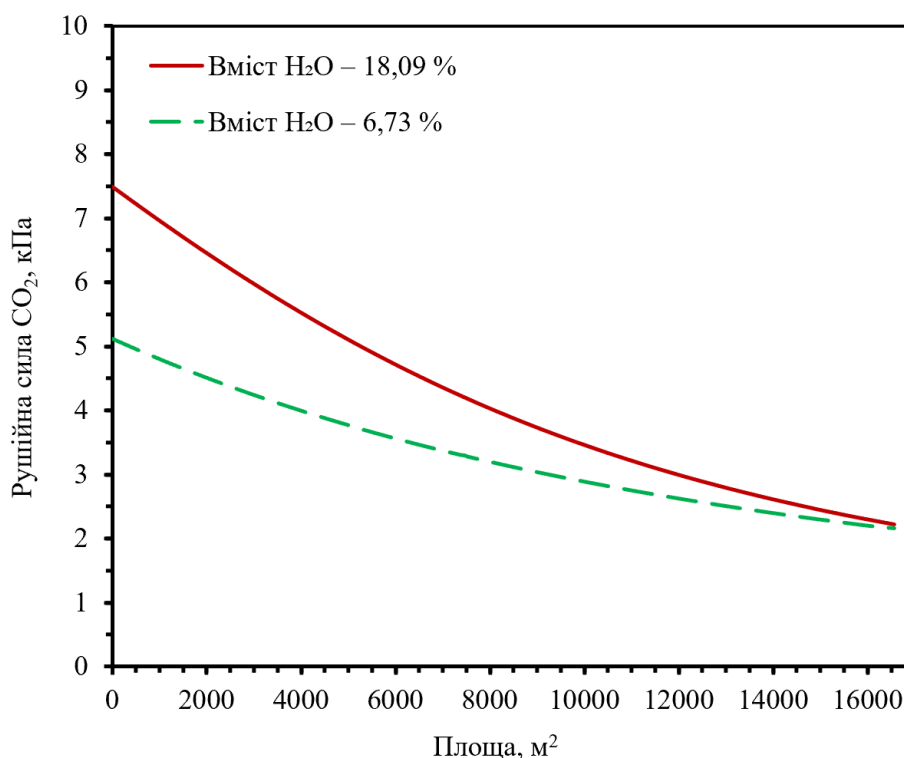


Рисунок 4.8 – Вплив водяної пари на рушійну силу діоксиду вуглецю

При розрахунковій площі мембранного ступеня 16 580 м² значення рушійної сили CO₂ для двох варіантів вологовмісту в газовій суміші практично зближуються (2,22 та 2,16 кПа). Це відбувається внаслідок наближення системи до локальної рівноваги за парціальними тисками. У першому варіанті рівновага настає через глибоке зниження концентрації CO₂ у живленні, тоді як у другому – через швидке накопичення діоксиду вуглецю у пермеаті.

На рисунку 4.9 наведено ступінь вилучення діоксиду вуглецю вздовж розрахованої площі мембрани. Динаміка зростання цих кривих є прямим наслідком наявності різної рушійної сили CO₂. Найбільша розбіжність в ефективності роботи мембрани при розрахунковій площі ступеня 50,0 % при вищому вмісті водяної пари та 38,7% при меншій наявності водяної пари.

Аналіз результатів доводить, що підвищена вологість димових газів інтенсифікує вловлювання CO₂. На початку ступеня водяна пара суттєво збільшує рушійну силу процесу, забезпечуючи вищу швидкість вилучення цільового компонента. Хоча вздовж мембранного каналу цей вплив поступово

нівелюється через наближення системи до локальної рівноваги парціальних тисків, загальна ефективність розділення суттєво зростає.

Встановлено, що при однаковій площі підвищений вміст води дозволяє збільшити вловлювання діоксиду вуглецю на 25 %.

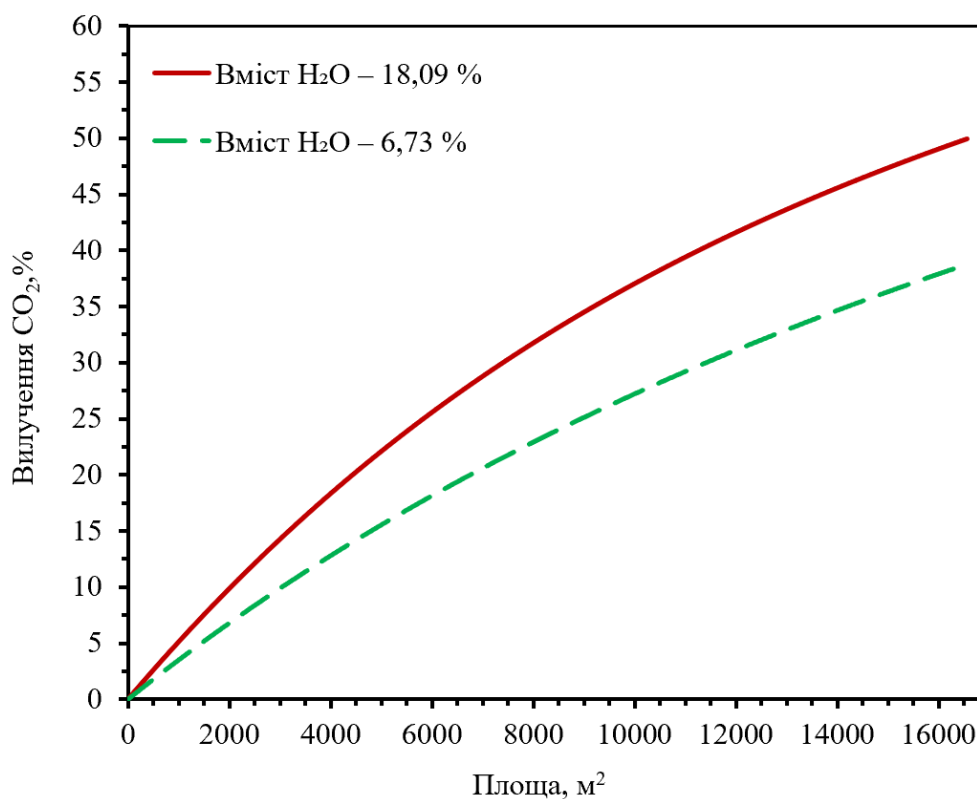


Рисунок 4.9 – Вплив водяної пари на вилучення діоксиду вуглецю

4.4 Висновки до розділу 4

1 Для забезпечення фізичної можливості мембранного розділення рушійна сила цільового компонента має залишатися додатною, тому будь-яке підвищення вимог до кінцевої чистоти або глибини вилучення діоксиду вуглецю неминуче призводить до лінійного зростання необхідного мінімального ступеня стиснення, що, як наслідок, пропорційно збільшує енергетичні витрати установки.

2 Визначено, що мембрана Polaris Gen-2 завдяки високій селективності забезпечує найменшу потужність вакуумного насоса 1103 кВт та найвищу

чистоту діоксиду вуглецю 59,0% а також має найнижчу собівартість уловлювання 35,42 \$/т, у порівнянні з мембранами PermSelect та PolyActive.

3 Водяна пара покращує вилучення діоксиду вуглецю на 25% за рахунок ефекту розбавлення в пермеаті та відповідно збільшує рушійну силу CO_2 .

5 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК МЕМБРАННОЇ СИСТЕМИ

5.1 Типи та конструкція мембранних модулів

У процесах промислового газорозділення для забезпечення необхідної пропускної здатності вимагаються значні площі мембранної поверхні. З метою оптимізації робочого простору, мембрани компонують у спеціальні модульні блоки. Це дозволяє створювати надзвичайно компактні масообмінні апарати з високою питомою площею поверхні на одиницю об'єму. Під час проектування технологічних схем такі модулі, як правило, з'єднують паралельно або послідовно та розміщують усередині герметичного корпусу, де відбувається процес газорозділення в умовах прямооточного, перехресного або протитечійного руху газів [42].

На сьогодні в інженерній практиці набули широкого застосування пластинчасто-рамні, рулонні та порожнисто-волоконні конструкції модулів, що визначають режим руху потоків газу. У пластинчасто-рамних та рулонних апаратах як робочий елемент застосовують плоскі мембрани, тоді як основу порожнисто-волоконних конструкцій складають порожнисті циліндричні модул [42].

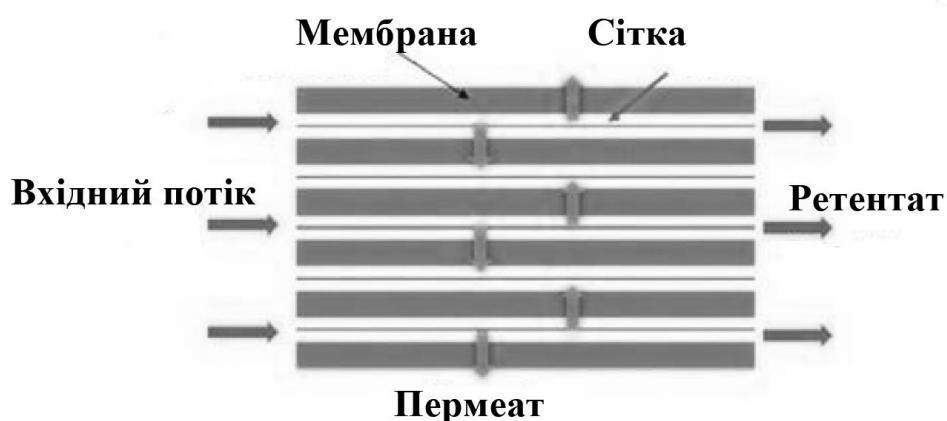


Рисунок 5.1 – Пластинчасто-рамний мембранний модуль

Як видно з рисунку 5.1 пластинчасто-рамні модулі складаються з плоских мембранних листів. Канали для руху потоків створюються між сусідніми мембранами за допомогою розділювальної сітки. Ці розділювачі також підтримують форму каналу при прикладанні перепаду тиску через мембрану для забезпечення проникнення газу та здатні перемішувати потік в каналі. Розділювальні сітки для каналів живлення та пермеату зазвичай відрізняються, оскільки в каналі пермеату з нижчим тиском необхідна дрібніша сітка для підтримки мембрани та запобігання її розриву, так як мембрана втискається в розділювач під дією прикладеного перепаду тиску. Мембрани склеюються по краях таким чином, що при розміщенні модуля в корпусі газові потоки можуть подаватися та відводитися з каналів, які чергуються, через зовнішні з'єднання. Це призводить до перехресного контактування, при якому пермеат рухається в перпендикулярному напрямку до потоку живлення. Обмеження місць входу газового потоку вздовж країв може забезпечити частково протитокове контактування. Конструкції пластинчасто-рамна модулів є однією з найстаріших мембранних систем і часто використовуються у процесах тупикової фільтрації [42].

На рисунку 5.2 зображений рулонний мембранний модуль.

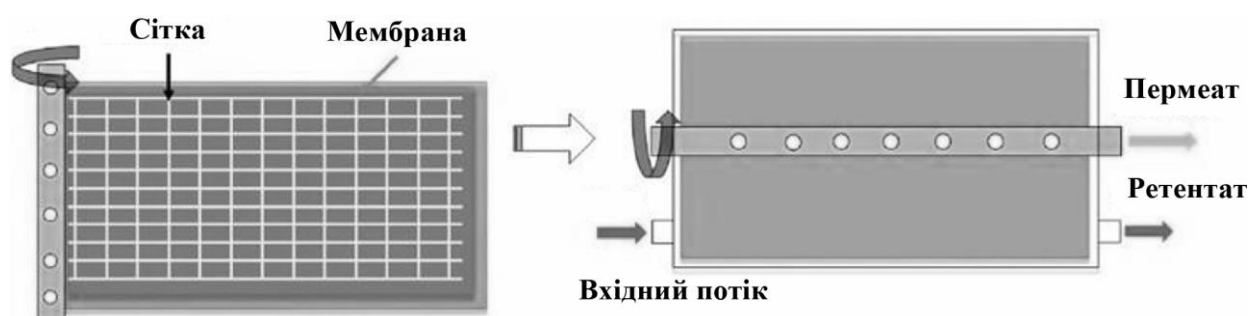


Рисунок 5.2 – Рулонний мембранний модуль

Плоскі мембрани також можуть використовуватися для виготовлення рулонних модулів. Як і в пластинчасто-рамних модулях, між мембранними листами встановлюється розділювальні сітки для потоку живлення та пермеату, а сусідні мембрани склеєні між собою, щоб забезпечити подачу та

відведення газу з окремих каналів. На відміну від плоскорамних модулів, тут використовуються довгі мембранні листи. Один довгий мембранний лист склеюється вздовж довгих країв та одного короткого краю, при цьому розділювальна сітка та центральна трубка для збору пермеату розміщуються зверху листів. Трубка для збору пермеату обертається і формує модуль, намотуючи листи мембран. В один модуль можна вставити кілька мембран для збільшення загальної площі, водночас зменшуючи довжину кожного модуля для мінімізації перепаду тиску пермеату всередині нього. Модуль поміщається в корпус із зовнішніми з'єднаннями, які дозволяють подавати та відводити потік живлення і ретентат уздовж зовнішньої поверхні рулону, а також окремо збирати пермеат із внутрішньої частини через центральну трубку. Лінії склеювання конверта та його з'єднання з трубкою для збору пермеату створюють у модулі контакт в режимі перехресного струму. Потік живлення рухається паралельно трубці для збору пермеату від одного торця модуля до іншого, тоді як пермеат рухається перпендикулярно до потоку живлення до центральної колекторної трубки. Порівняно з плоскорамними модулями, волоконні модулі можуть забезпечити більшу площу на одиницю об'єму, а також є простішими у виготовленні та експлуатації [42].

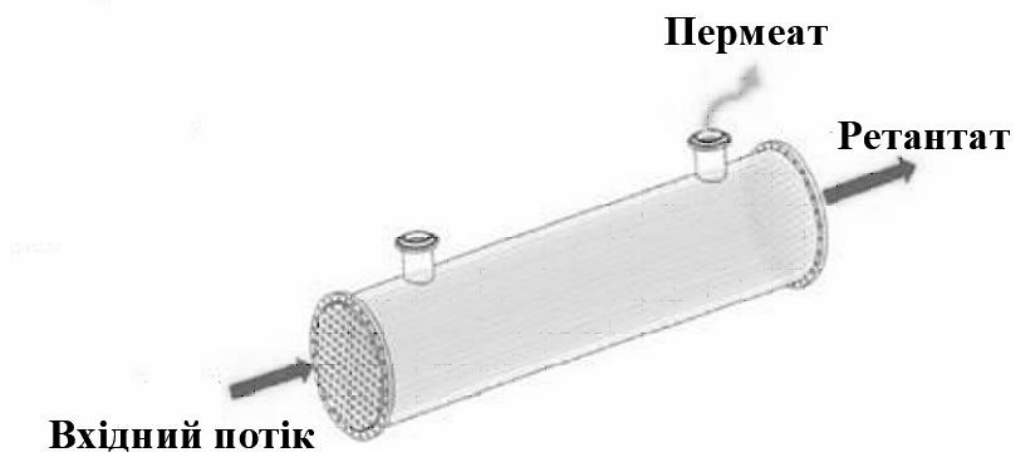


Рисунок 5.3 – Порожнисто-волоконний мембранний модуль

Мембрани у формі порожнистих волокон або трубок зазвичай компонуються в модулі, подібні до зображеного на рисунку 5.3. Кінці пучка волокон закладені в матеріал трубної решітки, який герметично з'єднує волокна між собою. Трубна решітка оброблена таким чином, що внутрішні порожнини волокон залишаються відкритими, а сама решітка може бути герметично прикріплена до внутрішньої частини зовнішнього циліндричного корпусу.

Зовнішні патрубки на торцях корпусу дозволяють подавати та відводити робоче середовище з порожнин волокон, тоді як патрубки на бічній поверхні забезпечують окреме введення та виведення середовища з міжтрубного простору. Така конфігурація є масопереносним еквівалентом кожухотрубного теплообмінника і може забезпечувати як прямоточний так і протитечійний режим руху потоків газу.

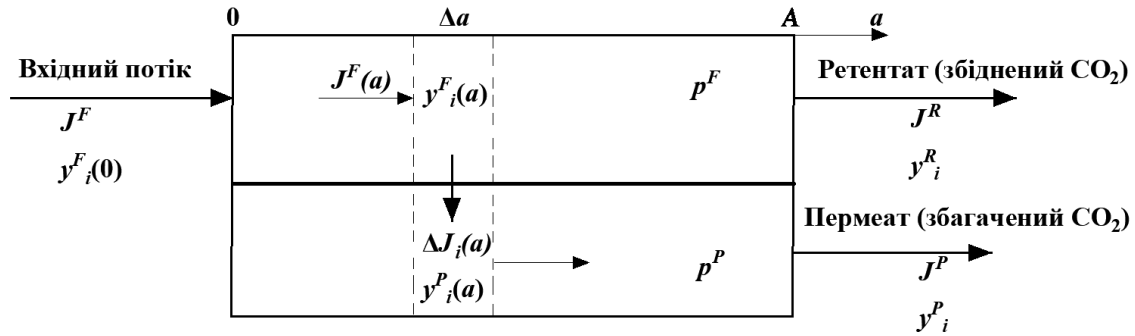
5.2 Вплив режиму руху потоків на вилучення діоксиду вуглецю

Вибір розрахункової математичної моделі безпосередньо відповідає конструкції мембранного модуля. Методика розрахунку перехресного режиму, який реалізується у пластинчасто-рамних та рулонних модулях, була детально розглянута у підрозділі 2.4. Для розрахунку порожнисто-волоконних мембран застосовують прямоточний та протитечійний режим рухів газів.

На рисунку 5.4 наведено розрахункову схему мембранного модуля з прямоточним рухом потоків.

Головна особливість прямоточного режиму, яка відрізняє його від перехресного, полягає у способі відведення потоку пермеату. Як зазначалося раніше, згідно з прийнятими припущеннями, у перехресному потоці газ, що пройшов крізь мембрану, відводиться локально і миттєво, без змішування із сусідніми ділянками. Натомість при прямоточному режимі потік пермеату поступово зростає вздовж мембрани і продовжує рух паралельно в напрямку потоку живлення. При цьому приймається, що рух в обох каналах відбувається

в режимі ідеального витиснення. Математично ця відмінність описується появою в системі рівнянь (5.1) приросту потоку пермеату, а також відповідної початкової умови щодо відсутності пермеату на вході в мембрану.



$$i = \text{N}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$$

Рисунок 5.4 – Розрахункова схема мембранного ступеня з проточним рухом потоків

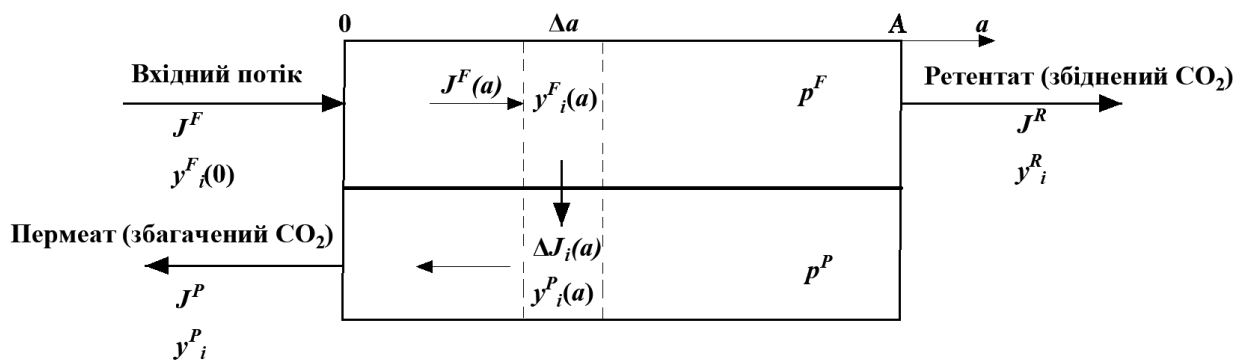
Зміна локальних витрат компонентів та їх парціальних тисків уздовж мембрани з проточним режимом руху потоків описується наведеною системою рівнянь [33].

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta J_i^F(a) = -Q_i \left(p^F y_i^F(a) - p^P y_i^P(a) \right) \Delta a \\ \Delta J_i^P(a) = Q_i \left(p^F y_i^F(a) - p^P y_i^P(a) \right) \Delta a \\ y_i^F(a) = \frac{J_i^F(a)}{\sum J_i^F(a)} \\ y_i^P(a) = \frac{J_i^P(a)}{\sum J_i^P(a)} \\ J_i^F(0) = J^F y_i^0 \\ J_i^P(0) = 0 \end{array} \right. \quad (5.1)$$

Головна особливість проточного режиму, яка відрізняє його від перехресного, полягає у способі відведення потоку пермеату. Як зазначалося раніше, згідно з прийнятими припущеннями, у перехресному потоці газ, що

пройшов крізь мембрану, відводиться локально і миттєво, без змішування із сусідніми ділянками. Натомість при протіточному режимі потік пермеату поступово зростає вздовж мембрани і продовжує рух паралельно в напрямку потоку живлення. При цьому приймається, що рух в обох каналах відбувається в режимі ідеального витиснення. Математично ця відмінність описується появою в системі рівнянь (5.1) приросту потоку пермеату, а також відповідної початкової умови щодо відсутності пермеату на вході в мембрану.

На рисунку 5.5 наведено розрахункову схему мембранного модуля з протітеційним рухом потоків.



$$i=N_2, CO_2, H_2O$$

Рисунок 5.5 – Розрахункова схема мембранного ступеня з протітеційним рухом потоків

Математична модель масопереносу для протітеційного руху потоків в мембрані описується наступною системою рівнянь [33].

$$\begin{cases} \Delta J_i^F(a) = -Q_i(p^F y_i^F(a) - p^P y_i^P(a))\Delta a \\ \Delta J_i^P(a) = -Q_i(p^F y_i^F(a) - p^P y_i^P(a))\Delta a \\ y_i^F(a) = \frac{J_i^F(a)}{\sum J_i^F(a)} \\ y_i^P(a) = \frac{J_i^P(a)}{\sum J_i^P(a)} \\ J_i^F(0) = J^F y_i^0 \\ J_i^P(A) = 0 \end{cases} \quad (5.2)$$

Особливість протитечійного режиму полягає у зустрічному русі пермеату відносно потоку живлення (в умовах ідеального витиснення). Оскільки, пермеат починає рух з протилежного кінця мембрани і зростає у зворотному напрямку, математично це описується в системі (5.2) відповідною граничною умовою де потік пермеату дорівнює нулю на межі, що відповідає розрахунковій площі.

Для порівняння режимів руху потоків, розрахунок виконувався з умови зміни заданого ступеня вилучення CO_2 в діапазоні від 40% до 95%. Отримані результати розрахунків показано на рисунку 5.6.

Аналіз отриманих результатів показав суттєвий вплив режиму організації потоків на ефективність мембранного уловлювання діоксиду вуглецю та необхідну площу мембранної поверхні. Встановлено, що зі збільшенням ступеня вилучення CO_2 площа мембрани зростає нелінійно, причому інтенсивність цього зростання визначається режимом руху потоків. При вилученні від 40% до 50% CO_2 вплив режиму організації потоків є мінімальним, а необхідна площа для всіх режимів є майже однаковою і становить близько 11 300 m^2 . Суттєва розбіжність ефективності прямоточного режиму спостерігається при досягненні 60% вилучення CO_2 , де необхідна площа мембрани становить 30 583 m^2 , тоді як перехресний та протитечійний режими потребують відповідно 24 390 m^2 та 23 692 m^2 . При подальшому збільшенні вилучення CO_2 до 80% перехресний потік має площу 56 940 m^2 порівняно з 49 108 m^2 для протитечійного режиму руху.

Найбільша різниця показників спостерігається в умовах глибокого вилучення 95%, де менш ефективний прямоточний режим потребує 307 310 m^2 , перехресний 132 990 m^2 , а протитечійний 95 560 m^2 . Таким чином, впровадження протитечійного режиму руху газів дозволяє скоротити необхідну площу мембрани на 211 750 m^2 порівняно з прямоточним режимом та на 37 430 m^2 відносно режиму із перехресним рухом.

Для об'єктивного порівняння різних режимів руху потоків, незалежно від їхніх абсолютних розмірів, використовується відносна (безрозмірна) площа мембрани. Аналіз проводиться для ступеня вилучення CO_2 80%,

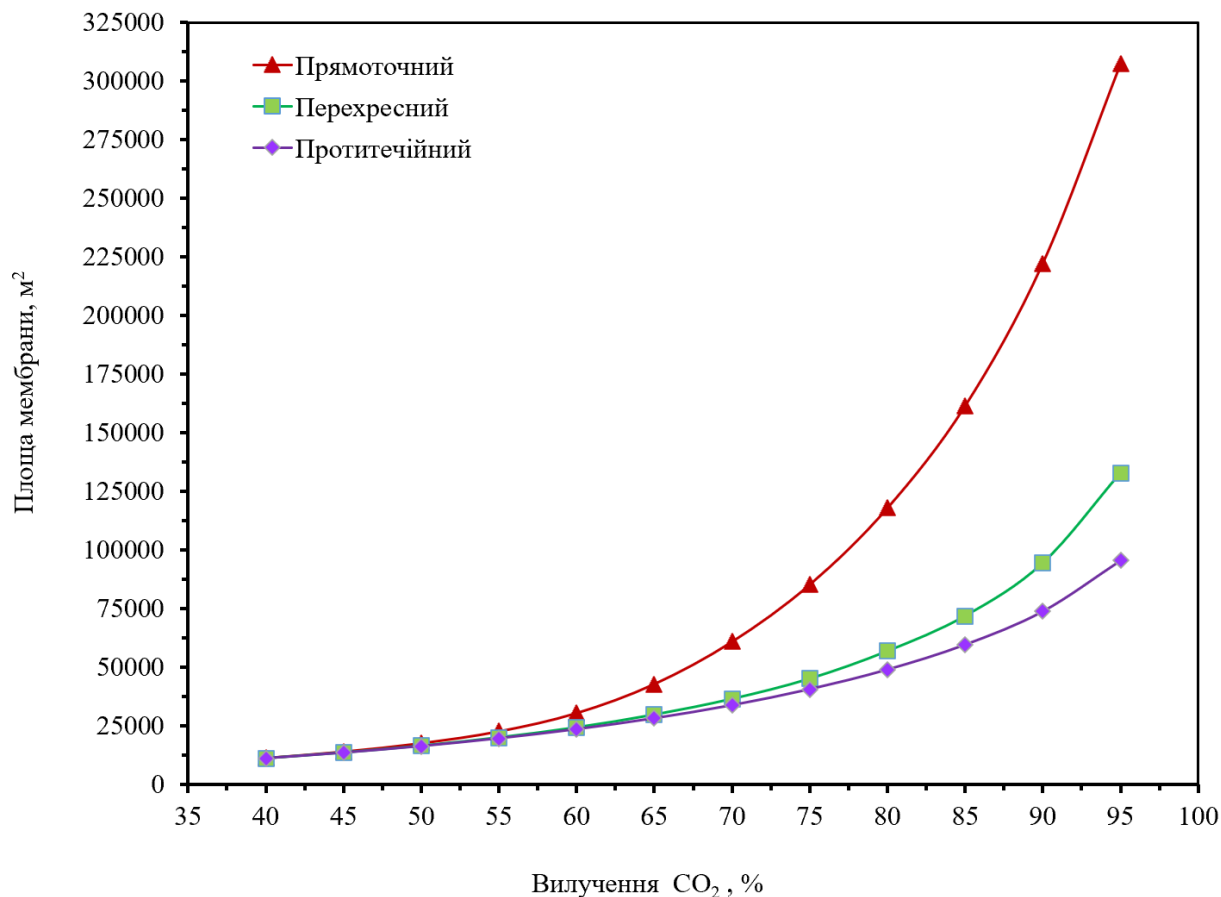


Рисунок 5.6 – Залежність необхідної площі мембрани від вилучення діоксиду вуглецю для різних режимів руху потоку

Як видно з рисунку 5.7, характер зміни рушійної сили CO_2 вздовж мембранної поверхні суттєво залежить від режиму організації потоків, що безпосередньо впливає на інтенсивність масопереносу та ефективність уловлювання діоксиду вуглецю. Встановлено, що найвище початкове значення рушійної сили забезпечує протитечійний режим – 7,83 кПа, тоді як для прямоточного та перехресного режимів воно становить відповідно 7,64 кПа та 7,48 кПа.

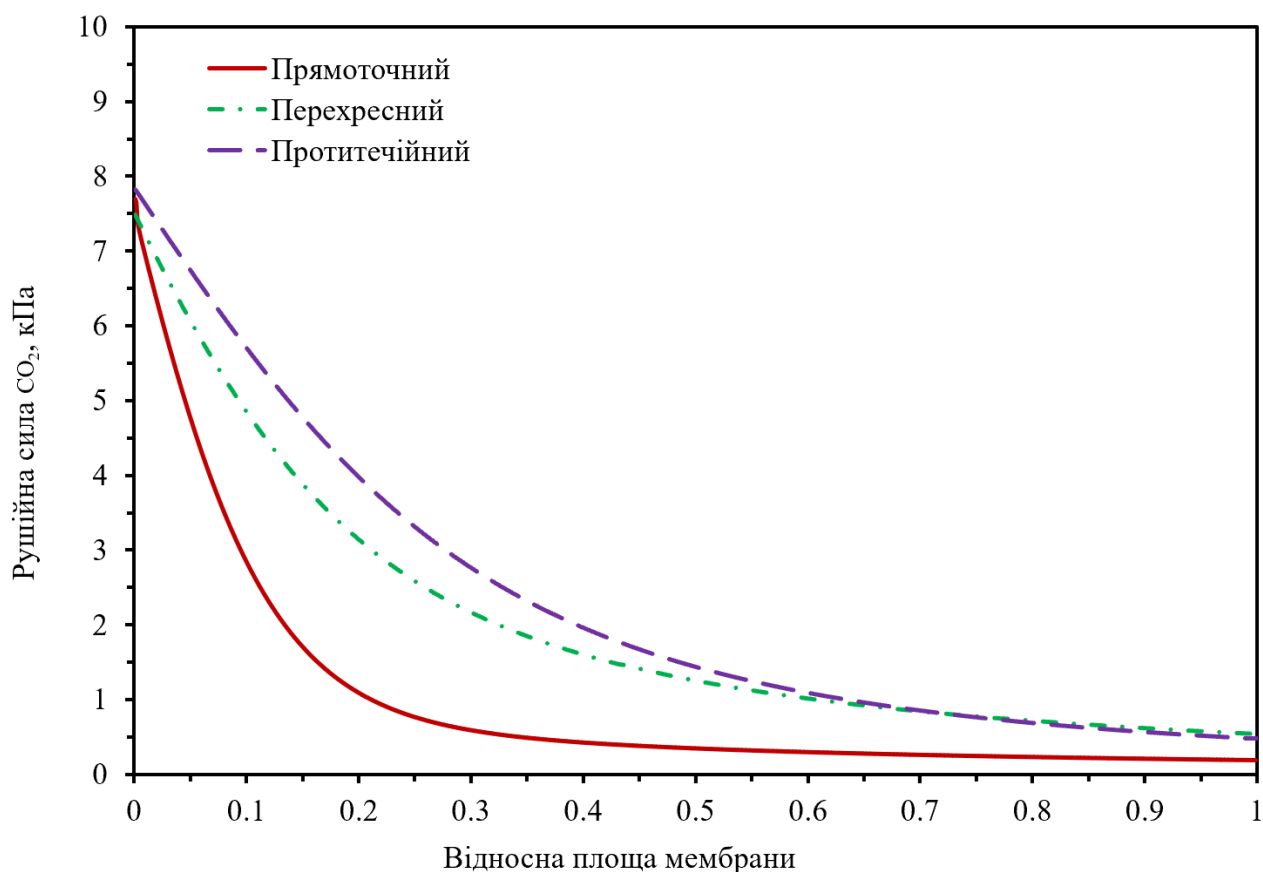


Рисунок 5.7 – Порівняння рушійної сили діоксиду вуглецю для різних режимів руху потоку

Стрімке зниження ефективності масопереносу прямоточного режиму спостерігається при відносній площі 0,3, де значення різко зменшується до 0,6 кПа через паралельний рух потоків та вирівнювання парціальних тисків CO_2 . У той же час протитечійний режим має високу рушійну силу 2,8 кПа, а перехресний потік становить відповідно 2,2 кПа, що майже в 5 разів більше за прямотік. При розрахунковій площі рушійна сила прямотоку зменшується до 0,15 кПа, водночас протитік становить 0,5 кПа. Здатність протитечійного режиму підтримувати високу рушійну силу є причиною її найвищої компактності при високому вилученні діоксиду вуглецю.

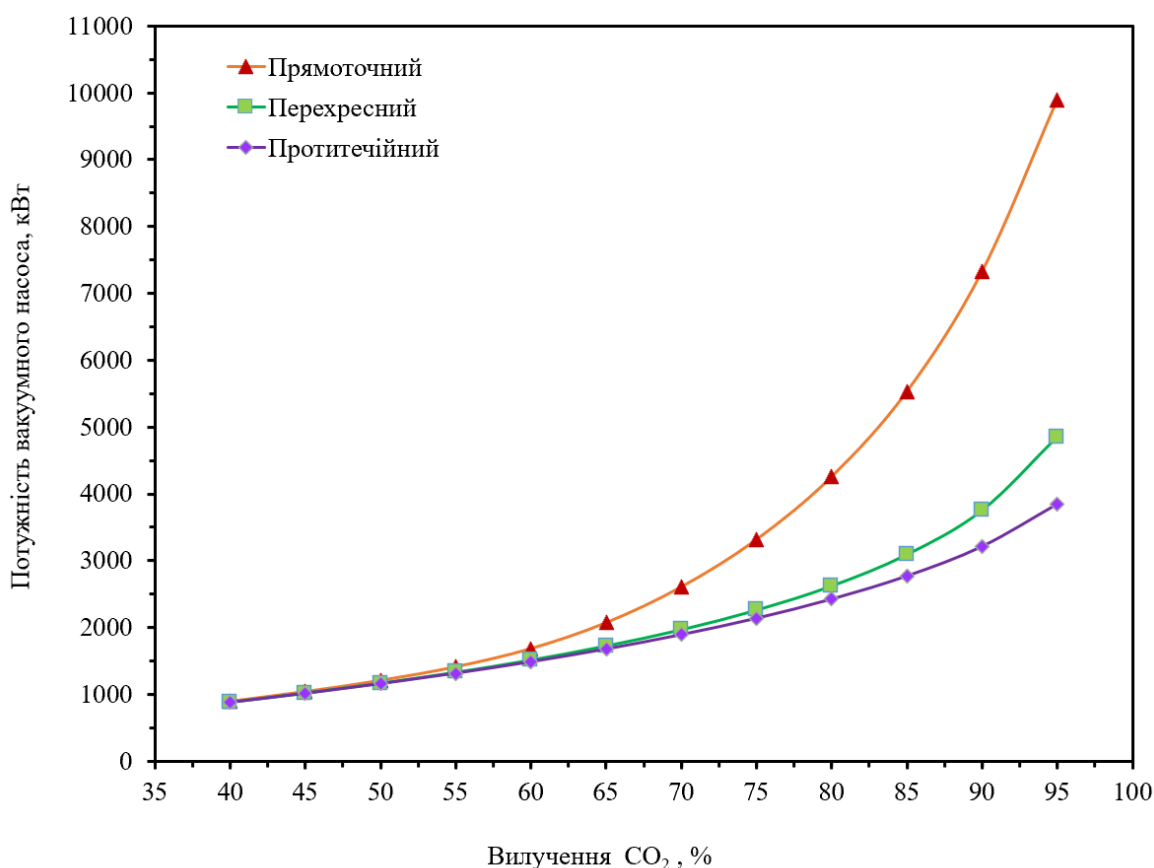


Рисунок 5.8 – Залежність потужності вакуумного насоса від вилучення діоксиду вуглецю для різних режимів руху потоку

Представлений рисунок 5.8 демонструє, що зміна потужності вакуумного насоса має, так само як і площа, нелінійну залежність від глибини вилучення діоксиду вуглецю. При вилученні 40% витрати енергії для всіх режимів є співставними і знаходяться у вузькому діапазоні від 881 до 895 кВт. Помітна зміна потужності при досягненні 60% вилучення: прямоточний режим потребує 1683 кВт, тоді як перехресний та протитечійний режими відповідно 1516 кВт та 1488 кВт. Збільшення до 80% вилучення CO₂ призводить до різкого підвищення потужності для прямоточного режиму до 4253 кВт. Натомість перехресний та протитечійний рух вимагають 2625 кВт та 2424 кВт. Найбільша розбіжність значень за умов максимального вилучення 95%, де енергоспоживання найменш ефективного прямоточного режиму сягає 9 887 кВт, перехресного – 4 856 кВт, а протитечійного – 3 844 кВт.

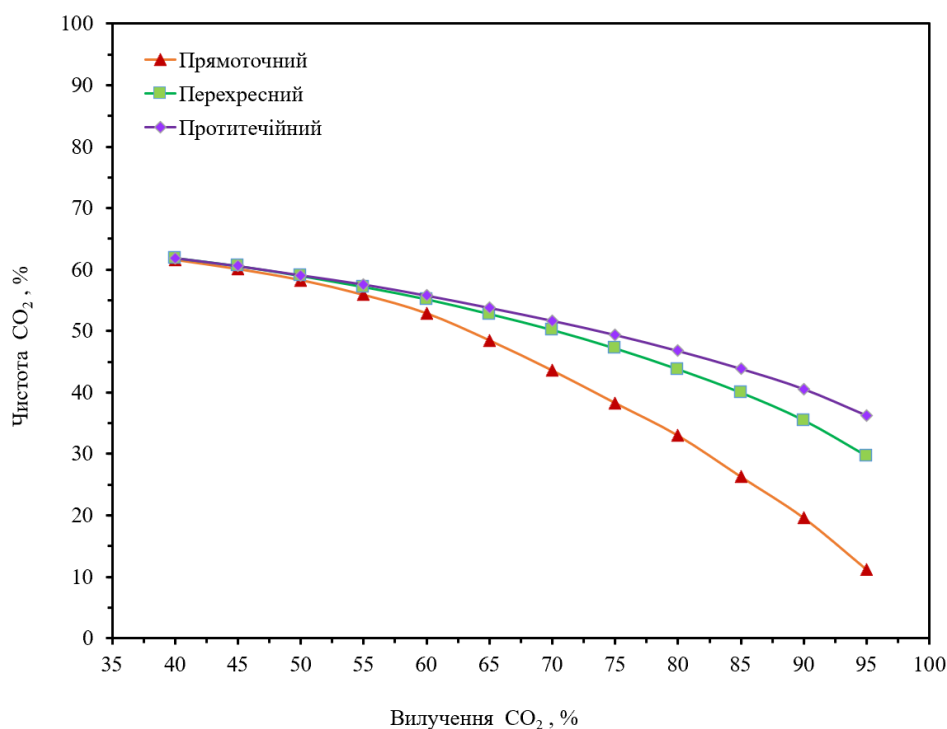


Рисунок 5.9 – Залежність чистоти вловленого діоксиду вуглецю від вилучення для різних режимів руху потоку

Аналіз показників чистоти пермеату від вилучення на рисунку 5.9 демонструє закономірний компроміс між ступенем вилучення та чистотою продукту діоксиду вуглецю. При вилученні 40% всі режими забезпечують максимальну концентрацію CO₂ на рівні 64,1%. Однак із збільшенням вилучення чистота цільового газу знижується при прямоточному режимі до 11,2%, перехресний потік забезпечує 29,7%, тоді як протитечійний 36,3%. Варто зазначити, що хоча отриманий пермеат є суттєво збагаченим діоксидом вуглецю порівняно з вихідним димовим газом, він не є чистим CO₂. Отримані розрахункові дані підтверджують обмеження процесу, що за один ступінь мембранного розділення неможливо одночасно досягти глибокого вилучення цільового компонента та отримати його високу кінцеву чистоту понад 95%.

Як видно з рисунку 5.10 Застосування прямоточного режиму є економічно виправданим до межі вилучення 50 %, де його собівартість становить 36,59 \$/т CO₂.

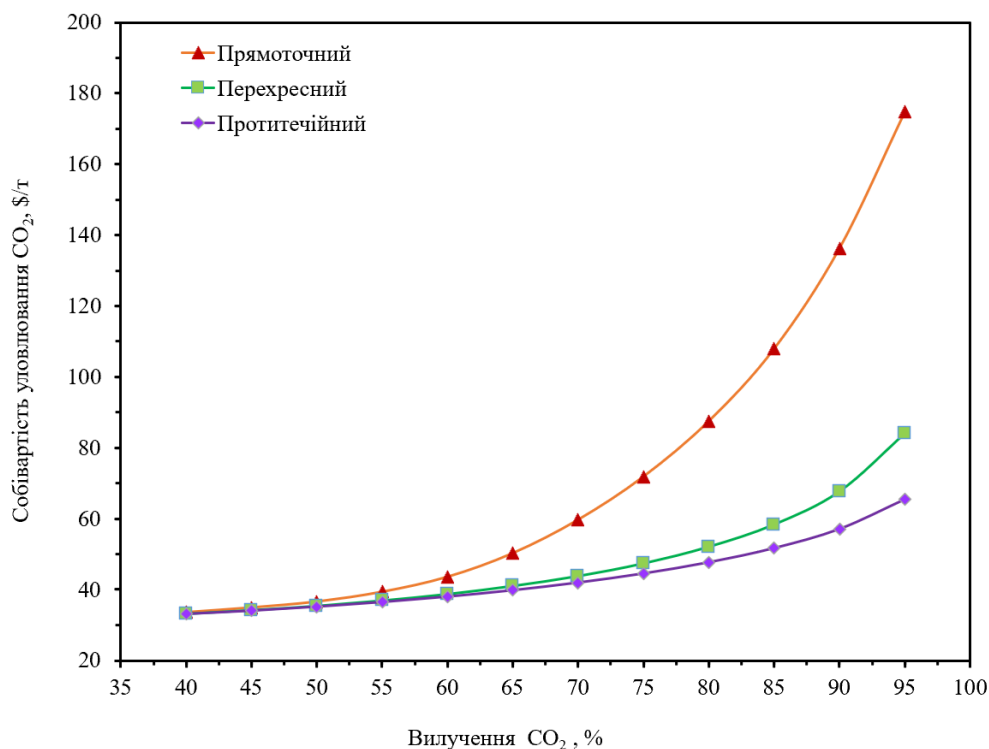


Рисунок 5.10 – Залежність собівартості уловлювання діоксиду від вилучення для різних режимів руху потоку

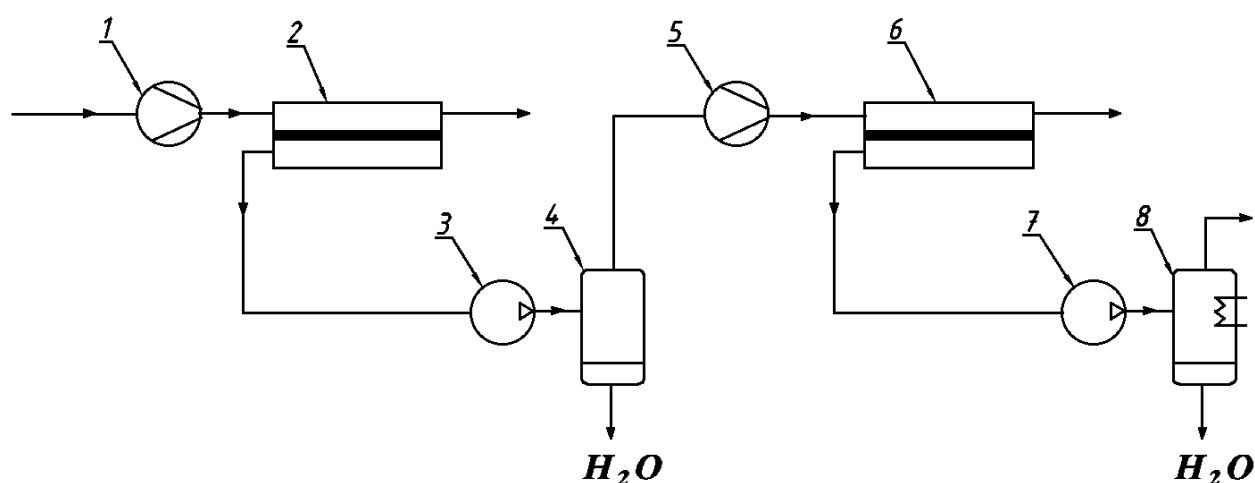
Використання перехресного потоку є доцільним до рівня вилучення 65 %, при якому його вартість становить 41,05 \$/т CO₂. Техніко-економічним оптимумом для першого ступеня є застосування протитечійного режиму при 70 % вилучення із оптимальною собівартістю 41,96 \$/т CO₂.

Проведене математичне моделювання та техніко-економічний аналіз доводять перевагу протитечійного режиму руху потоків над прямоточним і перехресним. Враховуючи встановлений техніко-економічний оптимум роботи першого ступеня (вилучення 70%-75% із собівартістю 41,96 – 44,53\$/т CO₂), протитечійна організація потоків є найбільш раціональним технологічним рішенням. З огляду на ці фундаментальні переваги, саме протитечійний режим приймається як базовий для всіх подальших розрахунків і розробки кінцевої багатоступеневої схеми мембранної установки.

5.3 Опис принципової схеми двоступеневої мембранної системи

Як свідчать результати попередніх розрахунків, мембранне розділення потоку димових газів в один ступінь не може забезпечувати одночасно високого вилучення CO_2 та необхідної чистоти продукту на рівні 90-95 %. Зважаючи на ці обмеження, для досягнення цільових показників розділення у даному розділі досліджується впровадження двоступеневої мембранної системи.

На рисунку 5.11 наведено принципову схему двоступеневої мембранної системи уловлювання діоксиду вуглецю, де пермеат першого ступеня є потоком живлення для другого.



1,5 – Димосос; 2,6 – Мембранний ступінь; 3,7 – Вакуумний насос;
4 – Газорідинний сепаратор; 8 – Конденсатор.

Рисунок 5.11 – Принципова схема двоступеневої мембранної системи уловлювання діоксиду вуглецю з димових газів

Потік димових газів, після попередньої десульфуризації, видалення твердих часток та охолодження до 60 °С, подається димососом 1 на мембранний ступінь 2 з тиском 1,1 бар. Основним призначенням першого ступеня є первинне масове вилучення діоксиду вуглецю з загального потоку димових газів. Необхідний тиск пермеату 0,2 бар створюється рідинно-

кільцевим вакуумним насосом першого ступеня 3, який забезпечує необхідний перепад тисків. Безпосередньо після вакуумного насоса 3 встановлюється газорідинний сепаратор 4 для відділення краплинної вологи та робочої рідини від газу. Після сепаратора 4 попередньо очищений потік спрямовується димососом 5 на другий мембранний ступінь 6.

Призначення другого мембранного ступеня 6 полягає у підвищенні чистоти діоксиду вуглецю понад 90-95 %. При цьому площа ступеня 6 є значно меншою порівняно з першим 2, оскільки на розділення надходить газова суміш із вищою концентрацією CO_2 . Отримання цільового компонента високої чистоти здійснюється рідинно-кільцевим вакуумним насосом 7, який працює при тиску 0,2 бар. Для видалення залишкової водяної пари з уловленого премерату, газ подається на конденсатор 8, де охолоджується до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Внаслідок цього водяна пара в суміші конденсується і видаляється. Димовий газ, що не пройшов перший та другий ступінь викидається в атмосферу.

З метою підвищення концентрації CO_2 та зменшення сумарної площі мембран для обох ступенів прийнято матеріал із селективним шаром Polaris Gen-2, а також прийнято протитечійний режим руху газових потоків, за якого досягається найвища ефективність порівняно з перехресним та проточним режимами

5.4 Розрахунок двоступеневої мембранної системи

Для розрахунку другого ступеня обрано діапазон значень від 40 до 95%, де розраховується площа енергоспоживання та собівартість при чистоті 90% CO_2 .

З рисунку 5.12 можна побачити зміну молярної витрати компонентів живлення, що не проходять мембрану, при проходженні газової суміші площі другого мембранного ступеня з площею $5\,579\text{ м}^2$. Порівняно з першим ступенем молярний потік CO_2 стрімко зменшується з початкових $72,75\text{ моль/с}$

до 4,05 моль/с в потоці ретентату, що забезпечує його глибоке вилучення на рівні 94,4 %. Одночасно через ступінь проходить майже повний потік водяної пари, витрата якої знижується з 25,46 до 0,52 моль/с. У свою чергу кількість азоту у залишку знижується незначно з 42,51 до 36,71 моль/с.

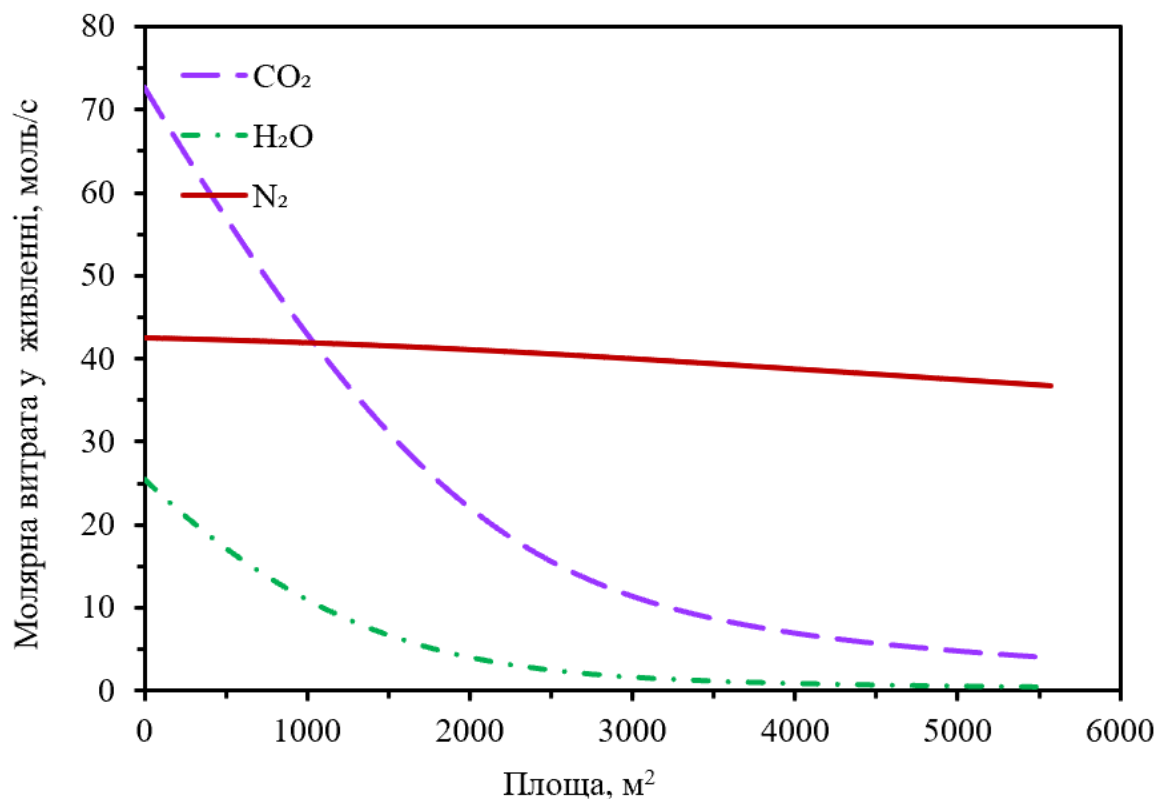


Рисунок 5.12 – Молярна витрата компонентів пермеату у другому ступені

Така динаміка масопереносу зумовлена високою селективністю мембрани, яка легко пропускає «швидкі» молекули CO₂ та водяної пари, але затримує «повільний» азот. Внаслідок цього основна маса інертного азоту залишається в ретентаті, що запобігає розбавленню цільового продукту. Цей вибірковий розподіл підтверджує ефективність другого мембранного ступеня, який виконує функцію глибокого доочищення та концентрування діоксиду вуглецю до заданого рівня 90 %.

На рисунку 5.13 наведено мольну витрату компонентів газу в потоці пермеату другого ступеня. Зростання цих кривих є прямим наслідком інтенсивного зменшення потоків компонентів у ретентаті. На рисунку 5.14 наведено графік розрахункових площ мембранних двоступеневої та

одноступеневої систем. Ключова особливість роботи двоступеневої системи полягає у наявності технологічних втрат для отримання CO_2 заданої чистоти.

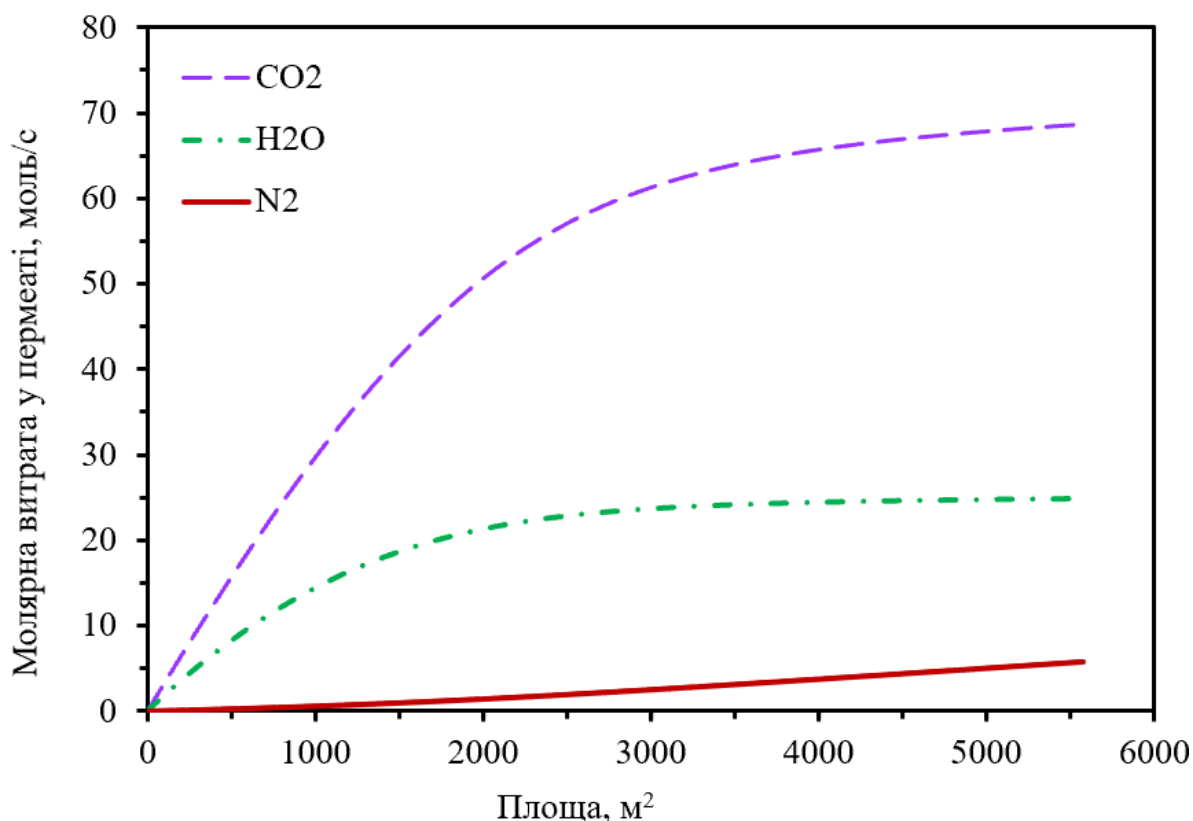


Рисунок 5.13 – Молярна витрата компонентів живлення у другому ступені

При вилученні 70% на першому ступені та забезпеченні чистоти діоксиду вуглецю 90% вилучення двоступеневої системи становить 66% а втрата витрати 4,05 моль/с.

Оскільки, мембрана найшвидше пропускає високопроникні гази в пермеаті, то молярна витрата CO_2 становить 68,72 моль/с, а водяної пари відповідно 24,94 моль/с. Витрата азоту у потоці пермеату становить 5,80 моль/с. Подальше охолодження пермеатного потоку в конденсаторі, встановленому після вакуумного насоса, забезпечує конденсацію та відведення основної частини водяної пари з системи. Незважаючи на високу проникність селективного шару мембрани як для діоксиду вуглецю, так і для водяної пари, подальша термодинамічна сепарація дозволяє ефективно осушити газовий потік. Видалення водяної пари призводить до зростання

частки діоксиду вуглецю в суміші та підвищення кінцевої чистоти CO_2 з проміжного значення 75,5 % до заданого рівня 90 %.

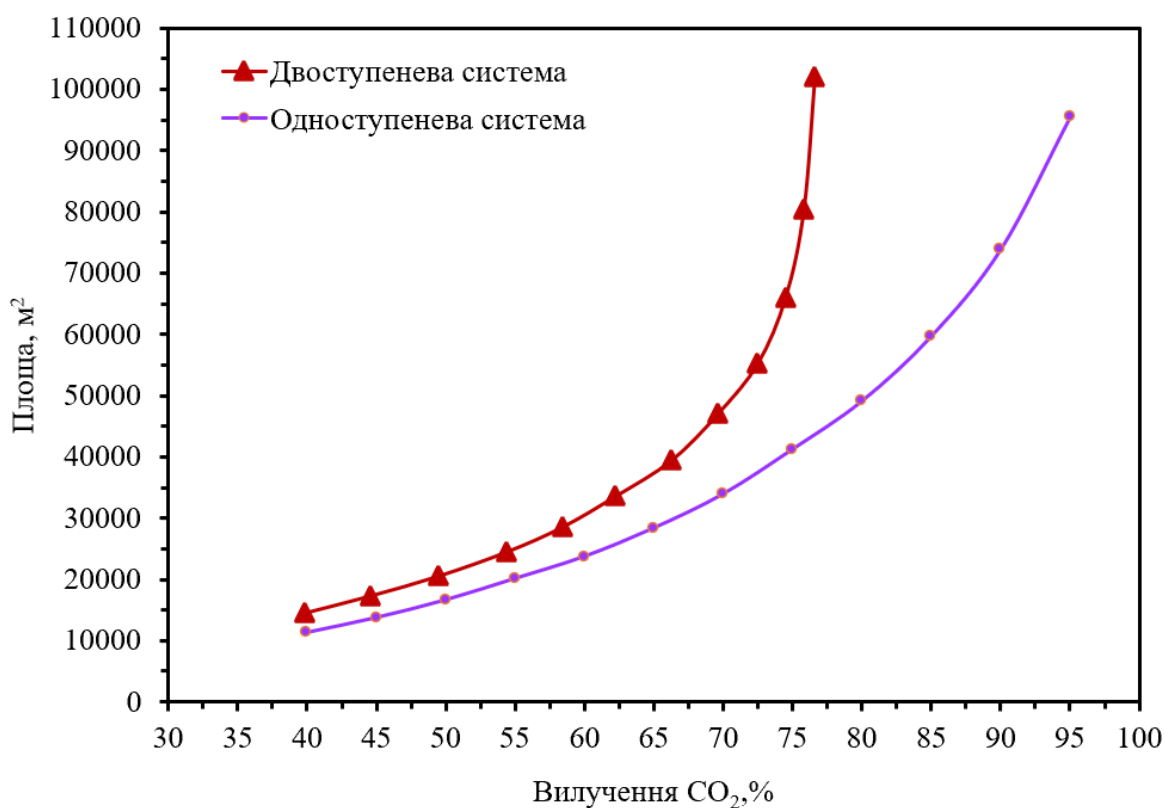


Рисунок 5.14 – Площа мембранних систем при високій чистоті діоксиду вуглецю

На рисунку 5.15 представлено залежності питомої собівартості вловлювання діоксиду вуглецю від ступеня його вилучення для порівнюваних одно- та двоступеневої мембранних систем.

Площа другого ступеня у всьому досліджуваному діапазоні залишається суттєво меншою за площу першого ступеня. Наприклад, при заданому показнику 70% першого ступеня площа другого становить 5 579 м², що майже в 6 разів менше за площу першого 33 925 м², а фактичне загальне вилучення при цьому складає 67%. Водночас при максимальному заданому показнику 95% площа першого ступеня сягає 95 560 м², площа другого становить лише 6 584 м², а їхня загальна сума 102 144 м², однак через неминучі втрати потоку між ступенями фактичне вилучення зменшується до 79%.

Для одноступеневої системи зростання собівартості в усьому досліджуваному діапазоні від 40% до 95% вилучення призводить до зростання від 33,1 до 65,48 \$/т. Такий характер кривої свідчить про відносно рівномірне й пропорційне погіршення собівартості уловлювання CO₂ системою в міру збільшення глибини вилучення.

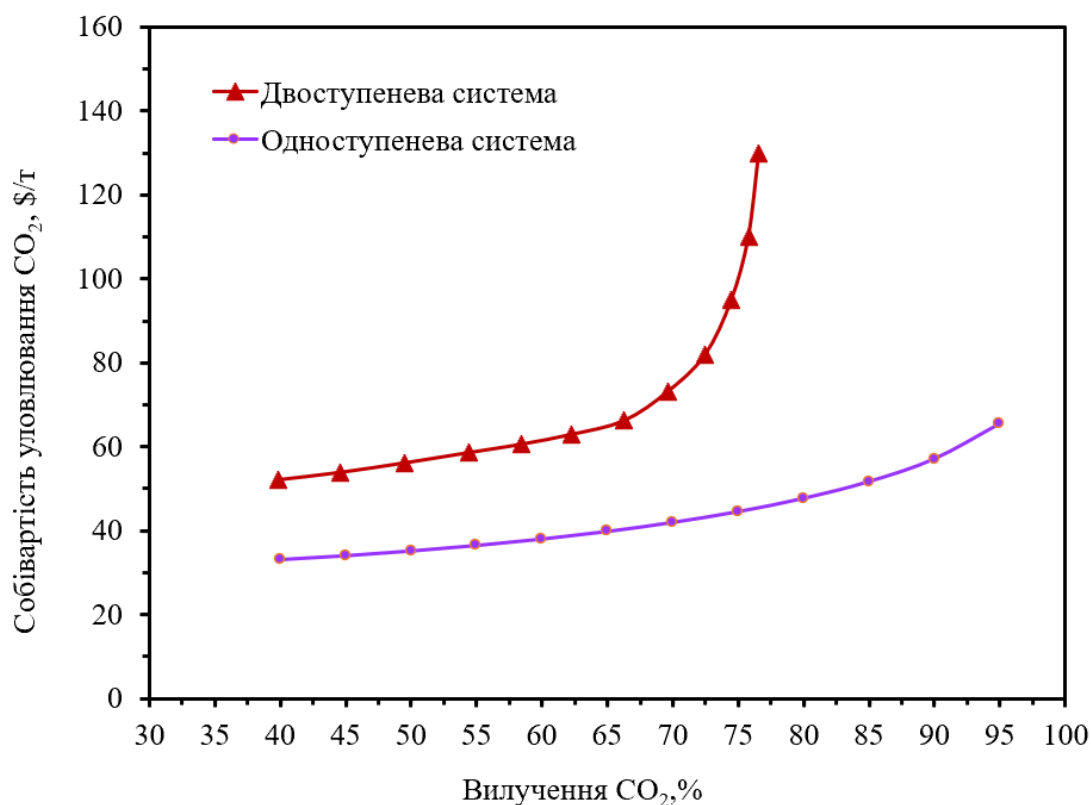


Рисунок 5.15 – Собівартість уловлювання діоксиду вуглецю високої чистоти

Двоступенева система, через складнішу технологічну схему, характеризується вищими початковими витратами із мінімальною собівартістю уловлювання близько 50 \$/т, проте саме вона дозволяє отримати цільову чистоту CO₂ на рівні 90%. Графік наочно демонструє, що найменша питома собівартість для цієї конфігурації досягається в інтервалі вилучення 65–70% і становить 63 та 66,1 \$/т відповідно. Цю область параметрів слід вважати техніко-економічним оптимумом і найбільш раціональним робочим режимом установки, оскільки вона забезпечує уловлювання близько 86 198 т/рік CO₂ при прийнятному рівні питомих витрат. Водночас намагання збільшити загальне вилучення CO₂ до 79% (що відповідає 95% вилучення на

першому ступені) призводить до експоненціального збільшення собівартості до 136 \$/т, що свідчить про різке погіршення економічної ефективності процесу.

5.5 Висновок до розділу 5

1 Протитечійний режим руху демонструє найвищу чистоту, найменшу площу енергоспоживання та собівартість порівняно з прямоточним та перехресними режимами.

2 Встановлено, що для досягнення цільової кінцевої чистоти продукту 90 % техніко-економічним оптимумом є підтримання ступеня вилучення на першому ступені в діапазоні 65–70 %. Саме за таких умов забезпечується мінімальне значення загальної питомої собівартості уловлювання, яка становить 63,0–66,1 \$/т CO

ВИСНОВКИ

У магістерській дисертації, присвяченій дослідженню ефективності мембранних систем уловлювання діоксиду вуглецю з димових газів, проведено комплексне дослідження процесів вилучення CO_2 після спалювання лушпиння соняшнику із застосуванням полімерних мембран.

Проаналізовано актуальні проблеми, пов'язані зі збільшенням рівня парникових газів в атмосфері, та обґрунтовано доцільність впровадження напрямку біоенергетики з уловлюванням та зберіганням CO_2 . Проведено порівняльний аналіз газороздільних характеристик комерційних полімерних мембран PermSelect, Polaris Gen-2, PolyActive. Встановлено, що мембрана Polaris Gen-2 має найкращий баланс технологічних і економічних показників, вимагає найменшої потужності вакуумного обладнання та забезпечує найвищу кінцеву чистоту діоксиду вуглецю, і є оптимальною для широкого практичного використання.

Досліджено фактори підвищення ефективності масопереносу. Визначено, що наявність водяної пари у димових газах має позитивний ефект, розбавляючи пермеат і штучно підвищуючи рушійну силу для CO_2 . Проаналізовано режими руху газових потоків і доведено перевагу протитечійного режиму над прямоточним та перехресним.

Запропоновано та розраховано принципову схему двоступеневої мембранної системи з використанням рідинно-кільцевих вакуумних насосів та проміжною конденсацією вологи. Доведено, що двоступенева конфігурація дозволяє подолати фундаментальне обмеження одноступеневих систем і досягти необхідної цільової чистоти у 90 %.

Визначено техніко-економічний оптимум експлуатації системи: при ступені вилучення на першому ступені 65–70 % досягається цільова чистота CO_2 90 % за питомої собівартості 63,0–66,1 \$/т CO_2 . Загальна площа мембранної поверхні становить 39 504 м², з яких 33 925 м² припадає на перший ступінь та 5 579 м² — на другий. Потужність рідинно-кільцевих вакуумних насосів складає 1893 кВт для першого ступеня та 1020 кВт для другого.

Встановлено, що сумарне паразитне енергетичне навантаження мембранної системи становить 18,1 % від електричної потужності теплоелектростанції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Tao Y. R. A critical review on potential applications of Metal-Organic frameworks (MOFs) in adsorptive carbon capture technologies / Y. R. Tao, H. J. Xu // Applied Thermal Engineering. 2024. Vol. 236. Art. No. 121504. URL: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.121504>
2. Liu M. Thin film composite membranes for postcombustion carbon capture: Polymers and beyond / M. Liu et al. // Progress in Polymer Science. 2022. Vol. 126. Art. No. 101504. URL: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101504>
3. NewEnergy [Електронний ресурс] / Naftogaz Ukraine. URL: <https://www.naftogaz.com/en/emission-reductions>
4. Naftogaz and Baker Hughes to cooperate further in strengthening Ukraine's energy sector [Електронний ресурс] / Naftogaz Ukraine. URL: <https://www.naftogaz.com/en/news/naftogaz-and-baker-hughes-to-sooperate-further-in-strengthening-ukraine-s-energy-sector>
- 5 Західноукраїнський енергетичний вісник [Електронний ресурс] / Invision Energy. URL: <https://invisionenergy.com/ukrghazvidobuvannia-zdobulo-dva-ghranti-dlia-riealizatsiyi-proiektiv-z-zakhoroniennia-co2/>
- 6 EcoPolitic [Електронний ресурс] / URL: <https://ecopolitic.com.ua/en/news/ukrainskij-startap-otrimav-grant-vid-ies-na-vlovlennya-vuglecju-z-povitrya-2/>
- 7 Про ратифікацію Паризької угоди [Електронний ресурс] : Закон України від 14.07.2016 № 1469-VIII. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1469-19>
- 8 Про схвалення Оновленого національно визначеного внеску України до Паризької угоди [Електронний ресурс]: Розпорядження Кабінету Міністрів України від 30.07.2021 № 868-р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/868-2021-p>
- 9 Gkotsis P. Membrane-Based Technologies for Post-Combustion CO₂ Capture from Flue Gases: Recent Progress in Commonly Employed Membrane

Materials / P. Gkotsis, E. N. Peleka, A. I. Zouboulis // Membranes. 2023. Vol. 13, no. 12. Art. no. 898. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes13120898>

10 Odunlami O. A. Advanced techniques for the capturing and separation of CO₂ A review / O. A. Odunlami, D. A. Vershima, T. E. Oladimeji et al. // Results in Engineering. 2022. Vol. 15. Art. no. 100512. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100512>

11 Liu Y. Advanced organic molecular sieve membranes for carbon capture: Current status, challenges and prospects / Y. Liu, Y. Ren, H. Ma et al. // Advanced Membranes. 2022. Vol. 2. Art.no. 100028. URL: <https://doi.org/10.1016/j.advmem.2022.100028>

12. Wang Y. A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants / Y. Wang, L. Zhao, A. Otto et al. // Energy Procedia. 2017. Vol. 114. P. 650–665. URL: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1202>

13. Song C. Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges / C. Song, Q. Liu, S. Deng et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. Vol. 101. P. 265–278. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.018>

14. Hongjun Y. Economic Comparison of Three Gas Separation Technologies for CO₂ Capture from Power Plant Flue Gas / Y. Hongjun, F. Shuanshi, L. Xuemei et al. // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2011. Vol. 19, no. 4. P. 615–620. URL: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60032-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60032-9)

15. Zanco S. E. Post-combustion CO₂ Capture: A Comparative Techno-Economic Assessment of Three Technologies Using a Solvent, an Adsorbent, and a Membrane / S. E. Zanco, J.-F. Pérez-Calvo // ACS Engineering Au. 2021. Vol. 1. P. 50–72. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsengineeringau.1c00002>

16 Rata M. Energy properties of sunflower seed husk as industrial extrusion residue / M. Rata, G. Rata // Agricultural Engineering. 2018. Vol. 22, no. 1. P. 33–38. URL: <https://scispace.com/pdf/energy-properties-of-sunflower-seed-husksindustrial.pdf>

17 Methods for the separation of CO₂ from a gas stream: Pat. 11,358,093 B2 USA : International Class. B01D 53/22 / W. S. Winston Ho, Y. Han; Assignee: Ohio State Innovation Foundation. — № 17/315,902; filed 10.05.2021; publ. 14.06.2022. — URL: <https://patents.google.com/patent/US11358093B2/en>

18. Gas separation process using membranes with permeate sweep to remove CO₂ from combustion gases: Pat. 7,964,020 B2 USA : International Class. B01D 53/22 / R. W. Baker, J. G. Wijmans, T. C. Merkel, H. Lin, R. Daniels, S. Thompson; Assignee: Membrane Technology & Research, Inc. — № 12/434,948; filed 04.05.2009; publ. 21.06.2011. — URL: <https://patents.google.com/patent/US7964020B2/en>

19. Membrane CO₂ separation process: Pat. 11,813,566 B2 USA / R. W. Baker; Assignee: Membrane Technology and Research, Inc. — № 17/515,902; filed 01.11.2021; publ. 14.11.2023. — URL: <https://patents.google.com/patent/US11813566B2/en>

20. Process for separating carbon dioxide from flue gas using parallel carbon dioxide capture and sweep-based membrane separation steps: Pat. 8,025,715 B2 USA: International Class. B01D 53/22 / J. G. Wijmans, T. C. Merkel, R. W. Baker; Assignee: Membrane Technology & Research, Inc. — № 12/719,716; filed 08.03.2010; publ. 27.09.2011. — URL: <https://patents.google.com/patent/US8025715B2/en>

21 Gas separation process using membranes with permeate sweep to remove CO₂ from combustion exhaust : Pat. 9,856,769 B2 USA / R. W. Baker, T. C. Merkel, J. G. Wijmans ; Assignee: Membrane Technology and Research, Inc. — № 14/719,716 ; filed 22.05.2015; publ. 02.01.2018. — URL: <https://patents.google.com/patent/US9856769B2/en>

22. Ghasem N. Polymeric membranes for CO₂ separation / N. Ghasem // Advances in Carbon Capture: Methods, Technologies and Applications / ed. by M. R. Rahimpour, M. Farsi, M. A. Makarem. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020. P. 311–329. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819657-1.00014-1>

23 Scholes C. A. Challenges for CO₂ capture by membranes / C. A. Scholes // *Advances in Carbon Capture*. 2020. P. 357–377. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00016-5>

24 Research Paper // *Petroleum Exploration and Development*. 2025. Vol. 52, Iss. 6. P. 1664–1684. URL: [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(26\)60669-6](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(26)60669-6)

25 Fu J. Techno-economic and life cycle assessment of membrane separation in post-combustion carbon capture: A review / J. Fu, N. N. R. Ahmad, C. P. Leo et al. // *Gas Science and Engineering*. 2024. Vol. 129. P. 205401. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2024.205401>

26 Bharatee R. K. // *Journal of Environmental Management*. 2025. Vol. 380. P. 124924. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.124924>

27 Повідомлення про намір отримати дозвіл на викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами для ТОВ «АЯКС ДНІПРО» : [Електронний ресурс] / ТОВ «АЯКС ДНІПРО». — Дніпро, [2025]. — URL: https://dniprorada.gov.ua/upload/editor/ca71a16039185ca_1_2_3.pdf

28. Паливо та основи теорії горіння. Частина 1 : конспект лекцій / уклад.: О. І. Чепрасов, А. А. Кузьменко, І. А. Назаренко, Ю. М. Каюков. — Запоріжжя : НУ «Запорізька політехніка», 2023. — 78 с.

29. Aninwede C. Analysing the Effect of CO₂ Concentration in Flue Gas on CO₂ Capture Characteristics of Hollow Fibre Gas Membrane System / C. Aninwede, L. Kratky // *Chemical Engineering Transactions*. 2025. Vol. 117. P. 283–288. URL: <https://doi.org/10.3303/CET25117048>

30. Veidenbergs I. Heat and Mass Transfer Processes in Scrubber of Flue Gas Heat Recovery Device / I. Veidenbergs, D. Blumberga, E. Vigants, G. Kozuhars // *Scientific Journal of Riga Technical University. Environmental and Climate Technologies*. — 2010. — Vol. 4. — P. 109–115. — URL: <https://doi.org/10.2478/v10145-010-0025-4>

31. Miroshnichenko D. The Influence of Water Vapor and Module Modes on the Membrane-Based Post-Combustion CO₂ Capture: A Simulation Approach / D.

Miroshnichenko, M. Shalygin, S. Bazhenov // Preprints.org. 2024. URL: <https://doi.org/10.20944/preprints202412.2377v1>

32. Miroshnichenko D. Simulation of the Membrane Process of CO₂ Capture from Flue Gas via Commercial Membranes While Accounting for the Presence of Water Vapor / D. Miroshnichenko, M. Shalygin, S. Bazhenov // Membranes. 2023. Vol. 13. P. 692. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes13080692>

33. Han Y. Recent Progress in the Engineering of Polymeric Membranes for CO₂ Capture from Flue Gas / Y. Han, Y. Yang, W. S. W. Ho // Membranes. — 2020. — Vol. 10, no. 11. — Art. no. 365. — URL: <https://doi.org/10.3390/membranes10110365>

34. Zhang Y. Application and research of new energy-efficiency technology for liquid ring vacuum pump based on turbulent drag reduction theory / Y. Zhang, F. Zhou, J. Li et al. // Vacuum. — 2020. — Vol. 172. — Art. no. 109076. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109076>

35. Troy et al. / Life cycle assessment of membrane-based carbon capture and storage/ Clean Technologies and Environmental Policy. 2016. URL: <https://doi.org/10.1007/s10098-016-1208-x>

36. Yadav P. Assessment of the environmental impact of polymeric membrane production / P. Yadav, N. Ismail, M. Essalhi et al. // Journal of Membrane Science. 2021. Vol. 622. P. 118987. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118987>

37. Nilkar A. Life Cycle Assessment of Innovative Carbon Dioxide Selective Membranes from Low Carbon Emission Sources: A Comparative Study / A. Nilkar, C. Orme, J. Klaehn et al. // Membranes. 2023. Vol. 13. P. 410. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes13040410>

38. Da Conceicao M. Gas Separation Membrane Module Modeling: A Comprehensive Review / M. Da Conceicao, L. Nemetz, J. Rivero et al. // Membranes. 2023. Vol. 13. P. 639. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes13070639>

39. Bielka P. CO₂ Compression and Dehydration for Transport and Geological Storage / P. Bielka, S. Kuczyński, S. Nagy // *Energies*. — 2023. — Vol. 16, no. 4. — Art. no. 1804. — URL: <https://doi.org/10.3390/en16041804>

40. Assessment of Membrane Performance for Post-Combustion CO₂ Capture / L. Liu, J. H. Lee, S. H. Han et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2022. — Vol. 61, no. 12. — P. 777–785. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03987>

41. Merkel T. C. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes / T. C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker // *Journal of Membrane Science*. — 2010. — Vol. 359, no. 1-2. — P. 126–139. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.041>

42. Merkel T. Membrane Process to Sequester CO₂ from Power Plant Flue Gas: Final Technical Report (Report Period: October 1, 2007 - March 31, 2009) : Report no. DE-FC26-07NT43085 / T. Merkel; Membrane Technology and Research, Inc.; Prepared for the U.S. Department of Energy, NETL. — Menlo Park, CA, 2009. — 335 p. — URL: <https://www.osti.gov/biblio/1020468>

43. MTR Industrial Separations/Membrane Technology and Research, Inc. URL: <https://www.mtrinc.com/>

44 White L. S. Extended field trials of Polaris sweep modules for carbon capture / L. S. White, K. D. Amo, T. Wu, T. C. Merkel // *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 542. P. 217–225. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.039>

45 Membrane technology and research, inc. : International Application no. PCT/US2021/032020 : International Publication no. WO 2021/231591 A1 : International Class. B01D 53/22 / J. Pollmann ; Applicant: Membrane Technology and Research, Inc. — filed 12.05.2021 ; publ. 18.11.2021. — URL: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO202123159>

46. Regulation (EU) 2023/956 of the European Parliament and of the Council of 10 May 2023 establishing a carbon border adjustment mechanism: [Electronic resource] / EUR-Lex. 2023. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT>

47. Field Testing of a Membrane System for Post-Combustion CO₂ Capture : Operational History at NCCC for the 1 TPD Bench-Scale System (November 2011 to August 2015) : Field Test Final Report / X. Wei, S. Pande, J. Kaschemekat et al. ; Membrane Technology and Research, Inc. — Newark, CA, 2015. — 361 p. — URL: <https://www.mtrinc.com/wp-content/uploads/2018/01/MTR-1-TPD-Field-Test-Final-Report.pdf>

ДОДАТОК А

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

Гладкова Данила Андрійовича

(прізвище, ім'я, по-батькові студента)

№ з/п	Найменування праць	Рукописні або друківані	Назва видавництва, журналу (номер, рік) або номер авторського свідоцтва, номер диплома на винахід	Кількість друкованих аркушів або сторінок разом	Прізвища співавторів праць
1	2	3	4	5	6
1	Оцінка ефективності двостадійної мембранної системи уловлювання діоксиду вуглецю з димових газів	Друк	Refrigeration Engineering and Technology. – Одеса: Одеський національний технологічний університет, 2026. – №62(1).	10 стор.	Середа В.В. Соломаха А.С.

ДОДАТОК Б

Перевірка магістерської дисертації на академічну доброчесність



Документ прийнятий

Метадані

ДОКУМЕНТ

Заголовок

Дослідження ефективності мембранних систем уловлювання діоксиду вуглецю з димових газів

Автор

Гладков Данила

Науковий керівник / Експерт

Андрій Соломаха

ІД документу

333978479

ОРГАНІЗАЦІЯ

Назва організації

National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv
Politech Institute

підрозділ

IATE, К-ра теплової та альтернативної енергетики

ЗВІТ

Дата звіту

5/21/2026

Дата редагування

5/22/2026

Обсяг знайдених подібностей

Коефіцієнт подібності визначає, який відсоток тексту по відношенню до загального обсягу тексту було знайдено в різних джерелах. Зверніть увагу, що високі значення коефіцієнта не автоматично означають плагіат. Звіт має аналізувати компетентна / уповноважена особа.

3.22%

3.22%

КП 1

17350

Кількість слів

132511

Кількість символів

Тривога

У цьому розділі ви знайдете інформацію щодо текстових спотворень. Ці спотворення в тексті можуть говорити про МОЖЛИВІ маніпуляції в тексті. Спотворення в тексті можуть мати навмисний характер, але частіше характер технічних помилок при конвертації документа та його збереженні, тому ми рекомендуємо вам підходити до аналізу цього модуля відповідально. У разі виникнення запитань, просимо звертатися до нашої служби підтримки.

Заміна букв		12
Інтервали		0
Мікропробіли		0
Білі знаки		0
Парафрази (SmartMarks)		32

Джерела

Нижче наведений список джерел. В цьому списку є джерела із різних баз даних. Копію тексту означає в якому джерелі він був знайдений. Ці джерела і значення Коефіцієнту Подібності не відображають прямого плагіату. Необхідно відкрити кожне джерело і проаналізувати зміст і правильність оформлення джерела.

10 найдовших фраз

Копію тексту

#	НАЗВА ТА АДРЕСА ДЖЕРЕЛА URL (НАЗВА БАЗИ)	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
1	https://ala.kni.ua/bitstream/123456789/56144/1/Marachovskaia_manistr.pdf	48 (100%)

2	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/56144/1/Marachovskaja_magistr.pdf	43 (0.25 %)
3	Оптимізація та підвищення ефективності адсорбційних систем уловлення діоксиду вуглецю 5/5/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (IATE, К-па теплової та альтернативної енергетики)	28 (0.16 %)
4	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/61017/3/Dvoretskyi_mahistr.docx	26 (0.15 %)
5	MP-2025 Дослідження впливу механізму СВAM на вітчизняний експорт до Європейського Союзу 12/4/2025 Khmelnytskyi National University (Кафедра міжнародних економічних відносин)	22 (0.13 %)
6	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/56144/1/Marachovskaja_magistr.pdf	20 (0.12 %)
7	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/49156/1/Tkachenko_magistr.pdf	19 (0.11 %)
8	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/56144/1/Marachovskaja_magistr.pdf	19 (0.11 %)
9	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/56144/1/Marachovskaja_magistr.pdf	18 (0.1 %)
10	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/56144/1/Marachovskaja_magistr.pdf	17 (0.1 %)
Домашня база даних (1.05 %)		
#	ЗАГОЛОВОК	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
1	Оптимізація та підвищення ефективності адсорбційних систем уловлення діоксиду вуглецю 5/5/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (IATE, К-па теплової та альтернативної енергетики)	158 (18) (0.91 %)
2	Розробка гідродинамічного кавітатора для приготування біодизельного палива 5/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (IATE, К-па теплової та альтернативної енергетики)	18 (2) (0.1 %)
3	Підвищення ефективності пароводогрійної котельні за рахунок утилізації теплоти димових газів 11/12/2024 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (IATE, К-па теплової та альтернативної енергетики)	7 (1) (0.04 %)
Програма обміну базами даних (0.13 %)		
#	ЗАГОЛОВОК	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
4	MP-2025 Дослідження впливу механізму СВAM на вітчизняний експорт до Європейського Союзу 12/4/2025 Khmelnytskyi National University (Кафедра міжнародних економічних відносин)	22 (1) (0.13 %)
Інтернет (2.03 %)		
		КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ

#	ДЖЕРЕЛО URL	КІЛЬКІСТЬ ФРАГМЕНТІВ (ФРАГМЕНТІВ)
5	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/56144/1/Marachovskaja_magistr.pdf	211 (12) (1.22 %)
6	https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es3050604	34 (3) (0.2 %)
7	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/61017/3/Dvoretzkyi_mahistr.docx	26 (1) (0.15 %)
8	https://ela.kpi.ua/bitstreams/9307e8ff-4264-4ec6-bb45-bbaa183e7e98/download	23 (3) (0.13 %)
9	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/49156/1/Tkachenko_magistr.pdf	19 (1) (0.11 %)
10	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/38299/1/Misiachnyi_magistr.pdf	19 (2) (0.11 %)
11	https://pgm.kpi.ua/downloads/magistry/2020/kabala.pdf	14 (2) (0.08 %)
12	http://pgm.kpi.ua/downloads/magistry/2018/Sukhovii_mag_2018.pdf	7 (1) (0.04 %)

☒ Список прийнятих фрагментів

#	ЗМІСТ	КІЛЬКІСТЬ ОДНАКОВИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
---	-------	---------------------------------------