

Energiatehnoloogia instituut

**PÕLETUSJÄRGNE CO₂ PÜÜDMINE
AMIINILAHUSESSE ABSORPTSIOONIGA:
VÕIMALIKE ABSORBENTIDE VÕRDLEMINE
PROTSESSI MODELLEERIMISE KAUDU**

**POST-COMBUSTION CO₂ CAPTURE USING AMINE
ABSORPTION: COMPARISON OF POSSIBLE ABSORBENTS
THROUGH PROCESS MODELING**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Liisa-Maria Kruusenvald

Üliõpilaskood: 203962MASM

Juhendaja: Oliver Järvik, vanemteadur

Tallinn 2022

(Tiitellehe pöördel)

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” 2022

Autor: Liisa-Maria Kruusenvald
/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 2022

Juhendaja: Oliver Järvik
/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

“.....”2022 .

Kaitsmiskomisjoni esimees
/ allkirjastatud digitaalselt /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Liisa-Maria Kruusenvald (*autori nimi*) (sünnikuupäev: 28.05.1997)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Põletusjärgne CO₂ püüdmine amiinilahusesse absorptsiooniga: võimalike absorbentide võrdlemine protsessi modelleerimise kaudu,

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on Oliver Järvik,

(juhendaja nimi)

- 1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

- 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

¹*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

/ allkirjastatud digitaalselt /

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Liisa-Maria Kruusenvald, 203962MASM (nimi, üliõpilaskood)
Õppekava, peaeriala: MASM02, energiatehnoloogia ja soojusenergeetika (kood ja nimetus)
Juhendaja(d): vanemteadur, Oliver Järvik, +3725247452 (amet, nimi, telefon)
Kaasjuhendaja: doktorant/nooremteadur, Parsa Mozaffari (nimi, amet)

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Põletusjärgne CO₂ püüdmine amiinilahusesse absorptsiooniga: võimalike absorbentide võrdlemine protsessi modelleerimise kaudu

(inglise keeles) Post-Combustion CO₂ Capture using Amine Absorption: Comparison of Possible Absorbents through Process Modeling

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Ülevaate andmine CO₂ püüdmisest, tehnoloogiast ja amiinprotsessist
2. Amiinprotsessi modelleerimine erinevate võimalike absorbentide võrdlemiseks
3. Mudelite väljundite analüüs, võrdlemine ning protsessi teostamiseks vajalike tegevuste väljaselgitamine

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Töötamine teaduskirjandusega, vajalike andmete otsimine	02.2022
2.	Mudelite koostamine	03.2022
3.	Saadud tulemuste analüüs ja võrdlemine	05.2022

Töö keel: Eesti **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "27" mai 2022a

Üliõpilane: Liisa-Maria Kruusenvald ".....".....2022a

/ allkirjastatud digitaalselt /

Juhendaja: Oliver Järvik ".....".....2022a

/ allkirjastatud digitaalselt /

Programmijuht: Eduard Latõšov ".....".....2022a

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

EESSÕNA	6
LÜHENDTE JA TÄHISTE LOETELU	7
SISSEJUHATUS	8
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
1.1 CO ₂ emissioonid ja põlevkivi kasutamine Eestis	10
1.2 CO ₂ püüdmistehnoloogiad	12
1.3 Amiinprotsessi kirjeldus	15
1.3.1 Absorptsioon	16
1.3.2 Massiülekanne	17
1.3.3 Reaktsioonimehhanismid ja -kineetika	18
1.3.4 Protsessi efektiivsust ja energiakulu mõjutavad tegurid	20
1.3.5 Protsessis kasutatavad amiinid	23
1.3.6 Lahuse regenereerimiseks vajalik soojus	27
1.3.7 Amiini lagunemine ja lahuse taastamine	28
1.3.8 Näiteid protsessi täiendustest	30
2 AMIINPROTSESSI MODELLEERIMINE	33
2.1 Keemiliste protsesside simulaator Aspen HYSYS	33
2.2 Mudelite alus	36
2.2.1 Puhastatav gaas	37
2.2.2 Põlemisgaaside ettevalmistamine	37
2.2.3 CO ₂ püüdmise protsessi ülesehitus	38
2.2.4 Mudel 1	40
2.2.5 Mudel 2	42
2.2.6 Mudel 3	44
2.2.7 Mudel 4	46
2.2.8 Mudel 5	48
2.2.9 Mudel 6	49
2.2.10 Mudel 7	51
2.2.11 Mudel 8	53
2.3 Analüüs ja võrdlus	55
KOKKUVÕTE	67
SUMMARY	69
KASUTATUD KIRJANDUS	71

EESSÕNA

Magistritöö teema sõnastati TTÜ energiatehnoloogia instituudi vanemteadur Oliver Järviku algatusel, kelle juhendamisel ka töö valmis. Kaasjuhendajana oli töö koostamisel abiks TTÜ energiatehnoloogia instituudi doktorant Parsa Mozaffari.

Magistritöö käsitleb tsirkuleerivas keevkihis põlevkivi poolkoksi põlemisel tekkivatest põlemisgaasidest CO₂ püüdmist amiinilahusesse absorptsiooni abil. Töö annab üldise ülevaate CO₂ püüdmise meetoditest ning põhjalikuma ülevaate amiini vesilahusega absorptsiooniprotsessist. Erinevate absorbentide võrdlemiseks koostati teaduskirjandusest kogutud andmetele tuginedes valitud absorbentidega protsessi mudelid. Mudelite väljundite võrdlus näitas 30 massiprotsenti monoetanoolamiini sisaldava lahuse, mis on ühtlasi ka enimkasutatav lahus, eelist, kui arvestada amiini hinda, CO₂ püüdmise efektiivsust ning CO₂ lahusest desorptsiooniks kulunud energiat. Siiski näitasid saadud tulemused, et täiendava uurimistöö läbiviimisel võiks parim variant valitud absorbentidest olla metüüldietanoolamiini ja piperasiini segu.

Võtmesõnad: põlevkivi, CO₂ püüdmine, amiinprotsess, absorbent, magistritöö

LÜHENDTE JA TÄHISTE LOETELU

AMP – 2-amino-2-metüül-1-propanool

CFB – tsrikuleeriv keevkiht (ingl k *circulating fluidized bed*)

CCS – süsiniku püüdmine ja ladustamine (ingl k *carbon capture and storage*)

CCUS – süsiniku püüdmine, kasutamine ja ladustamine (ingl k *carbon capture, utilization and storage*)

DEA – dietanoolamiin

L/G – vedeliku ja gaasi moolsuhe

m% – massiprotsent

MDEA – metüüldietanoolamiin

MEA – monoetanoolamiin

PZ – piperasiin

TEPA – tertraetüleenpentaamiin

TETA – trietüleentetramiin

TSS – termiliselt stabiilsed soolad

TVT – tehnoloogia valmiduse tase

SISSEJUHATUS

Energeetika- ja tööstussektor on ühiskonna toimimiseks ühed olulisemad aga ka ressursimahukamad ning elukeskkonda koormavamad sektorid. Juba aastaid on üle maailma olnud riigid ühel arvamusel, et tuleb leida võimalusi nii ressursikulu kui ka keskkonnamuutuse vähendamiseks. Üheks suurimaks probleemiks peetakse inimtegevuse tagajärel atmosfääri paisatud CO₂ emissioone, mille vähendamiseks tehakse erinevaid pingutusi, näiteks taastuvenergiaallikate kasutamine või CO₂ emiteerimise maksustamine. Siiski näitab statistika, et emissioonid on iga aastaga jätkuvalt kasvutrendis ning rakendatud meetmed ei ole piisavad. Sellest saab järeldada, et seni ei ole suudetud luua keskkonnasõbralikku ning nõudlust rahuldavat alternatiivi fossiilkütuseid kasutavatele lahendustele. CO₂ heitme vähendamisega on aga Pariisi kliimaleppe taustal kiire, seega tuleb lisaks alternatiivsete energiaallikate rakendamise uurimisega tegeleda ka fossiilkütustel töötavate süsteemide emissioonide vähendamisega.

Eesti peamine maavara ja oluline sisetulekuallikas on põlevkivi. Aastaid tagas põlevkivi kui kütus ka elektritootmise mahus, mis täitis nii riigi enda elektrienergia vajaduse kui ka võimaldas seda eksportida. Viimastel aastatel on nähtud aga probleemi Eesti CO₂ heitmete suuruses ning põlevkivielektri konkurentsivõimelisuses. Seetõttu vähendati aastatel 2019-2021 järjest põlevkivist elektri tootmist. Siiski ei ole loobutud põlevkiviõli tootmisest ja eksportimisest. Õlitootmisel on võrreldes põlevkivi põletamisega elektritootmiseks väiksemad CO₂ emissioonid ning hoolimata õli tootmismahtude suurendamisest on Eesti riigi piires CO₂ heitmed vähenenud. Siiski selleks, et saavutada riigi kliimanetraalsus tuleks ka õlitootmise põlemisgaasidest CO₂ eemaldada. Lisaks võiks CO₂ püüdmine luua Eestile võimaluse ka CO₂ heitmevaba või koos biomassiga lausa negatiivse heitmega põlevkivist elektri tootmiseks.

Meetodeid CO₂ püüdmiseks on erinevaid – seda on võimalik teha enne kütuse põletamist, kütuse põlemise käigus või peale põlemist. Põlemiseelselt eemaldatakse CO₂ kütuse osalise gaasistamise ning mõne eraldusmeetodi, näiteks füüsikaline absorptsioon, kaudu. Põlemise käigus CO₂ püüdmise all mõeldakse kütuse põletamist hapnikurikkas keskkonnas. Põletusjärgselt eraldatakse CO₂ põlemisgaasidest samuti mõne eraldusmeetodi abil. Põlemise järgne CO₂ püüdmine amiini lahusesse absorptsiooniga ehk amiinprotsess on kõigist variantidest ainsana tehnoloogia valmiduse tasemega 9 ehk on leidnud tööstuses laialdast rakendamist. Siiski on antud protsessi seni kasutatud enamasti maagaasi töötlemisel. Põlemisgaaside puhastamisel tuleb saavutada võimalikult suur CO₂ püüdmise võimekus võimalikult väikeste energia- ja ressursikuludega. Protsessi disain ning parameetrid sõltuvad aga põlemisgaaside koostisest ning kasutatavast absorbendist. Amiinprotsessis kõige enam kasutatud ning uuritud absorbent on monoetanolamiini

(MEA) vesilahus, mis on suure reaktsioonikiirusega primaarne amiin. Antud amiini juures on probleemiks aga selle CO₂ mahutavus ning laguproduktidest tingitud seadmete korrosioon. Suurema mahutavusega ja vähem korrosiivsed alternatiivid on sekundaarsed, tertsiaarsed, steerilise takistusega amiinid ning tsükliline piperasiin (PZ). Loetletud alternatiivid võimaldavad teaduskirjanduse järgi võrreldes MEA-ga suurema CO₂ püüdmiseefektiivsuse juures väiksemat energiakulu.

Käesolev töö annab ülevaate CO₂ püüdmisest, käsitleb põhjalikumalt amiinprotsessi ning võrdleb võimalikke absorbente, mida kasutada põlevkivi poolkoksi tsirkuleerivas keevkihis põletamisest tekkinud põlemisgaasidest CO₂ püüdmiseks. Absorbentide võrdlemiseks kasutatakse protsessi mudeli koostamist arvutitarkvaras Aspen HYSYS V12.1. Protsessi modelleerimine võimaldab ennustada, millised on kulud ning milline absorbent võiks kulude ja püüdmiseefektiivsuse poolest olla sobivaim. Lisaks on eesmärk anda töö põhjal üldine hinnang käsitletud CO₂ püüdmise meetodile või anda selle hinnangu kujundamiseks soovitusi edasiseks uurimistööks.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 CO₂ emissioonid ja põlevkivi kasutamine Eestis

Süsihappegaas ehk CO₂ kuulub pika elueaga kasvuhoonegaaside hulka, mis on keemiliselt stabiilsed ning püsivad atmosfääris kümneid, sadu või isegi tuhandeid aastaid. Niisugused gaasid, nagu näiteks ka metaan (CH₄) ja diämmastikoksiid (N₂O), segunevad atmosfääris hästi ning võimaldavad maapinnalt lahkuva päikesekiirguse absorbeerumist atmosfääris, mis omakorda põhjustab globaalse temperatuuri kasvumist ja kliimamuutusi [1]. Kuigi CH₄ ja N₂O omavad võrreldes CO₂-ga vastavalt 28-36 ning 265-298 korda suuremat kliimasoojenemise potentsiaali, püsib CO₂ atmosfääris oluliselt kauem – tuhandeid aastaid [2].

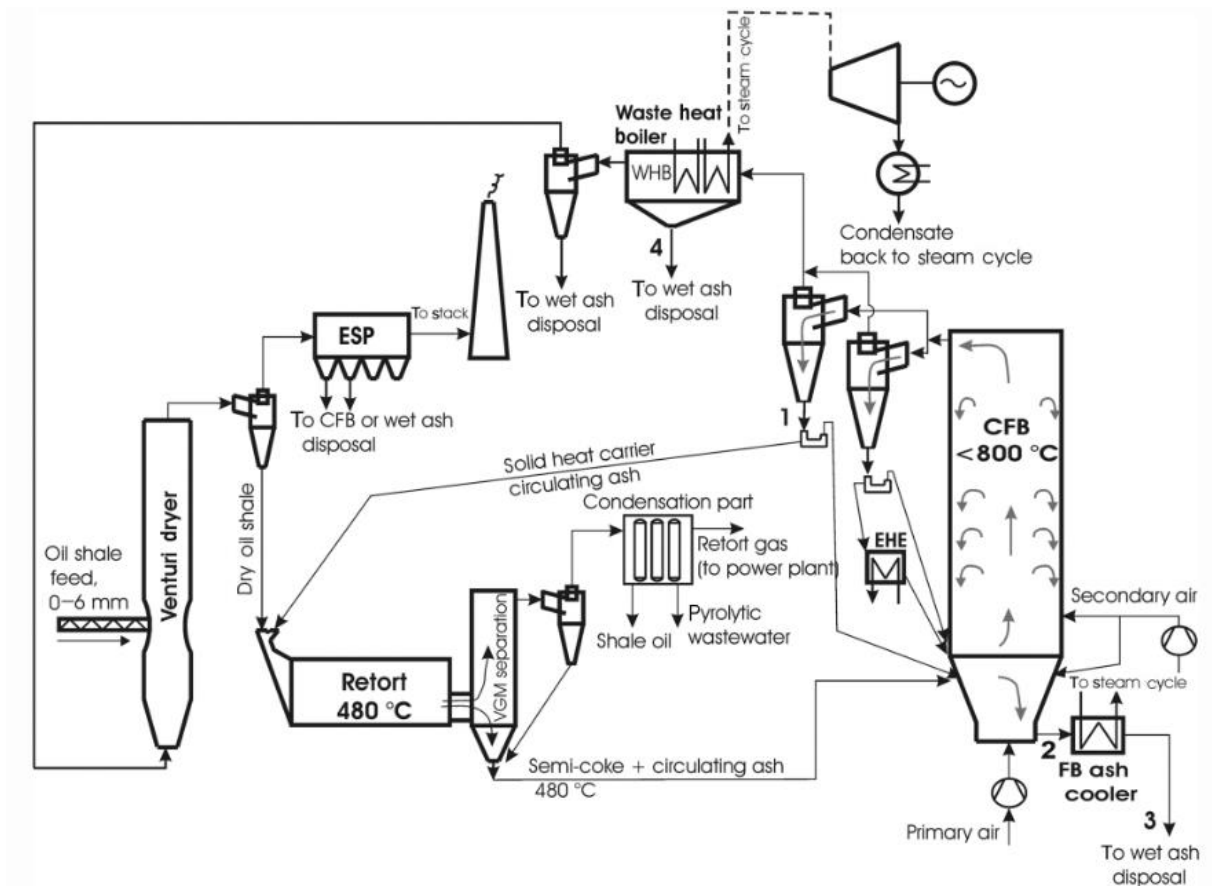
CO₂ moodustab ligikaudu 75% maailmas õhku paisatud ligikaudu 49 miljardist tonnist kasvuhoonegaasidest [3] ning valdav osa sellest tekib fossiilsete kütuste põletamisest [4], mis moodustavad maailma primaarenergia tarbimisest üle 80% [5]. Seega peetakse CO₂ emissioonide vähendamist inimtegevusest põhjustatud kliimamuutuste peatamisel kõige olulisemaks tegevuseks. Pariisi kliimaleppe kohaselt andsid 2015. aastal 196 maailma valitsust lubaduse panustada kliimasoojenemise vähendamiseks alla 2°C [6] ning sellest tingituna on riigid üritanud piirata eelkõige enda tegevusest tulevaid õhuemissioone. Lisaks on Euroopa Liidus kehtestatud CO₂ kauplemissüsteem ehk iga õhku paisatud kasvuhoonegaasi tonn läheb kauplemissüsteemi kuuluvale emiteerijale ehk suuremale elektrijaamale maksma mingi teatud turuhinna [7]. 2020. aasta märtsist alates on turuhind jõudsalt tõusnud 17 eur/tCO₂ pealt ligi 100 eur/tCO₂ peale 2022. aasta jaanuaris [8].

Eestis tarbiti 2018. aastal 7980 GWh ja toodeti 10583 GWh elektrienergiat [9], sealhulgas toodeti põlevkivielektrit 8081 GWh [10]. Globaalsete emissioonide vähendamise vajaduse ning emiteeritava CO₂ kallinemise, aga ka vähemal määral pandeemia tõttu tarbiti Eestis 2020. aastal 7560 GWh ja toodeti 4810 GWh [11] elektrienergiat ning põlevkivist elektri tootmine langes 1834 GWh [12] peale. Eesti on saanud energiat importivaks riigiks, kus tarbimine ületab selgelt tootmise. Samal ajal ületab ka Euroopa Liidu energia import selgelt ekspordi [13] ning seejuures jätkub maailmas energiatarbimise ning kasvuhoonegaaside emiteerimise kasv [14], [15]. Kuigi põlevkivist elektri tootmine on Eestis suuresti kahanenud, jätkub põlevkiviõli tootmismahude kasvamine. Põlevkiviõli kasutatakse näiteks toorainena keemiatööstuses, tööstuslike ahjude ja katelde kütteks ning laevakütuse lisandina. Põlevkiviõli eelised naftamasuudi ees on madal väävlisisaldus ning hea voolavus tiheduse kohta. Eesti on üks maailma suurimaid põlevkiviõli tootjaid, 2020. aastal toodeti üle miljoni tonni, millest 99% eksporditi. Järgmise kahekümne aasta jooksul oodatakse põlevkiviõli müümisest teenida üle 8,2 miljardi euro. Siiski ollakse mures, et hüppeliselt kasvanud CO₂ hinnad ja väiksema koguse tasuta kvootide olemasolu muudab

põlevkiviõli turul konkurentsivõimetuks ning müügist tulunud tulud on ligi poole võrra väiksemad [12].

Eestis kõige moodsam põlevkiviõli tootmise tehnoloogia on Enefit280, milles kasutatakse sarnaselt vanematele tehnoloogiatele, Enefit140 ja Petroter, tahke soojuskandja meetodit. Enefit280 tehnoloogilise protsessi lihtsustatud skeem on toodud Joonis 1.1. Protsessis söödetakse toorpõlevkivi tükisuurusega kuni 6 mm (*Oil shale feed, 0-6 mm*) Venturi kuivatisse (*Venturi dryer*). Edasi liigub põlevkivi koos gaasiga tsüklonisse, kus kaks voogu eraldatakse – põlemisgaas suunatakse elektrifiltrisse (ESP), kus eraldatud peenpõlevkivi ja lendtuha osakesed suunatakse kas tsirkuleeriva keevkihi koldesse (CFB) või märg tuhaarastusse (*wet ash disposal*) ning gaas suunatakse korstnasse (*stack*); kuivatatud põlevkivi (*Dry oil shale*) liigub edasi pürolüüsiks retorti (*Retort*). Pürolüüs toimub 480 °C juures ning selle käigus tekkivad gaasid ja poolkoks (*Semi-coke*) eraldatakse separaatoris (*VGM separation*). Gaasid suunatakse kondensatsioonialale (*Condensation part*), kus eraldatakse põlevkiviõli (*Shale oil*), fenoolvesi (*Pyrolytic waste water*) ning gaas (*Retort gas*). Poolkoks suunatakse CFB-sse, kus toimub selle põletamine oksüdeerivas keskkonnas ja adiabaatilistes tingimustes temperatuuril alla 800 °C. Niisugune põletamine tagab poolkoksis ning tekkinud gaasis olevate orgaaniliste komponentide peaaegu täieliku põlemise. Lisaks toimub antud protsessis kaltsiidi ja dolomiidi osaline lagunemine, mille tulemusel tekib vaba kaltsiumoksiid (CaO) ning tekkinud vääveldioksiid (SO₂) seotakse CaO ning kaltsiidiga [16].

Nii põlevkivi kuivatamiseks kui ka tahke soojuskandja kuumutamiseks kasutatakse CFB-s eraldunud soojust. Ülejäänud soojust, sealhulgas kolde põhjatuha jahutamisest (*FB ash cooler*) ja koldest väljuvate gaaside jahutamisest (*Waste heat boiler*) eraldatud soojus, kasutatakse tehase juures olevas kondensatsioonauruturbiinis elektrienergia genereerimiseks. Kuna turbiinis kasutatava auru rõhk on 41 bar ning temperatuur 450 °C ehk suhteliselt madalad võrreldes kõrvalasuva elektriijaama auruparameetritega, on saavutatav kasutegur jääksoojuse utiliseerimisel ning elektrienergiaks muundamisel võrdlemisi madal. Siiski on just jääksoojuse täielikum ära kasutamine lisaks väiksematele heitmetele ja suuremale tootmismahule Enefit280 üks eeliseid vanemate tehnoloogiate ees. Selleks, et tehnoloogiat ka süsinikuneutraalseks muuta on võimalus lisada protsessi juurde ka CO₂ püüdmistehnoloogia [16].



Joonis 1.1 Enefit280 lihtsustatud tehnoloogilise protsessi skeem [16]

1.2 CO₂ püüdmistehnoloogiad

Süsiniku püüdmine ja ladustamine (CCS) või süsiniku püüdmine, kasutamine ja ladustamine (CCUS) on tehnoloogilised protsessid, mille käigus eraldatakse mõne suurema CO₂ emiteerija, näiteks fossiil- või biokütuseid kasutava elektrijaama tootmisprotsessist CO₂ ning transporditakse kas mõnda teise protsessi utiliseerimiseks või maa-alusesse hoidlasse ladustamiseks. Rahvusvahelise Energiaagentuuri (IEA) säästva arengu stsenaariumis, mille kohaselt maailma energiasektori CO₂ heitkogus langeb 2070. aastaks netopõhiselt nullini, moodustab CCUS ligikaudu 15% heitkoguste kumulatiivsest vähendamisest. CCUS-i panus kasvab aja jooksul ja laieneb peaaegu kõikidele globaalse energiasüsteemi osadele. IEA hinnangul moodustab 2030. aastaks juba eksisteerivate tehnoloogiliste protsesside juurde sobitatud süsiniku püüdmise süsteemidega kokku kogutud CO₂ enam kui poole maailmas püütud CO₂-st [17].

Hetkel on maailmas olemas võimekus püüda aastas 40 miljonit tonni CO₂-te ning 2030. aastaks ennustatakse võimekuse kasvumist 1,7 miljardi tonni peale [18]. Iseenesest ei ole CCUS väga värske tehnoloogia – mõned rajatised töötavad juba alates 1970. aastatest, kui Texas Val Verde piirkonnas olevad maagaasi töötlemise tehased hakkasid kohalikke

naftatootjaid tõhusamaks toornafta eraldamiseks varustama CO₂-ga [17]. Ka praegusel ajal on CCUS-i kõige rohkem rakendatud maagaasi töötlemisel, kuid püüdmisvõimekuse kasvatamiseks on vajalik selle oluliselt laialdasem rakendamine nii tööstuses kui ka energiasektoris. Hetkel leiab maailmakaardilt 30 süsiniku püüdmisega, transportimisega ning kasutamisega seotud rajatist, millest enamus asuvad Põhja-Ameerikas. Norras toimub maailma esimese CCUS rajatise ehitus Norcem's Brevik tsemenditehasele. Lisaks toimub Euroopas mitme CCUS projekti arendamine väikese süsinikujalajäljega vesiniku tootmiseks Suurbritannias. Samuti toimub CCUS projektide arendus Euroopas Hollandis ja Iirimaal. Üle maailma on viimastel aastatel lisandunud 120 CCUS projekti [19]. Siiski ei ole antud tehnoloogia rakendamine statistikat vaadates erinevatel põhjustel kuigi hästi edenenud. Põhilised väljakutsed puudutavad efektiivselt töötavate süsteemide arendamist [20]. Samuti leitakse, et antud teemal peaks suurenema koostöö teadlaste, poliitikute ja keskkonkaitsjate kogukonna vahel ning teavitustöö avalikkuse kurssi viimiseks [21].

CO₂ eraldamiseks on olemas erinevaid tehnoloogiaid ning peamiselt rakendatakse neid tööstuslikes protsessides maagaasi töötlemisel, vesiniku, ammoniaagi ning teiste tööstuslike kemikaalide tootmisel. Põhiliselt lastakse eraldatud CO₂ nendes protsessides atmosfääri, vaid mõndadel juhtudel kasutatakse seda edasi teiste kemikaalide tootmiseks [22]. Kuna inimtekkeline CO₂ on pärit peamiselt põlemise protsessist, siis jaotakse CO₂ püüdmismeetodid kolme rühma: enne põlemist, põlemisel ehk hapnikurikas keskkonnas põletamine ning põletusjärgselt [23].

Püüdmine enne põletamist tähendab kütuse (fossiilkütus, biokütus, maagaas) vastavat töötlemist nii, et CO₂ eraldatakse kütusest enne põlemise protsessi. Kivisöe puhul toimub selle osaline gaasistamine vähese koguse hapniku juuresolekul. Tulemusena saadakse CO ja H₂ segu ehk süngaas. Seejärel viiakse süngaas kontakti veeauruga, mille tulemusel tekib juurde H₂-te ning CO oksüdeerub CO₂-ks. Järgmise sammuna toimubki CO₂ eraldamine. H₂ suunatakse põletusse integreeritud gaasistamisega kombineeritud tsükliga soojuselektrijaamas (*Integrated Gasification Combined Cycle*) [24]. Tehnoloogiad, mida põlemise eelseks püüdmiseks kasutatakse on füüsikaline absorptsioon, adsorptsioon, membraan ning kürogeenne eraldamine. Nimetatud tehnoloogiate hulgast kõige praktilisema lahendusena leitakse olevat füüsikalist absorptsiooni, mis on kõige enam kasutusel, võimaldab 90-98% CO₂ püüdmist ning kasutatavad lahused (absorbendid) on korduvalt kasutatavad. Siiski on antud protsessil märkimisväärne energiavajadus 4-6 MJ/kg_{CO2} kohta, protsessi efektiivsus sõltub CO₂ kontsentratsioonist ning lahuse lagunemine kujutab keskkonnale ohtu. Adsorptsiooni käigus moodustatakse adsorbaadi ja adsorbendi vahel selektiivseid füüsikalisi ja keemilisi sidemeid viimase pinna küllastumiseni. Tuntuimad füüsikalised adsorbendid on näiteks aktiivsüsi ja tseoliit, keemilised adsorbendid aga CaO ja tahked amiinsorbendid. Adsorptsiooniprotsessi

kasutamisel CO₂ püüdmiseks on vajalik energia vahemikus 2-3 MJ/kg_{CO2} ning püüdmiseefektiivsus vahemikus 80-95%. Teoreetiliselt kõige vähem energiat nõuab CO₂ membraaniga eraldamine – vahemik 0,5-6 MJ/kg_{CO2} [25]. Membraanseparatsioon põhineb Knudseni difusiooniprintsiibil, mille käigus permeaat ehk CO₂ lahustub membraanis ja difundeerub läbi selle kiirusega, mis on võrdeline selle osarõhugradiendiga läbi membraani [26]. Antud protsess omab ka suhteliselt head püüdmiseefektiivsust, vahemikus 80-90% ning oleks teoreetiliselt kõige keskkonnasõbralikum variant ka põlemisjärgse püüdmismeetodina, kuid sobiva membraani ning töötingimuste leidmine on siiani väljakutseks. Kürogeenne eraldamine on nimetatud tehnoloogiast kõige energiamahukam, mille käigus eraldatakse gaasilised komponendid mitmeastmelise jahutuse ja komprimeerimise käigus. Antud tehnoloogia on tööstuses kasutusel juba mitmeid aastaid, kuid on rakendatav vaid väga suurte CO₂ kontsentratsioonide korral ning nõuab alla 0 °C temperatuure [24], [25].

Hapnikurikas keskkonnas põletamine, tuntud ka kui *oxyfuel* põletamine, on paljulubav ja keskkonnasõbralikum tehnoloogia, mis põhineb kütuse põletamisel hapnikust ning põlemisgaasist koosnevas keskkonnas. Põlemisel tekivad põlemisgaas koosnebki peamiselt CO₂-st, seega ei ole vajalik eraldi süsteeme süsiniku püüdmiseks, vaid gaasivoog tuleb puhastada SO₂ ja NO_x jääkidest ning edasi komprimeerimisel vabanetakse ka veeaurust [22]. *Oxyfuel* tingimuste sobivust on näidatud ka Eesti põlevkivi põletamisel tsirkuleerivas keevkihis [27]. Antud tehnoloogia jaoks on vajalik hapniku tootmise üksus, kus eraldatakse õhust hapnik. Tuntuim meetod selleks on kürogeenne eraldamine, mis on küllaltki energiamahukas, konventsionaalse tehnoloogia puhul keskmiselt 200kWh/tO₂, ning ka peamine väljakutse tehnoloogia rakendamisel [28].

Sarnaselt põlemiseelsele süsiniku püüdmisele, kasutatakse ka põlemisjärgsel püüdmisel absorptsiooni, adsorptsiooni ning membraane. Viimaseid on katsetatud suuremas piloottehases ning on saavutanud tehnoloogia valmiduse taseme vähemalt (TVT) 7 [29], mis tähendab, et süsteemi prototüüpi on näidatud päris keskkonnas [30]. Ka hapnikus põletamine omab sama TVT-d [31]. Ülejäänud tehnoloogiad, näiteks kürogeenne eraldamine, on saavutanud TVT 6 [32] ehk süsteemi/alamsüsteemi mudelit või prototüüpi on näidatud asjakohases keskkonnas [30]. Siiani on kõige laiemat kasutust leidnud amiini lahusega, tuntuim monoetanolamiin (MEA), CO₂ absorptsioon ehk amiinprotsess, mis on kõigist püüdmismeetoditest ühtlasi ka kõige kõrgema tehnoloogia valmidusega (TVT 9 – tegelik süsteem on tõestatud läbi laia kasutuse [30]) ning juba olemasolevale rajatisele suhteliselt lihtsasti juurde liidetav – olemasolevad seadmed ei vaja ümberehitamist [24], [33]. Hetkel rakendatakse amiinilahusega CO₂ absorptsiooni näiteks Kanadas Boundary Dam söeelektrijaama 3. plokis võimsusega 115 MW. Jaama 2021. aasta blogi järgi võib

järeldada, et kui süsteemidel ei esine rikkeid, siis on tavapärane püüdmiseefektiivsus umbes 75%, projektijärgne võimekus peaks olema aga 90% juures [34], [35].

1.3 Amiinprotsessi kirjeldus

CO₂ püüdmist monoetanoolamiini (MEA) lahuse abil võiks jaotada kolmeks põhiliseks protsessiks, milleks on:

1. Põlemisgaasi jahutamine ja komprimeerimine
2. CO₂ absorptsioon ja lahuse regenerereerimine
3. CO₂ komprimeerimine

Käesolevas töös vaadeldakse põhiliselt CO₂ absorptsiooni ja lahuse regenerereerimist. Antud alapeatükk annab lühida kirjelduse protsessi põhietappidest, detailsema ülevaate annavad aga järgnevad punktid.

Protsessi siseneva põlemisgaasi puhul on oluline, et sellest oleks eemaldatud NO_x, SO_x ja teised sarnased ühendid, mis reageerivad MEA-ga pöördumatult luues stabiilseid soolasid. See põhjustab suuremat absorbendi kadu ja tõstab seeläbi lahuse kulu. On pakutud, et NO_x, peamiselt NO₂ sisaldus võiks jääda alla 20 ppmv ja SO_x sisaldus alla 10 ppmv [36]. SO₂ ja NO_x sisaldust alla 25 ppm on peetud protsessi juures vähetähtsaks ning niisuguse sisalduse mõju arvesse ei võeta [37].

Tavaliselt töötab antud protsessis absorber umbes 40 °C juures ning seetõttu peaks sisenev gaas olema samuti vahemikus 30-50 °C [36], [38]. Juhul, kui enne amiinprotsessi käib gaas läbi näiteks põlemisgaaside pesurist, siis on võimalik et, enne absorberisse sisenemist pole gaasi täiendavat jahutust vaja. Kui on vajadus täiendava jahutuse järele, tuleb protsessi lisada otsekontakt jahuti (*direct contact cooler*), mis aitab absorberi jaoks saavutada õige temperatuuri ja rõhu, eemaldada täiendavalt SO_x-id ning suurema osa veeaurust välja kondenseerida [39]. Kuna gaas peab absorberis liikuma alt üles, siis tuleb eelnevalt ventilaatoriga (*flue gas blower*) tõsta ka gaasi rõhku ning arvestada, et rõhu tõstmisega kaaseb teatud temperatuuri tõus [36], [38].

Absorber võib olla vastuvoolu täidis- või taldrikkolonn, kuhu gaas siseneb alt ning absorbent ülevalt. Enamasti on teadustöodes kasutatud täidiskolonne ning selleks, et tagada võimalikult suur kokkupuutepind on täidistena kasutusel mõni polümeerimaterjal [38]. Amiinilahuse, mis tuleb desorberist ja siseneb absorberisse, CO₂ kandev osa kõikidest MEA-d kandavatest ühenditest (valem 1.1) on keskmiselt 0,2-0,3 ja absorberist lahkuva lahuse CO₂ kandev osa keskmiselt 0,5 juures.

$$\text{Lahuse koormus} = \frac{[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [MEACOO^-]}{[MEA] + [MEA^+] + [MEACOO^-]} \quad (1.1)$$

Amiinilahus siseneb absorberisse üldjuhul kolmandalt astmelt ja esimeselt astmelt siseneb vesi, et võtta kaasa amiini jäägid, mis kanduvad kaasa puhastatud gaasiga ning ühtlasi ka jahutada väljuvat gaasi [36].

CO₂ kandev lahus ehk rikastatud lahus pumbatakse edasi soojusvahetisse, kus desorberist väljunud regenereeritud lahus ehk niioelda puhas/lahja lahus annab oma soojuse desorberisse suunduvale lahusele [36], [38]. Tüüpiliste soojusvahetitena on märgitud plaat ja raam soojusvahetid [39]. Desorber on täidiskolonn, mis töötab keskmiselt rõhul 1,5-1,8 atm ja mille küljes oleva soojusvaheti (inglise k. *reboiler* [40]) abil toodetakse desorberi põhjas olevast vedelikust ehk kuubist kõrgema temperatuuriga auru. Desorberis lagundatakse kuumutamisel MEA-põhise absorbendi ja lahustunud CO₂ vahel moodustunud nõrk vaheühend karbamaat, mille järel eraldub CO₂ ning järele jääb korduvkasutatav absorbent [36], [38].

Rikastatud lahus siseneb desorberisse teiselt astmelt ning liigub vastu *reboilerist* tulnud aurule. Esimest astet kasutatakse samuti väljuvate aurude pesemiseks amiini jääkidest. Lahkuvad aurud suunatakse kondensaatorisse suurema osa vee välja kondenseerimiseks ning seejärel vee ja süsihappegaasi eraldamiseks aur-vedelik separaatorisse. Osa eraldatud veest suunatakse desorberi esimesele astmele. Desorberi *reboileris* kasutatakse tavaliselt soojuselektrijaamast võetud auru. Desorberi soojusvajadus sõltub siseneva lahuse temperatuurist; vajaminevast soojusest selleks, et pöörata absorberis toimunud reaktsioon ümber (ehk viia läbi desorptsioon); piisava koguse auru tootmiseks vajaminevat soojust, et säilitada liikumapanevat jõudu CO₂ transordiks vedelast faasist gaasi faasi [36], [38].

1.3.1 Absorptsioon

Absorptsioon on protsess, mille käigus üks või mitu gaasifaasis olevat lahustuvat ainet liigub gaasiga kontaktis olevasse vedelasse faasi. Selle protsessi käigus võib toimuda kas molekulaarne ja turbulentne difusioon või mingi lahustuva aine massiülekanne mittedifundeeruva gaasi ja vedeliku vahel [41]. Käesolevas töös on vaatluse all absorptsiooni liik, mida iseloomustab absorbeeritava aine ja absorbendi vaheline pöörduv keemiline reaktsioon. Antud protsessis neeldub gaasiline ühend vedelikku, moodustades seal nõrgemapoolsete keemiliste sidemetega seotud produkti. Produkti küllastunud aururõhk on piiratud absorbaadi aururõhuga, mis tõuseb koos temperatuuri tõusuga. Niisuguse süsteemi tasakaalujoon on mittelineaarse kujuga ning reaktsioonikiirus mõjutab absorptsioonikoefitsienti, mille tõttu on selle analüüsimine keerukam [42].

1.3.2 Massiülekanne

CO₂ põletusjärgsel püüdmisel amiinprotsessis toimub massivahetus gaasi ja vedeliku vahel ning sellel on oluline roll protsessi komponentide ehitusel kui ka käitamiskulude arvutamisel. Massiülekanne on määratud valemiga 1.2 [43]:

$$N_A a_e = K_G a_e (P y_{AG} - H_{CO_2} C_{AL}), \quad (1.2)$$

kus N_A on massivoog, a_e efektiivne massiülekanne pind, K_G massiläbikandetegur, P reaktsiooni/süsteemi rõhk, y_{AG} on aine A moolkontsentratsioon gaasifaasis, H_{CO_2} on Henry konstant ning C_{AL} aine A sisaldus vedelfaasis.

Massiläbikandetegurit saab väljendada ka massiläbikandetakistuse abil:

$$\frac{1}{K_G a_e} = \frac{1}{k_G a_e} + \frac{H_{CO_2}}{E k_L^o a_e}, \quad (1.3)$$

milles massiläbikandetakistus $\frac{1}{K_G a_e}$ võrdub massiülekanndetakistuste summaga gaasi- ja vedelfaasis. k_G ja k_L^o on vastavalt massiülekanndetegurid gaasi ja vedeliku poolel ning E on võimendustegur [43].

Massiläbikande arvutamisel on oluline anda võimalikult täpne hinnang parameetritele nagu näiteks k_G , k_L^o , või E . Kuna need parameetrid on otseselt mõjutatud mitmetest erinevatest teguritest, siis pole hinnangu andmine lihtne. Mõjutavad tegurid on näiteks absorberi disain, tööseisund ning gaasi ja vedelfaasi omadused [44]. Võimendustegur, mida suurendavad näiteks suurem amiini kontsentratsioon ja temperatuur ning väiksem CO₂ sisaldus regenereeritud lahuses, suurendab massivahetuse kiirust. Samal ajal liialt suur amiini kontsentratsioon kasvatab vedeliku viskoosust ning põhjustab massivahetuse kiiruse aeglustumise. Massivahetuse kiirust parandab aga vedeliku voolukiiruse suurendamine, mis parandab vedeliku massiülekanndetegurit ja efektiivset kontaktpinda [45]. CO₂ ja amiini reaktsioon toimub enamasti piisavalt kiiresti, gaas-vedelik kontaktpinnast lühikese vahemaa kaugusel ning suurem roll on massiülekanndetakistusel vedelfaasis [46], [47]. Seega on CO₂ absorptsioonil peamine massivahetuse parameeter efektiivne massiülekanne pind, mida aitab saavutada sobiv absorptsioonikolonn tüüp ehk näiteks taldrik- või täidiskolonn. Taldrikkolonn puhul viiakse vastuvoolu liikuvad gaasi ja vedeliku vood kontakti ühisel taldrikul. Taldrikkolonn sobib hästi suurtele paigaldistele; puhastele mittekorrosiivsetele ja mittevahutavatele vedelikele; ning rakendustele, milles vedeliku vood on väiksemad. Täidiskolonnis jaotatakse enamasti vedelik õhukesteks kihtideks, mis voolavad vastuvoolu läbi pideva gaasifaasi. Neid kolonne kasutatakse väiksemate paigaldiste korral; korrosiivsete ja vahutavate vedelike korral; suurte vedelik/gaas suhete puhul; ning rakendustes, kus on oluline pigem väiksem rõhulang. Täidiskolonnid on üldiselt parema jõudlusega kui taldrik-kolonnid [42]. Lisaks kolonnile on vedelfaasi

massiülekaneteguri vähendamiseks ja efektiivse kontaktpinna suurendamiseks pakutud väikeste kontsentratsioonidega pindaktiivsete ainete kasutamist. Üheks niisuguseks aineks on näteks Tween 80, mille vesilahust CO₂ absorptsiooniks on eksperimentaalselt uuritud mullivas kolonnis [48].

Massivahetuse ning absorberi võimekuse ennustamiseks on välja pakutud mitmeid empiirilisi korrelatsioone ja teoreetilisi mudeleid. Koostatud massivahetuse mudelite usaldusväärsuse ja täpsuse suurendamiseks on kasutatud ka arvutiprogramme veelgi rangemate ja laiahaardelisemate matemaatiliste mudelite arendamiseks. Siiski on nende mudelite kasutamiseks tööstuslikes CO₂ püüdmise rakendustes vaja laialdasi katseandmeid, mis on saadud eksperimentidest katseseadmetega, et suurendada usaldust ja minimeerida prognoositavat ebakindlust [44].

1.3.3 Reaktsioonimehhanismid ja -kineetika

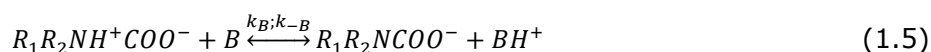
Reaktsioonimehhanismidel ja -kineetikal on oluline roll amiinprotsessi koostamisel CO₂ püüdmiseks, et ennustada absorptsiooniprotsessi kiirust. Selleks, et koguda usaldusväärset infot CO₂ ja amiini vesilahuse reaktsioonikineetika kohta, tuleb selgeks teha mehhanismid, mille järgi ja kuidas need reaktsioonid toimuvad. Viimastel aastakümnetel on CO₂ reaktsioone amiini vesilahustega laialdaselt uuritud ning vastavalt amiini tüübile tehtud kindlaks reaktsioonimehhanismide tüübid, milleks on kaksikiooni ehk tsvitterioonimehhanism, termomolekulaarne mehhanism ning alusega katalüüsitud hüdratsiooni mehhanism [44].

Tsvitteriooni mehhanismi järgi toimub CO₂ reaktsioon primaarse või sekundaarse amiiniga (R₁R₂NH) kaheastmelise protsessina tsvitteriooniks kutsutava vaheühendi moodustumisega [49], [50]. Tsvitterioon on molekul, mis sisaldab nii positiivselt kui ka negatiivselt laetud funktsionaalrühma ning mille summaarne laeng on null. Tuntuimad näited tsvitterioonist on aminohapped, mis sisaldavad aluselist amiinirühma ja happelist karboksüülrühma [51]. Tsvitteriooni moodustumine CO₂ reageerimisel amiiniga on protsessi esimene aste [43], [44], [52]:



kus k_2 on teist järku edasi kulgeva reaktsiooni kiiruskonstant ning k_{-1} on esimest järku pöörduva reaktsiooni kiiruskonstant.

Protsessi teine aste on tsvitteriooni deprotoneerimine alusega B , nagu OH⁻, R₁R₂NH ja H₂O [43], [44]:



CO₂ absorptsioonikiirust saab kirjutada [52]:

$$r_{CO_2} = \frac{k_2[CO_2][R_1R_2NH]}{1 + \frac{k_{-1}}{k_{R_1R_2NH}[R_1R_2NH] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{H_2O}[H_2O]}} \quad (1.6)$$

Juhul, kui tsvitteriooni deprotoneerimine toimub selle moodustumisest palju kiiremini, määrab moodutumise aste reaktsiooni kiiruse, mis on väljendatav järgmiselt [44], [52]:

$$r_{CO_2} = k_2[CO_2][R_1R_2NH] \quad (1.7)$$

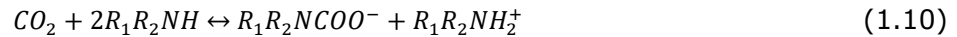
Vastupidisel juhul, kui tsvitteriooni moodustumine toimub deprotoneerimisest palju kiiremini, väljendatakse reaktsiooni kiirust [44], [52]:

$$r_{CO_2} = \frac{k_2 \sum k_B[B]}{k_{-1}} [CO_2][R_1R_2NH] \quad (1.8)$$

Eeldatavasti on R_1R_2NH põhiline reageerija H_2O nõrga aluselisuse tõttu ning kui OH^- on lahjuses suhteliselt väike kogus. Seega saab valemist 1.8 kirjutada reaktsioonikiiruse:

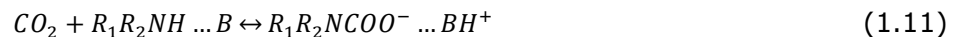
$$r_{CO_2} = \frac{k_2 k_{R_1R_2NH}}{k_{-1}} [CO_2][R_1R_2NH]^2 \quad (1.9)$$

Juhul, kui R_1R_2NH on peamine reageerija, siis saab CO_2 reaktsiooni primaarse ja sekundaarse amiiniga kirjutada järgmiselt:



Antud reaktsioon näitab, et primaarsete ja sekundaarsete amiinide tasakaaluline koormus küllaltki stabiilsete karbamaatide korral on kuni 0,5 mol $_{CO_2}$ /mol $_{amiin}$ [52]. On pakutud, et tsvitterioonide ja reaktsiooni tulemusena tekkinud karbamaatide stabiilsused on ühesugused [50]. Karbamaatide stabiilsust vähendavad steerilised efektid ning juhul, kui kasutatakse steeriliselt takistatud amiine, võivad karbamaadid hüdrolüüsuda ning moodustada bikarbonaate ning vabasid amiini molekule [43].

Termomolekulaarse mehhanismi kohaselt toimub CO_2 reaktsioon primaarse või sekundaarse amiiniga ühes astmes, ilma vaheetappideta [53]. Üheastmelises mehhanismis käsitletakse CO_2 sidumist vaheühendi, mida tuntakse nõrgalt seotud kompleksina, kaudu. [43], [44]:



Kompleksi reaktsiooni tulemusel vee molekuli või teise amiini molekuliga tekivad ionilised saadused, mis lõhuvad antud kompleksi, et moodustada reaktsiooni lähteaineid ehk amiini ja CO_2 -te. Saaduste suunas kulgeva reaktsiooni kiirus on väljendatud järgmiselt [52]:

$$r_{CO_2} = (k_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{R_1R_2NH}[R_1R_2NH])[R_1R_2NH][CO_2] \quad (1.12)$$

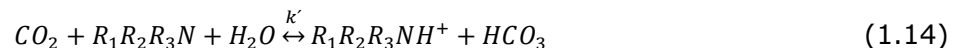
Kui R_1R_2NH on peamine reageerija, saab kiiruse avaldada:

$$r_{CO_2} = k_{R_1R_2NH}[CO_2][R_1R_2NH]^2, \quad (1.13)$$

mis on kolmandat järku, sama nagu valemis 1.9.

Primaarsete ja sekundaarsete amiinide puhul on kokkulepitud, et hoolimata sellest, millise mehhanismi järgi reaktsioonid kulgevad, on lõpp-saadusteks karbamaat ja protoneeritud alus [44].

Tertsiaarsete alkanoolamiinide kohta on järeldatud, et need ei saa vahetult CO₂-ga reageerida, vaid annavad CO₂ hüdratsioonireaktsioonile aluselist katalüütilist efekti [54]. Mehhanismi kohaselt toimub CO₂ hüdratsioonireaktsioon [43], [44]:



Vesilahustes võib samuti toimuda amiini dissotsatsioon [43]:



Reaktsiooni kiirus on näidatud järgmiselt [43]:

$$r_{CO_2} = k' [R_1R_2R_3N][CO_2] \quad (1.16)$$

Üldine reaktsioonikiirus on leitav CO₂ reaktsioonide H₂O-ga, OH⁻-ga ning R₁R₂R₃N-ga kiiruste summaga [43].

Kõik antud alapeatükis näidatud reaktsioonid toimuvad vedelfaasis ning neid võib liigitada kahte kategooriasse: kineetiliselt kontrollitud reaktsioonid ja tasakaalulised reaktsioonid [43]. Tasakaalulised on reaktsioonid siis, kui pöörduv reaktsioon toimub kiiresti ning ka keemiline tasakaal saavutatakse kiiresti. Niisuguse reaktsiooni puhul on termodünaamiliselt stabiilsem saadus eelistatud. Kineetiliselt kontrollitud on reaktsioon aga siis, kui saaduste suunas toimuv reaktsioon toimub palju kiiremini kui pöörduv reaktsioon. Selle reaktsiooni puhul on eelistatud väikseima aktivatsioonienergiaga saadus ning kulgeb edasi hoolimata saaduste sarnastest stabiilsustest. Kineetiliselt kontrollitud reaktsioonid toimuvad eelkõige madalamatel temperatuuridel [55]. Tasakaalu- ja kiiruskonstandid aitavad määrata protsessis vedelfaasi koostist ning on vajalik osa absorptsiooni mudelist. Seega on nende tuletamiseks vaja kas katseandmeid või kirjandusest valemite konstantide ja temperatuuri korrelatsiooni viimiseks [43].

1.3.4 Protsessi efektiivsust ja energiakulu mõjutavad tegurid

Keemilisel absorptsioonil lahuse regenererimiseks vajalik soojusenergia kogus sõltub: absorberi ja desorberi temperatuurist ja rõhust; absorberi ja desorberi astmete arvust ning tüübist; kasutatavast amiinist ja selle kontsentratsioonist; vedelik/gaas suhtest; lahuse ja CO₂ püüdmise efektiivsusest [37]. Tabel 1.1 on näidatud mõned tüüpilisemad protsessi parameetrid.

Vedelik/gaas moolsuhte (L/G) puhul on täheldatud, et suurema L/G ehk lahuse kulu tõstmisel, suureneb ka CO₂ sidumise efektiivsus [37], [56]. Samal ajal aga väheneb lahuse regenereerimiseks vajaliku soojusenergia kulu [56], [57]. Antud teguril on suurem mõju, kui kasutada suurema MEA kontsentratsiooniga lahust [58]. Siiski on L/G suurusel teatud piir, millest suuremate L/G väärtuse korral soojusenergia kulu hakkab taas kasvama. Samuti on L/G seoses lahuse tsüklilise võimekusega – mida parem see on, seda väiksem on L/G. Ka siin esineb teatud madalaim L/G väärtus, mille edasisel vähenemisel hakkab soojusenergia kulu märgatavalt kasvama ja mis näitab, et tsükliline võimekus ei saa lõptutult kasvada [58]. On leitud, et erinevate MEA kontsentratsioonidega lahustel on kindlate L/G suuruste puhul erinevad maksimaalsed protsessi juhitava soojusenergia vajadused. 90% CO₂ püüdmise juures oli 20%, 30% ja 40% MEA lahuste L/G suhted vastavalt 1,85; 1,13 ja 0,8 mol_{MEA}/mol_{SG} ning soojusenergia kulu vastavalt 2,27; 2,37 ja 2,41 GJ/tCO₂ [37]. L/G ja tsükliline võimekus on seotud ka regenereeritud lahuse CO₂ sisaldusega. Samuti on antud suurusel mõjutatud ka absorberi läbinud lahuse CO₂ sisaldus. Tsükliline võimekus väheneb, kui desorberist tulnud lahuse CO₂ sisaldus suureneb [58]. Lisaks, mida väiksem on regenereeritud lahuse CO₂ sisaldus, seda suuremad on ka sidumise efektiivsus ja energiakulu. Seetõttu on protsessi jaoks oluline leida optimaalne lahuse kulu ja selle kontsentratsioon ning puhta lahuse CO₂ sisaldus [37], [56], [57].

Nii siseneva lahuse kui ka põlemisgaasi temperatuuride poolest ei ole soositud kõrgemad temperatuurid ning nagu juba eelnevalt selgunud, on optimaalne vahemik mõlema voo puhul enamasti 20-50 °C [56], [59].

Tabel 1.1 Mõned kirjandusest toodud protsessi parameetrid [60]

Parameeter	Väärtus	Viide
Siseneva lahuse temperatuur (°C)	25-50	[36], [38], [56], [60], [61]
Siseneva SG temperatuur (°C)	20-50	[36], [38], [56], [59]
Desorberisse siseneva lahuse temperatuur (°C)	96-120	[36], [61], [60]
Desorberi rõhk (kPa)	170-210	[36], [61], [60]
MEA%	20-40	[36], [37], [60], [61]
L/G mol _L /mol _G	3,1-3,5	[36], [60]
Puhas lahus mol _{CO2} /mol _{MEA}	0,15-0,44	[36], [61], [60], [59]
Rikas lahus mol _{CO2} /mol _{MEA}	0,46-0,516	[36], [61], [60]
Energiakulu GJ/tCO ₂	2,79-4,3	[36], [61], [60]

Vedeliku ja gaasi kontakti ning massivahetuse juures peab silmas pidama ka absorberi ja desorberi disaini, mille peamised elemendid on diameeter, kõrgus, kolonni tüüp ning kolonnisiseste osade mõõtmed. Amiinprotsessis on kolonni tüüpina enamasti tuntud täidiskolonnid, mida kasutatakse eelkõige korrosiivsete ja vahutavate vedelike, suurte L/G väärtuse korral ning protsessides, kus on eelistatud väiksem rõhulang [42]. Täidiskolonnid

jagunevad omakorda juhuslikult jaotatud väikese tükisuurusega täidismaterjalidega kolonnideks ja struktureeritud täidismaterjaliga kolonnideks [42], [62].

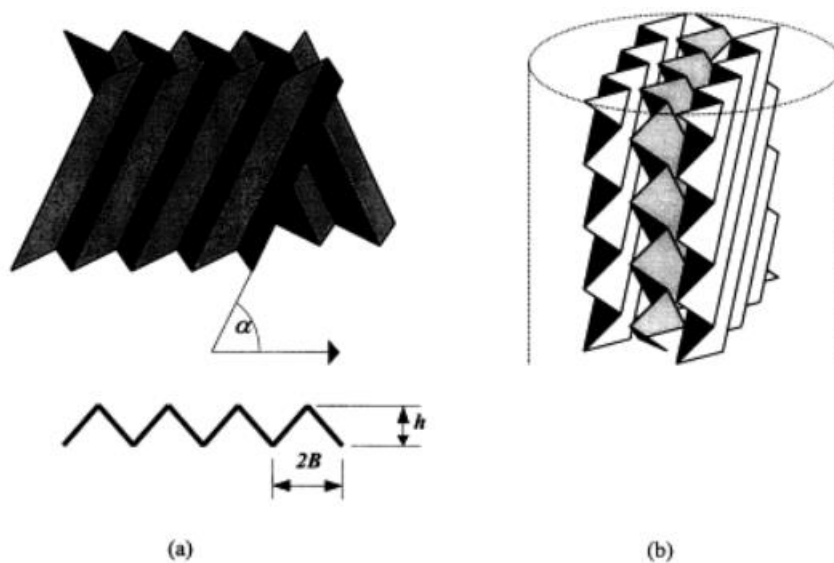
Juhuslikult jaotatud täidis sobib kasutamiseks näiteks destillatsioonil, kui soovitakse aur/vedelik kontaktpinna suurendamiseks tõsta keemilise separatsiooni efektiivsust. Juhusliku täidise efektiivsus on seotud protsessi efektiivsusega, rõhulanguga ning kolonni võimekusega. Suuremõõdulise täidise puhul saavutatakse kolonni suurem võimekus, kuid protsessi efektiivsus langeb. Väikesemõõdulise täidise puhul vastupidi. Levinuimad kasutusel olevad materjalitüübid on Raschig rõngad (*Raschig rings*) (Joonis 1.2), pall rõngad (*ball rings*) ja sadul rõngad (*saddle rings*) [62]. Absorberi puhul on omavahel võrreldud näiteks keraamilisi Raschig rõngaid, plastikust ja metallist pall rõngaid ning keraamilisi Berl sadul rõngaid. 30% MEA lahuse ning 85% CO₂ püüdmiseefektiivsuse juures näitasid eksperimendid, et Raschig rõngaste puhul oli täidise kõrgus suurim, samas regenereerimiseks vajalik soojusenergia kogus vähim, 3,1 GJ/tCO₂. Matemaatiliste mudelite tulemuste järgi olid aga kõige väiksemad investeerimiskulud plastikust pall rõngaste kasutamisel [63].



Joonis 1.2 Näide juhusliku asetusega tädisest Raschig rõngastega [64]

Struktureeritud tädises suunatakse vedelik läbi täidise kanalite mingisse kindlasse vormi. Antud täidis koosneb suurematest materjali tükkidest, mis on näiteks auklikud, soonelised, lainelised või mõne muu muustrilise elemendiga, mis võimaldab paremat vedeliku jaotumist ja kontaktpida. Vanemad struktureeritud tädised koosnevad peamiselt metalli lehtedest, kuid kasutusel on näiteks ka plastik ja portselan [62]. Antud täidisetüüp pannakse kokku

elementidest, mille eripind on määratud materjali mõõtmetega, mida nimetatakse pressimiskõrguseks ja laine laiuks (Joonis 1.3a). Lainete orientatsioon on määratud horisontaalpinna suhtes kindlate nurkadega. Mingi konkreetse elemendi koostamiseks asetatakse näiteks metall-lehed vaheldumisi kõrvuti nii, et nenede lehtede lained on üksteise suhtes kaldu (Joonis 1.3b) [65]. Struktureeritud täidise eelis juhuliku täidise ees on peamiselt suurem kontaktpind ning seeläbi ka suurem efektiivsus, sest suurem kontaktpind võimaldab madalamaid temperatuure ja suurema hulga CO₂ mahutamist lahusesse [66]. Mõned näited täidise nimetustest on Mellapak, Flexipac, Gempak, BX ning Optiflow.



Joonis 1.3 Struktureeritud täidis, kus h on pressimiskõrgus, $2B$ laine laius ning α laine nurk horisontaalpinna suhtes [65]

1.3.5 Protsessis kasutatavad amiinid

Tööstuslikus põletusjärgses CO₂ püüdmise protsessis kasutatav amiin peab vastama järgmistele omadustele: kõrge tsükliline võimekus ehk rikastamata ja rikastatud lahuse CO₂ sisalduse vahe (g_{CO_2}/kg_{lahus}), suur absorptsioonikiirus, suurepärase keemiline stabiilsus [67], [68]. Absorptsiooni kineetika on otseses seoses absorberi füüsilise suurusega. Lahuse kulu mõjutab tasakaaluline CO₂ lahustuvus. Väga oluline näitaja on ka desorptsiooniks kuluv energia, mis moodustab üle poole CO₂ püüdmise opereerimiskuludest [69].

Kommertskasutuses olevaid amiine klassifitseeritakse primaarseteks, sekundaarseteks, tertsiaarseteks ning steeriliselt takistatud amiinideks [67], [68]. Esimese kolme puhul eristatakse amiine süsiniku aatomite arvu järgi, mis on otseselt seotud lämmastiku aatomiga. Primaarsel amiinil on lämmastiku aatomiga seotud üks alküül- või arüülrühm,

sekundaarsel amiinil on kaks ning tertsiaarsel amiinil kolm [70]. Steeriliselt takistatud amiine on defineeritud kui primaarsed või sekundaarsed amiinid, mille tertsiaarsele süsinikule on liidetud aminorühm. Üheks niisuguseks amiiniks on kasutusel 2-amino-2-metüül-1-propanool (AMP). Lisaks AMP-le on sama tüüpi amiinid ka näiteks 2-amino-2-hüdroksümetüül-1,3-propaandiool (AHPD), 2-amino-2-metüül-1,3-propaandiool (AMPD) ja 2-amino-2-etüül-1,3-propaandiool (AEPD). Kui võrrelda antud aineid happe dissotsiatsioonikonstandi logaritmilise väärtuse järgi, siis AMP võimaldab vedelas olekus absorbeerida kõige enam CO₂-te [71].

Kommertskasutuses primaarne amiin on MEA ja diglükoolamiin (DGA); sekundaarsed amiinid on diisopropanoolamiin (DIPA) ja dietanoolamiin (DEA); tertsiaarsed amiinid on metüüldietanoolamiin (MDEA), trietanoolamiin (TEA) ja trietüülamiin. Tänu oma kõrgele reaktiivsusele ning mõistlikumale hinnale on kõige laialdasemalt kasutusel MEA. Lisaks on hakatud amiine omavahel segama, et ühes lahuses kasutada ära mitme amiini kõige paremad omadused [67]. Erinevad amiinid ning nende eelised ja puudused on esitatud Tabel 1.2. Stöhhiomeetriliselt on MEA-sse seotava CO₂ kogus piiratud – kuni 0,5 mooli CO₂ mooli amiini kohta. 1 mool CO₂ mooli amiini kohta võimaldavad siduda sekundaarsed ja tertsiaarsed amiinid. Primaarsetel ja sekundaarsetel amiinidel on omadus karbamaatide moodustamiseks CO₂-ga väga kiiresti reageerida, mis tõstab lahuse regenereerimise kulusid. Tertsiaarsete amiinide puhul toimub vesinikkarbonaatide ja protoneeritud amiinide moodustumine. Vesinikkarbonaatide moodustumise reaktsiooni soojus on väiksem kui karbamaatide moodustumisel ning seeläbi on ka tertsiaarse amiini puhul lahuse regenereerimine väiksema energiakuluga. Siiski on tertsiaarsel amiinil CO₂-ga reageerimise aeg pikem kui primaarsetel ja sekundaarsetel amiinidel. Tabel 1.2 on märgitud ka tsükliiline diamiin piperasiin (PZ), mida saab kasutada aktivaatorina [68].

Amiine segades, nagu ka eelmises lõigus märgitud, on võimalik paremini kasutada nende erinevaid häid omadusi ning see annab eelise ühte amiini sisaldavate lahuste ees. Võimalusi segude koostamiseks on palju ning kirjanduses leidub infot nii kahest kui ka kolmest amiinist koosnevatest segudest. Teineteist täiendavad primaarsed ja tertsiaarsed või sekundaarsed ja tertsiaarsed amiinid. Näiteks on HYSYS programmi abil simuleeritud tavalist amiiniprotsessi, milles lahuseks kasutati MDEA ja DEA kombinatsiooni. Amiine kombineeriti kuni 40m% ulatuses ning leiti, et parim lahendus oleks segu, mis koosneb 20m% MDEA + 20m% DEA + 60m% H₂O. MDEA ja DEA kombineerimisel täheldati, et väiksemate CO₂ koguste juures lahuses on DEA-l protsessi kiirendav mõju ning suuremate CO₂ koguste juures võimaldab MDEA väiksema soojuseralduse juures rohkem CO₂ lahusesse mahutada. Seega on amiinide segamise suhtel absorptsiooniprotsessi kontrollimisel oluline mõju [72]. Tsemenditööstuse põlemisgaasidele, mis olid tekkinud hapnikurikas keskkonnas põletamisel, tehti laboritingimustes katseseade ning HYSYS

simulatsioon nii katseseadmele kui ka tööstuslikus mastaabis olevale seadmele [73]. Katseseadmel kasutati lahustena 30m% MEA (võrdlemiseks), 10m% PZ, 30m% TETRA, 30m% AMP + 5m% PZ, 30m% DEA + 5m% PZ. Kõige paremaid tulemusi absorbeerimisel näitasid 30m% DEA + 5m% PZ ja 30m% AMP + 5m% PZ vastavalt $A = 89-91\%$ ja $A = 91-98\%$, kus A on absorptsiooni suhe. Lisaks leiti ka seos siseneva gaasi CO_2 kontsentratsiooni ning lahuse regenereerimiseks vajamineva energia koguse vahel – mida suurem CO_2 kontsentratsioon sisenevas gaasis, seda efektiivsem on lahuse regenereerimine. Katseseadmel saadud tulemuste ning katseseadme simulatsiooni tulemused olid lähedases vastavuses. Tööstusliku mudeli juures võrreldi 30m% MEA, 40m% PZ ja 30m% DEA + 15m% PZ lahuseid. Regenereerimise energia kulu vähenes siseneva gaasi CO_2 sisalduse suurenemisega, kusjuures absorbeerunud CO_2 määr oli fikseeritud. Parima tulemuse andis 30m% DEA + 15m% PZ lahus siseneva gaasi CO_2 sisalduse 60% juures.

Kombineeritud on AMP-d koos MEA või DEA-ga ning AMP-d alküülamiinidega nagu trietüleentetramiin (TETA) ja tetraetüleenpentamiin (TEPA). MEA ja DEA aitavad eelkõige tõsta absorptsioonikiirust, kuid suurema molaarsuhte kui 0,33 (1M DEA/MEA + 3M AMP) korral mõjub negatiivselt lahuse CO_2 mahutavusele. TETA ja TEPA puhul võib molaarsuhe olla suurem. TEPA korral 0,66 (2M TEPA + 3M AMP). Suurema koguse TEPA või TETA lisamisel (3M TEPA/TETA + 3M AMP) hakkab aga absorptsioonikiirus langema, sest mõlemad alküülamiinid on suure viskoossusega ning suurem lahuse viskoossus pärsib reaktsioonikiirust [74]. MDEA-le ja AMP-le lisatakse juurde ka PZ-i, mis tõstab eelkõige reaktsioonikiirust. A. Khan ja kollegid uurisid AMP ja PZ 30m% vesilahusesse CO_2 absorbeerimise kineetikat. Tööst selgus, et juba väikese koguse PZ-i lisamine AMP vesilahusele (28m% AMP + 2m% PZ) tõstab märgatavalt absorptsioonikiirust võrreldes 30m% AMP vesilahusega. Suurima absorptsioonikiirusega ($\text{kmol} * \text{m}^{-2} * \text{s}^{-1}$) ning võimendusteguriga oli neljast lahuse variatsioonist 20m% AMP + 10m% PZ. Lisaks hinnati kombinatsioone, milles oli 25m% AMP + 5m% PZ ja 22m% AMP + 8m% PZ. Steeriliselt takistatud struktuuris toimub karbamaadi ebastabiilne moodustumine, mille tulemusel tekib vaba amiin. See parandab lahuse absorbeerimisvõimet, kuid samal ajal vähendab reaktsioonikiirust [75].

Kolme amiini vesilahuste juures võib kombineerida näiteks AMP + PZ + MEA või MEA + MDEA + PZ, vastavalt [76], [77]. AMP + PZ + MEA kombineeriti kolmel erineval kontsentratsioonide variatsioonil: 2,5 kmol/m³ AMP + 0,5 kmol/m³ PZ + 3 kmol/m³ MEA; 2 kmol/m³ AMP + 1 kmol/m³ PZ + 3 kmol/m³ MEA; 1,5 kmol/m³ AMP + 1,5 kmol/m³ PZ + 3 kmol/m³ MEA ning võrreldi nende käitumist nii absorptsioonil kui ka desorptsioonil. Lisaks võrreldi ka kolme amiini lahuseid 5 kmol/m³ MEA vesilahusega. Kõik kolm kombinatsiooni näitasid MEA lahusest 5,7-15,1% suuremat tasakaalulist CO_2 mahutavust, 29,1-38,1%

suuremat absorptsiooni võimekust ($\text{mol}_{\text{CO}_2}/L_{\text{lahus}}$), 100-120% suuremat tsüklilist võimekust, 93,5-125% suuremat algset desorptsioonikiirust, 50-54,5% väiksemat soojusvajadust. Artikli autorite hinnangul võimaldaksid seega nende kolme amiini lahused regenereerimisel kasutada soojuselektrijaama kuuma vett või madalarõhulist jääkauru. Siiski on antud amiinide kombineerimisel oluline jälgida AMP ja PZ koguseid, sest nende segamisel võib tekkida sadestumine. Eksperimenteerimisel hoiti seetõttu AMP + PZ kombineeritud kontsentratsiooni $3 \text{ kmol}/\text{m}^3$, kusjuures PZ kontsentratsioon ei ületanud $1,5 \text{ kmol}/\text{m}^3$ [76]. MEA + MDEA + PZ segu juures uuriti kolme 6M vesilahuse variatsiooni: 3M MEA + 2,5M MDEA + 0,5M PZ; 3M MEA + 2M MDEA + 1M PZ; 3M MEA + 1,5M MDEA + 1,5M PZ. Võrdluseks segudega vaadeldi ka 5M MEA lahuse käitumist CO_2 absorptsioonil ja desorptsioonil. Sarnaselt AMP + PZ + MEA segule näitas ka MEA + MDEA + PZ segu kõik variatsioonid paremaid tulemusi nii absorptsioonil kui ka desorptsioonil. Desorptsiooniks vajalik energia vähenes 15,22-49,92% võrreldes ühte amiini sisaldava lahusega. Energiavajadus kahanes koos MDEA/PZ moolsuhte kasvamisega 1 kuni 5 korda. Suurem MDEA/PZ moolsuhe tähendab suuremat kogust HCO_3^- ehk vesinikkarbonaate rikastunud amiini lahuses, mis muudab CO_2 lahusest eraldamise lihtsamaks [77].

Tabel 1.2 Erinevate amiinide omadused, eelised ja puudused [68]

Amiin	Keemiline struktuur	Eelised	Puudused
Primaarne amiin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (MEA)	Suur absorptsioonikiirus Väiksem viskoossus	Väiksem absorbeerimisvõime Suurem soojusmahtuvus Ei saa kasutada COS ja CS_2 segatud gaasi absorbeerimiseks Kõrgem aururõhk Suurem soojusvajadus regenereerimiseks
	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (DGA)		
Sekundaarne amiin	$\text{HN}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$ (DEA)	Saab kasutada COS ja CS_2 püüdmiseks Suurem koormus Väiksem soojusmahtuvus Madalam aururõhk Väiksem reaktsioonisoosus Vähem korrosiivne kui MEA	Suurem viskoossus Piiratud lahustuvus vees
	$\text{HN}-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3)_2$ (DIPA)		
Tertsiaarne amiin	$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3$ (TEA)	Suurem koormus Väiksem soojusmahtuvus Madalam aururõhk Väiksem reaktsioonisoosus	Väiksem absorptsioonikiirus Suurem viskoossus
	$\text{CH}_3-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$ (MDEA)		
Steeriliselt takistatud amiin	$\text{HN}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (AMP)	Suurem koormus Suurem absorptsioonikiirus Head desorbeerimisomadused	Suurem soojusmahtuvus Suurem viskoossus
Piperasiin	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ (PZ)	Antioksidatiivne Ei soodusta termilist lagunemist Suurendab reaktsioonikiirust	Õhust vee ja CO_2 absorbeerimine

1.3.6 Lahuse regenererimiseks vajalik soojus

Nagu ka juba eelnevalt osaliselt kirjeldatud on protsessi disainimisel olulisteks teguriteks desorptsioonisoojus, vee aurustamiseks vajalik soojus ja soojus, mis on vajalik rikastunud lahuse temperatuuri tõstmiseks desorptsioonitemperatuurini. Need kolm suurust annavad kokku amiinprotsessi soojusvajaduse. Desorptsioonisoojus on soojus, mida kasutatakse amiin-CO₂ reaktsioonil moodustunud ühendite (karbamaat, vesinikkarbonaat) keemiliste sidemete lõhkumiseks ning seda soojusenergia kogust võib võrdsustada CO₂ lahustumise käigus eralduva soojuse ehk absorptsioonisoojusega ΔH_{abs} [77], [78]. Soojuse eraldumine on intensiivsem lahuse CO₂ väiksemate kontsentratsioonide puhul olukorras, kus CO₂ sidumise intensiivsus on suurem. Samuti on leitud, et soojuse eraldumine suureneb koos temperatuuri tõusmisega. Seega peaks absorberis CO₂ sidumise protsessi vältel tekkima märkimisväärne temperatuuritõus. Lihtsustatult võib väita, et põlemisgaaside töötlemisel toimuva reaktsiooni entalpiat ei kasutata kasulikult, vaid soojus läheb aurudega koos töödeldud gaasiga kaduma. Samas tuleb lahusti taastamiseks anda rikastunud lahusele sama reaktsioonientalpia desorberi temperatuuril. *Reboileris* toodetakse kuubijäägist CO₂-te kaasakandvat auru ning vajalik soojus selleks tuleb absorptsiooni- ja aurustumissoojuse vahest. Lahusti omadustest ning protsessi konfiguratsioonist sõltuvalt, juhul kui absorberis eraldunud soojus suudetaks ära kasutada, võiks suurem absorptsioonisoojus tekitada suuremaid temperatuuride vahesid ja seeläbi anda kasuliku efekti vähendades *reboileri* kogukoormust [79]. Katseliselt on näidatud, et erinevate amiini funktsionaalrühmade ΔH_{abs} -id saab järestada kasvavas järjekorras – tertsiaarne, sekundaarne, primaarne [80].

Eksperimentaalselt on leitud, et 30m% MEA lahusesse CO₂ absorbeerimisel kuni 0,4 mol_{CO2}/mol_{MEA} on vabaneva soojuse hulk temperatuurivahemikus 40-80 °C keskmiselt 85 kJ/mol_{CO2}, mis lahuse edasisel rikastumisel oluliselt väheneb, 40 °C juures ning CO₂ sisalduse ligikaudu 0,7 mol_{CO2}/mol_{MEA} jõuab keskmiselt 45 kJ/mol_{CO2}. Lisaks CO₂ sisaldusele on oluline mõju ka temperatuuril – temperatuuri tõusuga suureneb ka karbamaadi moodustumise reaktsiooni suure temperatuuriefekti tõttu absorptsioonisoojus [79]. Abdulakdir ja kolleegid mõõtsid ja hindasid MEA ja 3-piperidiinmetanooli (3PM) segude termodünaamilisi omadusi. Nad leidsid samuti, et absorptsioonisoojus ja ka lahuse soojusmahtuvus on seotud temperatuuriga – mida kõrgemaks tõuseb temperatuur, seda suurem on vabanev soojus ja soojusmahtuvus, kuid seda väiksem on lahuse CO₂ lahustamise võime. Katsetega tehti kindlaks, et parim kombinatsioon CO₂ sidumiseks madalama regenererimiseks vajaliku energia ning keskmise soojusmahtuvuse poolest on 3M MEA + 2M 3PM [81]. Ainuüksi absorptsioonisoojuse suhtes ei erine aga näiteks AMP + PZ + MEA segu oluliselt MEA lahusest, sest kõigi nimetatud amiinide absorptsioonisoojused on sarnased, jäädes vahemikku 80-85 kJ/mol_{CO2}. Antud näitaja on nenede kolme amiini

segu juures vaid 5,6-6,9% väiksem [78]. MDEA absorptsioonil vabanev soojus on mõnevõrra väiksem – ligikaudu 50 kJ/mol [69]. Seega võiks antud amiini kasutamisel segus olla absorptsioonisoojus väiksem. Kui võrrelda MEA + AMP + PZ ja MEA + MDEA + PZ segusid, siis on nende eeldatavad neeldumissoojused vastavalt 79 kJ/mol ja 64 kJ/mol [77]. MDEA puhul on uuritud ka selle suurema kontsentratsiooni mõju absorptsioonisoojusele. Võrreldi 30m% ja 50m% MDEA lahuseid ning selgus, et suurem nimetatud amiini sisaldus ei oma märkimisväärset mõju vabanevale soojusele. Küll aga avaldas mõju rõhk – rõhu tõstmine vähendas suurema kontsentratsiooniga lahuse absorptsioonisoojust. PZ-i lisamine lahusele ja ka temperatuuri tõstmine tõstab absorptsioonisoojust, samas väheneb PZ-i mõju lahuse CO₂ sisalduse kasvamisega. Uuringu autorid järeldasid, et CO₂ lahustuvuse poolest oleks parem kasutada väiksema MDEA sisaldusega lahust, kuid energiatarbimise suhtes vastupidi [82].

1.3.7 Amiini lagunemine ja lahuse taastamine

Arvestada tuleb amiini lagunemisega, mis võib toimuda nii absorptsioonil kui ka desorptsioonil lahuse kokkupuutel põlemisgaasi CO₂, O₂, SO_x ja lendtuhaga [37], [44]. Lagunemise käigus tekivad süsteemi soovimatud kõrvalproduktid nagu termiliselt stabiilsed soolad (TSS) ning rasked süsivesinikud ja osakesed, mis vähendavad etteantud protsessitingimuste juures nii CO₂ sidumist kui ka lahuse regenererimist. Üldiselt võib eristada kolme tüüpi lagunemist: primaarsetel ja sekundaarsetel amiinidel karbamaadi polümerisatsioon, oksüdatiivne lagunemine ning termiline lagunemine [44].

Absorptsioonil 40-70 °C juures on lagunemine põhjustatud peamiselt oksüdatiivsest lagunemisest O₂, CO₂, NO_x ja SO₂ juuresolekul. Oksüdatiivne lagunemine kujuneb probleemiks, kui põlemisgaaside hapnikusisaldus on 3-5% juures. Lisaks absorberile esineb seda ka rikastatud lahuses soojusvahetist väljumisel temperatuuridel 100-145 °C [83]. Näiteks absorberi tingimustel reageerib lahustumata hapnik MEA-ga ning moodustab ammoniaaki ja teisi ühendeid. Lahustamata hapnik, mis ei reageeri absorberis, reageerib soojusvahetis ja desorberis. Kõrgetel temperatuuridel MEA sisenemisel soojusvahetisse, desorberisse ja *reboilerisse* hakkab see lisaks pöördumatult reageerima CO₂-ga, mille tulemusel tekivad asendatud uuread ja diamiinid. Laguproduktid, mis saavad käituda komplekse moodustavate ainetena (kelaatidena), ehk orgaaniliste ainetena, mis on võimelised kahe või enama aatomi kaudu moodustama keemilisi sidemeid metallidega, on puhtast MEA lahusest korrosiivsemad. Need ühendid võivad lahuses tõsta raua sisaldust ning hapnikuga kontakti sattudes olla oksüdatiivsele lagunemisele katalüsaatoriks [84]. Seega sõltub oksüdatiivse lagunemise määr temperatuurist, CO₂ sisaldusest lahuses, O₂, MEA ning lahustunud metallide kontsentratsioonidest [85]. Desorptsioonil toimub peamiselt termiline amiini lagunemine, teisisõnu lagunemine kõrgema temperatuuri mõjul, kui temperatuur ulatub ligikaudu 120 °C juurde. CO₂ käitub antud protsessis katalüsaatorina.

Karbamaadi polümerisatsioon toimub sarnaselt temperatuuridel üle 100°C. See on pöörduv protsess, mis karbamaadi ühendite abil toodab oksasolidooni. Oksasolidoon moodustab oma lähteamiiniga reageerides etüleendiamiini ning lõpuks kondenseeritakse asendatud etüleendiamiin asendatud piperasiiniks. Suure tõenäosusega saaks karbamaadi polümerisatsiooni vältida madalama desorptsiooni temperatuuriga, näiteks vaakumis desorptsiooniga. Lisaks saab antud lagunemist vähendada, kui vähendada lahuse CO₂ sisaldust ja amiini kontsentratsiooni [44].

Selleks, et igasugust amiini lagunemist vältida, peaks kasutama lahuseid, mis on lagunemisele hästi vastupidavad. Uuringud on näidanud, et oksüdeerumisele kõige vastupidavamad on tertsiarsed amiinid, vastupidavuselt teised on sekundaarsed amiinid ning kõige kehvemaid tulemusi on näidanud primaarsed amiinid [44]. Kokkuvõtteks, amiini lagunemine toob kaasa lahuse kaod, seadmete korrosiooni ja lenduvate laguproduktide tekke. Nii oksüdatiivse kui ka termilise lagunemise produktid ning nende moodustumise mehhanismid on toodud viites [83].

Amiini lagunemise tõttu on vajalik regenereeritud lahus taastada – kõrvalproduktid, nagu TSS-id, eemaldada. Näiteks 30m% MEA lahuses ei tohiks protsessi efektiivseks toimimiseks olla rohkem kui 3m% TSS-e [86]. Taastamisprotsessi tulemusena peaks protsessi lisatava värsket lahuse hulka olema minimaalne. Siiski loetakse kõige tavalisemat ja varasemalt kasutusele võetud taastamismeetodit ebaefektiivseks. See kujutab osa saastunud lahuse protsessist eemaldamist ja värsket lahuse lisamist ning on olemuselt kulukas ja keskkonnakahjulik [87]. Lisaks kirjeldatud meetodile on ka teisi võimalusi, näiteks mehhaaniline või aktiveeritud süsinikuga filtreerimine, termiline taastamine, neutraliseerimine, ionvahetusega taastamine ning taastamine elektrodialüüsi teel. Mehaanilise filtreerimisega saab eraldada heljumit, kolloidosakesi ja korrosiooniprodukte. Aktiveeritud süsiniku filter võimaldab efektiivselt eemaldada aineid, mis põhjustavad vahutamist. Kumbagi filtreerimist sisaldava meetodiga ei saa aga eemaldada TSS-e ja teisi laguprodukte [86]. Neutraliseerimise käigus lisatakse lahusesse tugevat alust, näiteks naatrium- või kaaliumhüdrosiidi. Tulemusena vabaneb TSS-st amiin, lahuse võimekus taastub, kuid lahusesse jääb tekkinud naatriumi või kaaliumi sool, mis kogunedes viib erinevate probleemideni [87].

Termilise taastamise teel aurustatakse amiin ja vesi soovimatutest ainetest välja. Lagunenevad amiini voog neutraliseeritakse tugeva alusega, et vabastada TSS-desse kinnitunud amiin. Seejärel lastakse segul kas seista ja settida, et eemaldada tahked ained või suunatakse see otse spetsiaalsesse destillatsioonisüsteemi aurustamisele. Termilise taastamise puhul on keeruline kasutada kõrge keemistäpiga amiine, lisaks on antud meetodi kasutamine mõttekas lahuse suurema saastumise korral ning jällegi on tarvis lisa soojusenergiat [86].

Lahuse taastamine ionvahetuse teel sarnaneb neutraliseerimisega, kuid reaktsioonid toimuvad amiinilahuse ning tahke tugevalt aluselise vaigu vahel. Saastunud lahuse voog suunatakse läbi eelnevalt naatrium- või kaaliumhüdroksiidiga töödeldud vaigu kihi, vaigu hüdroksiidioonid vahetatakse orgaanilise happe anioonidega, vabanevad amiin ja vesi ning teised neutralisatsiooniproduktid jäävad vaiku, mis läheb regenereerimisele. Kirjeldatud meetod on tõhus ning keskkonnasõbralikum, kuid seni toimib see ainult maagaasi puhastamisel, kus eemaldatava CO₂ kogused on võrreldes põlemisgaaside kogustega oluliselt väiksemad, samas ka protsess ise erineb põlemisgaaside puhastamisest [86].

TSS-de ja ionidest laguproduktide eemaldamiseks kasutatakse elektrodialüüsi. Protsessi ülesehitus koosneb kahe elektroodi vahel paiknevatest vahelduvatest katioonselektiivsetest ja anioonselektiivsetest membraanidest. Lagunenud amiini voog filtreeritakse ning suunatakse läbi membraanide, mille abil eraldatakse katioonid ja anioonid. Seejuures on oluline ka taastatava lahuse võimalikult madal temperatuur, mis peab jääma kindlasti alla 43°C. Elektrodialüüsi abil saab lahuse suhteliselt tõhusalt TSS-dest vabaks, kuid antud meetodil puudusteks on membraanide saastumine, suurem energiakulu kui destilleerimisel või ionvahetusel, rohkem jääkprodukte kui destilleerimisel ning jäägid sisaldavad suurtes kogustes soolasid ja kemikaale, mistõttu ei saa neid töödelda reoveejaamades [86].

Ideaalne lahuse võimaldaks madalate kuludega CO₂ püüdmist olles samal ajal ka keskkonnale ohutu. Siiski pole ideaalset lahust tõenäoliselt püüdmissüsteemi parameetrite ja lahuse omaduste vahel esinevate pöördkorrelatsioonide tõttu olemas.

1.3.8 Näiteid protsessi täiendustest

Suure energiakulu vähendamiseks saab lisaks sobiva lahuse kasutamisele lisada protsessi konfiguratsiooni juurde erinevaid täiendusi ja muudatusi. Protsessi täiendused saab jaotada kolme rühma – absorptsiooni parandamine, soojuslik integreerimine ning soojuspumba efektid. Absorptsiooni parandamine põhineb absorberi põhjas lahuse CO₂ koormuse suurendamises või liigse liikumapaneva jõu vähendamises kogu absorberis. Seega väheneb vajaliku püüdmiseefektiivsuse saavutamiseks lahusti voolukiirus, mis omakorda vähendab *reboileris* vedeliku temperatuuri tõstmiseks vajaminevat soojusenergiat. Soojuse integreerimise täienduste põhimõte seisneb erinevate protsessivoogude soojusvahetuses, et vähendada soojuskadusid ja lõpuks ka *reboileri* soojuskoormust. Soojuspumpade modifikatsioonid kasutavad soojuspumba efekti, et tõsta täiendava mehaanilise töö arvelt soojuse kvaliteeti. See efekt võimaldab ära kasutada saadaolevat madala kvaliteediga soojust [88]. Järgnevalt on toodud mõned näited protsessi täiendustest ja muudatustest.

Üheks CO₂ separeerimise võimaluseks söel töötavate soojuselektrijaamade põlemisgaasidest on Linde ja BASF välja pakkunud peale põletust toimuva amiinil põhineva protsessi [89]. Pakutud protsessi eesmärgiks on vähendada absorbendi regenererimiseks vajaminevat energiat, kasutades lahusteid, mis säilitavad söe põletamisel tekkinud põlemisgaaside tingimustel oma stabiilsuse. Lisaks luuakse protsessi disainiga ressursisäästuvõimalusi, näiteks absorberile lisatud etappidevaheline gravitatsioonil põhinev jahutus, et ei oleks vajadust pumba ja juhtseadiste järele; lisakütteseade desorberi astmete vahel, mis kasutab lahja lahuse soojust desorberi temperatuuri säilitamiseks.

Absorberi astmetevaheline jahutus, kus osa lahusest võetakse absorberist välja, jahutatakse ja pumbatakse tagasi absorberisse, võimaldaks nii energia kui ka lahuse kokkuhoidu. Aspen HYSYS tarkvaraga tehtud MEA lahusega CO₂ püüdmise mudeli põhjal leiti, et ükskõik milline jahuti asetus annaks ressursisäästu, kuid efektiivsem on kasutada jahutust protsess kolonni alumises osas, kus CO₂ sisaldus lahuses on suurem [90]. Hiljuti teostatud uuring [39], mille eesmärk oli hinnata amiinprotsessi erinevaid modifikatsioone näitas, et kõige mõttekam oleks protsessi täiendada absorberi astmetevahelise jahutuse, nn lahja auru uuesti kokkusurumisega ja paralleelsete soojusvahetitega. Lahja auru kokkusurumine tähendab desorberi põhjast *reboiler*ist tulnud keeva vedeliku juhtimist madalama rõhuga aur-vedelik separaatorisse, et tekitada lahjat auru, mida seejärel komprimeerida ning saata tagasi desorberisse, et tõsta seal temperatuuri ja rõhku ning vähendada *reboiler*i koormust. Aur-vedelik separaatorist tulnud vedelik suunatakse uuesti absorberisse. Paralleelsete soojusvahetite põhimõte on jagada rikastunud lahuse vood kaheks, millest üks vahetab soojust regenereeritud lahusega ning teine desorberi ülaosas oleva auruga enne kondesaatorisse suunamist. Antud uuringus leiti, et energeetiliselt ja majanduslikult on kõige kasulikum absorberi vahejahutus ning lahja auru komprimeerimine. See tulemus saadi võttes mudeldamisel aluseks naftaliivade tehase põlemisgaasid ning MEA ja a-MDEA (aktiveeritud MDEA) lahused.

Poola Jaworzno II elektrijaamas testiti mobiilset CO₂ püüdmise katsejaama erinevate voodiagrammidega [91]: standartne protsessi voodiagramm, lahuse voogude modifikatsioonidega ning desorberisiseste soojusvahetitega, mis kasutavad desorberi temperatuuri tõstmiseks sealt lahkuva nn puhta ja poolpuhta amiini lahuse soojust. Lahuse voogude modifikatsioonidest ühe võimalusena katsetati absorberi astmetevahelist jahutust, kus regenereeritud lahus jagatakse kaheks ja suunatakse ristivooluga soojusvahetitesse, ühest soojusvahetist väljuv lahus suundub edasi absorberi ülaosasse ning teisest väljuv lahus absorberi keskosasse. Niisugusel lahendusel peaks olema eelis tüüpilise vahejahutuse ees, sest jahutusagensiks ei ole mitte juba osaliselt rikastunud lahus, vaid puhas lahus. Teine võimalus voogude modifitseerimiseks oli kirjeldatud lahendusele

veel ka desorberist võetud osaliselt puhta lahuse voog, mis jahutatakse ning suunatakse absorberi alumisse osasse. Viimane lahendus peaks absorptsiooni liikumapaneva jõu muutma konstantseks kogu absorberi ulatuses.

Erinevate ülevaadete hinnangul võib kirjandusest leida palju võimalusi protsessi modifitseerimiseks, et energiat kokku hoida [39], [88], [92], [93]. Siiski on kõikides hinnangutes rõhutatud, et töö igasuguse konfiguratsiooni muutmiseks ja tööstuslikuks rakendamiseks on veel algusjärgus.

2 AMIINPROTSESSI MODELLEERIMINE

Töö teises peatükis kirjeldatakse modelleerimisprogrammi kasutamist amiinprotsessi modelleerimiseks. Enfit280 õlitehase CFB kolde põlemisgaasidest CO₂ amiinabsorptsiooni jaoks loodi erinevate lahustega mudelid, mille järgi võib hinnata protsessiparameetreid, sealhulgas kolonnide temperatuurid, lahuse kulu, püüdmiseefektiivsus ning lahuse regenereerimiseks vajalik energiakulu. Hinnangud võiksid anda erinevatele parameetritele ligikaudsed suurusjärgud, erinevate mudelite võrdlemine aga näidata võimalusi protsessi reguleerimiseks.

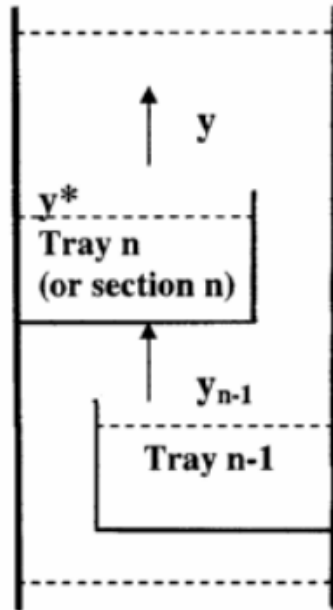
2.1 Keemiliste protsesside simulaator Aspen HYSYS

Amiinilahusega CO₂ püüdmise protsessi simulatsioonid on käesolevas töös koostatud keemiliste protsesside simulaatori Aspen HYSYS V12.1 abil. Tegemist on keemiatehnoloogia valdkonnas ühe juhtiva protsessisimulaatoriga, mida kasutatakse laialdaselt juba olemasolevate protsesside optimeerimiseks ja täiendamiseks. Antud tarkvara võimaldab kasutajal luua protsessimudeli ja seejärel seda keerukate arvutuste (mudelid, võrrandid, matemaatilised arvutused, regressioonid jne) abil simuleerida [94].

Abosrptsiooni jaoks mudeli koostamisel on võimalus ülesandele läheneda kahte moodi, koostada tasakaalulistel arvutustel põhinev mudel või kiiruse arvutustel põhinev mudel. Tasakaalulise mudeli puhul eeldatakse, et igal kolonni astmel on vedeliku ja auru faas saavutanud termilise tasakaalu. Selle mudeli juures kasutatakse tasakaaluolekust kõrvalekallete hindamisel kolonni teoreetilise taldriku efektiivsusi, näiteks *Murphree* efektiivsus [95]. *Murphree* taldriku efektiivsust kolonnis väljendatakse taldrikut läbiva auru lenduva komponendi moolosa suurenemise ja tasakaalus oleva auru lenduva komponendi moolosa suurenemise suhtena. Teiste sõnadega – *Murphree* efektiivsus (E_M) näitab, kui lähedal on reaalne olek kolonni taldrikul või astmel tasakaalulisele olekule ning on avaldatud valemiga 2.1, kus y on CO₂ moolosa gaasis, mis taldrikult lahkub, y_{n-1} on CO₂ moolosa gaasis, mis lahkub alumiselt taldrikult ning y^* on CO₂ moolosa, kui gaasifaas on taldrikul vedelfaasiga tasakaalus (Joonis 2.1) [96], [97].

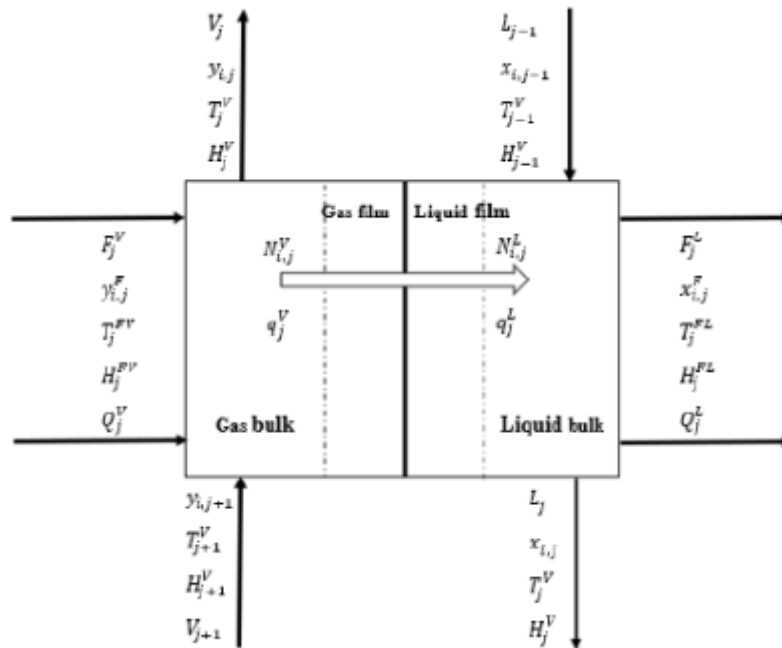
$$E_M = \frac{y - y_{n-1}}{y^* - y_{n-1}} \quad (2.1)$$

Tasakaalulise mudeli loomine põhineb eeldustel, et astmel või teoreetilisel taldrikul olev vedelik on ideaalselt segunenud ja kokkusurumatu, auru sidumine vedelfaasiga taldrikul on tühine, aur ja vedelik on termilises, kuid mitte faasilises tasakaalus. Antud mudeli väljundite arvutamiseks kasutatakse massi- ja energiabilansse, faaside tasakaalu võrrandeid ning summeerimist [98].



Joonis 2.1 *Murphree* efektiivsuse kujutamine kolonni teoreetilisel taldrikul n (*Tray n*) ning teoreetilisel taldrikul $n-1$ (*Tray n-1*), kui astmete lugemine algab alt üles [97]

Enam kui kahest komponendist koosneva süsteemi korral on enamasti separatsiooniprotsessi limiteerivateks teguriteks massi- ja soojusülekanne kiirused. Niisugusel juhul võiks protsessi kulgemise täpsemaks ennustamiseks rakendada mitte-tasakaalulist ehk kiirusel põhinevat mudelit, mis on kujutatud Joonis 2.2. Antud lähenemine on keerukam kui tasakaalulise mudeli puhul ning vajab suure täpsusega massiülekanne- ja difusioonikoefitsientide ning kokkupuute- ehk piirpindade suurust, nagu on eelnevalt kirjeldatud ka punktides 1.3.2 ja 1.3.3. Gaasi- ja vedelikufaasi taskaalustamine toimub eraldi, kokkupuutepinda läbivaid massi- ja soojuse vooge arvestades [98]. Kiirusel põhineva mudeli koostamisel võib lihtsustamiseks teha järgmisi eeldusi: toimuv reaktsioon on kiire ja leiab aset vedelikukihis, absorber on adiabaatiline, kokkupuutepinna suurus on sama nii massi- kui ka soojusvoo jaoks, vedeliku poolel on soojusülekandekastus võrreldes gaasifaasiga väike ning seetõttu ei erine kokkupuutepinna temperatuur mahulisest temperatuurist, temperatuuri ja kontsentratsiooni muutused radiaalsuunas on tühised, nii gaasi- kui ka vedelikufaasi koheldakse ideaalsete segudena [95].



Joonis 2.2 Kiirusel põhinev mudel kolonni teoreetilise taldriku kohta, massivoog N ja soojusvoog q on suunaga gaasifaasist (Gas bulk) vedelikufaasi (Liquid bulk) läbi faaside piirpinna, mis koosneb õhukesest gaasikihist (Gas film) ja vedelikukihist (Liquid film) [99]

Protsessisimulatsiooni loomine HYSYS tarkvaras toimub valitud vedelikupaketi põhjal. Vedelikupakett on kombinatsioon protsessis osalevate komponentide nimekirjast ning hulgast ülesandele või tööstusele spetsiifilistest omaduste tuletamise meetoditest ehk omaduste pakettist. Nafta ja gaasi töötlemisel soovib HYSYS kasutada Peng-Robinson olekuvõrrandite omaduste paketti, mis võimaldab laias tingimuste vahemikus lahendada ühe-, kahe- või kolmeefaasilisi süsteeme täpselt ja efektiivselt.

Aspen HYSYS V12.1 võimaldab amiinprotsessile luua kiirusel põhinevat mudelit, kui arvutuspaketina kasutada *Acid Gas – Chemical Solvents*, mis baseerub amiini vesilahuste reaktsioonikiirusel põhineva mudeli, keemilise absorptsiooni simulatsiooni ning molekulaarsete termodünaamiliste mudelite laialdasel uurimis- ja arendustööl [100]. Paketi arendamisel kasutati aurufaasi jaoks Peng-Robinsoni olekuvõrrandit ja elektrolüütide termodünaamika jaoks elektrolüüdi mittejuhuslikku kahe vedeliku, inglise k. *electrolyte non-random two-liquid* (eNRTL), aktiivsuskoeffitsendi mudelit [101]. Paketis olevad eNRTL ja teised transpordiomaduste mudeli parameetrid on tuvastatud amiini vesilahuste termodünaamiliste ja füüsikaliste omaduste andmete regressioonil [102], [103]. Regressioon teostati tööstuses sagedamini kasutatud amiinide aur-vedelik tasakaalu ning absorptsioonisooste kohta saadaolevatest andmetest. Samuti on arvestatud ka amiini vesilahuste keemiliste omadustega.

Tarkvaras saab absorberi ja desorberi jaoks tehtavate arvutuste jaoks kasutada kahte kiirusel põhinevat mudelit: „Efficiency” ja „Advanced modeling”. „Advanced modeling” kasutab massi- ja soojusülekandekiiruste täpselt arvutamiseks Maxwell-Stefani teooriat,

seejuures eeldades, et aur-vedelik termiline- ja faaside tasakaal saavutatakse faaside piirpinnal ehk rakendatakse kahe kelme teooriat. Kontaktpindade suurus ja massiülekangetegurid arvutatakse kolonni tüübi ja geomeetriaga, tööparameetritega ning vedeliku omadustega seotud korrelatsioonide abil. Soojusülekangetegurid arvutatakse massiülekangeteguritest Chilton-Colburn analoogiat kasutades. Massi- ja soojusülekangetakistus koondatakse ainult faaside piirpinna ümber olevatesse õhukestesse gaasi- ja vedelikukihtidesse. Kiirete reaktsioonide korral, kui tekivad mittelineaarsed profiilid, suudab mudel jagada neid kihte veel omakorda väiksemateks osadeks. Temperatuurimuutuste ja soojusvoogude vahel seose loomiseks igas kihis kasutatakse Fourier teisendusi. Samuti arvestab mudel igas kihi osas reaktsioonidest põhjustatud massiülekangete muutustega. Auru- ja vedelfaasile koostatakse eraldi materjali- ja energiabilansid. Väljuvate voogude ning kolonnisiseste tingimuste leidmiseks lahendab antud mudel kirjeldatud tingimustele vastavad võrrandid iga astme ning faasi kihi kohta koos. Tegemist on pikkade mittelineaarsete võrranditega, mille lahendamine on keerukas ja aeganõudev [104].

„*Efficiency*“ mudel üritab ennustada happeliste gaasidele *Murphree* efektiivsust kiirusel põhineva mudeli põhimõttel tasakaalul põhineva mudeli kontekstis. „*Efficiency*“ meetodil baseeruv mudel kasutab kahe kelme teooriat happeliste gaaside voo ja efektiivsuse arvutamiseks. Piirpindade suurused ja massiülekangetegurid arvutatakse sarnaselt kiirusel põhinevale mudelile, kuid soojusülekangetegureid ei arvutata. Voogude arvutamisel arvestab mudel CO₂, H₂S ja amiini sisaldavate komponentide konversiooniga. Komponenti sisalduse muutuse ja selle komponendi voo vahel seose loomiseks kasutatakse Ficki difusiooniseadusi. Antud mudel ei arvesta soojusülekangetakistusega ning kasutab parandustegureid reaktsioonidest tingitud intensiivsema ülekande arvesse võtmiseks. Kahele faasile eraldi materjali- ja energiabilansse ei koostata. „*Efficiency*“ mudeli arvutamise esimeses etapis kasutatakse kolonni lahendamiseks tavapäraselt tasakaalul põhinevat mudelit, kuid happeliste gaasisüsteemidele omast mittetasakaalulist käitumist modelleeritakse arvutamise teises etapis, arvutades igas astmes CO₂-le kiirusel põhinev efektiivsus [104].

Mõlema mudeli tulemused on enamiku süsteemide puhul võrreldavad ning on kontrollitud, et „*Efficiency*“ mudel teostab arvutusi kiiremini. „*Advanced modeling*“ on soovitatav kasutada juhul, kui töödeldavas gaasis on märkimisväärses koguses muid spetsiifilisi gaasilisi saasteaineid, mida on vaja täpselt simuleerida [105].

2.2 Mudelite alus

Käesolevas alapeatükis kirjeldatakse põlemisgaase, põlemisgaaside ettevalmistusprotsessi ning CO₂ püüdmise protsessi ülesehitust, millest lähtuvad kõik võrreldavad mudelid.

2.2.1 Puhastatav gaas

Allolevas Tabel 2.1 on toodud põlevkivi poolkoksi Enefit280 CFB koldes põletamisel tekkinud põlemisgaaside koostis.

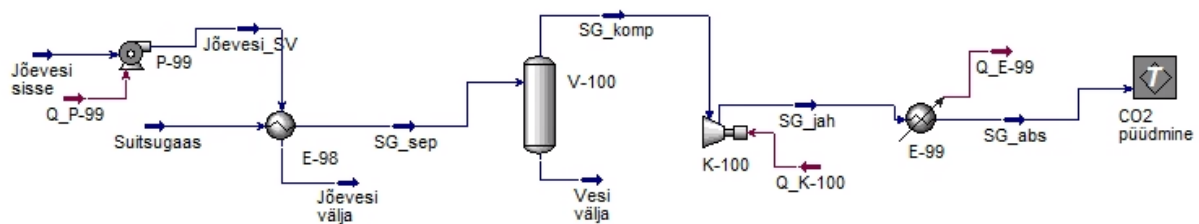
Tabel 2.1 Põlemisgaaside koostis

Komponent	Kontsentratsioon		Masskulu kg/h	Erikulu kg/MWh _{õli}
	Väärtus	Ühik		
CO ₂	10,009	mahu%	61576	167,5
H ₂ O	21,85	mahu%	54637	148,6
N ₂	63,806	mahu%	248188	674,9
O ₂	4,335	mahu%	19270	52,4
NO _x	71,815	mg/Nm ³	22,35	0,061
CO	389,5	mg/Nm ³	121,2	0,330
SO ₂	12,009	mg/Nm ³	3,74	0,010
PM _{sum}	93,099	mg/Nm ³	28,97	0,079

Niisket põlemisgaasi temperatuuriga 160 °C tekib tunnis 311178 Nm³.

2.2.2 Põlemisgaaside ettevalmistamine

Joonis 2.3 on kujutatud mudeli osa, milles toimub põlemisgaaside jahutamine, niiskuse eemaldamine ning rõhu tõstmine. Tabel 2.2 annab ülevaate joonisel kujutatud materjalivoogude parameetrite ja Tabel 2.3 seadmete võimsuste kohta. Mudel kasutas arvutamisel Peng-Robinson omaduste paketti.



Joonis 2.3 Põlemisgaaside ettevalmistamise voodiagramm

Põlemisgaaside jahutamisel kasutatakse õlitehasi lähedal voolava jõe vett. Jahutusvee kasutamisel tuleb pöörata tähelepanu ka jõkke tagasijuhitava vee temperatuurile. Enefit280 õlitehas ning Auvere elektrijaam kasutavad jahutuseks Mustajõe vett. Mustajõgi on ühenduses Narva jõe ja veehoidlaga ning vee tagasijuhtimisel tuleb jälgida, et veehoidla temperatuur ei tõuseks üle 28 °C. Jahutusvee heite mõju hindamisel Narva jõe veetemperatuurile on arvestatud, et tagasilastav vesi on jõeveest keskmiselt 7 °C soojem [106]. Vastavalt andmetele Narva veehoidla aasta keskmisest temperatuurist võeti jõevee keskmiseks temperatuuriks 10 °C [107]. Jõevesi pumbatakse pumba P-99 abil läbi mantelorusoojusvaheti E-98 korpusepoolse osa. Põlemisgaas juhitakse läbi sama

soojusvaheti torude. Peale soojusvahetit liigub põlemisgaas liigse vee eemaldamiseks aurvedelik separaatorisse V-100. Edasi tuleb põlemisgaasile anda absorberisse liikumiseks kompressori K-100 abil kõrgem rõhk ning kuna sellega kaasneb temperatuuritõus, siis tuleb viimase etapina enne amiinprotsessi sisenemist põlemisgaasi veel täiendavalt jahutusseadmes E-99 jahutada.

Tabel 2.2 Materjalivoogude parameetrid põlemisgaaside ettevalmistamisel

Materjali-voog	Aurufraktsioon	Temperatuur	Rõhk	Moolku- lu	Massku- lu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Põlemisgaas	1,0000	160,0	101,3	13900	106,6	452,2
SG_sep	0,8169	30,00	98,30	13900	106,6	452,2
SG_komp	1,0000	30,00	98,30	11350	93,86	408,2
SG_jah	1,0000	40,49	108,0	11350	93,86	408,2
SG_abs	0,9968	30,00	106,0	11350	93,86	408,2
Jõevesi sisse	0,0000	10,00	101,0	311500	1559	5623
Jõevesi_SV	0,0000	10,00	108,0	311500	1559	5623
Jõevesi välja	0,0000	17,00	105,0	311500	1559	5623
Vesi välja	0,0000	30,00	98,30	2545	12,74	45,95

Tabel 2.3 Seadmete võimsused põlemisgaaside ettevalmistamisel

Seade	Võimsus	
	Väärtus	Ühik
P-99	0,01429	MW _e
K-100	1,009	MW _e
E-99	1,459	MW _{th}
E-98	47,10	MW _{th}

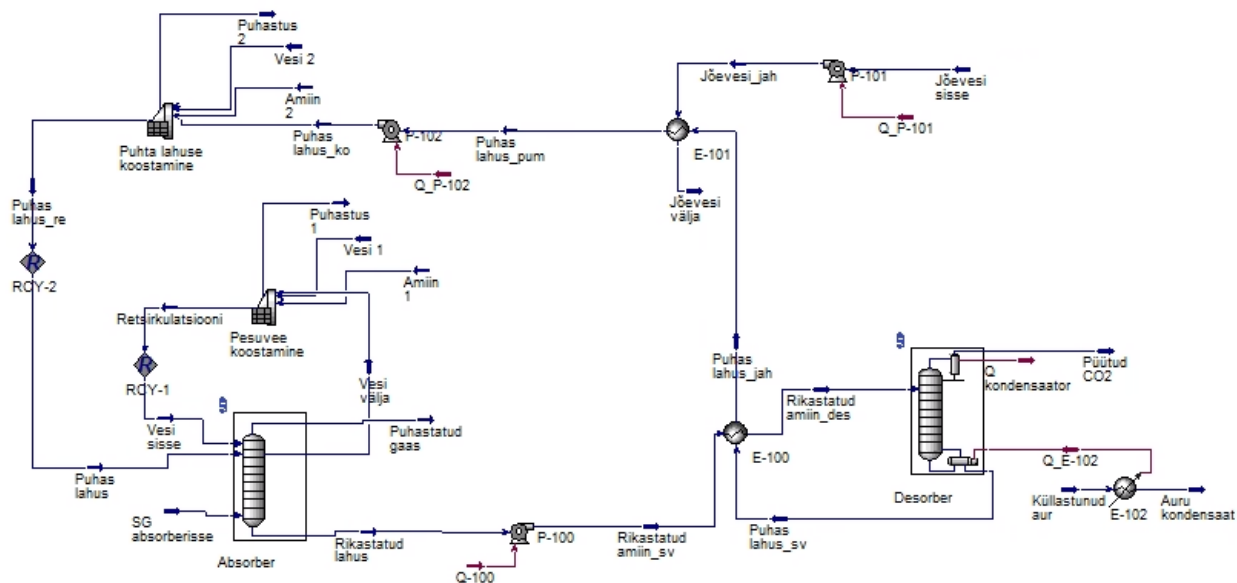
2.2.3 CO₂ püüdmise protsessi ülesehitus

CO₂ püüdmise protsessi ülesehitus, materjalivoogude liikumine, tugineb alapeatükis 1.3 kirjeldatule, voodiagramm on toodud Joonis 2.4. Mudeli arvutused põhinevad *Acid Gas – Chemical Solvents* omaduste paketil ning „Efficiency” meetodil. Mudelites oleva absorberi täidiseks kasutati Mellapak 250Y plastikust struktuurset täidist. Desorberi täidiseks Raschig 6 mm läbimõõduga keraamilisi rõngaid. Iga mudeli absorberi ülemised kaks astet, täidise kõrgusega 0,8 m ning diameetriga 5,020 m, on puhastatud gaaside pesemiseks, eesmärgiga püüda gaasist amiinijääke. Kolonnisiseseid parameetreid, nagu näiteks minimaalne vedelikukulu pindalaühiku kohta või uppumistegur, eraldi ei muudetud, väljaarvatud Raschig täidisele rõhulanguse arvutamise meetod, milleks valiti Eckert korrelatsioon. Antud parameetrit muudeti, sest programmi sätestatud Wallise

korrelatsiooni ei ole selle konkreetse täidise puhul leitud. Siinkohal võib eeldada, et ka teised programmi valitud parameetrid ei pruugi reaalse protsessiga täpselt kokku sobida ning seetõttu vajaksid õigete väärtuste sisestamiseks täiendavat uurimistööd. Samamoodi ei muudetud ka vedeliku rõhu tõstmiseks kasutatavate pumpade adiabaatilist kasutegurit, mis on iga mudelis oleva pumba puhul 75%. Kõigis mudelites töötab absorber atmosfäärirõhu lähedal, kolonni tipus 103 kPa ning kolonni põhjas 106 kPa. Desorberi kondensaatori rõhuks valiti 210 ja *reboileri* rõhuks 220 kPa. *Reboileris* toodetava auru temperatuuriks võeti 125 °C, v.a tertsiarsete amiinide kasutamisel, kui oli mõistlikum temperatuur 122 °C.

Mudelites olevad soojusvahetid töötavad vastuvoolu põhimõttel ning kasutavad logaritmilise keskmise temperatuuride vahe korrigeerimistegurit F_t , mis on funktsioon korpuse käikude arvust ja voogude temperatuuridest. Soojusvaheti E-100 korpuse tüüp on F ehk sellel on kahekäiguline korpus, millel on piki sisekülgi peegeldid. Soojusvaheti E-101 korpuse tüüp on E ehk läbi korpuse on üks käik ilma tõkestavate plaatideta. F-tüüpi korpus võimaldab saavutada paremat korpusepoolset soojusülekanne ja säilitada ka vastuvoolu voogusid temperatuuride ristumiste jaoks. E-tüüpi korpus tagab parima soojusülekanne, kuid samas on mantlipoolne rõhulangus suurim. Seda korpuse tüüpi kasutatakse temperatuuride ristumiste jaoks, kui voolusuunad võiksid olla täielikult vastuvoolu [104].

Vedeliku ja gaasi moolkulude suhe on igas mudelis sama – 2,934 mol_L/mol_G. Regeneereeritud lahus jahutatakse 40 °C-ni ning absorberisse sieneva gaasi temperatuur on kõikidel juhtudel 30 °C. Iga mudeli täpsemad parameetrid ning kolonnid on kirjeldatud järgnevas punktides. Tabel 2.4 on näidatud, milliseid amiini vesilahuseid protsessi modelleerimisel kasutati. 30m% MEA lahus on kirjanduse järgi enim kasutatud ning käesolevas töös kasutatakse antud lahusele loodud mudelit teiste lahuste lähtemudelina. Punktidest 1.3.5-1.3.7 selgub, et teadustöodes kasutatakse põhiliselt 30m% ja suurema amiinisisladusega lahuseid, kuid eriti just MEA puhul on probleem seadmete korrosioon. Seetõttu prooviti mudelites ka lahjemaid MEA lahuseid. Amiinisegusid kasutati eesmärgiga vaadelda, kas ja milliste näitajate poolest võiksid need põlevkivi poolkoksi CFB koldes põletamisest tekkinud põlemisgaaside puhastamiseks CO₂-st sobida.



Joonis 2.4 Amiinprotsessi voodiagramm

Tabel 2.4 Mudelites kasutatud amiini vesilahused

Mudeli nr.	Lahus
1	30m% MEA
2	25m% MEA
3	20m% MEA
4	15m% MEA
5	20m% DEA + 5 m% PZ
6	20m% DEA + 10 m% PZ
7	15m% MDEA + 15 m% PZ
8	10m% MDEA + 20 m% PZ

2.2.4 Mudel 1

Mudel 1 viiakse CO₂ püüdmine läbi 30m% MEA lahusega. Simulatsiooni koostamisel sooviti saavutada võimalikult lähedasi tulemusi kirjanduses kajastatud püüdmiseefektiivsuse ning energiakulu poolest. Absorberi ja desorberi ning nendega seotud materjalivoogude parameetrid on kujutatud Tabel 2.5. Materjalivood, mille abil leida värske amiini ja vee ning jahutusvee kulud on nähtavad Tabel 2.6. Pumpade, *reboileri* ning kondensaatori võimsused on näidatud Tabel 2.7. CO₂ püüdmiseefektiivsuse võib arvutada valemi 2.2 järgi:

$$K_{CO_2} = \frac{\text{Püütud } CO_2 \text{ masskulu}}{\text{SG absorberisse } CO_2 \text{ masskulu}} * 100 \quad (2.2)$$

Antud mudeli CO₂ püüdmiseefektiivsus on 92,27%.

Protsessi energiakulu võiks leida pumpade ning *reboileri* võimsuste summaga:

$$E = P_{99} + K_{100} + P_{P100} + P_{P101} + P_{P102} + P_{E102} \quad (2.3)$$

Võimsuste summa on käesolevas mudelis 54,25 MW. Energiakulu püütud CO₂ massiühiku kohta võiks arvutada valemiga:

$$E_{tCO_2} = \frac{E}{\text{Püütud CO}_2 \text{ masskulu}} \quad (2.4)$$

Energiakulu GJ püütud CO₂ tonni kohta on 3,439.

Tabel 2.5 Mudel 1 absorberi ja desorberi ning nende sisenevate ja väljuvate voogude parameetrid

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Ülemine rõhk	103	kPa	Kondensaatori rõhk	210	kPa
Alumine rõhk	106	kPa	Reboileri rõhk	220	kPa
Astmete arv	35		Reboileri temperatuur	125,0	°C
Astme täidise kõrgus	0,3636	m	Flegmaarv	0,2840	
Kolonni diameeter	8	m	Astmete arv	10	
Puhas lahus temperatuur	40,20	°C	Astme täidise kõrgus	0,6000	m
Rikastatud lahus temperatuur	36,90	°C	Kolonni diameeter	10,00	m
Puhas lahus masskulu	218,5	kg/s	Rikastatud amiin_des temperatuur	105,0	°C
Rikastatud lahus masskulu	224,7	kg/s	Puhas lahus_sv temperatuur	125,0	°C
SG absorberisse CO ₂ masskulu	17,10	kg/s	Rikastatud amiin_des masskulu	224,7	kg/s
Puhastatud gaas CO ₂ masskulu	1,305	kg/s	Puhas lahus_sv masskulu	205,1	kg/s
Puhastatud gaas temperatuur	63,51	°C	Püütud CO ₂ masskulu	15,78	kg/s
Vedelik/gaas suhe L/G	2,934	mol _L /mol _G	Püütud CO ₂ temperatuur	92,56	°C
Rikastatud lahuse koormus	0,5376	mol _{CO2} /mol _{amiin}	Puhta lahuse koormus	0,2048	mol _{CO2} /mol _{amiin}

Tabel 2.6 Mudel 1 protsessi materjalivoogude parameetrid

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Tempera- tuur	Rõhk	Moolku- lu	Massku- lu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Puhas lahus_ko	0,0000	40,02	250,0	30630	205,1	742,8
Vesi 2	0,0000	40,02	250,0	2672	13,37	48,23
Amiin 2	0,0000	40,02	250,0	1,673	0,02838	0,1004
Puhas lahus_re	0,0000	40,20	250,0	33300	218,5	791,1
Puhastus 2	0,0000	40,20	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
Vesi välja	0,0000	63,58	103,1	1238	6,283	22,67
Vesi 1	0,0000	63,58	103,1	418,8	2,096	7,560
Amiin 1	0,0000	63,58	103,1	0,0000	0,0000	0,0000
Retsirkulatsiooni	0,0000	63,56	103,1	1656	8,356	30,15
Puhastus 1	0,0000	63,56	103,1	1,396	0,02369	0,0838
Jõevesi sisse	0,0000	10,00	101,0	34310	171,7	619,3
Jõevesi_jah	0,0000	10,00	108,0	34310	171,7	619,3
Jõevesi välja	0,0000	17,00	103,0	34310	171,7	619,3
Puhas lahus_jah	0,0000	46,54	150,0	30630	205,1	742,8
Puhas lahus_pum	0,0000	40,00	145,0	30630	205,1	742,8
Küllastunud aur	1,0000	147,7	446,1	4989	24,97	90,05
Auru kondensaad	0,0000	147,7	446,1	4989	24,97	90,05

Tabel 2.7 Mudel 1 protsessi seadmete võimsused

Seade	Võimsus	
	Väärtus	Ühik
P-100	0,05146	MW _e
P-101	0,001603	MW _e
P-102	0,02732	MW _e
E-102	53,15	MW _{th}
kondensaator	6,977	MW _{th}
E-100	58,29	MW _{th}
E-101	4,507	MW _{th}

2.2.5 Mudel 2

Mudelis 2 vähendati MEA sisaldust 25m% peale. Absorberi ja desorberi ning nendega seotud materjalivoogude parameetrid on kujutatud Tabel 2.8. Materjalivood, mille abil leida värske amiini ja vee ning jahutusvee kulud on nähtavad Tabel 2.9. Pumpade, *reboileri* ning kondensaatori võimsused on näidatud Tabel 2.10. CO₂ püüdmiseefektiivsus valemi 2.2 järgi on 84,24%. Protsessi energiakulu valemi 2.3 järgi on 51,46 MW ning energiakulu püütud CO₂ massiühiku kohta valemi 2.4 järgi on 3,573 GJ/tCO₂.

Tabel 2.8 Mudel 2 absorberi ja desorberi ning nende sisenevate ja väljuvate voogude parameetrid

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Ülemine rõhk	103	kPa	Kondensaatori rõhk	210	kPa
Alumine rõhk	106	kPa	Reboileri rõhk	220	kPa
Astmete arv	35		Reboileri temperatuur	125	°C
Astme täidise kõrgus	0,3000	m	Flegmaarv	0,2799	
Kolonne diameeter	7,500	m	Astmete arv	10	
Puhas lahus temperatuur	40,14	°C	Astme täidise kõrgus	0,6000	m
Rikastatud lahus temperatuur	36,05	°C	Kolonne diameeter	10,00	m
Puhas lahus masskulu	206,5	kg/s	Rikastatud amiin_des temperatuur	105	°C
Rikastatud lahus masskulu	212,3	kg/s	Puhas lahus_sv temperatuur	125	°C
SG absorberisse CO ₂ masskulu	17,10	kg/s	Rikastatud amiin_des masskulu	212,3	kg/s
Puhastatud gaas CO ₂ masskulu	2,697	kg/s	Puhas lahus_sv masskulu	194,1	kg/s
Puhastatud gaas temperatuur	62,04	°C	Püütud CO ₂ masskulu	14,40	kg/s
Vedelik/gaas suhe L/G	2,934	mol _L /mol _G	Püütud CO ₂ temperatuur	94,02	°C
Rikastatud lahuse koormus	0,5450	mol _{CO2} /mol _{amiin}	Puhta lahuse koormus	0,1577	mol _{CO2} /mol _{amiin}

Tabel 2.9 Mudel 2 protsessi materjalivoogude parameetrid

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Temperatuur	Rõhk	Moolkulu	Masskulu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Puhas lahus_ko	0,0000	40,02	250,0	30820	194,1	701,1
Vesi 2	0,0000	40,02	250,0	2475	12,39	44,68
Amiin 2	0,0000	40,02	250,0	0,8058	0,01367	0,04836
Puhas lahus_re	0,0000	40,14	250,0	33300	206,5	745,8
Puhastus 2	0,0000	40,14	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
Vesi välja	0,0000	62,09	103,1	1243	6,304	22,75
Vesi 1	0,0000	62,09	103,1	413,5	2,069	7,463
Amiin 1	0,0000	62,09	103,1	0,0000	0,0000	0,0000
Retsirkulatsioon	0,0000	62,07	103,1	1656	8,360	30,17
Puhastus 1	0,0000	62,07	103,1	0,7741	0,01313	0,04646
Jõevesi sisse	0,0000	10,00	101,0	35870	179,5	647,5
Jõevesi_jah	0,0000	10,00	108,0	35870	179,5	647,5
Jõevesi välja	0,0000	17,00	103,0	35870	179,5	647,5
Puhas lahus_jah	0,0000	46,89	150,0	30820	194,1	701,1

Tabel 2.9 Jätkub

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Tempera- tuur	Rõhk	Moolku- lu	Massku- lu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Puhas lahus_pum	0,0000	40,00	145,0	30820	194,1	701,1
Küllastunud aur	1,0000	147,7	446,1	4727	23,66	85,33
Auru kondensaat	0,0000	147,7	446,1	4727	23,66	85,33

Tabel 2.10 Mudel 2 protsessi seadmete võimsused

Seade	Võimsus	
	Väärtus	Ühik
P-100	0,04959	MW _e
P-101	0,001676	MW _e
P-102	0,02632	MW _e
E-102	50,36	MW _{th}
kondensaator	6,450	MW _{th}
E-100	57,51	MW _{th}
E-101	4,712	MW _{th}

2.2.6 Mudel 3

Mudel 3 vähendati MEA kontsentratsiooni 20m% peale. Absorberi ja desorberi ning nendega seotud materjalivoogude parameetrid on kujutatud Tabel 2.11. Materjalivood, mille abil leida värske amiini ja vee ning jahutusvee kulud on nähtavad Tabel 2.12. Pumpade, *reboileri* ning kondensaatori võimsused on näidatud Tabel 2.13. CO₂ püüdmiseefektiivsus valemi 2.2 järgi on 75,70%. Protsessi energiakulu valemi 2.3 järgi on 49,30 MW ning energiakulu püütud CO₂ massiühiku kohta valemi 2.4 järgi on 3,809 GJ/tCO₂.

Tabel 2.11 Mudel 3 absorberi ja desorberi ning nende sisenevate ja väljuvate voogude parameetrid

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Ülemine rõhk	103	kPa	Kondensaatori rõhk	210	kPa
Alumine rõhk	106	kPa	Reboileri rõhk	220	kPa
Astmete arv	35		Reboileri temperatuur	125	°C
Astme täidise kõrgus	0,3000	m	Flegmaarv	0,2677	
Kolonni diameeter	7,500	m	Astmete arv	10	
Puhas lahus temperatuur	40,09	°C	Astme täidise kõrgus	0,6000	m
Rikastatud lahus temperatuur	35,11	°C	Kolonni diameeter	10,00	m

Tabel 2.11 Jätukub

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Puhas lahus masskulu	196,0	kg/s	Rikastatud amiin_des temperatuur	105	°C
Rikastatud lahus masskulu	201,4	kg/s	Puhas lahus_sv temperatuur	125	°C
SG absorberisse CO ₂ masskulu	17,10	kg/s	Rikastatud amiin_des masskulu	201,4	kg/s
Puhastatud gaas CO ₂ masskulu	4,157	kg/s	Puhas lahus_sv masskulu	184,2	kg/s
Puhastatud gaas temperatuur	60,40	°C	Püütud CO ₂ masskulu	12,94	kg/s
Vedelik/gaas suhe L/G	2,934	mol _L /mol _G	Püütud CO ₂ temperatuur	97,74	°C
Rikastatud lahuse koormus	0,5634	mol _{CO2} /mol _{amiin}	Puhta lahuse koormus	0,1053	mol _{CO2} /mol _{amiin}

Tabel 2.12 Mudel 3 protsessi materjalivoogude parameetrid

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Temperatuur	Rõhk	Moolku-lu	Massku-lu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Puhas lahus_ko	0,0000	40,01	250,0	30930	184,2	663,8
Vesi 2	0,0000	40,01	250,0	2374	11,88	42,85
Amiin 2	0,0000	40,01	250,0	0,2425	0,004115	0,01455
Puhas lahus_re	0,0000	40,09	250,0	33300	196,0	706,7
Puhastus 2	0,0000	40,09	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
Vesi välja	0,0000	60,44	103,1	1247	6,32	22,81
Vesi 1	0,0000	60,44	103,1	409,0	2,047	7,382
Amiin 1	0,0000	60,44	103,1	0,0000	0,0000	0,0000
Retsirkulatsioon	0,0000	60,42	103,1	1656	8,363	30,18
Puhastus 1	0,0000	60,42	103,1	0,2202	0,003737	0,01322
Jõevesi sisse	0,0000	10,00	101,0	32600	163,1	588,3
Jõevesi_jah	0,0000	10,00	108,0	32600	163,1	588,3
Jõevesi välja	0,0000	17,00	103,0	32600	163,1	588,3
Puhas lahus_jah	0,0000	46,33	150,0	30930	184,2	663,8
Puhas lahus_pum	0,0000	40,00	145,0	30930	184,2	663,8
Küllastunud aur	1,0000	147,7	446,1	4524	22,64	81,66
Auru kondensaad	0,0000	147,7	446,1	4524	22,64	81,66

Tabel 2.13 Mudel 3 protsessi seadmete võimsused

Seade	Võimsus	
	Väärtus	Ühik
P-100	0,04792	MW _e
P-101	0,001523	MW _e
P-102	0,02536	MW _e
E-102	48,20	MW _{th}
kondensaator	6,043	MW _{th}
E-100	57,12	MW _{th}
E-101	4,281	MW _{th}

2.2.7 Mudel 4

Mudelis 4 vähendati MEA kontsentratsiooni 15m% peale. Absorberi ja desorberi ning nendega seotud materjalivoogude parameetrid on kujutatud Tabel 2.14. Materjalivood, mille abil leida värske amiini ja vee ning jahutusvee kulud on nähtavad Tabel 2.15. Pumpade, *reboileri* ning kondensaatori võimsused on näidatud Tabel 2.16. CO₂ püüdmiseefektiivsus valemi 2.2 järgi on 64,14%. Protsessi energiakulu valemi 2.3 järgi on 64,48 MW ning energiakulu püütud CO₂ massiühiku kohta valemi 2.4 järgi on 5,880 GJ/tCO₂.

Tabel 2.14 Mudel 4 absorberi ja desorberi ning nende sisenevate ja väljuvate voogude parameetrid

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Ülemine rõhk	103	kPa	Kondensaatori rõhk	210	kPa
Alumine rõhk	106	kPa	Reboileri rõhk	220	kPa
Astmete arv	35		Reboileri temperatuur	125	°C
Astme täidise kõrgus	0,3000	m	Flegmaarv	0,2072	
Kolonne diameeter	7,500	m	Astmete arv	15	
Puhas lahus temperatuur	40,08	°C	Astme täidise kõrgus	0,4000	m
Rikastatud lahus temperatuur	34,29	°C	Kolonne diameeter	13,00	m
Puhas lahus masskulu	186,9	kg/s	Rikastatud amiin_des temperatuur	105	°C
Rikastatud lahus masskulu	191,5	kg/s	Puhas lahus_sv temperatuur	125	°C
SG absorberisse CO ₂ masskulu	17,10	kg/s	Rikastatud amiin_des masskulu	191,5	kg/s
Puhastatud gaas CO ₂ masskulu	6,133	kg/s	Puhas lahus_sv masskulu	168,8	kg/s
Puhastatud gaas temperatuur	58,17	°C	Püütud CO ₂ masskulu	10,97	kg/s

Tabel 2.14 Jätukub

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Vedelik/gaas suhe L/G	2,934	mol _L /mol _G	Püütud CO ₂ temperatuur	111,8	°C
Rikastatud lahuse koormus	0,5829	mol _{CO2} /mol _{amiin}	Puhta lahuse koormus	0,04013	mol _{CO2} /mol _{amiin}

Tabel 2.15 Mudel 4 protsessi materjalivoogude parameetrid

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Tempera- tuur	Rõhk	Moolku- lu	Massku- lu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Puhas lahus_ko	0,0000	40,01	250,0	29680	168,8	607,4
Vesi 2	0,0000	40,01	250,0	3622	18,13	65,38
Amiin 2	0,0000	40,01	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
Puhas lahus_re	0,0000	40,08	250,0	33300	186,9	672,7
Puhastus 2	0,0000	40,08	250,0	0,0803	0,0014	0,004817
Vesi välja	0,0000	58,19	103,1	1252	6,337	22,88
Vesi 1	0,0000	58,19	103,1	404,3	2,023	7,297
Amiin 1	0,0000	58,19	103,1	0,2709	0,00459 7	0,01626
Retsirkulatsioo- ni	0,0000	58,22	103,1	1656	8,365	30,19
Puhastus 1	0,0000	58,22	103,1	0,0000	0,0000	0,0000
Jõevesi sisse	0,0000	10,00	101,0	15390	77,03	277,8
Jõevesi_jah	0,0000	10,00	108,0	15390	77,03	277,8
Jõevesi välja	0,0000	17,00	103,0	15390	77,03	277,8
Puhas lahus_jah	0,0000	43,17	150,0	29680	168,8	607,4
Puhas lahus_pum	0,0000	40,00	145,0	29680	168,8	607,4
Küllastunud aur	1,0000	147,7	446,1	5950	29,78	107,4
Auru kondensaat	0,0000	147,7	446,1	5950	29,78	107,4

Tabel 2.16 Mudel 4 protsessi seadmete võimsused

Seade	Võimsus	
	Väärtus	Ühik
P-100	0,04647	MW _e
P-101	0,0007191	MW _e
P-102	0,02353	MW _e
E-102	63,39	MW _{th}
kondensaator	7,684	MW _{th}
E-100	56,03	MW _{th}
E-101	2,022	MW _{th}

2.2.8 Mudel 5

Mudelis 5 kasutati absorbendina 20 m% DEA ja 5 m% PZ lahust. Absorberi ja desorberi ning nendega seotud materjalivoogude parameetrid on kujutatud Tabel 2.17. Materjalivood, mille abil leida värske amiini ja vee ning jahutusvee kulud on nähtavad Tabel 2.18. Pumpade, *reboileri* ning kondensaatori võimsused on näidatud Tabel 2.19. CO₂ püüdmiseefektiivsus valemi 2.2 järgi on 70,18%. Protsessi energiakulu valemi 2.3 järgi on 51,67 MW ning energiakulu püütud CO₂ massiühiku kohta valemi 2.4 järgi on 4,307 GJ/tCO₂.

Tabel 2.17 Mudel 5 absorberi ja desorberi ning nende sisenevate ja väljuvate voogude parameetrid

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Ülemine rõhk	103,0	kPa	Kondensaatori rõhk	210,0	kPa
Alumine rõhk	106,0	kPa	Reboileri rõhk	220,0	kPa
Astmete arv	35		Reboileri temperatuur	125,0	°C
Astme täidise kõrgus	0,3000	m	Flegmaarv	0,2466	
Kolonni diameeter	8,000	m	Astmete arv	8	
Puhas lahus temperatuur	40,06	°C	Astme täidise kõrgus	0,3333	m
Rikastatud lahus temperatuur	36,31	°C	Kolonni diameeter	10,20	m
Puhas lahus masskulu	210,7	kg/s	Rikastatud amiin_des temperatuur	105,0	°C
Rikastatud lahus masskulu	216,7	kg/s	Puhas lahus_sv temperatuur	125,0	°C
SG absorberisse CO ₂ masskulu	17,10	kg/s	Rikastatud amiin_des masskulu	216,7	kg/s
Puhastatud gaas CO ₂ masskulu	5,097	kg/s	Puhas lahus_sv masskulu	198,7	kg/s
Puhastatud gaas temperatuur	57,81	°C	Püütud CO ₂ masskulu	11,99	kg/s
Vedelik/gaas suhe L/G	2,934	mol _L /mol _G	Püütud CO ₂ temperatuur	103,6	°C
Rikastatud lahuse koormus	0,5796	mol _{CO2} /mol _{amiin}	Puhta lahuse koormus	0,05870	mol _{CO2} /mol _{amiin}

Tabel 2.18 Mudel 5 protsessi materjalivoogude parameetrid

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Tempera- tuur	Rõhk	Moolku- lu	Massku- lu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Puhas lahus_ko	0,0000	40,01	250,0	30890	198,7	718,1
Vesi 2	0,0000	40,01	250,0	2411	12,07	43,52
DEA 2	0,0000	40,01	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
PZ 2	0,0000	40,01	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
Puhas lahus_re	0,0000	40,06	250,0	33300	210,7	761,4
Puhastus 2	0,0000	40,06	250,0	1,249	0,03331	0,1337
Vesi välja	0,0000	57,82	103,1	1244	6,346	22,98
Vesi 1	0,0000	57,82	103,1	401,5	2,009	7,248
DEA 1	0,0000	57,82	103,1	0,6639	0,01939	0,06342
PZ 1	0,0000	57,82	103,1	0,607	0,01452	0,07263
Retsirkulatsioo- ni	0,0000	58,05	103,1	1647	8,389	30,37
Puhastus 1	0,0000	58,05	103,1	0,0000	0,0000	0,0000
Jõevesi sisse	0,0000	10,00	101,0	47580	238,1	858,8
Jõevesi jah	0,0000	10,00	108,0	47580	238,1	858,8
Jõevesi välja	0,0000	17,00	103,0	47580	238,1	858,8
Puhas lahus_jah	0,0000	48,62	150,0	30890	198,7	718,1
Puhas lahus_pum	0,0000	40,00	145,0	30890	198,7	718,1
Küllastunud aur	1,0000	147,7	446,1	4747	23,75	85,68
Auru kondensaator	0,0000	147,7	446,1	4747	23,75	85,68

Tabel 2.19 Mudel 5 protsessi seadmete võimsused

Seade	Võimsus	
	Väärtus	Ühik
P-100	0,05110	MW _e
P-101	0,002223	MW _e
P-102	0,02709	MW _e
E-102	50,57	MW _{th}
kondensaator	6,258	MW _{th}
E-100	59,20	MW _{th}
E-101	6,250	MW _{th}

2.2.9 Mudel 6

Mudelis 6 kasutati absorbendina 20m% DEA ja 10m% PZ lahust. Absorberi ja desorberi ning nendega seotud materjalivoogude parameetrid on kujutatud Tabel 2.20. Materjalivood, mille abil leida värske amiini ja vee ning jahutusvee kulud on nähtavad

Tabel 2.21. Pumpade, *reboileri* ning kondensaatori võimsused on näidatud Tabel 2.22. CO₂ püüdmiseefektiivsus valemi 2.2 järgi on 88,83%. Protsessi energiakulu valemi 2.3 järgi on 60,03 MW ning energiakulu püütud CO₂ massiühiku kohta valemi 2.4 järgi on 3,952 GJ/tCO₂.

Tabel 2.20 Mudel 6 absorber ja desorber ning nende sisenevate ja väljuvate voogude parameetrid

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Ülemine rõhk	103,0	kPa	Kondensaatori rõhk	210,0	kPa
Alumine rõhk	106,0	kPa	Reboileri rõhk	220,0	kPa
Astmete arv	35		Reboileri temperatuur	125,0	°C
Astme täidise kõrgus	0,3000	m	Flegmaarv	0,2570	
Kolonni diameeter	8,000	m	Astmete arv	6	
Puhas lahus temperatuur	40,10	°C	Astme täidise kõrgus	0,6667	m
Rikastatud lahus temperatuur	37,56	°C	Kolonni diameeter	10,50	m
Puhas lahus masskulu	223,6	kg/s	Rikastatud amiin_des temperatuur	105,0	°C
Rikastatud lahus masskulu	230,9	kg/s	Puhas lahus_sv temperatuur	125,0	°C
SG absorberisse CO ₂ masskulu	17,10	kg/s	Rikastatud amiin_des masskulu	230,9	kg/s
Puhastatud gaas CO ₂ masskulu	1,898	kg/s	Puhas lahus_sv masskulu	209,4	kg/s
Puhastatud gaas temperatuur	61,21	°C	Püütud CO ₂ masskulu	15,19	kg/s
Vedelik/gaas suhe L/G	2,934	mol _L /mol _G	Püütud CO ₂ temperatuur	101,0	°C
Rikastatud lahuse koormus	0,6304	mol _{CO2} /mol _{amiin}	Puhta lahuse koormus	0,1265	mol _{CO2} /mol _{amiin}

Tabel 2.21 Mudel 6 protsessi materjalivoogude parameetrid

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Tempera- tuur	Rõhk	Moolku- lu	Massku- lu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Puhas lahus_ko	0,0000	40,01	250,0	30920	211,7	782,5
Vesi 2	0,0000	40,01	250,0	2383	11,92	43,01
DEA 2	0,0000	40,01	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
PZ 2	0,0000	40,01	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
Puhas lahus_re	0,0000	40,09	250,0	33300	223,6	825,4
Puhastus 2	0,0000	40,09	250,0	0,9946	0,02746	0,1023
Vesi välja	0,0000	61,28	103,1	1239	6,321	22,89
Vesi 1	0,0000	61,28	103,1	406,0	2,032	7,328
DEA 1	0,0000	61,28	103,1	0,6627	0,01935	0,06331
PZ 1	0,0000	61,28	103,1	0,2957	0,007076	0,03539
Retsirkulatsiooni	0,0000	61,40	103,1	1646	8,379	30,32

Tabel 2.21 Jätkub

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Tempera- tuur	Rõhk	Moolku- lu	Massku- lu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Puhastus 1	0,0000	61,40	103,1	0,0000	0,0000	0,0000
Jõevesi sisse	0,0000	10,00	101,0	62620	313,4	1130
Jõevesi_jah	0,0000	10,00	108,0	62620	313,4	1130
Jõevesi välja	0,0000	17,00	103,0	62620	313,4	1130
Puhas lahus_jah	0,0000	50,94	150,0	30920	211,7	782,5
Puhas lahus_pum	0,0000	40,00	145,0	30920	211,7	782,5
Küllastunud aur	1,0000	147,7	446,1	5627	28,16	101,6
Auru kondensaad	0,0000	147,7	446,1	5627	28,16	101,6

Tabel 2.22 Mudel 6 protsessi seadmete võimsused

Seade	Võimsus	
	Väärtus	Ühik
P-100	0,05343	MW _e
P-101	0,002734	MW _e
P-102	0,02819	MW _e
E-102	58,92	MW _{th}
kondensaator	7,529	MW _{th}
E-100	58,87	MW _{th}
E-101	7,687	MW _{th}

2.2.10 Mudel 7

Mudelis 7 kasutati absorbendina 15m% MDEA ja 15m% PZ lahust. Absorberi ja desorberi ning nendega seotud materjalivoogude parameetrid on kujutatud Tabel 2.23. Materjalivood, mille abil leida värske amiini ja vee ning jahutusvee kulud on nähtavad Tabel 2.24. Pumpade, *reboileri* ning kondensaatori võimsused on näidatud Tabel 2.25. CO₂ püüdmiseefektiivsus valemi 2.2 järgi on 94,67%. Protsessi energiakulu valemi 2.3 järgi on 51,42 MW ning energiakulu püütud CO₂ massiühiku kohta valemi 2.4 järgi on 3,177 GJ/tCO₂.

Tabel 2.23 Mudel 7 absorberi ja desorberi ning nende sisenevate ja väljuvate voogude parameetrid

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Ülemine rõhk	103,0	kPa	Kondensaatori rõhk	210,0	kPa
Alumine rõhk	106,0	kPa	Reboileri rõhk	220,0	kPa
Astmete arv	35		Reboileri temperatuur	122,0	°C
Astme täidise kõrgus	0,4000	m	Flegmaarv	0,2796	

Tabel 2.23 Jätukub

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Kolonne diameeter	9,000	m	Astmete arv	5	
Puhas lahus temperatuur	40,29	°C	Astme täidise kõrgus	0,6000	m
Rikastatud lahus temperatuur	40,51	°C	Kolonne diameeter	11,00	m
Puhas lahus masskulu	224,1	kg/s	Rikastatud amiin_des temperatuur	105,0	°C
Rikastatud lahus masskulu	232,1	kg/s	Puhas lahus_sv temperatuur	122,0	°C
SG absorberisse CO ₂ masskulu	17,10	kg/s	Rikastatud amiin_des masskulu	232,1	kg/s
Puhastatud gaas CO ₂ masskulu	0,9185	kg/s	Puhas lahus_sv masskulu	211,5	kg/s
Puhastatud gaas temperatuur	61,79	°C	Püütud CO ₂ masskulu	16,19	kg/s
Vedelik/gaas suhe L/G	2,934	mol _L /mol _G	Püütud CO ₂ temperatuur	94,34	°C
Rikastatud lahuse koormus	0,6813	mol _{CO2} /mol _{amiin}	Puhta lahuse koormus	0,1349	mol _{CO2} /mol _{amiin}

Tabel 2.24 Mudel 7 protsessi materjalivoogude parameetrid

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Temperatuur	Rõhk	Moolkulu	Masskulu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Puhas lahus_ko	0,0000	40,01	250,0	30780	211,5	808,4
Vesi 2	0,0000	40,01	250,0	2522	12,62	45,53
MDEA 2	0,0000	40,01	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
PZ 2	0,0000	40,01	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
Puhas lahus_re	0,0000	40,24	250,0	33300	224,1	853,9
Puhastus 2	0,0000	40,24	250,0	0,9720	0,02866	0,1136
Vesi välja	0,0000	61,81	103,1	1241	6,326	22,92
Vesi 1	0,0000	61,81	103,1	402,6	2,015	7,267
MDEA 1	0,0000	61,81	103,1	0,5646	0,01869	0,06492
PZ 1	0,0000	61,81	103,1	0,3660	0,008758	0,04380
Retsirkulatsioon	0,0000	61,99	103,1	1644	8,368	30,29
Puhastus 1	0,0000	61,99	103,1	0,0000	0,0000	0,0000
Jõevesi sisse	0,0000	10,00	101,0	26090	130,5	470,8
Jõevesi_jah	0,0000	10,00	108,0	26090	130,5	470,8
Jõevesi välja	0,0000	17,00	103,0	26090	130,5	470,8
Puhas lahus_jah	0,0000	44,64	150,0	30780	211,5	808,4
Puhas lahus_pum	0,0000	40,00	145,0	30780	211,5	808,4

Tabel 2.24 Jätkub

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Tempera- tuur	Rõhk	Moolku- lu	Massku- lu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Küllastunud aur	1,0000	147,7	446,1	4723	23,63	85,24
Auru kondensaad	0,0000	147,7	446,1	4723	23,63	85,24

Tabel 2.25 Mudel 7 protsessi seadmete võimsused

Seade	Võimsus	
	Väärtus	Ühik
P-100	0,05461	MW _e
P-101	0,001219	MW _e
P-102	0,02864	MW _e
E-102	50,31	MW _{th}
kondensaator	7,278	MW _{th}
E-100	60,80	MW _{th}
E-101	3,426	MW _{th}

2.2.11 Mudel 8

Mudel 8 kasutati absorbendina 10m% MDEA ja 20m% PZ lahust. Absorberi ja desorberi ning nendega seotud materjalivoogude parameetrid on kujutatud Tabel 2.26. Materjalivood, mille abil leida värske amiini ja vee ning jahutusvee kulud on nähtavad Tabel 2.27. Pumpade, *reboileri* ning kondensaatori võimsused on näidatud Tabel 2.28. CO₂ püüdmiseefektiivsus valemi 2.2 järgi on 95,91%. Protsessi energiakulu valemi 2.3 järgi on 55,21 MW ning energiakulu püütud CO₂ massiühiku kohta valemi 2.4 järgi on 3,367 GJ/tCO₂.

Tabel 2.26 Mudel 8 absorberi ja desorberi ning nende sisenevate ja väljuvate voogude parameetrid

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Ülemine rõhk	103,0	kPa	Kondensaatori rõhk	210,0	kPa
Alumine rõhk	106,0	kPa	Reboileri rõhk	220,0	kPa
Astmete arv	35		Reboileri temperatuur	122,0	°C
Astme täidise kõrgus	0,4000	m	Flegmaarv	0,2791	
Kolonni diameeter	9,000	m	Astmete arv	5	
Puhas lahus temperatuur	40,22	°C	Astme täidise kõrgus	0,8000	m
Rikastatud lahus temperatuur	42,23	°C	Kolonni diameeter	12,00	m
Puhas lahus masskulu	224,9	kg/s	Rikastatud amiin_des temperatuur	105,0	°C

Tabel 2.26 Jätkub

Absorber			Desorber		
Parameeter	Väärtus	Ühik	Parameeter	Väärtus	Ühik
Rikastatud lahus masskulu	233,1	kg/s	Puhas lahus_sv temperatuur	122,0	°C
SG absorberisse CO ₂ masskulu	17,10	kg/s	Rikastatud amiin_des masskulu	233,1	kg/s
Puhastatud gaas CO ₂ masskulu	0,7093	kg/s	Puhas lahus_sv masskulu	212,3	kg/s
Puhastatud gaas temperatuur	61,71	°C	Püütud CO ₂ masskulu	16,40	kg/s
Vedelik/gaas suhe L/G	2,934	mol _L /mol _G	Püütud CO ₂ temperatuur	94,44	°C
Rikastatud lahuse koormus	0,7189	mol _{CO2} /mol _{amiin}	Puhta lahuse koormus	0,1953	mol _{CO2} /mol _{amiin}

Tabel 2.27 Mudel 8 protsessi materjalivoogude parameetrid

Materjalivoog	Aurufraktsioon	Tempera- tuur	Rõhk	Moolku- lu	Massku- lu	Vedeliku mahtkulu
		°C	kPa	kmol/h	kg/s	m ³ /h
Puhas lahus_ko	0,0000	40,02	250,0	30780	212,3	830,3
Vesi 2	0,0000	40,02	250,0	2522	12,62	45,52
MDEA 2	0,0000	40,02	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
PZ 2	0,0000	40,02	250,0	0,0000	0,0000	0,0000
Puhas lahus_re	0,0000	40,22	250,0	33300	224,9	875,7
Puhastus 2	0,0000	40,22	250,0	0,7731	0,02397 0	0,08974
Vesi välja	0,0000	61,74	103,1	1240	6,323	22,91
Vesi 1	0,0000	61,74	103,1	404,1	2,022	7,293
MDEA 1	0,0000	61,74	103,1	0,5757	0,01905	0,06620
PZ 1	0,0000	61,74	103,1	0,1362	0,00326 0	0,01630
Retsirkulatsioo- ni	0,0000	61,85	103,1	1644	8,368	30,29
Puhastus 1	0,0000	61,85	103,1	0,0000	0,0000	0,0000
Jõevesi sisse	0,0000	10,00	101,0	54130	270,9	977,1
Jõevesi_jah	0,0000	10,00	108,0	54130	270,9	977,1
Jõevesi välja	0,0000	17,00	103,0	54130	270,9	977,1
Puhas lahus_jah	0,0000	49,64	150,0	30780	212,3	830,3
Puhas lahus_pum	0,0000	40,00	145,0	30780	212,3	830,3
Küllastunud aur	1,0000	147,7	446,1	5097	25,41	91,67
Auru kondensaad	0,0000	147,7	446,1	5097	25,41	91,67

Tabel 2.28 Mudel 8 protsessi seadmete võimsused

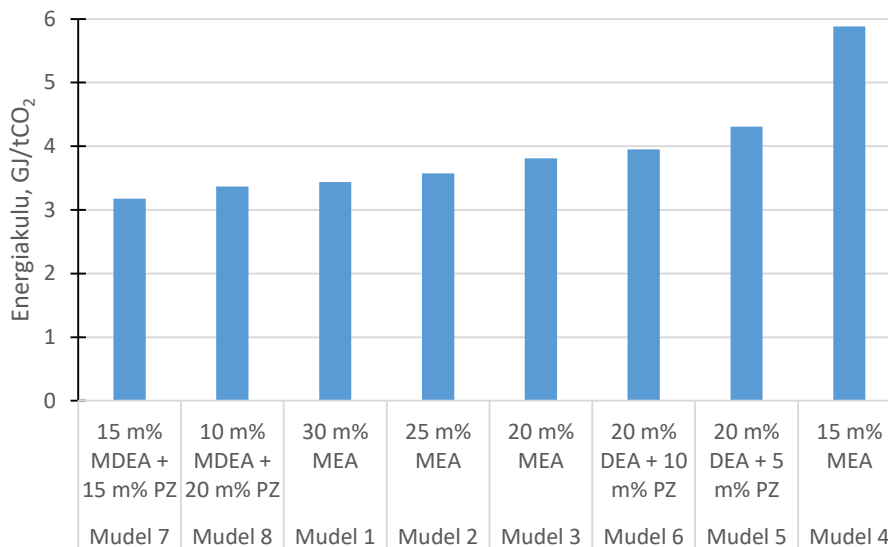
Seade	Võimsus	
	Väärtus	Ühik
P-100	0,05461	MW _e
P-101	0,002529	MW _e
P-102	0,02852	MW _e
E-102	54,10	MW _{th}
kondensaator	7,38	MW _{th}
E-100	56,48	MW _{th}
E-101	7,110	MW _{th}

2.3 Analüüs ja võrdlus

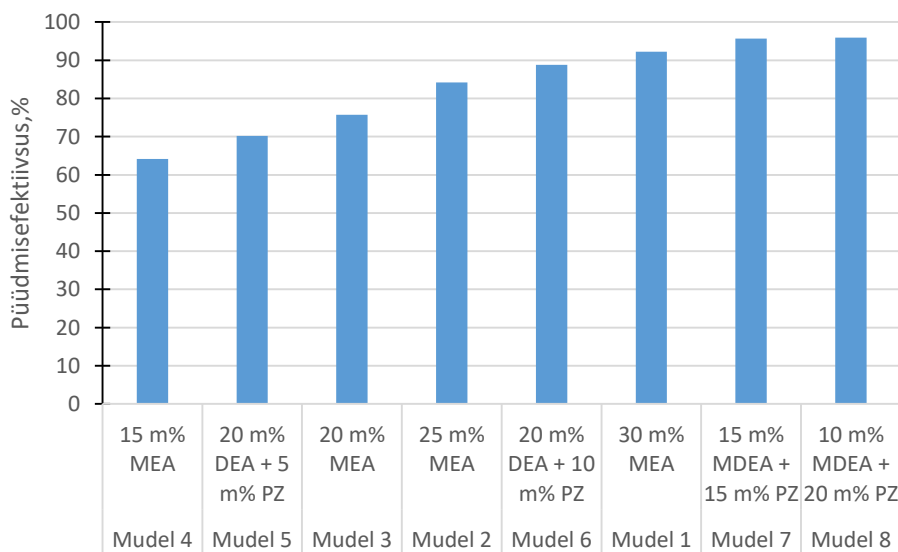
Põlemisjärgse CO₂ püüdmiseks alkanoolamainide vesilahustega koostatud protsessi mudelite abil valitud absorbentide võrdlemisel võiks tähelepanu pöörata lahuse desorptsiooniks vajalikule energiakulule ja CO₂ püüdmise efektiivsusele. Siiski tuleb lisaks sellele ka arvestada, missugused on protsessi läbiviimiseks ka teised ressursikulud nagu värske amiini ja vee, jahutusvee ning reovee kulud. Lisaks võiks olla huvitav analüüsida ka temperatuurimuutust piki absorberi ja desorberi kolonni.

Põlemisgaaside ettevalmistamiseks ning amiinprotsessi jaoks kuluvat energiat illustreerib Joonis 2.5. Vaadates iga mudeli juures, millised väärtused lähevad valemisse 2.3, siis on selge, et nii põlemisgaaside ettevalmistamisel kui ka püüdmisprotsessis kulub kõige rohkem energiat CO₂ desorptsiooni peale. Ootuspäraselt vajatakse kõige lahjema lahuse regenereerimise jaoks kõige enam energiat. Seejuures võib lugeda Joonis 2.6, et 15m% MEA lahusega püütakse sisenevast gaasist kõige vähem CO₂-te. Kui võrrelda mudelites rikastatud ning puhastatud lahuse CO₂ koormust, siis mudelites 1-4 toimus lahuse amiinisisladuse vähenemisega rikastatud lahuse koormuse kasv ning puhastatud lahuse koormuse kahanemine. Puhastatud lahuse väiksem koormus võimaldas absorptsiooni käigus rohkem CO₂-te siduda ning toetudes MEA-d iseloomustavale infole, siis võiksid antud mudelites rikastatud lahuste koormused olla maksimumilähedased, ületades piiri 0,5 mol_{CO2}/mol_{MEA}. Seega on energiakulu kasvul siinkohal seos lahuste CO₂ koormustega. Amiinisegude kasutamisel näeb energiakulu juures kirjanduses kajastatud infoga mõningat vastuolu, nimelt peaks segude rakendamine olema energiasäästlikum võrreldes ainult MEA-ga. Vastuolu esineb eelkõige DEA ja PZ segu korral, mis peaks kirjanduse järgi võimaldama ka suuremat püüdmiseefektiivsust. Siinkohal mudelite parameetreid hinnates võiks põhjus peituda mudelite optimeerituses. Ootuspärasemad tulemused saadi tertsiarsete amiinide kasutamisel. Kirjanduse ülevaatest selgus, et energiakulu väheneb MDEA/PZ moolsuhte kasvamisega ning seda kinnitavad ka antud mudelid – mudelis 7

kulutatakse kõige vähem energiat ning mudeli 7 ja 8 püüdmiseefektiivsused erinevad vaid 0,24%.



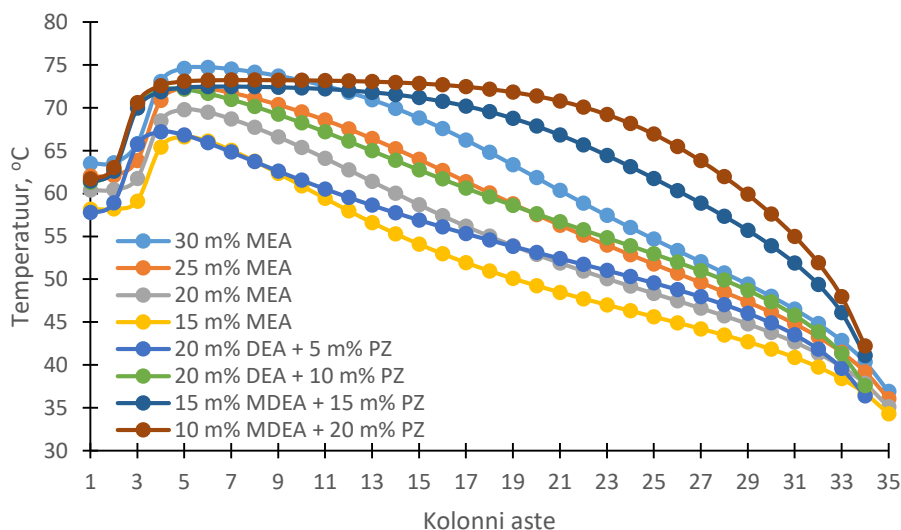
Joonis 2.5 Protsessis kuluv energia püütud CO₂ massiühiku kohta erinevate absorbentide kasutamisel



Joonis 2.6 Protsessi CO₂ püüdmiseefektiivsus erinevate absorbentide kasutamisel

Absorptsiooni ning desorptsiooni kulgu saab hinnata ka temperatuurimuutustega piki kolonni astmeid. Absorberi temperatuurid on kujutatud Joonis 2.7 ning nagu kirjeldatud, amiinilahus siseneb kolonni kolmandalt astmelt, põlemisgaas aga kõige alumiselt astmelt. Graafikult on näha, et mida väiksem on lahuse amiinisaldus, seda madalamad on ka absorberi temperatuurid ehk seda vähem CO₂-te lahusega reageerib ning väiksem peab olema järelikult ka eralduva soojuse hulk. Kui võrrelda 30m% MEA lahust 20m% DEA +

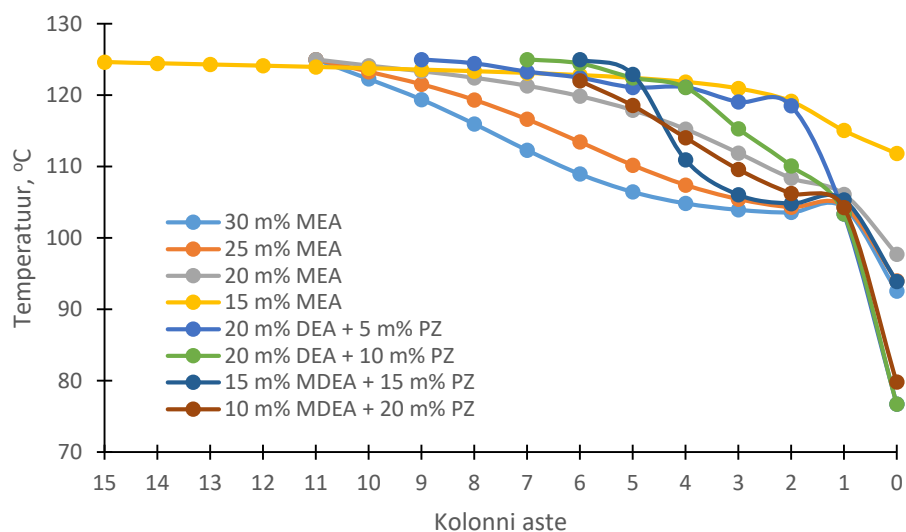
10m% PZ lahusega, siis viimase kasutamisel eraldub vähem soojust. Sama saab väita ka 25m% MEA ning 20m% DEA + 5m% PZ lahuste võrdlemisel, mis võib näidata, et antud segud sobiksid absorptsiooniprotsessi jaoks paremini või vastupidi vähema CO₂ reageerimist lahusega. Siiski pärivad madalamad temperatuurid jällegi reaktsioonikiirust, mistõttu lisatigi sekundaarsele ja tertsiaarsele amiinile käesolevas töös ka aktivaatorina kasutatavat PZ-i. Kirjanduse ülevaatest selgus, et DEA-l on kiirendav mõju juhul, kui CO₂ kogused lahuses on väiksemad. Põlevkivi poolkoksi põletamisgaasidest tekib aga võrreldes maagaasi töötlemisega rohkem CO₂ ning püüdmissprotsessis on ka selle kogused lahuses suuremad. Lisaks selgus, et teadustöodes on kasutatud ka üle 30m% amiinisaldusega lahuseid, mistõttu võiks lisaks mudelite 5 ja 6 optimeerimisele proovida ka kangemat DEA + PZ lahust, mille korral peab aga jälgima, et lahus ei muutuks liialt viskoosseks. Absorberis saavutatakse kõige kõrgemad temperatuurid mudelite 7 ja 8 puhul ning arvatavasti on selle peamine põhjus just PZ lisamine koos tertsiaarse amiini suure CO₂ koormuse kandmisele. Lisaks võiks siin kaaluda ka protsessitäiendustest näiteks vahejahutuse kasutamist absorberi keskel.



Joonis 2.7 Temperatuurimuutus absorberi astmetel ülevalt alla

Desorberis, kus aste 0 tähistab kondensaatorit ning viimane aste *reboilerit*, peaksid järsemad temperatuurilangused näitama intensiivsemat CO₂ eraldamist lahusest. Kõige rohkem astmeid pidi lisama 15 m% MEA lahusega protsessi ning Joonis 2.8 näitab ka põhjust – MEA lahuse lahjenedes muutub ka temperatuurilangus laugemaks, lahuses oleva CO₂ kogused on väiksemad ja CO₂ ei eraldu kuigi intensiivselt. DEA ja PZ segude puhul jäävad samuti graafikud *reboilerist* kuni astmeni number 1 laugemaks. Suurema PZ sisaldusega lahus seob absorptsioonil rohkem CO₂-te ning sellest on ka antud lahusel temperatuurilangus mõnevõrra järsem ja näitab, et PZ-il on desorptsiooni soodustav mõju. Kahe lahuse korral on veel ka kondensaatori temperatuur oluliselt madalam kui ülejäänud

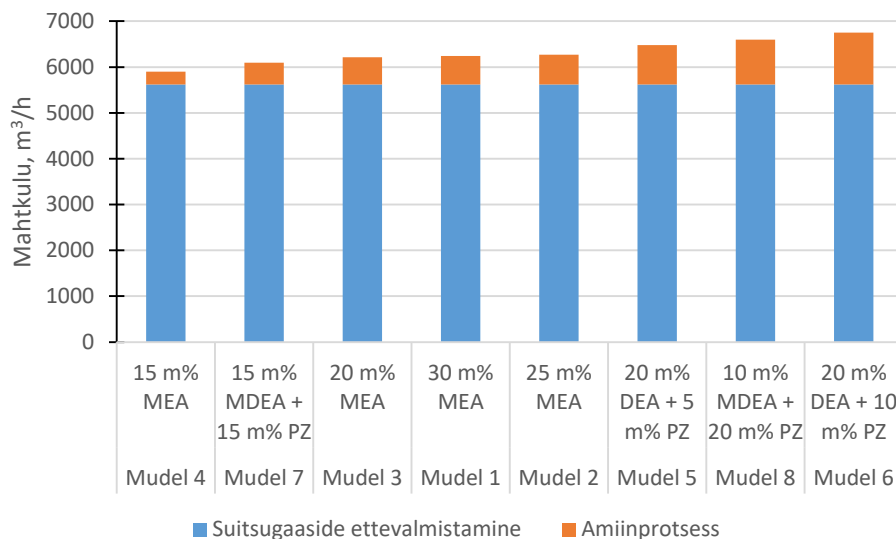
lahuste juures. Siin võiks seose luua näiteks flegmaarvuga, sest kondensaatoris eraldunud vedelik juhitakse tagasi kolonni esimesele astmele ehk mida suurem on flegmaarv, seda rohkem vedelikku on vaja kolonni tagasi juhtida ning seda madalam temperatuur peab olema kondensaatoris. Kolme lahuse korral on temperatuur 2. astmel madalam kui 1. astmel. Selle põhjus on tõenäoliselt arvutuslik. Kõige intensiivsem eraldamine toimub MDEA ja PZ lahuste korral ja ka siin saab toetuda kirjanduse andmetele moolsuhte kasvamise ning energiakulu kohta. Nende lahuste kasutamisel on desorberi diameetrid kõige suuremad, samas astmete arv kõige väiksem.



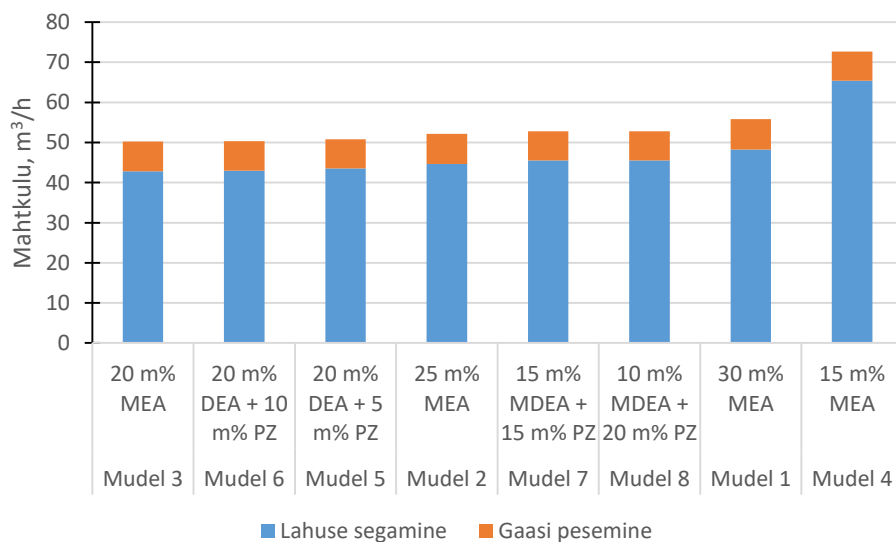
Joonis 2.8 Temperatuurimuutus desorberi astmetel alates *reboiler*ist kuni kondensaatorini

Alapunktis 2.2.2 kirjeldati jahutusvee kasutamist, eelkõige tagastatava vee temperatuure. Selleks, et saaks hinnata tagastatava vee mõju veekogule on lisaks temperatuuridele ka oluline kasutatava jahutusvee hulk. Joonis 2.9 kujutab CO₂ püüdmiseks vajamineva jahutusvee kulusid. Põlemisgaaside jahutamiseks kulub igal juhul samasugune kogus vett ehk 5623 m³/h ning ühtlasi moodustab see ka valdava osa kogu jahutusvee kulust. Siinkohal võrdluseks Eesti elektrijaama ja Enefit280 õlitechase tagastatava jahutusvee kogus kokku on keskmiselt 216000 m³/h [106]. Käesolevas töös koostatud amiinprotsessis sõltub jahutusvee kogus puhastatud lahuse, mis on osa oma soojusest loovutanud rikastatud lahusele, temperatuurist ja masskulust. Mudelite materjalivoogude parameetrite tabelitest selgub, et suuremate jahutusvee kulude juures, mudelite 6 ja 8 korral, on ka jahutatava puhastatud lahuse temperatuurid kõige kõrgemad. Kõige väiksem jahutusvee kulu mudelis 4 on tingitud antud materjalivoo kõige madalamast temperatuurist ning väiksemast masskulust. Mudelite 1-3 materjalivoogude parameetrid on küllatki sarnased. Lisaks võiksid mõju avaldada ka lahuste termilised omadused nagu soojusmahtuvus, mis mõjutab eemaldatava soojuse hulka; ning soojusjuhtivus, mis mõjutab soojusvahetuse kiirust ehk soojusvaheti mõõtmeid. MDEA-l ja DEA-l on suuremad soojusmahtuvused ning

väiksemad soojusjuhtivused kui MEA-I [108]. PZ soojusmahtuvus on teistest käsitletavatest amiinidest kõige väiksem [109] ja võiks mõju avaldada mudeli 7 jahutusvee kulule, kus võrreldes teiste amiinidega on ka materjalivoo temperatuur ja masskulu kõige väiksem.



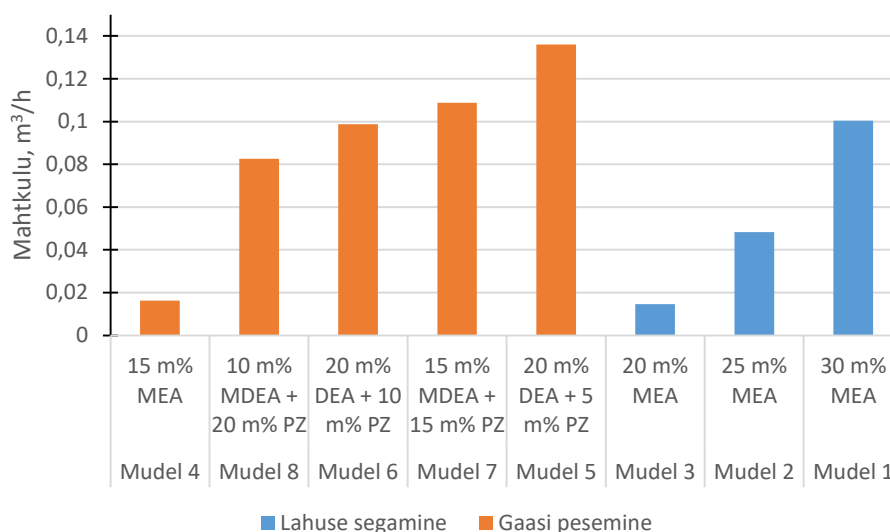
Joonis 2.9 Mudelite jahutusvee kulud



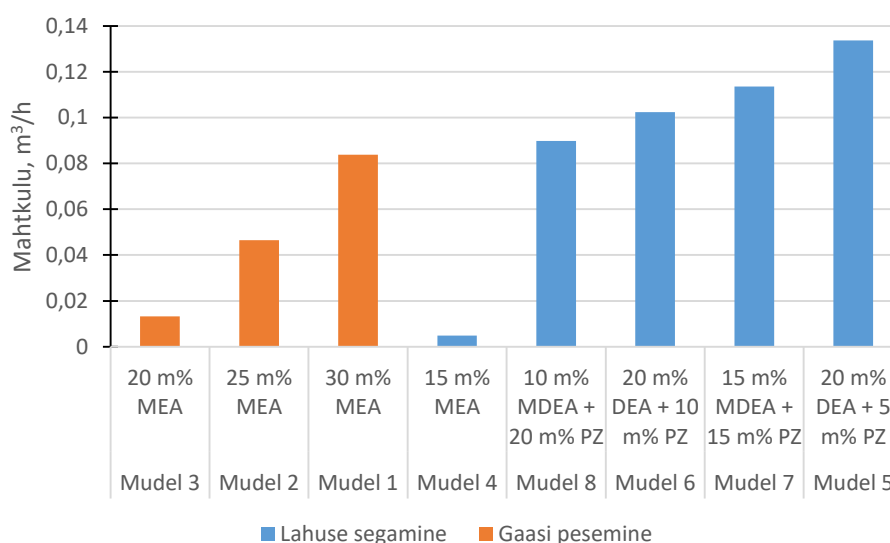
Joonis 2.10 Mudelite värsk vee kulud

Lahuse segamisel ning puhastatud gaasi pesemisel tarbitakse protsessis ka koostatud mudelite puhul ligikaudu 50-73 m³/h värsket vett, nagu on kujutatud Joonis 2.10. Graafikule on kantud materjalivoo *Vesi 2* ja *Vesi 1*, vastavalt lahuse segamise ja gaaside pesemise juures kasutatud vee mahtkulud. Graafikult võib lugeda, et mudelites kulub suurem osa vett lahuse segamisele. Märgatavalt rohkem tarbitakse vett 15m% MEA

lahusega mudelis, kus sama L/G suhtega on vee osakaal lahuses suurem kui ülejäänud mudelites. Lisaks sõltub lahuse segamisele kulunud vee kogus ka puhastatud lahuse CO₂ koormusest.



Joonis 2.11 Mudelite värsket amiini kulud



Joonis 2.12 Mudelite reovee kulud

Värsket amiini (Joonis 2.11) ja reovee (Joonis 2.12) kulude väärtused on võetud materjalivoogudest *Amiin 2* ja *Amiin 1* ehk vastavalt lahuse segamine ja gaasi pesemine ning *Puhastus 2* ja *Puhastus 1* ehk samuti vastavalt lahuse segamine ja gaasi pesemine. Kusjuures valdav osa keskkonda paisatavast amiinist väljutatakse voogudest *Puhastus 1* ja *2*. Kõige enam värsket amiini ja reovett kulub mudelites 5 ja 7, seejuures värsket amiini lisatakse neis gaaside pesemisel ning reovesi väljutatakse lahuse segamise juures.

Samamoodi toimib protsess ka mudelite 4, 6 ja 8 puhul. Seetõttu on nende mudelite juures küsitav gaaside pesemise vajadus või kuna gaaside pesemise osa on igas mudelis ühesugune, siis on põhjus antud osas näiteks lisatava vee koguse sobivuses konkreetsele mudelile. Gaaside pesemine igale mudelile sobivate parameetritega muudaks kindlasti värsket amiini ja reovee kulusid, kuid tõenäoliselt poleks muutus suurem kui kümnetes liitrites. Peatükis 1.3.7 on öeldud, et lahuse taastamine segamise teel on olemasolevatest variantidest kõige ebaefektiivsem ning keskkonnakahjulikum tegevus. Kui võrrelda kasutatud amiinide keskkonnamõju, siis on eelistatud need amiinid, mis on kergesti biolagunevad ning vähese toksilisusega. Amiinide biolagunevust ja ökotoksilisust merekeskkonnas võrdlev uuring näitas, et biolagunevuse poolest on keskkonnale kõige ohtlikumad MDEA ja PZ ning kõige ohutum DEA, mille biolagunevus on kõige parem [110]. Samas on keskkonnale ja inimese tervisele kõige ohtlikumad just amiini laguproduktid, mis CO₂ püüdmise protsessis tekivad ning mille tõttu on vajalik õige reovee käitlemine. Amiini jääkidest vabanemiseks võib need ladustada, hävitada, ringlusesse viia, taaskasutada või toksilisuse vähendamiseks töödelda. Ladustamine või hävitamine oleks loetletud meetoditest kõige lihtsamad. Ülejäänud meetodid võiksid olla keskkonnale ohutumad ning soodsamad, kuid vajavad tööstuses rakendamiseks veel täiendavat uurimistööd [111].

Kajastatud ressursikulude põhjal saab arvutada, milline on tonni CO₂ püüdmise ligikaudne hind. Tabel 2.29 on kujutatud amiinide hinnad dollaritest eurodesse konverteerituna kursiga 1 USD = 0,95 eur. PZ puhul ei ole antud tonni hinda ning seetõttu arvutati see ühe müüja 10 kg hinnast. Tabel 2.30 on näidatud kui palju maksab värsket amiini tonni CO₂ püüdmisel. Amiini kulu t/h on leitud valemiga 2.5:

$$Amiini\ kulu = \frac{Amiin1 + Amiin2}{1000} * 3600, \quad (2.5)$$

kus *Amiin1* ja *Amiin2* on värsket amiini kulud kg/s mudeli materjalivoogude parameetrite tabelist. Amiini kulu t/t_{CO₂} on arvatud valemiga 2.6:

$$Amiini\ kulu = \frac{Amiini\ kulu}{Püütud\ CO_2 * 3,6}, \quad (2.6)$$

kus *Püütud CO₂* kulu kg/s võetakse absorberit ja desorberit iseloomustavast tabelist. Amiini maksumus eurodes tonni CO₂ püüdmiseks on leitud valemiga 2.7:

$$Maksumus = Amiini\ kulu * Amiini\ hind, \quad (2.7)$$

kus *Amiini hind* eur/t on võetud Tabel 2.29.

Tabel 2.29 Mudelites kasutatud amiinide hinnad

Amiin	Ühik	Väärtus	Viide
MEA	eur/t	1329-1614	[112]
DEA	eur/t	1793-1888	[113]
MDEA	eur/t	3420	[114]
PZ	eur/t	6400	[115]

Tabel 2.30 Mudelite ligikaudne rahaline kulu värse amiini peale

Mudeli nr	Amiin	Amiini kulu	Amiini kulu	Maksumus	
		t/h	t/tCO ₂	eur/tCO ₂	
1	MEA	0,1022	0,001799	2,647	
2	MEA	0,04921	0,0009492	1,397	
3	MEA	0,01481	0,0003180	0,468	
4	MEA	0,01655	0,0004192	0,617	
5	DEA	0,06980	0,001616	2,974	10,72
	PZ	0,05227	0,001210	7,745	
6	DEA	0,06966	0,001274	2,345	5,327
	PZ	0,02547	0,0004659	2,982	
7	MDEA	0,06728	0,001155	3,949	7,412
	PZ	0,03153	0,0005411	3,463	
8	MDEA	0,06858	0,001162	3,973	5,245
	PZ	0,01174	0,0001988	1,272	

Vee kasutamise maksumus arvutatakse vee erikasutusõiguse 2015. aastal jõustunud tasumääradest, kus veevõtt muust veekogust maksab 29,52 eur/1000 m³ ning jahutusvee võtmine muudest veekogudest maksab 1,59 eur/1000 m³ [116]. Kõrgema tasu alla kuulub seega vee võtmine lahuse segamise ja gaaside pesemise jaoks. Seejuures tuleb võetud vett eelnevalt sobival viisil puhastada või töödelda. Käesolevas töös tehakse lihtsustatud arvutus ning vee töötlemisega ei arvestata. Tabel 2.31 kajastab ligikaudset veevõtmise maksumust tonni CO₂ püüdmisel. *Veekulu* m³/h on saadud materjalivoogude *Vesi 1* ja *Vesi 2* liitmisel. Veevõtu kulu m³/tCO₂ on arvatud valemiga 2.8:

$$\text{Veevõtu kulu} = \frac{\text{Veekulu}}{\text{Püütud CO}_2 * 3,6} \quad (2.8)$$

Maksumus eur/tCO₂ leiti valemiga 2.9:

$$\text{Maksumus} = \text{Veevõtu kulu} * \text{Veevõtu hind}, \quad (2.9)$$

kus *Veevõtu hind* väärtus on 0,02952 eur/m³.

Jahutusvee kulu m³/h saadi põlemisgaaside ettevalmistamisel jahutusvee ning amiinprotsessi jahutusvee kulude liitmisel. Veekulu tonni CO₂ püüdmisele saadi sarnaselt

valemile 2.8 ning maksumus sarnaselt valemile 2.9, kus *Veevõtu hind* väärtuseks on 0,00159 eur/m³.

Tabel 2.31 Mudelite ligikaudne rahaline kulu vee kasutamisele lahuse segamisel ja gaaside pesemisel

Mudeli nr	Veekulu	Veekulu	Maksumus
	m ³ /h	m ³ /t _{CO2}	eur/t _{CO2}
1	55,79	0,9823	0,02900
2	52,14	1,006	0,02969
3	50,23	1,078	0,03183
4	72,68	1,841	0,05434
5	50,77	1,175	0,03470
6	50,34	0,9207	0,02718
7	52,80	0,9060	0,02675
8	52,81	0,8946	0,02641

Tabel 2.32 Mudelite ligikaudne rahaline kulu jahutusvee võtmisele

Mudeli nr	Jahutusvee kulu	Jahutusvee kulu	Maksumus
	m ³ /h	m ³ /t _{CO2}	eur/t _{CO2}
1	6242	109,9	0,1748
2	6271	120,9	0,1923
3	6211	133,3	0,2120
4	5901	149,5	0,2377
5	6482	150,1	0,2386
6	6753	123,5	0,1964
7	6094	104,6	0,1663
8	6600	111,8	0,1778

Reovee käitlemise hind sõltub selles sisalduvate ainete iseloomust ning kas puhastamisel saadud jäätmed liigituvad ohtlike jäätmete alla. Võib eeldada, et käsitletavast protsessist väljutatud reovee amiinijäägid kuuluvad ohtlike jäätmete alla ning nende kõrvaldamise hind sõltub valitud meetodist. Näiteks ladustamisel tuleb leida vastused küsimustele, kuidas ja kus on see võimalik.

Elektrienergiat on vaja protsessis pumpade ja kompressori töötamiseks. Pumpade elektrikulu arvutamisel liideti pumpade P-99, P-100, P-101 ja P-102 ning kompressori K-100 võimsused, mille väärtusi kajastavad seadmete võimsuste tabelid MW-des, kokku. Ühe tonni püüdmisele kulunud elekter MWh/t_{CO2} leiti valemiga 2.10:

$$\text{Elektrikulu} = \frac{\text{Pumpade elektrikulu}}{\text{Püütud CO}_2 * 3,6} \quad (2.10)$$

Maksumus eur/t_{CO2} arvutati valemi 2.9 põhimõttel valemiga 2.11:

$$\text{Maksumus} = \text{Elektrikulu} * \text{Elektri hind}, \quad (2.11)$$

kus *Elektri hind* on kas 2021. aasta keskmine hind Nord Pool Spot (NPS) Eesti piirkonnas - 86,72 eur/MWh või 2021. aasta detsembri keskmine hind NPS Eesti piirkonnas - 202,7 eur/MWh [117].

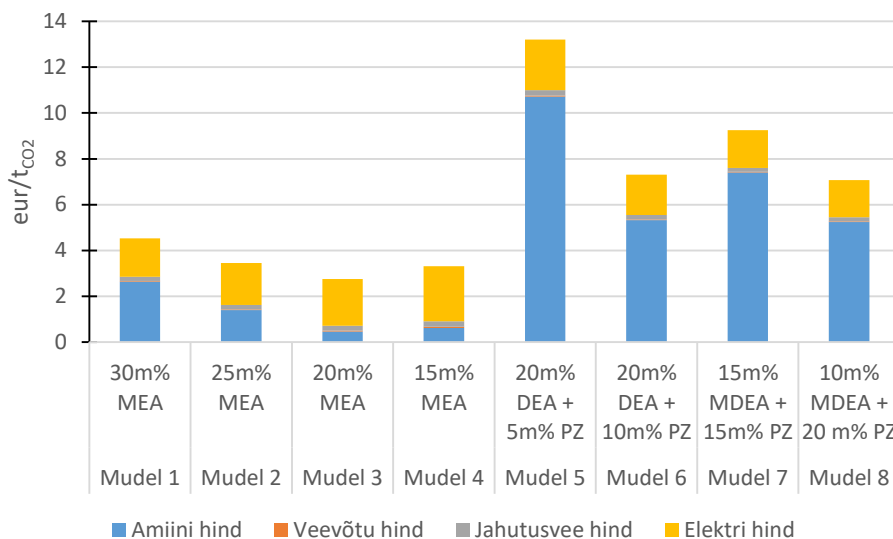
Tabel 2.33 Mudelite ligikaudne rahaline kulu elektrienergiale

Mudeli nr	Elektrikulu	Maksumus (aasta keskmine hinna järgi)	Maksumus (dets. 2021 keskmine hinna järgi)
	MWh/t_{CO2}	eur/t_{CO2}	eur/t_{CO2}
1	0,01943	1,685	3,939
2	0,02123	1,841	4,304
3	0,02357	2,044	4,778
4	0,02771	2,403	5,617
5	0,02555	2,216	5,180
6	0,02026	1,757	4,106
7	0,01901	1,649	3,853
8	0,01879	1,629	3,808

Mudelite ligikaudse tonni CO₂ püüdmise hind saadakse amiini, vee, jahutusvee ja elektri maksumuste summast. Tabel 2.34 näitab saadud hindasid, kusjuures elektri hinna komponendiks on võetud 2021. aasta keskmine hind. Joonis 2.13 kujutab hinnakomponentide osasid koguhinnast ning näitab, et kõige suurema osa hinnast moodustab kasutatav absorbent.

Tabel 2.34 Mudelite tonni CO₂ püüdmise hind

Mudeli nr	Tonni CO₂ püüdmise hind
	eur/t_{CO2}
1	4,536
2	3,460
3	2,756
4	3,312
5	13,21
6	7,307
7	9,253
8	7,079



Joonis 2.13 Mudelite tonni CO₂ püüdmise hinnad

Tuleb tähele panna, et kajastatud hinnale peab lisama ka kulu, mis läheb desorptsioonil kasutatava auru peale. See kulu kajastuks elektritootmisest saamata jäänud kasumina. Kui arvestada saamata jäänud kasumiga ning mõne lahuse taastamismeetodiga ja jäätmete käitlemisega oleks autori hinnangul tegelik tonni CO₂ püüdmise hind vähemalt poole võrra suurem. Peale amiinprotsessiga seotud kulude tuleks püüdmise hinnale lisada ka CO₂ komprimeerimisega, transpordiga ja ladustamisega seotud kulud.

Mudelite analüüsist ja võrdlusest saab teha järgmiseid järeldusi:

- Energiakulu ja püüdmiseefektiivsuse poolest andis kõige paremaid tulemusi MDEA ja PZ segu ning soositud on kombinatsioon 15m% MDEA + 15m% PZ lahus. Seda iseloomustab ka järsem temperatuurilangus desorberis. Absorberi temperatuuride järgi võiks näiteks rikastatud lahuse CO₂ koormuse tõstmiseks lisada absorberisse vahejahutuse
- DEA ja PZ segud näitasid absorberis väiksemat soojuseraldust kui samade amiinikontsentratsioonidega MEA lahused. Seega võiks DEA ja PZ kombinatsioon anda energiakulu ning püüdmiseefektiivsuse poolest paremaid tulemusi mudelite paremal optimeerimisel või kangema lahuse kasutamisel. Kangema lahuse kasutamisel tuleb jälgida aga lahuse viskoossust
- Põhiline jahutusvee kulu läheb protsessis põlemisgaaside jahutamiseks enne absorberisse sisenemist
- Värske vee kulu on kõige suurem 15m% MEA lahuse kasutamisel, ülejäänud lahuste puhul jäid kulud küllaltki sarnasteks ning igas mudelis läheb suurem osa vett lahuse segamisele
- Nii värske amiini kui ka reovee kulud on kõige suuremad 20m% DEA + 5m% PZ kasutamisel. 10m% MDEA + 20m% PZ lahuse amiini ja reovee kulud on sarnased

30m% MEA lahuse samade näitajatega. MEA on amiinidest kõige korrosiivsem ning teoreetiliselt laguneb protsessis kõige rohkem. Amiini laguproduktid mõjuvad halvasti protsessile ning on keskkonnale ja tervisele ohtlikud

- Mudelites sai arvutatud CO₂ püüdmise hinnas määravaks kasutatav absorbent. Näiteks 30m% MEA lahuse kasutamine oleks 15m% MDEA + 15m% PZ lahuse kasutamisest ligikaudu 51% odavam ning 10m% MDEA + 20m% PZ lahuse kasutamisest ligikaudu 36% odavam

Järelduste põhjal on kõige parem antud põlemisgaaside jaoks absorbent MDEA ja PZ segu, kuid seda eeldusel, et nende ainete käitlemine toimub korrektselt. Arvutatud hinna poolest võiks eelistada aga 30m% MEA lahust. Siiski tuleb märkida, et mudelite puhul arvutati eelkõige materjalivoogude koostiseid ja parameetrid ning olulise osana peaks juurde tooma ka kasutatava tehnika disaini, näiteks torustike arvutused, mis määraksid täpsemalt pumpade energiakulu. Veel tasub tähele panna mudeli ning reaalse tööstusliku protsessi erinevust. Paremat selgust vajaksid ka väliskeskkonna mõjud protsessile ning seejuures võiks uurida ka piire, mille raames saaks protsessi vastavalt vajadusele reguleerida. Modelleerimise käigus võis täheldada, et näiteks juba *reboileri* temperatuuri muutmine 0,5 °C muutis oluliselt vajamineva soojusenergia hulka. Boundary Dam projekt näitas, et planeeritud 90% püüdmiseefektiivsus ei realiseerunud. Samas on pakutud, et amiinprotsessi optimaalne efektiivsus võiks olla isegi 98% [118], mis käesoleva töö puhul võiks MDEA ja PZ segudega olla saavutatav. Protsessi praktiliseks rakendamiseks peaks uurima selle ühendusvõimalusi nii CO₂ emiteerija kui ka võimaliku CO₂ transpordimeetodiga, konkreetse lahuse lagunemist ja võimalusi laguproduktidega ümberkäimiseks ning koostama ka elutsüklianalüüsi ja keskkonnamõju hindamise, et seda teiste võimalike püüdmismeetoditega võrrelda ning hinnata, kas keskkonnahoiu eesmärgil on antud protsess mõistlik.

KOKKUVÕTE

Süsinikdioksiid ehk CO₂ moodustab ligikaudu 75% maailmas õhku paisatud 49 miljardist tonnist kasvuhoonegaasidest ning oma kauaaegse atmosfääris püsimise ja suurte heitkoguste tõttu loetakse põhiliseks kliimasoojenemise põhjustajaks. Antud probleemi üritatakse leevendada ja lahendada juba mitmeid aastaid asendades fossiilkütused võimalusel taastuenergiaallikatega ning maksustades CO₂ heitkoguseid. Siiski lähevad emiteeritavad kogused ühiskonna nõudluse kasvuga igal aastal järjest suuremaks. Suurimad inimtekkelise CO₂ allikad on energeetika ja tööstus ning suurenevad heitkogused näitavad, et taastuenergiaallikad ei ole siiani nendes valdkondades fossiilkütustele head alternatiivid. Seega on vajalik lisaks taastuenergiasüsteemide arendamisele tegeleda fossiilkütustel töötavate süsteemide heitmete vähendamisega. CO₂ püüdmisel ning selle ladustamisel või kasutamisel ehk CCUS-il on tõenäoliselt oluline roll maailma heitkoguste vähendamisel. Hinnanguliselt moodustab 2030. aastaks juba eksisteerivate tehnoloogiliste protsesside juurde sobitatud süsiniku püüdmise süsteemidega kokku kogutud CO₂ enam kui poole maailmas püütud CO₂-st.

Võimalusi CO₂ püüdmiseks on erinevaid ning kuna CO₂ tekib peamiselt põlemise käigus, liigitatakse püüdmismeetodid järgnevalt: põlemiseelne, põlemise käigus ning põlemise järgne püüdmise. Valdav osa püüdmistehnoloogiatest pole saavutanud piisavat tehnoloogia valmiduse taset ehk pole leidnud laialdast kasutamist. Ainsana on piisav tase saavutatud CO₂ püüdmisel amiini vesilahusesse absorptsiooniga ehk amiinprotsessiga. Antud protsessi kasutatakse enamasti naturaalse maagaasi töötlemisel, kuid seda võib rakendada ka põlemisgaasidest CO₂ püüdmisel. Selleks, et antud rakendus mõistlik oleks peab püüdmisprotsess olema võimalikult väikese energia- ja ressursikuluga ning mõjuga keskkonnale. Sõltuvalt põlemisgaaside koostisest on vajalik sobiv protsessi disain ning absorbent, et püüdmiseefektiivsus oleks suur ja energiakulu väike.

Absorbendina kasutatakse erinevaid amiine ja nende kombinatsioone. Ideaalne absorbent mahutab võimalikult suure koguse CO₂-te võimalikult väikse reaktsioonisoojusega, ei lagune protsessi käigus, ega kahjusta seadmeid ning keskkonda. Põlevkivi poolkoksi põletamisel tsirkuleeriva keevkihi koldes tekkinud põlemisgaasidele koostati keemiliste protsesside simulaatoriga Aspen HYSYS erinevaid võimalikke absorbente kasutavad amiinprotsessi mudelid. Mudelite väljunditest selgus, et lahjema kui 30m% amiinilahuse rakendamisel langeb CO₂ püüdmiseefektiivsus koos värske amiini kuluga. Kõige suurema püüdmiseefektiivsuse, üle 95%, andsid MDEA (metüüldietanoolamiin) ja PZ (piperasiin) segud. Antud kombinatsioonil kulus CO₂ desorptsiooniks ligikaudu 3,2-3,4 GJ/tCO₂ energiat. Sarnane energiakulu saadi 30m% ja 25m% MEA (monoetanoolamiin) lahustega püüdmiseefektiivsustega vastavalt 92% ja 84%. DEA (dietanoolamiin) ja PZ kombinatsioonid ei andnud ootuspäraseid tulemusi – suur energiakulu väiksema

püüdmiseefektiivsuse juures. Mudelitele leiti ka tonni CO₂ püüdmise hind, mis sisaldas veekasutustasusid ning elektri ja amiini hindasid. Valdava osa arvutatud hinnast moodustas amiini hind, väljaarvatud 15m% ja 20m% MEA lahuste korral, kus värske amiini kulud oli võrreldes ülejäänud mudelitega oluliselt väiksemad. Hinna, desorptsiooniks kuluva energia ning püüdmiseefektiivsuse poolest andis parima tulemuse mudel, milles kasutati 30m% MEA lahust.

MEA puhul on tegemist amiiniga, mida teaduskirjanduses loetakse amiinprotsessi käigus kõige enam lagunevaks. Amiini laguproduktid on aga põhiline oht nii seadmetele kui ka keskkonnale ning seda arvesse võttes võiks eelistada DEA, MDEA ja PZ lahuseid. Koostatud mudelite tulemused andsid küll teatud eelise 30m% MEA lahusele, kuid samas näitasid, et protsessi optimeerides ja täiendades võiks eelkõige MDEA ja PZ kombinatsioon olla proovitud lahustest parim valik. Samuti peaks edasisel uurimisel arvesse võtma, et modelleerimisel saadud tulemused põhinevad ainult arvutustel, milles reaalse oludega, näiteks väliskeskkonna mõjudega ei arvestata. Usaldusväärsemate ja täpsemate tulemuste saamiseks peaks koos modelleerimisega läbi viima ka katseid pilootseadmetel. Oluline osa amiinprotsessiga CO₂ püüdmise projekti koostamisel on ka elutsüklianalüüsil ja keskkonnamõju hindamisel, et võrrelda seda mõne teise potentsiaalse püüdmismeetodiga, näiteks põletamisega hapnikurikkas keskkonnas.

SUMMARY

Carbon dioxide (CO₂) accounts for about 75% of the world's 49 billion tons of greenhouse gas emissions and is considered to be a major contributor to global warming due to its long-term persistence and high emissions. For many years, efforts have been made to alleviate and solve this problem by replacing fossil fuels with renewable energy sources where possible and by taxing CO₂ emissions. However, as society's demand grows the quantities emitted are increasing every year. The largest sources of anthropogenic CO₂ are energetics and industry, and rising emissions show that renewable energy sources are still not a sufficient alternative to fossil fuels in these areas. Therefore, in addition to the development of renewable energy systems, it is necessary to address the reduction of emissions from fossil fuel systems. Capturing and storing or using CO₂ (CCUS) is likely to play an important role in reducing global emissions. It is estimated that by 2030, CO₂ captured by carbon capture systems adapted to existing technological processes will account for more than half of global CO₂ capture.

There are different ways to capture CO₂, and since CO₂ is mainly generated during combustion, capture methods are classified as pre-combustion, during combustion and post-combustion. The vast majority of capture technologies have not reached a sufficient level of technology readiness, i.e. they have not been widely used. The only technology which has sufficient level is the capture of CO₂ in the aqueous amine solution by absorption, i.e. amine process. This process is mostly used for the processing of natural gas, but can also be used for the capture of CO₂ from flue gases. In order for this application to be sensible, the capture process must be as economical and sustainable as possible in terms of energy and resource consumption as well as environmental impact. Depending on the composition of the flue gases, a suitable process design and absorbent are required to ensure high capture efficiency and low energy consumption.

Various amines and their combinations are used as absorbents. The ideal absorbent has as high CO₂ loading capacity as possible with as small heat of reaction as possible, does not decompose during the process, and therefore does not harm equipment and the environment. Amine process models using various possible absorbents were developed with Aspen HYSYS chemical process simulator. Models were developed for flue gases generated during the combustion of oil shale semi-coke in circulating fluidized bed. The models outputs showed that the use of a less than 30w% amine solution decreases the CO₂ capture efficiency and the consumption of fresh amine. 30w% mixtures of MDEA (methyldiethanolamine) and PZ (piperazine) gave the highest capture efficiency, over 95%. This combination consumed approximately 3.2-3.4 GJ/t_{CO2} of energy for desorption of CO₂. Similar energy consumption was obtained with 30w% and 25w% MEA (monoethanolamine) solutions with capture efficiencies of 92% and 84%, respectively. The

combinations of DEA (diethanolamine) and PZ did not give the expected results – the combinations had high energy consumption with lower capture efficiency. The price of capturing ton of CO₂ which included water use fees and electricity and amine prices was also found for the models. The majority of the calculated price was the price of amine, except for the 15w% and 20w% MEA solutions, where the cost of fresh amine was significantly lower than for the other models. In terms of cost, desorption energy and capture efficiency, the model using the 30w% MEA solution gave the best results.

In scientific literature MEA is an amine that is considered to be the most degradable during the amine process. However, amine degradation products are a major hazard to both equipment and the environment, therefore DEA, MDEA and PZ solutions could be preferred in this regard. The results of the developed models gave a certain advantage to the 30w% MEA solution, but at the same time showed that the combination of MDEA and PZ could be the best choice of the tested solutions when optimizing and supplementing the process. Further research should also take into account that the modeling results are based only on calculations that do not take into account real conditions, such as the effects of the external environment. In order to obtain more reliable and accurate results, testing on pilot equipment should be performed alongside modeling. Life cycle assessment and environmental impact analysis to compare this with other potential capture methods, such as combustion in an oxygen-rich environment, also play an important role in the design of an amine CO₂ capture project.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] R. A. W. and D. W. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, R.B. Alley, T. Berntsen, N.L. Bindoff, Z. Chen, A. Chidthaisong, J.M. Gregory, G.C. Hegerl, M. Heimann, B. Hewitson, B.J. Hoskins, F. Joos, J. Jouzel, V. Kattsov, U. Lohmann, T. Matsuno, M. Molina, N. Nicholls, J. Overpeck, „Technical Summary. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change“, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- [2] „Understanding Global Warming Potentials | US EPA“. [Online]. Available at: <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>. [Vaadatud: 23-märts-2022].
- [3] „Greenhouse gas emissions - Our World in Data“. [Online]. Available at: <https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions>. [Vaadatud: 23-märts-2022].
- [4] „CO2 emissions by fuel - Our World in Data“. [Online]. Available at: <https://ourworldindata.org/emissions-by-fuel>. [Vaadatud: 23-märts-2022].
- [5] „Which sources does our global energy come from? How much is low-carbon? - Our World in Data“. [Online]. Available at: <https://ourworldindata.org/sources-global-energy>. [Vaadatud: 23-märts-2022].
- [6] „The Paris Agreement | UNFCCC“. [Online]. Available at: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>. [Vaadatud: 24-märts-2022].
- [7] „EU Emissions Trading System (EU ETS)“. [Online]. Available at: https://ec.europa.eu/clima/eu-action/eu-emissions-trading-system-eu-ets_en. [Vaadatud: 24-märts-2022].
- [8] „EU Carbon Permits - 2022 Data - 2005-2021 Historical - 2023 Forecast - Price - Quote“. [Online]. Available at: <https://tradingeconomics.com/commodity/carbon>. [Vaadatud: 24-märts-2022].
- [9] Konkurentsiamet, „Aruanne elektri- ja gaasiturust eestis“, Tallinn, 2019.
- [10] Eesti Energia, Viru Keemia Grupp, Kiviõli Keemiatööstus, ja TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus, *EESTI PÕLEVKIVITÖÖSTUSE AASTARAAMAT 2018*. Tallinn, Kohtla-Järve, Kiviõli: Eesti Energia, Viru Keemia Grupp, Kiviõli Keemiatööstus, TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus, 2018.

- [11] Konkurentsiamet, „Aruanne elektri- ja gaasiturust eestis“, Tallinn, 2021.
- [12] Eesti Energia, Viru Keemia Grupp, Kiviõli Keemiatööstus, ja TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus, *Eesti põlevkivitööstuse aastaraamat 2020*. Eesti Energia Viru Keemia Grupp Kiviõli Keemiatööstus TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus, 2020.
- [13] „Energy statistics - an overview - Statistics Explained“. [Online]. Available at: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Energy_statistics_-_an_overview. [Vaadatud: 24-märts-2022].
- [14] „Global energy consumption“. [Online]. Available at: <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>. [Vaadatud: 07-nov-2021].
- [15] „CO2 emissions – Global Energy Review 2021 – Analysis - IEA“. [Online]. Available at: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/co2-emissions>. [Vaadatud: 24-märts-2022].
- [16] D. Neshumayev, T. Pihu, A. Siirde, O. Järvik, ja A. Konist, „Solid heat carrier oil shale retorting technology with integrated CFB technology“, *Oil Shale*, kd 36, nr 2S, lk 99–113, 2019, doi: 10.3176/oil.2019.2S.02.
- [17] „About CCUS – Analysis - IEA“. [Online]. Available at: <https://www.iea.org/reports/about-ccus>. [Vaadatud: 27-märts-2022].
- [18] „Carbon capture, utilisation and storage - Fuels & Technologies - IEA“. [Online]. Available at: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/carbon-capture-utilisation-and-storage>. [Vaadatud: 27-märts-2022].
- [19] „CCUS in Industry and Transformation – Analysis - IEA“. [Online]. Available at: <https://www.iea.org/reports/ccus-in-industry-and-transformation>. [Vaadatud: 27-märts-2022].
- [20] F. Khosroabadi, A. Aslani, K. Bekhrad, ja Z. Zolfaghari, „Analysis of Carbon Dioxide Capturing Technologies and their technology developments“, *Clean. Eng. Technol.*, kd 5, lk 100279, dets 2021, doi: 10.1016/J.CLET.2021.100279.
- [21] B. L. Salvi ja S. Jindal, „Recent developments and challenges ahead in carbon capture and sequestration technologies“, *SN Appl. Sci.*, kd 1, nr 8, lk 1–20, aug 2019, doi: 10.1007/S42452-019-0909-2/TABLES/5.
- [22] E. S. Rubin, H. Mantripragada, A. Marks, P. Versteeg, ja J. Kitchin, „The outlook for

- improved carbon capture technology", *Prog. Energy Combust. Sci.*, kd 38, nr 5, lk 630–671, okt 2012, doi: 10.1016/J.PECS.2012.03.003.
- [23] S. Vaz, A. P. Rodrigues de Souza, ja B. E. Lobo Baeta, „Technologies for carbon dioxide capture: A review applied to energy sectors", *Clean. Eng. Technol.*, kd 8, lk 100456, juuni 2022, doi: 10.1016/J.CLET.2022.100456.
- [24] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, ja M. M. Maroto-Valer, „An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, kd 39, lk 426–443, nov 2014, doi: 10.1016/J.RSER.2014.07.093.
- [25] W. L. Theo, J. S. Lim, H. Hashim, A. A. Mustaffa, ja W. S. Ho, „Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage", *Appl. Energy*, kd 183, lk 1633–1663, dets 2016, doi: 10.1016/J.APENERGY.2016.09.103.
- [26] R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens, ja E. S. Rubin, „Membrane-based carbon capture from flue gas: a review", *J. Clean. Prod.*, kd 103, lk 286–300, sept 2015, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2014.10.050.
- [27] L. Loo, A. Konist, D. Neshumayev, T. Pihu, B. Maaten, ja A. Siirde, „Ash and flue gas from oil shale oxy-fuel circulating fluidized bed combustion", *Energies*, kd 11, nr 5, 2018, doi: 10.3390/EN11051218.
- [28] G. V. Brigagão, J. L. de Medeiros, ja O. de Q. F. Araújo, „A novel cryogenic vapor-recompression air separation unit integrated to oxyfuel combined-cycle gas-to-wire plant with carbon dioxide enhanced oil recovery: Energy and economic assessments", *Energy Convers. Manag.*, kd 189, lk 202–214, juuni 2019, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2019.03.088.
- [29] M. Bui *et al.*, „Carbon capture and storage (CCS): the way forward", *Energy Environ. Sci.*, kd 11, nr 5, lk 1062–1176, mai 2018, doi: 10.1039/C7EE02342A.
- [30] „Technology Readiness Levels Demystified | NASA". [Online]. Available at: https://www.nasa.gov/topics/aeronautics/features/trl_508.html. [Vaadatud: 30-märts-2022].
- [31] R. Stanger *et al.*, „Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants", *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 40, lk 55–125, sept 2015, doi: 10.1016/J.IJGGC.2015.06.010.
- [32] L. L. Baxter *et al.*, „Cryogenic Carbon Capture Development: Final/Technical report", lk 111, 2019.
- [33] C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens, ja X. Fan, „Post-combustion carbon capture",

- Renew. Sustain. Energy Rev.*, kd 138, lk 110490, märts 2021, doi: 10.1016/J.RSER.2020.110490.
- [34] „Blog“. [Online]. Available at: <https://www.saskpower.com/about-us/Our-Company/Blog>. [Vaadatud: 30-märts-2022].
- [35] „Boundary Dam Carbon Capture Project“. [Online]. Available at: <https://www.saskpower.com/Our-Power-Future/Infrastructure-Projects/Carbon-Capture-and-Storage/Boundary-Dam-Carbon-Capture-Project>. [Vaadatud: 30-märts-2022].
- [36] A. Kothandaraman, „Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study“, Massachusetts, 2010.
- [37] C. Dinca, „Critical parametric study of circulating fluidized bed combustion with CO₂ chemical absorption process using different aqueous alkanolamines“, *J. Clean. Prod.*, kd 112, lk 1136–1149, jaan 2016, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2015.06.051.
- [38] IECM, „Amine-based Post-Combustion CO₂ Capture“, nr January, lk 63, 2018.
- [39] E. Mostafavi, O. Ashrafi, ja P. Navarri, „Assessment of process modifications for amine-based post-combustion carbon capture processes“, *Clean. Eng. Technol.*, kd 4, lk 100249, okt 2021, doi: 10.1016/J.CLET.2021.100249.
- [40] R. W. Serth, „REBOILERS“, *Process Heat Transf.*, lk 443–537, jaan 2007, doi: 10.1016/B978-012373588-1/50013-9.
- [41] C. J. Geankoplis, *Transport Processes and Separation Process Principles*, 4. tr. Prentice Hall, 2003.
- [42] A. Kohl ja R. Nielsen, *Gas purification*. 1997.
- [43] P. Pakzad, M. Mofarahi, M. Ansarpour, M. Afkhamipour, ja C.-H. Lee, *CO₂ absorption by common solvents*. 2020.
- [44] Z. Liang, K. Fu, R. Idem, ja P. Tontiwachwuthikul, „Review on current advances, future challenges and consideration issues for post-combustion CO₂ capture using amine-based absorbents“, *Chinese J. Chem. Eng.*, kd 24, nr 2, lk 278–288, veebr 2016, doi: 10.1016/J.CJCHE.2015.06.013.
- [45] W. Yang, X. Yu, J. Mi, W. Wang, ja J. Chen, „Mass transfer performance of structured packings in a CO₂ absorption tower“, *Chinese J. Chem. Eng.*, kd 23, nr 1, lk 42–49, jaan 2015, doi: 10.1016/J.CJCHE.2014.10.003.
- [46] R. E. Tsai, A. F. Seibert, R. B. Eldridge, ja G. T. Rochelle, „A Dimensionless Model for Predicting the Mass-Transfer Area of Structured Packing“, *AIChE J.*, kd 57, nr 5,

- lk 1173–1184, jaan 2011.
- [47] X. Luo, A. Hartono, S. Hussain, ja H. F. Svendsen, „Mass transfer and kinetics of carbon dioxide absorption into loaded aqueous monoethanolamine solutions“, *Chem. Eng. Sci.*, kd 123, lk 57–69, veebr 2015, doi: 10.1016/J.CES.2014.10.013.
- [48] X. Jia, W. Hu, X. Yuan, ja K. Yu, „Effect of surfactant type on interfacial area and liquid mass transfer for CO₂ absorption in a bubble column“, *Chinese J. Chem. Eng.*, kd 23, nr 3, lk 476–481, märts 2015, doi: 10.1016/J.CJCHE.2014.11.027.
- [49] M. Caplow, „Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown“, *J. Am. Chem. Soc.*, kd 90, nr 24, lk 6795–6803, 1968, doi: 10.1021/ja01026a041.
- [50] P. V. Danckwerts, „The reaction of CO₂ with ethanolamines“, *Chem. Eng. Sci.*, kd 34, nr 4, lk 443–446, 1979, doi: 10.1016/0009-2509(79)85087-3.
- [51] A. M. Helmenstine, „Definition of Zwitterion“, 2019. [Online]. Available at: <https://www.thoughtco.com/definition-of-zwitterion-604702>. [Vaadatud: 10-veebr-2022].
- [52] T. Sema *et al.*, „Carbon Management Part 5b: Solvent chemistry: reaction kinetics of CO₂ absorption into reactive amine solutions“, 2012, doi: 10.4155/cmt.12.13.
- [53] J. E. Crooks ja J. P. Donnellan, „Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution“, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, kd 2, nr 4, lk 331–333, 1989, doi: 10.1039/p29890000331.
- [54] T. L. Donaldson ja Y. N. Nguyen, „Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes“, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, kd 19, nr 3, lk 260–266, 1980, doi: 10.1021/i160075a005.
- [55] „Thermodynamic_versus_kinetic_reaction_control“. [Online]. Available at: https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Thermodynamic_versus_kinetic_reaction_control.html. [Vaadatud: 10-veebr-2022].
- [56] S. Y. Oh, M. Binns, H. Cho, ja J. K. Kim, „Energy minimization of MEA-based CO₂ capture process“, *Appl. Energy*, kd 169, lk 353–362, mai 2016, doi: 10.1016/J.APENERGY.2016.02.046.
- [57] C. Dinca, „Technical , environmental and economic assessment of CO₂ absorption chemical process integration in the power plant technologies“, nr August 2013, 2015.
- [58] S. Li, H. Li, Y. Yu, ja J. Chen, „Simulation and Performance Comparison for CO₂ Capture by Aqueous Solvents of N-(2-Hydroxyethyl) Piperazine and Another Five Single Amines“, *Process. 2021, Vol. 9, Page 2184*, kd 9, nr 12, lk 2184, dets 2021,

doi: 10.3390/PR9122184.

- [59] J. Gibbins ja M. Lucquiaud, „BAT Review for New-Build and Retrofit Post-Combustion Carbon Dioxide Capture Using Amine-Based Technologies for Power and CHP Plants Fuelled by Gas and Biomass as an Emerging Technology under the IED for the UK Ver.1.0“, 2021.
- [60] C. Dinca ja A. Badea, „The parameters optimization for a CFBC pilot plant experimental study of post-combustion CO₂ capture by reactive absorption with MEA“, *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 12, lk 269–279, jaan 2013, doi: 10.1016/J.IJGGC.2012.11.006.
- [61] M. R. M. Abu-Zahra, L. H. J. Schneiders, J. P. M. Niederer, P. H. M. Feron, ja G. F. Versteeg, „CO₂ capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine“, *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 1, nr 1, lk 37–46, apr 2007, doi: 10.1016/S1750-5836(06)00007-7.
- [62] „Random Packing vs Structured Packing | What’s random packing? | MACH Engineering“. [Online]. Available at: <https://www.machengineering.com/random-packing-vs-structured-packing/>. [Vaadatud: 21-märts-2022].
- [63] C. Dinca, A. Badea, L. Stoica, ja A. Pascu, „Absorber design for the improvement of the efficiency of post-combustion CO₂ capture“, *J. Energy Inst.*, kd 88, nr 3, lk 304–313, aug 2015, doi: 10.1016/J.JOEI.2014.08.003.
- [64] E. M. Moghaddam, E. A. Foumeny, A. I. Stankiewicz, ja J. T. Padding, „Hydrodynamics of narrow-tube fixed bed reactors filled with Raschig rings“, *Chem. Eng. Sci. X*, kd 5, jaan 2020, doi: 10.1016/J.CESX.2020.100057.
- [65] A. Aroonwilas, P. Tontiwachwuthikul, ja A. Chakma, „Effects of operating and design parameters on CO₂ absorption in columns with structured packings“, *Sep. Purif. Technol.*, kd 24, nr 3, lk 403–411, sept 2001, doi: 10.1016/S1383-5866(01)00140-X.
- [66] U. S. P. R. Arachchige ja M. C. Melaaen, „Selection of Packing Material for Gas Absorption“, *Eur. J. Sci. Res.*, kd 87, nr 1, lk 117–126, 2012.
- [67] B. K. Choi *et al.*, „Effect of Blending Ratio and Temperature on CO₂ Solubility in Blended Aqueous Solution of Monoethanolamine and 2-Amino-2-methyl-propanol: Experimental and Modeling Study Using the Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Model“, *ACS Omega*, kd 5, nr 44, lk 28738–28748, nov 2020, doi: 10.1021/ACSOMEGA.0C04046/SUPPL_FILE/AO0C04046_SI_001.PDF.
- [68] P.-C. Chen, H.-H. Cho, J.-H. Jhuang, ja C.-H. Ku, „Selection of Mixed Amines in the

- CO₂ Capture Process", *C*, kd 7, nr 1, lk 25, 2021, doi: 10.3390/c7010025.
- [69] H. Liu, H. Gao, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, ja Z. Liang, „Analysis of CO₂ solubility and absorption heat into 1-dimethylamino-2-propanol solution", *Chem. Eng. Sci.*, kd 170, lk 3–15, okt 2017, doi: 10.1016/J.CES.2017.02.032.
- [70] „15.10: Amines - Structures and Names - Chemistry LibreTexts". [Online]. Available at:
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/The_Basics_of_GOB_Chemistry_\(Ball_et_al.\)/15%3A_Organic_Acids_and_Bases_and_Some_of_The_ir_Derivatives/15.10%3A_Amines_-_Structures_and_Names](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/The_Basics_of_GOB_Chemistry_(Ball_et_al.)/15%3A_Organic_Acids_and_Bases_and_Some_of_The_ir_Derivatives/15.10%3A_Amines_-_Structures_and_Names). [Vaadatud: 24-jaan-2022].
- [71] Z. Idris ja D. A. Eimer, „Representation of CO₂ absorption in sterically hindered amines", *Energy Procedia*, kd 51, lk 247–252, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.07.028.
- [72] N. Rodríguez, S. Mussati, ja N. Scenna, „Optimization of post-combustion CO₂ process using DEA–MDEA mixtures", *Chem. Eng. Res. Des.*, kd 89, nr 9, lk 1763–1773, sept 2011, doi: 10.1016/J.CHERD.2010.11.009.
- [73] S. Laribi, L. Dubois, G. De Weireld, ja D. Thomas, „Study of the post-combustion CO₂ capture process by absorption-regeneration using amine solvents applied to cement plant flue gases with high CO₂ contents", *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 90, lk 102799, nov 2019, doi: 10.1016/J.IJGGC.2019.102799.
- [74] R. Mahmoodi, M. Mofarahi, A. A. Izadpanah, M. Afkhamipour, ja A. Hajizadeh, „Experimental and Theoretical Investigation of Equilibrium Absorption Performance: Effect of Alkyl Amines as Promoters on the CO₂ Loading of 2-Amino-2-methyl-1-propanol at 313 K", *Energy and Fuels*, kd 33, nr 9, lk 8985–8997, sept 2019, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B01957/SUPPL_FILE/EF9B01957_SI_001.PDF.
- [75] A. A. Khan, G. Halder, ja A. K. Saha, „Kinetic effect and absorption performance of piperazine activator into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol through post-combustion CO₂ capture", *Korean J. Chem. Eng.*, kd 36, nr 7, lk 1090–1101, juuli 2019, doi: 10.1007/S11814-019-0296-9.
- [76] C. Nwaoha *et al.*, „Carbon dioxide (CO₂) capture: Absorption-desorption capabilities of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), piperazine (PZ) and monoethanolamine (MEA) tri-solvent blends", *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, kd 33, lk 742–750, juuli 2016, doi: 10.1016/J.JNGSE.2016.06.002.
- [77] R. Zhang, X. Zhang, Q. Yang, H. Yu, Z. Liang, ja X. Luo, „Analysis of the reduction

- of energy cost by using MEA-MDEA-PZ solvent for post-combustion carbon dioxide capture (PCC)", *Appl. Energy*, kd 205, lk 1002–1011, nov 2017, doi: 10.1016/J.APENERGY.2017.08.130.
- [78] C. Nwaoha *et al.*, „Heat duty, heat of absorption, sensible heat and heat of vaporization of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP), Piperazine (PZ) and Monoethanolamine (MEA) tri-solvent blend for carbon dioxide (CO₂) capture", *Chem. Eng. Sci.*, kd 170, lk 26–35, okt 2017, doi: 10.1016/J.CES.2017.03.025.
- [79] I. Kim, K. A. Hoff, ja T. Mejdell, „Heat of absorption of CO₂ with aqueous solutions of mea: New experimental data", *Energy Procedia*, kd 63, nr 1876, lk 1446–1455, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.154.
- [80] I. Kim ja H. F. Svendsen, „Comparative study of the heats of absorption of post-combustion CO₂ absorbents", *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 5, nr 3, lk 390–395, mai 2011, doi: 10.1016/J.IJGGC.2010.05.003.
- [81] A. Abdulkadir *et al.*, „Heat of Absorption and Specific Heat of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Monoethanolamine,3-piperidinemethanol and Their Blends", *Energy Procedia*, kd 63, lk 2070–2081, jaan 2014, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2014.11.223.
- [82] Y. Zheng, E. El Ahmar, M. Simond, K. Ballerat-Busserolles, ja P. Zhang, „CO₂Heat of Absorption in Aqueous Solutions of MDEA and MDEA/Piperazine", *J. Chem. Eng. Data*, kd 65, nr 8, lk 3784–3793, 2020, doi: 10.1021/acs.jced.9b01163.
- [83] F. Vega, A. Sanna, B. Navarrete, Maroto-Valer, ja M. & Cortés, „Degradation of amine-based solvents in CO₂ capture process by chemical absorption", *Greenh. Gases Sci. Technol.*, kd 4, nr 6, lk 707–733, 2014, doi: 10.1002/ghg.1446.
- [84] A. K. Voice ja G. T. Rochelle, „Oxidation of amines at absorber conditions for CO₂ capture from flue gas", *Energy Procedia*, kd 4, lk 171–178, jaan 2011, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2011.01.038.
- [85] A. K. Voice ja G. T. Rochelle, „Products and process variables in oxidation of monoethanolamine for CO₂ capture", *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 12, lk 472–477, jaan 2013, doi: 10.1016/J.IJGGC.2012.11.017.
- [86] W. Elmoudir, T. Supap, C. Saiwan, R. Idem, ja P. Tontiwachwuthikul, „Carbon Management Part 6: Solvent recycling and reclaiming issues", 2014, doi: 10.4155/cmt.12.55.
- [87] A. L. Cummings, G. D. Smith, ja D. K. Nelsen, „ADVANCES IN AMINE RECLAIMING-WHY THERE'S NO EXCUSE TO OPERATE A DIRTY AMINE SYSTEM", 2007.

- [88] Y. Le Moullec, T. Neveux, A. Al Azki, A. Chikukwa, ja K. A. Hoff, „Process modifications for solvent-based post-combustion CO₂ capture”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 31, lk 96–112, dets 2014, doi: 10.1016/J.IJGGC.2014.09.024.
- [89] K. C. O’Brien, „Large Pilot Scale Testing of Linde / BASF Post-Combustion CO₂ Capture Technology at the Abbott Coal-Fired Power Plant DOE Award Number : DE-FE0026588 Recipient : University of Illinois Final Report Principal Investigator : Kevin C. O’Brien, PhD Unive”, lk 1–41, 2017.
- [90] M. Rehan, N. Rahmanian, X. Hyatt, S. P. Peletiri, ja A. S. Nizami, „Energy Savings in CO₂ Capture System through Intercooling Mechanism”, *Energy Procedia*, kd 142, lk 3683–3688, dets 2017, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2017.12.262.
- [91] M. Stec, A. Tatarczuk, L. Więclaw-Solny, A. Krótki, M. Ćiazko, ja S. Tokarski, „Pilot plant results for advanced CO₂ capture process using amine scrubbing at the Jaworzno II Power Plant in Poland”, *Fuel*, kd 151, lk 50–56, juuli 2015, doi: 10.1016/J.FUEL.2015.01.014.
- [92] A. Cousins, L. T. Wardhaugh, ja P. H. M. Feron, „A survey of process flow sheet modifications for energy efficient CO₂ capture from flue gases using chemical absorption”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 5, nr 4, lk 605–619, juuli 2011, doi: 10.1016/J.IJGGC.2011.01.002.
- [93] O. Khalifa, I. I. I. Alkhatib, D. Bahamon, A. Alhajaj, M. R. M. Abu-Zahra, ja L. F. Vega, „Modifying absorption process configurations to improve their performance for Post-Combustion CO₂ capture – What have we learned and what is still Missing?”, *Chem. Eng. J.*, kd 430, lk 133096, veebr 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.133096.
- [94] „What is Aspen HYSYS? – ChemEngGuy”. [Online]. Available at: <https://www.chemicalengineeringguy.com/the-blog/process-simulation/what-is-aspen-hysys/>. [Vaadatud: 31-märts-2022].
- [95] M. Afkhamipour ja M. Mofarahi, „Comparison of rate-based and equilibrium-stage models of a packed column for post-combustion CO₂ capture using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) solution”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 15, lk 186–199, juuli 2013, doi: 10.1016/J.IJGGC.2013.02.022.
- [96] „Murphree plate efficiency - Oxford Reference”. [Online]. Available at: <https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780199651450.001.0001/acref-9780199651450-e-1935>. [Vaadatud: 04-apr-2022].
- [97] L. E. Øi, „Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant”.

- [98] Ramesh K., Aziz N., Abd Shukor S.R., ja Ramasamy M., „Dynamic Rate-Based and Equilibrium Model Approaches for Continuous Tray Distillation Column”, *J. Appl. Sci. Res.*, kd 3, nr 12, lk 2030–2041, 2007.
- [99] K. Liu, H. Chang, G. Xiong, J. He, Q. Liu, ja J. Li, „Modeling CO₂, H₂S, COS, and CH₃SH simultaneous removal using aqueous sulfolane–MDEA solution”, *Processes*, kd 9, nr 11, nov 2021, doi: 10.3390/PR9111954.
- [100] Y. Zhang, H. Chen, C. C. Chen, J. M. Plaza, R. Dugas, ja G. T. Rochelle, „Rate-based process modeling study of CO₂ Capture with aqueous monoethanolamine solution”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, kd 48, nr 20, lk 9233–9246, okt 2009, doi: 10.1021/IE900068K.
- [101] Y. Song ja C. C. Chen, „Symmetric electrolyte nonrandom two-liquid activity coefficient model”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, kd 48, nr 16, lk 7788–7797, aug 2009, doi: 10.1021/IE9004578.
- [102] Y. Zhang ja C. C. Chen, „Thermodynamic Modeling for CO₂ Absorption in Aqueous MDEA Solution with Electrolyte NRTL Model”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, kd 50, nr 1, lk 163–175, jaan 2010, doi: 10.1021/IE1006855.
- [103] Y. Zhang, H. Que, ja C. C. Chen, „Thermodynamic modeling for CO₂ absorption in aqueous MEA solution with electrolyte NRTL model”, *Fluid Phase Equilib.*, kd 311, nr 1, lk 67–75, dets 2011, doi: 10.1016/J.FLUID.2011.08.025.
- [104] „Aspen HYSYS V12.1 Manual”. .
- [105] L. Dubois ja D. Thomas, „Comparison of various configurations of the absorption-regeneration process using different solvents for the post-combustion CO₂ capture applied to cement plant flue gases”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 69, lk 20–35, veebr 2018, doi: 10.1016/J.IJGGC.2017.12.004.
- [106] „Enefit Energiatootmine AS Õlitehase maa-ala detailplaneeringu keskkonnamõju strateegilise hindamise täiendatud aruanne”, nr 18, 2019.
- [107] „Vee temperatuur Narva veehoidlas Narva järves nüüd”. [Online]. Available at: <https://et.seatemperature.net/current/russia/narvskoe-vodohranilichshe-russia>. [Vaadatud: 13-apr-2022].
- [108] M. Shokouhi, A. H. Jalili, ja M. Hosseini-Jenab, „Thermo Physical Properties of Some Physical and Chemical Solvents at Atmospheric Pressure”, *Iran. J. Chem. Eng.*, kd 10, nr 4, 2013.
- [109] Y. E. Kim *et al.*, „Comparison of the CO₂ absorption characteristics of aqueous

- solutions of diamines: Absorption capacity, specific heat capacity, and heat of absorption", *Energy and Fuels*, kd 29, nr 4, lk 2582–2590, apr 2015, doi: 10.1021/EF500561A/SUPPL_FILE/EF500561A_SI_001.PDF.
- [110] I. Eide-Haugmo, O. G. Brakstad, K. A. Hoff, K. R. Sørheim, E. F. da Silva, ja H. F. Svendsen, „Environmental impact of amines", *Energy Procedia*, kd 1, nr 1, lk 1297–1304, veebr 2009, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2009.01.170.
- [111] J. N. Yin, C. J. An, K. Zhao, Y. K. An, ja S. Young, „Handling of Amine-Based Wastewater Produced During Carbon Capture", *J. Environ. Informatics Lett.*, 2019, doi: 10.3808/JEIL.201900018.
- [112] „China Factory Supply CAS 141-43-5 Monoethanolamine Mea with Competitive Price - China Monoethanolamine, Monoethanolamin Mea". [Online]. Available at: <https://pulisichem1.en.made-in-china.com/product/cdLfzepusPUA/China-Factory-Supply-CAS-141-43-5-Monoethanolamine-Mea-with-Competitive-Price.html>. [Vaadatud: 04-mai-2022].
- [113] „China Supply Diethanolamine Dea with CAS 111-42-2 - China Diethanolamine, CAS 111-42-2". [Online]. Available at: <https://hebeiaifosen.en.made-in-china.com/product/NdwfykxuyVWS/China-Supply-Diethanolamine-Dea-with-CAS-111-42-2.html>. [Vaadatud: 04-mai-2022].
- [114] J. K. Park, L. Seok Young, J. Kim, ja Y. S. Yoon, „Efficiency, Economic, Energy, and Safety (3ES) Analyses on Different Configurations of MDEA Absorption Process for Coke Oven Gas Desulfurization", *Chem. Eng. J. Adv.*, kd 10, lk 100281, mai 2022, doi: 10.1016/J.CEJA.2022.100281.
- [115] „Piperazine, 99%, extra pure, Thermo Scientific | Fisher Scientific". [Online]. Available at: <https://www.fishersci.com/shop/products/piperazine-99-extra-pure-thermo-scientific/AC131295000#?keyword=piperazine>. [Vaadatud: 23-apr-2022].
- [116] „Vee erikasutusõiguse tasumäärad veevõtu eest veekogust või põhjaveekihist–Riigi Teataja". [Online]. Available at: <https://www.riigiteataja.ee/akt/13353678>. [Vaadatud: 06-mai-2022].
- [117] „Elering Live". [Online]. Available at: <https://dashboard.elering.ee/et/nps/price?interval=minute&period=years&start=2020-12-31T22:00:00.000Z&end=2021-12-31T21:59:59.999Z>. [Vaadatud: 06-mai-2022].
- [118] P. Brandl, M. Bui, J. P. Hallett, ja N. Mac Dowell, „Beyond 90% capture: Possible, but at what cost?", *Int. J. Greenh. Gas Control*, kd 105, lk 103239, veebr 2021, doi:

10.1016/J.IJGGC.2020.103239.