

## ЕФЕКТИВНІСТЬ УЛОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ У ВІДЦЕНТРОВОМУ АПАРАТІ РІЗНИМИ АБСОРБЕНТАМИ

*О. А. Заболотний, аспірант*

*А. С. Соломаха, кандидат технічних наук, доцент*

*Національний технічний університет України*

*«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

*E-mail: [alexes-2000@ukr.net](mailto:alexes-2000@ukr.net)*

**Анотація.** Одним з ефективних підходів до зменшення викидів  $CO_2$  є використання рідких абсорбентів у контактних апаратах різного типу, зокрема у відцентрових апаратах з обертовими насадками. У роботі проведено порівняльний аналіз хімічних рідких абсорбентів (NaOH, MEA, піперазин) за критеріями ефективності масообміну, стабільності, енергетичних затрат на регенерацію та економічної доцільності. Встановлено, що застосування обертових насадкових апаратів забезпечує вищий об'ємний коефіцієнт масовіддачі порівняно з класичними насадковими колонними абсорберами, особливо при використанні MEA. Проаналізовано вплив концентрації абсорбенту та гідравлічних параметрів на інтенсивність процесу. Показано, що піперазин, незважаючи на високу вартість, має найкращі експлуатаційні характеристики. Робота надає підґрунтя для вибору абсорбентів з урахуванням техніко-економічних та масообмінних показників для уловлення  $CO_2$  в компактних високоефективних системах.

**Ключові слова:** *рідкі абсорбенти, обертова насадка, уловлення  $CO_2$ , масообмін.*

**Актуальність.** Атмосферне накопичення діоксиду вуглецю ( $CO_2$ ), що значною мірою зумовлене спалюванням викопного палива, зокрема природного газу, становить одну з ключових загроз для глобальної екологічної безпеки.  $CO_2$  є основним парниковим газом, що сприяє зростанню середньої температури на планеті. Екологічні зміни, зумовлені викидами  $CO_2$ , вже сьогодні призводять до деградації екосистем та загрози продовольчій безпеці в окремих регіонах світу.

Наявність діоксиду вуглецю ( $CO_2$ ) у природному газі, особливо у вологому середовищі, чинить агресивний вплив на елементи транспортної та котельної інфраструктури. При взаємодії з водяною парою,  $CO_2$  утворює вугільну кислоту ( $H_2CO_3$ ), яка спричиняє кислотну корозію металевих поверхонь трубопроводів,

теплообмінників, резервуарів та котлів. Така корозія значно знижує строк служби обладнання, підвищує ризик витоків і аварій, а також вимагає частішого технічного обслуговування та витрат на антикорозійний захист. Таким чином, присутність  $\text{CO}_2$  у газових системах не лише загрожує екології, а й ускладнює технічну експлуатацію енергетичних об'єктів.

У контексті глобального переходу до низьковуглецевої енергетики, технології попереднього уловлення  $\text{CO}_2$  розглядаються як ключовий момент стратегії декарбонізації промисловості. Уловлення діоксиду вуглецю до спалювання – розповсюджений метод забезпечення безпеки середовища та обладнання, а також підтримки міжнародних кліматичних умов та стандартів.

Уловлення діоксиду вуглецю з природного газу до спалювання дозволяє підвищити теплотворну здатність палива, зменшити об'єм газоподібних продуктів згоряння та підвищити загальну енергоефективність процесу. Для уловлення  $\text{CO}_2$  можна використовувати рідкі абсорбенти, які вступають у взаємодію із газовою фазою і ефективно розчиняють діоксид вуглецю. Найчастіше використовують водні розчини хімічно активних сполук, зокрема амінів або лугів, що забезпечують високу ступінь уловлення  $\text{CO}_2$ .

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Уловлення відбувається шляхом масообміну у контактних апаратах. Прикладом типового апарату для уловлення є абсорбційна колона. Суть процесу уловлення полягає у масообміні між газовою та рідкою фазами, під час якого  $\text{CO}_2$  розчиняється в абсорбенті або вступає з ним у хімічну реакцію. Такий підхід забезпечує високу селективність і ступінь вилучення  $\text{CO}_2$  з газових потоків. Вибір відповідного рідкого абсорбенту є визначальним фактором для досягнення високої ефективності процесу очищення газових потоків.

Абсорбенти поділяються на фізичні та хімічні. Фізичні абсорбенти (наприклад метанол (Rectisol), Selexol) ефективні за високого парціального тиску  $\text{CO}_2$  та низьких температур, але демонструють обмежену селективність при атмосферних умовах. Хімічні ж абсорбенти, зокрема водні розчини амінів (наприклад MEA, DEA) — активно вступають у оборотну реакцію з  $\text{CO}_2$  з утворенням карбаматів або

бікарбонатів. Це дозволяє досягати високого ступеня поглинання  $\text{CO}_2$  навіть при низькій концентрації в газовій фазі.

Науковці проводили техніко-економічний порівняльний аналіз фізичних та хімічних абсорбентів, результати досліджень показали, що за умови уловлення при атмосферному тиску та невисоких температурах використання хімічних абсорбентів більш доцільне з економічної точки зору. Тоді як використання фізичної абсорбції має сенс при вмісті вуглецю у газовій фазі вище 60 % [1]. Також необхідне врахування додаткових витрат для створення необхідних умов для фізичного процесу уловлення.

Ключовими характеристиками рідких абсорбентів є температура поглинання, концентрація водного розчину абсорбенту, об'ємна витрата у процесі уловлення, а також схильність до деградації. Основні проблеми використання рідких абсорбентів є теплове та окислювальне розкладання абсорбенту і енергетичні витрати на регенерацію.

Одним із перспективних методів використання рідких абсорбентів для уловлення  $\text{CO}_2$  є використання обертової насадки – апарату із обертовим насадковим шаром, який забезпечує значне підвищення ефективності абсорбції за рахунок інтенсивного перемішування фаз та зростання міжфазної поверхні контакту. На рис. 1 зображена принципова схема обертової насадки [2].

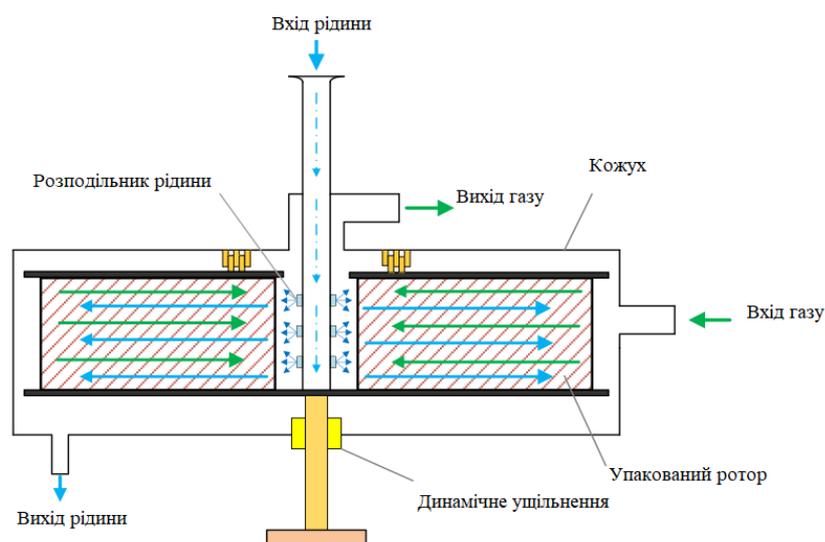
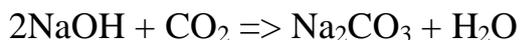


Рис. 1. Принципова схема відцентрового насадкового апарату

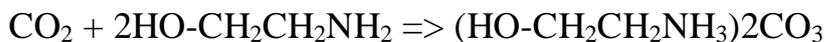
Рідкі абсорбенти подаються у зону обертової насадки, де вони розпорошуються під дією відцентрових сил, утворюючи тонкий рухомий шар на поверхні насадки. Газовий потік, що подається протитечією, проходить через цей шар і вступає в контакт з рідиною.

**Мета дослідження** – аналіз техніко-економічних характеристик абсорбентів, та їх вплив на ефективність масообміну у контактних апаратах різного типу.

**Матеріали і методи дослідження.** Найбільш поширеним хімічним рідким абсорбентом, що використовується, є NaOH. І хоча він не підлягає регенерації у звичайних умовах, його низька ціна та висока здатність поглинання CO<sub>2</sub> мають позитивний вплив на доцільність використання. Слід зазначити, що NaOH є менш ефективним у тривалих процесах, адже його обслуговування полягає у заміні абсорбента, оскільки його дуже важко регенерувати традиційним термічним способом, на відміну від інших рідких абсорбентів. Хімічна реакція уловлення має такий вигляд:



В останні роки широку розповсюдженість набув моно-етанол-амін(МЕА). Він забезпечує швидку кінетику поглинання і його можна термічно регенерувати. Але моно-етанол-амін має ряд своїх недоліків у порівнянні із гідроксидом натрію, а саме: вища вартість, та висока схильність до термічної деградації, що обмежує його тривале використання у якості абсорбенту [3]. Реакція поглинання CO<sub>2</sub> із утворенням карбонату моно-етанол-амонію представлена нижче:



Піперазин, завдяки підвищеній стабільності, може виступати як активатор для амінних розчинів, знижуючи енергетичні витрати на регенерацію. На відміну від МЕА, піперазин стійкий до термічної деградації, а також має менший вплив на корозію обладнання при високих температурах та в умовах окислення, що зменшує матеріальні та енергетичні витрати [4]. У порівнянні із NaOH та МЕА, піперазин дорожчий, що може впливати на економічну доцільність використання. Реакція уловлення із утворенням карбонату піперазинію наведена нижче:



Як видно з наведених реакцій, у процесі абсорбції  $\text{CO}_2$  хімічні реагенти утворюють стабільні сполуки — карбонати або бікарбонати. Для забезпечення замкненого циклу та повторного використання абсорбенту, ці сполуки необхідно розкласти, повернувши абсорбент у початкову активну форму. Таким чином, регенерація стає ключовим етапом у технологічному ланцюзі уловлювання  $\text{CO}_2$ , адже вона дозволяє зменшити витрати на хімікати, знизити об'єм відходів і підвищити загальну ефективність установки. Методи та умови регенерації залежать від природи абсорбенту — деякі, як  $\text{NaOH}$ , практично не піддаються ефективному відновленню, тоді як інші, як MEA або розчини на основі піперазину, можуть бути регенеровані при нагріванні до певної температури, за рахунок розриву хімічних зв'язків із  $\text{CO}_2$ . Саме процес регенерації визначає енергетичну та економічну доцільність застосування того чи іншого абсорбенту, і тому потребує окремого більш детального розгляду.

Одним із важливих аспектів використання рідких абсорбентів у процесах газоочищення є їхня деградація та можливість регенерації. Деградація відбувається під впливом різних факторів, що з часом призводить до втрати поглинальної здатності, утворення небажаних побічних продуктів та підвищення експлуатаційних витрат.

Основними механізмами деградації є термічна, окислювальна та реакційна деградація. Термічна деградація, характерна переважно для моноетаноламіну (MEA), відбувається при підвищених температурах у процесі регенерації і супроводжується розпадом молекул абсорбенту. Окислювальна деградація пов'язана з впливом кисню та інших окисників, що призводить до утворення органічних кислот і, як наслідок, збільшення корозійного впливу на обладнання. Реакційна деградація характерна для амінів і пов'язана з утворенням стабільних карбаматних з'єднань при контакті з  $\text{CO}_2$ , що значно знижує їхню ефективність[5].

Для підтримання високої ефективності абсорбентів застосовують різні методи їхньої регенерації. Найпоширенішим є термічний метод, що використовується для відновлення MEA та піперазину (PZ). Процес передбачає нагрівання абсорбенту до температури 100–150 °C, що сприяє вивільненню поглиненого  $\text{CO}_2$  та відновленню

розчину для повторного використання. Але цей метод вимагає значних енергетичних витрат, особливо у випадку МЕА, тому часто застосовують комбінації з активаторами, такими як піперазин, які знижують необхідну температуру регенерації. Хімічна регенерація використовується для нейтралізації побічних продуктів деградації, зокрема при окислювальному руйнуванні амінів, і передбачає додавання стабілізаторів.

Альтернативні підходи включають електрохімічну регенерацію, яка є особливо перспективною для NaOH. Вона дозволяє відновлювати карбонати до вихідного гідроксиду, що значно знижує кількість відходів і витрати на реагенти, хоча потребує додаткових матеріальних витрат. Мембранна регенерація застосовується для видалення побічних продуктів деградації без значних теплових затрат і ефективно зменшує накопичення домішок, проте поки що має обмежене промислове використання [6].

Процеси деградації та регенерації мають критичне значення для вибору абсорбенту. МЕА, попри свою поширеність, є досить енерговитратним і схильним до деградації. Піперазин демонструє вищу стабільність та менші втрати при регенерації. Гідроксид натрію не потребує регенерації у класичному розумінні, адже утворені карбонати потребують високої температури для їх розпаду (~800-1000 °C), що робить процес регенерації недоцільним з техніко-економічної точки зору.

Існує велика кількість наукових робіт, що присвячені дослідженням впливу абсорбенту на ефективність поглинання CO<sub>2</sub>. У цьому розділі ми порівняємо характеристики і ефективність поглинання різних хімічних рідких абсорбентів.

У таблиці 1 наведена техніко-економічна характеристика абсорбентів. Як видно із даних, властивості абсорбентів відрізняються в залежності від ціни, найдорожчим є піперазин, що володіє найбільшою здатністю поглинання CO<sub>2</sub>. Також він потребує менших енерговитрат для регенерації, і більш стійкий до деградації [4]. МЕА є більш економічно доступним, зберігаючи схожі властивості. NaOH у свою чергу має ряд унікальних характеристик, адже являється стабільним органічним з'єднанням. Неможливість повторного використання робить його найбільш економічно вигідним для одноразового використання, але менш придатним для циклічних процесів.

### 1. Техніко-економічна характеристика абсорбентів

Абсорбент	Ціна за 1 л, грн	Поглинання на 1т [7], т	Робоча температура, К	Температура регенерації, °С	Температура розпаду, °С
NaOH	75-125	0,9	273-313	800-1000	1200
MEA	200-250	1,39	293-313	120	140
PZ	400-500	1,95	303-323	110	160

Нижче наведена таблиця 2, у якій наведені різні показники ефективності масовіддачі за різних параметрів роботи обертової установки. Об'ємний коефіцієнт масовіддачі сильно залежить від частоти обертання та витрат фаз [8]. Були наведені найбільш типові частоти обертання, що згадуються у науковій літературі і дослідженнях, та їх результати.

### 2. Показники ефективності масовіддачі водних розчинів абсорбентів

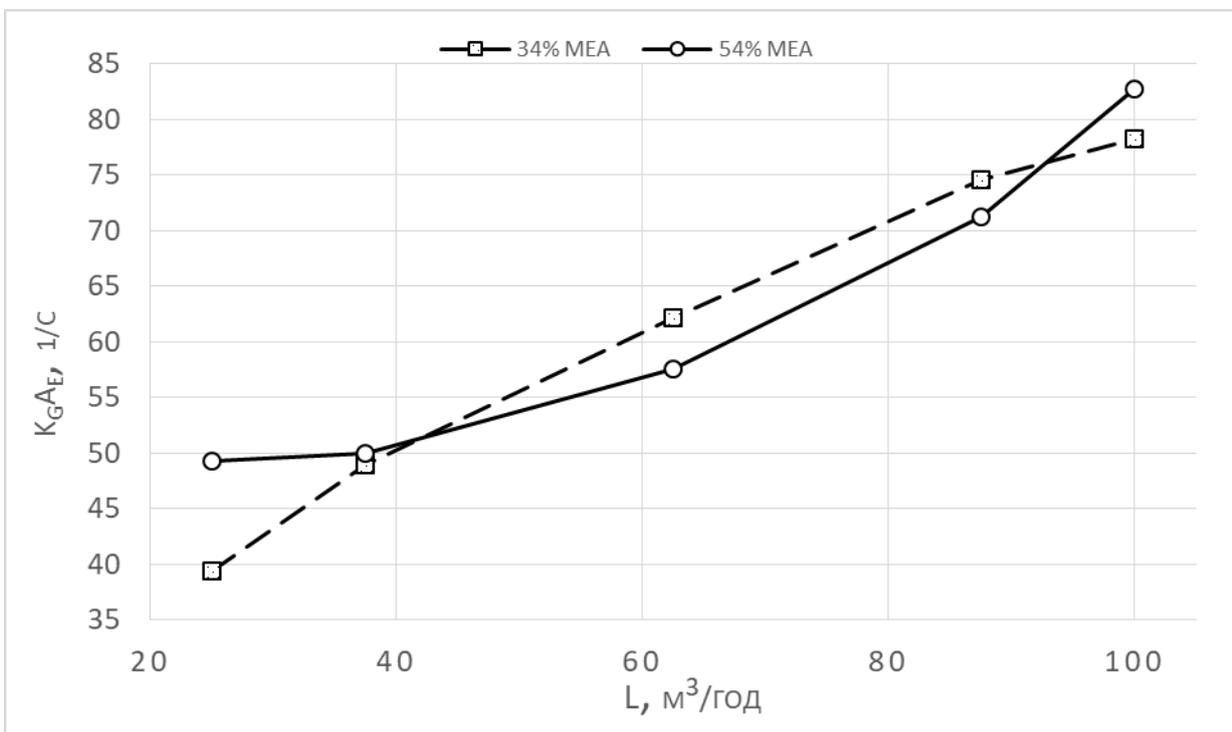
Абсорбент	Витрата абсорбенту, м <sup>3</sup> /год	Температура уловлення CO <sub>2</sub> , К	Частота обертання насадки, об/хв	Об'ємний коефіцієнт масовіддачі, 1/с
MEA[8] (34%)	0,1	313	600	49,2
			800	57,5
			1000	85,9
NaOH[9] (30%)	0,1	298	600	41,8
			700	43,0
			800	44,3
			900	44,92
			1000	45,02

Як можна помітити, вища концентрація водяного розчину абсорбенту має вагомий вплив на процес масовіддачі. При більших обертах MEA має більші показники ефективності масообміну, ніж NaOH, це пов'язано із механізмом уловлення цих абсорбентів. Швидкість протікання хімічної реакції, а саме утворення карбаматів, вище ніж швидкість реакції нейтралізації NaOH. Також чисельна різниця коефіцієнтів масовіддачі пояснюється різною кінетикою протікання реакції [2].

**Результати дослідження та їх обговорення.** Традиційно процес уловлювання CO<sub>2</sub> реалізується у насадкових колонних абсорберах, де газ рухається вертикально вгору, а рідкий абсорбент — вниз, утворюючи протитечійний контакт. У колоні розміщено насадку (кільця Рашига, сідла Інтела тощо), яка збільшує площу контакту фаз і сприяє ефективному масообміну. Внизу колони розміщено резервуар для збирання насиченого розчину, що далі надходить у десорбер для регенерації. Такі

системи є перевіреними, масштабованими та гнучкими у проектуванні, хоча потребують значних обсягів обладнання та енергії, особливо для теплової регенерації абсорбенту [9].

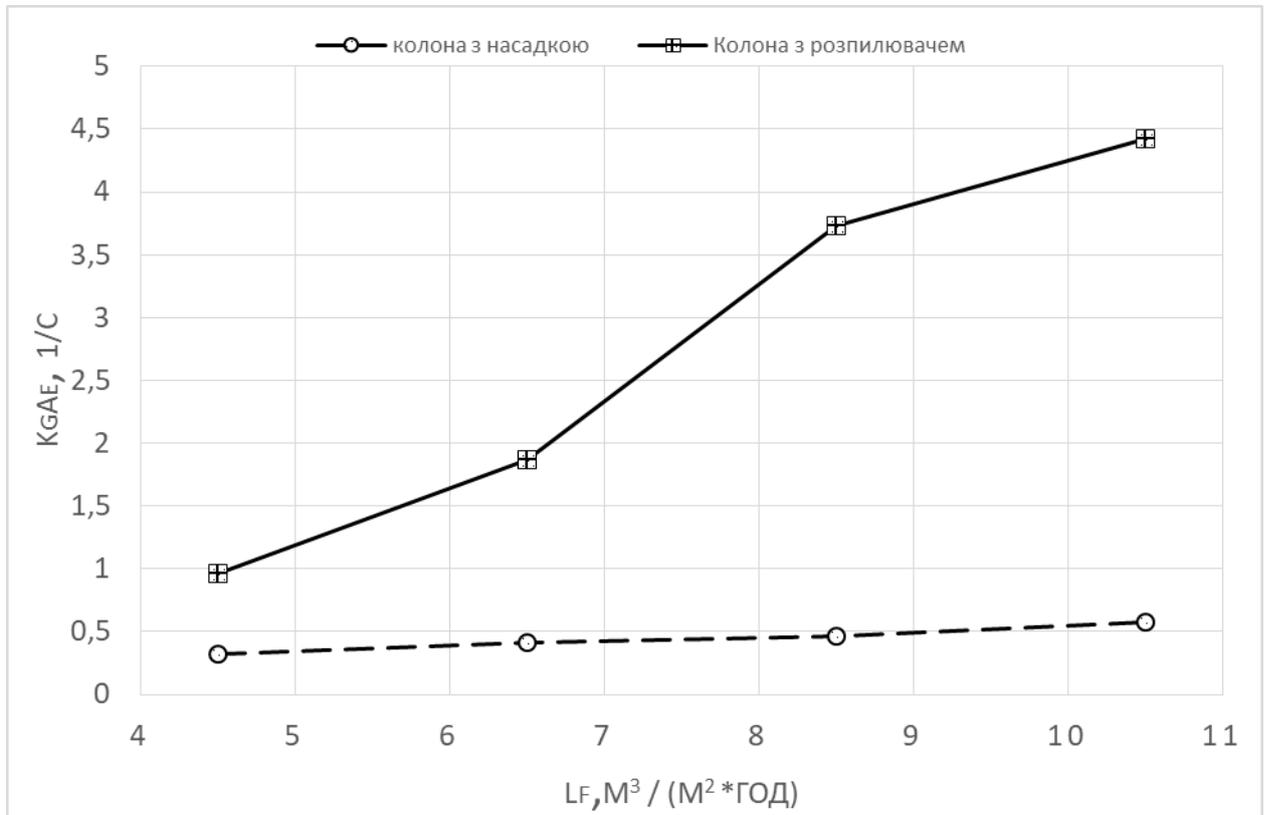
У науковій літературі було розглянуто уловлення діоксиду вуглецю у традиційних апаратах, а також досліджено ефективність роботи подібних установок з різними параметрами, модифікаціями, тощо. На основі експериментальних даних, узятих із літератури, побудовано залежності  $k_g a_e$  від витрати абсорбенту ( $\text{м}^3/\text{год}$ ) і приведеної витрати  $L_f$  ( $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ), яка враховує конструктивні відмінності апаратів (див. рис.2).



**Рис.2 Залежність об'ємного коефіцієнта масообміну від об'ємної витрати у обертовій насадці [8]**

Графік ілюструє залежність об'ємного коефіцієнта масообміну зі сторони рідини  $k_g a_e$  у відцентровому апараті від витрати абсорбенту (MEA) при двох різних концентраціях розчину — 34 % та 54 %. Спостерігається зростання коефіцієнта зі збільшенням витрати рідини, що узгоджується з посиленням гідродинамічних умов та ефективнішою подачею рідини у насадку. Цікаво, що при низьких витратах рідини 34 % розчин демонструє вищі значення  $k_g a_e$ , ніж 54 %. Це пояснюється вищою в'язкістю більш концентрованого розчину, що на малих витратах обмежує

масопередачу та може призводити до менш ефективного зволоження насадки. На вищих витратах цей ефект нівелюється, і концентрований розчин проявляє більший потенціал за рахунок вищої хімічної здатності до поглинання  $\text{CO}_2$  [8].



**Рис.3 Залежність об'ємного коефіцієнта масообміну від об'ємної витрати у абсорбційній колоні [10]**

Наступний графік (див. рис.3) відображає залежність об'ємного коефіцієнта масообміну  $k_{ga_e}$  від приведеної витрати рідини  $L_f$  ( $\text{M}^3/(\text{M}^2 \cdot \text{год})$ ) у класичних насадкових абсорбційних колонах. Представлено дані для двох типів апаратів: колона з регулярною насадкою та колона з розпилювальним введенням рідини. Криві показують зміну ефективності масообміну в залежності від гідравлічного навантаження, дозволяючи оцінити вплив конструктивних особливостей колон на інтенсивність процесу [10].

Порівняльний аналіз літературних досліджень коефіцієнта масообміну  $k_{ga_e}$  показує перевагу обертових насадкових апаратів над традиційними колонними абсорберами при уловленні  $\text{CO}_2$  за допомогою МЕА.

Незалежно від концентрації МЕА (розглядалися 34 % і 54 %) апарати типу RPB демонструють вищу інтенсивність масообміну. Апарати відрізняються

конструкцією, та параметрами роботи, але при типових витратах абсорбенту об'ємний коефіцієнт масовіддачі у відцентровій насадці в середньому перевищує значення для звичайної пакованої колони в десятки разів. Такий результат прямо пов'язаний з ключовою перевагою відцентрового апарату — великою ефективною площею міжфазного контакту, яка досягається за рахунок високої відцентрової сили, що тонко розпилює рідину по насадці.

Крім площі контакту, на ефективність також впливають зменшена мала товщина рідинного шару, і турбулентність у зоні контакту фаз. У відцентровій насадці рідина рухається з великою швидкістю через тонкий шар насадки, що забезпечує мінімальний опір масопереносу й максимальне використання всього об'єму апарата. Таким чином, коефіцієнт масовіддачі досягає значень, які перевищують значення  $k_g a_e$  традиційних колон при типових умовах роботи.

**Висновки і перспективи.** Отже, результати порівняння вказують на перевагу відцентрових насадок у задачах інтенсифікації абсорбції CO<sub>2</sub>. Отримані дані підтверджують, що навіть за рівних умов подачі абсорбенту й концентрації МЕА, саме конструктивні особливості відцентрового апарату забезпечують зростання коефіцієнта масообміну. Це робить обертові насадкові апарати перспективними для компактних, енергоефективних рішень у сфері уловлення вуглекислого газу, особливо у випадках обмеженого простору чи необхідності високої продуктивності.

### References

1. Comparative Economic Analysis of Physical, Chemical, and Hybrid Absorption Processes for Carbon Capture
2. Wei Zhang, Peng Xie, Yuxing Li, Lin Teng, Jianlu Zhu. (2020). Hydrodynamic characteristics and mass transfer performance of rotating packed bed for CO<sub>2</sub> removal by chemical absorption: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 79.
3. P. Tontiwachwuthikul, A. Meisen, C. Jim Lim. (1992). CO<sub>2</sub> absorption by NaOH, monoethanolamin and 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions in a packed column. *Chemical Engineering Science*, 47 (2), 381-390.
4. S. Freeman, G. Rochelle. (2011). Thermal degradation of piperazine and its structural analogs. *Energy Procedia*, 4, 43-50.
5. F. Vega, A. Sanna, B. Navarrete, M. M. Maroto-Valer, V. Cortes. (2014). Degradation of amine-based solvents in CO<sub>2</sub> capture process by chemical absorption. *Greenhouse gases science and technology*, 4 (6), 707-733.

6. Zhen Wang, Mengxiang Fang, Yili Pan, Shuiping Yan, Zhongyang Luo. (2013). Amine-based absorbents selection for CO<sub>2</sub> membrane vacuum regeneration technology by combined absorption-desorption analysis. *Chemical Engineering Science*, 93, 238-249.
7. A. Gul, U. Tezcan Un. (2023). Carbon Dioxide Absorption Using Different Solvents (MEA, NaOH, KOH, MG(OH)<sub>2</sub>) in Bubble Column Reactor. *Bitlis Eren Universitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12 (2), 418-427.
8. Majeed Jasim, Dag Eimer, Gary Rochelle (2007).. Carbon Dioxide Absorption and Desorption in Aqueous Monoethanolamine Solutions in a Rotating Packed Bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 2823-2833.
9. Y. Liu, F. Zhang, D. Gu, G. Qi, W. Jiao, X. Chen (2022). Gas-Phase Mass Transfer Characteristics in a Counter Airflow Shear Rotating Packed Bed. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (6).
10. Jeffery Kuntz, Adisorn Aroonwilas (2009).. Mass-transfer efficiency of a spray column for CO<sub>2</sub> capture by MEA. *Energy Procedia*, 1, 205-209.

## EFFICIENCY OF CARBON DIOXIDE CAPTURE IN A ROTATING PACKED BED WITH DIFFERENT ABSORBENTS

*O. Zabolotnyi, A. Solomakha*

**Abstract.** *One of the effective approaches to reducing CO<sub>2</sub> emissions is the use of liquid absorbents in various types of contact devices, particularly in centrifugal rotating packed bed (RPB) absorbers. This study presents a comparative analysis of chemical liquid absorbents (NaOH, MEA, piperazine) based on mass transfer efficiency, thermal and oxidative stability, regeneration energy demand, and economic feasibility. It was found that centrifugal contactors demonstrate a significantly higher volumetric mass transfer coefficient compared to conventional packed absorption columns, especially when using MEA. The influence of absorbent concentration and hydrodynamic parameters on mass transfer intensity was analyzed. The results show that piperazine, despite its higher cost, provides the best operational performance. The research offers a foundation for selecting absorbents considering both technical and economic parameters as well as mass transfer efficiency, aimed at compact and energy-efficient CO<sub>2</sub> capture systems.*

**Key words:** *liquid absorbents, rotating packed bed, CO<sub>2</sub> capture, mass transfer*