

ПРОБЛЕМА ВИКИДІВ КАРБОН (IV) ОКСИДУ ТА МОЖЛИВІ ШЛЯХИ ЇЇ ВИРІШЕННЯ

Є. О. МИХАЙЛОВА^{1*}, В. О. ПАНАСЕНКО², Н. Б. МАРКОВА³

^{1*} кафедра природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, м. Харків, УКРАЇНА

² Державна установа «Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії», м. Харків, УКРАЇНА

³ кафедра фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА

* e-mail: mykhailova.e@ukr.net

АНОТАЦІЯ Розглянуто екологічну проблему антропогенних викидів карбон (IV) оксиду, який відноситься до парникових газів прямої дії та безпосередньо впливає на зміну клімату планети. Головними причинами підвищення концентрації антропогенного CO₂ в атмосфері є енергетичні установки, що працюють на викопному паливі, промислові виробництва та вирубка лісів. Одним із секторів економіки, що викидає в атмосферу парникові гази, є хімічна галузь, зокрема виробництво кальцинованої соди. За статистичними даними на 1 тону продукту утворюється приблизно 200-300 кг карбон (IV) оксиду. З урахуванням об'ємів виробництва кальцинованої соди та законодавства содові заводи зобов'язані платити екологічний податок за викиди CO₂. Таким чином, економічні механізми регулювання викидів антропогенних парникових газів стимулюють дослідження цієї проблеми та розроблення ефективних методів її вирішення, зокрема і у виробництві кальцинованої соди. Метою роботи є комплексний аналіз проблеми викидів карбон (IV) оксиду у виробництві кальцинованої соди та визначення перспективних методів її вирішення. Виробництво кальцинованої соди, яке здійснюють за методом Сольве, викидає в атмосферне повітря до 178 млн. т забруднюючих речовин на рік. Основними джерелами викидів є стадія випалу карбонатної сировини, стадія приготування амонізованого розсолу та теплоагрегати ТЕЦ. Загальна концентрація карбон (IV) оксиду в газових викидах становить від 2 до 35 об. %. Для знешкодження CO₂ в промисловості використовують абсорбційні, адсорбційні та каталітичні способи. Наведено загальну характеристику кожного методу та зазначено їх головні переваги та недоліки. Таким чином, вибір оптимального способу очищення у виробництві кальцинованої соди буде здійснюватися залежно від необхідного ступеня очищення, обсягу та складу газу, що викидається, властивостей абсорбентів, адсорбентів та каталізаторів, можливих шляхів утилізації вилученого CO₂, місця розташування содового підприємства. Однак, визначальним фактором залишається техніко-економічні показники для використання того чи іншого способу.

Ключові слова: карбон (IV) оксид; парникові гази; кальцинована сода; абсорбція; адсорбція; каталітичні методи.

CARBON (IV) OXIDE EMISSIONS PROBLEM AND THE POSSIBLE WAYS TO ITS SOLVING

Є. МЫХАЙЛОВА^{1*}, В. ПАНАСЕНКО², Н. МАРКОВА³

¹ Department of Environmental Technologies, Ecology and Safety of Vital Activity, Simon Kuznets Kharkov National University of Economics, Kharkiv, UKRAINE

² State institution "State Research and Design Institute of Basic Chemistry", Kharkiv, UKRAINE

³ Department of Physical Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT The environmental problem of anthropogenic carbon (IV) oxide emissions, which is a greenhouse gas of direct action and directly influences the climate change of the planet, is considered. The main reasons of increasing the concentration of anthropogenic CO₂ in the atmosphere are power plants running on fossil fuels, industrial production and deforestation. One of the sectors of the economy that emits greenhouse gases is the chemical industry, in particular soda ash manufacture. According to statistics, about 200-300 kg of carbon (IV) oxide is formed per 1 ton of product. Taking into account the volumes of soda ash manufacture and the legislation soda plants are obliged to pay an environmental tax for CO₂ emissions. Thus, the economic mechanisms of regulating anthropogenic greenhouse gas emissions stimulate the study of this problem and the development of effective methods of its solution, in particular in soda ash manufacture. The purpose of this work is a comprehensive analysis of the problem of carbon (IV) oxide emissions in soda ash manufacture and identification of promising methods for its solution. The soda ash manufacture, which is carried out by the Solve method, emits into the air up to 178 million tons of pollutants a year. The main sources of emissions are the stage of carbonate raw material firing, the stage of preparation of the ammoniated brine and the heat generator of CHP. The total concentration of carbon (IV) oxide in the gas emissions is from 2 to 35 vol. %. Absorption, adsorption and catalytic methods are used in the industry for the neutralization of CO₂. The general characteristics of each method are presented and their main advantages and disadvantages are indicated. Thus, the choice of the optimum method of gas cleaning in soda ash manufacture will be made depending on the degree of cleaning required, volume and composition of the gas emitted, properties of adsorbents, absorbers and catalysts, possible ways of utilization of CO₂ extracted, location of the soda plant. However, the determining factor remains the technical and economic indicators for the use of one method or another.

Keywords: carbon (IV) oxide; greenhouse gases; soda ash; absorption; adsorption; catalytic methods.

Вступ

Екологічна проблема, пов'язана з глобальною зміною клімату, визначається однією з головних у світовому суспільстві. Адже вона впливає на багато аспектів існування довкілля та суспільства, зокрема людське здоров'я, аномально екстремальні погодні явища, місцеву та глобальну економіку. З точки зору більшості кліматологів існують переконливі, всеосяжні і послідовні об'єктивні докази того, що саме людина повинна у зміні клімату таким чином, що це загрожує нашому суспільству і екосистемам, від яких ми залежимо. Висновки про це полягають в наступному [1]:

- планета нагрівається через зростання концентрацій так званих парникових газів (H_2O , CO_2 , CH_4 , O_3 , N_2O), що уловлюють тепло в атмосфері Землі;

- велика частина збільшення концентрації цих газів за останнє сторіччя зумовлена діяльністю людини, особливо спалюванням викопного палива і вирубкою лісів;

- природні причини завжди грають роль у зміні клімату Землі, але на даний час переважають антропогенні чинники;

- потепління планети призведе до швидких змін багатьох інших кліматичних моделей, включаючи збільшення швидкості підйому рівня моря та зміни в гідрологічному циклі; зростаючі концентрації карбон (IV) оксиду роблять океани більш кислими;

- поєднання цих складних змін клімату загрожує прибережним містам, продовольчим і водним ресурсам, морським і прісноводним екосистемам, лісам, високогірним районам тощо.

Існують і діаметрально протилежні погляди на цю проблему. Деякі дослідники стверджують, що незважаючи на збільшення антропогенних викидів CO_2 за останні п'ятдесят років більш ніж в два рази, його вміст в атмосфері не змінився, що пояснюється саморегулюванням процесу кругообігу цього газу в природі. Отже, посилення парникового ефекту в земній атмосфері не залежить від техногенних викидів карбон (IV) оксиду, і обмеження викидів CO_2 позбавлені наукового обґрунтування [2].

Все ж таки більша частина наукової спільноти вважає, що саме спалювання викопного палива й деякі інші промислові процеси призводять до викидів в атмосферу парникових газів, які спричиняють антропогенне глобальне потепління. За оцінками Міжнародного енергетичного агентства (англ. International Energy Agency, IEA) [3] майже дві третини рекордного з 2013 року зростання викидів припало на електроенергетику. Глобальні викиди карбон (IV) оксиду, пов'язані з енергетикою, зросли на 1,7 мас. % в 2018 році, досягнувши історичного максимуму, який склав 33,1 Гт CO_2 . Збільшення викидів обумовлено більш високим споживанням енергії в результаті сильної глобальної економіки, а також погодних умов в деяких частинах світу, що

призвело до збільшення попиту на енергію для опалення та охолодження.

В умовах глобалізації кожна окрема країна не може планувати свій економічний розвиток, зокрема промислового сектора, без урахування розвитку світової економіки, що узгоджуються між країнами на рівні ООН. Ратифікувавши у 2016 році Паризьку угоду, Україна взяла на себе зобов'язання із забезпечення сталого розвитку економіки з одночасним скороченням викидів парникових газів. Відповідно Угоди до 2030 року країна має забезпечити скорочення викидів парникових газів на 40 %, а до 2050 року – на 60 % від рівня 1990 року [4].

Задля досягнення цілей Паризької угоди Україною використовується ряд інструментів щодо регулювання викидів парникових газів та недопущення негативних змін клімату, а саме:

- розроблення та надала до Секретаріату Рамкової Конвенції ООН зі зміни клімату Стратегії низьковуглецевого розвитку України до 2050 року [5], яка передбачає скорочення викидів парникових газів, відмову від викопного палива і старт інвестування у відновлювальні джерела енергії;

- використання ставки екологічного податку на викиди карбон (IV) оксиду, який передбачений Податковим кодексом України. З метою стимулювання підприємств до зменшення забруднення довкілля, а також наближення до ставок за викиди парникових газів у країнах ЄС [6] з 1 січня 2019 року ставка зросла з 0,41 грн/т до 10 грн/т [7]. Передбачається також поетапне підвищення ставки до рівня 30 грн за тону у 2023 році із щорічним її підвищенням на 5 грн за тону викидів CO_2 .

- введення єдиної для всіх об'єктів господарювання уніфікованої методики розрахунку об'ємів викидів парникових газів відповідно до законопроекту [8], що спрямовано на отримання достовірних даних про викиди парникових газів на рівні окремого підприємства та створення передумов для вибору ринкових та інших економічних інструментів регулювання викидів парникових газів.

Особливість впровадження зазначених екологічних механізмів в Україні полягає в тому, що дані про кількість викидів CO_2 відображаються у формі статистичної звітності 2-ТП повітря за рік (звітний період), копія якої подається до органу Державної фіскальної служби за місцезнаходженням стаціонарного джерела викидів. Якщо річний обсяг викидів карбон (IV) оксиду суб'єкта господарювання перевищує 500 т/рік, то згідно [7] він зобов'язаний зареєструватися платником податку, нарахувати та сплатити екологічний податок за податковий період, коли відбулося таке перевищення. Не є платниками податку суб'єкти, якими здійснюються викиди CO_2 в обсязі не більше 500 т/рік.

Серед багатьох секторів економіки хімічна та нафтохімічна промисловості належать до найбільших споживачів енергії. На їх частку припадає близько 10 % від загального споживання енергії та 7 % від

загальної кількості антропогенних викидів парникових газів у світі [9]. З огляду на те, що хімічний сектор є фундаментальною основою для синтезу багатьох основних проміжних і кінцевих продуктів з метою задоволення потреб людини, прогнозується подальший його розвиток, що, в свою чергу, призведе до збільшення викидів парникових газів. До таких небезпечних об'єктів хімічної галузі відносяться заводи з виробництва кальцинованої соди та содопродуктів.

Мета роботи

Комплексний аналіз проблеми викидів карбон (IV) оксиду у виробництві кальцинованої соди та визначення перспективних методів її вирішення.

Виклад основного матеріалу

Кальцинована сода (Na_2CO_3) – це кристалічний порошок білого кольору, добре розчинний у воді, водні розчини якого мають сильні лужні властивості. Натрій карбонат застосовують при виготовленні скла, миючих засобів, паперу, продуктів харчування і напоїв, використовують в металургії, нафтохімії, фармацевтиці. Основними виробниками Na_2CO_3 є Китай (найбільший в світі виробник і постачальник), Азіатсько-Тихоокеанський регіон, США, Європа, Близький Схід, Африка, Латинська Америка. Лише кілька країн світу добувають кальциновану соду з природних джерел (США, Китай, Туреччина), в більшості випадків виробництво натрію карбонату здійснюється синтетичним способом з хлориду натрію та вапняку за методом Сольве.

У 2018 році виробництво кальцинованої соди у світі склало 56,5 млн. т, показавши середньорічний темп зростання в 2 % протягом 2011–2018 років. Звіти експертів прогнозують, що до 2024 року обсяг ринку досягне 67,4 млн. т. Цьому сприятиме розвиток будівельної та автомобільної промисловостей, які стимулюють попит на кальциновану соду при виробництві листового скла, зростаючий попит на мило і миючі засоби в регіонах, що розвиваються через підвищення рівня життя і особистої гігієни, а також широке використання Na_2CO_3 в промисловості для очищення стічних вод завдяки введенню суворих екологічних нормативів урядами різних країн [10].

За результатами статистичних даних на 1 тону виробленої кальцинованої соди утворюється близько 200–300 кг карбон (IV) оксиду. Ураховуючи світове виробництво натрій карбонату викиди CO_2 становлять в середньому 0,014 Гт, що відповідає приблизно 6 мас. % викидів парникових газів у світовій хімічній галузі.

Станом на 2013 рік Україна займала 9 місце у світі за виробництвом кальцинованої соди, обсяг якої склав 720 тис. т [11]. Отже, кількість карбон (IV) оксиду, що викидається содовою галуззю країни становить в середньому 180 млн. т. Таким чином,

содові заводи мають зареєструватися і сплачувати значний екологічний податок за викиди CO_2 . А це, в свою чергу, призведе до підвищення ціни на продукт і зниженню конкурентоспроможності українського виробництва кальцинованої соди у світі. Таким чином, економічні механізми регулювання викидів антропогенних парникових газів, які впроваджені в Україні, стимулюють дослідження цієї проблеми та розроблення ефективних методів її вирішення, зокрема і у виробництві кальцинованої соди.

Аміачний метод одержання кальцинованої соди (спосіб Сольве), на долю якого припадає біля 70 % світового виробництва, має високий рівень організації технологічного процесу і порівняно високу економічну ефективність. У той же час, недоліками цього методу є низький ступінь використання сировини, висока енергоємність і наявність значної кількості відходів. Через недосконалість технології та обладнання кожного року содові заводи викидають в атмосферу приблизно 178 млн. м³ газоподібних забруднювачів та пилу, зокрема і CO_2 .

Карбон (IV) оксид – це кислотний оксид, який обмежено розчиняється у воді і добре взаємодіє з лугами, розчинами солей, що мають лужні властивості, органічними сполуками, що містять гідроксильні групи і при зниженій температурі і підвищеному тиску добре розчиняється в спиртах, в ацетоні та інших органічних розчинниках. Особливостями CO_2 є здатність сублимувати при температурі мінус 78 °С та скраплюватися при тиску до 5,65 МПа і температурі 20 °С.

Карбон (IV) оксид не відноситься до класу токсичних сполук, отже санітарно-гігієнічний норматив (ГДК) для нього відсутній. Але в умовах виробничих і житлових приміщень бажано, щоб вміст CO_2 був не більше 0,6–0,7 об. %, так як тривале перебування при високих концентраціях CO_2 викликає стомлюваність, головний біль і небажані зміни в організмі людини.

Основна характеристика газових викидів, які утворюються у виробництві кальцинованої соди і містять карбон (IV) оксид наведена в табл. 1 [12]:

Таблиця 1 – Характеристика газових викидів виробництва кальцинованої соди

Джерело викиду	Склад газу	Вміст CO_2 в газі, об. %
Стадія випалу карбонатної сировини	CO_2 , CO, NO_x та пил	≤ 35
Стадія приготування амонізованого розсолу	CO_2 , CO, NH_3	2–5
Теплоагрегати ТЕЦ	CO_2 , SO_2 , NO_x , CO та пил	7-15

Зазначимо, що при розробці національного кадастру парникових газів в Україні згідно рекомендацій Міжурядової групи експертів з питань змін клімату карбон (IV) оксид відносять до парникових газів прямої дії, а карбон (II) оксид і оксиди нітрогену – до парникових газів непрямой дії. Останні безпосередньо не є парниковими газами, але опосередковано впливають на парниковий ефект в результаті хімічних реакцій в атмосфері. Тому їх викиди також рекомендовано обмежувати відповідно Паризької угоди, підписаної Україною [13].

Серйозно проблемою зниження викидів карбон (IV) оксиду почали займатися з 1970-х років. Спочатку технології знешкодження були зосереджені на уловлюванні і зберіганні CO₂, який утворювався на вугільних електростанціях, шляхом його закачування глибоко під землю. Такий спосіб використовувався тільки нафтовими компаніями, щоб вводити газ з карбон (IV) оксидом у свердловини для збільшення повноти видобутку нафти. Зараз в Україні також проводяться дослідження щодо вдосконалення і впровадження цього методу [14].

Слід зазначити, що содові підприємства також почали займатися проблемою викидів CO₂ ще в 70–80 роках минулого століття. У більшості випадків, технології знешкодження карбон (IV) оксиду вимагають чималих капітальних і експлуатаційних грошових витрат, тому способи уловлювання, очищення й зберігання CO₂ постійно вдосконалюються.

Для знешкодження карбон (IV) оксиду у промислових викидах використовують абсорбційні, адсорбційні та каталітичні способи (табл. 2) [15]. Найбільш широке застосування знайшли абсорбційні способи очищення, які ґрунтуються або на хімічному зв'язуванні CO₂ – хемосорбції, або на його розчинності – фізичній абсорбції, а також їх комбінуванні. У сучасних технологіях очищення газових викидів від карбон (IV) оксиду перше місце посідає поглинання CO₂ аміноспиртами – хімічна абсорбція. Як хемосорбенти у виробництві застосовують водні розчини етанольної амінокислоти:

- МЕА – моноетаноламін (C₂H₅O)NH₂ – густа масляниста рідина з температурою кипіння 170 °С, змішується з водою в усіх співвідношеннях, слабка основа, токсична (ГДК = 30 мг м⁻³);

- ДЕА – діетаноламін (C₂H₅O)₂NH – густа масляниста рідина з температурою кипіння 280 °С, добре змішується з водою, сильна основа;

- ТЕА триетаноламін (C₂H₅O)₃N – безбарвна рідина з температурою кипіння 335 °С, змішується з водою в усіх співвідношеннях, слабка основа.

Присутність гідроксильних груп визначає лужні властивості етаноламінів, а отже їх здатність взаємодіяти з карбон (IV) оксидом. Найбільшу поглинальну здатність має МЕА, проте через більш високу летючість (тиск пари складає 0,2×10⁻⁹ МПа при температурі 38 °С) можливе забруднення газу, що

очищується, парами МЕА, тому на практиці використовують суміші етаноламінів і інших речовин.

Етаноламіни добре розчинні у воді (максимальна концентрація становить 50 мас. %), однак викликають корозію металів, тому для обмеження цього явища при очищенні застосовують розчини з вмістом етаноламінів 10–20 мас. %. Сучасні установки працюють під тиском до 2,76 МПа при температурі 35–47 °С.

Таблиця 2 – Промислові способи очищення технологічних газів від карбон (IV) оксиду

Спосіб	Продукт після очищення	Вміст CO ₂ в газі для очищення, об. %
Абсорбційні методи		
Поглинання розчинами аміноспиртів	CO ₂	≤ 30
Поглинання карбонатними розчинами (Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃)	CO ₂	≤ 30
Промивання органічними розчинниками (CH ₃ OH, ацетон)	CO ₂	≤ 30
Промивання водою	CO ₂	будь-який
Поглинання розчинами лугів (NH ₃ , KOH, NaOH)	Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , NH ₄ HCO ₃	≤ 0,3
Адсорбційні методи		
Поглинання фізичними сорбентами	CO ₂	≤ 40
Поглинання хімічними сорбентами	CO ₂	≤ 20
Каталітичні методи		
Відновлення воднем (метанування)	CH ₄ , H ₂ O	≤ 0,6

Відпрацьовані розчини аміноспиртів піддають регенерації при підвищенні температури до кипіння розчину. Найбільший ефект досягається при тиску 0,138–0,246 МПа, коли теплота десорбції газів вища за теплоту випаровування розчинника. При цьому відбувається більш повна регенерація розчину при менших витратах теплоти.

Процес знешкодження карбон (IV) оксиду за допомогою розчинів аміноспиртів характеризується підвищеною селективністю і високим ступенем очищення. Однак гранично допустима поглинальна

здатність адсорбенту обмежена допустимою корозією обладнання і гранично допустимою теплотою хемосорбції. До недоліків процесу також можна віднести великі енергетичні витрати (приблизно 70 %) на регенерацію адсорбенту та отримання тепла [16].

Авторами роботи [17] доведено, що зменшити енергетичні та капітальні витрати на регенерацію можливо шляхом використання електрохімічного циклу видалення, що полегшить десорбцію CO_2 та регенерацію аміну.

За аналогією з етаноламіновим очищенням здійснюється поглинання карбон (IV) оксиду карбонатними розчинами, зазвичай натрію або калію. У промисловості існують різні модифікації цього процесу, основними відмінностями яких є різні активатори, температура і концентрація розчинів. Найбільше застосування одержав метод очищення гарячими розчинами поташу під тиском 2,56–2,95 МПа з масовою концентрацією K_2CO_3 20–30 %. Як активатор додають приблизно 2 % ДЕА, як інгібітор від корозії – 0,5 мас. % V_2O_5 . Температуру в процесі абсорбції підвищують від 87 до 107 °С, температуру регенерації підтримують не нижче 117 °С [15].

Після очищення газу розчинами етаноламінів і поташу газ у своєму складі містить 0,03–0,05 об. % CO_2 , що вимагає подальшого тонкого очищення. Крім того, в цьому випадку не вилучається CO , вміст якого в технологічному газі може становити 0,3–0,4 об. %.

Треба зазначити, що перед проведенням процесу хімічної абсорбції карбон (IV) оксиду з викидних газів необхідно вилучити SO_2 та NO_x , які теж в ньому присутні. Для цього використовують певні способи очищення [18, 19].

Досить широкий розвиток отримав процес очищення технологічних газів від карбон (IV) оксиду способом фізичної абсорбції при низьких температурах. Спосіб ґрунтуються на високій розчинності CO_2 в органічних полярних розчинниках при низьких температурах і підвищених тисках і легко видаляються з них при зниженні тиску. Найбільше практичне застосування знайшли процеси очищення, де як розчинник використовується метанол (процес «Ректізол») і ацетон. Видалення CO_2 здійснюють під тиском 0,5–1,5 МПа при температурі від мінус 40 до мінус 80 °С [16].

Основними перевагами низькотемпературної абсорбції є:

- низькі питомі витрати розчинника через його високу поглинальну здатність при підвищеному тиску і низьких температурах;
- значне зниження питомої витрати енергії, так як насичений розчинник охолоджується внаслідок зниження тиску на ступені регенерації;
- низька корозія обладнання;
- доступність і низька вартість застосовуваних розчинників.

У той же час такі схеми мають і недоліки, головними з яких є ретельний монтаж, висока

культура обслуговування, теплоізоляція обладнання високої якості.

Промивання газу, що містить CO_2 , водою на практиці використовується як попереднє очищення. Процес проводять в інтервалі температур 5–15 °С при підвищеному тиску 1,0–3,0 МПа. Витрата води на зрошення становить 0,1 м³ на 1 м³ газу, що очищається. У разі використання підвищеного тиску регенерацію CO_2 доцільно проводити шляхом зниження тиску розчину після поглинання в спеціальних апаратах – регенераторах. Перевагою цього способу є простота та відносна невелика вартість. Головними недоліками є невисока ступінь очищення – приблизно 70–80%, що обумовлено максимальною поглинальною здатністю води (8 кг CO_2 на 100 кг води), та низькою селективністю.

Поглинання карбон (IV) оксиду в газових викидів за допомогою водних розчинів лугів раціонально як варіант кінцевого очищення незначних обсягів газу з невисоким вмістом CO_2 . У інших випадках вибір методу визначатиме техніко-економічна доцільність процесу. Автори роботи [20] пропонують використовувати як поглинач розчин NaOH , що надасть можливість отримати товарний продукт – кальциновану соду, продаж якої компенсує вартість процесу очищення. У дослідженнях [21] доведено ефективність знешкодження карбон (IV) оксиду з використанням водного розчину аміаку. Такий інтегрований підхід дозволить не тільки видалити CO_2 з газових викидів, але й таким чином знизити вміст NH_3 в розчині, що мінімізує споживання енергії для вилучення аміаку в певній технології.

У даний час найбільш перспективним способом очищення технологічних газів від карбон (IV) оксиду вважається фізична та хімічна абсорбція. Основна відмінність цих двох видів обумовлена енергетичною характеристикою зв'язків. Фізична абсорбція викликана силами Ван-дер-Ваальса, тому теплота фізичної абсорбції має невелике значення і складає 10–30 кДж/моль. Для цього процесу можлива регенерація адсорбенту. Крім того процес протікає при низьких температурах (приблизно 20 °С). Фізична абсорбція може протікати на активному вугіллі, силікогелі, алюмогелі, проте мала абсорбційна ємність обмежує їх використання. Тому, в основному, в промисловості для очищення від CO_2 застосовують синтетичні цеоліти, що володіють селективністю і високою сорбційною ємністю. Стадія десорбції проводиться шляхом нагрівання адсорбенту, продувкою інертним газом і вимагає значних енерговитрат.

Також проводяться дослідження щодо розроблення більш ефективних поглинаючих карбоновмістних матеріалів (Starbons), виготовлених з органічних відходів, які мають до 65 % більшу абсорбційну здатність, а також демонструють втричі більш високу селективність для абсорбції CO_2 порівняно з активованим вугіллям [22].

Хімічна адсорбція заснована на хімічному зв'язку між адсорбатом і адсорбентом, в результаті чого утворюються поверхневі сполуки. Процес носить активаційний характер, адже теплота реакції складає близько 100–400 кДж/моль. Як хімічні адсорбенти застосовують оксиди заліза і цинку, але їх використання обмежене через низьку технологічність, неможливість регенерації та необхідність утилізації відпрацьованого сорбенту. Високотемпературними адсорбентами, що працюють в циклах сорбція-десорбція, для селективного поглинання карбон (IV) оксиду можуть бути використані: прожарені доломіт, гідроталькити, силікати і цирконати лужних металів, оксид кальцію, модифікований катіонами лужних металів. Такі поглиначі здатні видаляти CO₂ з технологічних газів при температурі 400–900 °С [16].

Крім зазначених способів очищення газів від карбон (IV) оксиду застосовуються також каталітичні методи, які базуються на гетерогенному каталізі шляхом перетворення домішок в нешкідливі сполуки або ті, що легко видаляються з газу. Даний метод застосовується, коли в газі присутні домішки, які недостатньо повно видаляються за допомогою рідинних поглиначів або адсорбентів, тобто як тонка очистка.

Процес каталітичного очищення відбувається шляхом відновлення CO₂ за допомогою водню на поверхні каталізатора з одержанням CH₄ і H₂O. Як каталізатор використовують системи, що складаються з активної фази (оксидів кобальту, нікелю, молібдену) і носія – алюмінію оксиду. Найбільш ефективними в цьому випадку є нікель-алюмінієві каталізатори (30–50 мас. % NiO), які під час процесу відновлення мають високу активну поверхню, термостійкість і міцність. Технологічні параметри становлять: температура – 250–400 °С, тиск – до 29,6 МПа, об'ємна швидкість газу 6000–20000 год⁻¹ [15].

Основною перевагою каталітичного способу є високий ступінь очищення (до 98 %). Основні недоліки – певні вимоги до якості каталізатора, жорсткі вимоги до складу газу, який очищується, щодо вмісту сполук сірки, які є каталітичною отрутою, утворення нових речовин, що треба видаляти з газу.

Висновки

У даний час серед способів знешкодження карбон (IV) оксиду в промислових газових викидах значна частка припадає на очищення за допомогою розчинів етаноламінів – 62 %, частка інших технологій становить приблизно 15 %, решта – викиди неочищеного газу. З точки зору виробництва кальцинованої соди вибір найбільш ефективного способу очищення буде здійснюватися залежно від необхідного ступеня очищення, обсягу газу, що викидається, місця розташування содового підприємства. Як параметри, що впливатимуть на вибір оптимального способу також можна виділити:

- наявність водяної пари та інших домішок (SO₂, NO_x, CO, пил) в складі газу, що очищається;
- летючість абсорбенту;
- міцність адсорбенту;
- активність каталізатору;
- селективність та можливість регенерації;
- вартість і термін служби.

Після очищення технологічних газів від карбон (IV) оксиду постає головне питання щодо утилізації CO₂ або продуктів, що утворились під час цього процесу. Зараз у світі основним напрямом утилізації вилученого з газів карбон (IV) оксиду є його використання в комерційних цілях:

- для видобутку нафти вторинним способом;
- у харчовій промисловості для виробництва продуктів харчування і напоїв після очищення CO₂ до рівня харчової чистоти;
- як сировина для виробництва полімерів, метанолу, харчової соди.

Продукти процесу очищення можуть застосовуватися як паливо (CH₄), мінеральні добрива (NH₄HCO₃) та мінеральні солі (NaHCO₃).

Альтернативою може бути підземне зберігання зрідженого CO₂ (секвестрування), як метод зниження кількості карбон (IV) оксиду.

Однак визначальним фактором залишається техніко-економічні показники для використання того чи іншого способу.

Список літератури

1. Gleick P. H., Adams R. M., Amasino R. M. et al. Climate Change and the Integrity of Science. *Science*. 2010. Vol. 328, Issue 5979. P. 689–690. doi: 10.1126/science.328.5979.689.
2. Геращенко И. О. О влиянии промышленных выбросов углекислого газа на климатические изменения. *Газохимия*. 2010. № 6(16). С. 55–57.
3. Global Energy & CO₂ Status Report 2019. *IEA*. URL: <https://www.iea.org/reports/global-energy-and-co2-status-report-2019/emissions#abstract>.
4. Буренко Т. Енергоефективність у промисловості: додатковий тягар чи інструмент модернізації та зменшення викидів парникових газів? *ECOBUSINESS. Екологія підприємства*. 2019. № 1(78). С. 14–17. URL: http://ecolog-ua.com/sites/default/files/banners/2019/1_2019_full/present_nomer.pdf.
5. Стратегія низьковуглецевого розвитку України до 2050 року. Київ, 2018. URL: https://menr.gov.ua/files/docs/Projekt/LEDS_ua_last.pdf.
6. Andersen M. S. Europe's experience with carbon-energy taxation. *S.A.P.I.E.N.S S* [Online]. 2010. Vol. 3, Issue 2. URL : <http://journals.openedition.org/sapiens/1072>.
7. Про внесення змін до Податкового кодексу України та деяких інших законодавчих актів України щодо покращення адміністрування та перегляду ставок окремих податків і зборів: Закон України від 23 листопада 2018 р. № 2628-VIII / Верховна Рада України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2628-19>.
8. Проект Закону про засади моніторингу, звітності та верифікації викидів парникових газів / Верховна Рада України. URL:

http://w1.c1.rada.gov.ua/pls/zweb2/webproc4_1?pf3511=64881.

9. Griffin P. W., Hammond G. P., Norman J. B. Industrial energy use and carbon emissions reduction in the chemicals sector: A UK perspective. *Applied Energy*. 2018. Vol. 227. P. 587–602. doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.010.
10. Soda Ash Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2019-2024. URL: https://www.researchandmarkets.com/reports/4828744/soda-ash-market-global-industry-trends-share?utm_source=CI&utm_medium=PressRelease&utm_ode=gl2xm7&utm_campaign=1289066+-+Global+Soda+Ash+Markets%2c+2011-2018+%26+2019-2024&utm_exec=chdo54prd.
11. Soda Ash Production by Country (Thousand metric tons). *IndexMundi*. URL : <https://www.indexmundi.com/minerals/?product=soda-ash&graph=production>.
12. Михайлова Є. О. Проблема газових викидів виробництва кальцинованої соди *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я. Тези доповідей XXVI міжнародної науково-практичної конференції (16–18 травня 2018 р., Харків)*. Харків: НТУ «ХПІ», 2018. С. 271.
13. Михайлова Є. О. Сучасні кроки України у вирішенні проблеми глобальної зміни клімату. *Проблеми техногенно-екологічної безпеки: освіта, наука, практика. Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції (24 листопада 2016 р., Харків)*. Харків: ФОП Бровін О.В., 2016. С. 183–184.
14. Кондрат Р. М., Серединський Д. Ю., Кондрат О. Р. Дослідження застосування вуглекислого газу для вилучення залишкової нафти з обводнених нафтових покладів. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2010. № 2(35). С. 26–30.
15. Товажнянский Л. Л., Лобойко О. Я., Гринь Г. І. та ін. *Технологія зв'язаного азоту*. Харків: НТУ «ХПІ», 2007. 536 с.
16. Мухаметгалиев И. М., Черкасова Е. И., Муллахметова Л. И., Ласковенкова Е. А. Очистка газов от кислых компонентов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2017. Т 20, № 3. С. 54–60.
17. Stern M. C., Simeon F., Herzog H., Hatton T. A. Post-combustion carbon dioxide capture using electrochemically mediated amine regeneration. *Energy & Environmental Science*. 2013. Issue 8. P. 2505–2517. doi.org/10.1039/C3EE41165F.
18. Михайлова Є. О. Аналіз методів знешкодження сульфурі (IV) оксиду в газових викидах виробництва кальцинованої соди. *Екологічні проблеми навколишнього середовища та раціонального природокористування в контексті сталого розвитку. Збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції (25–26 жовтня 2018 р., Херсон)*. Херсон: Олді-плюс, 2018. С. 172–176.
19. Михайлова Є. О. Можливі способи очищення газових викидів від оксидів нітрогену в умовах виробництва кальцинованої соди. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення. Збірник наукових статей XV Міжнародної науково-практичної конференції (9–13 вересня 2019 р., Харків)*. Харків: ПП «Стиль-Іздат», 2019. С. 227–231.
20. Yusuf A., Giwa A., Mohammed E. O., Mohammed O., Hajaj A. Al, Abu-Zahra M. R. M. CO₂ utilization from power plant: A comparative techno-economic assessment of soda ash production and scrubbing by monoethanolamine.

Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 237. P. 117760. doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117760.

21. Jongpitisub A., Siemanond K., Henni A. Simulation of Carbon-Dioxide-Capture Process using Aqueous Ammonia. *Computer Aided Chemical Engineering*. 2015. Vol. 37. P. 1301–1306. doi.org/10.1016/B978-0-444-63577-8.50062-0.
22. Dura G., Budarin V. L., Castro-Osma J. A., Shuttleworth P. S., Quek S. C. Z., Clark J. H., North M. Importance of Micropore-Mesopore Interfaces in Carbon Dioxide Capture by Carbon-Based Materials. *Angewandte Chemie*. 2016. Vol. 55, Issue 32. P. 9173–9177. doi.org/10.1002/anie.201602226.

References (transliterated)

1. Gleick P. H., Adams R. M., Amasino R. M. et al. Climate Change and the Integrity of Science. *Science*, 2010, Vol. 328, Issue 5979, pp. 689–690, doi:10.1126/science.328.5979.689.
2. Gerashchenko I. O., Lapidus A. L. O vliyanii promyshlennykh vybrosov uglekislogo gaza na klimaticheskiye izmeneniya [On the effect of industrial carbon dioxide emissions on climate change]. *Gas chemistry*, 2010, 6(16), pp. 55–57.
3. Global Energy & CO₂ Status Report 2019. IEA. Available at: <https://www.iea.org/reports/global-energy-and-co2-status-report-2019/emissions#abstract>.
4. Burenko T. Enerhoefektyvnist' u promyslovosti: dodatkovy tyahar chy instrument modernizatsiyi ta zmeshennya vykydiv parnykovykh haziv? [Energy efficiency in industry: an additional burden or tool for modernization and reduction of greenhouse gas emissions?]. *ECOBUSINESS. Enterprise ecology*, 2019, no. 1(78), pp. 14–17. Available at: http://ecolog-ua.com/sites/default/files/banners/2019/1_2019_full_present_nomer.pdf.
5. Stratehiya nyz'kovuhletsevoho rozvytku Ukrayiny do 2050 roku [Ukraine's Low Carbon Development Strategy until 2050]. Kiev, 2018. Available at: https://menr.gov.ua/files/docs/Proekt / LEDS_ua_last.pdf.
6. Andersen M. S. Europe's experience with carbon-energy taxation. *S.A.P.I.E.N.S S* [Online], 2010, Vol. 3, Issue 2. Available at: <http://journals.openedition.org/sapiens/1072>.
7. Pro vnesennya zmin do Podatkovoho kodeksu Ukrayiny ta deyakykh inshykh zakonodavchykh aktiv Ukrayiny shchodo pokrashchennya administruvannya ta perehlyadu stavok okremykh podatkov i zboriv: Zakon Ukrayiny vid 23 lystopada 2018 r. № 2628-VIII [On amendments to the Tax Code of Ukraine and some other legislative acts of Ukraine on improving the administration and revision of rates of individual taxes and fees: Law of Ukraine of November 23, 2018 No. 2628-VIII]. Verkhovna Rada Ukrayiny [Verkhovna Rada of Ukraine]. Available at: URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2628-19>.
8. Proekt Zakonu pro zasady monitorynhu, zvitnosti ta verifykatsiyi vykydiv parnykovykh haziv [Draft Law on Principles of Monitoring, Reporting and Verification of Greenhouse Gas Emissions]. Verkhovna Rada Ukrayiny [Verkhovna Rada of Ukraine]. Available at: http://w1.c1.rada.gov.ua/pls/zweb2/webproc4_1?pf3511=64881.
9. Griffin P. W., Hammond G. P., Norman J. B. Industrial energy use and carbon emissions reduction in the chemicals sector: A UK perspective. *Applied Energy*, 2018, Vol. 227, pp. 587–602, doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.010.

10. Soda Ash Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2019-2024. Available at: https://www.researchandmarkets.com/reports/4828744/soda-ash-market-global-industry-trends-share?utm_source=CI&utm_medium=PressRelease&utm_code=gl2xm7&utm_campaign=1289066+-+Global+Soda+Ash+Markets%2c+2011-2018+%26+2019-2024&utm_exec=chdo54prd.
11. Soda Ash Production by Country (Thousand metric tons). *IndexMundi*. Available at: <https://www.indexmundi.com/minerals/?product=soda-ash&graph=production>.
12. Mykhailova E. O. [The problem of gas emissions of soda ash manufacture]. *Informatsiyni tekhnolohiyi: nauka, tekhnika, tekhnolohiya, osvita, zdorov'ya. Tezy dopovidey XXVI mizhnarodnoyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi (16-18 travnya 2018 r., Kharkiv)* [Information technologies: science, technology, education, health. Abstracts of the XXVI International Scientific Conference (16–18 May 2018, Kharkov)]. Kharkov, NTU "KHPI" Publ., 2018, p. 271.
13. Mykhailova E. O. [Modern steps of Ukraine in solving the problem of global climate change]. *Problemy tekhnohennolohichnoyi bezpeky: osvita, nauka, praktyka. Zbirnyk materialiv Vseukrayins'koyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi (24 lystopada 2016 r., Kharkiv)* [Problems of technogenic and ecological safety: education, science, practice. Collection of materials of the All-Ukrainian scientific-practical conference (24 November 2016, Kharkov)]. Kharkov: FOP Brovin O.V. Publ., 2016, pp. 183–184.
14. Kondrat R. M., Seredyns'kyu D. Yu., Kondrat O. R. Doslidzhennya zastosuvannya vuhlekysloho hazu dlya vyluchennya zalyshkovoyi nafty z obvodnenykh naftovykh pokladiv [Investigation of the use of carbon dioxide for the extraction of residual oil from flooded oil deposits]. *Exploration and development of oil and gas fields*, 2010, no. 2(35), pp. 26–30.
15. Tovazhnyansky L. L., Loboiko O. Ya., Grin G. I. et al *Tekhnolohiya zv'yazanoho azotu* [The technology of bound nitrogen]. Kharkov: NTU "KHPI" Publ., 2007. 536 p.
16. Mukhametgaliev I. M., Cherkasova E. I., Mullakhmetova L. I., Laskovenokova E. A. Ochistka gazov ot kislykh komponentov [Purification of gases from acidic components]. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2017, Vol. 20, no. 3, pp. 54–60.
17. Stern M. C., Simeon F., Herzog H., Hatton T. A. Post-combustion carbon dioxide capture using electrochemically mediated amine regeneration. *Energy & Environmental Science*, 2013, Issue 8, pp. 2505–2517, doi.org/10.1039/C3EE41165F.
18. Mykhailova E. O. [The analysis of methods of sulfur (IV) oxide neutralization in gas emissions of soda ash production manufacture]. *Ekolohichni problemy navkolyshn'oho seredovyshcha ta ratsional'noho pryrodokorystuvannya v konteksti staloho rozvytku. Zbirnyk tez dopovidey Mizhnarodnoyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi (25–26 zhovtnya 2018 r., Kherson)* [Ecological problems of the environment and rational use of nature in the context of sustainable development. Collection of abstracts of the International scientific-practical conference (25–26 October 2018, Kherson)]. Kherson: Oldi-plyus Publ., 2018, pp. 172–176.
19. Mykhailova E. O. [Possible ways of purification of gas emissions from nitrogens oxides in the conditions of soda ash production manufacture]. *Ekolohichna bezpeka: problemy i shlyakhy vyrishennya. Zbirnyk naukovykh statey XV Mizhnarodnoyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi (9–13 veresnya 2019 r., Kharkiv)* [Ecological safety: problems and solutions. Collection of scientific articles of the XV International scientific-practical conference (9–13 September 2019, Kharkov)]. Kharkov: PP "Styl'-Izdat" Publ., 2019, pp. 227–231.
20. Yusuf A., Giwa A., Mohammed E. O., Mohammed O., Hajaj A. Al, Abu-Zahra M. R. M. CO₂ utilization from power plant: A comparative techno-economic assessment of soda ash production and scrubbing by monoethanolamine. *Journal of Cleaner Production*, 2019, Vol. 237, p. 117760, doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117760.
21. Jongpitisub A., Siemanond K., Henni A. Simulation of Carbon-Dioxide-Capture Process using Aqueous Ammonia. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2015, Vol. 37, pp. 1301–1306, doi.org/10.1016/B978-0-444-63577-8.50062-0.
22. Dura G., Budarin V. L., Castro-Osma J. A., Shuttleworth P. S., Quek S. C. Z., Clark J. H., North M. Importance of Micropore-Mesopore Interfaces in Carbon Dioxide Capture by Carbon-Based Materials. *Angewandte Chemie*, 2016, Vol. 55, Issue 32, pp. 9173–9177. doi.org/10.1002/anie.201602226.

Сведения об авторах (About authors)

Михайлова Євгенія Олександрівна – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, доцент кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0182-0823>; e-mail: mykhailova.e@ukr.net.

Evgeniia Mykhailova – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, Simon Kuznets Kharkov National University of Economics, Associate Professor of Department of Environmental Technologies, Ecology and Safety of Vital Activity; Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0182-0823>; e-mail: mykhailova.e@ukr.net.

Панасенко Володимир Олексійович – доктор технічних наук, професор, Державна установа «Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії», начальник науково-технічного відділу; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0441-9063>; e-mail: vpanasenko49@gmail.com.

Volodimir Panasenko – Doctor of Technical Sciences (D. Sc.), Professor, State institution "State Research and Design Institute of Basic Chemistry", Head of Scientific and Technical Department; Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0441-9063>; e-mail: vpanasenko49@gmail.com.

Маркова Наталія Борисівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри фізичної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9676-1968>; e-mail: nmarkova58@ukr.net.

Natalya Markova – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Senior Researcher of Department of Physical Chemistry; Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9676-1968>; e-mail: nmarkova58@ukr.net.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Михайлова Є. О., Панасенко В. О., Маркова Н. Б. Проблема викидів карбон (IV) оксиду та можливі шляхи її вирішення. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 1 (3). С. 80–88. doi:10.20998/2413-4295.2020.03.11.

Please cite this article as:

Mykhailova E., Panasenko V., Markova N. Carbon (IV) oxide emissions problem and the possible ways to its solving. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 1 (3), pp. 80–88, doi:10.20998/2413-4295.2020.03.11.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Михайлова Е. А., Панасенко В. А., Маркова Н. Б. Проблема выбросов углерода (IV) оксида и возможные пути ее решения. *Вестник НТУ «ХПИ», Серія: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 1 (3). С. 80–88. doi:10.20998/2413-4295.2020.03.11.

АННОТАЦИЯ Рассмотрена экологическая проблема антропогенных выбросов углерод (IV) оксида, который относится к парниковым газам прямого действия и непосредственное влияет на изменение климата планеты. Главными причинами повышения концентрации антропогенного CO₂ в атмосфере являются энергетические установки, работающие на ископаемом топливе, промышленные производства и вырубка лесов. Одним из секторов экономики, выбрасывающих в атмосферу парниковые газы, является химическая отрасль, в частности производство кальцинированной соды. По статистическим данным на 1 тонну продукта образуется примерно 200–300 кг углерод (IV) оксида. С учетом объемов производства кальцинированной соды и законодательства содовые заводы обязаны платить экологический налог за выбросы CO₂. Таким образом, экономические механизмы регулирования выбросов антропогенных парниковых газов стимулируют исследования этой проблемы и разработку эффективных методов ее решения, в том числе и в производстве кальцинированной соды. Целью работы является комплексный анализ проблемы выбросов углерод (IV) оксида в производстве кальцинированной соды и определение перспективных методов ее решения. Производство кальцинированной соды, которое осуществляется по методу Сольве, выбрасывает в атмосферу до 178 млн. т загрязняющих веществ в год. Основными источниками выбросов являются стадия обжига карбонатного сырья, стадия приготовления аммонизированного рассола и теплоагрегаты ТЭЦ. Общая концентрация углерод (IV) оксида в газовых выбросах составляет от 2 до 35 об. %. Для обезвреживания CO₂ в промышленности используют абсорбционные, адсорбционные и каталитические способы. Приведена общая характеристика каждого метода и указаны их главные преимущества и недостатки. Таким образом, выбор оптимального способа очистки в производстве кальцинированной соды будет осуществляться в зависимости от необходимой степени очистки, объема и состава выбрасываемого газа, свойств абсорбентов, адсорбентов и катализаторов, возможных путей утилизации извлеченного CO₂, места расположения содового предприятия. Однако, определяющим фактором остается технико-экономические показатели для использования того или иного способа.

Ключевые слова: углерод (IV) оксид; парниковые газы; кальцинированная сода; абсорбция; адсорбция; каталитические методы.

Надійшла (received) 06.02.2020