

**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 504.536.7

До захисту допущено:

Завідувачка кафедри

Ольга ЧЕРНОУСЕНКО
(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

“ ” _____ 2025 р.

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

на тему: «Оптимізація та підвищення ефективності адсорбційних систем уловлення
діоксиду вуглецю»

Виконала: студентка II курсу, групи ТУ-31мн

Поліна СКРИПНИК
(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Науковий керівник доцент, кандидат техн. наук, доцент
(Посада, науковий ступінь, вчене звання)

Володимир СЕРЕДА
(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.

Студентка

(підпис)

Науковий керівник

(підпис)

Київ – 2025 року

**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

Завідувачка кафедри

Ольга ЧЕРНОУСЕНКО
(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

“ ____ ” _____ 2025 р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студентці**

Поліні Скрипник
(Ім'я, прізвище)

1. Тема дисертації «Оптимізація та підвищення ефективності адсорбційних систем уловлення діоксиду вуглецю»,

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

затверджені наказом по університету від «18» березня 2024 р. № 1168-с

2. Термін подання студенткою дисертації 16.05.25 р.

3. Об'єкт дослідження Адсорбційні системи уловлення діоксиду вуглецю

4. Предмет дослідження Енергетична, екологічна та економічна ефективність адсорбційних систем уловлення діоксиду вуглецю, їх сорбційні характеристики, режими роботи контакторів та техніко-конструктивні рішення щодо оптимізації процесів вилучення CO₂ з повітря та біогазу.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

1) Порівняти адсорбційні системи уловлення діоксиду вуглецю з іншими вуглецево-нейтральними технологіями;

2) Дослідити екологічну ефективність та сорбційні характеристики твердих сорбентів;

3) Проаналізувати конструкції контакторів для уловлювання діоксиду вуглецю з повітря та біогазу;

4) Провести оптимізаційні розрахунки режимів роботи контакторів в кліматичних умовах України та визначити їх енергетичну та економічну ефективність;

5) Розробити техніко-конструктивне рішення для підвищення ефективності видалення діоксиду вуглецю з біогазу;

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу

1) Принципові схеми адсорбційних систем уловлення діоксиду вуглецю з повітря та з потоку біогазу;

2) Графіки залежності енергетичних і економічних показників адсорбційних систем уловлення діоксиду вуглецю від режимних параметрів;

3) Таблиці результатів розрахунків екологічної ефективності адсорбційних систем уловлювання діоксиду вуглецю;

7. Орієнтовний перелік публікацій Статті в науково-технічних журналах – 2, доповіді на науково-технічних конференціях – 2.

8. Консультанти розділів дисертації*

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

9. Дата видачі завдання 17.03.25 р.

Календарний план

Ч. ч	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз вуглецево-нейтральних технологій та адсорбційних систем уловлювання діоксиду вуглецю	22.03.25 р.	
2	Визначення екологічної ефективності та сорбційних характеристики твердих сорбентів	02.04.25 р.	
3	Дослідження конструкцій контакторів для уловлювання діоксиду вуглецю з повітря та біогазу	07.04.25 р.	
4	Розрахунок режимів роботи контакторів	20.04.25 р.	
5	Розрахунок енергетичної та економічної ефективності контакторів в кліматичних умовах України	27.04.25 р.	
6	Розробка техніко-конструктивного рішення для підвищення ефективності видалення діоксиду вуглецю з біогазу	01.05.25 р.	
7	Оформлення та подання дисертації	16.05.25 р.	

Студентка

(підпис)

Поліна СКРИПНИК
(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

Науковий керівник

(підпис)

Володимир СЕРЕДА
(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: «Оптимізація та підвищення ефективності адсорбційних систем уловлення діоксиду вуглецю» на 107 с., 48 рис., 4 табл., 79 бібліографічних найменувань.

Об'єкт дослідження – адсорбційні системи уловлення діоксиду вуглецю.

Мета роботи – розробка адсорбційних систем уловлення діоксиду вуглецю з повітря та потоку біогазу для підвищення ефективності та мінімізації екологічного впливу в кліматичних умовах України.

Проведено порівняльний аналіз адсорбційних систем уловлювання діоксиду вуглецю з іншими вуглецево-нейтральними технологіями. Визначено основні переваги твердих сорбентів, досліджено їх екологічну ефективність та сорбційні характеристики.

Проаналізовано різні типи конструкцій контакторів, що застосовуються в системах уловлювання діоксиду вуглецю з повітря та біогазу. Проведено оптимізаційні розрахунки режимів роботи контакторів в кліматичних умовах України. Визначені інтегральні річні середні значення адсорбційної ємності сорбентів для температурної зони м. Києва.

Розроблено техніко-конструктивне рішення для підвищення ефективності видалення діоксиду вуглецю з біогазу. Розраховано основні показники ефективності видалення діоксиду вуглецю.

Ключові слова: тверді сорбенти, біогаз, ефективність, вуглецево-негативна, декарбонізація, вуглекислий газ.

SUMMARY

Master's thesis for obtaining a master's degree under the educational and scientific training program on the topic: "Optimization and efficiency improvement of adsorption systems for carbon dioxide capture" of 107 pages, 48 figures, 4 tables, 79 bibliographic references.

The object of research is adsorption systems for carbon dioxide capture.

The purpose of the work is to develop adsorption-based carbon dioxide capture systems from ambient air and biogas streams aimed at increasing efficiency and minimizing environmental impact under the climatic conditions of Ukraine.

A comparative analysis of adsorption-based carbon dioxide capture systems with other carbon-neutral technologies was carried out. The main advantages of solid sorbents were identified, and their environmental performance and sorption characteristics were investigated.

Various types of contactor designs used in air and biogas carbon dioxide capture systems were analyzed. Optimization calculations of contactor operating modes under Ukraine's climate conditions were conducted. Integral annual average values of sorbent adsorption capacity were determined for the temperature zone of Kyiv city.

A technical and structural solution was developed to improve the efficiency of carbon dioxide removal from biogas. The main performance indicators of carbon dioxide removal were calculated.

Key words: solid sorbents, biogas, efficiency, carbon-negative, decarbonization, carbon dioxide.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ.....	7
ВСТУП.....	9
1 ТЕХНОЛОГІЇ, ЯКІ СПРЯМОВАНІ НА ДОСЯГНЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОЇ НЕЙТРАЛЬНОСТІ ТА ВУГЛЕЦЕВОЇ НЕГАТИВНОСТІ.....	12
1.1 Технології, які використовують сушу або морський простір.....	12
1.2 Технології уловлювання вуглецю.....	18
1.3 Утилізація та перетворення діоксиду вуглецю.....	25
1.4 Висновки до розділу 1.....	29
2 ЕКОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ ТВЕРДИХ СОРБЕНТІВ.....	30
2.1 Сорбенти у DAC системах.....	30
2.2 Опис технологічного процесу.....	31
2.3 Визначення екологічних показників.....	33
2.4 Висновки до розділу 2.....	40
3 АНАЛІЗ КОНСТРУКЦІЙ КОНТАКТОРІВ ДЛЯ УЛОВЛЮВАННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ.....	41
3.1 Інтеграція градирні у систему уловлювання діоксиду вуглецю.....	41
3.2 Гібридний контактор.....	43
3.3 Уловлювання вуглекислого газу за допомогою інтегрованого теплового насоса.....	44
3.4 Адсорбційне уловлення діоксиду вуглецю з паровою регенерацією.....	46
3.5 Уловлювання вуглекислого газу в вітровій турбіні.....	49
3.6 Висновки до розділу 3.....	55
4 ОПТИМІЗАЦІЯ СИТЕМИ УЛОВЛЮВАННЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ З ПОВІТРЯ В КЛІМАТИЧНИХ УМОВАХ УКРАЇНИ.....	56
4.1 Конструктивні особливості DAC-систем.....	56
4.2 Вихідні дані.....	58
4.3 Визначення поглинальної здатності сорбентів.....	59
4.4 Ключові показники ефективності.....	62
4.5 Висновки до розділу 4.....	72

5 ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДАЛЕННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З БІОГАЗУ.....	74
5.1 Опис системи уловлювання діоксиду вуглецю з біогазу.....	74
5.2 Розрахунок розмірів контактора і параметрів процесу адсорбції.....	75
5.3 Показники ефективності.....	81
5.4 Парникові викиди до спалювання біогазу.....	88
5.5 Парникові викиди при спалюванні біогазу.....	90
5.6 Парникові викиди після вилучення вуглекислого газу.....	91
5.7 Висновки до розділу 5.....	93
ВИСНОВКИ.....	94
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	96
ДОДАТОК А Список наукових праць.....	105
ДОДАТОК Б Перевірка магістерської дисертації на академічну доброчесність.....	107

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

Умовні позначення, символи

q – поглинальна здатність сорбенту;

R – універсальна газова стала;

T – температура;

α – ентальпійний коефіцієнт;

β – інтропійний коефіцієнт;

P – тиск;

z – константа;

t – показник ізотерми Тота;

E – ступінь теплоти адсорбції;

b – константа рівноваги;

k – масопередавання;

m – маса;

M – молярна маса;

τ – тривалість;

V – витрата;

η – коефіцієнт корисної дії;

l – глибина, довжина;

μ – в'язкість газу;

ε – пористість сорбенту;

d – діаметр;

N – потужність;

Q – теплота;

c – питома теплоємність;

g – концентрація CO_2 ;

u – швидкість димових газів;

f – площа;

n – кількість;

V – об’єм;

G – витрата в котлоагрегаті;

ρ – густина;

w – швидкість потоку біогазу;

E – кількість електричної енергії;

e – собівартість електроенергії;

C – Собівартість вловлювання CO_2 ;

r – доля парціального тиску;

y – відносне скорочення викидів парникових газів;

Нижні індекси

T – ізотерма Тота;

$sorb$ – сорбент;

ad – адсорбція;

de – десорбція;

$cool$ – охолодження;

r – нагрів;

$cont$ – контактор;

bg – біогаз;

$tube$ – труба;

fg – димові гази;

$cycle$ – цикл;

el – електроенергія;

Скорочення

МГЕЗК – міжурядова група експертів зі зміни клімату;

ДМЕ – диметиловий ефір;

ЛОС - леткі органічні сполуки;

MOF - Metal-Organic Framework;

ВСТУП

У світі спостерігається постійний ріст використання викопних видів палива, що призвело до стрімкого підвищення концентрації CO₂ в атмосфері зі значень доіндустріального рівня 280 ppm до 420 ppm до 2023 року. Цей факт призвів до виникнення значного парникового ефекту [1]. Середня глобальна температура підвищилася на 1,07°C, і за останні чотири десятиліття спостерігається її найвище значення з 1850 року [2]. У 2023 році викиди CO₂ від антропогенної діяльності склали 330 мільярдів тонн, і понад три чверті цієї кількості були зумовлені спалюванням викопних палив [3]. Якщо не будуть вжиті заходи, глобальне потепління, породжене парниковим ефектом, призведе до серйозних екологічних криз, включаючи катастрофічне танення льодовиків, підвищення рівня моря, часті екстремальні погодні умови та втрату біорізноманіття [2].

Глобальне потепління пояснюється збільшенням поглинання сонячного випромінювання парниковими газами [4]. Зменшення надмірного парникового ефекту може призвести до зниження поглинання сонячної енергії, а це в свою чергу допоможе пом'якшити зміни клімату. Недавно було запропоновано кілька перспективних методів для зменшення викидів парникових газів. Розвиток вуглецево-негативних і вуглецево-нейтральних технологій, включаючи відновлювані джерела енергії, такі як сонячна, гідроенергетика, біоенергетика, вітрова, геотермальна енергія, енергія припливу і відпливу, а також технології зберігання енергії та енергоефективність, можуть допомогти у вирішенні проблеми глобального потепління вже на початковому етапі [5]. Проте викопне паливо і надалі задовольняє близько 80% поточних світових енергетичних потреб, що може відігравати значну роль у протягом наступних десятиліть або більш довгого періоду [6]. Для розробки високоефективних енергетичних систем з нульовими викидами вуглецю залишається ще значний шлях до подолання.

З іншого боку, існує точка зору, згідно з якою глобальне потепління може бути результатом дисбалансу між випромінюванням, що надходить на

Землю, та випромінюванням, що відбивається в космос. У зв'язку з цим була розроблена стратегія управління сонячною радіацією для боротьби з глобальним потеплінням шляхом зменшення відсотка сонячного світла, що потрапляє на Землю, наприклад, за допомогою космічних дзеркал та сульфатних аерозолів[7].

На сьогоднішній день, країни світу активно вживають заходів для протидії глобальному потеплінню. На недавній 26-й Конференції сторін Рамкової конвенції ООН зі зміни клімату (COP26) понад 200 країн уклали кліматичний пакт в Глазго. Цей пакт спрямований на ще точніше обмеження викидів парникових газів для збереження середньої глобальної температури на рівні, яке не перевищує $1,5^{\circ}\text{C}$ над попередньоіндустріальним рівнем, та уникнення катастрофічних наслідків зсуву клімату [8]. Це завдання є найбільш амбітним у рамках Паризької угоди [8]. Для досягнення цієї мети необхідно зменшити глобальні викиди CO_2 на 55% до 2030 року від рівня 2010 року, а також до 2050 року зробити чисті викиди парникових газів нульовими, що означає досягнення балансу між викидами, породженими людською діяльністю, та їх поглинанням у природі в другій половині 21-го століття [8].

У зв'язку з цим країнам потрібно розробляти політичні плани й цілі в галузі клімату та енергетики, опираючись на внутрішні енергетичні системи, та приймати конструктивні заходи для виконання своїх зобов'язань зі зменшення викидів та зменшення впливу глобальних змін клімату [8]. Окрім активного розвитку відновлюваної енергії та енергоефективних технологій, Міжурядова група експертів зі зміни клімату (МГЕЗК) підкреслює важливість технологій з негативними викидами вуглецю для досягнення цілей Паризької угоди [9]. Ці технології можуть вилучати CO_2 з атмосфери й зберігати або використовувати його для компенсації викидів вуглецю, які важко скоротити.

Поміж викидами вуглецю внаслідок спалювання викопних палив, CO_2 також утворюється внаслідок дихання тварин і рослин, а також при розкладанні трупів тварин мікроорганізмами. Велика частина вуглецю у

природі зберігається в гірських породах земної кори, а решта перебуває в атмосфері, ґрунті, океані, рослинах та викопному паливі. Процеси обміну та циркуляції вуглецю в біосфері, літосфері, гідросфері та атмосфері називаються вуглецевим циклом. В природному кругообігу вуглецю, зелені рослини та морські фотосинтезуючі організми використовують CO_2 для синтезу органічних речовин, які в свою чергу поглинають CO_2 з атмосфери. Суть технологій негативних викидів вуглецю полягає в посиленні поглинання атмосферного CO_2 та послабленні його джерела.

У цьому розділі буде розглянуто останні досягнення у сфері технологій та методів, що базуються на суші або в океані, головним чином на фотосинтезі. Незважаючи на їхні природні можливості поглинати вуглецю, ці природні поглиначі все ще мають обмежену здатність через обмежені ресурси та потребують тривалого часу, щоб досягти суттєвих результатів. З урахуванням актуальності проблеми зміни клімату, ці технології потребують комбінації з іншими методами з негативними викидами вуглецю, що базуються на фізико-хімічних або біологічних механізмах, в основному на технологіях уловлювання та зберігання вуглецю, а також його утилізації та трансформації.

1 ТЕХНОЛОГІЇ, ЯКІ СПРЯМОВАНІ НА ДОСЯГНЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОЇ НЕЙТРАЛЬНОСТІ ТА ВУГЛЕЦЕВОЇ НЕГАТИВНОСТІ

1.1 Технології, які використовують сушу або морський простір

Вуглекислий газ, який знаходиться в атмосфері може бути врегульований на певному рівні за рахунок природних процесів, таких як фотосинтез, абсорбція ґрунтом та океаном і так далі. Однак зі зростанням антропогенної активності природні вуглецеві сховища стають недостатніми для збалансування рівня CO₂ в атмосфері. Тому було розроблено та впроваджено ряд заходів з посилення деяких природних процесів абсорбції вуглецю, щоб збільшити спроможність природи поглинати вуглець та зберігати баланс вуглецю в атмосфері.

Лісова регенерація

Ліси відіграють значну роль у підтримці глобального сталого розвитку через їхні функції у боротьбі з глобальним потеплінням, захисті біорізноманіття, забезпеченні продовольства та покращенні якості довкілля [10]. Однак економічний розвиток і зростання населення викликають збільшення попиту на лісові ресурси. Вирубка лісів та їх деградація стають великими проблемами у зв'язку з цим зростанням попиту. Протягом періоду з 1990 року було вирубано приблизно 420 мільйонів гектарів світових лісів, втрачено близько 130 мільйонів гектарів тропічного і субтропічного лісового покриву в період з 1900 по 2016 рік [10]. Це спричиняє значні антропогенні викиди парникових газів — близько 20% від загального обсягу викидів вуглецю щорічно припадає на спалювання лісових залишків, що робить цю проблему другою за масштабами після використання викопного палива [11].

У зв'язку з цим, лісорозведення та лісовідновлення вважаються одними з найпоширеніших підходів до зменшення викидів парникових газів. Лісорозведення означає висадження дерев на місцях, де не було лісового покриву протягом деякого часу (щонайменше 50 років), у той час як

лісовідновлення передбачає відновлення вирубаних лісових масивів [11]. Оскільки ліси зростають повільно й непомітно, зміни у вмісті вуглецю в лісовій біомасі та ґрунті часто інтуїтивно несприймаються людиною, що призводить до недооцінки ролі лісів у поглинанні вуглецю на суші [12].

Тропічні ліси, які зображені на рисунку 1.1, володіють величезними можливостями поглинання та зберігання вуглецю, грають важливу роль у стабілізації клімату. Ці ліси представляють 96% видів дерев у світі та утримують близько 33% чистої первинної продуктивності суші, зберігаючи 25% світового вуглецю [13]. "Скорочення викидів від деградації та знеліснення" (Reducing emissions from deforestation and forest degradation, REDD), запропонована Рамковою конвенцією ООН зі зміни клімату (РКЗК ООН) у 2007 році, розглядалася як ефективний засіб пом'якшення наслідків глобальної зміни клімату для розвиваючихся країн [11].

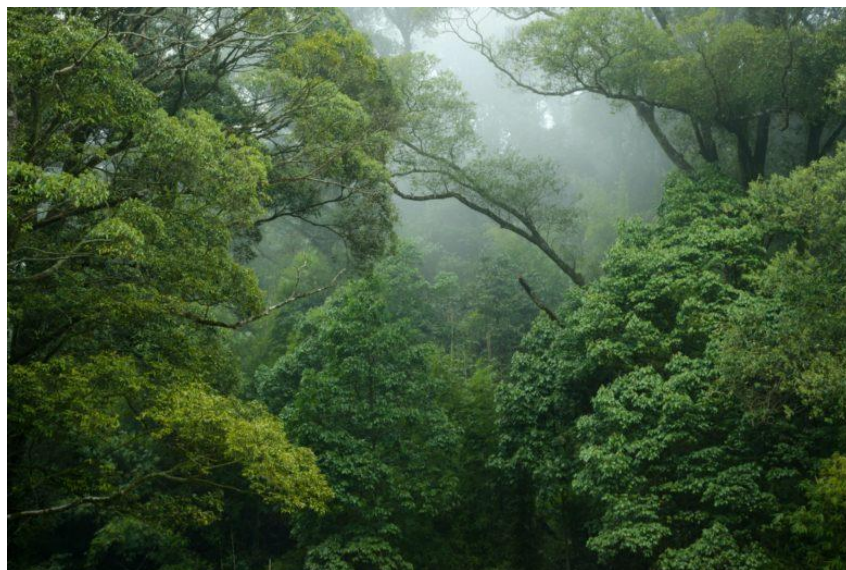


Рисунок 1.1 – Тропічні ліси Амазонки

Ефективне лісоуправління може значно підвищити поглинання вуглецю лісами, використовуючи менше ресурсів. На здатність лісів поглинати вуглець впливає багато факторів, таких як типи рослинності, кліматичні умови, властивості ґрунтів та типи насаджень [14]. Змішані лісові плантації можуть поглинати та утримувати більше вуглецю, ніж монокультури [14]. Наприклад, дослідження показали, що змішані плантації можуть мати на 12%

більшу ефективність у поглинанні вуглецю порівняно з монокультурами при співвідношенні змішування менше 55% [14]. Прийняття розумного складу видів рослинності в процесі лісонасадження та лісовідновлення є важливим для максимізації потенціалу лісів у поглинанні парникових газів.

Секвестрація CO₂ в ґрунті

Ґрунти, що зображено на рисунку 1.2, є критично важливою складовою глобального кругообігу та найбільшим резервуаром глобальних запасів вуглецю на суші [15]. Процес секвестрації ґрунтового вуглецю означає зберігання захопленого атмосферного CO₂ в ґрунті з метою збільшення його середнього тривання там та мінімізації можливих повторних викидів [16]. Заходи з підвищення поглинання ґрунтового вуглецю включають в себе внесення добрив та органічних речовин, використання систем нульового обробітку ґрунту, проведення сівозмін і вирощування покривних культур [16]. Ефективність таких практик визначається активністю мікроорганізмів.



Рисунок 1.2 – Будова ґрунту

Наукові дослідження, зокрема ті, проведені на Тибетському плато, підтверджують, що певні дії, такі як додавання фосфору, сприяють утворенню частинок органічного вуглецю за рахунок стримування процесів розкладання відомою грибковою біомасою [17]. Інші дослідження показують, що внесення азоту, хоча й зменшує ліміт азоту в ґрунті для рослинного росту, сприяє розкладанню ґрунтових мікробів вхідної біомаси, що сприяє більш

ефективному використанню вуглецю, доданого до ґрунту через рослинну біомасу [17].

Отже, розуміння складу мікробних спільнот у ґрунті, їхньої ключової ролі у вуглецевому кругообігу та їхнього впливу на ґрунт є невід'ємним для розробки та впровадження ефективних сільськогосподарських методів.

Біовугілля

Біовугілля, зображене на рисунку 1.3 - це тверда речовина, що містить велику кількість вуглецю та формується під час піролізу (високотемпературного розкладання) органічних матеріалів за обмеженого доступу кисню, який зазвичай становить менше 700 °C [17]. Історія біопалива має своє походження в практиці корінних жителів Амазонії із регіону Terra Preta de Indio (або Темні Землі Амазонії), але не має нічого спільного з сучасним екологічним управлінням та була розроблена відповідно до їхніх потреб.



Рисунок 1.3 – Біовугілля

Застосування органічних матеріалів для покращення якості ґрунту може служити як важливий інструмент у боротьбі з наслідками зміни клімату [18]. Відмінно від інших сільськогосподарських органічних ресурсів, біовугілля, з його високим вмістом непіддаємого органічного вуглецю та висококонденсованою структурою, має великий потенціал для секвестрації

вуглецю в ґрунті. Це означає, що воно може зв'язати значну частину біомаси, не вивільняючи при цьому вуглецю у повітря та, таким чином, зменшує викиди вуглецю в атмосферу [18]. Біовугілля може бути отримане з різних джерел біомаси, таких як солома різних видів злаків, тирса, жом, деревина та осади стічних вод.

Дослідження показують, що вибір різних типів біомаси значно впливає на їхній потенціал для зберігання вуглецю в ґрунті. Наприклад, біопалива, отримані з листяних порід дерев та рисової соломи, виявили високу ефективність у зберіганні вуглецю. Умови виробництва та тип сировини мають значний вплив на адсорбційні характеристики біомаси [19]. Методи модифікації сировини для отримання біопалива, наприклад, додавання азоту, можуть значно покращити його властивості, збільшуючи його поверхню та адсорбційні здатності, що сприяє покращенню синергетичного ефекту на адсорбцію вуглецю [19].

Олужнення океану

Океан, після твердої землі, є другим за обсягом резервуаром вуглецю, що знаходиться за межами атмосферних і біологічних резервуарів, і відіграє значну роль у регулюванні клімату планети [20]. Завдяки своїм величезним розмірам та широкому спектру функцій, океан постійно взаємодіє з атмосферою через поверхню, утворюючи морсько-повітряний інтерфейс і контролюючи концентрацію CO_2 у повітрі. Підлужування океану, також відоме як "вапнування океану", це стратегія для підвищення поглинання CO_2 океаном, що зображене на рисунку 1.4, за допомогою введення в нього лужних речовин, таких як гідроксид кальцію, з метою підвищення рівня рН морського середовища та сповільнення процесу його "підкислення" [21].

На сьогоднішній день ефективність та наслідки застосування методу підлужування океану все ще потребують додаткових досліджень [21]. Одним з ключових аспектів, який варто ретельно вивчити, є стабільність лужності, яка вводиться у морську воду.

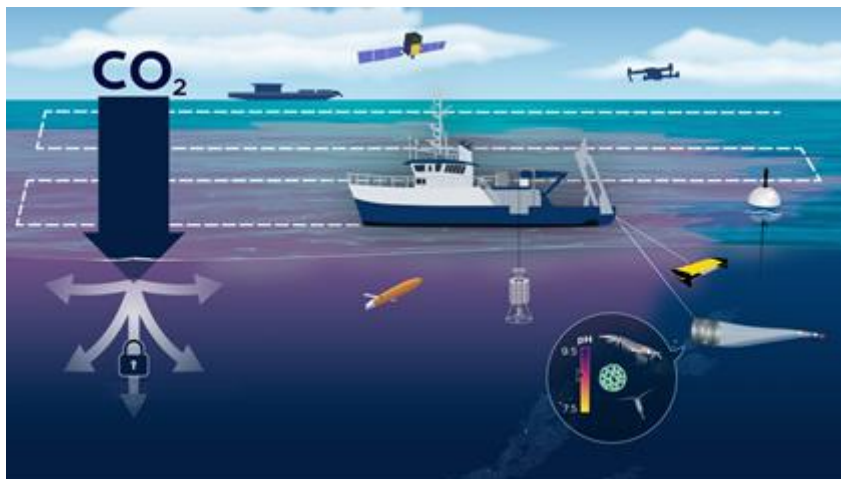


Рисунок 1.4 – Поглинання CO_2 океаном

Мінерали карбонату кальцію вже мають насиченість у морській воді, тому збільшення загальної лужності й відповідний зсув у хімії карбонатів до вищих концентрацій карбонатних іонів можуть призвести до подальшого підвищення насиченості й можливого осадження твердих карбонатних відкладень. Цей процес споживає лужність та збільшує вміст розчиненого CO_2 у морській воді, що зменшує ефективність видалення CO_2 за допомогою підлужування океану.

Океанічне удобрення

Океанічне удобрення або фертилізація океану (див. рис. 1.5) є методом, який стимулює швидке розмноження океанічного фітопланктону шляхом додавання обмежувальних поживних речовин, таких як залізо, азот або фосфат. Це сприяє поглинанню CO_2 з атмосфери через підвищення фотосинтезу, припускаючи, що вуглець буде захоплений відмерлою біологічною речовиною та збережений на тривалий час [22].

Незважаючи на наявність великої кількості макроелементів у відкритому океані, обмеженою залишається біомаса фітопланктону, головним чином через дефіцит мікроелементів, зокрема заліза. Хімічний склад клітин водоростей відображає великий відсоток вуглецю, азоту та фосфору порівняно з дуже малим вмістом заліза [23]. З цієї причини введення заліза в океан є економічно вигідним підходом.

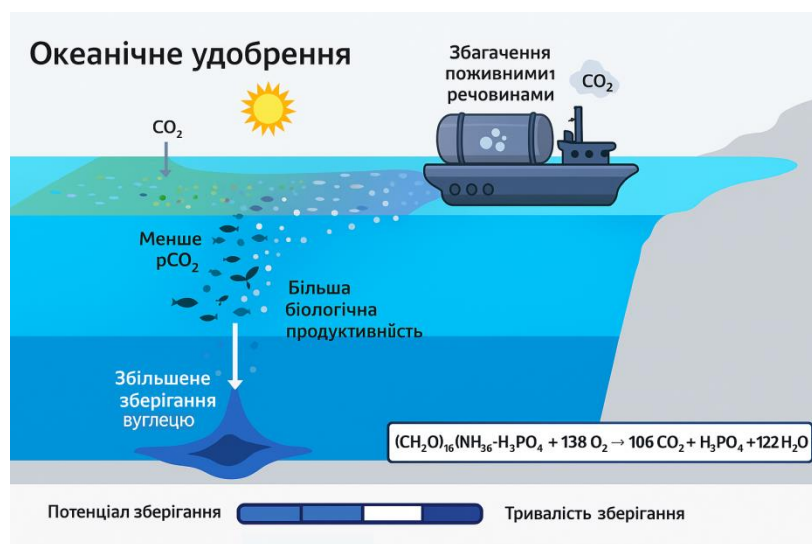


Рисунок 1.5 – Океанічне удобрення

Компанія Emerson розробила новий метод внесення заліза в океан за допомогою біогенного залізного пилу [24]. Цей пил, який складається з малокристалічного оксиду заліза, розсипаний в океані за допомогою літаків, виготовляється хемосинтетичними залізоокислювальними бактеріями. Цей метод на основі біогенних оксидів заліза подолав недолік у біодоступності фітопланктону до тугоплавких кристалічних мінералів оксиду заліза. Крім того, порошок заліза забезпечує тривалий час перебування у фотографічній зоні, що збільшує можливість контакту з фітопланктоном. Дослідження показали, що вуглець, внесений в океан за допомогою добрив, не транспортується до глибоководних районів океану, що може призвести до нового викиду вуглецю [25]. У процесі запліднення океану важливо враховувати специфічні умови океану, щоб поживні речовини могли максимально ефективно поглинати вуглець. Також слід вивчити можливість назавжди укласти органічний вуглець, захоплений фітопланктоном океану, у глибокому океані.

1.2 Технології уловлювання вуглецю

Уловлення CO₂ сорбентами є ключовим процесом, спрямованим на поглинання діоксиду вуглецю. Ці сорбенти можуть мати як тверду, так і рідку

форму, що забезпечує їхнє зручне застосування в різноманітних умовах та процесах.

Однією з ключових переваг використання сорбентів є їх швидке реагування з вуглекислим газом. Це забезпечує ефективне та оперативне зв'язування CO_2 , дозволяючи контролювати процес адсорбції відповідно до потреб та умов.

Одним із важливих аспектів у використанні сорбентів є їхнє використання у технології прямого захоплення вуглекислого газу з повітря. Ця технологія має вуглецево-негативний вплив. Адже, наукові дослідження вказують на те, що вуглецево-негативні технології є одними з найбільш перспективних у сфері боротьби з глобальним потеплінням і змінами клімату. Ці технології спрямовані на активне зменшення вмісту вуглекислого газу в атмосфері шляхом його видалення або поглинання.

У майбутньому вуглецево-негативні технології можуть мати ключове значення в управлінні викидами CO_2 та видаленні надлишкового вуглекислого газу з атмосфери.

Водночас, вуглецево-нейтральні технології не здатні до такого активного видалення вуглекислого газу з атмосфери. Вони зазвичай фокусуються на збалансуванні викидів вуглецю з компенсацією чи компенсуванням їх за рахунок інших процесів.

Уловлення вуглекислого газу рідкими солвентами

Технологія уловлювання вуглецю з димових газів шляхом використання рідких абсорбентів, які можна регенерувати, стала популярним рішенням для зменшення викидів CO_2 в промисловості [26]. Метод очищення амінами відомий як один з найбільш ранніх і використовуваних способів захоплення CO_2 з димових газів, використовується вже понад 90 років [27]. Однак традиційні методи захоплення CO_2 мають високу енергоефективність та потребують значних енергетичних затрат для регенерації абсорбентів, що ускладнює їх економічну вигоду [28].

Недавні дослідження показали, що використання низькотемпературного відпрацьованого тепла з теплової енергетики може стати ефективним джерелом енергії для процесу регенерації абсорбентів (рис. 1.6) [28]. Розроблені технології, що використовують водний розчин аміаку та додатковий органічний розчинник, показали привабливими через низьку вартість і працездатність за кімнатної температури [28].

Одним із нових напрямків є використання фототермічних наночастинок для регенерації CO_2 , що зв'язаний з рідинними абсорбентами [29]. Ці наночастинок здатні поглинати світло, що призводить до генерації газової плівки, яка сприяє вивільненню CO_2 . Цей метод показав високу ефективність регенерації CO_2 , проте вимагає удосконалення в ряді технологічних аспектів [29].

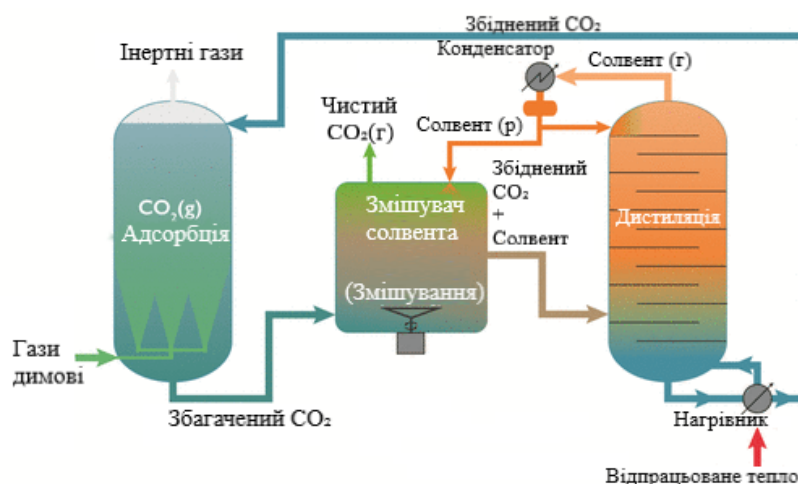


Рисунок 1.6 – Схема процесу уловлювання CO_2 з використанням рідкого солвенту на основі аміаку

Крім того, розроблено методи, що використовують світлопоглинаючі графіт-титанові композитні мікрочастинок для здійснення сонячної десорбції CO_2 з амінними абсорбентами, що виявилися ефективними та стабільними [30]. Однак, деякі технологічні аспекти, такі як ослаблення проникнення світла та осадження частинок, вимагають додаткових досліджень [30].

Використання рідких абсорбентів для вуглецевих джерел з високою концентрацією є ефективним рішенням, але може не бути оптимальним для

приміщень з низькою концентрацією CO_2 [31]. Розроблені методи, які використовують емульсії з різними розчинниками, є обіцяними для забезпечення ефективного захоплення та регенерації CO_2 при низьких рівнях концентрації [31]. З огляду на ці виклики, вчені активно працюють над альтернативними підходами, серед яких особливу увагу привертають тверді сорбенти.

Уловлення вуглекислого газу твердими сорбентами

Адсорбція вуглекислого газу є ключовим процесом для зменшення його викидів у димових газах промислових установок. Тверді адсорбенти, на відміну від рідких, виявляються більш вигідними завдяки своїм унікальним характеристикам, таким як нелетучість, висока концентрація виходу CO_2 та низьке енергоспоживання.

Адсорбція CO_2 відбувається через пористу структуру твердих адсорбентів, яка складається з пор різних розмірів та геометрії. Площа поверхні та основні групи адсорбентів визначають їхню ефективність у поглинанні газу, де більші поверхні та основні групи здатні поглинати більше CO_2 [32]. Щодо розміру пор, тверді адсорбенти поділяються на мікропористі (<2 нм), мезопористі (2-50 нм) і макропористі (>50 нм) матеріали [32].

У мікропористих матеріалах відбувається основна адсорбція CO_2 , де процес можна порівняти з заповненням пор (див. рис. 1.7). Використання потенціалів Леннарда-Джонса біля стінок пори спричиняє підвищення ентальпії адсорбції, що полегшує процес заповнення [33]. Розмір мікропор може впливати на швидкість адсорбції, наприклад, коли розмір пори подібний до діаметру молекули CO_2 , адсорбція відбувається повільно і досягнення адсорбційної рівноваги вимагає багато часу [33]. Структура твердих адсорбентів грає важливу роль у їхній адсорбційній ефективності. Недавні дослідження спрямовані на розробку адсорбентів із зазначеною поровою структурою, таких як пористий вугілля, цеоліти (Zeolites), металоорганічні структури, які виявили високу спроможність поглинати CO_2 , особливо при низьких концентраціях [34].

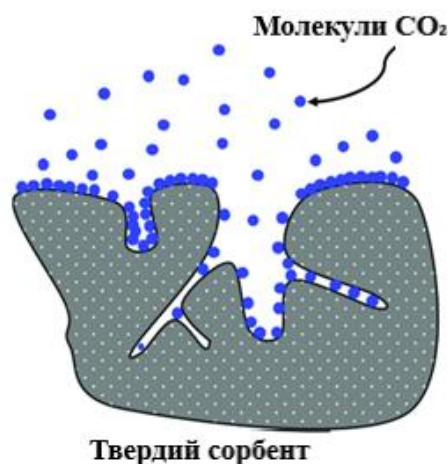


Рисунок 1.7 – Процес адсорбції CO_2 в твердих сорбентах

Ієрархічна порова архітектура твердих адсорбентів, яка поєднує ультрамікропори та мезопори, сприяє швидкій адсорбції CO_2 та його ефективному утриманню [35].

Узагальнюючи, розвиток твердих адсорбентів з оптимальною поровою структурою та хімічними властивостями є ключовим для ефективного зменшення викидів CO_2 в промисловості.

Уловлення вуглекислого газу мембранами

Мембранне розділення вуглекислого газу в наш час належить до перспективних технологій, що використовують різницю у розчинності, дифузійних властивостях, адсорбції та поглинанні різних газів різними матеріалами. При відсутності необхідності у високій чистоті продукції, мембранне розділення виявляється більш економічним та гнучким порівняно з іншими технологіями розділення [36]. На сучасному етапі ця технологія стає все більш привабливою [37].

Наприклад, великий науковий інтерес виявлений до CO_2 -фільних мембран, що виготовлені з поліетиленоксиду (ПЕО) та його похідних, через їхню здатність взаємодіяти з молекулами CO_2 через дипольно-квадрупольні сили взаємодії [38]. Однак, ефективність мембранної технології розділення газів обмежена компромісом між селективністю та проникністю, відомим як "верхня межа Робсона" [39].

Мембрани зі змішаною матрицею, що спершу були описані у 1970-х роках, часто складаються з полімерної матриці та дисперсних неорганічних частинок, таких як цеоліти, вуглецеві молекулярні сита, вуглецеві нанотрубки, кремнезем, графен або нанорозмірні частинки металів/неметалів. Для подолання обмежень, що виникають у зв'язку з компромісом між селективністю та проникністю, запропоновано використання матеріалів зі змішаною матрицею, які комбінують у собі переваги неорганічних матеріалів для розділення газів та властивості полімерів, такі як міцність та економічність [40].

В одному з підходів до отримання мембран зі змішаною матрицею, застосовується метод для росту прекурсорів металоорганічного каркасу (Metal-organic framework, MOF) у полімерній матриці. Цей підхід дозволяє отримати добре організовані матриці прекурсорів MOF (див. рис. 1.8), що сприяє покращенню газороздільних властивостей та міцності мембран. У цьому контексті, інший метод полягає у використанні полімерних сумішей для уникнення неоднозначної сумісності між полімерами та наповнювачами. Одним із таких підходів є полімеризація високогнучкого поліетиленгліколю для покращення механічних властивостей мембран [41].

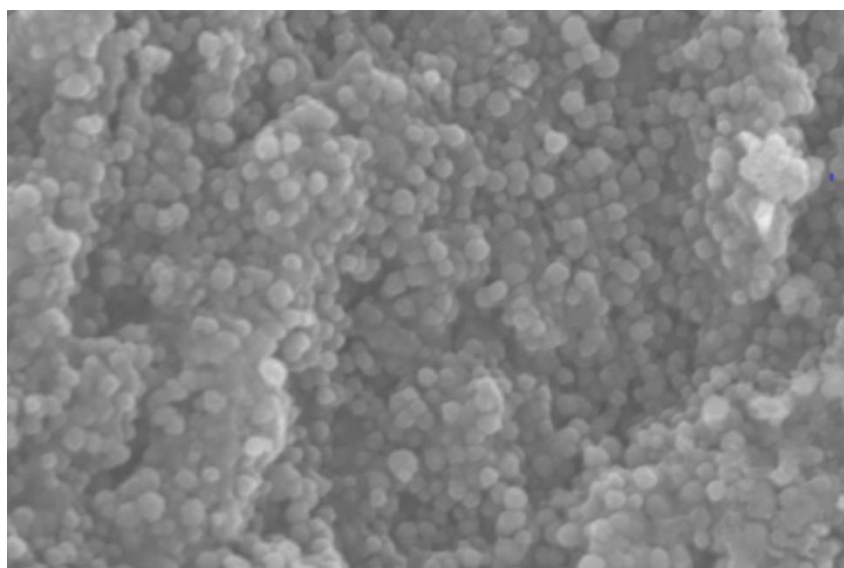


Рисунок 1.8 – Структура MOF

Отже, розвиток та вдосконалення мембранних технологій для розділення газів вимагає поєднання властивостей різних матеріалів та методів для досягнення оптимальних газороздільних характеристик і міцності мембран.

Уловлювання вуглекислого газу шляхом електрохімічної сепарації

Процес електрохімічного захоплення вуглекислого газу, що зображено на рисунку 1.9, своїм виникненням налічує початок з кінця 1960-х років, коли розплавлені карбонатні електроліти були вперше використані у пілотних космічних кораблях для регулювання концентрації CO_2 в кабіні [42]. Поступово електрохімічне захоплення CO_2 привертає увагу завдяки його помітним перевагам, які включають стійкість, високу енергоефективність та гнучкість, сприяючи його зручній модернізації [43]. Ці електрохімічні процеси впливають безпосередньо на молекули, а не на навколишнє середовище, і тому мають значний потенціал для енергозбереження [44]. Зокрема, електрохімічні захоплювачі CO_2 можуть бути оновлені за принципом "підключи й використовуй" за допомогою гнучкої форми та невеликої площі, не потребуючи надмірного нагріву або високих тисків/вакууму для роботи [45].

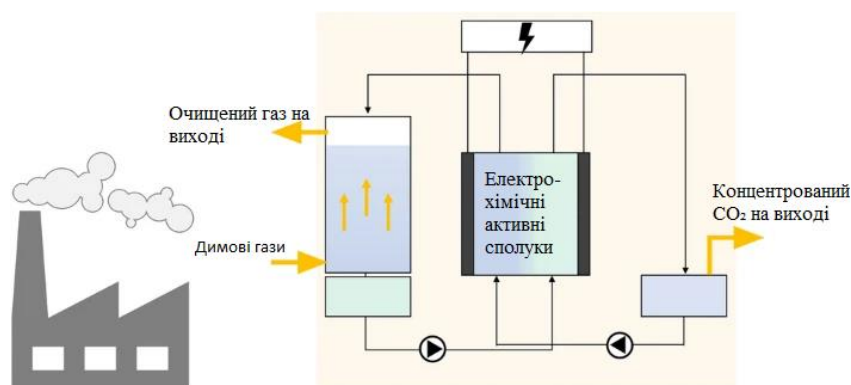


Рисунок 1.9 – Процес електрохімічного захоплення CO_2

Сучасні методи електрохімічного захоплення CO_2 можуть бути успішно використані у будь-якому середовищі, що містить CO_2 , такому як повітря, димові гази та океан, незалежно від його концентрації [42]. Також, електрохімічне відновлення органічних окисно-відновних сполук (наприклад, хінони, тіоли та біпіридини) використовується для створення нуклеофілів, які

можуть ефективно зв'язувати CO_2 за Льюїсом, забезпечуючи селективне захоплення CO_2 з газової суміші [46]. Проте більшість методів обмежена наявністю кисню, оскільки відновлені носії можуть реагувати з O_2 , спричиняючи непродуктивне окислення носіїв та утворення супероксиду ($\text{O}_2^\cdot$). Це може призвести до реакцій з носієм, електролітом та розчинником [47].

Для подолання цього обмеження, дослідники, такі як Barlow та інші, використовують хіноновий редокс-носій, модифікований зазвичай спиртовими добавками, для зміни анодного відновного потенціалу, що покращує селективність електрохімічного захоплення вуглецю [48]. Існують також електрохімічно контрольовані коливання рН, які активують захоплення CO_2 за допомогою термодинамічної рівноваги CO_2 на зміну рН [49]. Такий підхід використовує перевагу чутливості термодинамічної рівноваги CO_2 до зміни рН.

1.3 Утилізація та перетворення діоксиду вуглецю

Після відокремлення CO_2 зазвичай його стискають і транспортують по трубопроводах або суднах [50]. Незважаючи на те, що ґрунт та океан володіють значною здатністю для зберігання CO_2 , такі технології зберігання вуглецю залишаються пов'язаними з потенційним ризиком витoku і супутніми катастрофами. Проте з поступовим зростанням вартості технологій захоплення і зберігання вуглецю, стратегія утилізації та конверсії вважається ефективною, економічно доцільною та екологічно безпечною альтернативою. Ця стратегія може не лише вирішити проблему зберігання захопленого CO_2 , але й реалізувати його економічну цінність [51].

Утилізація CO_2

Споживання CO_2 відігравало значну роль у численних промислових галузях, зокрема в газованих напоях, системах охолодження та пристроях для гасіння пожеж. Наприклад, рідкий CO_2 широко використовується як

альтернатива органічним розчинникам у біомедицині, виробництві полімерів, меблях та інших галузях завдяки його порівняно низькій в'язкості та властивостям проникності. Крім того, надкритичний CO_2 відмінно розчиняє різні речовини і застосовується в очищенні, харчовій та електронній промисловості [52].

Також, збільшення видобутку нафти через застосування CO_2 є перспективною технологією утилізації вуглецю. Ця методика не лише збільшує видобуток нафти, але й сприяє постійному зберіганню CO_2 під землею [53]. Використання CO_2 для підвищення нафтовіддачі (див. рис. 1.10) почалося ще з середини минулого століття. Це стало можливим завдяки унікальним властивостям CO_2 , які сприяють змішуванню його з нафтою в пластах за невеликого тиску, що знижує міжфазний натяг, в'язкість та об'єм нафти. Проекти, спрямовані на підвищення нафтовіддачі за допомогою CO_2 , широко втілюються у всьому світі, що призводить до значного збільшення видобутку, особливо в Сполучених Штатах [53].



Рисунок 1.10 – Підвищення нафтовіддачі

У традиційних нафтових покладах вже реалізовано сотні проектів застосування CO_2 , що забезпечили збільшення нафтовидобутку. Ці поклади мають потрібну інфраструктуру та обладнання, які роблять їх ідеальними геологічними об'єктами для зберігання CO_2 . Такі проекти не лише

забезпечують додатковий нафтовидобуток через використання CO_2 в якості замітника, але й сприяють складанню вуглецю [3].

Однак, існують виклики у використанні CO_2 для зберігання та видобутку нафти, такі як можливість перекриття CO_2 , в'язкісна сепарація та гравітаційна сегрегація [54]. Деякі дослідники використовують диметиловий ефір (ДМЕ) як агента для підвищення нафтовіддачі та зниження викидів вуглецю [3]. Впровадження ДМЕ забезпечує підвищену розчинність CO_2 у нафтовіддачі *in situ* та обмежує викиди вуглецю під час нафтовидобутку, що стало більш сприятливим для екологічних аспектів.

Отже, використання CO_2 в нафтовидобувній промисловості має значний потенціал для збільшення видобутку нафти та мінімізації викидів вуглецю, але потребує подальших досліджень для вирішення певних технічних викликів.

Перетворення CO_2

Перетворення CO_2 в паливо та хімічні речовини з високою вартістю є важливим інноваційним методом, оскільки воно сприяє зменшенню надмірних викидів CO_2 та раціональному використанню невідновлюваних енергоресурсів, сприяючи подоланню енергетичної кризи. CO_2 , що утворюється під час біологічного дихання та спалювання вуглецевмісних молекул, є кінетично та термодинамічно стабільним та важкодоступним для хімічної активації. Шукали ефективні каталізатори для сприяння зменшенню викидів CO_2 [55].

Процес каталітичного відновлення CO_2 складається з різних етапів, таких як фотокаталітичне відновлення, електродокаталітичне відновлення та термокаталітичне відновлення, існують також комбіновані технології, такі як фотоелектродокаталітичне та фототермодокаталітичне відновлення. Кожен з цих методів має свої переваги та обмеження, але їх можна розглядати як доповнення один одного, а не як альтернативу [56]. Відновлення CO_2 може призвести до формування різних хімічних речовин, таких як CO , CH_4 , CH_3OH та інші довголанцюгові вуглеводні [57].

Суть конверсії CO_2 полягає у зменшенні викидів CO_2 з атмосфери через каталізатори, які використовують сонячну, електричну або теплову енергію (див. рис. 1.11). Це дозволяє постійно видаляти CO_2 з атмосфери. У порівнянні з постійним виробництвом палива, щільність енергії, яку переносять продукти перетворення, не має особливого значення, проте увага зосереджується на щільності вуглецю [58]. Також відзначається, що захоплений CO_2 може бути використаний для подальшого перетворення, що вимагає високих енерговитрат та вартості. Отже, науковці намагаються інтегрувати процеси уловлювання, для безпосереднього перетворення захопленого CO_2 у продукти з доданою вартістю [59].



Рисунок 1.11 – Альтернативні джерела енергії

Багато інфраструктурних департаментів спрямовують зусилля на скорочення викидів та досягнення сталості, наприклад, за допомогою очисних споруд, які є великими джерелами викидів парникових газів [60]. Ефективне проектування очищення стічних вод може компенсувати викиди парникових газів та сприяти зменшенню глобальних викидів вуглецю [61]. Також деякі дослідження показують спільне перетворення CO_2 з іншими забруднюючими газами, що може підвищити ефективність перетворення [62].

1.4 Висновки до розділу 1

1 Проведено аналіз сучасних технологій уловлювання та утилізації вуглецю, що спрямовані на досягнення вуглецевої нейтральності та негативності.

2 Проаналізовано роль лісовідновлення, ґрунтової секвестрації та морських методів у скороченні рівня вуглекислого газу в атмосфері.

3 Оцінено ефективність рідких та твердих сорбентів для уловлювання CO₂, зокрема переваги та недоліки різних методів.

2 ЕКОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ ТВЕРДИХ СОРБЕНТІВ

2.1 Сорбенти у DAC системах

Технологія прямого захоплення вуглекислого газу з повітря (Direct Air Capture, DAC) є перспективним рішенням для боротьби зі змінами клімату, оскільки дозволяє видаляти CO₂ безпосередньо з атмосфери, роблячи її вуглецево-негативною. Одним із ключових аспектів цієї технології є вибір ефективних сорбентів, які забезпечують високу селективність до CO₂.

Серед твердих сорбентів, які активно застосовуються у DAC-системах, найбільш популярними є Zeolite 13X та MOF-177. Zeolite 13X є добре відомим матеріалом, що характеризується стабільною кристалічною структурою, високою термостійкістю та здатністю селективно поглинати CO₂ за низьких парціальних тисків. Натомість, MOF-177, що експлуатується на промисловій установці компанії Climeworks (див. рис. 2.1), демонструє виняткову пористість і велику площу поверхні, що забезпечує високу ємність поглинання CO₂ навіть у розрідженій атмосфері. Однак, незважаючи на високу ефективність цих матеріалів, їхній вплив на навколишнє середовище залишається недостатньо вивченим. У даному розділі ми визначаємо екологічні показники Zeolite 13X і MOF-177.

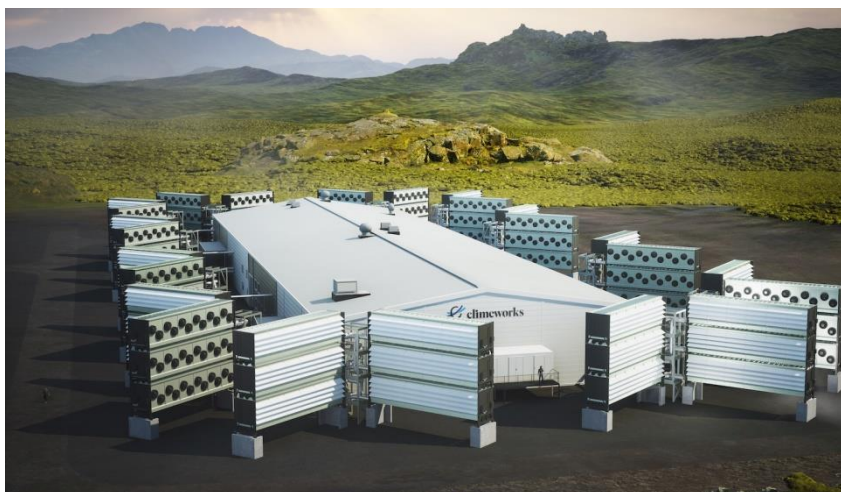


Рисунок 2.1 – Установка DAC компанії Climeworks "Capricorn"

2.2 Опис технологічного процесу

Синтез MOF-177 описаний у дослідженні [63], передбачає використання бензенетрікарбонової кислоти та ацетату цинку дигідрату як вихідних компонентів. На початковому етапі 626 мг бензенетрікарбонової кислоти змішували з 2,51 г ацетату цинку дигідрату у 50 мЛ діетилформаміду. Реакційна суміш витримувалася за встановлених умов протягом 3 годин, після чого піддавалася ретельній обробці.

Отриманий продукт фільтрували для видалення нерозчинних залишків, після чого проводили багатоетапне промивання 10 мЛ діетилформаміду. Для покращення очищення матеріал занурювали у 40 мЛ трихлорометану та піддавали повторному оновленню розчину протягом 5 днів, що сприяло більш ефективному видаленню залишкових побічних сполук.

Після завершення процесу очищення суміш піддавалася декантації, внаслідок чого кінцевий матеріал поділяли на два зразки. Перший зразок використовували для загальної масової активації, а другий зразок призначався для специфічної активації у кварцовій кюветі, що дозволяло подальше дослідження сорбційних властивостей матеріалу, зокрема його взаємодії з азотом (N_2). Фінальна стадія передбачала активацію обох зразків у вакуумному середовищі при температурі 393 К (120°C) протягом 12 годин. У результаті цього процесу було отримано 490 мг MOF-177 з виходом реакції 60%, що свідчить про ефективність методики синтезу. Основна інформація про кількість необхідних матеріалів для виробництва 1 кг MOF-177 наведена у таблиці 2.1

Таблиця 2.1 – Кількість матеріалів, яка необхідна для виробництва 1 кг MOF-177

Найменування показника	Одиниця	Значення показника
Бензенетрікарбонатна кислота	кг	1,278
Ацетат цинку дигідрат	кг	5,143
N,N-діетилформамід	кг	110,2
Трихлорметан	кг	121,79

Синтез Zeolite 13X, описаний у патенті [64], передбачає використання алюмінату натрію, силікату натрію, гідроксиду натрію та води як вихідних компонентів. Спочатку готують першу суміш, змішуючи ці реагенти у молярному співвідношенні $10-20 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10-20 \text{ Na}_2\text{O} : 200-300 \text{ H}_2\text{O}$. Суміш перемішують протягом 1–1,5 годин, після чого витримують при температурі $30-45^\circ\text{C}$ протягом 18–26 годин.

Після цього готують другу суміш, поєднуючи алюмінат натрію, силікат натрію, NaOH та воду у молярному співвідношенні $2-7 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2-7 \text{ Na}_2\text{O} : 200-300 \text{ H}_2\text{O}$. До цієї суміші додають 0–5 мас.% раніше підготовленого першої сумішу. Отриману суміш перемішують протягом 50–70 хвилин, а потім піддають кристалізації при температурі $95-100^\circ\text{C}$ протягом 8–12 годин.

Після кристалізації продукт фільтрують для видалення нерозчинних залишків і промивають гарячою демінералізованою водою при приблизно 90°C .

Процедуру промивання повторюють 2–3 рази для повного видалення залишкового натрію. Потім промитий Zeolite висушують при 120°C протягом 24 годин і подрібнюють до отримання дрібного порошку.

Для формування адсорбенту Zeolite 13X отриманий порошок змішують із сполучною речовиною, такою як полівініловий спирт, у кількості 2–5 мас.% від загальної маси суміші. Суміші надають бажаної форми, наприклад, екструдатів або гранул, після чого висушують при 120°C для отримання кінцевого продукту.

Маса основних компонентів необхідних для виробництва 1 кг Zeolite 13X наведена у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Кількість матеріалів, яка необхідна для виробництва 1 кг Zeolite 13X

Найменування показника	Одиниця	Значення показника
Силікат натрію	кг	0,194
Алюмінат натрію	кг	0,097
Гідроксиду натрію	кг	0,0625
Вода	кг	1,6

2.3 Визначення екологічних показників

Проведений аналіз складу основних компонентів MOF-177 та Zeolite 13X є ключовим етапом у визначенні їхніх екологічних показників. Оцінка хімічного складу цих сорбентів дозволяє встановити їхній вплив на довкілля за низкою екологічних параметрів.

Основними показниками, що визначають екологічне навантаження сорбентів на навколишнє середовище, є:

- Вуглецевий слід, що відображає сумарні викиди парникових газів протягом життєвого циклу матеріалу.
- Потенціал руйнування озонового шару, який характеризує здатність речовин спричиняти деградацію стратосферного озону.
- Іонізуюче випромінювання, що показує рівень випромінювання, асоційованого з використанням джерел енергії та матеріалів у виробництві.
- Фотохімічне утворення озону, яке визначає вплив на утворення смогу через виділення летких органічних сполук.
- Респіраторний вплив неорганічних речовин (випадки захворювань), що оцінює ризик для здоров'я людини через інгаляційне поглинання шкідливих частинок.
- Неканцерогенний вплив на здоров'я людини та канцерогенний вплив, що визначають токсикологічний ефект матеріалів у контексті довгострокового впливу на людський організм.
- Закислення наземних і прісноводних екосистем, яке оцінює внесок матеріалів у підвищення кислотності ґрунтів та водних екосистем.
- Евтрофікація прісноводних, морських та наземних, що визначає потенціал забруднення біосистем надмірною кількістю поживних речовин.
- Екотоксичність прісноводних екосистем, що оцінює токсичний вплив речовин на водні організми.

- Використання земельних ресурсів, яке визначає площу територій, необхідних для видобутку та виробництва сорбентів.
- Дефіцит водних ресурсів, що характеризує вплив виробництва на доступність прісної води.
- Використання енергетичних ресурсів, що вказує на сумарні витрати енергії, необхідної для синтезу та обробки матеріалу.
- Використання мінеральних і металевих ресурсів, яке оцінює вплив процесу виробництва на виснаження невідновлюваних корисних копалин.

Значення цих параметрів для кожного сорбенту наведено MOF-177 та Zeolite 13X в таблиці 2.3 та таблиці 2.4, відповідно.

Таблиця 2.3 – Екологічні показники MOF-177

Найменування показника	Одиниця	Значення показника
Вуглецевий слід	кг CO ₂ -екв	0,492
Руйнування озонового шару	кг CFC ₁₁ -екв	0,89
Іонізуюче випромінювання	kBqU-235-екв	$1,4 \cdot 10^1$
Фотохімічне утворення озону	кг NMVOC-екв	0,129
Респіраторні неорганічні речовини	-	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Неканцерогенний вплив на здоров'я людини	CTUh	$-1,6 \cdot 10^{-6}$
Канцерогенний вплив на здоров'я людини	CTUh	$4,8 \cdot 10^{-7}$
Закислення наземних і прісноводних екосистем	моль H ⁺ -екв	$3,4 \cdot 10^{-1}$
Евтрофікація прісноводних екосистем	кг P-екв	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Евтрофікація морських екосистем	кг N-екв	$6,2 \cdot 10^{-2}$
Евтрофікація наземних екосистем	коль N-екв	1,16
Екотоксичність прісноводних екосистем	CTUe	$7 \cdot 10^1$
Використання земельних ресурсів	Pt	1470
Дефіцит води	м ³	$5,8 \cdot 10^3$
Використання енергетичних ресурсів	МДж	850
Використання мінеральних і металевих ресурсів	кг Sb-екв	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Таблиця 2.4 – Екологічні показники Zeolite 13X

Найменування показника	Одиниця	Значення показника
Вуглецевий слід	кг CO ₂ -екв	0,42
Руйнування озонового шару	кг CFC ₁₁ -екв	1,2
Іонізуюче випромінювання	kBqU-235-екв	$0,8 \cdot 10^{-1}$
Фотохімічне утворення озону	кг NMVOC-екв	0,06
Респіраторні неорганічні речовини	-	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Неканцерогенний вплив на здоров'я людини	CTUh	$-1,02 \cdot 10^{-7}$
Канцерогенний вплив на здоров'я людини	CTUh	$3 \cdot 10^{-7}$
Закислення наземних і прісноводних екосистем	моль H ⁺ -екв	$2,49 \cdot 10^{-2}$
Евтрофікація прісноводних екосистем	кг P-екв	$8,57 \cdot 10^{-3}$
Евтрофікація морських екосистем	кг N-екв	$5,3 \cdot 10^{-3}$
Евтрофікація наземних екосистем	коль N-екв	1,04
Екотоксичність прісноводних екосистем	CTUe	$5,6 \cdot 10^1$
Використання земельних ресурсів	Pt	2450
Дефіцит води	м ³	$6,3 \cdot 10^3$
Використання енергетичних ресурсів	МДж	51
Використання мінеральних і металевих ресурсів	кг Sb-екв	$3,2 \cdot 10^{-5}$

Результати, наведені в таблицях 2.3 та 2.4, демонструють значні відмінності між двома сорбентами. MOF-177 характеризується вищими показниками споживання енергії, використання мінеральних ресурсів та утворення токсичних відходів, що може зумовлювати його більший негативний вплив на навколишнє середовище. Водночас, Zeolite 13X має нижчий рівень впливу за більшістю показників, що робить його більш стійким у контексті екологічної ефективності.

Для детальнішого порівняння екологічних характеристик сорбентів, їхнього внеску у зміну клімату та потенційних шляхів оптимізації виробничих процесів, нижче представлені порівняльні графічні залежності основних екологічних показників. Це дозволяє наочно оцінити відносний вплив

кожного сорбенту на різні аспекти навколишнього середовища та визначити ключові напрямки для покращення їхніх характеристик.

Представлений графік на рисунку 2.2 відображає порівняльну оцінку вуглецевого сліду двох сорбентів: MOF-177 та Zeolite 13X. Як бачимо, MOF-177 демонструє вищий вуглецевий слід – 0,492 кг CO₂-екв у порівнянні з сорбентом Zeolite 13X, вуглецевий слід якого становить 0,42 кг CO₂-екв.

Таким чином, відносна різниця між показниками становить 17%, що свідчить про суттєво більший екологічний вплив виробництва MOF-177.

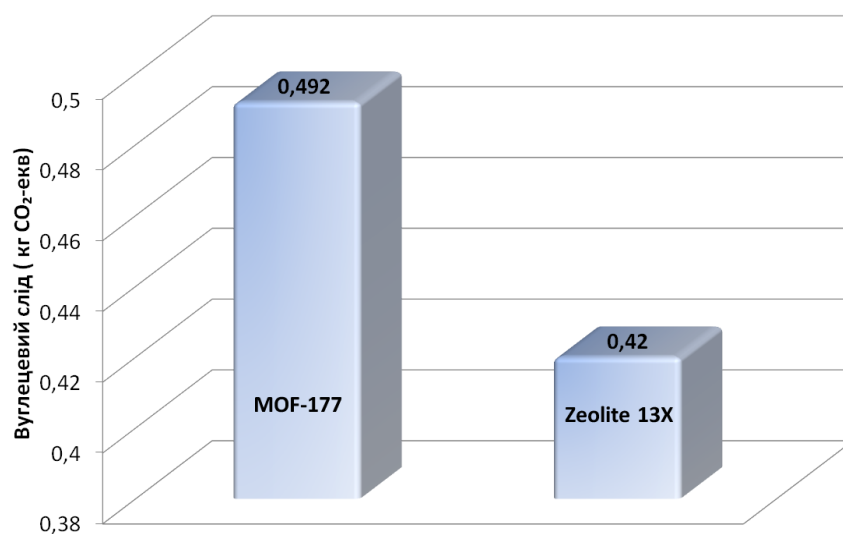


Рисунок 2.2 – Вуглецевий слід MOF-177 та Zeolite 13X

З графіку, який зображено на рисунку 2.3 видно, що Zeolite 13X має вищий потенціал руйнування озонового шару (1,2 кг CFC₁₁-екв), що перевищує значення для MOF-177 (0,89 кг CFC₁₁-екв) на 35%. Це свідчить про те, що Zeolite 13X, як алюмосилікатний матеріал, потребує високотемпературних гідротермальних процесів, які можуть супроводжуватися використанням допоміжних реагентів або каталізаторів, що сприяють викидам озоноруйнівних речовин. В той час як для MOF-177 цей ефект може бути зменшеним за рахунок меншої участі таких сполук у процесах синтезу.

Представлений графік на рисунку 2.4 демонструє, що MOF-177 має значно вищий рівень фотохімічного утворення озону, який становить 0,129 кг NMVOC-екв у порівнянні з Zeolite 13X, який дорівнює 0,06 кг NMVOC-екв.

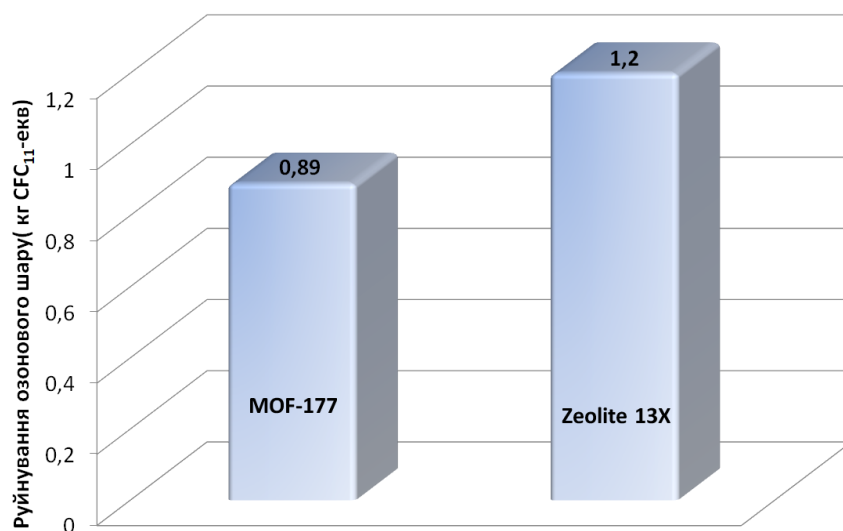


Рисунок 2.3 – Руйнування озонного шару MOF-177 та Zeolite 13X

Різниця між сорбентами становить приблизно 115%, що вказує на суттєво більший MOF-177 на навколишнє середовище у даній категорії. Це пояснюється тим, що синтез MOF-177 базується на застосуванні органічних розчинників та лігандів, які можуть містити леткі органічні сполуки (ЛОС), що сприяють утворенню смогу. Виробництво Zeolite 13X із неорганічних компонентів (силікатів, алюмінатів) має низький вплив на фотохімічне утворення озону через відсутність ЛОС.

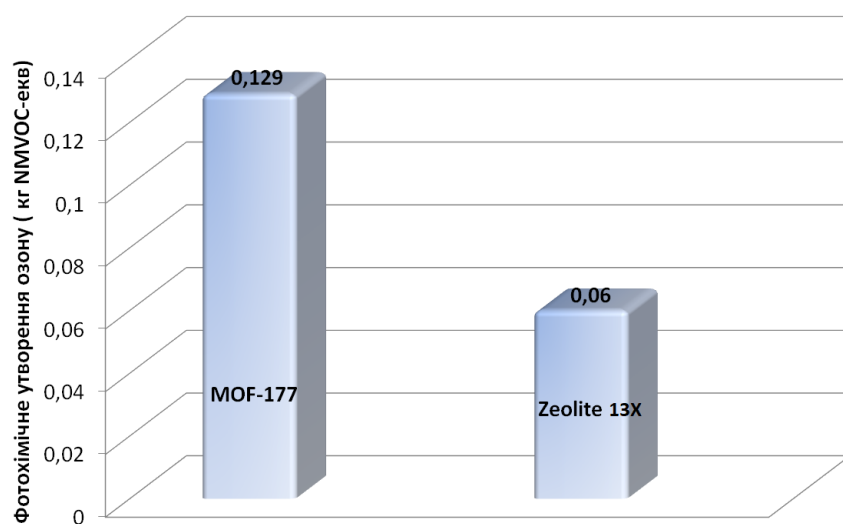


Рисунок 2.4 – Фотохімічного утворення озону MOF-177 та Zeolite 13X

Графік, що представлений на рисунку 2.5, демонструє, що рівень використання земельних ресурсів при виробництві Zeolite 13X значно вищий – 2450 Pt, що майже у 1,67 раза перевищує показник MOF-177 (1470 Pt). Це

обумовлено тим, що основними компонентами MOF-177 є метали та органічні ліганди, що можуть потребувати меншого земельного використання, адже їхнє виробництво базується на хімічних синтетичних процесах, а не на масовому видобутку корисних копалин.

В той час, як Zeolite 13X виготовляється на основі алюмосилікатів, які зазвичай видобуваються кар'єрним способом із великих родовищ природного цеоліту або шляхом переробки каоліну та інших мінеральних сполук.

Отже, хоча Zeolite 13X має ширше промислове застосування, його високе використання земель може бути фактором, що потребує додаткового аналізу щодо сталого розвитку та екологічного впливу.

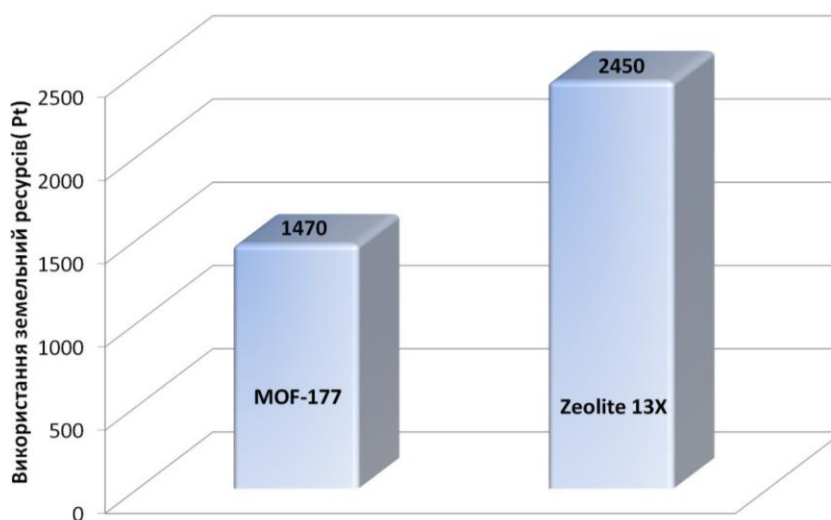


Рисунок 2.5 – Використання земельних ресурсів MOF-177 та Zeolite 13X

З графіку, який зображено на рисунку 2.6, видно, що MOF-177 потребує 850 МДж енергії на виробництво 1 кг матеріалу що у 16,7 раза більше, ніж потребує Zeolite 13X 51 - МДж. Така значна різниця пояснюється тим, що MOF-177 виробляється шляхом гідротермального або розчинного синтезу, що включає нагрівання до високих температур та багатоетапну активацію. В той час, як Zeolite 13X формується внаслідок кристалізації алюмосилікатів при значно нижчих енергетичних затратах.

Крім того, у виробництві Zeolite 13X основними компонентами є алюмосилікати, що можуть синтезуватися або отримуватися з природних джерел із меншими затратами енергії.

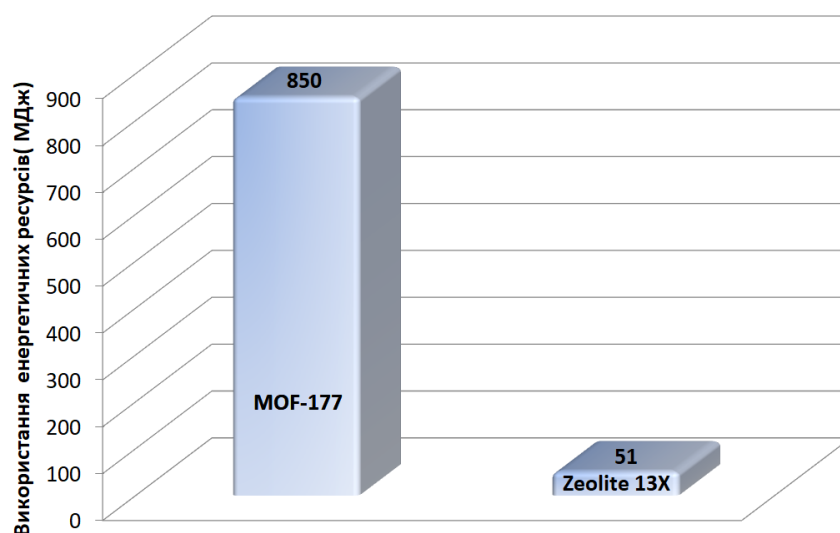


Рисунок 2.6 – Використання енергетичних ресурсів MOF-177 та Zeolite 13X

З експлуатаційної точки зору, Zeolite 13X є більш оптимальним матеріалом для промислових застосувань, оскільки має нижче енергоспоживання (51 МДж), менший вплив на фотохімічне утворення озону (0,06 кг NMVOC-екв) та стабільну кристалічну структуру. Проте, його виробництво потребує значно більше земельних ресурсів (2450 Pt) та має вищий показник руйнування озонового шару (1,2 кг CFC₁₁-екв), що є важливими екологічними обмеженнями.

MOF-177, з технологічної точки зору, демонструє високу ефективність сорбції CO₂, проте його виробництво є значно енергоємнішим (850 МДж) та супроводжується підвищеними викидами летких органічних сполук (0,129 кг NMVOC-екв). Водночас, цей матеріал менше навантажує земельні ресурси (1470 Pt) та має нижчий вплив на озоновий шар (0,89 кг CFC₁₁-екв), що може бути важливим фактором у регіонах із обмеженим промисловим простором.

Таким чином, Zeolite 13X є більш придатним для масштабних промислових процесів, тоді як MOF-177 потребує оптимізації виробництва для зменшення енергетичних витрат і зниження екологічного навантаження.

2.4 Висновки до розділу 2

1 Визначено екологічні показники твердих сорбентів MOF-177 та Zeolite 13X, що застосовуються у DAC системах.

2 Розраховано, що MOF-177 має вищий вуглецевий слід (0,492 кг CO₂-екв), значні енергетичні витрати (850 МДж) та більший вплив на фотохімічне утворення озону (0,129 кг NMVOC-екв), що може обмежувати його широкомасштабне застосування.

3 Встановлено, що Zeolite 13X є більш придатним для масштабних промислових процесів видалення CO₂ в порівнянні з MOF-177.

3 АНАЛІЗ КОНСТРУКЦІЙ КОНТАКТОРІВ ДЛЯ УЛОВЛЮВАННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

3.1 Інтеграція градирні у систему уловлювання діоксиду вуглецю

Патент [65] описує систему для ефективного уловлювання CO_2 з повітря, що базується на використанні контактора із сорбційним матеріалом та його подальшої регенерації. Основний принцип роботи передбачає, що повітря із CO_2 , проходить через контактор, де газ адсорбується сорбентом. Після насичення сорбент транспортується у регенераційний реактор, де за допомогою теплового впливу відбувається десорбція CO_2 . Вивільнений газ може бути переведений у стан високого тиску для подальшого використання або зберігання.

На рисунку 3.1 представлена загальна схема роботи системи. Вона включає основні елементи: повітряний контактор, регенератор, компресор та накопичувальний резервуар. Градирня виконує подвійну функцію – забезпечує потік повітря, оптимальний для уловлювання CO_2 , та слугує джерелом вторинного тепла, яке потенційно може бути використане для регенерації сорбенту. Така інтеграція дозволяє мінімізувати енергетичні витрати та оптимізувати ефективність процесу уловлювання.



Рисунок 3.1 – Принципова схема ситеми уловлювання CO_2

Окремою особливістю системи є циклічна регенерація сорбенту, що забезпечує його багаторазове використання без втрати сорбційних

характеристик. Після завершення насичення сорбент витягується з повітряного контактора та переміщується до регенератора. Там відбувається термічна десорбція CO_2 , який переходить у газову фазу під дією теплового впливу. Залежно від конструкції, вивільнений CO_2 може бути лише зібраний у накопичувальний резервуар або підданий додатковій компресії для подальшого використання. Після завершення процесу сорбент повертається у контактор для нового циклу уловлювання.

Передбачено мобільну конструкцію повітряного контактора, яка забезпечує його переміщення між градирнею та регенератором без потреби виймати сорбент. Такий варіант представлений на рисунку 3.2, де контактор може бути безпосередньо переміщений у регенераційний реактор для відновлення сорбційних властивостей. Це рішення зменшує кількість механічних операцій, необхідних для регенерації сорбенту, та підвищує загальну ефективність системи.

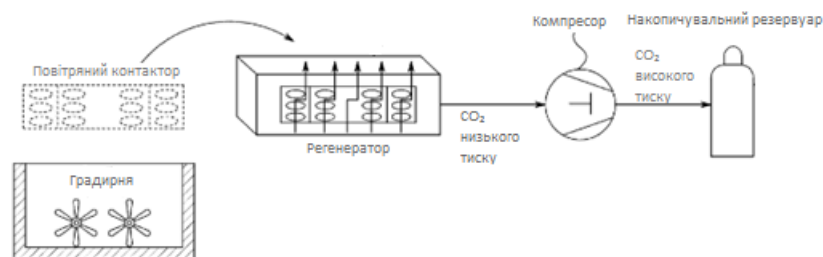


Рисунок 3.2 – Схема переміщення контактора

Крім того, можливе використання проміжного транспортування сорбенту у вигляді гранул або порошку, що дозволяє здійснювати процес безперервно. У такій конструкції сорбент, насичений CO_2 , спочатку транспортується у регенератор, проходить процес десорбції та після відновлення повертається у контактор. Це дозволяє підтримувати безперервний процес уловлювання CO_2 , що є важливим для промислових застосувань.

Запропонована система та метод дозволяють інтегрувати градирні із сорбентами, поєднуючи відведення тепла від промислових процесів з ефективним уловлюванням CO_2 з навколишнього середовища. Це забезпечує

можливість використання наявної інфраструктури для уловлення CO_2 за менших економічних витрат та у масштабованому форматі. Крім того, використання твердого сорбенту дозволяє мінімізувати викиди в навколишнє середовище (зменшення випаровування та утворення аерозолів) і знижує витрати на заміну сорбенту.

3.2 Гібридний контактор

Патент [66] описує високоефективну систему уловлювання CO_2 , яка використовує тверді сорбенти в спеціально сконструйованому контакторі. Основний акцент зроблено на селективну адсорбцію CO_2 із газових потоків та оптимізацію процесів тепло- і масообміну. Конструкція контактора забезпечує інтенсивну взаємодію між сорбентом і газовою сумішшю завдяки контрольованій організації потоків.

Як показано на рис. 3.3, повітряний контактор являє собою вертикальну реакторну колону, яка включає верхню та нижню частини, а також багаторядний масив теплообмінних труб. Основна функція цих труб — забезпечення неперервного теплообміну між потоками, що протікають через колону. Труби орієнтовані так, щоб створювати контрольовану турбулентність потоку, що покращує ефективність масообміну та адсорбції CO_2 .

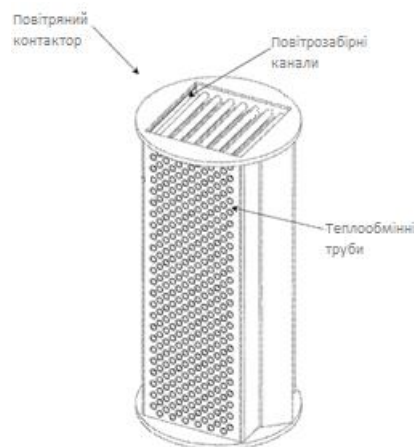


Рисунок 3.3 – Конструкція контактора

У запропонованій конструкції кількість теплообмінних труб може варіюватися від 4 до 1000 одиниць, залежно від конструктивних параметрів системи. Для реакторів з великою висотою або для труб малого діаметра це значення може перевищувати 1000 елементів. Відстань між трубами також впливає на характеристики теплообміну та може змінюватися від 5 мм до 50 мм, що визначається специфікою робочих потоків.

Контактор спроектований у вигляді гібридної теплообмінної системи, що поєднує прямий і непрямий теплообмін. Верхня частина містить повітрязбірні канали, через які проходить газовий потік, насичений CO_2 . Контактуювання сорбенту з цим потоком забезпечує високий рівень адсорбції, а оптимізоване розташування теплообмінних труб мінімізує втрати тепла.

Залежно від конструкції, труби можуть бути підключені за паралельною або послідовною схемою. Паралельна схема забезпечує рівномірний розподіл теплоносія через всю систему, що важливо для стабільної регенерації сорбенту. Послідовна схема дозволяє зменшити температурні втрати, оптимізуючи ефективність внутрішньої теплообмінної мережі.

Використання спеціальних потокообмежувачів запобігає неконтрольованому руху матеріалу повз основний теплообмінний масив. Ці елементи можуть бути виконані у формі виступів або гребенів, що розташовуються на стінках реакторної колони та виступають на 0,5-20% або 1-10% від внутрішнього діаметра колони.

Розміщення труб у шаховому порядку сприяє рівномірному розподілу тепла та зменшує ймовірність утворення локальних зон перегріву або охолодження. Відстань між сусідніми рядами може змінюватися від 5% до 100% діаметра труби, залежно від робочих параметрів системи.

3.3. Уловлювання вуглекислого газу за допомогою інтегрованого теплового насоса

У патенті [67] представлено систему адсорбції/десорбції CO_2 із застосуванням сорбентів типу MOF та використанням низькотемпературної

пари для підтримки теплових процесів. Основні етапи включають сорбцію при 110°C, десорбцію при 155°C, використання стислої пари для нагріву теплообмінників і повторне використання низькотемпературної пари як продувального газу.

Рисунок 3.4 демонструє приклад можливої конструкції циклу адсорбції/десорбції CO₂ з використанням інтегрованого теплового насоса. На рисунку 3.4 сорбент представлений у вигляді шару частинок MOF. Частинки MOF відповідають 3-4-3 Mg₂ (4,4'-діоксидибіфеніл-3,3'-дикарбоксилат)(тетрамін). Крім того, даний рисунок ілюструє чотири шари сорбційного матеріалу, але їхня кількість може бути довільною. Для кожного шару передбачена спіральна теплообмінна система.

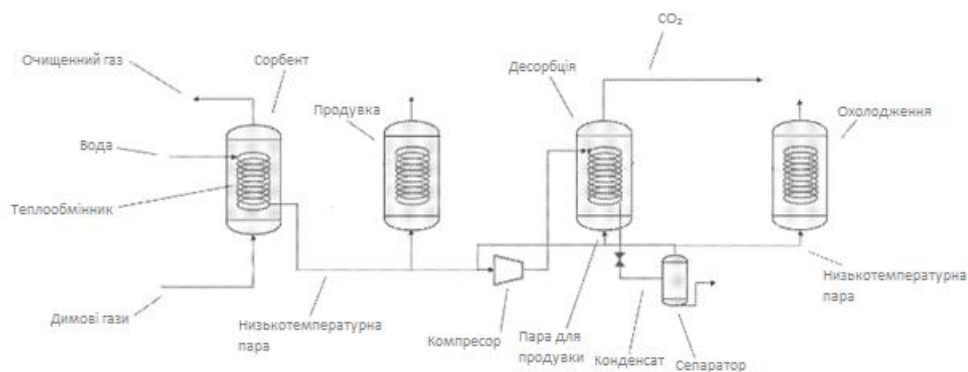


Рисунок 3.4 – Принципова схема адсорбції/десорбції CO₂ із інтеграцією теплообмінників

На основі використаного сорбенту, температура адсорбції складає 110°C, а температура десорбції — 155°C. Виконання процесу адсорбції при 110°C дозволяє забезпечити приблизно 50% ємності сорбенту, тоді як при температурі десорбції 155°C досягається 95% десорбція.

На схемі зображено процес циклічної роботи сорбційної системи, де кожен шар сорбенту перебуває на різній стадії обробки. Один шар відповідає за адсорбцію, захоплюючи CO₂ із потоку димових газів, інший — за продувку, під час якої за допомогою низькотемпературної пари видаляються залишкові гази. Третій шар знаходиться на етапі десорбції, коли з сорбенту виділяється

накопичений CO_2 під впливом тепла і пари. Четвертий шар проходить процес охолодження після десорбції, щоб підготувати сорбент до наступного циклу уловлювання. Для кожного з цих етапів передбачено окремий теплообмінник, що забезпечує відповідний температурний режим.

Димові гази надходять до сорбенту під час стадії адсорбції, де молекули CO_2 зв'язуються з адсорбентом, а очищений газ виходить ззовні. Водночас у теплообмінник подається вода при температурі 100°C і тиску 150 кПа, що відповідає температурі кипіння води при цьому тиску. В результаті процесу теплообміну формується низькотемпературна пара при 110°C та 150 кПа.

У даній системі, частина низькотемпературної пари використовується як продувний газ для іншого шару сорбента, а процес продувки відбувається після стадії адсорбції та перед десорбцією.

Також, є додаткова частина низькотемпературної пари, яка подається до етапу стиснення, де пар стискається до 600 кПа. Це відповідає температурі десорбції, забезпечуючи нагрів шару сорбенту через теплообмінник. В результаті конденсат, що утворюється при охолодженні, розділяється у сепараторі, після чого вода повертається в систему. Частина пари використовується як продувний газ для підтримки процесу десорбції, що призводить до формування потоку десорбованого CO_2 .

Остання частина низькотемпературної пари спрямовується до шару сорбента для повернення його до початкового тиску перед початком наступного циклу адсорбції.

3.4 Адсорбційне уловлення діоксиду вуглецю з паровою регенерацією

Патент [68] розкриває процес адсорбції та десорбції CO_2 із газових потоків за допомогою сорбентів, що містять лужні або лужно-земельні метали, оксиди, гідроксиди, карбонати, бікарбонати та їх гідрати. Основна технологія базується на використанні газотвердих контактних систем, де сорбент періодично піддається впливу вхідного газу та регенераційної пари,

що працює в ізотермічних умовах. Це дозволяє уникнути значних змін температури та підвищити ефективність процесу порівняно з методами зміни тиску (Pressure Swing Adsorption, PSA) або часткової зміни тиску. На рисунку 3.5 представлена схема такої системи уловлювання CO₂.

Під час адсорбції температура шару сорбенту залишається приблизно постійною і визначається середнім значенням протягом усього циклу. На етапі десорбції температура підвищується, що сприяє вивільненню накопиченого CO₂.

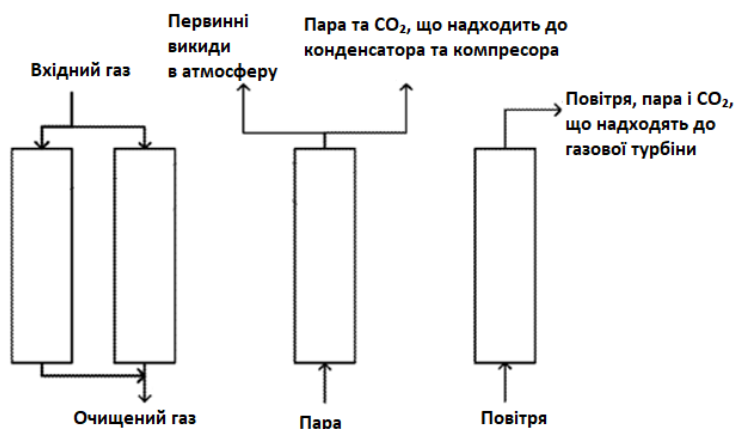


Рисунок 3.5 – Система уловлювання CO₂

Регенерація сорбенту відбувається за рахунок десорбції CO₂, під час якої пара витісняє молекули газу із його структури. Для підвищення енергоефективності система може використовувати багатоступеневе відновлення тепла за допомогою конденсаторів і теплообмінників, що дозволяє мінімізувати теплові втрати та покращити загальну продуктивність установки. Рисунок 3.6 ілюструє принцип роботи регенератора із рухомим шаром сорбенту, що дозволяє забезпечити його ефективне відновлення перед повторним використанням.

Пропонується використання регенованих сорбентів, які швидко відновлюють свої властивості та можуть бути застосовані в адіабатичних реакторах. Важливим аспектом є здатність таких сорбентів поглинати воду під час регенерації та десорбувати її під час адсорбції CO₂, що зменшує потребу в зовнішньому тепловому управлінні.

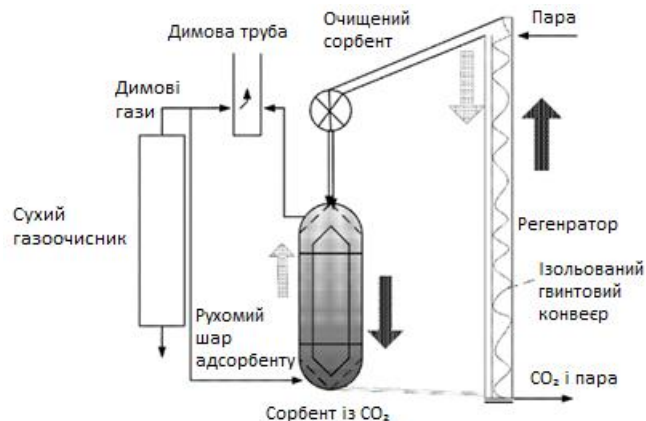


Рисунок 3.6 – Принципова схема роботи регенератора

Економічна ефективність процесу забезпечується високим рівнем уловлювання CO_2 та можливістю повторного використання енергетичних ресурсів. Система може працювати у циклічному режимі з різними етапами продувки та рециркуляції пари, що оптимізує десорбцію та мінімізує втрати енергії. Основними перевагами є відсутність необхідності зміни тиску, ефективність роботи з низькими концентраціями CO_2 , можливість роботи ущільнених шарів із мінімальними втратами тиску, відсутність потреби у попередньому охолодженні сорбенту після регенерації та висока селективність процесу.

Описана технологія може працювати за широкого діапазону температур, починаючи від 100°C і вище, з можливістю досягнення 300°C у відповідних умовах. При цьому процес залишається майже ізотермічним, оскільки зміни температури в ході адсорбції та десорбції є локальними та не перевищують 10°C у будь-якому напрямку. Важливим аспектом є те, що система може працювати при постійному або близькому до постійного тиску, незалежно від того, чи є він атмосферним, підвищеним або зниженим.

Рухійною силою адсорбції та десорбції є поєднання концентраційного зміщення та десорбційного витіснення. Під час адсорбції CO_2 адсорбується у сорбенті, витісняючи попередньо адсорбовану воду, а в ході десорбції вода витісняє молекули CO_2 . Додаткове пропарювання може сприяти більш

ефективному видаленню CO_2 із сорбенту. Також передбачено можливість використання продувки за допомогою інертного газу, такого як азот або сухе повітря, що сприяє видаленню залишкової вологи та покращенню концентрації кінцевого газового потоку.

Сорбенти, що використовуються в цьому процесі, мають високу здатність до селективного уловлювання CO_2 навіть у присутності водяної пари. Крім того, вони характеризуються низькою потребою в парі для регенерації, стабільністю у довгостроковій перспективі, низькою собівартістю та високою ефективністю масоперенесення. Підтримка сорбентів може бути виконана з матеріалів з високою площею поверхні, таких як глинозем, кремній-алюмінати, вуглецеві матеріали, силіційні сполуки, пілларовані глини або титанові основи. Лужні та лужно-земельні метали можуть бути представлені у формі оксидів, гідроксидів, карбонатів або бікарбонатів.

Вміст металевої складової у сорбенті може варіюватися у межах від 5% до 20% за масою. Площа поверхні підкладки може становити від 100 до 1200 $\text{м}^2/\text{г}$, залежно від специфічного застосування. Процес може працювати за умов різної вологості, наприклад, сорбент може адсорбувати CO_2 у вологому середовищі (до 35% H_2O) або десорбувати його при вищих рівнях вологості. Парціальний тиск CO_2 у вихідному потоці може бути значно нижчим за вхідний, що забезпечує ефективне розділення газів.

Висока ефективність процесу дозволяє уловлювати понад 60–95% CO_2 із вхідного газового потоку, що робить цю технологію особливо перспективною для промислових застосувань. Система адаптується до широкого діапазону концентрацій CO_2 у вихідному потоці (від 0,5% до 100%), що робить її універсальною для використання у різних промислових секторах.

3.5 Уловлювання вуглекислого газу в вітровій турбіні

Патент [69] описує систему уловлювання CO_2 , яка використовує вітряну турбіну, лопаті якої мають спеціальні отвори для забору повітря. Потік повітря, що проходить через ці отвори, спрямовується в адсорбційну камеру, де CO_2 зв'язується сорбентами.

Рисунок 3.7 є концептуальною ілюстрацією системи уловлювання вуглекислого газу безпосередньо з повітря. Система уловлювання CO_2 видаляє вуглекислий газ з навколишнього повітря через процес прямої адсорбції, що працює за рахунок електроенергії, яка генерується вітряною турбіною. Процес не потребує або майже не потребує додаткової енергії вентилятора, що дозволяє зменшити загальні викиди парникових газів. Як показано, система уловлювання CO_2 містить вітряну турбіну з однією або декількома лопатями і генератором. Генератор виробляє електроенергію, коли навколишнє повітря проходить через лопаті, які обертаються. У наведеному прикладі, зображеному на рисунку 3.7, на поверхні кожної лопаті вітряної турбіни формуються один або кілька отворів для отримання повітря, що містить CO_2 , під час його потоку через лопаті. Система також містить камеру адсорбції CO_2 та пристрій десорбції CO_2 .

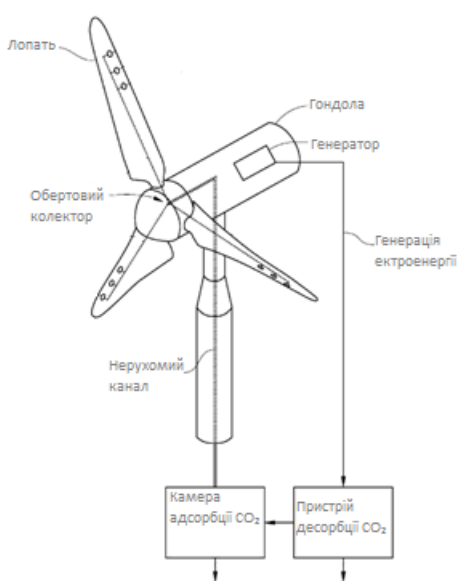


Рисунок 3.7 – Схема вітряної турбіни з уловлюванням вуглекислого газу

Система уловлювання CO_2 включає один або декілька каналів, що з'єднують отвори з камерою адсорбції CO_2 . Один або кілька з цих каналів можуть бути оснащені обертовим колектором, який забезпечує з'єднання між нерухомим каналом (наприклад, усередині гондоли вітряної турбіни) та каналами, розташованими всередині лопатей. Обертовий колектор у такій конструкції забезпечує поворотне з'єднання між гондолою та лопатями, уможливлуючи проходження повітря через отвори в лопатях до камери адсорбції. Вітряна турбіна може містити одну або більше лопатей, які є аеродинамічними елементами і генерують електроенергію за рахунок потоку навколишнього повітря через них. Конструкція вітряної турбіни може бути будь-якою технічно здійсненою, наприклад, горизонтально-осьовою вітряною турбіною (Horizontal axis wind turbine, HAWT) або вертикально-осьовою турбіною (Vertical axis wind turbine, VAWT). Наприклад, там де вітряна турбіна є HAWT, лопаті встановлюються горизонтально відносно землі, що дозволяє отримувати більш рівномірну та стійку швидкість вітру. Через це така конструкція частіше застосовується у великих вітряних електростанціях. Для турбін VAWT характерне вертикальне розташування осі обертання, що утворює прямий кут із землею. На відміну від HAWT, турбіна VAWT може працювати при змінних або нестабільних умовах вітру і не вимагає високого розташування над землею, що робить її придатною для малих вітряних установок та житлових об'єктів.

Камера адсорбції призначена для видалення CO_2 із навколишнього повітря через адсорбційний процес і для подальшого звільнення адсорбованого CO_2 з метою його уловлювання та/або зберігання під час десорбційного процесу. Для цього камера адсорбції CO_2 містить один або більше амінних адсорбентів CO_2 . Під час роботи камера адсорбції отримує потік повітря через канал, у якому CO_2 адсорбується на поверхнях амінних адсорбентів. Потім під час десорбційного процесу CO_2 вивільняється з адсорбентів. Десорбція може виконуватись шляхом нагрівання сорбенту, зокрема паром, що продукується системою десорбції CO_2 , або за допомогою

інших джерел теплової енергії — залежно від конструкції системи. У деяких випадках десорбція проводиться виключно пристроєм.

Амінні адсорбенти включають пористий амінний матеріал з високою здатністю до уловлювання CO_2 . Такий матеріал зазвичай обирається з урахуванням низької енергії регенерації, тривалого терміну служби та високої стійкості до вологи. Пористий матеріал також характеризується високою густиною мікропор, що дозволяє значно збільшити ефективну площу адсорбції CO_2 . В окремих випадках адсорбція CO_2 здійснюється при кімнатній температурі, а регенерація адсорбенту проводиться в температурному діапазоні 80–120°C.

Пристрій десорбції CO_2 термічно або гідравлічно з'єднаний із камерою адсорбції та забезпечує десорбцію CO_2 з амінних адсорбентів, генеруючи пару та спрямовуючи її на поверхню адсорбентів. У таких випадках пара виробляється за рахунок електроенергії, генерованої вітряною турбіною, або води, наприклад, з водосховища. Під час десорбції CO_2 пристрій подає пару до камери адсорбції, після чого звільнений діоксид вуглецю конденсується у рідку фазу та повертається до водосховища. Альтернативно або додатково газоподібний CO_2 може бути виведений із системи та зберігатися. У деяких випадках CO_2 також може бути безпосередньо нагрітий у адсорбенті, наприклад, через електричні нагрівальні елементи.

Рисунок 3.8 схематично ілюструє поперечний переріз лопаті вітряної турбіни. Загалом, вітряна турбіна орієнтована відповідно до напрямку потоку навколишнього повітря, а лопаті розташовані під кутом, що забезпечує аеродинамічний профіль та оптимальний кут. На рисунку 3.9 також показано розподіл тиску на поверхнях лопаті, де високий тиск позначений суцільними стрілками, а низький — пунктирними.

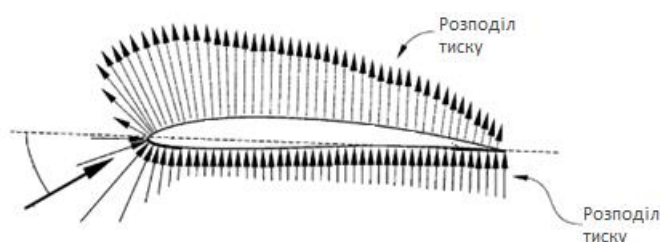


Рисунок 3.8 – Поперечний переріз лопаті вітряної турбіни

Отвори можуть бути розміщені на одній або декількох поверхнях лопаті у зонах високого тиску, які виникають під час обтікання повітрям. У деяких випадках вони розташовуються на передній або задній крайках лопаті або на інших її поверхнях, які контактують з високим тиском.

Зазначається, що кут є комбінацією швидкості потоку навколишнього повітря та швидкості обертання лопаті. Оскільки кінчик лопаті проходить більшу відстань за один оберт, ніж корінь лопаті, швидкість обертання поперечного перерізу лопаті збільшується від кореня до кінчика. Внаслідок цього лопать зазвичай має скручування від кореня до кінчика, що забезпечує оптимальний або майже оптимальний кут і покращує підйомну силу вздовж довжини лопаті. Таким чином, поперечний переріз ілюструє поперечний переріз лопаті в одному місці між її коренем і кінчиком. Відповідно, розподіл тиску відповідає цій конкретній ділянці.

Оскільки відносна швидкість між навколишнім повітрям і лопаттю є найвищою біля або поблизу її кінчика, отвори зазвичай розташовують у цій зоні для підвищення ефективності процесу. Канали всередині кожної лопаті можуть мати поперечний переріз, що звужується від більшого діаметра поблизу кінчика до меншого — ближче до кореня лопаті. Рисунок 3.10 концептуальною ілюстрацією системи прямого уловлювання вуглекислого газу, спроектованої для інтеграції одного або декількох елементів різних модифікацій. Подібно до стандартних систем прямого уловлювання CO₂, ця конструкція забезпечує видалення вуглекислого газу з навколишнього повітря шляхом його захоплення за допомогою процесу сорбції, який живиться електроенергією, виробленою вітряною турбіною.

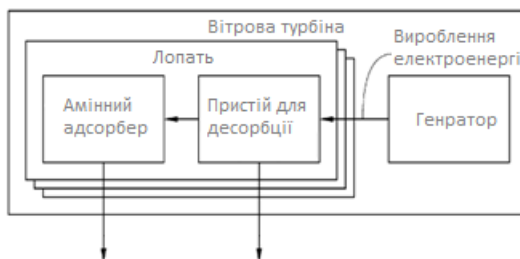


Рисунок 3.9 – Схема системи прямого уловлювання вуглекислого газу

Система працює без використання вентиляторів для подачі повітря, що позитивно впливає на загальне зменшення викидів парникових газів. Як видно з рисунка, вітряна турбіна складається з однієї або кількох лопатей та генератора, який виробляє електроенергію за рахунок потоку навколишнього повітря, що обертає лопаті. У конструкції передбачено розміщення амінового адсорбенту та пристрою для десорбції CO_2 безпосередньо всередині лопаті турбіни. Аміновий адсорбент складається з пористого матеріалу на основі амінів, що активно захоплює CO_2 із повітря. Крім того, у запропонованій конструкції аміновий матеріал може формувати принаймні частину поверхні однієї або кількох лопатей або бути інтегрованим безпосередньо в їх конструкцію. Пристрій для десорбції забезпечує видалення CO_2 із адсорбенту та може включати джерело пари, нагрівальний елемент або вакуумний пристрій. У деяких випадках енергоживлення пристрою десорбції здійснюється за рахунок електроенергії, виробленої тим самим генератором. На рисунку 3.9 показано, що хоча б один пристрій десорбції може бути розташований усередині лопаті. Пара, що подається з джерела, нагріває аміновий адсорбент, сприяючи десорбції CO_2 . Вивільнений газ може бути вилучений за допомогою вакуумного пристрою, наприклад вакуумного насоса або іншої установки, здатної створювати тиск і збирати вуглекислий газ. Альтернативно або додатково аміновий адсорбент може нагріватися нагрівальним елементом для вивільнення CO_2 , який потім захоплюється вакуумною системою. Протягом роботи система постійно видаляє вуглекислий газ із навколишнього повітря для його подальшого зберігання

або секвестрації. Повітря проходить уздовж амінового адсорбенту природним чином без використання вентиляторів, що дозволяє зберігати енергоефективність процесу.

Пристрій десорбції може мати мобільне виконання, що дає можливість пересувати його всередині лопаті та здійснювати локальну десорбцію у різних зонах адсорбенту.

3.6 Висновки до розділу 3

1 Найпоширенішими конструкціями для уловлювання CO₂ є вертикальні колони, мобільні контактори та модульні системи з твердими сорбентами.

2 Основними недоліками даних систем є висока енергозатратність регенерації сорбенту, складність масштабування, висока вартість матеріалів та прямий контакт теплоносія із сорбентом, що може призводити до його деградації, зниження ефективності сорбції та підвищених витрат на заміну або регенерацію сорбентного матеріалу.

3 Використання поновлюваних джерел енергії (вітрових турбін, теплових насосів) дозволяє знизити витрати, оскільки такі системи мінімізують споживання зовнішніх енергетичних ресурсів і підвищують ефективність уловлювання CO₂.

4 ОПТИМІЗАЦІЯ СИТЕМИ УЛОВЛЮВАННЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ З ПОВІТРЯ В КЛІМАТИЧНИХ УМОВАХ УКРАЇНИ

4.1 Конструктивні особливості DAC-систем

Основним компонентом DAC-системи з твердими сорбентами є повітряний контактор. Система працює періодично в три етапи [70]. Перший етап – адсорбція. Повітря потрапляє в контактор та проходить крізь пори сорбенту. Молекули CO_2 дифузують на поверхні адсорбційного матеріалу, а чисте (без CO_2) повітря виходить у навколишнє середовище (рис. 4.1).

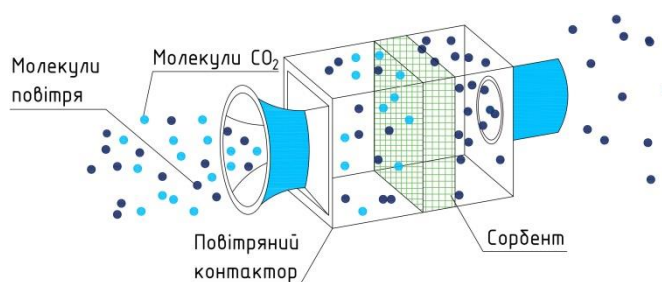


Рисунок 4.1 – Адсорбція CO_2

Другий етап – десорбція (рис. 4.2). Під час цього етапу сорбент нагрівають. Завдяки підвищенню температури молекули CO_2 від'єднуються від сорбенту і потрапляють у резервуар для подальшого стискання.

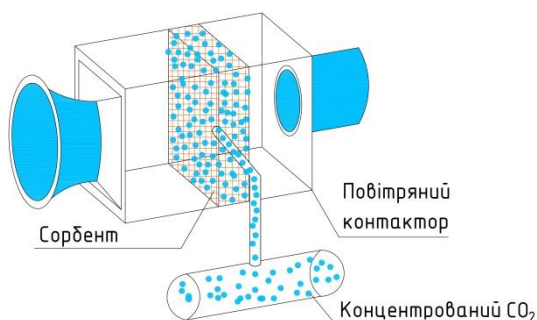


Рисунок 4.2 – Десорбція CO_2

Третій етап – охолодження повітряного контактора до температури зовнішнього повітря для повторення етапу адсорбції (рис. 4.3). «Перемикання» між етапами адсорбції та десорбції за допомогою нагрівання-охолодження сорбенту називають адсорбцією за коливання температури (temperature swing adsorption, TSA).

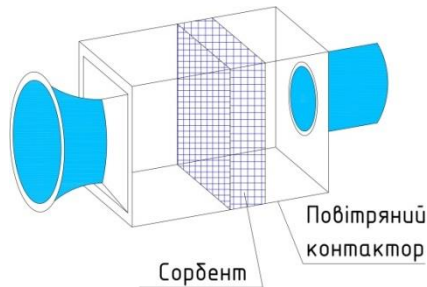


Рисунок 4.3 – Охолодження повітряного контактора

Схему установки DAC, яка працює за принципом TSA, показано на рисунку 4.4. Установка складається з 3 контакторів, вентиляторів, повітроводів для повітря та CO₂, контурів підігрівання та охолодження контакторів.

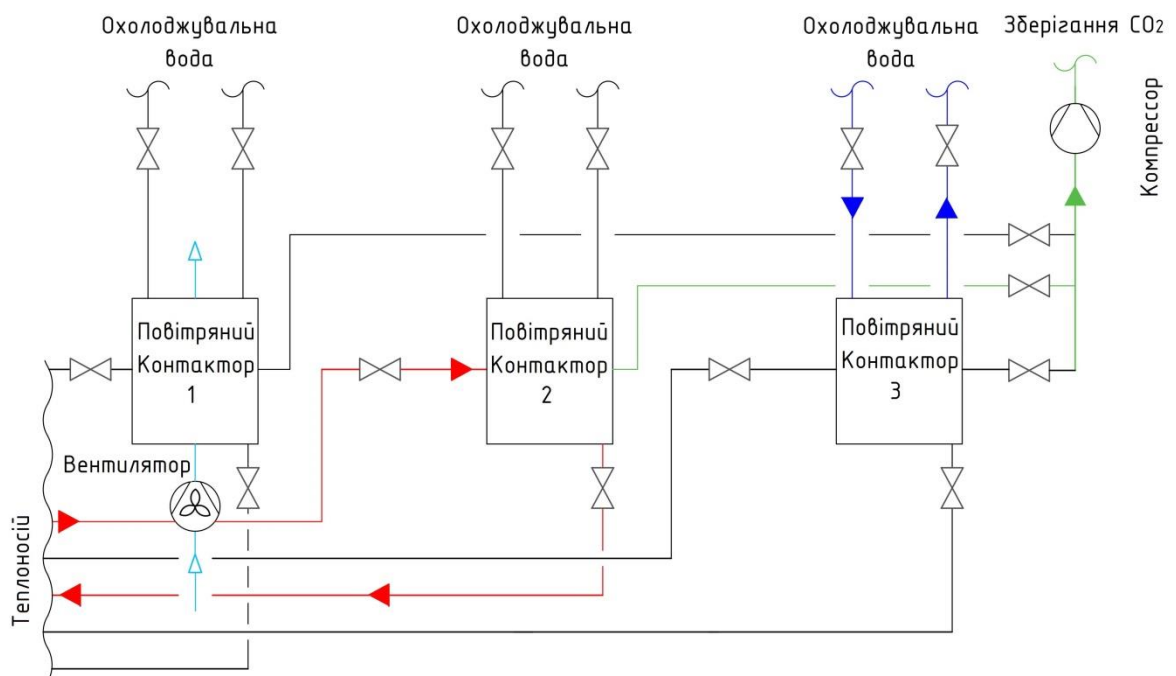


Рисунок 4.4 – Принципова схема DAC із циклом TSA

Під час адсорбції вентилятор затягує повітря з навколишнього середовища в контактор і проганяє його через сорбент. Молекули CO₂

зв'язуються із сорбентом, а повітря потрапляє назад до навколишнього середовища. Після завершення адсорбції починається десорбція. Повітряний контактор закритий для зовнішнього повітря. Для початку десорбції потрібно підвести теплоту в повітряний контактор та нагріти сорбент. Під час нагрівання сорбенту молекули CO_2 відділяються та потрапляють у повітровід для подальшого стиснення та зберігання. Після того як весь CO_2 відділився від сорбенту, починається охолодження. Температуру сорбенту знижують до температури навколишнього середовища. Як холодоносії через повітряний контактор може циркулювати колодязна або поверхнева вода. Після циркуляції вода повертається в землю через свердловину, колодязь для підживлення або поверхневий скид. Унаслідок цього охолоджений сорбент знову адсорбується та цикл повторюється.

4.2 Вихідні дані

Для моделювання циклу, показаного на рис. 4.4, були зроблені такі припущення:

Цикл TSA працює за стаціонарних умов.

Атмосферний тиск зовнішнього повітря і концентрацію CO_2 в повітрі приймаємо постійними і рівними 101,3 кПа і 400 ppm відповідно.

Втрати теплоти від будь-якого обладнання установки не враховуються.

Витратами на електричну енергію для насосів нехтуємо.

Повітря вважається ідеальним газом.

Падіннями тиску вздовж проходження повітря нехтуємо.

Екологічний аспект системи DAC має більше значення, ніж економічний аспект DAC.

Геометричні розміри контактора компанії Climeworks [71], якій застосовується в установках твердого DAC наведено на рис. 4.5

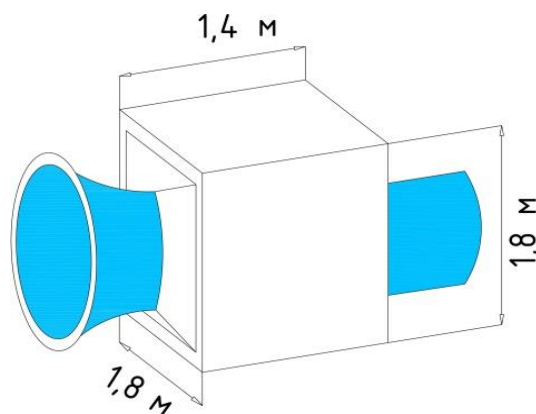


Рисунок 4.5 – Повітряний контактор компанії Climeworks [71]

4.3 Визначення поглинальної здатності сорбентів

Поглиняльну здатність для MOF-177, моль/кг, визначено за моделлю Дубніна-Астахова [72]:

$$q = q_m \cdot e^{-\left[\frac{RT}{\alpha + \beta T} \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right]^z}, \quad (4.1)$$

де q_m – гранична адсорбована кількість газу, $q_m = 37,4$ ммоль/г;

R – універсальна газова стала, $R = 8,3$ Дж/(моль·К);

T – середня температура повітря в Києві протягом року, $T = 281$ К;

α – ентальпійний коефіцієнт, $\alpha = 100$ Дж/моль;

β – інтропійний коефіцієнт, $\beta = 34,8$ Дж/(моль·К);

P – парціальний тиск CO_2 , $P = 40,52$ Па;

P_0 – тиск газу при температурі навколишнього середовища, $P_0 = 72,14$ МПа;

z – константа, $z = 2$.

$$q = 37,4 \cdot e^{-\left[\frac{8,3 \cdot 281}{100 + 34,8 \cdot 281} \ln\left(\frac{72,14}{40,52}\right)\right]^2} = 3,461 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг.}$$

Знаючи поглиняльну здатність MOF-177, побудуємо графік поглинальної здатності сорбенту в залежності зміни температури протягом року.

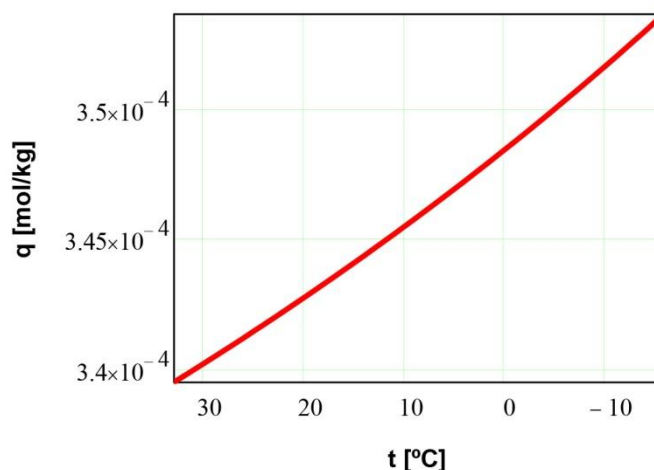


Рисунок 4.6 – Графік поглинальної здатності для MOF-177 в залежності зміни температури протягом року

Для визначення залежності поглинальної здатності сорбентів від температури зовнішнього повітря, скористуємося кліматичними даними IWES для міста Київ (І кліматична зона) [73]. Варто зауважити, що основна частина України відноситься до першої температурної зони. Міжнародні кліматичні файли погоди для міста Києва майже не відрізняються за середньомісячними значеннями зовнішньої температури від нормативної кліматології України.

З графіку видно, що поглинальна здатність суттєво залежить від t . Протягом року поглинальна здатність MOF-177 змінюється від $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/кг до $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, тобто на 5,7%. Для порівняння поглинальної здатності Zeolite 13X і MOF-177 визначимо цей параметр для Zeolite 13X за моделлю Тота, моль/кг [74]:

$$q = \frac{a \cdot P}{\left[1 + (b \cdot P)^t\right]^{1/t}}, \quad (4.2)$$

де E – міра теплоти адсорбції, $E = 2991$ К;

b – константа рівноваги, 1/кПа:

$$b = b_0 \cdot e^{(E/T)}, \quad (4.3)$$

де b_0 – константа рівноваги за нормальних умов, $b_0 = 4,884 \cdot 10^{-4}$ 1/кПа;

$$b = 4,884 \cdot 10^{-4} \cdot e^{(2991/281)} = 0,02 \text{ 1/кПа.}$$

a – параметр, пов'язаний з b та ємністю насичення, моль/(кг·кПа):

$$a = a_0 \cdot e^{(E/T)}, \quad (4.4)$$

де a_0 – константа насиченої адсорбції за нормальних умов, $a_0 = 6,509 \cdot 10^{-3}$ моль/(кг·кПа);

$$a = 6,509 \cdot 10^{-3} \cdot e^{(2991/281)} = 2,22 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(кг·кПа).}$$

t_T – показник ізотерми Тота:

$$t_T = t_0 + c / T, \quad (4.5)$$

де t_0 – показник ізотерми Тота за нормальних умов, $t_0 = 7,487 \cdot 10^{-2}$;

c_T – температурний коефіцієнт показника ізотерми Тота, $c_T = 38,05 \text{ K}$.

$$t_T = 7,487 \cdot 10^{-2} + 38,05 \div 281 = 0,21.$$

$$q = \frac{2,22 \cdot 10^{-6} \cdot 40,52}{\left[1 + (0,02 \cdot 40,52)^{0,21}\right]^{1/0,21}} = 0,449 \text{ моль / кг.}$$

Тепер, побудуємо графік залежності поглинальної здатності для Zeolite 13X від зміни температури протягом року.

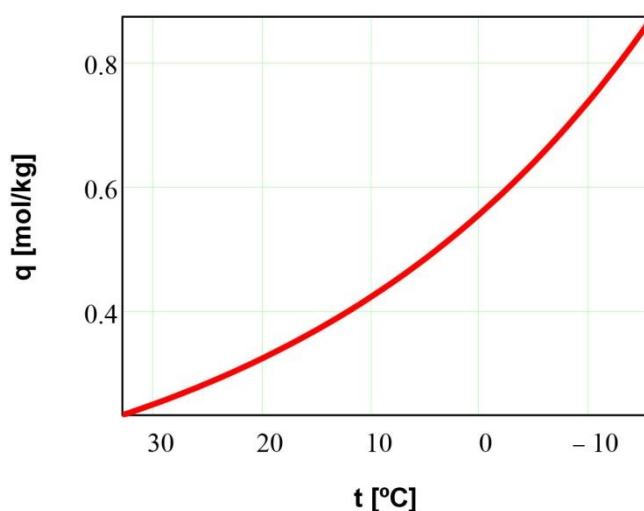


Рисунок 4.7 – Графік поглинальної здатності для Zeolite 13X в залежності зміни температури протягом року

З рисунка 4.7 видно, що поглинальна здатність Zeolite13X змінюється від 0,25 моль/кг до 0,85 моль/кг, тобто на 70,6%. Отже, поглинальна здатність MOF-177 у 1000 разів менша ніж Zeolite13X. Таким чином, за однакового об'єму цих сорбентів у контакторі, MOF-177 уловить набагато менше CO₂ з повітря ніж Zeolite13X. Рисунок 4.6 та 4.7 показують, що у разі збільшення t , поглинальна здатність сорбентів знижується. З огляду на це, для холодного періоду року потрібна менша кількість сорбентів, щоб уловити однакову кількість CO₂ порівняно з теплим періодом.

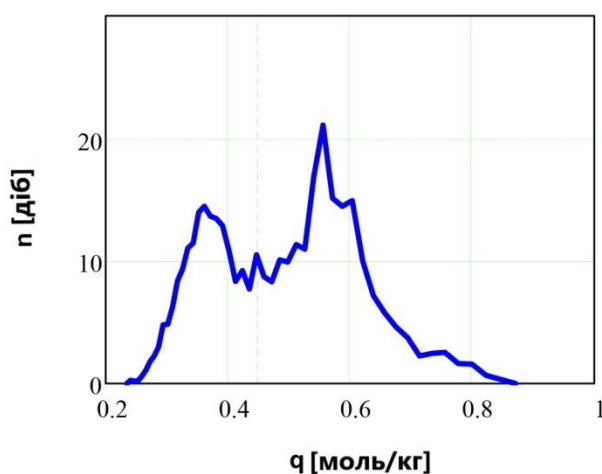


Рисунок 4.8 – Змінювання поглинальної здатності Zeolite13X протягом року

Як бачимо на рис. 4.8, найбільшу кількість днів у році вловлювальна здатність становить близько 0,5–0,6 моль/кг. Інтегральне річне середнє значення q (показано штриховою лінією) для Zeolite13X становить 0,45 моль/кг. Для MOF-177 характер змінювання q повністю аналогічний показаному на рис. 4.3. Інтегральне річне середнє значення MOF-177 становить $3,46 \cdot 10^{-4}$ моль/кг.

4.4 Ключові показники ефективності

Тривалість адсорбції / десорбції, год, визначають за рівнянням [75]:

$$\frac{\partial q_{i_{sorb}}}{\partial t} = k_{i_{sorb}} (q_{i_{sorb}}^{eq} - q_{i_{sorb}}), \quad (4.6)$$

де $k_{i_{MOF-177}}$ – коефіцієнт масопередавання MOF-177, $k_{i_{MOF-177}} = 2,78 \cdot 10^{-3}$;

$k_{i_{Zeolite13X}}$ – коефіцієнт масопередавання Zeolite13X, $k_{i_{Zeolite13X}} = 4,17 \cdot 10^{-5}$ 1/с;

$q_{i_{MOF-177}}^{eq}$ – концентрація CO₂ за адсорбції при використанні MOF-177,

$$q_{i_{MOF-177}}^{eq} = 0,016 \text{ моль/м}^3;$$

$q_{i_{Zeolite13X}}^{eq}$ – концентрація CO₂ за адсорбції при використанні Zeolite13X,

$$q_{i_{Zeolite13X}}^{eq} = 0,013 \text{ моль/м}^3;$$

$q_{i_{sorb}}$ – концентрація CO₂ за десорбції при використанні MOF-177 та Zeolite13X, $q_{i_{sorb}} = 1 \text{ моль/м}^3$;

t – середня температура повітря навколишнього середовища, $t = 281 \text{ K}$.

Таким чином, тривалість адсорбції / десорбції для MOF-177 становить:

$$\frac{\partial 1}{\partial 281} = 2,78 \cdot 10^{-3} (0,016 - 1) = 0,3 \text{ год.}$$

Тепер, розрахуємо тривалість адсорбції / десорбції для Zeolite13X, год:

$$\frac{\partial 1}{\partial 281} = 4,17 \cdot 10^{-5} (0,013 - 1) = 3,1 \text{ год.}$$

Робочу потужність сорбентів, моль/кг, розраховують за рівнянням [76]:

$$WC = q_{sorb} - q_{c_{sorb}}, \quad (4.7)$$

де $q_{MOF-177}$ – поглинальна здатність MOF-177 під час адсорбції, $q_{MOF-177} = 3,461 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}$;

$q_{zeolite13X}$ – поглинальна здатність Zeolite13X під час адсорбції, $q_{zeolite13X} = 0,449 \text{ моль/кг}$;

$q_{c_{MOF-177}}$ – поглинальна здатність MOF-177 під час десорбції, $q_{c_{MOF-177}} = 3,052 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}$;

$q_{c_{zeolite13X}}$ – поглинальна здатність Zeolite13X під час десорбції, $q_{c_{zeolite13X}} = 0,01 \text{ моль/кг}$.

Тоді робоча потужність MOF-177 становить:

$$WC = 3,461 \cdot 10^{-4} - 3,052 \cdot 10^{-4} = 4,09 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

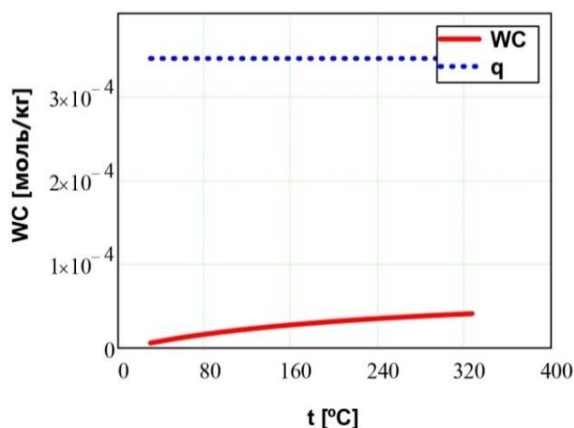


Рисунок 4.9 – Вплив температури нагрівання MOF-177 на адсорбційну здатність при десорбції

Робоча потужність MOF-177 постійно зростає зі збільшенням температури, досягаючи максимальних значень при температурах вище 200 °C. Це свідчить про покращення десорбційної здатності матеріалу при підвищеній температурі.

Тоді робоча потужність Zeolite13X дорівнює:

$$WC = 0,449 - 0,254 = 0,195 \text{ моль/кг.}$$

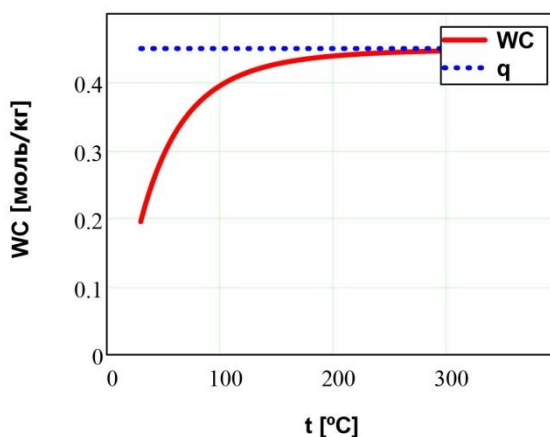


Рисунок 4.10 – Вплив температури нагрівання Zeolite13X на адсорбційну здатність при десорбції

Значення WC швидко зростає до максимуму 0,45 моль/кг при температурі 200 °С, після чого залишається майже незмінним. Це свідчить про досягнення оптимальної температури десорбції для цього матеріалу.

Кількість вловленого CO_2 за рік обчислюють за формулою:

$$m = n \cdot N_{sorb} \cdot M_{CO_2}, \quad (4.8)$$

де m – маса вловленого CO_2 за рік, т;

$N_{MOF-177}$ – кількість CO_2 , $N_{MOF-177} = 1,895 \cdot 10^3$ моль;

$N_{Zeolite13X}$ – кількість CO_2 , $N_{Zeolite13X} = 5,923$ моль;

M_{CO_2} – молярна маса CO_2 , $M_{CO_2} = 44,01$ г/моль;

n – кількість циклів за рік, яку визначають за формулою:

$$n = \frac{365 \cdot 24 \cdot 3600}{\tau}, \quad (4.9)$$

де τ – час одного циклу, який визначають за формулою, год:

$$\tau = \tau_{de} + \tau_{ad} + \tau_c, \quad (4.10)$$

де τ_{de} – тривалість десорбції MOF-177, $\tau_{de} = 0,03$ год;

τ_{de} – тривалість десорбції Zeolite13X, $\tau_{de} = 2$ год;

τ_{ad} – тривалість адсорбції MOF-177, $\tau_{ad} = 0,12$ год;

τ_{ad} – тривалість адсорбції Zeolite13X, $\tau_{ad} = 3,1$ год;

τ_{cool} – час охолодження MOF-177, $\tau_{cool} = 0,5$ год;

τ_{cool} – час охолодження Zeolite13X, $\tau_{cool} = 2$ год.

Таким чином, час повного циклу при використанні MOF-177 дорівнює:

$$\tau = 0,03 + 0,12 + 0,5 = 0,65 \text{ год.}$$

Тоді, час повного циклу при використанні Zeolite13X становить:

$$\tau = 2 + 3,1 + 2 = 7,1 \text{ год.}$$

Відповідно, кількість циклів при використанні MOF-177 за рік складає:

$$n = \frac{365 \cdot 24 \cdot 3600}{0,83} = 13477 \text{ шт.}$$

В той час, як кількість циклів при використанні Zeolite13X за рік складає:

$$n = \frac{365 \cdot 3,1 \cdot 3600}{24} = 361 \text{ шт.}$$

Тоді, кількість вловленого CO₂ за рік під час застосування MOF-177 дорівнює:

$$M = 13477 \cdot 1,895 \cdot 10^3 \cdot 44,01 = 6,67 \text{ т.}$$

Кількість вловленого CO₂ за рік під час застосування Zeolite13X становить:

$$M = 361 \cdot 5,923 \cdot 44,01 = 30,15 \text{ т.}$$

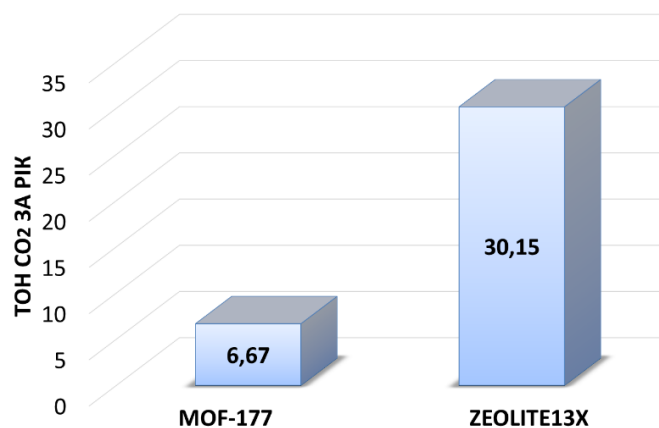


Рисунок 4.11 – Кількість уловленого CO₂ за рік

Як бачимо на рисунку 4.11, MOF-177 уловлює 6,67 т CO₂/рік, тоді як Zeolite13X – 30,15 т CO₂/рік. Це зумовлено тим, що адсорбційна здатність MOF-177 нижча, ніж у Zeolite13X (рис. 4.6 та 4.7). Таким чином, MOF-177 захоплює менше CO₂ за цикл і потребує менших витрат енергії для видалення CO₂ під час десорбції.

Тепер визначаємо кількість електричної енергії за рік роботи контактора за формулою, (кВт·год)/рік:

$$E = N \cdot \tau_{ad} \cdot n, \quad (4.11)$$

де N – потужність вентилятора, яку розраховують за формулою, кВт:

$$N = \frac{m \cdot \Delta P \cdot l}{10\eta}, \quad (4.12)$$

де m – витрата повітря, $m = 1,5 \text{ м}^3/\text{с}$;

η – ККД вентилятора, $\eta = 0,8$;

l – глибина повітряного контактора, $l = 1,4 \text{ м}$;

ΔP – перепад тиску, який обчислюють за допомогою рівняння, Па [75]:

$$\Delta P = \frac{150\mu w (1 - \varepsilon_{\text{sorb}})^2}{d_{\text{sorb}}^2 \varepsilon_{\text{sorb}}^3} + 1,75 \frac{\rho_{\text{co2}} w^2}{d_{\text{sorb}}} \cdot \frac{1 - \varepsilon_{\text{sorb}}}{\varepsilon_{\text{sorb}}^3}, \quad (4.13)$$

де μ – в'язкість газу, $\mu = 14,7 \text{ Па}\cdot\text{с}$;

w – швидкість газу, $w = 14 \text{ м/с}$;

$\varepsilon_{\text{MOF-177}}$ – пористість сорбенту MOF-177, $\varepsilon_{\text{MOF-177}} = 0,44$;

$\varepsilon_{\text{zeolite13X}}$ – пористість сорбенту Zeolite13X, $\varepsilon_{\text{zeolite13X}} = 0,54$;

$d_{\text{MOF-177}}$ – діаметр сорбенту MOF-177, $d_{\text{MOF-177}} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$;

$d_{\text{zeolite13X}}$ – діаметр сорбенту Zeolite13X, $d_{\text{zeolite13X}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ м}$.

Тоді, перепад тиску в котакторі при використанні MOF-177 дорівнює:

$$\Delta P = \frac{150 \cdot 14,7 \cdot 14 (1 - 0,44)^2}{(3,8 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,44^3} + 1,75 \frac{1,808 \cdot 14^2}{3,8 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1 - 0,44}{0,44^3} = 567,89 \text{ Па}.$$

В той час як, перепад тиску в котакторі при використанні Zeolite13X становить:

$$\Delta P = \frac{150 \cdot 14,7 \cdot 14 (1 - 0,54)^2}{(7 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 0,54^3} + 1,75 \frac{1,808 \cdot 14^2}{7 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{1 - 0,54}{0,54^3} = 867,54 \text{ Па}.$$

Таким чином, потужність вентилятора при використанні MOF-177 складає:

$$N = \frac{1,5 \cdot 567,89 \cdot 1,4}{10 \cdot 0,8} = 467 \text{ Вт}.$$

Потужність вентилятора при використанні Zeolite13X складає:

$$N = \frac{1,5 \cdot 867,54 \cdot 1,4}{10 \cdot 0,8} = 1153 \text{ Вт}.$$

Тоді, кількість електричної енергії за рік роботи контактора під час використання MOF-177 становить:

$$E = 467 \cdot 0,12 \cdot 13477 = 756 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{рік}.$$

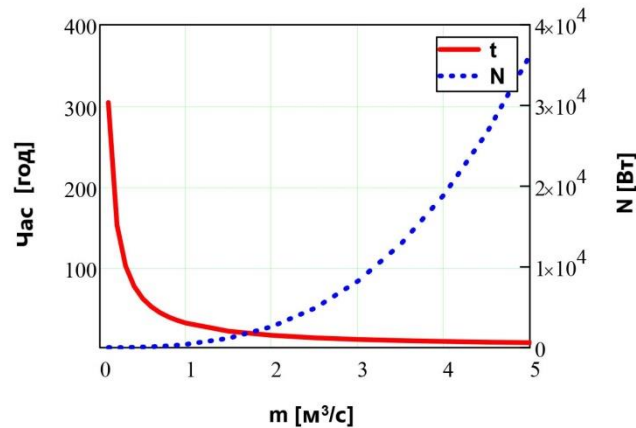


Рисунок 4.12 - Залежність потужності вентилятора і тривалості процесу адсорбції у MOF-177 від витрати повітря

На рис. 4.12 показано, що зі зменшенням витрати повітря час адсорбції у MOF-177 збільшується. За витрати повітря від 1 до 2 м³/с, час адсорбції та потужність вентилятора мають найнижчі значення. За подальшого підвищення потужності та витрати повітря час адсорбції майже не змінюється. Таким чином, оптимальні значення витрати повітря для цього процесу перебувають у межах від 1 до 2 м³/с. Оптимальне значення витрати повітря – 1,5 м³/с, при якому час адсорбції для MOF-177 становить 0,12 год, що мінімізує енергетичні витрати.

Кількість електричної енергії за рік роботи контактора під час використання Zeolite13X складає:

$$E = 1153 \cdot 20 \cdot 361 = 8433 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{рік}.$$

На рис. 4.13 показано залежність потужності вентилятора і тривалості адсорбції у Zeolite13X від витрати повітря. При витраті 1–2 м³/с час адсорбції мінімальний, а потужність вентилятора найнижча. Подальше збільшення витрати повітря майже не змінює час адсорбції, але значно підвищує потужність вентилятора. Оптимальне значення витрати повітря таке саме, як

для MOF-177 – 1,5 м³/с, при якому час адсорбції становить для Zeolite13X 3,1 год.

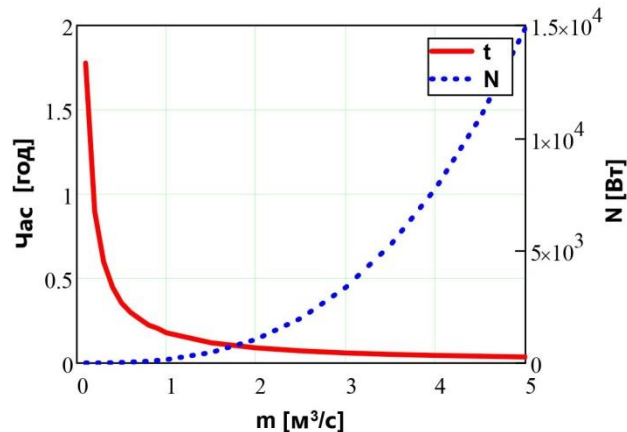


Рисунок 4.13 - Залежність потужності вентилятора і тривалості процесу адсорбції у Zeolite13X від витрати повітря

Кількість затраченої теплової енергії за рік, Дж, визначається за формулою:

$$Q = Q_r \cdot C, \quad (4.14)$$

де Q_r – кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання сорбенту, що розраховується за формулою, Дж:

$$Q_r = \frac{1}{WC} \cdot c_{p_{sorb}} (t_{de} - t_{ad}) \cdot n_{co2sorb}, \quad (4.14)$$

де $c_{p_{MOF-177}}$ – питома теплоємність MOF-177, $c_{p_{MOF-177}} = 840$ (Дж·кг)/К;

$c_{p_{Zeolite13X}}$ – питома теплоємність Zeolite13X, $c_{p_{Zeolite13X}} = 920$ (Дж·кг)/К;

$n_{co2MOF-177}$ – кількість уловленого CO₂ MOF-177, $n_{co2MOF-177} = 595$ моль;

$n_{co2Zeolite13X}$ – кількість уловленого CO₂ Zeolite13X, $n_{co2Zeolite13X} = 1,895 \cdot 10^3$

моль;

t_{de} – температура десорбції, $t_{de} = 25^\circ\text{C}$;

t_{ad} – температура фдсорбції, $t_{ad} = 100^\circ\text{C}$.

Тоді, кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання MOF-177 дорівнює:

$$Q_r = \frac{1}{4,09 \cdot 10^{-5}} \cdot 840(100 - 25) \cdot 595 = 2,356 \cdot 10^9 \text{ Дж.}$$

Тоді як, кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання Zeolite13X становить:

$$Q_r = \frac{1}{0,195} \cdot 920(100 - 25) \cdot 1,895 \cdot 10^3 = 4,066 \cdot 10^8 \text{ Дж.}$$

Таким чином, кількість затраченої теплової енергії для MOF-177 складає:

$$Q = 2,356 \cdot 10^9 \cdot 13477 = 7,37 \cdot 10^{13} \text{ Дж.}$$

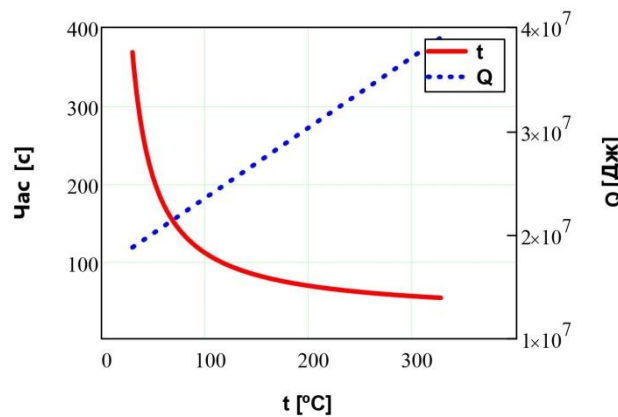


Рисунок 4.14 – Залежність часу десорбції MOF-177 від температури

На рис. 4.14 показано залежність часу десорбції MOF-177 від температури. Час десорбції зменшується зі збільшенням температури, що свідчить про прискорене відокремлення молекул CO₂. При цьому зростає кількість теплової енергії, необхідної для нагрівання сорбенту. За температури 100 °C час десорбції MOF-177 становить 110 с (0,03 год). Оптимальне значення температури досягається тоді, коли подальше її підвищення не дає значного скорочення часу десорбції.

Кількість затраченої теплової енергії для Zeolite13X складає:

$$Q = 4,066 \cdot 10^8 \cdot 361 = 1,347 \cdot 10^{11} \text{ Дж.}$$

На рис. 4.15 показано залежність часу десорбції Zeolite13X від температури. Час десорбції зменшується зі збільшенням температури, але після 100 °C цей процес сповільнюється і стає майже незмінним.

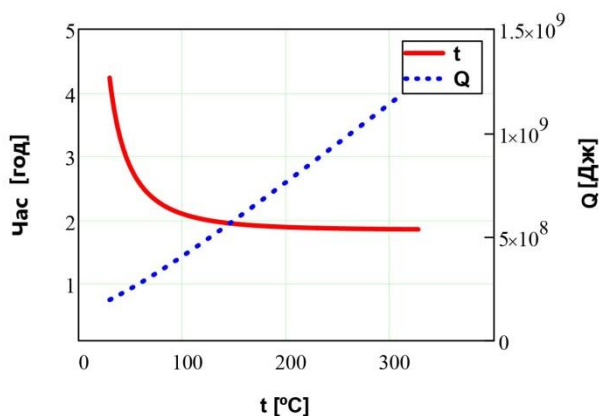


Рисунок 4.15 – Залежність часу десорбції Zeolite13X від температури

При цьому кількість теплової енергії, необхідної для десорбції, продовжує зростати. Наявне значення температури десорбції оптимальне, після якого подальше подавання тепла втрачає сенс, оскільки час десорбції не зменшується.

Порівняно з MOF-177, для вивільнення CO₂ з Zeolite13X потрібно підвести на 17,4% більше теплоти. За температури 100 °C час десорбції Zeolite13X становить 2 год, тоді як для MOF-177 0,03 год. Це пояснюється тим, що Zeolite13X має значно більшу поглинальну здатність, тому для його повного регенерування потрібно більше часу та енергії.

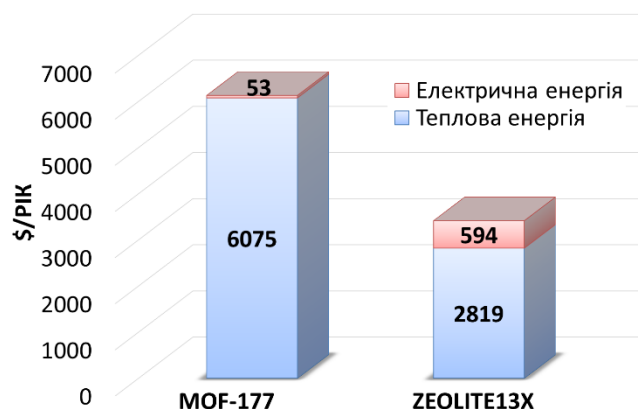


Рисунок 4.16 – Вартість затраченої енергії за рік

Як бачимо на рис. 4.16, MOF-177 потребує 756 кВт-год/рік електричної енергії для вентилятора та 86109 кВт-год/рік теплової енергії для регенерації. Водночас Zeolite13X потребує 8433 та 40 116 кВт-год/рік відповідно. У

системах DAC зазвичай використовують безвуглецеву електроенергію [71], річну вартість якої показано на рисунку 4.16. Співвідношення між енергією десорбції та енергією вентилятора для MOF-177 становить 99/1 %, а для Zeolite13X – 83/17 %.

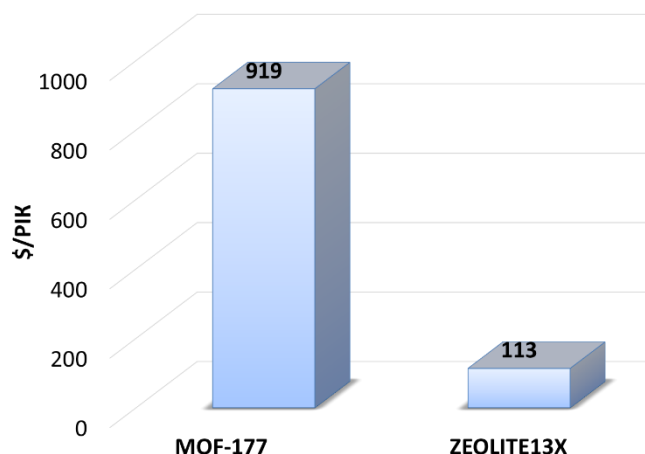


Рисунок 4.17 – Собівартість уловлювання CO₂

Установивши кількість уловленого CO₂ та вартість спожитої енергії за рік, визначили економічну ефективність уловлювання 1 т CO₂. Як бачимо на рис. 4.17, вартість 1 т CO₂ для MOF-177 становить 919 \$, а для Zeolite13X – 113 \$. Таким чином, уловлювання CO₂ за допомогою Zeolite13X у 8 разів дешевше.

4.5 Висновки до розділу 4

1 Установлено, що температура навколишнього повітря суттєво впливає на адсорбційну здатність твердих сорбентів. За низьких температур адсорбційна здатність зростає. Це сприяє оптимальному функціонуванню системи DAC у кліматичних умовах України та більшості країн Центральної Європи.

2 З погляду експлуатації Zeolite13X є більш економічним та ефективним, ніж MOF-177. Вартість уловлювання однієї тонни CO₂ за допомогою Zeolite13X становить 113 \$, тоді як за допомогою MOF-177 – 919 \$. Окрім того, Zeolite13X може вловлювати в 4,5 разу більше CO₂, ніж MOF-177.

З Найбільшими експлуатаційними витратами системи DAC є витрати енергії на нагрівання сорбенту для десорбції. Для цих цілей доцільно використовувати відпрацьоване промислове тепло. Це дасть змогу суттєво (до 5 разів) знизити собівартість уловлювання CO₂.

5 ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДАЛЕННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З БІОГАЗУ

5.1 Опис системи уловлювання діоксиду вуглецю з біогазу

Система видалення CO_2 з біогазу складається з контактора, котельні, розподільчих пристроїв, вентилятора, димососу та компресора (рис. 5.1). Система працює у періодичному циклічному режимі. На початковому етапі біогаз з біогазової установки подається до контактора, якій заповнений твердим сорбентом. Під час проходження біогазу через сорбент відбувається процес адсорбції молекул CO_2 з біогазу до сорбенту. Очищений від CO_2 біогаз надходить до котельні для подальшого спалювання.

Після завершення фази адсорбції, контур подачі біогазу до контактора перекривається. Розпочинається нагрівання сорбенту для десорбції з нього молекул CO_2 . Необхідна теплота забирається від димових газів з котельні, які подаються до контактору через спеціальний контур. Після передачі теплоти сорбенту, димові гази видаляються з контактора до димової труби котельні. Після нагрівання контактора, молекули CO_2 десорбуються з поверхні сорбенту та через контур видалення транспортуються до компресора, де стискаються для подальшої утилізації.

Після повного виділення CO_2 у контактор подається зовнішнє повітря, яке відбирає залишкове тепло від сорбенту, знижуючи його температуру до рівня початкової. Таким чином, охолоджений сорбент готовий до нового циклу адсорбції.

Особливістю запропонованої схеми є контактор, який має вигляд вертикального кожухотрубного теплообмінника (рис. 5.2). Сорбент знаходиться у міжтрубному просторі, а димові гази подаються всередину теплообмінних труб. На відміну від традиційних конструкцій, де теплоносії безпосередньо контактують із сорбентом, кожухотрубний контактор мінімізує ризик забруднення сорбенту.

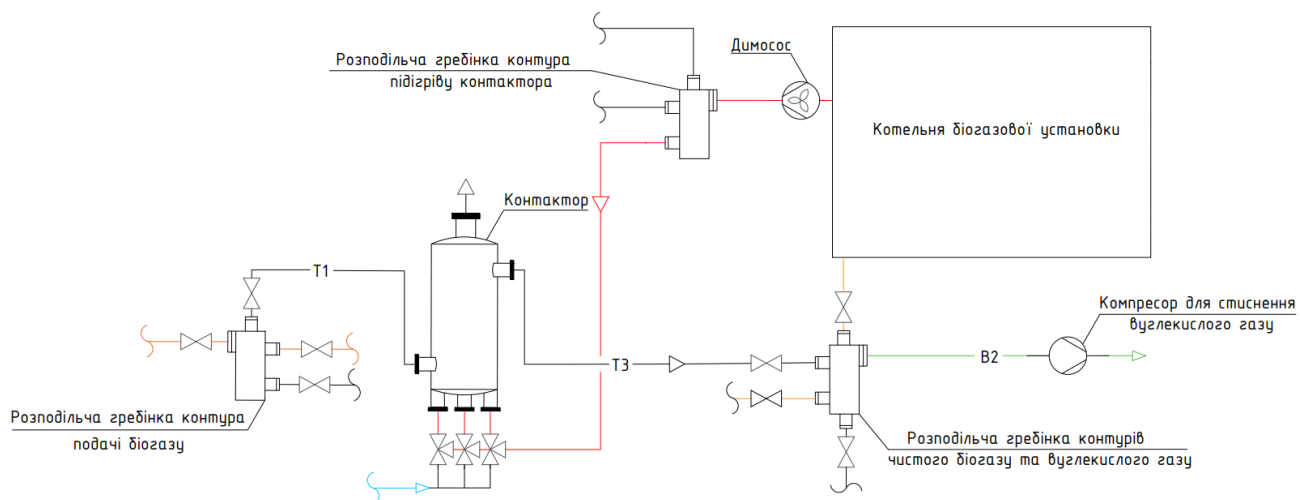


Рисунок 5.1 – Принципова схема роботи видалення CO₂ з біогазу

Крім того, дана конструкція може витримувати високі температури та тиски, що робить її придатною для використання різних типів джерел вторинної теплоти.

Основним недоліком запропонованої конструкції є зниження ефективності теплопередачі від димових газів до сорбенту порівняно з традиційними контакторами. Зокрема невідома тривалість нагрівання сорбенту димовими газами, що ускладнює оцінку ефективності даного способу видалення CO₂.

Дослідження теплового стану контактора під час циклу нагрівання здійснено в тривимірній постановці з використанням програмного комплексу САПР SolidWorks та сімейства додаткових модулів інженерного аналізу SolidWorks Flow Simulation з урахуванням основних конструктивних особливостей спроектованого апарату та властивостей як теплоносія (димові гази) так і сорбента (Zeolite 13X).

5.2 Розрахунок розмірів контактора і параметрів процесу адсорбції

Для розрахунку процесу уловлення CO₂ зроблено такі припущення:

– атмосферний тиск біогазу і концентрацію CO₂ у біогазі беремо постійними і рівними 101,3 кПа і 29% відповідно;

– втрати теплоти від будь-якого обладнання установки не враховуємо;

Параметри адсорбції та десорбції приймаємо на основі наявних літературних даних [77]:

– тип сорбенту – Zeolite 13X. Теплові та адсорбційні властивості Zeolite 13X подано в табл. 1.

– температура адсорбції, $T_{ad} = 308$ К;

– температура десорбції, $T_{de} = 373$ К;

– теплоносій – димові гази. Параметри димових газів взяті для котлоагрегату ДКВР-6,5/13: витрата $G_{fg} = 7441$ м³/год, температура $T = 473$ К.

– матеріал трубок теплообмінника – нержавіюча сталь 302 Cr18/Ni8;

Таблиця 5.1 – Теплові та адсорбційні властивості Zeolite 13X [70].

Властивості	Одиниця	Значення
Поглинальна здатність сорбенту	моль/г	1,15
Коефіцієнт теплопровідності	Вт/(м·К)	0,19
Питома теплоємність пористого каркасу	Дж/(кг·К)	800
Густина пористого каркасу	кг/м ³	1900
Насипна густина	кг/м ³	990
Діаметр частинок сорбенту	мм	3,37
Загальна пористість сорбенту	-	0,77
Тип проникності	-	ізотропний

З метою визначення геометричних розмірів контактора і параметрів процесу адсорбції CO₂ Zeolite 13X у міжтрубному просторі контактора, проводимо тепловий конструктивний розрахунок відповідно до загальновідомої методики [78].

Вхідні параметри для розрахунку наведені у праці [79]:

- тип сорбенту – Zeolite 13X;

- питома швидкість уловлювання біогазу $w_{bg} = 0,672$ л/(г·год).

Площа міжтрубного простору, через який проходять димові гази у контакторі, м²:

$$f_{fg} = \frac{G_{fg}}{u}, \quad (5.1)$$

де u - швидкість димових газів усередині труб контактора, $u = 15$ м/с [78].

$$f_{fg} = \frac{7441}{15} = 0,139 \text{ м}^2,$$

Внутрішній діаметр труби в контакторі, м:

$$d_{in} = d_{out} - 2 \delta_{tube}, \quad (5.2)$$

де d_{out} - зовнішній діаметр труби в контакторі, $d_{out} = 38$ мм;

δ_{tube} - товщина труби, $\delta_{tube} = 3$ мм.

$$d_{in} = 38 - 2 \cdot 3 = 0,032 \text{ м}.$$

Площа поперечного перерізу одної труби, м²:

$$f_{tube} = \frac{\pi d_{in}^2}{4}, \quad (5.3)$$

$$f_{tube} = \frac{3,14 \cdot 0,032^2}{4} = 8,041 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Число трубок в контакторі, шт.:

$$n_{tube} = \frac{f_{fg}}{f_{tube}},$$

$$n_{tube} = \frac{0,138}{8,042 \cdot 10^{-4}} = 171 \text{ шт..}$$

Згідно з рекомендаціями [78], у контакторі застосовано шахове розміщення труб (див. рис. 5.2).

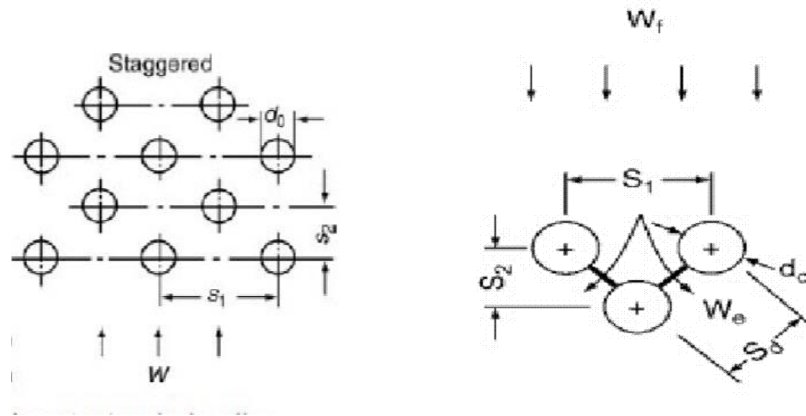


Рисунок 5.2. – Схема розташування труб у контакторі

При шаховому розташуванні труб поперечний крок дорівнює [78]:

$$s_1 = 1,4d_{out}, \quad (5.4)$$

$$s_1 = 1,4 \cdot 0,038 = 0,052 \text{ м},$$

Повздовжній крок труб, м:

$$s_2 = 0,5s_1 \tan\left(\frac{\pi}{3}\right), \quad (5.5)$$

$$s_2 = 0,5 \cdot 0,052 \cdot \tan\left(\frac{3,14}{3}\right) = 0,047 \text{ м}.$$

Геометричні розміри при шаховому розміщенні труб розраховуються відповідно до формул:

$$a = \frac{s_1}{d_{out}}, \quad (5.6)$$

$$a = \frac{0,052}{38} = 1,39,$$

$$b = \frac{s_2}{d_{out}}, \quad (5.7)$$

$$b = \frac{0,047}{38} = 1,213,$$

$$c = \frac{s_1}{d_{out}} \cdot \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + b^2}, \quad (5.8)$$

$$c = \frac{0,052}{38} \cdot \sqrt{\left(\frac{1,4}{2}\right)^2 + 1,213^2} = 1,97.$$

Розмір зовнішнього діаметра кожуха контактора, м:

$$D_{cont} = 1,1s_1\sqrt{n_{tube}}, \quad (5.9)$$

$$D_{cont} = 1,1 \cdot 0,052 \cdot \sqrt{171} = 0,764 \text{ м}.$$

Поперечна площа у міжтрубному просторі, м²:

$$f_{corb} = \frac{\pi}{4} (D_{cont}^2 - n_{tube} d_{out}^2), \quad (5.10)$$

$$f_{corb} = \frac{3,14}{4} (0,764^2 - 171 \cdot 38^2) = 0,265 \text{ м}^2.$$

Внутрішній об'єм труб, що призначений для руху димових газів, л:

$$V_{fg} = \frac{\pi d_{in}^2}{4} L_{cont} n_{tube}, \quad (5.11)$$

де L_{cont} – довжина контактора, $L_{cont} = 3,5 \text{ м}$.

$$V_{fg} = \frac{3,14 \cdot 0,032^2}{4} \cdot 3,5 \cdot 171 = 481,34 \text{ л}.$$

Міжтрубний об'єм конструкції контактора, л:

$$V_{sorb} = f_{sorb} L_{cont}, \quad (5.12)$$

$$V_{sorb} = 0,265 \cdot 3,5 = 930,99 \text{ л}.$$

Маса сорбенту, що знаходиться в контакторі, кг:

$$m_{sorb} = V_{sorb} \rho_{sorb}, \quad (5.13)$$

де $\rho_{сорб}$ - насипна густина сорбенту, $\rho_{сорб} = 0,432 \text{ г/см}^3$.

$$m_{sorb} = 930,99 \cdot 0,432 = 402,19 \text{ кг}.$$

Витрата біогазу в межах одного контактора, $\text{м}^3/\text{год}$:

$$G_{bg.cont} = m_{sorb} w_{bg}, \quad (5.14)$$

$$G_{bg.cont} = 402,19 \cdot 0,672 = 270,13 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Швидкість потоку біогазу між трубками, м/с :

$$w_{f.bg} = \frac{G_{bg.cont}}{f_{sorb}}, \quad (5.15)$$

$$w_{f.bg} = \frac{270,13}{0,265} = 0,281 \text{ м/с}.$$

$$w_{e.bg} = \frac{a}{a-1} w_{f.bg}, \quad (5.16)$$

$$w_{e.bg} = \frac{1,4}{1,4-1} \cdot 0,281 = 0,988 \text{ м/с}.$$

Число молів CO_2 , уловлених у процесі адсорбції в контакторі, моль:

$$\nu_{co2} = m_{sorb} q_{sorb}, \quad (5.17)$$

де $q_{сорб}$ – поглинальна здатність сорбенту, $q_{сорб} = 1,47 \text{ моль/кг}$ [77]:

$$\nu_{co2} = 402,19 \cdot 1,47 = 591,22 \text{ моль}.$$

Маса CO_2 , що вловлюється у контакторі, кг :

$$m_{co2} = \nu_{co2} M_{co2}, \quad (5.18)$$

де M_{co2} - молярна маса вуглекислого газу, $M_{co2} = 44,01 \text{ г / моль}$.

$$m_{co2} = 591,22 \cdot 44,01 = 26,03 \text{ кг.}$$

Масова витрата CO₂, що подається в контактор, кг/год:

$$G_{co2.cont} = G_{bg.cont} c_{co2} \rho_{co2}, \quad (5.19)$$

де g_{co2} - концентрація CO₂ в біогазі, $g_{co2} = 29\%$;

ρ_{co2} - густина діоксиду вуглецю, $\rho_{co2} = 1,808 \text{ кг/м}^3$.

$$G_{co2.cont} = 270,13 \cdot 29 \cdot 1,808 = 141,597 \text{ кг/год.}$$

Тривалість процесу адсорбції, хв:

$$\tau_{ad} = \frac{m_{co2}}{G_{co2.cont}}, \quad (5.20)$$

$$\tau_{ad} = \frac{26,02}{141,597} = 11,026 \text{ хв.}$$

5.3 Показники ефективності

Основні показники ефективності процесу видалення CO₂ Zeolite 13X з біогазу визначалися за рівняннями наведеними в [79].

Тривалість одного циклу уловлювання CO₂, хв:

$$\tau_{cycle} = \tau_{ad} + \tau_{de} + \tau_{heat} + \tau_{cool}, \quad (5.21)$$

де τ_{heat}, τ_{cool} – час нагрівання та охолодження контактора для температурного перемикання між процесами адсорбції та десорбції. Визначення цих параметрів ґрунтується на математичному моделюванні, в основі якого лежать рівняння Нав'є-Стокса, які є формулюваннями законів збереження маси, імпульсу та енергії для потоків димових газів. Рівняння доповнюються рівняннями стану димових газів, що визначають природу димових газів, і

емпіричними залежностями густини, в'язкості і теплопровідності димових газів від температури.

Рівняння збереження маси:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = S_M^p, \quad (5.22)$$

де u – швидкість димових газів, $u=15$ м/с;

ρ - густина димових газів, $\rho = 1,3$ кг/м³;

S_M^p - додатковий член міжфазного обміну, зумовлений взаємодією частинок Ейлера-Лагранжа.

Рівняння збереження імпульсу:

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) + \frac{\partial p}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ij} + \tau_{ij}^R) + S_i + S_{li}^p, \quad i=1,2,3; \quad j=1,2,3, \quad (5.23)$$

де S_i - розподілена зовнішня сила на одиницю маси, зумовлена опором пористого середовища (S_i^{por}), силою тяжіння ($S_i^{gr} = \rho g_i$, де g_i - складова прискорення сили тяжіння вздовж i -го координатного напрямку) та обертанням системи координат (S_i^r), тобто $S_i = S_i^{por} + S_i^{gr} + S_i^r$;

S_{li}^p, S_H^p - додаткові члени міжфазного обміну, зумовлений взаємодією частинок Ейлера-Лагранжа;

τ_{ij} - тензор в'язких напружень зсуву.

Рівняння збереження енергії:

$$\frac{\partial \rho H}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i H}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} (u_j (\tau_{ij} + \tau_{ij}^R) + q_i) + \frac{\partial p}{\partial t} - \tau_{ij}^R \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \rho \varepsilon + S_i u_i + S_H^p + Q_H, \quad (5.24)$$

де q_i - дифузійний тепловий потік, Вт/м².

Формула для повної ентальпії:

$$H = h + \frac{u^2}{2} + \frac{5}{3} k - \frac{\Omega^2 r^2}{2} - \sum_m h_m^0 y_m, \quad (5.25)$$

де Ω - кутова швидкість оберткової системи координат, м/с;

r - відстань від точки до осі обертання в системі відліку обертання, м;

k - кінетична енергія турбулентності, Дж/кг;

h_m^0 - індивідуальна теплова ентальпія m -го компонента суміші, Дж/кг;

y_m - концентрація m -го компонента суміші.

Оскільки в задачі розглядається теплопровідність у матриці пористого каркасу сорбенту, то, окрім розв'язання рівнянь (5.22-5.25), що описують потік димових газів, також необхідно розв'язати рівняння, що описують теплопровідність у твердих тілах в рамках пористого середовища:

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + Q_H, \quad (5.26)$$

де e - питома внутрішня енергія, Дж/кг, $e = CT$;

C - питома теплоємність, Дж/(кг·К);

Q_H - питома тепловиділення (або поглинання) на одиницю об'єму, Вт/м³;

λ_i - значення тензора теплопровідності, Вт/(м·К).

Вважається, що тензор теплопровідності є діагональним у розглянутій системі координат. Для ізотропного середовища $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$.

Для вирішення задачі нестационарної теплопровідності використано метод скінченних об'ємів (FVM). Загальновідомо, що точність та достовірність розрахункових досліджень, які проводяться базуючись на дискретних методах, суттєво залежить від якості дискретизації розрахункового простору.

Розрахункова модель сорбентора в тривимірній постановці була дискретизована більш ніж на 4 мільйони скінченних об'ємів зі згущенням сітки в області теплообміну між трубками теплообмінника та сорбентом.

Розрахункова схема, що використовувалась для моделювання прогріву пористого середовища (Zeolite 13X) в сорбенторі димовими газами представлена на рисунку 5.3.

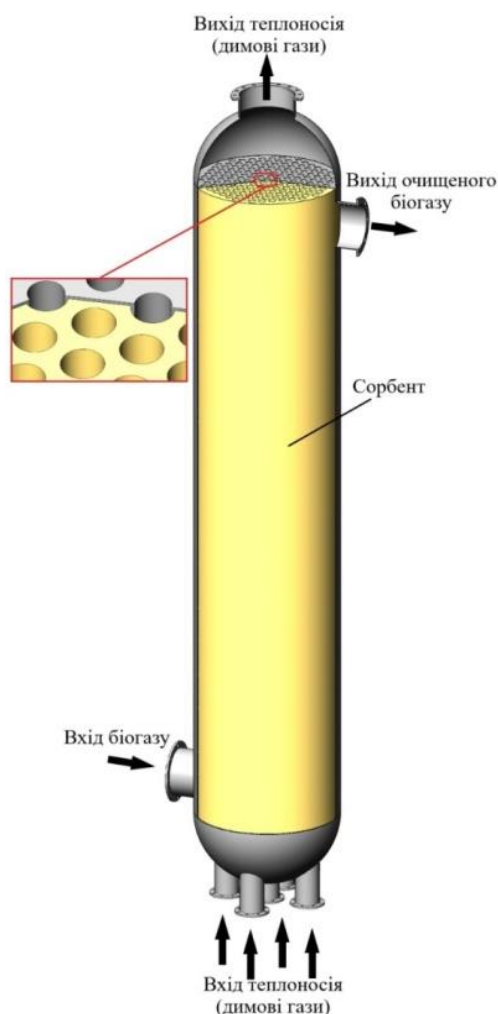


Рисунок 5.3 – Розрахункова схема сорбентора

Задача рахувалася в нестационарній постановці з постійним контролем збіжності розв'язку по температурі теплоносія (димові гази), температурі металу труб теплообмінника та температурі пористого каркасу сорбенту (Zeolite 13X). В якості результатів розрахунків отримано розподіли швидкостей та тисків теплоносія по об'єму сорбентора, а також дані зміни поля температур пористого каркасу сорбенту, наведено на рисунку 5.4.

На основі проведених розрахунків було визначено динаміку нагріву пористого каркасу сорбента та побудовано графік залежності середньої температури від часу (рис. 5.5).

Аналіз отриманих результатів показав, що весь об'єм Zeolite 13X в середньому прогрівається до температури 373 К за 870 секунд.

Інтегральне значення величини тиску димових газів на вході до сорбентора рівне 103034 Па, а на виході знаходиться на рівні 101986 Па.

Тобто втрати тиску димових газів при протіканні через пучок теплообмінних трубок апарату склали 1048 Па.

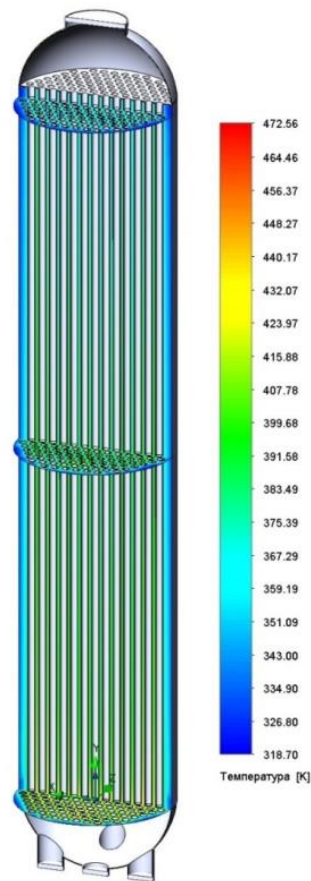


Рисунок 5.4 – Поле температур по об'єму сорбентора в момент часу 870 сек

Отже, загальна тривалість одного циклу уловлювання CO_2 дорівнює, хв:

$$\tau_{\text{cycle}} = 2 \cdot 11 + 2 \cdot 14,5 = 51 \text{ хв.}$$

Добова кількість циклів складає шт.:

$$n_{\text{cycle.day}} = \frac{24 \text{ год}}{\tau_{\text{cycle}}} , \quad (5.27)$$

$$n_{\text{cycle.day}} = \frac{24}{51} = 29,557 \text{ шт..}$$

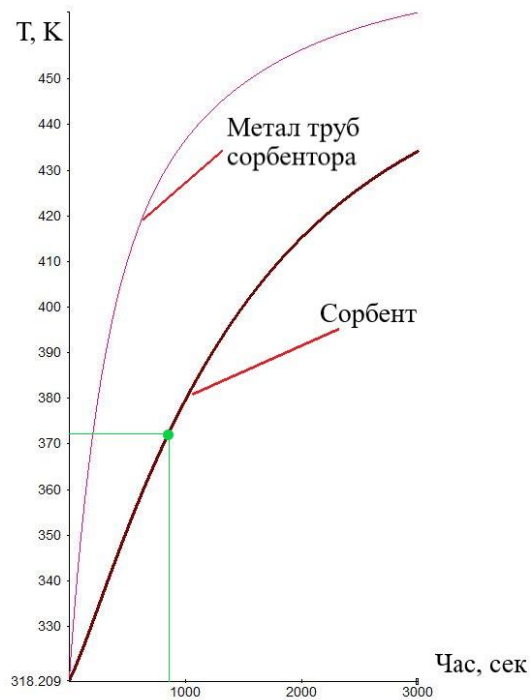


Рисунок 5.5 – Графік залежності середньої температури Zeolite 13X від часу нагріву

Тоді, річна кількість циклів становитиме, шт.:

$$n_{cycle.year} = \frac{365 \cdot 24 \text{ год}}{\tau_{cycle}}, \quad (5.28)$$

$$n_{cycle.year} = \frac{365 \cdot 24 \text{ год}}{51} = 1,078 \cdot 10^4 \text{ шт.}$$

Маса CO_2 , уловленого протягом доби складає, кг:

$$m_{co2.day} = m_{co2} n_{cycle.day}, \quad (5.29)$$

$$m_{co2.day} = 26,02 \cdot 29,557 = 769,087 \text{ кг.}$$

Річна кількість уловленого CO_2 у контакторі дорівнює, т:

$$m_{co2.year} = m_{co2} n_{cycle.year}, \quad (5.30)$$

$$m_{co2.year} = 26,02 \cdot 1,079 \cdot 10^4 = 280,717 \text{ т.}$$

Втрати тиску під час проходження біогазу крізь трубки контактора, Па:

$$\Delta P_{bg} = \frac{150 \mu_{bg} w_{e.bg}}{d_{sorb}^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{sorb})^2}{\varepsilon_{sorb}^3} + 1,75 \frac{\rho_{co2} w_{e.bg}^2}{d_{sorb}} \cdot \frac{1 - \varepsilon_{sorb}}{\varepsilon_{sorb}^3}, \quad (5.31)$$

де μ_{bg} - динамічна вязкість біогазу, Па·с, $\mu_{bg} = 1,845 \cdot 10^{-5}$ Па·с;

ε_{sorb} - загальна пористість сорбенту, $\varepsilon_{sorb} = 0,77$ [77];

d_{sorb} - діаметр гранул сорбенту, мм, $d_{sorb} = 3,38$ [77].

$$\Delta P_{bg} = \frac{150 \cdot 1,845 \cdot 10^{-5} \cdot 0,987}{3,38^2} \cdot \frac{(1 - 0,77)^2}{0,77^3} + 1,75 \frac{1,808 \cdot 0,987^2}{3,38} \cdot \frac{1 - 0,77}{0,77^3} = 409,945 \text{ Па.}$$

Потужність вентилятора для забезпечення руху біогазу в контакторі, Вт:

$$N_{fan} = \frac{G_{bg.cont} 3 \Delta P_{bg} L_{cont}}{\eta_{fan}}, \quad (5.32)$$

де η_{fan} – ККД вентилятора, $\eta_{fan} = 0,8$;

$$N_{fan} = \frac{270,128 \cdot 3 \cdot (409,945 \cdot 3,5 + 0,746)}{0,8} = 403,943 \text{ Вт.}$$

Потужність димососу для забезпечення руху димових газів в контакторі,
Вт:

$$N_{fg} = \frac{G_{fg} \cdot 3 \cdot \Delta P_{fg}}{\eta_{fg}}, \quad (5.33)$$

де η_{fg} – ККД вентилятора, $\eta_{fg} = 0,8$;

$$N_{fg} = \frac{2,067 \cdot 3 \cdot 1048}{0,8} = 8,122 \cdot 10^3 \text{ Вт.}$$

Річне споживання електроенергії контактором, Дж:

$$E_{cont} = (N_{fan} 2\tau_{ad} + N_{fg} 2\tau_{heat}) n_{cycle.year}, \quad (5.34)$$

$$E_{cont} = (403,943 \cdot 2 \cdot 11,026 + 8,123 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 870) \cdot 1,078 \cdot 10^4 = 1,52 \cdot 10^{11} \text{ Дж.}$$

Споживання електроенергії на уловлення 1 кг CO₂, (кВт·год) /T_{co2}:

$$E_{CO2} = \frac{E_{cont}}{m_{co2,year}}, \quad (5.35)$$

$$E_{CO2} = \frac{1,52 \cdot 10^{11}}{280,717} = 156 \text{ (кВт·год) /T}_{co2}.$$

Експлуатаційні витрати на електроенергію протягом року, грн:

$$C_{el,year} = E_{cont} \cdot e, \quad (5.36)$$

де e – собівартість електроенергії, грн/(кВт·год), $e = 5$;

$$C_{el,year} = 1,52 \cdot 10^{11} \cdot 5 = 2,097 \cdot 10^5 \text{ грн.}$$

Собівартість вловлювання CO₂, грн:

$$C_{CO2} = \frac{C_{el,year}}{m_{co2,year}}, \quad (5.37)$$

$$C_{CO2} = \frac{2,097 \cdot 10^5}{2,679 \cdot 10^5} = 784 \text{ грн.}$$

5.4 Парникові викиди до спалювання біогазу

Проведений аналіз економічної доцільності процесу уловлення CO₂ засвідчив його ефективність з огляду на рівень енергоспоживання та витрати на вилучення однієї тонни вуглекислого газу. Водночас, поряд з економічними характеристиками, важливу роль відіграє й екологічний ефект від застосування даної технології.

Для оцінювання впливу запропонованого підходу на навколишнє середовище слід проаналізувати первинний склад біогазу, який містить

суттєву частку парникових компонентів, а також порівняти обсяги викидів до та після інтеграції системи уловлення. Викиди CO_2 і метану до очищення є джерелом значного екологічного навантаження, тоді як після застосування технології можливо кількісно визначити зменшення обсягів викидів, що є важливим показником зниження техногенного тиску на атмосферу.

Складовими біогазу є:

- метан – $\text{CH}_4 \approx 60\%$;
- діоксид вуглецю $\text{CO}_2 \approx 30\%$;

Також у незначних концентраціях присутні водень, сірководень, кисень і азот.

Об'ємна доля метану в біогазі $r_{\text{CH}_4}=0,6$.

Об'ємна доля діоксиду вуглецю в біогазі $r_{\text{CO}_2}=0,3$.

Густина метану за нормальних умов $\rho_{\text{CH}_4}=0,73 \text{ кг/нм}^3$.

Густина діоксиду вуглецю за нормальних умов $\rho_{\text{CO}_2}=2 \text{ кг/нм}^3$.

Кількість біогазу, яка щороку викидається в атмосферу до його спалювання в котлі $V_{\text{рік}}^{\text{біогаз}}=2 \text{ млн нм}^3$.

Ціна палива за умовних одиниць за $1000 \text{ м}_\text{н}^3$ – $\text{Ц}_\text{п}=19500 \text{ грн/1000 нм}^3$.

Річний обсяг викидів метану в атмосферу визначається за формулою:

$$V_{\text{рік}}^{\text{CH}_4} = V_{\text{рік}}^{\text{біогаз}} r_{\text{CH}_4}, \quad (5.38)$$

де $V_{\text{рік}}^{\text{біогаз}}$ - кількість біогазу, яка щороку викидається в атмосферу до його спалювання в котлі, $V_{\text{рік}}^{\text{біогаз}} = 2 \text{ нм}^3/\text{рік}$;

r_{CH_4} - об'ємна доля метану в біогазі, $r_{\text{CH}_4}=0,6$.

$$V_{\text{рік}}^{\text{CH}_4} = 2 \cdot 0,6 = 1,2 \text{ млн нм}^3.$$

Обсяг щорічних викидів CO_2 в атмосферу можна розрахувати за співвідношенням, $\text{млн.нм}^3/\text{рік}$:

$$V_{\text{рік}}^{\text{CO}_2} = V_{\text{рік}}^{\text{біогаз}} r_{\text{CO}_2}, \quad (5.39)$$

де r_{CO_2} - об'ємна доля діоксиду вуглецю в біогазі, $r_{\text{CO}_2}=0,3$;

$$V_{\text{рік}}^{\text{CO}_2} = 2 \cdot 0,3 = 0,6 \text{ млн.нм}^3/\text{рік}.$$

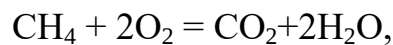
З урахуванням того, що метан має парниковий потенціал, у 27 разів вищий за діоксид вуглецю, розрахунок його сумарного еквівалентного викиду, приведенного до впливу, еквівалентного викиду діоксиду вуглецю, що міститься в біогазі, здійснюється за наступною формулою, тис.т/рік:

$$V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}} = V_{\text{рік}}^{\text{CH}_4} \cdot \rho_{\text{CH}_4} \cdot 27 + V_{\text{рік}}^{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2}, \quad (5.40)$$

$$V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}} = 1,2 \cdot 0,73 \cdot 27 + 0,6 \cdot 2 = 24,863 \text{ мл.кг/рік} = 24,863 \text{ тис.т/рік}.$$

5.5 Парникові викиди при спалюванні біогазу

Спалювання метану призводить до утворення діоксиду вуглецю та водяної пари:



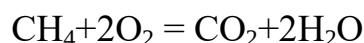
Молярна маса метану $M_{\text{CH}_4} = 16 \text{ кг/кмоль}$;

Молярна маса діоксиду вуглецю $M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ кг/кмоль}$.

У результаті згоряння метану маса утвореного CO_2 у 2,75 раза перевищує початкову масу CH_4 :

$$\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CH}_4}} = \frac{44,0}{16,0} = 2,75,$$

або



$$16 \quad \rightarrow 44$$

$$(1 \quad \rightarrow 2,75)$$

Отже, в процесі спалювання метану утворюється маса діоксиду вуглецю, що в 2,75 раза перевищує масу самого метану. Відповідно, загальний

еквівалент діоксиду вуглецю, що утворюється внаслідок згоряння метану, розраховується за наступною формулою, тис.т/рік:

$$\left(V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}}\right)' = V_{\text{рік}}^{\text{CH}_4} \rho_{\text{CH}_4} \cdot 2,75, \quad (5.41)$$

$$\left(V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}}\right)' = 1,2 \cdot 0,73 \cdot 2,75 = 2,411 \text{ млн.кг/рік} = 2,411 \text{ тис.т/рік}.$$

Скорочення викидів парникових газів становитиме, тис.т/рік:

$$\Delta V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}} = V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}} - \left(V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}}\right)', \quad (5.42)$$

$$\Delta V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}} = 28,863 - 2,411 = 26,452 \text{ тис.т/рік}.$$

Відносне скорочення викидів парникових газів становитиме, раз:

$$y = \frac{V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}}}{\left(V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}}\right)',} \quad (5.43)$$

$$y = \frac{26,452}{2,411} = 10,97 \text{ рази}.$$

Таким чином, заміна метану, що входить до складу біогазу, на діоксид вуглецю в результаті його спалювання призводить до зниження парникового ефекту в 10,97 рази порівняно з прямим викидом метану в атмосферу.

5.6 Парникові викиди після вилучення вуглекислого газу

Річна економічна вигода від скорочення парникового ефекту в еквіваленті CO_2 , грн/рік:

$$E_1 = \Delta V_{\text{CO}_2}^{\text{екв}} \cdot \Pi_{\text{CO}_2}^{\text{вик}}, \quad (5.44)$$

де $\Pi_{\text{CO}_2}^{\text{вик}}$ - вартість викиду однієї тонни діоксиду вуглецю, грн/т, $\Pi_{\text{CO}_2}^{\text{вик}} = 30$;

$$E_1 = 22443 \cdot 30 = 673291 \text{ грн/рік.}$$

Річна економічна вигода за рахунок використання метану, що є в біогазі замість придбаного природного газу, грн/рік:

$$E_2 = V_{\text{рік}}^{\text{пр.газу}} \Pi_{\text{п}}, \quad (5.45)$$

де $\Pi_{\text{п}}$ - вартість палива за 1000 нм^3 , грн, $\Pi_{\text{п}} = 19500$.

$V_{\text{рік}}^{\text{пр.газу}}$ - обсяг природного газу, заощадженого завдяки спалюванню біогазу, тис.нм³/рік:

$$V_{\text{рік}}^{\text{пр.газу}} = V_{\text{рік}}^{\text{CH}_4} \frac{(Q_{\text{н}}^{\text{р}})^{\text{пр.г}}}{(Q_{\text{н}}^{\text{р}})^{\text{б.г}}}, \quad (5.46)$$

$$V_{\text{рік}}^{\text{пр.газу}} = 1200 \cdot \frac{21492,3}{35674,4} = 722,92 \text{ тис.нм}^3/\text{рік.}$$

$$E_2 = 722,92 \cdot 19500 = 14096745 \text{ грн/рік.}$$

Сумарний економічний ефект за рік, грн:

$$E_3 = E_1 + E_2, \quad (5.47)$$

де E_1 - економічний ефект за рік у результаті зниження парникового впливу в еквіваленті діоксиду вуглецю, грн/рік;

E_2 – економічний ефект за рік у результаті використання метану, що є в біогазі замість придбаного природного газу, грн/рік.

$$E_3 = 673290 + 14096745 = 14,77 \text{ млн грн.}$$

Отже, річний економічний ефект від використання біогазу як палива в котельних установках становить 14 096 745 грн, а від зменшення парникового впливу – 673 291 грн. Сумарна економічна вигода сягає 14,77 млн.грн/рік. Завдяки переходу метану в діоксид вуглецю парниковий ефект зменшується у 10,97 разів. Крім того, раціональне використання біогазу з теплотою згорання $21\,492 \text{ кДж/м}^3$ ($21,49 \text{ МДж/м}^3$) дозволяє щорічно заміщувати в середньому 1,2

млн м³ природного газу для кожного з міст України, що мають очисні споруди (орієнтовна кількість таких міст — 115).

5.7 Висновки до розділу 5

1 Вертикальна кожухотрубна конструкція контактора дає змогу уникнути забруднення сорбенту та ефективно використовувати доступну вторинну теплоту (зокрема димові газу) для забезпечення необхідних температурних умов процесу десорбції CO₂. Дане рішення сприяє зниженню теплових витрат для нагрівання сорбенту. Відповідно зменшиться і собівартість видалення CO₂.

2 Встановлені геометричні розміри контактора (діаметр 0,75 м та довжина 3,5 м), які забезпечують необхідну швидкість руху біогазу у міжтрубному просторі і димових газів в трубах. Під час тривимірного моделювання теплового стану контактора визначено експлуатаційні параметри системи, зокрема час нагрівання сорбенту димовими газами – 14,5 хв., тривалість повного циклу видалення CO₂ – 51 хв., втрати тиску димових газів в контакторі – 1048 Па. Отримані результати дають змогу оцінити енергоефективність та економічну доцільність використання твердих сорбентів для видалення CO₂ із біогазу.

3 Розрахунок економічних показників ефективності показав, що використання твердих сорбентів, таких як Zeolite 13X, дозволяє видаляти 281 тону CO₂ з біогазу щороку. Витрати електроенергії на цей процес складають 157 кВт·год на кожну тону видаленого CO₂. За таких умов собівартість уловлювання становить 1049 грн за тону CO₂.

ВИСНОВКИ

У магістерській дисертації, присвяченій оптимізації та підвищенню ефективності адсорбційних систем уловлення діоксиду вуглецю, проведено комплексне дослідження процесів вилучення CO₂ з повітря та біогазу із застосуванням твердих сорбентів.

Проаналізовано актуальні проблеми, пов'язані зі збільшенням рівня парникових газів в атмосфері та обґрунтовано доцільність впровадження вуглецево-негативних технологій. Доведено, що адсорбційні системи уловлення діоксиду вуглецю є однією з найперспективніших вуглецево-негативних технологій на сьогоднішній день.

Визначено екологічну ефективність та сорбційні характеристики твердих сорбентів, зокрема MOF-177 і Zeolite 13X. Встановлено, що Zeolite 13X має менший вуглецевий слід, ніжче водоспоживання та є більш стабільним у багаторазових циклах. MOF-177 вимагає більше енергії для виробництва та має вищі екологічні ризики. Загалом, Zeolite 13X є екологічно доцільнішим для широкого практичного використання.

Проаналізовано конструкції контакторів, для уловлювання діоксиду вуглецю з повітря та біогазу. Визначено, що найбільш ефективними є трубчасті та модульні системи з фіксованим шаром сорбенту, вбудованими теплообмінниками та можливістю циклічної регенерації.

Проведено оптимізаційні розрахунки режимів роботи контакторів в кліматичних умовах України. Встановлено, що при зниженні температури повітря адсорбційна здатність сорбентів зростає. Виконано розрахунок енергоспоживання, кількості вилученого CO₂, тривалості циклів та собівартості процесу:

- Тривалість циклу: MOF-177 – 0,83 год, Zeolite 13X – 7,1 год.
- Кількість уловленого CO₂ за рік: MOF-177 – 6,67 т, Zeolite 13X – 30,15 т.
- Собівартість: MOF-177 – 919 \$/т CO₂, Zeolite 13X – 113 \$/т CO₂.

Запропоновано конструкцію контактора для вилучення CO_2 з біогазу у вигляді вертикального кожухотрубного теплообмінника, заповненого Zeolite 13X у міжтрубному просторі. Визначено основні параметри роботи: тривалість одного циклу становить 51 хв, річний обсяг уловленого CO_2 – 281 т, енергоспоживання – 157 кВт·год/т, а собівартість вилучення однієї тони CO_2 – 1049 грн. Встановлено, що при спалюванні метану, що міститься в біогазі, він витісняється вуглекислим газом, що дозволяє знизити парниковий ефект у 10,29 разів порівняно з прямим викидом метану в атмосферу.

Визначено економічну ефективність від використання запропонованої конструкції:

- Економія від скорочення парникових викидів – 673 290 грн.
- Загальний річний економічний ефект – 14,77 млн.грн/рік.

Результати дослідження підтверджують доцільність впровадження адсорбційних систем уловлювання CO_2 у промисловість. Запропоновані техніко-конструктивні рішення є енергоефективними, економічно вигідними та екологічно обґрунтованими. Вони дозволяють досягти значного скорочення викидів парникових газів і сприяють переходу України до кліматично нейтрального розвитку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Global Carbon Budget 2021 / P. Friedlingstein et al. *Earth System Science Data*. 2022. Vol. 14, no. 4. P. 1917–2005. URL: <https://doi.org/10.5194/essd-14-1917-2022>
2. Direct air capture: process technology, techno-economic and socio-political challenges / M. Erans et al. *Energy & Environmental Science*. 2022. Vol. 15, no. 4. P. 1360–1405. URL: <https://doi.org/10.1039/d1ee03523a>
3. Liu Y., Rui Z. A storage-driven CO₂ EOR for a net-zero emission target. *Engineering*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.02.010>
4. Xu Y., Cui G. Influence of spectral characteristics of the Earth's surface radiation on the greenhouse effect: Principles and mechanisms. *Atmospheric Environment*. 2021. Vol. 244. P. 117908. URL: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117908>
5. Lewis J. I., Nemet G. F. Assessing learning in low carbon technologies: Toward a more comprehensive approach. *WIREs Climate Change*. 2021. Vol. 12, no. 5. URL: <https://doi.org/10.1002/wcc.730>
6. Hao Z., Barecka M. H., Lapkin A. A. Accelerating Net Zero from the perspective of Optimizing a Carbon Capture and Utilization System. *Energy & Environmental Science*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1039/d1ee03923g>
7. An economic evaluation of solar radiation management / A. Aaheim et al. *Science of The Total Environment*. 2015. Vol. 532. P. 61–69. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.106>
8. O'Neill S. COP26: Some Progress, But Nations Still Fiddling While World Warms. *Engineering*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.02.004>
9. Strategies to achieve a carbon neutral society: a review / L. Chen et al. *Environmental Chemistry Letters*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01435-8>
10. Predicting carbon emissions, emissions reductions, and carbon removal due to deforestation and plantation forests in Southeast Asia / N. Sasaki et

al. *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 312. P. 127728.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127728>

11. Sheng J., Han X., Zhou H. Spatially varying patterns of afforestation/reforestation and socio-economic factors in China: a geographically weighted regression approach. *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 153. P. 362–371. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.055>

12. Carbon benefits from Forest Transitions promoting biomass expansions and thickening / P. E. Kauppi et al. *Global Change Biology*. 2020. Vol. 26, no. 10. P. 5365–5370. URL: <https://doi.org/10.1111/gcb.15292>

13. Siraj M. Forest carbon stocks in woody plants of Chilimo-Gaji Forest, Ethiopia: Implications of managing forests for climate change mitigation. *South African Journal of Botany*. 2019. Vol. 127. P. 213–219. URL: <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.09.003>

14. Mixed plantations enhance more soil organic carbon stocks than monocultures across China: Implication for optimizing afforestation/reforestation strategies / Y. Xiang et al. *Science of The Total Environment*. 2022. Vol. 821. P. 153449. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153449>

15. LAGANIÃRE J., ANGERS D. A., PARÃD. Carbon accumulation in agricultural soils after afforestation: a meta-analysis. *Global Change Biology*. 2010. Vol. 16, no. 1. P. 439–453. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2009.01930.x>

16. Soil carbon sequestration – An interplay between soil microbial community and soil organic matter dynamics / S. S. Bhattacharyya et al. *Science of The Total Environment*. 2022. Vol. 815. P. 152928. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152928>

17. Sensitivity of soil carbon dynamics to nitrogen and phosphorus enrichment in an alpine meadow / X. Yuan et al. *Soil Biology and Biochemistry*. 2020. Vol. 150. P. 107984. URL: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.107984>

18. Carbon stability and mitigation of fertilizer induced N₂O emissions in soil amended with biochar / P. Grutzmacher et al. *Science of The Total Environment*.

2018. Vol. 625. P. 1459–1466.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.196>
19. Activation-free synthesis of nitrogen-doped biochar for enhanced adsorption of CO₂ / J. Zhang et al. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 355. P. 131642. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131642>
20. DeVries T. The Ocean Carbon Cycle. *Annual Review of Environment and Resources*. 2022. Vol. 47, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-120920-111307>
21. Burns W., Corbett C. R. Antacids for the Sea? Artificial Ocean Alkalinization and Climate Change. *One Earth*. 2020. Vol. 3, no. 2. P. 154–156. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2020.07.016>
22. McLaren D. A comparative global assessment of potential negative emissions technologies. *Process Safety and Environmental Protection*. 2012. Vol. 90, no. 6. P. 489–500. URL: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.10.005>
23. Ocean urea fertilization for carbon credits poses high ecological risks / P. M. Glibert et al. *Marine Pollution Bulletin*. 2008. Vol. 56, no. 6. P. 1049–1056. URL: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.03.010>
24. Emerson D. Biogenic Iron Dust: A Novel Approach to Ocean Iron Fertilization as a Means of Large Scale Removal of Carbon Dioxide From the Atmosphere. *Frontiers in Marine Science*. 2019. Vol. 6. URL: <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00022>
25. Yuan P., Liu D. Proposing a potential strategy concerning Mineral-enhanced Biological Pump (MeBP) for improving Ocean Iron Fertilization (OIF). *Applied Clay Science*. 2021. Vol. 207. P. 106096. URL: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106096>
26. Process and engineering trends in membrane based carbon capture / I. Sreedhar et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 68. P. 659–684. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.025>

27. Thin film composite membranes for postcombustion carbon capture: Polymers and beyond / M. Liu et al. *Progress in Polymer Science*. 2022. Vol. 126. P. 101504. URL: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101504>
28. Low-Temperature Carbon Capture Using Aqueous Ammonia and Organic Solvents / E. J. Novek et al. *Environmental Science & Technology Letters*. 2016. Vol. 3, no. 8. P. 291–296. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00253>
29. Photothermal release of CO₂ from capture solutions using nanoparticles / D. T. Nguyen et al. *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, no. 8. P. 2603–2607. URL: <https://doi.org/10.1039/c4ee01047g>
30. Continuous Flow Solar Desorption of CO₂ from Aqueous Amines / Z. S. Campbell et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021. Vol. 9, no. 6. P. 2570–2579. URL: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08600>
31. Recyclable carbon nanotube/silicone oil emulsion with NaOH aqueous solution for indoor CO₂ capture / J. W. Lee et al. *Green Chemistry*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1039/d2gc01786e>
32. Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*. 1985. Vol. 57, no. 4. P. 603–619. URL: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
33. Perovic M., Qin Q., Oschatz M. From Molecular Precursors to Nanoparticles–Tailoring the Adsorption Properties of Porous Carbon Materials by Controlled Chemical Functionalization. *Advanced Functional Materials*. 2020. Vol. 30, no. 41. P. 1908371. URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.201908371>
34. Self-assembled iron-containing mordenite monolith for carbon dioxide sieving / Y. Zhou et al. *Science*. 2021. Vol. 373, no. 6552. P. 315–320. URL: <https://doi.org/10.1126/science.aax5776>
35. Development of ultramicropore-mesopore interconnected pore architectures for boosting carbon dioxide capture at low partial pressure / B. Liu et al. *Carbon*. 2022. Vol. 192. P. 41–49. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.02.028>

36. Process and engineering trends in membrane based carbon capture / I. Sreedhar et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 68. P. 659–684. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.025>
37. Thin film composite membranes for postcombustion carbon capture: Polymers and beyond / M. Liu et al. *Progress in Polymer Science*. 2022. Vol. 126. P. 101504. URL: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101504>
38. Rational design of poly(ethylene oxide) based membranes for sustainable CO₂ capture / B. Zhu et al. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8, no. 46. P. 24233–24252. URL: <https://doi.org/10.1039/d0ta08806d>
39. A solution-processable and ultra-permeable conjugated microporous thermoset for selective hydrogen separation / W. Liu et al. *Nature Communications*. 2020. Vol. 11, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15503-6>
40. Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): A new horizon for efficient CO₂ separation / A. Ebadi Amooghin et al. *Progress in Materials Science*. 2019. Vol. 102. P. 222–295. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.11.002>
41. One-step synthesis of structurally stable CO₂-philic membranes with ultra-high PEO loading for enhanced carbon capture / B. Zhu et al. *Engineering*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.03.016>
42. Electrochemical carbon dioxide capture to close the carbon cycle / R. Sharifian et al. *Energy & Environmental Science*. 2021. URL: <https://doi.org/10.1039/d0ee03382k>
43. Electrochemical behavior of Cu-mediated electrowinning-coupled CO₂ capture / C. Wang et al. *Electrochimica Acta*. 2022. P. 140571. URL: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140571>
44. Post-combustion carbon dioxide capture using electrochemically mediated amine regeneration / M. C. Stern et al. *Energy & Environmental Science*. 2013. Vol. 6, no. 8. P. 2505. URL: <https://doi.org/10.1039/c3ee41165f>

45. Shaw R. A., Hatton T. A. Electrochemical CO₂ capture thermodynamics. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2020. Vol. 95. P. 102878. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102878>

46. Voskian S., Hatton T. A. Faradaic electro-swing reactive adsorption for CO₂ capture. *Energy & Environmental Science*. 2019. Vol. 12, no. 12. P. 3530–3547. URL: <https://doi.org/10.1039/c9ee02412c>

47. Theoretical and electrochemical study of the mechanism of anthraquinone-mediated one-electron reduction of oxygen: the involvement of adducts of dioxygen species to anthraquinones / D. Jeziorek et al. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1997. No. 2. P. 229–236. URL: <https://doi.org/10.1039/a605549d>

48. Barlow J. M., Yang J. Y. Oxygen-Stable Electrochemical CO₂ Capture and Concentration with Quinones Using Alcohol Additives. *Journal of the American Chemical Society*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.2c04044>

49. Redox-Mediated Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas / J. D. Watkins et al. *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29, no. 11. P. 7508–7515. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01807>

50. Progress in carbon capture technologies / T. Wilberforce et al. *Science of The Total Environment*. 2020. P. 143203. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143203>

51. Carbon capture and storage (CCS): the way forward / M. Bui et al. *Energy & Environmental Science*. 2018. Vol. 11, no. 5. P. 1062–1176. URL: <https://doi.org/10.1039/c7ee02342a>

52. DeSimone J. M. Practical Approaches to Green Solvents. *Science*. 2002. Vol. 297, no. 5582. P. 799–803. URL: <https://doi.org/10.1126/science.1069622>

53. Development of highly stable lamella using polyelectrolyte complex nanoparticles: An environmentally friendly scCO₂ foam injection method for CO₂ utilization using EOR / N. Nazari et al. *Fuel*. 2020. Vol. 261. P. 116360. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116360>

54. Effect of gravity segregation on CO₂ sequestration and oil production during CO₂ flooding / J. Han et al. *Applied Energy*. 2016. Vol. 161. P. 85–91. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.021>

55. Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme / T. Reda et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008. Vol. 105, no. 31. P. 10654–10658. URL: <https://doi.org/10.1073/pnas.0801290105>

56. Porous crystalline frameworks for thermocatalytic CO₂ reduction: an emerging paradigm / S. Mehla et al. *Energy & Environmental Science*. 2021. URL: <https://doi.org/10.1039/d0ee01882a>

57. Tang B., Xiao F.-X. An Overview of Solar-Driven Photoelectrochemical CO₂ Conversion to Chemical Fuels. *ACS Catalysis*. 2022. P. 9023–9057. URL: <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01667>

58. May M. M., Rehfeld K. Negative Emissions as the New Frontier of Photoelectrochemical CO₂ Reduction. *Advanced Energy Materials*. 2022. P. 2103801. URL: <https://doi.org/10.1002/aenm.202103801>

59. Current and future perspectives on catalytic-based integrated carbon capture and utilization / M. A. Sabri et al. *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 790. P. 148081. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148081>

60. Bani Shahabadi M., Yerushalmi L., Haghighat F. Impact of process design on greenhouse gas (GHG) generation by wastewater treatment plants. *Water Research*. 2009. Vol. 43, no. 10. P. 2679–2687. URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.040>

61. Wastewater treatment for carbon capture and utilization / L. Lu et al. *Nature Sustainability*. 2018. Vol. 1, no. 12. P. 750–758. URL: <https://doi.org/10.1038/s41893-018-0187-9>

62. H₂S Involved Photocatalytic System: A Novel Syngas Production Strategy by Boosting the Photoreduction of CO₂ While Recovering Hydrogen from the Environmental Toxicant / K. Li et al. *Advanced Functional Materials*. 2022. P. 2113002. URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.202113002>

63. Tranchemontagne D. J., Hunt J. R., Yaghi O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*. 2008. Vol. 64, no. 36. P. 8553–8557. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>

64. 13X zeolite, synthesis method and use thereof : Patent WO2023119309A1, International Application No. PCT/IN2022/050924, publ. 29.06.2023 / Mishra H., Kumari S., Kumar P., Mishra P., Singh M. ; applicant: Hindustan Petroleum Corporation Limited – 30 p.

65. Systems and methods for capturing carbon dioxide : Patent WO2023009858A1, International Application No. PCT/US2022/038942, publ. 02.02.2023 / Santos-Heard J. I., Cavero Rodriguez D. J., Petitjean L., Welch A. J. ; applicant: NOYA, INC. – 36 p.

66. Hybrid indirect/direct contactor for thermal management of counter-current processes : Patent application US20150330676A1, Appl. No. 14/809,206, publ. 19.11.2015 / Hornbostel Marc D., Krishnan Gopala N., Sanjurjo Angel ; applicant: SRI International – 13 p.

67. Cyclical CO₂ capture with integrated heat pump : Patent application US20230372860A1, Appl. No. 17/748,021, publ. 23.11.2023 / O’Neal Everett J. ; applicant: ExxonMobil Technology and Engineering Company – 15 p.

68. Carbon dioxide separation using adsorption with steam regeneration : Patent application US20150007727A1, Appl. No. 14/325,637, publ. 08.01.2015 / Elliott Jeannine Elizabeth, Copeland Robert James, Leta Daniel P., McCall Patrick P., Bai Chuansheng, DeRites Bruce A. ; applicants: Exxonmobil Research and Engineering Company, TDA Research, Inc. – 20 p.

69. Techniques for low-power, large-scale direct air carbon capture via wind turbine : Patent WO2024026237A1, International Application No. PCT/US2023/070116, publ. 01.02.2024 / Sikka Varun, Sikka Vishal ; applicant: Sikka, Varun ; agent: Carey John C. – 32 p.

70. Beuttler C., Charles L., Wurzbacher J. The Role of Direct Air Capture in Mitigation of Anthropogenic Greenhouse Gas Emissions. *Frontiers in Climate*. 2019. Vol. 1. URL: <https://doi.org/10.3389/fclim.2019.00010>

71. Climeworks AG. (2024, December 1). Journey toward net zero with Climeworks' carbon removal service. Retrieved from <https://climeworks.com/>

72. Qasem N. A. A., Ben-Mansour R., Habib M. A. An efficient CO₂ adsorptive storage using MOF-5 and MOF-177. *Applied Energy*. 2018. Vol. 210. P. 317–326. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.011>

73. EnergyPlus (n.d.). Retrieved from https://energyplus.net/weather-location/europe_wmo_region_6/UKR

74. Thermodynamic analysis on direct air capture for building air condition system: Balance between adsorbent and refrigerant / Y. Ji et al. *Energy and Built Environment*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2022.02.009>

75. Leonzio G., Fennell P. S., Shah N. A Comparative Study of Different Sorbents in the Context of Direct Air Capture (DAC): Evaluation of Key Performance Indicators and Comparisons. *Applied Sciences*. 2022. Vol. 12, no. 5. P. 2618. URL: <https://doi.org/10.3390/app12052618>

76. Thermodynamic analysis on direct air capture for building air condition system: Balance between adsorbent and refrigerant / Y. Ji et al. *Energy and Built Environment*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2022.02.009>

77. Microchannel zeolite 13X adsorbent with high CO₂ separation performance / J. Hedlund et al. *Separation and Purification Technology*. 2021. Vol. 277. P. 119483. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119483>

78. V.Gnielinski, “G7 Heat Transfer in Cross-flow Around Single Rows of Tubes and Through Tube Bundles.”, *VDI Heat Atlas*., VDI-Buch. Springer, Berlin, Heidelberg., 2010 doi:10.1007/978-3-540-77877-6_40

79. Скрипник, П., & Серета, В. (2024). Техніко-економічний аналіз уловлювання вуглекислого газу з повітря в кліматичних умовах України. *Refrigeration Engineering and Technology*, 59(4), 278-288. <https://doi.org/10.15673/ret.v59i4.2808>

ДОДАТОК А

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

Скрипник Поліни Вадимівни

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

№ з/п	Найменування праць	Рукописні або друковані	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	Техніко-економічний аналіз уловлювання вуглекислого газу з повітря в кліматичних умовах України	Друк	Refrigeration Engineering and Technology. – Одеса: Одеський національний технологічний університет, 2023. – №59(4). – С. 278-288.	10 стор.	Середа В.В.
2	Техніко-економічний аналіз уловлювання вуглекислого газу з повітря в кліматичних умовах України	Друк	Сучасні проблеми наукового забезпечення енергетики. У 2-х т. : Матеріали XXI Міжнар. наук.-практ. конф. молод. вчених і студ., м. Київ, 23–26 квіт. 2024 р. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2024. – Т. 1.– 224 с., С. 170-172.	3 стор.	Середа В.В.
3	Оцінка ефективності видалення діоксиду вуглецю з біогазу твердими сорбентами	Друк	Енергетичний менеджмент: стан та перспективи розвитку – REMS'2024 : матеріали X Міжнар. наук.-практ. конф., м. Київ, 26–27 листоп. 2024 р. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. – 253с., С. 161–163.	3 стор.	Середа В.В. Риндюк Д.В.

1	2	3	4	5	6
4	Оцінка ефективності видалення діоксиду вуглецю з біогазу твердими сорбентами	Друк	Енергетика: економіка, технології, екологія. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2025. – Т.2. – 162 с., С. 140-146.	7 стор.	Середа В.В. Риндюк Д.В.

Автор

Поліна СКРИПНИК

ДОДАТОК Б

Перевірка магістерської дисертації на академічну доброчесність

Дата звіту 5/5/2025
Дата редагування ---

Документ прийнятий

Звіт подібності

метадані

Назва організації
National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute
Заголовок
Оптимізація та підвищення ефективності адсорбційних систем уловлення діоксиду вуглецю
Автор Науковий керівник / Експерт
Скрипник ПолінаВолодимир Середа
підрозділ
ІАТЕ, К-ра теплової та альтернативної енергетики

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.

11.65%
11.65% КП 1

10
Довжина фрази для коефіцієнта подібності 2

19676
Кількість слів

148903
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		38
Інтервали		0
Мікропробіли		0
Білі знаки		0
Парафрази (SmartMarks)		210

Подібності за списком джерел

Нижче наведений список джерел. В цьому списку є джерела із різних баз даних. Копір 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

Копір тексту

ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР	НАЗВА ТА АДРЕСА ДЖЕРЕЛА URL (НАЗВА БАЗИ)	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)	
1	https://journals.ontu.edu.ua/index.php/reftech/article/download/2808/2962/	85	0.43 %
2	https://journals.ontu.edu.ua/index.php/reftech/article/download/2808/2962/	77	0.39 %
3	https://journals.ontu.edu.ua/index.php/reftech/article/download/2808/2962/	68	0.35 %
4	https://journals.ontu.edu.ua/index.php/reftech/article/download/2808/2962/	56	0.28 %
5	https://journals.ontu.edu.ua/index.php/reftech/article/download/2808/2962/	49	0.25 %

6	Відновлювана енергія Північного Китаю та її використання для енергопостачання 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	48 0.24 %
7	Біогазова установка з уловлюванням вуглекислого газу 3/16/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	44 0.22 %
8	Біогазова установка з уловлюванням вуглекислого газу 3/16/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	40 0.20 %
9	https://journals.ontu.edu.ua/index.php/reftech/article/download/2808/2962/	40 0.20 %
10	https://journals.ontu.edu.ua/index.php/reftech/article/download/2808/2962/	38 0.19 %
з домашньої бази даних (5.62 %)		
ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР	ЗАГОЛОВОК	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
1	Біогазова установка з уловлюванням вуглекислого газу 3/16/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	761 (48) 3.87 %
2	Біогазова установка з уловлюванням вуглекислого газу 11/25/2024 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (IATE, К-па теплової та альтернативної енергетики)	170 (8) 0.86 %
3	Відновлювана енергія Північного Китаю та її використання для енергопостачання 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	48 (1) 0.24 %
4	Підвищення теплової ефективності енергетичних котлоагрегатів електростанцій з турбінами великої потужності 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	31 (2) 0.16 %
5	Розробка 3-D моделі та дослідження процесів теплообміну у відцентровому вакуумному дистиляторі 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	23 (2) 0.12 %
6	TK31mp-KrukovskyGP-thesis-2024 12/7/2024 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (IATE, К-па атомної енергетики)	19 (1) 0.10 %
7	Оцінка залишкового ресурсу ротора середнього тиску турбіни К-200-130 енергоблоку для типової західної ТЕЦ 3/16/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	12 (1) 0.06 %
8	Ефективність використання термоелектричного теплового насосу у відцентровому дистиляторі 3/16/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	10 (1) 0.05 %