

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Vilius Brašiškis**

**CO<sub>2</sub> ŠALINIMAS AKTYVUOTAI MDEA/H<sub>2</sub>O ABSORBENTAIS**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Prof. dr. Saulius Kitrys

**KAUNAS, 2018**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**CO<sub>2</sub> ŠALINIMAS AKTYVUOTAI MDEA/H<sub>2</sub>O ABSORBENTAIS**

Baigiamasis magistro projektas

**Chemijos inžinerija (kodas 621H810004)**

**Vadovas**

Prof. dr. Saulius Kitrys

**Recenzentė**

Doc. dr. Gitana Kudžmienė

**Projektą atliko**

Vilius Brašiškis

**KAUNAS, 2018**

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
Prof. E.Valatka

Suderinta:  
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja  
prof. dr. I. Ancutienė

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-1  
2018 m. balandžio mėn. 11 d.

2018 m. vasario mėn. 5 d.

**MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS**

Išduota studentui **Viliui Brašiškiui**

1. Darbo tema: „CO<sub>2</sub> šalinimas aktyvuotais MDEA/H<sub>2</sub>O absorbentais”
2. Darbo tikslas – nustatyti CO<sub>2</sub> absorbcijos aktyvuotais MDEA/H<sub>2</sub>O tirpalais pusiausvuruosius ir kinetinius rodiklius, bei pasiūlyti panaudojimo technologiją.

Darbo uždaviniai:

- 2.1. Nustatyti CO<sub>2</sub> absorbcijos talpas naudojant įvairių sudėčių absorbentus ir esant skirtingoms technologinėms sąlygoms.
  - 2.2. Pasirinkti geriausią absorbentą ir optimalias proceso sąlygas
  - 2.3. Apskaičiuoti proceso pusiausvuruosius ir kinetinius rodiklius.
  - 2.4. Pasiūlyti proceso panaudojimo CO<sub>2</sub> šalinimui technologiją.
3. Darbo sudėtinės dalys:
    - 3.1. Santrauka
    - 3.2. Turinys
    - 3.3. Įvadas
    - 3.4. Literatūros apžvalga
    - 3.5. Metodinė dalis
    - 3.6. Rezultatai ir jų analizė
    - 3.7. Darbuotojų sauga ir sveikata
    - 3.8. Išvados
    - 3.9. Bibliografinių nuorodų sąrašas

Užduoties išdavimo data 2018 m. vasario mėn. 5 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2018 m. gegužės 25 d.

Vadovas: prof. dr. Saulius Kitrys  
(vardas, pavardė)

2018-02-05  
(parašas, data)

Užduotį gavau: Vilius Brašiškis  
(studento vardas, pavardė)

2018-02-05  
(parašas, data)



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

---

Vilius Brašiškis

---

Chemijos inžinerija, 621H81004

---

„Baigiamojo projekto pavadinimas“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

20 \_\_\_\_ m. \_\_\_\_\_ d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Viliaus Brašiškio**, baigiamasis projektas tema „CO<sub>2</sub> šalinimas aktyvuotais MDEA/H<sub>2</sub>O absorbentais“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)

# Turinys

1. Įvadas .....	11
2. Literatūros apžvalga.....	12
2.1. CO <sub>2</sub> emisijų šaltiniai ir jų charakteristikos .....	12
2.2. CO <sub>2</sub> šalinimo technologijos ir jų rodikliai .....	16
2.3. CO <sub>2</sub> šalinimo absorbentais ypatumai.....	21
2.4. CO <sub>2</sub> absorbcijai naudojami aparatai .....	27
3. Metodinė dalis.....	32
3.1. Darbe naudoti cheminiai reagentai .....	32
3.2. CO <sub>2</sub> absorbcijos MDEA tirpalais rodiklių matavimo aparatūra .....	32
3.3. CO <sub>2</sub> absorbcijos pusiausvyros rodiklių skaičiavimo metodika.....	34
3.4. CO <sub>2</sub> absorbcijos kinetinių rodiklių skaičiavimo metodika.....	34
3.5. Kalio kiekio absorbente nustatymo metodika.....	35
3.6. Absorbento dervėjimo įvertinimo metodika .....	37
4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....	39
4.1. CO <sub>2</sub> absorbcijos MDEA tirpalais rodiklių nustatymas .....	39
4.1.1. Absorbuoto CO <sub>2</sub> kiekio priklausomybė nuo absorbcijos koncentracijos dujose .....	39
4.1.2. Kalio hidroksido priedo įtaka CO <sub>2</sub> absorbcijos rodikliams.....	40
4.1.3. CO <sub>2</sub> absorbuoto kiekio priklausomybė nuo temperatūros .....	42
4.1.4. Absorbento maišymo įtaka CO <sub>2</sub> absorbcijos rodikliams. ....	43
4.2. CO <sub>2</sub> absorbcijos pusiausvyros rodikliai .....	45
4.3. CO <sub>2</sub> absorbcijos kinetiniai rodikliai.....	48
4.4. Absorbento maišymo įtaka CO <sub>2</sub> absorbcijos greičiui .....	51
4.5. Absorbento dervėjimo įvertinimas.....	52
5. Inžinerinė dalis.....	53
6. Darbuotojų sauga ir sveikata.....	55
Išvados .....	59
Literatūros šaltiniai .....	60

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

<b>2.1 lentelė.</b> Skirtingų dujų srautų sudėtis tūrio procentais. ....	15
<b>2.2 lentelė.</b> Dažniausiai naudojami organiniai fizikiniai absorbentai .....	19
<b>2.3 lentelė.</b> Aminai naudojami dujų absorbcijai. ....	20
<b>3.1 lentelė.</b> Liepsnos fotometro matavimo rezultatai. ....	36
<b>3.2 lentelė.</b> Koncentracijos skaičiavimų rezultatai. ....	36
<b>3.3 lentelė.</b> Tirpalų sudėtis .....	37
<b>3.4 lentelė.</b> Absorbento dervėjimo kaitinimo ciklų trukmės, esant 60°C.....	38
<b>4.1 lentelė.</b> Absorbuotas CO <sub>2</sub> kiekis $\sum X_{60}$ ir apskaičiuotas pusiausvyras absorbuotų dujų kiekis $\sum X_p$ , cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> . ....	45
<b>4.2 lentelė.</b> CO <sub>2</sub> absorbcijos tariamieji pusiausvyros rodikliai. ....	48
<b>4.3 lentelė.</b> CO <sub>2</sub> absorbcijos tariamieji kinetiniai rodikliai .....	51
<b>4.4 lentelė.</b> CO <sub>2</sub> absorbcijos greitis per paviršiaus plotą. ....	51
<b>4.5 lentelė.</b> Spektrometrijos duomenys .....	52
<b>5.1 lentelė.</b> Srautų sudėtis ir kiekis.....	54
<b>6.1 lentelė.</b> Naudojamo pavojingų medžiagų saugos duomenys.....	56

## PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS

<b>2.1 pav.</b> CO <sub>2</sub> panaudojimas pasaulio rinkoje .....	14
<b>2.2 pav.</b> Anglies dioksido šalinimo iš dujų srautų technologijos. ....	16
<b>2.3 pav.</b> Skirtingi absorbentai naudojami CO <sub>2</sub> ir H <sub>2</sub> S atskyrimui iš dujų srautų. (Mėlynuose laukuose pateiktas absorbento pavadinimas, baltuose pagrindinis komponentas.).....	17
<b>2.4 pav.</b> Anglies dioksido difuzija iš dujų srauto į tirpalą.....	18
<b>2.5 pav.</b> Tretinių aminų reakcijos su CO <sub>2</sub> mechanizmas.....	24
<b>2.6 pav.</b> Dažniausiai naudojamų absorbcijos kolonų skirstymas .....	27
<b>2.7 pav.</b> Įkrovų tipai: a – Rašigo žiedas; b – Berl balnelis; c – Intalox balnelis; d – Pall žiedas; e – Hy-Pak žiedas; f – Nutter žiedas. ....	28
<b>2.8 pav.</b> Skirtingi skysčio skirstytuvų tipai: a – kopėčių tipo; b – lėkštės tipo; c – lovio tipo .....	29
<b>2.9 pav.</b> Lėkštinės kolonos srautų judėjimo principinė schema. ....	29
<b>3.1 Pav.</b> Anglies dioksido absorbcijos aminų tirpalais aparatūros schema. ....	32
<b>3.2 pav.</b> Gradavimo grafikas. ....	36
<b>3.3 pav.</b> Mėginių termostatavimas dervėjimo eksperimente .....	37
<b>4.1 pav.</b> Absorbuoto CO <sub>2</sub> kiekio $\sum X$ priklausomybė nuo laiko, esant skirtingoms anglies dioksido koncentracijoms ore (% tūrio). 1 – 80, 2 – 70, 3 – 60, 4 – 40, 5 – 20.....	39
<b>4.2 pav.</b> Absorbuoto CO <sub>2</sub> kiekio $\sum X$ priklausomybė nuo laiko, kai CO <sub>2</sub> koncentracija dujose 40%, o KOH koncentracijos absorbente: 1 – 0% ; 2 – 5,83%; 3 – 11,23%.....	40
<b>4.3 pav.</b> Absorbuoto CO <sub>2</sub> kiekio $\sum X$ priklausomybė nuo laiko, kai CO <sub>2</sub> koncentracija dujose 60%, o KOH koncentracijos absorbente: 1 – 0% ; 2 – 5,83%; 3 – 11,23%.....	40
<b>4.4 pav.</b> Absorbuoto pusiausvirojo CO <sub>2</sub> kiekio $\sum X_p$ priklausomybė nuo kalio hidroksido koncentracijos tirpale, kai CO <sub>2</sub> koncentracija ore (% tūrio): 1 – 40; 2 – 60.....	41
<b>4.5 pav.</b> absorbcijos greičio priklausomybė nuo KOH koncentracijos kai CO <sub>2</sub> koncentracija dujose 60% skirtingais laiko tarpais: 1 – 2min; 2 – 5min; 3 – 40 min.....	41
<b>4.6 pav.</b> Absorbuoto CO <sub>2</sub> kiekio $\sum X$ pokytis laike, kai CO <sub>2</sub> koncentracija ore 40%, o absorbento temperatūra: 1 – 30°C; 2- 20°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C; 5 – 40°C.....	42
<b>4.7 pav.</b> Absorbuoto CO <sub>2</sub> kiekio $\sum X$ pokytis laike, kai CO <sub>2</sub> koncentracija ore 60%, o absorbento temperatūra: 1 – 40°C; 2 – 50°C; 3 – 60°C; 4 – 80°C; 5 – 30°C; 6 – 20°C.....	43
<b>4.8 pav.</b> Absorbcijos kreivės maišant ir nemišant esant 40°C aplinkos temperatūrai, kai CO <sub>2</sub> koncentracija ore (% tūrio): 1 – 60, 2 – 60, 3 – 40, 4 – 40.....	44
<b>4.9 pav.</b> Absorbcijos kreivės maišant ir nemišant esant 50°C aplinkos temperatūrai, kai CO <sub>2</sub> koncentracija ore (% tūrio): 1 – 60, 2 – 60, 3 – 40, 4 – 40.....	44

<b>4.10 pav.</b> Absorbuoto pusiausvirojo CO <sub>2</sub> kiekio $\sum X_p$ palyginimas, kai tirpalas: 1 – nemaišomas; 2 – maišomas. ....	45
<b>4.11 pav.</b> Absorbuoto pusiausvirojo CO <sub>2</sub> kiekio $\sum X_p$ priklausomybė, nuo anglies dioksido dalinio slėgio, esant 20°C.....	46
<b>4.12 pav.</b> Absorbuoto pusiausvirojo CO <sub>2</sub> kiekio $\sum X_p$ priklausomybė nuo temperatūros kai CO <sub>2</sub> koncentracija dujose: 1 – 60%; 2 – 40%. ....	47
<b>4.13 pav.</b> Absorbuoto pusiausvirojo CO <sub>2</sub> kiekio $\sum X_p$ priklausomybė nuo anglies dioksido dalinio slėgio, kai absorbento temperatūra: 1 - 40°C, 2 - 50°C, 3 - 20°C.....	47
<b>4.14 pav.</b> Absorbuoto CO <sub>2</sub> pusiausvirojo kiekio $\sum X_p$ priklausomybė nuo dalinio slėgio logaritminėje skalėje, kai absorbento temperatūra: 1 – 20°C; 2 – 50°C, 3 – 40°C.....	48
<b>4.15 pav.</b> CO <sub>2</sub> absorbcijos greičio priklausomybė nuo pCO <sub>2</sub> skirtinguose absorbento prisotinimo laipsniuose $\sum X/\sum X_p$ ; 1 – 0,4; 2 – 0,8. ....	49
<b>4.16 pav.</b> Reakcijos greičio priklausomybė nuo temperatūros kai CO <sub>2</sub> koncentracija ore lygi 60%, o prisotinimo laipsnis: $\sum X/\sum X_p=0,4$ . ....	49
<b>4.17 pav.</b> Absorbcijos greičio priklausomybė nuo anglies dioksido dalinio slėgio, kai absorbento temperatūra: 1 – 40°C, 2 – 50 °C, 3 – 20°C. ....	50
<b>4.18 pav.</b> Absorbcijos greičio priklausomybė nuo anglies dioksido dalinio slėgio, kai absorbento temperatūra: 1 – 40°C, 2 – 50 °C, 3 – 20°C. ....	50
<b>4.19 pav.</b> Absorbento spalva po dervėjimo eksperimento.....	52
<b>5.1 pav.</b> Biodujų išvalymo nuo CO <sub>2</sub> aktyvuotu MDEA absorbentu principinė technologinė schema. ....	53



Brašiškis, Vilius. CO<sub>2</sub> šalinimas aktyvuotais MDEA/H<sub>2</sub>O absorbentais. *Magistro* baigiamasis projektas vadovas prof. Saulius Kitrys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: *Anglies dioksidas, CO<sub>2</sub> absorbcija, MDEA, aktyvuoti absorbentai.*

Kaunas, 2018. 61 p.

## SANTRAUKA

Pagrindinė klimato kaitos priežastis – į atmosferą išmetamos dujos. Didžiausią dalį išmetamų dujų sudaro anglies dioksidas. Didėjantis žmonių vartojimas generuoja vis didesnę kiekį CO<sub>2</sub>. Vis labiau ribojant išmetamų šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekį, ieškoma naujų būdų anglies dioksido šalinimui. Pagrindinis CO<sub>2</sub> šalinimo metodas iš dujų srautų – absorbcija aminių tirpalais. Šiame darbe tyrinėjamas aktyvuoto metildietanolamino tirpalo pritaikymas anglies dioksido dujų absorbcijai. Priedais didinančiais absorbento aktyvumą pasirinkti monoetanolaminas ir kalio hidroksidas. Šiame darbe nustatomi aktyvuoto absorbento pusiausvirieji ir kinetiniai rodikliai. Optimali kalio hidroksido koncentracija absorbente yra 5%. Didžiausias absorbcijos greitis ir absorbuotų dujų tūris nustatytas 40 – 50 °C temperatūrų intervale. Iš gautų duomenų išvestos skaitmeninės lygtys leidžiančios apskaičiuoti absorbuotą dujų kiekį ir absorbcijos greitį pasirinktame slėgyje. Apibendrinus tyrimo rezultatus pasiūlyta CO<sub>2</sub> šalinimo iš biodujų srautų technologinė schema.

Brašiškis, Vilius. *Removal of CO<sub>2</sub> using Activated MDEA/H<sub>2</sub>O Absorbents: Master's thesis* in Chemical Engineering. / supervisor assoc. prof. Saulius Kitrys. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Chemical Technology and Engineering

Key words: Carbon dioxide, CO<sub>2</sub> absorption, MDEA, activates absorbents.

Kaunas, 2018. 61 p.

## SUMMARY

One of the main reasons why global warming happening is gas emissions. Most of the gas that is emitted into atmosphere is carbon dioxide. While human consumption increases, amount of CO<sub>2</sub> that is expelled increase as well. Scientist are searching for new methods to stop and remove carbon dioxide from gasses released into atmosphere. Most widely used technology to remove CO<sub>2</sub> from other gases is absorption using amines solutions. This paper examines activated N – methyldiethanolamine solution usage for carbon dioxide absorption. To increase absorption characteristics, we choose to add ethanolamine and potassium hydroxide. Focus of this study is equilibrium and kinetic parameters. Optimal additive concentration of potassium hydroxide is 5%. The highest absorption rate and biggest absorbent capacity measured at 40 – 50 °C temperature. From data points we derived equations for absorption rate and equilibrium loading at any given pressure. Results of this study was used to propose CO<sub>2</sub> removal technology for biogas stream.

## 1. ĮVADAS

Anglies dioksidas gerai visiems žinomos dujos. Pasaulyje dažnai kalbama apie šių dujų emisijos mažinimą ir artėjimą prie atsinaujinančios energijos. Pramonėje naudojami įvairūs technologiniai sprendimai šių dujų emisijai mažinti. Populiariausias būdas anglies dioksido šalinimui iš dujų srautų yra dujų absorbcija aminų tirpalai. Plačiausiai naudojamas absorbentas yra metildietanolamino (MDEA). Šio amino tirpalai yra naudojami anglies dioksido ir vandenilio sulfido absorbcijoje. MDEA pasižymi didele absorbuotų dujų talpa, bei maža regeneracijos energija. Tačiau be jau išvardintu privalumų MDEA absorbentas turi ir trūkumų. Pagrindinis trūkumas yra lėtas absorbcijos greitis absorbuojant CO<sub>2</sub> dujas. Siekiant paspartinti absorbcijos procesą pradėtos naudoti medžiagos greitinančios MDEA sąveiką su anglies dioksidu. Šios medžiagos vadinamos priedais, o absorbentas, kurio savybės pagerėja pridėjus priedo, vadinamas aktyvuotu. Aktyvuoti absorbentai leidžia sumažinti CO<sub>2</sub> absorbcijos proceso kainą, bei padidinti absorbcijos efektyvumą.

Šio darbo tiriamasis objektas – aktyvuoti MDEA/H<sub>2</sub>O absorbentai. Aktyvuotas MDEA tirpalas gali absorbuoti didelį kiekį dujų ir yra lengvai regeneruojamas. Tirpalas aktyvuotas kalio hidroksido ir monoetanolamino (MEA) priedais.

Šio **darbo tikslas** – nustatyti CO<sub>2</sub> absorbcijos aktyvuotais MDEA/H<sub>2</sub>O tirpalais pusiausvirosius ir kinetinius rodiklius, bei pasiūlyti panaudojimo technologiją. Darbo tikslui pasiekti reikėjo įvykdyti šias **užduotis**:

1. Nustatyti CO<sub>2</sub> absorbcijos talpas naudojant įvairių sudėčių absorbentus, esant skirtingoms technologinėms sąlygoms.
2. Pasirinkti geriausią absorbentą ir optimalias proceso sąlygas.
3. Apskaičiuoti proceso pusiausvirosius ir kinetinius rodiklius.
4. Pasiūlyti proceso panaudojimo CO<sub>2</sub> šalinimui technologiją.

**Mokslinis naujumas ir praktinė reikšmė.** Eksperimentiškai nustatyti aktyvuoto MDEA absorbento rodikliai. Pasiūlytos optimalios sąlygos absorbcijos proceso vykdymui, bei CO<sub>2</sub> šalinimo iš biodujų technologinė schema.

**Darbo apimtis.** Magistro baigiamąjį darbą sudaro: įvadas, literatūros apžvalga, absorbento tyrimo rezultatai ir jų aptarimas, technologinės rekomendacijos, darbuotojų sauga ir sveikata, išvados, 45 literatūros šaltinių sąrašas. Darbo apimtis – 62 puslapiai, kuriuose yra 14 lentelių ir 32 paveikslėliai.

## 2. LITERATŪROS APŽVALGA

### 2.1. CO<sub>2</sub> emisijų šaltiniai ir jų charakteristikos

Praeitame amžiuje augančios šalių ekonomikos ir didėjantis energijos poreikis žymiai padidino išmetamą į atmosferą CO<sub>2</sub> kiekį. Pagrindinis anglies dioksido taršos šaltinis – iškastinio kuro deginimas. Didėjant mūsų supratimui apie anglies dioksido poveikį klimatui, vis daugiau dėmesio skiriama išmetamų dujų kiekio reguliavimui [1].

Atmosferoje esantis CO<sub>2</sub> sulaiko dalį spinduliuotės atsispindėjusios nuo žemės, neleidžia šiems spinduliams patekti į kosmosą, dėl to sukeldamas šiltnamio efektą. Įsigalioja taisyklės ir įstatymai kontroliuojantys išmetamų dujų kiekį, siekiant sulėtinti šiltnamio efektą. Šie apribojimai skatina naujų technologijų plėtojimą ir esamų technologijų tobulinimą, leidžiantį pasiekti ekonomiškai apsimokančio anglies dioksido emisijos sumažinimo.

Standartinėje temperatūroje anglies dioksido tankis yra 1,98 kg/m<sup>3</sup>, tai apie pusantro karto sunkesnios už orą dujos. Ryšiai molekulėje yra vienoje tiesėje, todėl molekulė neturi elektrinio dipolio (molekulė nepolinė).

Didžioji dalis anglies dioksido transportuojama ir parduodama skystoje formoje, kuri gaunama slegiant dujas. Jeigu skystas anglies dioksidas patenka į atmosferą, jis plėsdamasis vėsta ir tampa sausu ledu. Sausas ledas sublimuoja -78,5°C temperatūroje, atmosferiniame slėgyje.

Grynas anglies dioksidas beveik nereakcingas, temperatūroje virš 1700°C dalinai skyla į anglies monoksidą ir deguonį. Amoniakui reaguojant su anglies dvideginiu esant dideliame slėgiui susidaro amonio karbamatas, kuris skyla į karbamidą. Esant atmosferiniam slėgiui CO<sub>2</sub> prastai tirpsta vandenyje (1,45 g/l), susidarant silpnai rūgščiai. Anglies dioksidą gerai absorbuoja šarminiai tirpalai. Tirpumas vandenyje didėja keliant slėgį ir temperatūrą [2, 3].

Pramonėje anglies dioksidas gaunamas vienu iš šių metodų [4]:

- Šalutinis produktas amoniako gamyboje, gaunamas metano konversijos metu.
- Deginant anglies turinčias žaliavas.
- Bakterijų skaidymo (fermentacija) produktas.
- Termiškai skaidant kalcio karbonatą.
- Šalutinis produktas natrio fosfato gamyboje.
- Tiesiogiai iš natūralių CO<sub>2</sub> dujų sancaupų.

Gaminant dalį produktų anglies dioksidas kaip žaliava turi būti išgaunamas vietoje. Vis didesnis kiekis anglies dioksido yra parduodamas, kai seniau šios dujos buvo išmetamos į atmosferą. Jei dėl aplinkosauginių reglamentų išmetamos dujos turi būti valomos nuo CO<sub>2</sub>, reikalingas tik vienas papildomas valymo žingsnis norint dujas parduoti. Žinoma tai prideda

papildomų išlaidų, be to reikia apsvarstyti technologijos atsipirkimą priklausomai nuo gamybos apimčių ir aplinkybių.

CO<sub>2</sub> kaip produktas naudojamas visose fazėse – skysta, dujinė ir kieta. Anglies dioksidas naudojamas maisto, naftos, chemijos pramonėje.

Pagrindinis CO<sub>2</sub> panaudojimas maisto pramonėje yra kaip šaldymo agentas. Be to maisto pramonėje anglies dioksidas gaunamas natūralios fermentacijos metu (alus, tešlos kildinimas) arba papildomai pridedant CO<sub>2</sub> (gazuoti vaisvandenys, putojantis vinas).

Anglies dioksidas dažnai naudojamas kaip nebrangios, nedegios suslėgtos dujos. Šių dujų kapsulės įtaisomos į gelbėjimo liemenes ar naudojami maži konteineriai dažasvydyje ar padangoms pripūsti. CO<sub>2</sub> taip pat naudojamas naftos pramonėje. Suskystintos dujos leidžiamos į naftos gręžinius sudaro fluidą su nafta sumažindami klampą, o slėgis padeda transportuoti į paviršių.

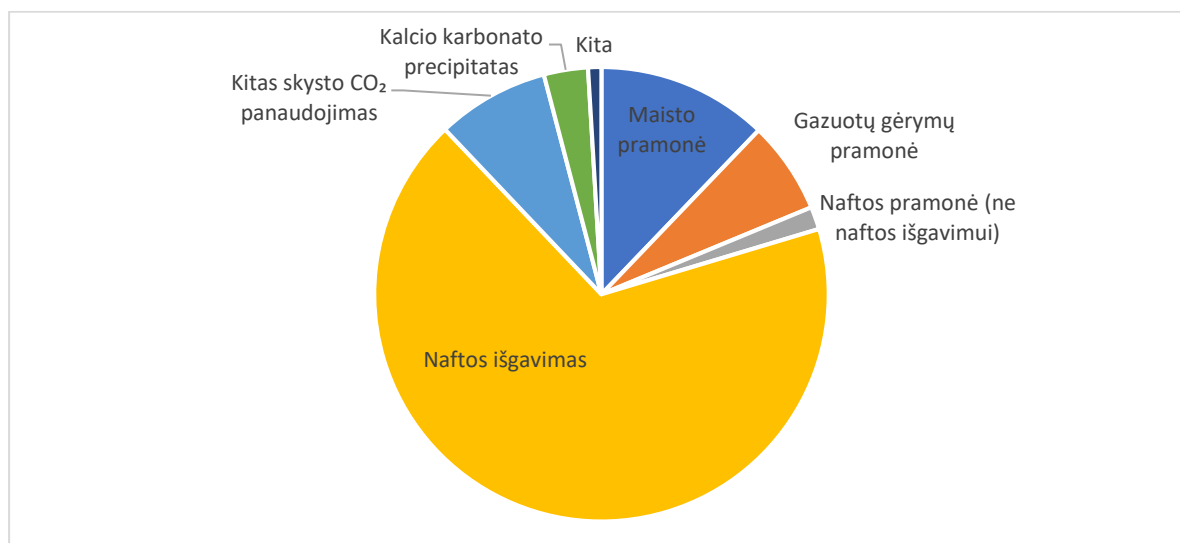
Anglies dioksidas nedegios dujos, todėl kai kurie gesintuvai, ypač skirti elektros sistemoms gesinti, yra užpildomi skystu anglies dioksidu. CO<sub>2</sub> dujos sunkesnės už orą, todėl yra efektyvios gesinant rūsius ir tranšėjas. Gaisro šaltinis padengtas anglies dioksido sluoksniu negauna deguonies ir užgęsta. Anglies dvideginis naudojamas atmosferos sudarymui virinimo metu. Šioje atmosferoje gautos siūlės yra trapesnės ir ne tokios patvarios kaip suvirinimo siūlės gautos virinant labiau inertiškoje atmosferoje (argonas, helis), tačiau dėl mažesnės dujų kainos plačiai naudojamos. Pramonėje naudojami lazeriai dažnai veikia anglies dioksido aplinkoje[5].

Augalams būtinas anglies dioksidas, todėl šiltnamių atmosfera gali būti praturtinta didesniu jo kiekiu siekiant pagreitinti augalų augimą. Didesnis CO<sub>2</sub> kiekis atmosferoje taip pat naikina kenkėjus.

Skysta ir kieta anglies dioksido fazės dažnai naudojamos kaip šaldymo agentai, ypač maisto pramonėje. Bėgant laikui, dėl patrauklesnių savybių, skystas CO<sub>2</sub> šaldymo sistemose buvo pakeistas freonais. Kadangi vis didesnis dėmesys skiriamas aplinkos apsaugai anglies dioksidas vėl pradamas naudoti kaip šaldymo agentas. Sunkvežimiuose naudojant sausą ledą reikalingas jo kiekis beveik 10 kartų mažesnis, nei naudojant ledo ir druskos mišinį šaldymui. Transportuojant maistą tirpstantis sausas ledas susidaro CO<sub>2</sub> atmosfera, kuri stabdo bakterijų veiklą, maistas ilgiau išlieka šviežias. [6, 7].

Pasauliniu mastu pagaminama apie 80 Mt anglies dioksido per metus. Didžioji dalis išgaunamų anglies dioksido dujų sunaudojama naftos gamyboje 2.1 pav. Likusi dalis sunaudojama CO<sub>2</sub> pasiskirsto maisto pramonėje, gėrimų gamyboje ir kitose sektoriuose. Sunaudojamas anglies dioksido kiekis sudaro tik mažą dalį lengvai prieinamo CO<sub>2</sub> dujų kiekio ~ 4 – 5% [8]. Reikėtų pastebėti, kad į šį vertinimą neįtrauktas CO<sub>2</sub> susidarantis, kaip tarpinis gamybos produktas

(pvz.: amoniako gamybos metu išsiskyres CO<sub>2</sub> sekančioje stadijoje sunaudojamas karbamido gamyboje).



**2.1 pav.** CO<sub>2</sub> panaudojimas pasaulio rinkoje

Natūralios dujos yra vienas iš pagrindinių energijos šaltinių šiuolaikinėje ekonomikoje. Natūralios dujos naudojamos elektros gamyboje, kaip degali automobiliuose ir žaliava pramonėje. Kartu su nafta ir anglimi, tai vienas iš žmonijai lengvai panaudojamų kuro šaltinių. Bėgant laikui vis dažniau keliama problema, dėl iškastinio kuro deginimo ir susidariusių dujų išmetimo į atmosferą. Deginant natūralias dujas gaunama palyginus nedaug pašalinių degimo produktų, tačiau susidaro nemažas kiekis šiltnamio efektą skatinančių CO<sub>2</sub>. Taip pat reikia neužmiršti, kad nafta ir natūralios gamtinės dujos yra išsenkantis energijos šaltinis. Svarstomi įvairūs gamybos būdai išgauti kurą iš atsinaujinančių energijos šaltinių.

Biodujos gaminamos iš biomasės. Biomasei naudojamos įvairios organinės medžiagos gautos auginant specialias kultūras (mediena) arba kaip šalutiniai produktai (šiaudai, mėšlas). Biodujų gavimas iš biomasės paremtas sudėtingų organinių molekulių skaidymu iki paprastų molekulių: metano ir anglies dioksido. Biodujos yra iš dalies švarus produktas ir gali būti pritaikytas įvairiuose srityse. Priklausomai nuo apdorojimo proceso biomasė gali pakeisti bet kurį naftos produktą.

Biocheminė konversija vyksta aenerobiškai skaidant biomasę, susidarant biodujoms. Biomasės organinė dalis suskaidoma į metaną ir anglies dioksidą. Deguonies kiekis lemia bakterijų veiklą. Tik pasibaigus deguoniui bakterijos pradės gaminti metaną. Kuo daugiau deguonies aplinkoje, tuo ilgiau bakterijos vykdys aerobinį skaidymą, susidarant anglies dioksidui ir vandeniui. Drėgmė skatina bakterijų augimą ir vienodžiau paskirsto bakterijas tūryje, dėl to procesas greitėja.

Biomasę galima sudujinti vykdant terminį skaidymą oksiduojančioje atmosferoje, gaunant degias dujas. Vienas iš geriausiai ištyrinėtų ir plačiausiai atliekamų sudujimo procesų yra pirolizė. Pirolizė atliekama tiekiant nepakankamą deguonies kiekį biomasės sudeginimui.

Biodujų gamyba daugiausiai taikoma atliekų tvarkymo srityje, ypač įvairių nuotekų. Vis dažniau biodujos gaminamos iš įvairių pasėlių. Kukurūzai, saulėgrąžos, žolė yra dažniausiai naudojami biomasės šaltiniai. Ateityje numatomas didėjančios biodujų gamybos apimtys iš biomasės [9]. Atskiras biodujų šaltinis yra sąvartynai.

Sąvartynų dujos gaunamos kai mikrobai anaerobinėmis sąlygomis skaido organines atliekas. Šias dujas besigaminančiose sąvartynuose sudaro apie 65% metano ir 35% anglies dioksido, bei kitų organinių junginių pėdsakai. Nemažai šių dujų kvapas siejamas su juose esančiais organiniais junginiais: vandenilio sulfidu  $H_2S$ , merkaptanais  $R-SH$  ir etilenu  $CH_2=CH_2$ .

Dujų susidarymo trukmė ir išgavimo laikas priklauso nuo deguonies kiekio, ir atliekų prigimties. Sąvartynai sudaro nemažą kiekį žmonių į atmosferą išmetamo metano kiekio. Surenkant sąvartynų dujas, tuo pačiu metu sumažinamas į atmosferą išmetamo metano kiekis, bei praktiškai panaudojamas metano šaltinis.

Nuo  $CO_2$  išvalytos sąvartynų dujos yra sėkmingai tiekiamos į natūralių dujų tinklus. Taip pat pramonė gali naudoti šias dujas kaip kurą pašildymui ar elektros gamyboje.

Anglies dioksido kiekis gautas iš biodujų stipriai priklauso nuo žaliavos tipo ir įmonės dydžio. Priimant, kad turime didelį kiekį bioreaktorių, kurie veikia 350 dienų per metus optimaliomis sąlygomis, biodujų sraute būtų apie 17,6 kmol/h anglies dioksido.

Vienas nemažas sąvartyno dujų gamintojas išgauna apie 1400kg/h metano. Iš šio kiekio perskaičiavus išsiskyrusį  $CO_2$  kiekį gauname 62,8 kmol/h [10, 11, 12, 13].

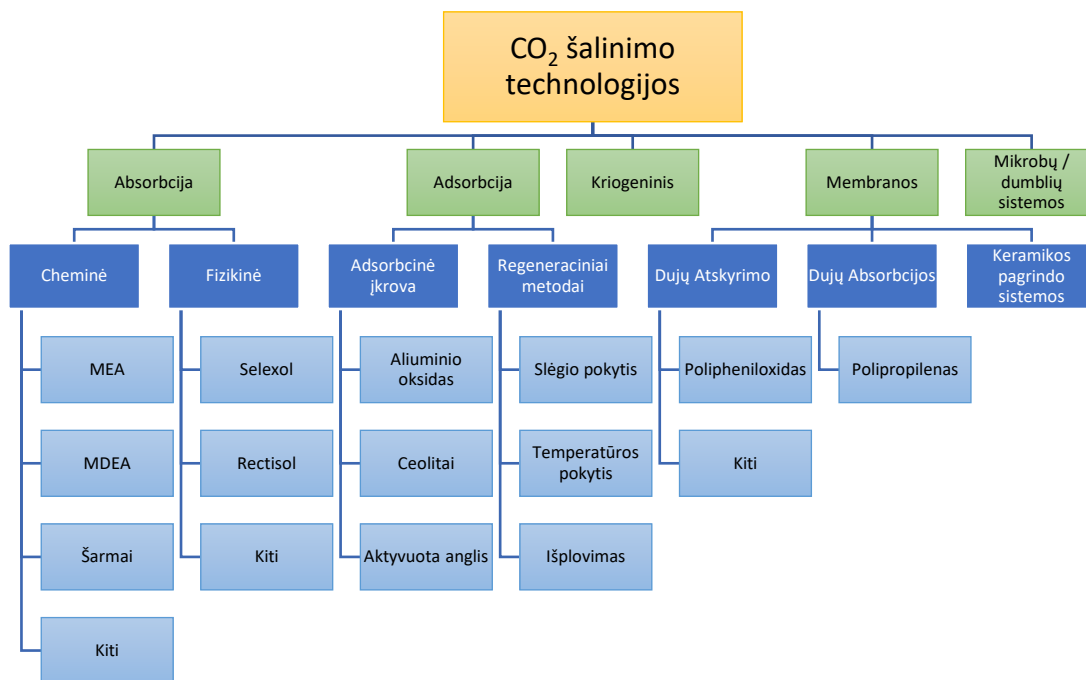
**2.1 lentelė.** Skirtingų dujų srautų sudėtis tūrio procentais.

Dujos	Metanas	Anglies dioksidas	Vandenilio sulfidas	Azotas	Vandenilis	Deguonis
Sąvartynų	45 – 60	40 – 60	0 – 1	2 – 5	0 – 0,2	0,1 – 1
Biodujos	50 – 75	25 – 50	0 – 3	0 – 10	0 – 1	0 – 2
Sudujinta biomasė	5 – 10	15 – 65	–	0 – 50	10 - 40	0 – 0,6
Nuotekų skaidymo	60 – 70	20 – 25	0,1	–	–	1 – 3

## 2.2. CO<sub>2</sub> šalinimo technologijos ir jų rodikliai

Pramonėje išgaunamas anglies dioksido kiekis ir švarumas yra nulemiamas gamybos pobūdžio. Esant mažiems kiekiams CO<sub>2</sub>, jo išgavimas iš srauto yra nepraktiškas ir nėra atliekamas. Kokiū būdu absorbuojamas anglies dioksidas priklauso nuo to kam jis bus naudojamas. Pavyzdžiui valant išmetamas dujas iš anglį deginančių katilinių šalutiniai produktai esantys sraute apsunkina CO<sub>2</sub> atskyrimo procesą. Naudojamos medžiagos užteršiamos šalutiniais produktais, o atskirtose dujose yra priemaišų. Tuo tarpu valant sintezės dujas amoniako gamyboje, pradinis srautas išvalytas nuo priemaišų, o atskirtas anglies dioksidas nereikalauja papildomų valymo stadijų.

Dažniausiai atliekant anglies dioksido atskyrimo iš dujų srauto naudojami cheminiai (MDEA) arba fizikiniai (Rectisol, Selexol) absorbentai. Proceso pasirinkimas priklauso nuo norimo pasiekti išvalymo lygio ir turimų finansų. Reiktų nepamiršti, kad neskaityt plačiai naudojamų fizikinių ir cheminių absorbentų egzistuoja nemažas kiekis kitų technologijų pateiktų 2.2 pav. Visos šios technologijos turi skirtingą praktinį pritaikymą ir ištyrinėjimo lygį [14].



2.2 pav. Anglies dioksido šalinimo iš dujų srautų technologijos.

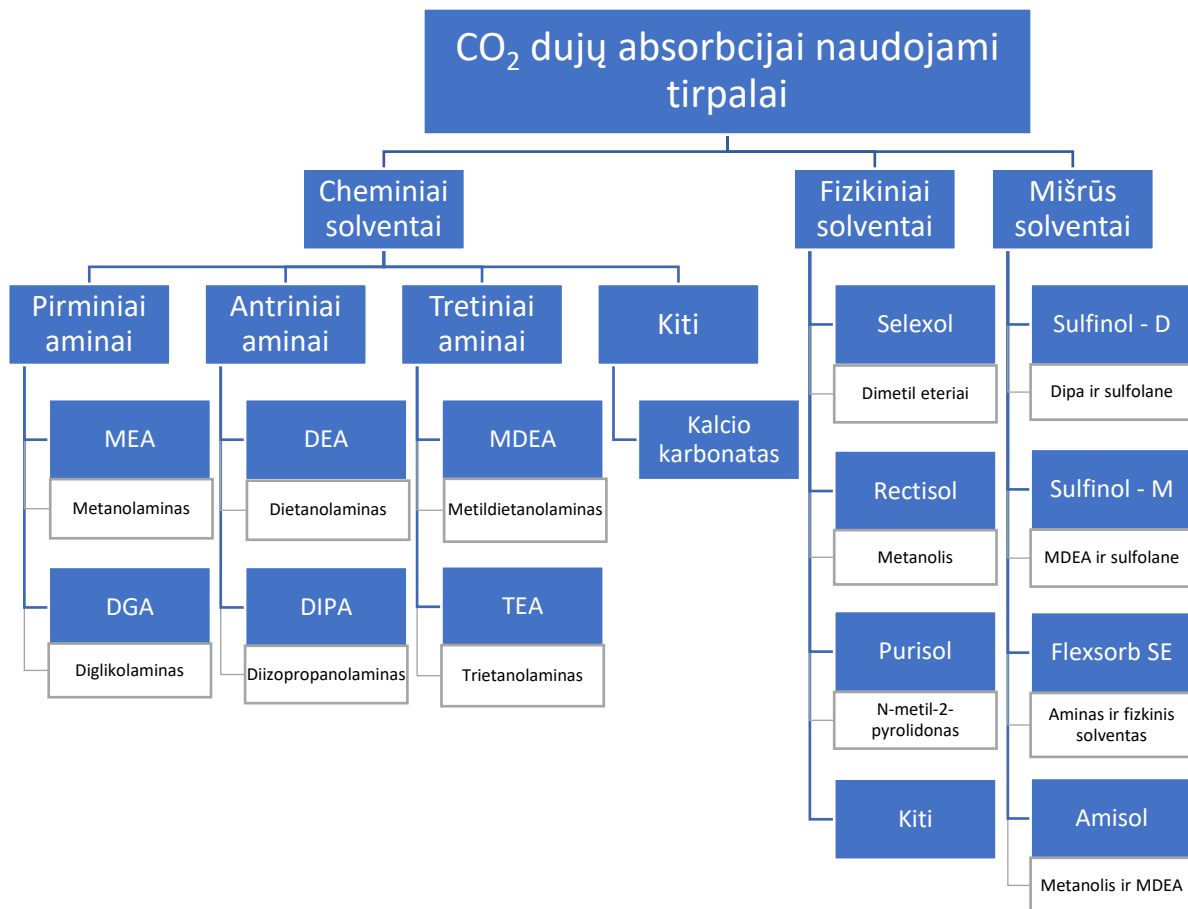
Adsorbicijoje naudojamos kietos porėtos medžiagos adsorbuojančios dujas savo porose. Absorbicijoje naudojami skysti tirpalai, kuriuose ištirpsta absorbuojamos dujos. Absorbentus galima suskirstyti į tris smulkesnius pogrūpius priklausomai ar absorbicijos metu vyksta cheminė reakcija. Skirstymas pateiktas 2.3 paveikslėlyje.

Pirmas pogrūpis – cheminiai absorbentai. Dujos ištirpusios skystoje fazėje reaguoja su absorbentu susidarant produktui.

Antrą pogrūpį sudaro fizikiniai absorbentai. Vykstant šia absorbicijai cheminė reakcija tarp dujų ir tirpalo nevyksta.



Trečiam pogrupiui priskiriami absorbentai, kurių sudėtyje yra du ar daugiau komponentų. Šie komponentai vadinami mišriais. Sumaišant daugiau komponentų siekiama pagerinti tirpalo savybes lemiančias absorbcijos rodiklius.



**2.3 pav.** Skirtingi absorbentai naudojami CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>S atskyrimui iš dujų srautų. (Mėlynuose laukuose pateiktas absorbento pavadinimas, baltuose pagrindinis komponentas.)

#### Fizikinė absorbcija ir difuzija

Vykstant fizikiniai absorbcijai CO<sub>2</sub> yra absorbuojamas esant dideliui slėgiui ir žemai temperatūrai. Absorbentas regeneruojamas sumažinus slėgį ir pakėlus temperatūrą. Absorbuojant dujas cheminis ryšys nesusidaro, todėl regeneracijos metu nereikalingas didelis energijos kiekis.

Dujų tirpumą riboja Henrio ir Raulio dėsniai. Šie dėsniai dažnai naudojami apytiksliai tirpalų sistemų skaičiavimams, kais sistemos yra artimos idealiosioms. Henrio dėsnis taikomas sistemoms, kurių vienas ar daugiau komponentų yra ištirpęs skystoje fazėje. Jis nusako santykį tarp dalinio garų ar dujų fazės slėgio ir šios fazės kiekio skystoje fazėje. Dažniausiai jis užrašomas šia formule:

$$p_i = H_i x_i \quad (2.1)$$

Henrio dėsnis lengvai pritaikomas dujoms fiziškai tirpstančiose solvente, kai aplinkos slėgis nedidelis. H – Henrio konstanta, p – dalinis slėgis, x – molinė dalis.

Henrio dėsnį galima išreikšti daugiau, nei viena priklausomybe. Dėsnis gali būti išreikštas per koncentraciją, ar net per idealiųjų dujų dėsnį. Reikia nepamiršti, kad Henrio dėsnis taikomas tik sistemoms, kurios yra artimos idealiosioms. Keliant slėgi, realios sistemos nukrypsta nuo tiesinės (Henrio dėsnio) priklausomybės. Tačiau Henrio dėsnis paprastumas leidžia atlikti greitus skaičiavimus ir apytiksliai aproksimuoti rezultatus[15].

Raulio dėsnis aprašo grynus tirpalus. Jame teigiama, kad komponento dalinis slėgis lygus to komponento koncentracijai:

$$p_i = x_i p_{i0} \quad (2.2)$$

čia  $p_{i0}$  yra gryno komponento garų slėgis.

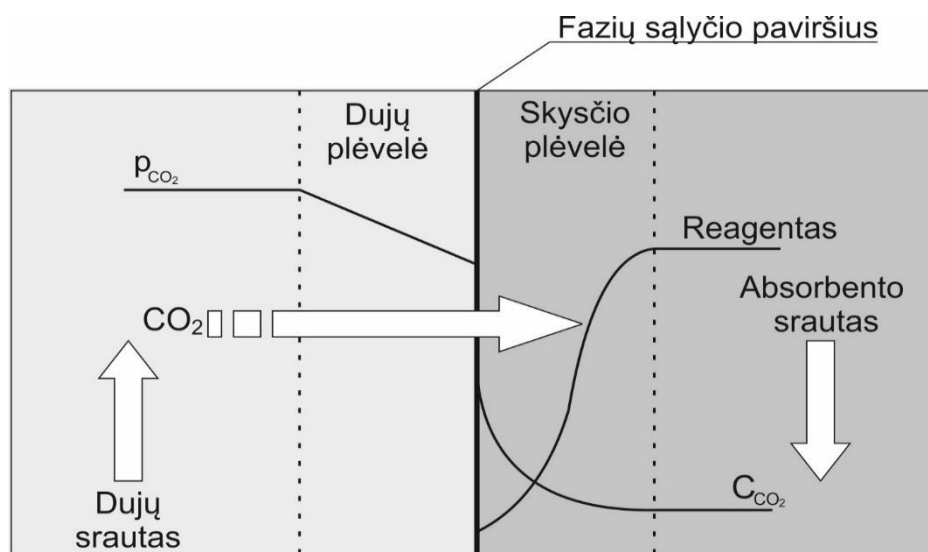
Raulio dėsnis nėra tinkamas aprašyti sistemas, kurios reaguoja tarpusavyje. Tiriama MDEA/H<sub>2</sub>O sistema nukrypsta nuo Raulio dėsnio dėl didelio komponentų lakumo skirtumo.

Prieš vykstant bet kokiai sąveikai tarp dalelių, jos pirmiausiai turi suartėti iki reikiamo atstumo. Kalbant apie fluidų mišinius ir dalelių judėjimą neišvengiama difuzijos temos. Difuzija – tai molekulių ar atomų judėjimas iš aukštos koncentracijos regiono į žemos koncentracijos regioną, dėl atsitiktinio dalelių judėjimo. Vyksta nemažai difuzinių procesų. Pirmiausiai CO<sub>2</sub> molekulė iš srauto gilumos difunduoja link tirpalo paviršiaus, tada vyksta difuzija per skysčio plėvelę ir galiausiai difuzija nuo skysčio paviršiaus į gilumą 2.4 pav.

Praskiestų tirpalų difuziją aprašo pirmasis Fiko dėsnis. Dėsnyje teigiama, kad difuzijos pokytis proporcingas koncentracijos gradientui ir difuzijos koeficientui. Šis dėsnis užrašomas:

$$N_i = -D_i \frac{dC}{dz} \quad (2.3)$$

Kadangi reakcijos pradžioje naudojamas naujas, regeneruotas tirpalas, tirpalą limituojanti stadija yra difuzija per tirpalo paviršių. [16].

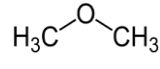
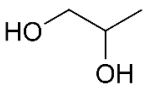
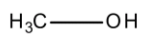
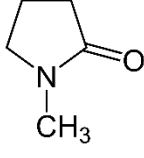
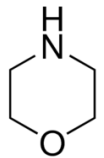
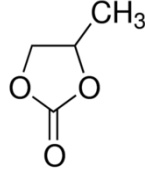


2.4 pav. Anglies dioksido difuzija iš dujų srauto į tirpalą.

Difuzija yra sudėtingas procesas, kurį sąlygoje ne vien komponentai ir jų koncentracijos, o ir visa grupė įvairių pašalinių procesų. Taip pat reikia atsiminti, kad tyrinėjama sistema susideda iš kelių komponentų, kurie sąveikauja su CO<sub>2</sub>, todėl geriausiai remtis išmatuotais duomenimis.

Fizikinė absorbcija yra pritaikyta įvairiuose pramonės šakose - gamtinių dujų, sintezės dujų ir vandenilio gamyboje. Egzistuoja įvairių komercinių procesų naudojančių fizikinę absorbciją kaip „Selexol Process“, „Rectisol Process“, „Purisol Process“, „Morphysorb Process“ ir „Flour Process“.[17] Procesuose naudojami absorbentai ir pagrindinės charakteristikos pateiktos 2.2 lentelėje.

**2.2 lentelė.** Dažniausiai naudojami organiniai fizikiniai absorbentai

Procesas	Selexol Process		Rectisol Process	Purisol Process	Morphysorb Process	Flour Process
Absorbentas	Dimetilo eteris	Propan-1,2-diolis	Metanolis	N-metil-2-pirolidonas	Morfolinas	Propilen karbonatas
Formulė	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Struktūra						

Selexol procesas gali būti naudojamas H<sub>2</sub>S ir CO<sub>2</sub> absorbcijai esant žemai temperatūrai ir absorbentą regeneruojant sumažinus slėgį. Šio proceso privalumas žemas garų slėgis, mažai toksiškas ir nekeliantis korozijos absorbentas. Rectisol procesas patrauklesnis valant išmetamųjų dujų srautus turinčius sieros. Mažas korozinis aktyvumas ir stabilus absorbentas pagrindiniai šio proceso privalumai. Purisol technologijai reikalingas mažesnis energijos kiekis. Morphysorb procesas taip pat pasižymi mažesnėmis energijos sąnaudomis. Flour procesas naudojamas, kai CO<sub>2</sub> dalinis slėgis didesnis už 60 psig. Šie absorbentai buvo plačiai naudojami XXa pabaigoje, šiais laikais jų panaudojimas mažėjas. Dirbant su fizikiniais absorbentais pasiekiamas mažesnis dujų atskyrimo laipsnis, nes dujos nėra labai tirpios skysčiuose, nebent vyksta cheminė reakcija. Fizikinių absorbentus daugelyje gamybos sričių pakeitė cheminiai absorbentai.

Cheminė absorbcija yra vienas iš efektyviausių metodų CO<sub>2</sub> ar kitų dujų atskyrimui iš dujų mišinių. Dėl mažos aparatūros kainos, didelio išvalymo laipsnio ir stabilaus veikimo cheminė absorbcija yra plačiai naudojama chemijos, bei maisto pramonėje. Cheminė absorbcija vyksta dėl didesnio absorbuojamų dujų tirpumo palyginus su likusiomis dujomis, esančiomis dujų mišinyje. Vykstant cheminiai absorbcijai CO<sub>2</sub> reaguoja su absorbentu susidarant cheminiam ryšiui. Parenkamos tokios medžiagos, kurių absorbcijos reakcija yra grįžtama. Dėl ekonominių sumetimų absorbentai, kurie neregeneruojami, pramonėje praktiškai nenaudojami.

Anglies dioksido atskyrimas naudojant cheminius absorbentus pramonėje pradėta naudoti nuo septinto dešimtmečio. Daugiausiai dėmesio sulaukia pirminiai ir antriniai aminų mišiniai su antikoroziniais priedais, taip pat aktyvuoti tretinių aminų tirpalai su antiputokšlio priedu [18].

Renkantis absorbentą pirmenybė teikiama tirpalams, turintiems didžiausią absorbcijos gebą ir didžiausią selektyvumą absorbcijai. Didelė absorbcijos geba leidžia sumažinti tirpalo kiekį cirkuliuojantį sistemoje. Absorbentas turėtų būti nelakus, pigus, nekeliantis korozijos, stabilus, takus, nesudarantis putos ir nelikęs užsiliepsnoti. Kadangi išeinančiame sraute lieka absorbento garų, jo nuostoliai gali brangiai kainuoti ir sukelti aplinkosaugos problemų [19, 15].

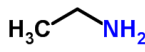
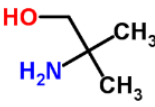
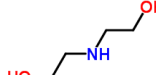
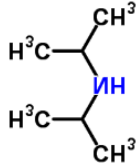
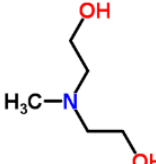
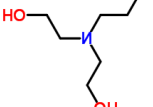
Šiuolaikinėje sunkiojoje pramonėje plačiausiai naudojamas yra CO<sub>2</sub> absorbcijos metodas su aminų tirpalais. Tyrinėjami įvairūs aminai siekiant surasti absorbentą tenkinantį kuo daugiau keliamų reikalavimų. Dėl skirtingų molekulės konfigūracijų, bei prijungtų pakaitų, skirtingi aminai pasižymi skirtingomis savybėmis. Kiekvienas iš aminų turi teigiamų ir neigiamų savybių.

Pirminiai aminai pasižymi didžiausiu išvalymo laipsniu. Pirminių aminų reakcijos energija didžiausia. Aminui reaguojant su CO<sub>2</sub> susidaro stipriausias ryšys, tačiau reikalingas didesnis energijos kiekis amino regeneracijai. Standartiniu pirminiu aminu laikomas MEA. Pagrindinė nepageidaujama MEA savybė yra greita tirpalo degradacija.

Palyginus su pirminiais aminais, antriniai aminai sudaro silpnesnę ryši su anglies dioksidu. Savo savybėmis ir charakteristikomis antriniai aminai yra tarp pirminių ir tretinių aminų. Antriniai aminai dervėja lėčiau, nei pirminiai aminai, bet greičiau nei tretiniai. Standartinis antrinis aminas DEA.

Tretiniai aminai su anglies dioksido reaguoja silpniausiai. Kadangi energijos kiekis reikalingas ryšiui sudaryti mažas tretinių aminų regeneracija paprasčiausia. Taip pat susidaro mažiau dervėjimo produktų eksploatacijos metu Pramonėje dažniausia sutinkamas tretinis aminas MDEA.

**2.3 lentelė.** Aminai naudojami dujų absorbcijai.

Amino tipas	Pirminis aminas		Antrinis aminas		Tretinis aminas	
Absorbentas	MEA	AMP	DEA	DIPA	MDEA	TEA
Formulė	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>
Struktūra						

Siekiant pagerinti absorbentų savybes pradėti naudoti mišiniai. Mišiniai susideda iš dviejų ar daugiau komponentų, kurių sąveika pagerintų absorbento savybes. Priedais taip pat siekiama pagerinti absorbento savybes, tačiau jų koncentracija tirpale mažesnė. Dažnai literatūroje aptariamas tretinio amino MDEA maišymas su kitomis medžiagomis, siekiant paspartinti absorbcijos reakciją. Dažnai naudojamas MDEA tirpalas aktyvintas piperazino priedu [20]. Taip pat literatūroje dažnai minimas tirpalas sudarytas iš MDEA/MEA mišinio [21]. Be išvardintų absorbentų yra aprašyta eilė amino mišinių: MDEA/DEA, MDEA/DIPA, MDEA/DIPA [ 22, 23]. Šie mišiniai turi geresnes absorbcines savybes, nei atskiri komponentai iš kurių susideda tirpalas.

### 2.3. CO<sub>2</sub> šalinimo absorbentais ypatumai.

Vykstant cheminiai absorbcijai CO<sub>2</sub> tirpumas priklauso nuo fizikinio dujų tirpumo absorbente, cheminės reakcijos pusiausvyros konstantos, cheminio ekvivalento santykio ir kitų parametrų. Reakcija tarp aminų ir CO<sub>2</sub> prasideda iš karto atsiradus kontaktui, net kambario temperatūroje.

Priimama kad:

1. Tik viena cheminė reakcija vyksta sistemoje.
2. Aktyvumo koeficientas nepriklauso nuo komponentų sudėties ir yra priimamas lygus vienetui.
3. Fizikė dujų absorbcija yra minimali palyginus su chemine absorbcija ir gali būti užrašyta:

$$X = X_{fz} + X_{ch} \approx C_{ch} . \quad (2.4)$$

Cheminės reakcijos lygtis gali būti užrašoma šia forma:

$$nA + mB = kC + lD + \dots \quad (2.5)$$

arba

$$A + \frac{m}{n} B = \frac{k}{n} C + \frac{l}{n} D + \dots \quad (2.6)$$

čia: A – ištirpusios dujos; B – cheminis absorbentas; C,D – reakcijos produktas, n,m,k,l – stochiometriniai koeficientai.

Pagal formulę 2.5, pusiausvyros konstanta galima išreikšti kaip reakcijos komponentų koncentracijos funkciją. Jei dujų A yra sunaudojama x molių ir pradinis absorbento kiekis B yra B<sub>0</sub>, kai sistema pasiekia pusiausvirąją būseną,

$$K_p = \frac{\left(\frac{k}{n}x\right)^{\frac{k}{n}} \left(\frac{l}{n}x\right)^{\frac{l}{n}} \cdots}{x_{\Phi} \left(B_0 - \frac{m}{n}x\right)^{\frac{m}{n}}} = i \frac{x^h}{x_{\Phi} (B_0 - jx)^j} \quad (2.7)$$

Formulėje

$$i = \left(\frac{k}{n}\right)^{\frac{k}{n}} \left(\frac{l}{n}\right)^{\frac{l}{n}} \cdots, h = (k + l + \cdots) / n \quad (2.8)$$

čia:  $j = m/n$  – stechiometrinis santykis tarp ištirpusių dujų ir sunaudoto absorbento,  $h$  – bendras molių skaičius susidaręs kiekvienam moliui dujų,  $j$  – sunaudotas cheminio sorbento molių skaičius moliui dujų.

Lygtis 2.7 gali būti išreikšta dujų fazės pusiausvyros forma pritaikius tirpimo pusiausvyros konstantą:

$$X_{fz} = \frac{P_A}{K_{fz}} = \frac{P_A}{K_H} \quad (2.9)$$

čia:  $P_A$  yra dalinis A dujų slėgis,  $K_{fz}$  fizikinės pusiausvyros konstanta A dujoms,  $K_H$  yra Henrio dėsnio konstanta.

$$P_A = K_{fz} \frac{ix^h}{K_p (B_0 - jx)^j} = K \frac{x^h}{(B_0 - jx)^j} \quad (2.10)$$

Parametro  $K$  reikšmė priklauso tik nuo temperatūros, be to  $K$  atspindi dujos – skystis fazės fizikinę ir cheminę pusiausvyrą.

$$K_{fz} = A_1 e^{\frac{-\Delta H_1}{RT}} \quad \text{ir} \quad K_p = A_2 e^{\frac{-\Delta H_2}{RT}} \quad (2.11)$$

$\Delta H_1$  – entalpijos pokytis vykstant fizikiniam tirpimui,  $\Delta H_2$  – entalpijos pokytis vykstant cheminiai reakcijai.

$$K = i \frac{K_{fz}}{K_p} = (A_1 - A_2) e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (2.12)$$

čia  $\Delta H$  – bendras entalpijos pokytis vykstant cheminiai absorbcijai.

Jeigu į 2.10 lygtį įtraukiame koeficientą  $\alpha = x/B_0$ , kuris įvertiną absorbcijos efektyvumą lygtį galima užrašyti:

$$P_A = K \frac{(\alpha B_0)^h}{(B_0 - j\alpha B_0)^j} = K B_0^{h-j} \frac{\alpha^h}{(1 - j\alpha)^j} \quad (2.13)$$

Pagal 2.10 ir 2.13 lygtis cheminis ekvivalentas veikia pusiausvyros tiesės išlinkimą kai  $K$  lygus  $B_0$ . Todėl absorbentai turintys  $h$  reikšmę virš 1 yra sunkiai regeneruojami sumažinus slėgį.

Norint regeneruoti šiuos absorbentus reikia sumažinti slėgį ir praleisti praplovimo dujų srautą ar sumažinti dalinį dujų slėgį.

Iš 2.10 lygties matyti jog absorbento koncentracijos padidėjimas sukelia dujų dalinio slėgio kritimą virš absorbento kai dujų koncentracija skystyje išlieka pastovi. Pagal 2.13 lygtį matyti, kad absorbento koncentracijos poveikis priklauso tik nuo  $(h-j)$  kai  $\alpha$  išlieka konstanta.

Jei  $x \rightarrow 0$ , 2.10 lygtis gali būti užrašyta šia forma:

$$P_A = \frac{iK_{fz}}{K_p} \cdot \frac{x^h}{B_0^j} = K_{ch} x^h \quad (2.14)$$

O 2.13 lygtis tampa:

$$P_A = KB_0^{h-j} \alpha^h \quad (2.15)$$

Pagal pastarąją lygtį vykstant cheminiai absorbcijai, kai  $x \rightarrow 0$ , Henrio dėsnis gali būti pritaikytas tik tuomet kai  $h$  lygus 1. Tai yra iš vieno molio absorbuojamų dujų gauname vieną molį produkto [24, 25].

Daugeliu atvejų eksperimentiniai duomenys gali būti aprašomi 2.10 lygtimi. Koeficientai  $i$ ,  $h$ ,  $j$  yra sveikieji skaičiai. Vykstant sudėtingesnius procesus, kai vyksta kelios nuoseklios ar paralelinės reakcijos šie koeficientai gali būti trupmeniniai. Tačiau šių koeficientų reikšmė nesikeičia ir jie atspindi atitinkamus santykius tarp cheminių ekvivalentų.

2.10 lygtis skaičiavimuose gali būti naudo tik tada kai įvertinamas santykis  $K_{fz}/K_p$ . Tai būtina, nes skaičiuojant realias sistemas koncentracija turi būti pakeista aktyvumu.

Kai reakcija tarp absorbento ir dujų yra baigta ( $\alpha \rightarrow 1$ ), dujų tirpumą lemia tik fizikinė absorbcija. Dėl to padidinus slėgį dujų tirpumas proporcingai padidės.

Cheminė absorbcija skiriasi nuo fizikinės tuo kad absorbcijos metu išsiskiria nemažas kiekis šilumos siekiantis  $83 \sim 125$  kJ/mol. Dėl šios priežasties dujų tirpumas stipriai priklauso nuo temperatūros. Kuo mažiau absorbentas prisotintas dujų, tuo didesnis šilumos kiekis susidaro vienam gramui absorbento. Dujų koncentracija virš regeneruoto absorbento yra maža, o dujų dalinis slėgis virš tirpalo didėja kartu su temperatūra.

Geriausias metodas regeneruojant cheminius absorbentus yra temperatūros pakėlimas. Slėgio sumažinimas neduoda gerų rezultatų, ypač kai naudojami chemiškai aktyvūs absorbentai. Jei  $\Delta H$  ir  $K_p$  reikšmės yra mažos cheminio absorbento savybės tampa panašios į fizikinio proceso. Dirbant su šiomis sistemomis būtina atsižvelgti į absorbento pobūdį, ypač parenkant aparatūrą.

Kadangi darbe absorbcijai naudojami tretiniai aminai jų mechanizmas šiek tiek skiriasi nuo kitų aminų.

CO<sub>2</sub> pasižymi rūgštinėmis savybėmis ir mėgsta prisijungti elektronų porą iš elektronų donoro. Absorbuojant vandenyje CO<sub>2</sub> reaguoja su vandeniu pagal šią reakciją:



Šios reakcijos pusiausvyra yra 99% CO<sub>2</sub> yra laisvoje formoje ir tik 1% procentas yra H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formoje[26].

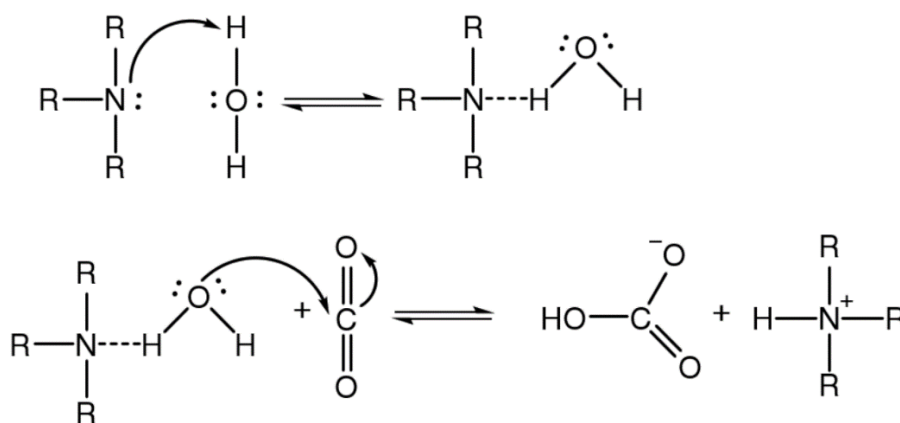
Tretiniai aminai reaguoja su anglies dioksidu kaip bazės. Amino azoto atomo elektronų pora sąveikauja su teigiamą krūvį turinčiu vandens molekulės vandenilio atomu. Vandenilio atomas prisijungia prie amino suteikdamas teigiamą krūvį pagal reakciją:



Tada OH<sup>-</sup> reaguoja su CO<sub>2</sub> pagal reakciją:



Ši reakcija nulemia absorbcijos greitį. Bendra tretinių aminų absorbcijos lygtis gali būti užrašyta:



### 2.5 pav. Tretinių aminų reakcijos su CO<sub>2</sub> mechanizmas.

Tretiniai aminai, priešingai nei pirminiai ir antriniai, neturi vandenilio jono prisijungusio prie azoto, o ryšys tarp N-C stipresnis. Dėl to negalima taikyti tretinių aminų reakcijos mechanizmo reaguojant pirminiems ir antriniam aminams. [27, 28].

Anglies dioksido absorbcija kalio ir natrio druskomis.

Be jau paminėtų aminų tirpalų egzistuoja technologija naudojanti neorganines medžiagas absorbuoti rūgščias dujas. Kalio ir natrio druskos naudojamos absorbuoti CO<sub>2</sub> parinkus tinkamas proceso sąlygas. Šios druskos parinkus tinkamą pH sukuria buferinę terpę H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> disociacijos produktams tarp pirmos ir antros disociacijos stadijos. Reakcijas galima užrašyti šiomis lygtimis:



Jeigu CO<sub>2</sub> nustojamas absorbuoti pradeda vyksti grįžtama reakcija iš sistemos desorbuojasi anglies dioksidas.





Siekiant padidinti druskų tirpumą tirpale sistemos temperatūra būna pakelta. Tačiau naudojant karštus tirpalus, daugiau kaip 70°C, neišvengiamai susiduriama su druskų tirpumo limitu [29].

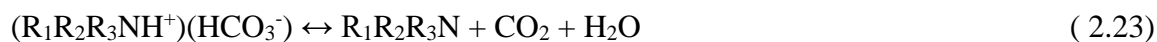
Šios reakcijos yra paprastos ir aiškios. Tačiau palyginus su aptartomis aminų tirpalų technologijomis, šių reakcijų kinetika lėta, o absorbento talpa nedidelė.

Dujų absorbcijos greitis gali būti ribojamas masės perdavimo. Cheminės absorbcijos metu CO<sub>2</sub> sureagoja su absorbentu cheminės absorbcijos varos jėga didesnė, nei vykstant fizikiniai absorbcijai. Jei absorbentas su dujomis reaguoja lėtai masės pernašos greitis neriboja absorbcijos proceso. Kai absorbcijos reakcija greita absorbtivas perėjas į tirpalą iškart sureagoja su absorbentu. Šiuo atveju maksimalus absorbuojamas dujų kiekis priklauso nuo CO<sub>2</sub> difuzijos greičio. Dujų absorbcijoje naudojamų absorbentų reakcijos greitis didelis, o regeneraciją galima laikyti spontanišką [30].

Prisotinti absorbentai turi būti regeneruoti prieš gražinimą į absorbcijos procesą. Regeneracija tai absorbuotų dujų išsiskyrimas iš prisotinto absorbento. Vykstant tirpalo regeneracijai absorbuotos dujos pereina iš skystos fazės į dujinę. Desorbciją galima vykdyti pakėlus temperatūrą arba sumažinus slėgį. Regeneracija yra endoterminis procesas, todėl temperatūros pakėlimas skatina dujų išsiskyrimą.

Regeneraciją nėra tikslinga vadinti priešingu procesu absorbcijai, nes šio proceso chemija ir masės pernaša skiriasi nuo pastarojo. Pirmiausiai desorbcijos komponentai grįžta į savo pradinę formą vykstant endoterminiai cheminiai reakcijai. Dujų išsiskyrimas nebūtinai ribojamas difuzijos ir masės pernašos. Jei sumažinsime slėgį tirpalas tampa persotintas dujos spontaniškai suformuoja burbulus. Aminų tirpalų desorbcijos temperatūra siekia 110°C ir daugiau, o vykstanti cheminė reakcija tokia greita, kad ją galima priskirti spontaniškoms reakcijoms. Tokios reakcijos masės pernaša priklausytų tik nuo to kokį atstumą reikia difunduoti dujų molekulėms. Desorbcijos kolonoje garų fazės slėgis priklauso nuo pusiausvirųjų garų slėgio virš tirpalo.

Absorbcijos skyriuje aptarta kaip tretiniai aminai prisijungia protoną ir sudaro ryšį su CO<sub>2</sub>. Galima teigti, kad susidaręs kompleksas skyla vienu žingsniu išskiriant absorbuotoms dujoms:



Turint aminų mišinius desorbcijos mechanizmas tampa sudėtingas, galimas tik nuspėti, kurios reakcijos ir kokia tvarka vyksta. Visas desorbcijos procesas tampa priklausomu nuo difuzijos. Realios regeneracijos metu CO<sub>2</sub> išsiskiria spontaniškai, tačiau tuo pačiu metu vyksta šių dujų absorbcija.

Regeneruojant slėgio sumažinimu tirpalas teka per droselį, patiria staigų slėgio pokytį. Dėl slėgio pokyčio tirpalas tampa persotintas, dujos akimirksniu sudaro burbulus ir išsiskiria iš tirpalo. Dujos, kurios absorbcijos metu sudaro stiprų cheminį ryšį sumažinus slėgį neišsiskiria. Slėgio

sumažinimas leidžia greitai desorbuoti didelius kiekius dujų. Šio proceso metu masės perdavimas kelis kartus didesnis, nei aptartas reakcijos – difuzijos mechanizmas. Burbulų susidarymas skystyje įvyksta tiktais tada, kai CO<sub>2</sub> pusiausvyras garų slėgis virš tirpalo didesnis, nei bendras garų slėgis. Siekiant vykdyti efektyvų desorbcijos procesą būtina užtikrinti pakankamą tirpalo sulaikymo ir kontakto laiką regeneracijos kolonoje

Dirbant su aminių tirpalais pradeda kauptis šalutinės medžiagos vadinamos degradacijos produktais. Susidarančių degradacijos produktų kiekis priklauso nuo proceso sąlygų ir trukmės. Skirtingi aminai degradoju skirtingu greičiu. Susikaupę degradacijos produktai gali sukelti įrangos sutrikimus, o laikui bėgant gedimus.

Susidarę degradacijos produktai turi būti pašalinti iš tirpalų ir atitinkamai utilizuoti. Procesai skirti šalinti ir utilizuoti degradacijos produktus reikalauja papildomų išlaidų. Ieškoma įvairių absorbentų, kurių degradacijos procesas labai lėtas, beveik neegzistuojantis. Bendriniau atveju aminių polinkį sudaryti pašalinius produktus galima užrašyti tokia tvarka: pirminiai aminai > antriniai aminai > tretiniai aminai. Degradacijos produktai susidaro kelių skirtingų procesų metu [31].

CO<sub>2</sub> buvimas tirpale skatina tirpalo degradacijos. Šio tipo degradacija vadinama karbamatine polimerizacija. Reakcijos produktai yra didesnės molekulinės masės junginiai. Reakciją spartina temperatūros ir CO<sub>2</sub> koncentracijos didėjimas. Šio tipo degradacija pasireiškia desorbcijos kolonos viršutinėje dalyje, bei pašildymo elemente. Tik pirminiai ir antriniai aminai degradoja suformuojant karbamatus. Nors tretiniai aminai naudojami grynų tirpaluose būna pirminių ir antrinių aminių, kurie sukelia degradaciją [32].

Terminė degradacija priskiriama prie svarbių degradacijos formų. Realybei ši degradacija gamyboje sutinkama retai. Aminai termiškai degradoja temperatūrose viršijančiuose 200°C, tačiau didesnė temperatūra skatina kitas šalutines reakcijas.

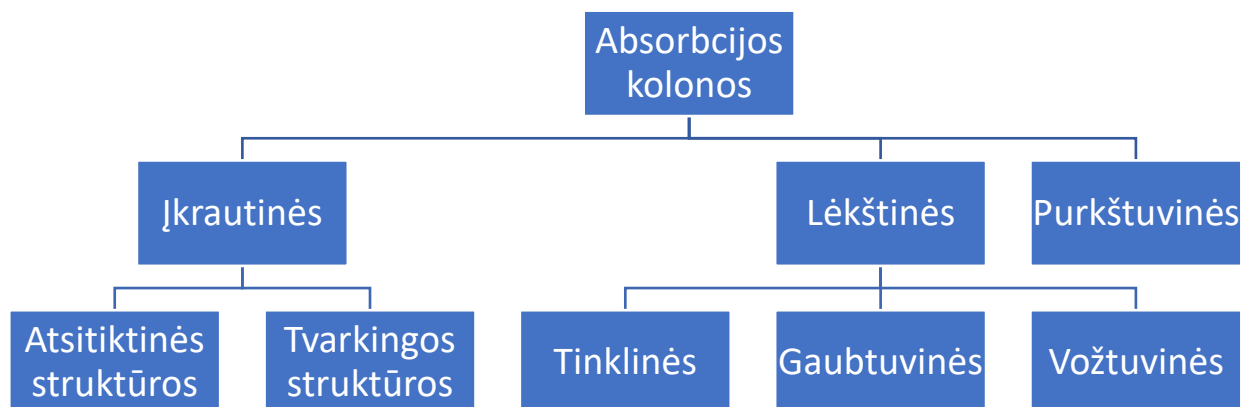
Oksidacinė degradacija pasireiškia aminams reaguojant su deguonimi. Šio tipo degradacija pasireiškia sistemose, kurių absorbuojamų dujų sraute yra deguonies. Oksidacijos reakcijos palyginus lėtos [33].

Koroduoiant metalui jo jonai pereina į tirpalą. Šių metalų jonai, dažniausiai Fe<sup>2+</sup> ir Fe<sup>3+</sup>, spartiną degradacijos procesą. Tiksliai metalų jonų įtaka nėra įvertinta.

Laikui bėgant absorbento tirpale susikaups termiškai stabilios druskos. Pagrindinės šių druskų susidarymo priežastis – organinės rūgštys. Organinės rūgštys gali būti tirpale ar atkeliauti su dujomis. Jei dujų sraute yra sieros ar azoto oksidų, jie taip pat gali suformuoti stiprias rūgštis tirpale. Šios rūgštys negrįžtamai reaguoja su aminais sudarydamos druskas.

## 2.4. CO<sub>2</sub> absorbcijai naudojami aparatai

Absorbcijos kolonos tikslas – kiek įmanoma padidinti fazių sąlyčio paviršiaus plotą ir užtikrinti pakankamą kontaktavimo trukmę. Absorbcijos kolonas galima suskirstyti į dvi pagrindines grupes – įkrautines ir lėkštines. Šie kolonos tipai plačiai naudojami pramonėje ir kiekvienas iš jų turi savų privalumų, bei trūkumų [34].

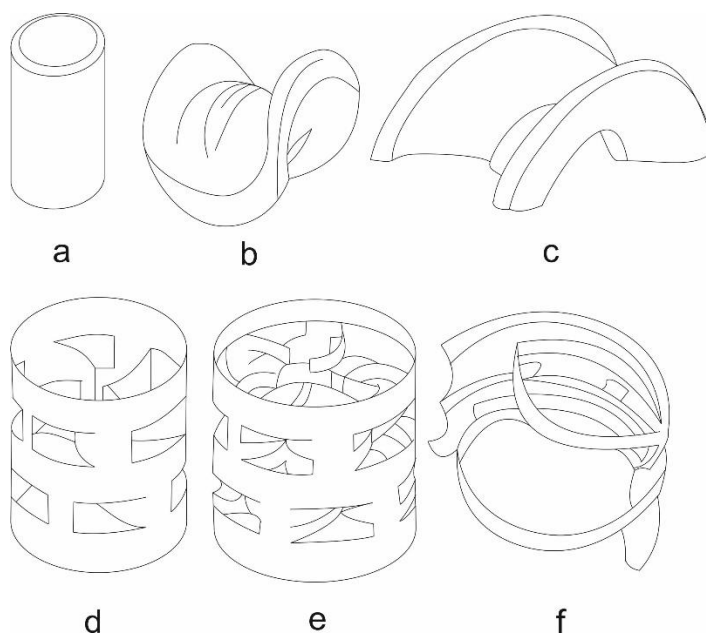


### 2.6 pav. Dažniausiai naudojamų absorbcijos kolonų skirstymas

Kolonų įkrovą galima suskirstyti į dvi grupes – atsitiktinės struktūros ir tvarkingos struktūros įkrovos. Atsitiktinės struktūros įkrova būna sudaryta iš mažų elementų, atsitiktinai sumestų į koloną, tvarkingą struktūrą sudaro įkrovos tiksliai sukrautos kolonos viduje. Pirmas atvejis yra pigesnis ir naudojamas dažniau, bet antruoju gaunamas didesnis efektyvumas. Skysčių mechanika įkrautinėje kolonoje priklauso nuo įkrovos tipo.

Įkrova gaminama siekiant maksimizuoti masės perdavimo paviršių ir sumažinti slėgio nuostolius. Yra nemažai įkrovų pasižyminčių unikalia struktūra ir savybėmis. Šiame skyriuje paminėtos kelios populiariausios įkrovos naudojamos absorbcijos kolonose.

Skirtingi įkrovų tipai pavaizduoti 2.7 pav.eikslėlyje. Bėgant laikui įkrovos forma tapo vis sudėtingesnė siekiant maksimizuoti drėkinamo paviršiaus plotą. Priklausomai nuo pritaikymo srities šias laikais naudojami senos kartos rašigo žiedai ir naujos kartos specializuoti Nutter žiedai.

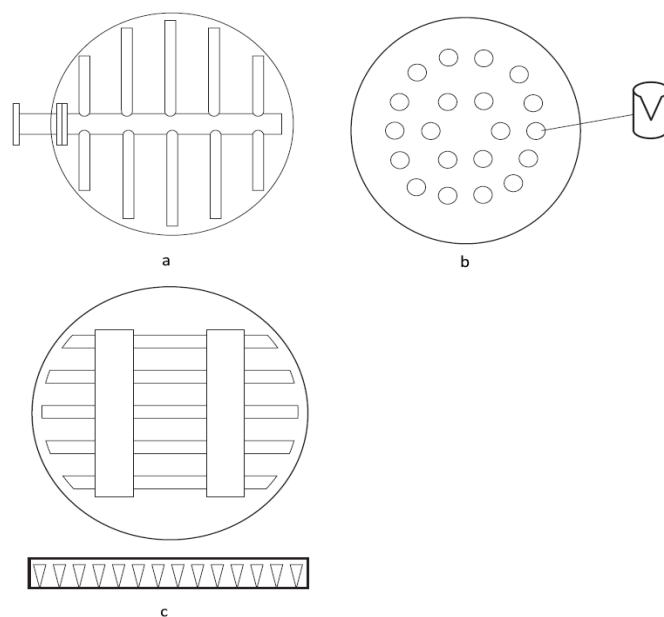


**2.7 pav.** Įkrovų tipai: a – Rašigo žiedas; b – Berl balnelis; c – Intalox balnelis; d – Pall žiedas; e – Hy-Pak žiedas; f – Nutter žiedas.

Tvarkingos struktūros įkrovos buvo sukurtos sunkiojo vandens distiliacijos kolonom. Pirmoji tvarkingos struktūros įkrova padaryta iš metalinio tinklelio. Ilgą laiką tvarkingos struktūros įkrovos buvo per brangios universaliam pritaikymui. Vėliau sukurtos pigesnės įkrovos tinkamos platesniam pritaikymui.

Įkrautinosose kolonose dujų ir skysčio fazė juda tais pačiais kanalais. Dažniausiai naudojami priešsroviniai srautai, kai dujų ir skysčio fazės juda priešingomis kryptimis. Jei dujų srautas padidėja iki kritinės vertės, skysta fazė nebejudą žemyn. Patiriamas užliejimo efektas, pagal jį parenkamas minimalus kolonos diametras.

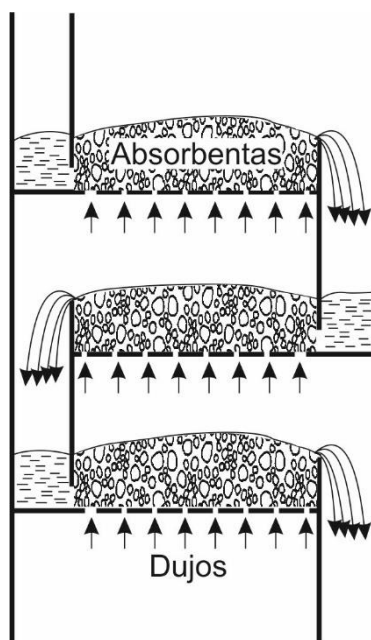
Naudojant įkrautinius absorberius būtina parinkti ne tik pačią įkrovą, bet ir pagalbinius elementus. Vienas iš pagalbinių elementų – skysčio skirstytuvai. Nesvarbu naudojamos tvarkingos ar atsitiktinės struktūros įkrova, norint pasiekti gerų rezultatų reikalingas tolygus skysčio pasiskirstymas. Skysčio paskirstymui naudojami trijų tipų sistemos – kopėčių tipo, lėkštės tipo ir lovio tipo (2.8 pav.). Tolygus skysčio paskirstymas pasiekiamas sudarant vienodą slėgį visuose taškuose. Turint aukštas kolonas skystis juda link sienelių ir jomis teka žemyn, negrįždamas į kolonos gilumą. Siekiant išvengti šios problemos reguliariais tarpais skystis surenkamas ir paskirstomas iš naujo. Taip pat šios pertvaros padeda atlaikyti įkrovos masę. Neįrengus pertvarų įkrovos masė deformuotų įkrovos elementus esančius kolonos apačioje.



**2.8 pav.** Skirtingi skysčio skirstytuvų tipai: a – kopėčių tipo; b – lėkštės tipo; c – lovio tipo

Lėkštinėje kolonoje aktyvus elementai padidinantys sąveikos efektyvumą yra lėkštės. Skysta fazė teka lėkštės paviršiumi skersai kolonos ašiai, o dujų srautas išilgai. Vyksta kryžminis fazių judėjimas. Lėkštėje padaromos skylės ar įtaisomi specialūs elementai praleidžiantys dujų srautą. Ant lėkštės teka skystos fazės sluoksnis, per kurį kildamos dujos burbuliuoja, susidaro fazių sąlyčio paviršius. Absorbentas tarp lėkščių juda specialiai įrengtomis persipylimo pertvaromis arba vamzdžiais. Skystos fazės sluoksnio aukštis priklauso nuo persipylimo pertvaros aukščio. Priklausomai nuo lėkštės konstrukcijos gali būti įrengti keli persipylimo vamzdžiai [ 35].

Pagal savo konstrukciją absorbcijos kolonų lėkštės galime suskirstyti į tris tipus: tinklinės lėkštės, vožtuvinės lėkštės, gaubtuvinės lėkštės.



**2.9 pav.** Lėkštinės kolonos srautų judėjimo principinė schema.

Tinklinės lėkštės sudaro metale perforuotos skylutės leidžiančios pratekėti dujoms. Jei dujų greitis pakankamas skystis nelašės per skylės. Vožtuvinės lėkštės turi žymiai didesnes skylės, tačiau jas dengia specialūs irenginiai vadinami vožtuvais. Vožtuvai prasidaro tiek kad būtų praleidžiamos dujos, tačiau skysta fazė nebėgtu pro skylės. Pastarosios lėkštės veikia efektyviau už tinklines, tačiau yra brangesnės. Gaubtuvinėse lėkštėse įtaisomi gaubtai, kurie apsemiami absorbentu. Dujos praeina pro vertikales angas išpjautas gaubtelio šonuose.

Pagrindinė dalis absorbcijos kolonoje yra aktyvus plotas ant lėkštės, kuriame vyksta fazių sąveika. Absorbcijos procesas reguliuojamas keičiant skysčio aukštį ant lėkštės, fazių greičius ir skylės dydį (vožtuvinės lėkštės). Panašiai kaip ir įkrautiniai absorberiai, lėkštiniai absorberiai turi ribotus fazių greičius. Neužtikrinant pakankamo dujų greičio skysta fazė pradeda tekėti per angas, jei greitis per didelis prasideda tirpalo putojimas ir absorbentas išnešamas iš kolonos.

Literatūroje taip pat galime sutikti purkštuvinius absorberius. Absorberį sudaro cilindras su viduje įtaisytu purkštuku. Absorbentas yra išpurškiamas į dujų srautą. Dėl technologijos specifikos ir mažo našumo pritaikymas ribotas.

Priklausomai nuo aminų tirpalų sudėties jie pasižymi skirtingomis savybėmis. Darbas su aminų tirpalais dažniausiai nereikalauja papildomų technologinių sprendimų. Viena iš problemų su kuria susiduriama darbo metu, yra tirpalų putojimas. Susidarant stabiliai putai absorberio viršuje dujų srautas išneša nemažą kiekį absorbento, patiriami nuostoliai. Vienas iš dažniausiai naudojamų sprendimų putojimui sustabdyti yra priedo pridėjimas. Šios medžiagos, neleidžiančios putai susidaryti, vadinamos antiputokšliais. Antiputokšliai sumažina tirpalo paviršiaus įtempį, todėl stabili puta nebesusidaro. Taip pat siekiat sumažinti tirpalo nuostolius kolonos viršuje įrengiama gaubtuvinė lėkštė sugaudanti tirpalo purlus[36].

Įrengimai dirbantys su amino tirpalais gaminami iš anglinio plieno. Kolonos vidinės detalės ir šilumokaitis gaminami iš nerūdijančio plieno. Pagrindinė problema dirbant su aminų tirpalais vietinė korozija [37].

Pagrindinė plieno korozijos reakcija:

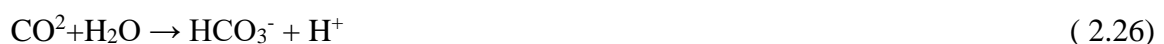


Ją seka ši reakcija.



Pastarosios reakcijos metu susidaro atominis vandenilis, kuris įsiskverbia į plieną sudarydamas gardelė defektus. Šios reakcijos negrįžtamos ir priklausomos nuo temperatūros.

Anglies dioksidui tirpstant vandenyje tirpalo pH mažėje, susidarant daugiau  $\text{H}^+$  jonų, taip paspartinant korozijos reakciją.



Susidaręs karbonatas toliau reaguoja su geležimi, susidarant geležies karbonatui. Ant paviršiaus nusėdęs geležies karbonatas yra porėtos struktūros ir neatskiria tirpalo nuo plieno, korozija nesustoja. Skirtingi aminų tipai korozijos reakciją skatina skirtingai. Koroziją labiausiai spartina pirminiai aminai, mažiausia korozijos pažeidimų pastebima dirbant su tretiniais aminais. Tirpios druskos ir kitos priemaišos susidariusios aminų degradacijos metu taip pat gali skatinti plieno koroziją [38].

Dujų fazė dažnai kartu nešaši vandens garus. Šie garai susikondensavę pradeda absorbuoti CO<sub>2</sub> iš dujų srauto. Šios skystos fazės pH nukrenta, padidėja rizika atsirasti vietiniai korozijai.

Esant dideliems srautų greičiams pasireiškia erozija. Rekomenduojamas skystos fazės greitis neturėtų viršyti 1 m/s. Daugiafaziniai srautai gali sukelti erozinę koroziją, kai abu procesai vyksta vienu metu.

Korozijos problema kontroliuojama pasitelkiant inhibitorius. Tai specialios medžiagos lėtinančios korozijos poveikį.

### 3. METODINĖ DALIS

#### 3.1. Darbe naudoti cheminiai reagentai

$C_5H_{13}NO_2$  (MDEA), CAS 105-59-9, Sigma Aldrich, Prancūzija, 99 %;

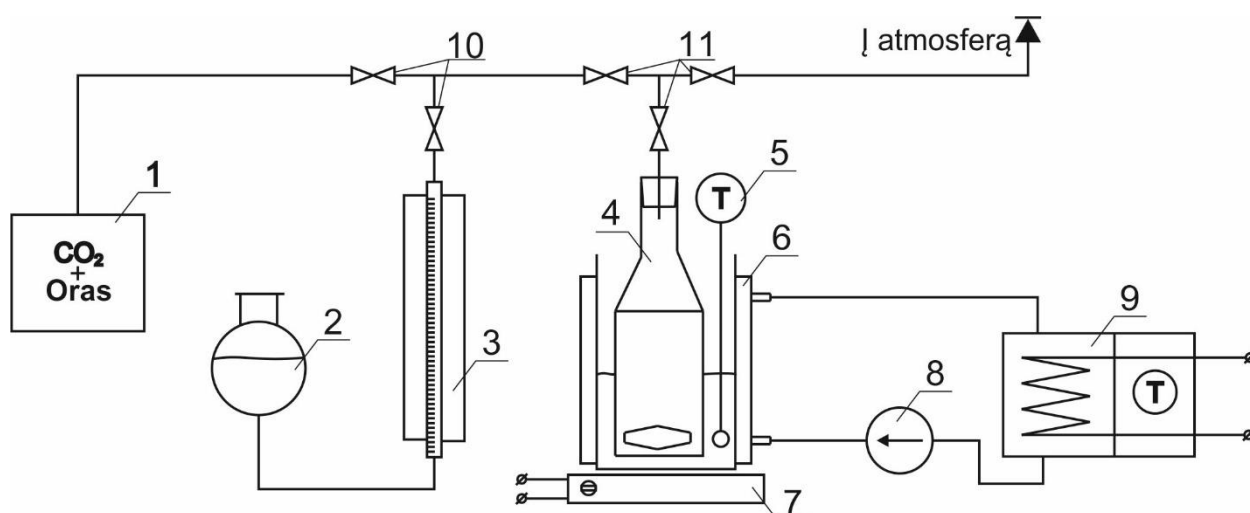
$C_2H_7NO$  (MEA), CAS 141-43-5, Eurochemicals, Lenkija, 99 %;

KOH, CAS 1310-58-3, Eurochemicals, Lenkija, 98%;

$K_2CO_3$ , CAS 584-08-7 Eurochemicals, Slovakija, 99 %;

$CO_2$ , CAS 124-38-9 Achema, Lietuva 99,9%;

#### 3.2. $CO_2$ absorbcijos MDEA tirpalais rodiklių matavimo aparatūra



**3.1 Pav.** Anglies dioksido absorbcijos aminų tirpalais aparatūros schema.

Čia: 1 – Dujų talpa; 2- kolba su NaCl tirpalu; 3 –  $CO_2$  tūrio matavimo indas; 4 – termostatuojamas absorberis; 5 – termometras; 6, 8, 9 – termostatas; 7 – magnetinė maišyklė; 10, 11 – dujų srauto reguliavimo ventilis.

Pirmiausiai sumaišomi reikiamos koncentracijos dujų mišiniai.  $CO_2$  tiekiamas iš dujų baliono, oras paimamas tiesiai iš aplinkos. Reikiamos koncentracijos dujos suleidžiamos į dujų talpą 1. Pradarius visus dujų srauto reguliavimo ventilius 10, 11 sistema prapučiama dujų mišiniu. Pabaigus praputimą ventiliais uždaromi. Dujų talpą sujungiama su aparatūra atidaroma pirma pora sklendžių 10 ir į matavimo indą 3 prileidžiama dujų mišinio. Kolba 2 sujungta su matavimo indu 3 ir atvirai susisiekiama su atmosfera. Leidžiant dujas tirpalo lygis kolboje 2 kyla, taip užtikrinant atmosferinį slėgį sistemoje. Užpildžius matavimo talpą 3 uždaromas ventilis jungiantis dujų talpą 1 su sistema. Absorberis 4 užpildoma absorbentu ir ventilių 11 sujungiamas su matavimo indu 3. Priklausomai nuo atliekamo eksperimento įjungiami papildomi įrenginiai. Magnetinė maišyklė 7



palaiko pastovią tirpalo cirkuliaciją absorberijoje ir užtikrina vienodą absorbento koncentraciją visame tirpalo tūryje. Termostatas susidedantis iš elementų 6, 8, 9 palaiko pastovią tirpalo temperatūrą. Temperatūra absorberijoje stebima termometru 5. Eksperimento metu absorbuojantis CO<sub>2</sub>, matavimo inde 3 keičiasi dujų tūris. Tūrio pokytis CO<sub>2</sub> tūrio matavimo inde užsirašomas reguliariais intervalais. Eksperimento atliekamas vieną valandą. Pasibaigus eksperimentui maišyklė 7 sustabdoma, sistema sklendėmis 11 sujungiama su aplinka. Matavimo indas 3 iš kolbos 2 pripildomas NaCl tirpalu taip iš sistemos pašalinant likusias dujas. Iš absorberio 4 išpilamas atidirbęs absorbentas. Sklendės 10 ir 11 uždaromos, sistema paruošta naujam bandiniui.

Sistema sujungta silikoninėmis žarnelėmis. Matavimo indas 3 ir kolba 2 padaryta iš paprasto stiklo. Absorberis pagamintas iš karščiui atsparaus stiklo. Termostatas - *Tamson Instruments TC6B* su cirkuliaciniu mechanizmu [39].

Išmatuotas dujų tūris pirmiausiai perskaičiuojamas į normalinius kubinius centimetrus.

$$V_0 = \frac{p_0 V T}{T_0 p} \quad (3.1)$$

čia  $V_0$  – dujų tūris perskaičiuotas į normalines sąlygas, cm<sup>3</sup>;  $p$  – aplinkos slėgis, mmHg;  $T$  – aplinkos temperatūra, K;  $V$  – išmatuotas tūris, cm<sup>3</sup>;  $p_0$  slėgis normaliomis sąlygomis, mmHg ( $p_0 = 760$  mmHg);  $T_0$  – temperatūra normaliomis sąlygomis, K ( $T_0 = 273$  K).

Apskaičiuojamas absorbuotas dujų tūris tirpalo kiekiui.

$$X = \frac{V}{V_{\text{tirp}}} \quad (3.2)$$

Čia  $X$  – absorbuotas dujų tūris tirpalo tūriui, cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>;  $V$  – absorbuotų dujų tūris, cm<sup>3</sup>;  $V_{\text{tirp}}$  – absorbento tūris, cm<sup>3</sup>.

Surandamas bendras absorbuotas tirpalo kiekis

$$\sum X = X_1 + X_2 + \dots + X_i \quad (3.3)$$

Čia  $\sum X$  – bendras absorbuotas CO<sub>2</sub> kiekis, cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup><sub>tirpalo</sub>;  $X_1$  – dujų kiekis absorbuotas per pirmą minutę, cm<sup>3</sup>;  $X_2$  – dujų kiekis absorbuotas per antrą minutę, cm<sup>3</sup>;  $X_i$  – dujų kiekis absorbuotas per  $i$  - tają minutę, cm<sup>3</sup>.

Dujų dalinis slėgis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$p_{CO_2} = N_i p_B \quad (3.4)$$

Čia  $p_{CO_2}$  - dalinis CO<sub>2</sub> slėgis, mmHg;  $N_i$  – anglies dioksido molinė dalis mišinyje vieneto dalimis;  $p_B$  – bendras dujų slėgis

### 3.3. CO<sub>2</sub> absorbcijos pusiausvyros rodiklių skaičiavimo metodika

Visų bandymų trukmė lygi vienai valandai. Po šio laiko tarpo absorbcijos procesas priartėja prie pusiausvyros sąlygų, tačiau pusiausvyra dar nepasiekama. Pusiausvyros sąlygos apskaičiuojamos iš išmatuotų duomenų aproksimuojant pusiausvirąjį absorbuotų dujų kiekį tirpale. Pusiausvirųjų rodiklių skaičiavimai atliekami „Microsoft Excel“ programoje.

Pusiausvirojo absorbuotų dujų kiekio priklausomybę nuo slėgio galime užrašyti formule:

$$\sum X_p = A p_{CO_2}^B \quad (3.5)$$

čia:  $\sum X_p$  – pusiausvirasis absorbuotų dujų kiekis, cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>; A, B – lygties koeficientai;  $p_{CO_2}$  – dalinis CO<sub>2</sub> dujų slėgis.

Šią lygtį pervedus į logaritminę skalę gaunama:

$$\ln(X_p) = \ln A + B \ln(p_{CO_2}) \quad (3.6)$$

Pagal (3.6) lygtį apskaičiuojami koeficientai A ir B. Apskaičiuotus koeficientus įstačius į pradinę lygtį (3.5) gaunama skaitmeninė absorbuoto pusiausvirojo CO<sub>2</sub> kiekio lygtis. Ši lygtis leidžia apskaičiuoti absorbuotą CO<sub>2</sub> kiekį  $\sum X_p$  pasirinktame slėgyje.

### 3.4. CO<sub>2</sub> absorbcijos kinetinių rodiklių skaičiavimo metodika.

Absorbcijos greitis apskaičiuojamas iš absorbuotų dujų kiekio diferencijuojant laiko atžvilgiu  $\frac{dX}{d\tau}$ . Greičiai apskaičiuoti iš aproksimuotų duomenų pasinaudojus „OriginPro8“ programa. Absorbcijos greičio įvertinimui parenkama geriausia absorbento sudėtis. Iš reakcijos greičių galime apskaičiuoti reakcijos greičių konstantą skirtingose temperatūrose. Reakcijos greitį galime išreikšti:

$$\frac{dX}{d\tau} = k_{ab} p_{CO_2}^n \quad (3.7)$$

čia:  $\frac{dX}{d\tau}$  – absorbcijos greitis,  $\frac{cm^3}{cm^3}$ ;  $k_{ab}$  – absorbcijos greičio konstanta,  $\frac{cm^3}{cm^3 \cdot min \cdot mmHg}$ ; n – absorbcijos laipsnis;  $p_{CO_2}$  – CO<sub>2</sub> dalinis slėgis.

Lygtį perkėlus į logaritmines koordinates gauname:

$$\ln\left(\frac{dX}{d\tau}\right) = \ln(k_{ab}) + n \cdot \ln(p_{CO_2}) \quad (3.8)$$

Taškus atidėjus  $\ln \frac{dX}{d\tau} = f(\ln(p_{CO_2}))$  kordinačių sistemoje gaunama tiesės lygtis. Iš tiesės lygties apskaičiuojami lygties koeficientai. Apskaičiuotus  $k_{ab}$ , n koeficientus įstačius į (3.7) lygtį gauname skaitmeninę lygtį.

### 3.5. Kalio kiekio absorbente nustatymo metodika

Kalio druskų koncentracija tirpale nustatoma liepsnos fotometru, gradavimo grafiko metodu.

Kalio kiekis nustatinėtas naudojant *Techne Model PFP7 Flame Photometer* (Didžioji Britanija). Aparato dimensijos 40x36x30 cm. Šis modelis yra žemos temperatūros vieno spindulio liepsnos fotometras su įtaisytais kalio ir natrio standartiniais filtrais. Naudojamas kalio filtras – 766nm. Detektoriaus ribos: Na<0,2 ppm; K<0,2 ppm, viršutinė riba nenurodoma. [40]

Gradavimo grafiko sudarymui paruošiami etaloniniai tirpalai nuo 1 iki 10 mg/l kalio tirpalai. Tirpalai iš matavimo kolbų perpilami į stiklines.

Įjungiamas kalio filtras. Po purkštuvo įsiurbimo vamzdeliu pastatoma stiklinė su distiliuotu vandeniu, sureguliuojamas reikiamas oro ir dujų tiekimo greitis ir uždegama liepsna. Purškiant vandenį į liepsną, prietaiso skalės rodmenys nustatomi ties nuline padala. Purkštuvai ir degiklis distiliuotu vandeniu plaunami bent 5 min. Tada distiliuotas vanduo pakeičiamas didžiausios koncentracijos etaloniniu tirpalu, kuris purškiamas į liepsną. Nusistojus stabiliam prietaiso skalės rodmeniui, nustatoma norima vertė. Emisijos intensyvumas dažniausiai matuojamas sąlyginiais vienetais. Esant stabiliems rodmenims, išmatuojamas ir kitų etaloninių tirpalų spinduliuotės intensyvumas. Pradedama matuoti nuo mažiausios koncentracijos tirpalo.

Kiekvieną kartą keičiant tirpalą, į liepsną apie 2 minutes purškiamas distiliuotas vanduo. Spinduliuotės (I) skaitinės vertės surašomos į lentelę, sudaroma grafinė priklausomybė  $I = f(c)$ , kur c – elemento koncentracija standartiniame tirpale, mg/l.

Sudarius gradavimo grafiką į liepsną įpurškiamas tiriamasis tirpalas ir užfiksuojamas skaitinė spinduliuotės intensyvumo vertė  $I_x$  randama iš gradavimo grafiko.

Tirpalo skiedimas skaičiuojamas pagal formulę:

$$C = C_{pr} \cdot k \quad (3.9)$$

čia: C – skaičiuojamo tirpalo koncentracija, mg/l;  $C_{pr}$  – pradinė tirpalo koncentracija, mg/l; k – skiedimo faktorius.

Molekulės koncentracija bandinyje apskaičiuojama:

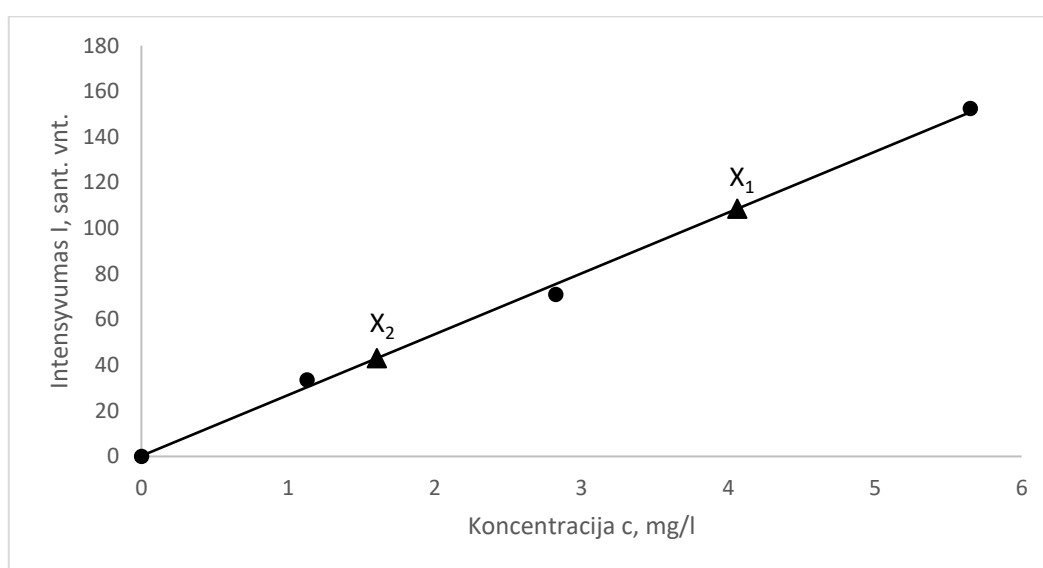
$$C_{mol} = C_K \frac{M}{M_K} \quad (3.10)$$

čia:  $C_{mol}$  – molekulės koncentracija tirpale, %;  $C_K$  – kalio koncentracija tirpale, %; M – molekulės molekulinė masė, g/mol (skaičiuojant KOH  $M=56$ g/mol);  $M_K$  – kalio molinė masė molekulėje, g/mol (skaičiuojant KOH  $M_K=39$ g/mol)

Etaloniniam tirpalui padaryti buvo parinkta  $K_2CO_3$  druska. Atsvertas 0,1g šios druskos ištirpintas distiliuotame vandenyje ir atskiestas iki nurodytos koncentracijos. Nežinomieji tirpalai kurių teorinės koncentracijos 5% ir 10% atskiestos atitinkamai 10 ir 50 tūkstančių kartų iki nurodytos ribos. Išmatuoti rezultatai surašyti į lentelę.

**3.1 lentelė.** Liepsnos fotometro matavimo rezultatai.

Koncentracija C, mg/l	Emisijos intensyvumas I, sant. vnt.				Vidurkis
	1	2	3	4	
0	0	0	0	0	0
1,13	32	34	34	34	33,5
2,83	69	70	72	73	71
5,65	152	150	152	156	152,5
x <sub>1</sub>	116	119	101	98	108,5
x <sub>2</sub>	41	43	45	43	43



**3.2 pav.** Gradavimo grafikas.

Nustatytas kalio kiekis bandiniuose  $x_1 = 4,061$  mg/l,  $x_2 = 1,604$  mg/l

Apskaičiuojamas pradinis kalio kiekis ir KOH koncentracija. Apskaičiuojamas kalio koncentracija nepraskiestame tirpale padauginant iš praskiedimo koeficiento.

**3.2 lentelė.** Koncentracijos skaičiavimų rezultatai.

Bandinys	Išmatuota koncentracija, mg/l	Neatskiesto tirpalo koncentracija g/l	Neatskiesto tirpalo koncentracija %	KOH koncentracija tirpale, %
X <sub>1</sub>	4,06	40,61	4,06	5,83
X <sub>2</sub>	1,60	80,20	8,02	11,23

Nustatyta tikroji KOH koncentracija tirpale  $X_1=58,3$ g/l ir  $X_2=112,3$ g/l

### 3.6. Absorbento dervėjimo įvertinimo metodika

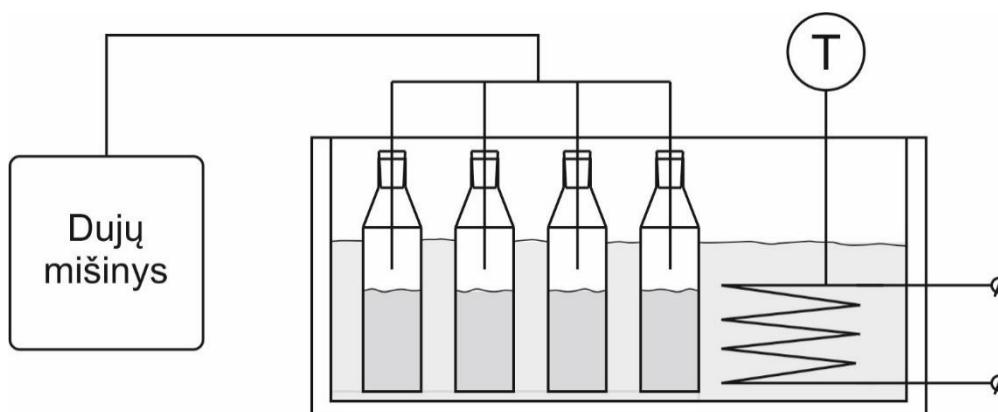
Tyrimas pradėtas sumaišius skirtingos sudėties ir koncentracijos tirpalus. Tirpalų sudėtis pateikta 3.3 lentelė. Tirpalų sudėtis Visi keturi bandiniai patalpinti į eksperimentines kolbas ir prisotinti CO<sub>2</sub> dujų. Prisotinamas buvo vykdomas leidžiant 40% CO<sub>2</sub> mišinį su oru per tirpalo sluoksnį. Prisotinimo trukmė 90 min.

3.3 lentelė. Tirpalų sudėtis

Bandinys	Komponentų koncentracijos, tūrio %			
	MDEA	KOH	MEA	H <sub>2</sub> O
A	43	5	2	50
B	38	10	2	50
C	40	-	-	60
D	-	-	20	80

Parinkti skirtingos sudėties bandiniai atsižvelgiant į literatūroje surastą informaciją. Bandinys A ir B skiriasi kalio hidroksido kiekiu. Bandinys C yra grynas neaktyvuotas MDEA tirpalas. Bandinys D sudarytas tik iš MEA vandeninio tirpalo.

Skatinti tirpalų dervėjimą, bei sudaryti sąlygas panašias į realų procesą tirpalai kaitinami ciklais. Vieną ciklą sudaro tirpalo temperatūros pakėlimas iki 60°C, išlaikymas šioje temperatūroje tam tikrą laiką ir savaiminės tirpalo ataušimas. Viso eksperimento metu bandiniai buvo sujungti su dujų talpa pripildyta CO<sub>2</sub> ir oro mišinio, atskirti nuo aplinkos atmosferos 3.3 pav. Tai imituoja pastovų absorbento sąveiką su biodujomis dujomis. Tirpalo buvimas žemoje temperatūroje galima prilyginti absorbcijos procesui, o temperatūros pakėlimas regeneracijai. Kaitinimo ciklą trukmės pateiktos 3.4 lentelėje.



3.3 pav. Mėginių termostatavimas dervėjimo eksperimento metu.

**3.4 lentelė.** Absorbento dervėjimo kaitinimo ciklų trukmės, esant 60°C

Ciklo Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Trukmė, val.	8,5	10	8	7	7,25	6,5	6	6,25	5,5
Ciklo Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	
Trukmė, val.	5	4	6	6	4	4	3	3	

Nustatyti absorbento dervėjimo kiekį atlikta 17 ciklų. Vidutinė kaitinimo ciklo trukmė - 6 valandos. Bendras tirpalo šildymo valandų skaičius – 100. CO<sub>2</sub> koncentracija ore palaikyta 40%. Tirpalas 60°C temperatūrą pasiekia per 30 min nuo šildymo pradžios. Tirpalo aušimas iki 30°C vyksta apie 4 valandas, kol tirpalas pasiekia aplinkos temperatūrą praeina papildomos 4 valandos.

Siekiant įvertinti susidariusių dervų kiekį, buvo atlikta UV - matomos šviesos spektrofotometrinė analizė, išmatuojant tirpalų optinius tankius. Naudotas „PG Instruments T80 UV/VIS Spectrophotometer“ spektrofotometras (Didžioji Britanija). Dviejų spindulių sistema, bangos ilgis: 190 – 1100nm. Volframo halogeninė lempa, bangos tikslumas ±0,3nm. Gali matuoti šviesos pralaidumą, absorbciją ir energiją. Matavimų intervalas: -0,3 – 3,0Abs [41]

Atliekant analizę reikia parinkti bangos ilgį prie kurio tiriamą medžiagą geriausiai absorbuoja spinduliuotė.

Į dvi kiuvetes įpilamas didžiausios koncentracijos ir palyginamasis tirpalas. Išmatuojamas didžiausios koncentracijos tirpalo optinis tankis per visą diapazoną bangos ilgių. Gaunamas absorbcijos spektras leidžiantis nustatyti bangos ilgį, kurį geriausiai absorbuoja tiriamas tirpalas. Nustatomas šis bangos ilgis ir atliekami tolimesni matavimai.

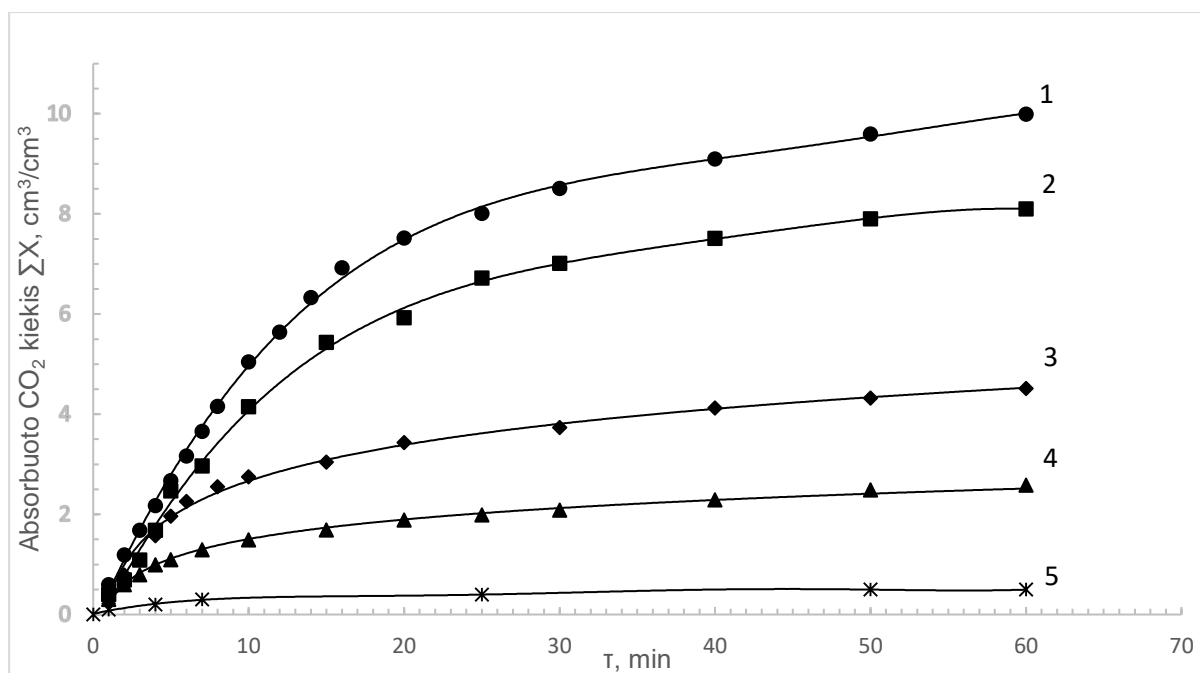
Pirmiausiai matuojamas mažiausios koncentracijos tirpalas. Išmatuota optinio tankio vertė užsirašoma. Kiekvienas matavimas kartojamas tris kartus, kiekvieną kartą kiuvetę pripilant tirpalo iš naujo.

## 4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### 4.1. CO<sub>2</sub> absorbcijos MDEA tirpalais rodiklių nustatymas

#### 4.1.1. Absorbuoto CO<sub>2</sub> kiekio priklausomybė nuo absorbcijos koncentracijos dujose

Siekiant nustatyti šią priklausomybę, buvo parinkti skirtingos koncentracijos CO<sub>2</sub> mišiniai su oru. Matavimai atlikti CO<sub>2</sub> koncentraciją keičiant nuo 20 iki 70 tūrio procentų.. Matavimo trukmė viena valanda, absorbento temperatūra 20°C. Gauti duomenys perskaičiuojami į normalines sąlygas pagal (3.3-3.5) lygtis. Iš apskaičiuotų verčių nubraižoma kreivių grupė (4.1 pav.)

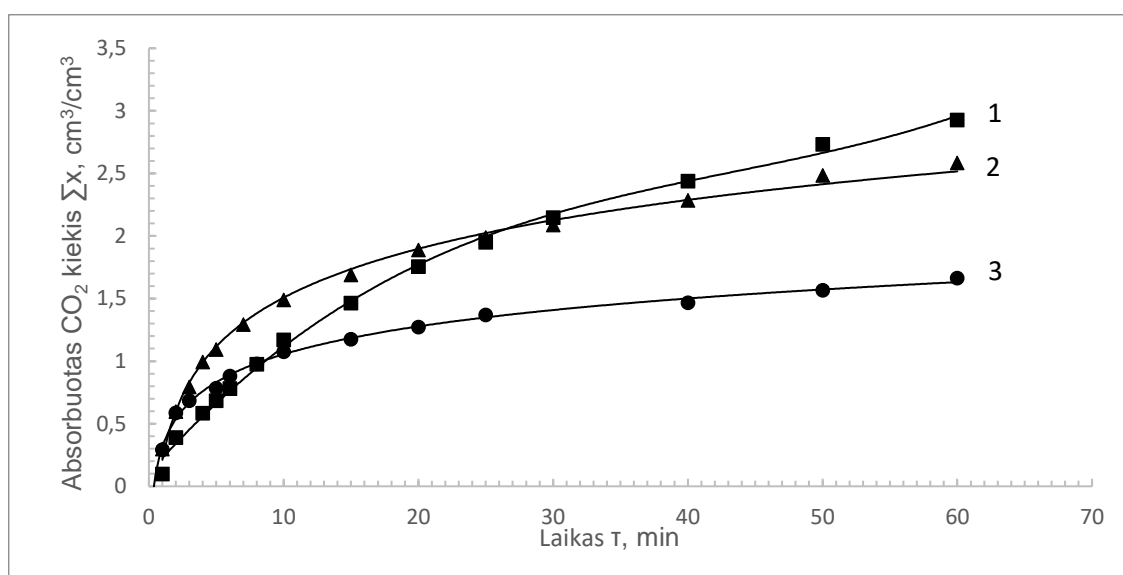


**4.1 pav.** Absorbuoto CO<sub>2</sub> kiekio  $\Sigma X$  priklausomybė nuo laiko, esant skirtingoms anglies dioksido koncentracijoms ore (% tūrio). 1 – 80, 2 – 70, 3 – 60, 4 – 40, 5 – 20.

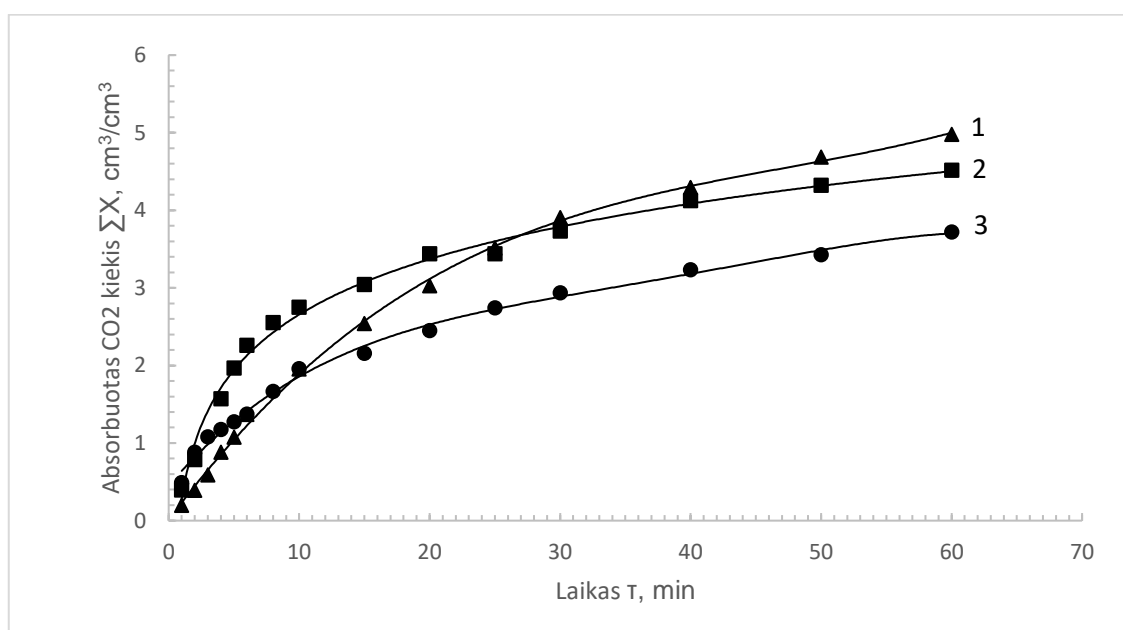
Iš kreivių matyti kad didinant anglies dioksido koncentraciją absorbuotas dujų kiekis didėja (4.1 pav.). Po vienos valandos absorbcijos esant 20°C CO<sub>2</sub> absorbcijos talpos kinta nuo 0,50 iki 9,99 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>. Pagal kreives šios absorbento talpos išsidėsto taip (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>): 1 - 9,99, 2 – 8,10, 3 – 4,52, 4 – 2,58, 5 – 0,56. Kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore maža absorbuojamas dujų kiekis labai mažas. Palyginus absorbento talpą, kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore yra 20 ir 40% matome beveik penkis kartus didesnę absorbuotą dujų kiekį, koncentraciją pakeitus tik du kartus. CO<sub>2</sub> koncentraciją ore padidinus nuo 40 iki 60% absorbuotas dujų tūris padidėja beveik du kartus. CO<sub>2</sub> koncentraciją ore padvigubinus nuo 40 iki 80% absorbuotas dujų tūris padidėja keturis kartus. Padidinus CO<sub>2</sub> koncentraciją absorbuotas dujų kiekis auga neproporcingai koncentracijos pokyčiui. Tolimesniems matavimams parinkta 40 - 60% CO<sub>2</sub> dujų koncentracija ore. Šią koncentraciją atitinka (4.1 pav.) kreivės (3) ir (4).

#### 4.1.2. Kalio hidroksido priedo įtaka CO<sub>2</sub> absorbcijos rodikliams.

Pradiniam eksperimentui atlikti buvo pasirinktas tirpalas su 5,83% kalio hidroksido koncentracija. Pasirinktas priedo kiekis nebūtinai optimalus, todėl atlikti bandymai su skirtingomis absorbento sudėtimis. Priedais galime laikyti KOH ir MEA esančius tirpale, tačiau siekiant išvengti MEA degradacijos tirpale, jo koncentracija absorbente nekinta. Siekiant nustatyti KOH priedo įtaką absorbcijos rodikliams, buvo išmatuotos absorbcijos kreivės keičiant kalio šarmo koncentraciją tirpale.. Matavimo trukmė viena valanda, esant 20°C absorbento temperatūrai. Rezultatai pateikti 4.2 ir 4.3 paveikslėlyje.

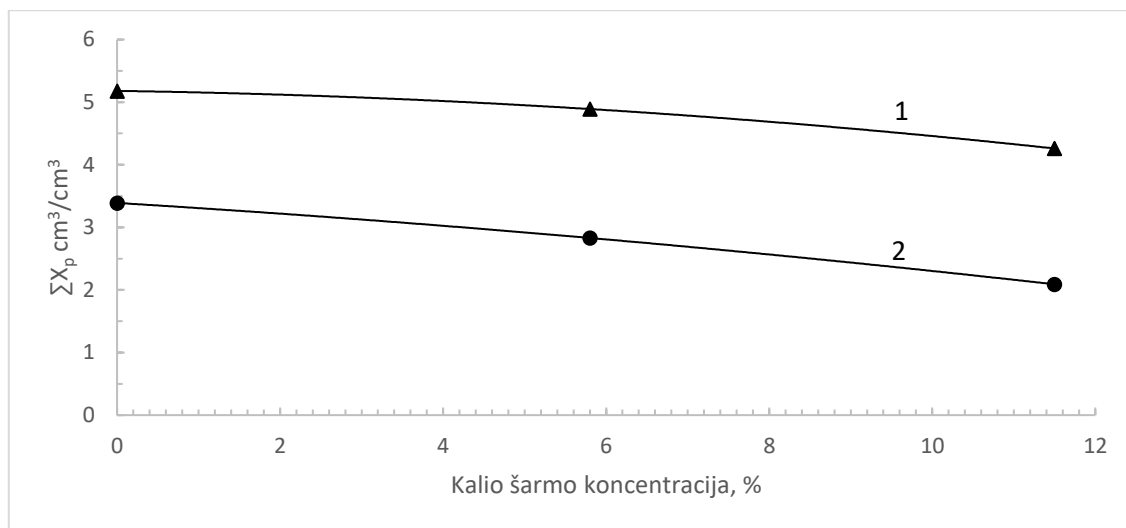


4.2 pav. Absorbuoto CO<sub>2</sub> kiekio ΣX priklausomybė nuo laiko, kai CO<sub>2</sub> koncentracija dujose 40%, o KOH koncentracijos absorbente: 1 – 0% ; 2 – 5,83%; 3 – 11,23%.



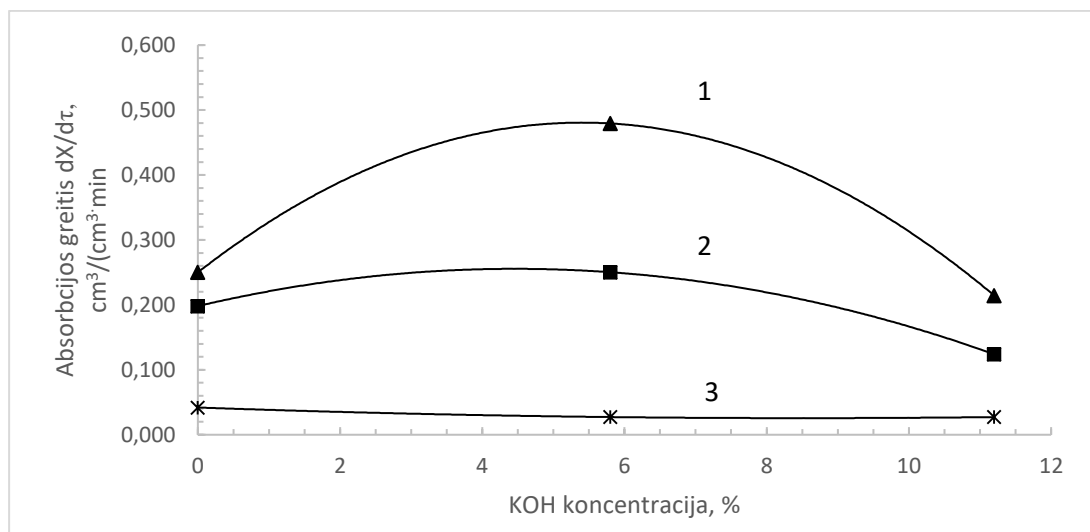
4.3 pav. Absorbuoto CO<sub>2</sub> kiekio ΣX priklausomybė nuo laiko, kai CO<sub>2</sub> koncentracija dujose 60%, o KOH koncentracijos absorbente: 1 – 0% ; 2 – 5,83%; 3 – 11,23%.





**4.4 pav.** Absorbuoto pusiausvirojo CO<sub>2</sub> kiekio  $\Sigma X_p$  priklausomybė nuo kalio hidroksido koncentracijos tirpale, kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore (% tūrio): 1 – 40; 2 – 60.

Pagal 4.4 pav. matyti kad didinant KOH koncentraciją absorbente pusiausviris absorbuotas dujų kiekis mažėja. Didžiausias absorbuotų dujų kiekis pasiekiamas, kai kalio hidroksido tirpale nebuvo  $\Sigma X_p = 5,18 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore 60%. Kai tirta KOH koncentracija tirpale didžiausia 11,23%, absorbuotas mažiausias CO<sub>2</sub> kiekis  $\Sigma X_p = 4,26 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ . Pasirinktos vidutinės koncentracijos tirpale absorbavosi  $4,89 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  CO<sub>2</sub> dujų. Pakeitus CO<sub>2</sub> koncentraciją dujose iki 40% matoma ta pati tendencija – absorbuotas dujų kiekis mažėja didėjant KOH koncentracijai absorbente. Absorbuotas CO<sub>2</sub> kiekis mažėjimo tvarka išsidėto: 3,39, 2,83, 2,09 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>.



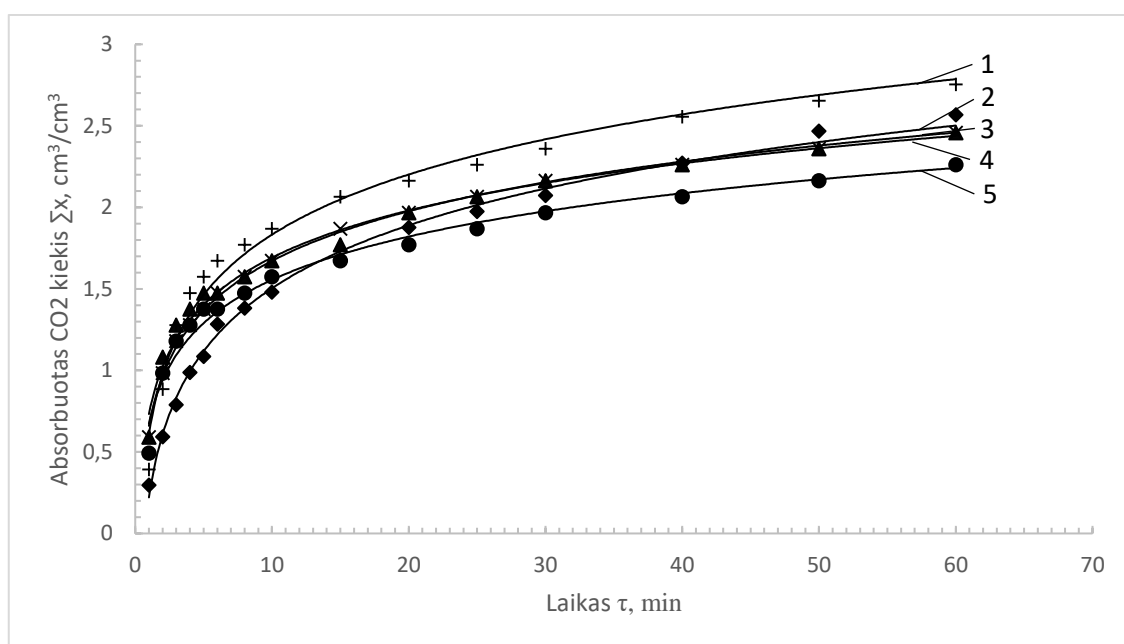
**4.5 pav.** absorbcijos greičio priklausomybė nuo KOH koncentracijos kai CO<sub>2</sub> koncentracija dujose 60% skirtingais laiko tarpais: 1 – 2min; 2 – 5min; 3 – 40 min.

Kaip matome iš grafiko (4.5 pav.) didžiausias absorbcijos greitis pradiniu laiko momentu yra tirpale su 5,8% Po dviejų minučių nuo eksperimento pradžios šios sudėties absorbento absorbcijos greitis lygus  $0,48 \text{ cm}^3/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})$ , kai likusiuose tirpaluose absorbcijos greitis siekia

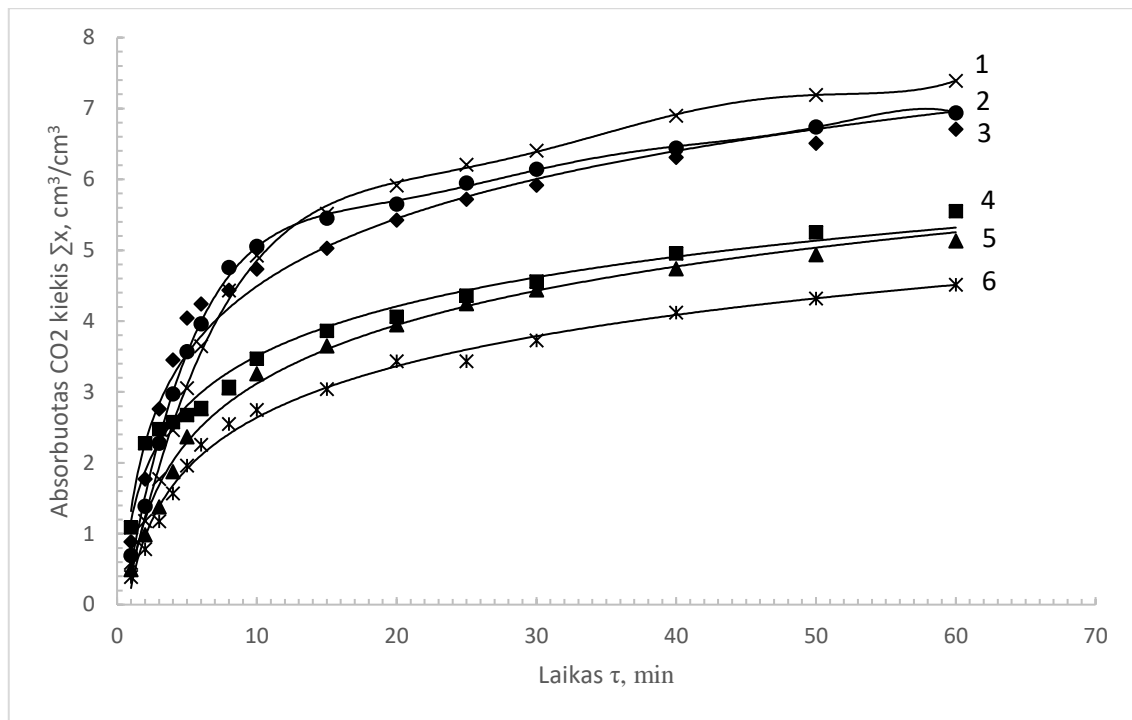
tik 0,25 ir 0,22 cm<sup>3</sup>/(cm<sup>3</sup>·min). Tai reiškia, kad reakcijos pradžioje CO<sub>2</sub> du kartus greičiau tirpale kuriame yra 5,8% KOH, nei likusios sudėties tirpalai. Bėgant laikui absorbcijos greičiai krenta ir eksperimento pabaigoje artėja į nulį. Pagal (4.2 ir 4.3 pav.) galime matyti, kad pradiniu laiko momentu, kai varos jėga didžiausia, geriausiai absorbuoja absorbentas aktyvuotas 5,8% KOH ir 2% MEA priedu.

#### 4.1.3. CO<sub>2</sub> absorbuoto kiekio priklausomybė nuo temperatūros

Sekantis svarbus rodiklis - absorbento darbinė temperatūra. Šis eksperimentas padės nustatyti tinkamą temperatūrą absorbcijos procesui. Norėdami ištirti temperatūros įtaka absorbcijos procesui buvo atlikta visa grupė eksperimentų. Eksperimento trukmė 1 valanda, temperatūra keista nuo 20°C iki 60°C.



4.6 pav. Absorbuoto CO<sub>2</sub> kiekio  $\Sigma X$  pokytis laike, kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore 40%, o absorbento temperatūra: 1 – 30°C; 2- 20°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C; 5 – 40°C.

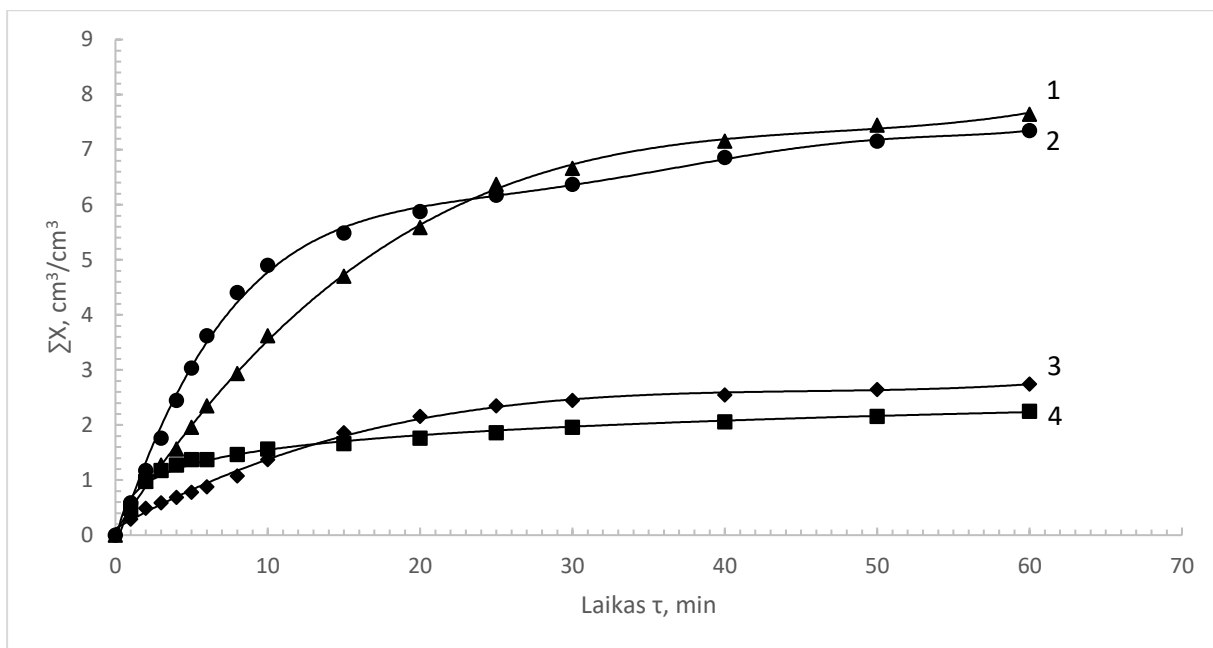


**4.7 pav.** Absorbuoto CO<sub>2</sub> kiekio  $\Sigma X$  pokytis laike, kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore 60%, o absorbento temperatūra: 1 – 40°C; 2 – 50°C; 3 – 60°C; 4 – 80°C; 5 – 30°C; 6 – 20°C.

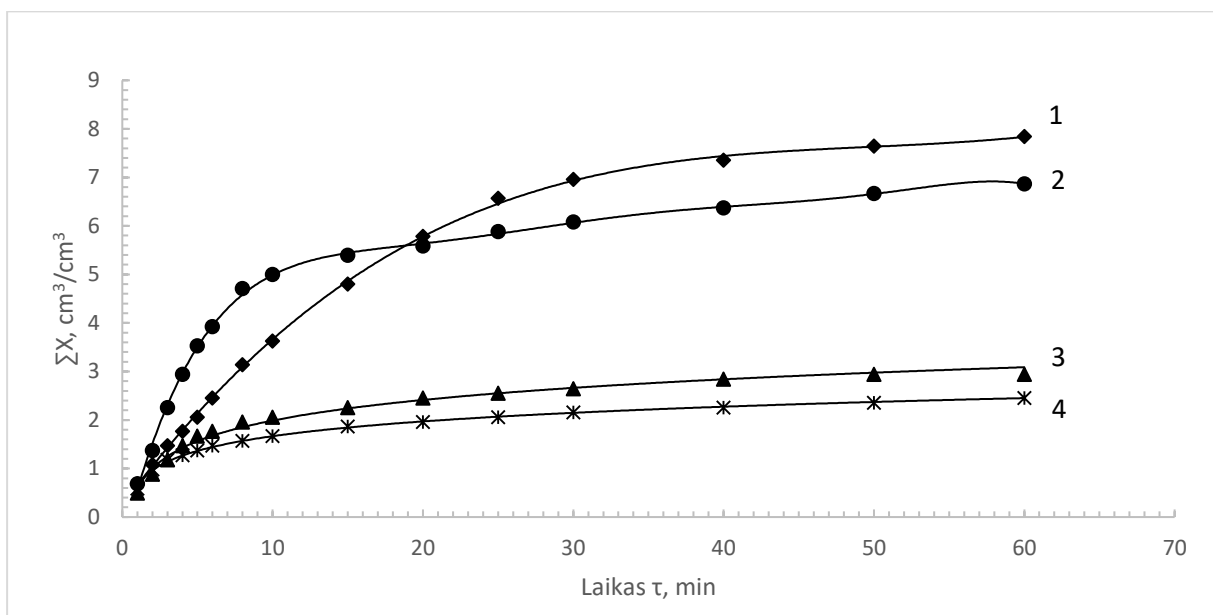
Absorbento temperatūra nevienodai lemia absorbuotą CO<sub>2</sub> kiekį. Kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore 40% kreivės susigrupuoja į vieną tašką, o skirtumas tarp didžiausio ir mažiausio absorbuoto dujų kiekio yra 0,49 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>. Padidinus CO<sub>2</sub> koncentraciją dujose iki 60% (4.7 pav) kreivės pasiskirsto platesniame intervale. Maksimalus absorbuotas CO<sub>2</sub> kiekis pasiekiamas, kai tirpalo temperatūra 40°C ir yra lygus 7,39 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>. Minimalus absorbuotas dujų kiekis, lygus 4,52 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>, išmatuotas kai absorbento temperatūra yra 20°C.

#### 4.1.4. Absorbento maišymo įtaka CO<sub>2</sub> absorbcijos rodikliams.

Absorbcijos metu magnetinė maišyklė užtikrina vienodą absorbento koncentracija visame tūryje. Maišyklei veikiant tirpalo paviršiuje susidaro kūgio formos išlinkimas t.y. pasikeičia fazių kontakto paviršiaus plotas. Siekiant įvertinti ar maišymas lemia absorbcijos rodiklius atlikti bandymai su įjungta ir išjungta maišykle. Bandymo rezultatai pateikti (4.8 pav.) ir (4.9pav.).

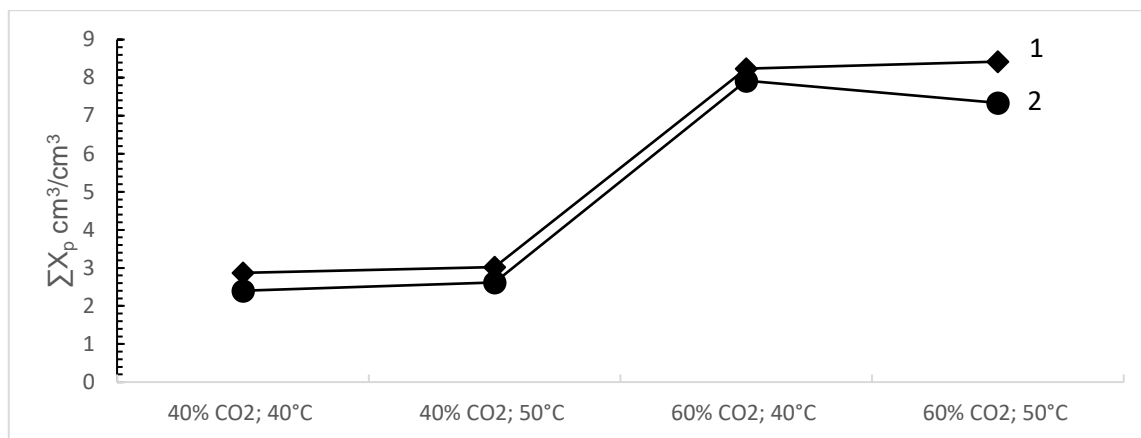


**4.8 pav.** Absorbcijos kreivės maišant ir nemišant esant 40°C aplinkos temperatūrai, kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore (% tūrio): 1 – 60, 2 – 60, 3 – 40, 4 – 40.



**4.9 pav.** Absorbcijos kreivės maišant ir nemišant esant 50°C aplinkos temperatūrai, kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore (% tūrio): 1 – 60, 2 – 60, 3 – 40, 4 – 40.

Grafikuose kreivės (1) ir (3) vaizduoja absorbuotą dujų kiekį kai tirpalas nemišomas, o (2), (4) maišomas.



**4.10 pav.** Absorbuoto pusiausvirojo CO<sub>2</sub> kiekio  $\Sigma X_p$  palyginimas, kai tirpalas: 1 – nemaišomas; 2 – maišomas.

Iš grafikų matyti kaip maišymas lemia absorbcijos procesą. Nemaišomas tirpalas absorbuoja šiek tiek didesnę kiekį dujų, tačiau skirtumas tarp bandinių minimalus. Didžiausias skirtumas matomas 50°C temperatūroje siekia tik 13% bendro absorbuoto tūrio (4.10pav.). Tačiau iš 4.8 ir 4.9 pav. matyti kad maišomo tirpalo absorbcijos greitis didesnis reakcijos pradžioje. Maišymas nelemia absorbcijos pusiausvyros rodiklių, bet žymiai paspartina absorbcijos greitį proceso pradžioje.

#### 4.2. CO<sub>2</sub> absorbcijos pusiausvyros rodikliai

Pagal turimus duomenis optimaliausia absorbento sudėtis yra, MDEA – 43%, MEA – 2% ir KOH – 5%. Šios sudėties tirpalas turi didžiausią reakcijos greitį ir absorbuoja didžiausią kiekį CO<sub>2</sub>, kai prisotinimo koeficientas neviršija 0,4.

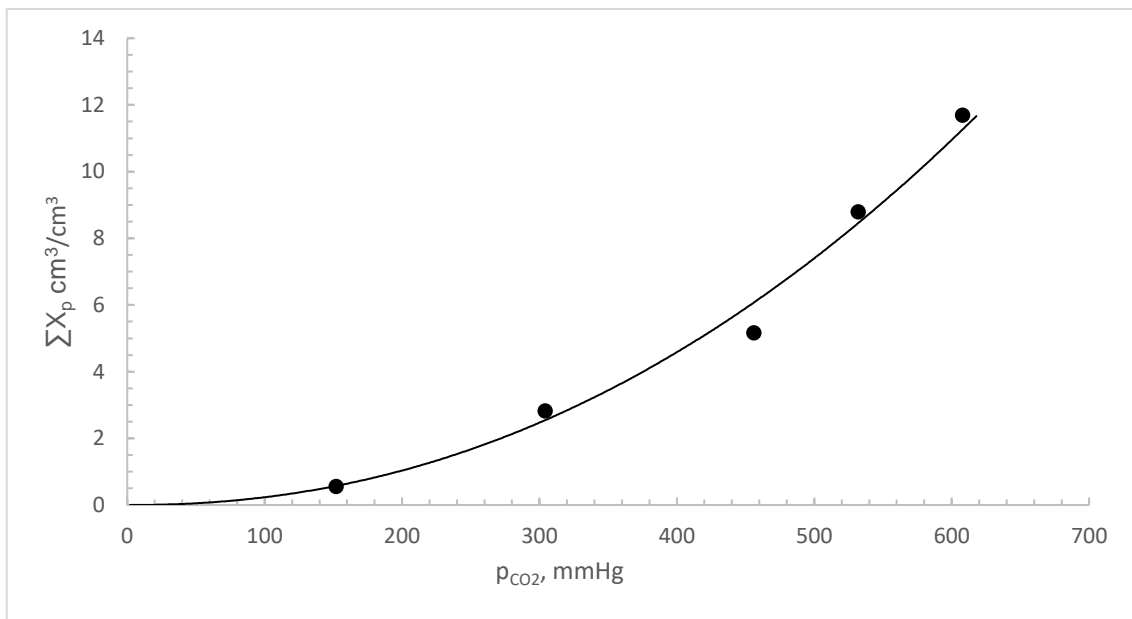
Iš turimų duomenų apskaičiuojamas pusiausvirasis absorbuotas CO<sub>2</sub> kiekis  $\Sigma X_p$ , skaičiavimo rezultatai pateikti 4.1 lentelėje.

**4.1 lentelė.** Absorbuotas CO<sub>2</sub> kiekis  $\Sigma X_{60}$  ir apskaičiuotas pusiausvyras absorbuotų dujų kiekis  $\Sigma X_p$ , cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>.

CO <sub>2</sub> pradinė koncentracija dujose, (% , tūrio)	Absorbento temperatūra, °C	Nustatytas $\Sigma X_{60}$ , cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Apskaičiuotas $\Sigma X_p$ , cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Lygtis
40	20	2,57	2,83	$\Sigma X=0,557\ln(\tau)+0,221$
	30	2,75	2,91	$\Sigma X=0,532\ln(\tau)+0,607$
	40	2,26	2,43	$\Sigma X=0,417\ln(\tau)+0,732$
	50	3,46	2,59	$\Sigma X=0,439\ln(\tau)+0,660$
	60	2,46	2,54	$\Sigma X=0,383\ln(\tau)+0,673$

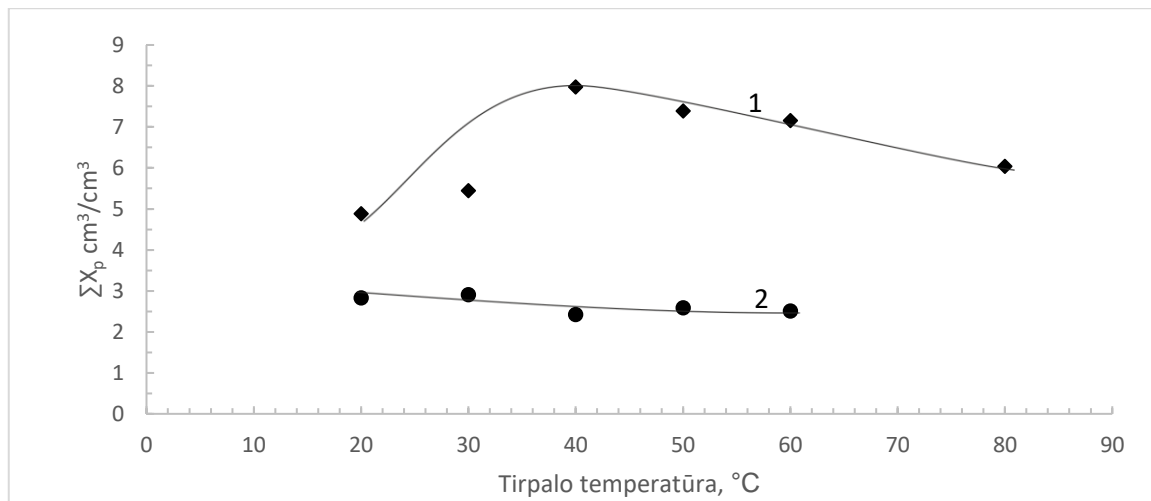
60	20	4,52	4,89	$\sum X=1,045\ln(\tau)+0,234$
	30	5,13	5,45	$\sum X=1,192\ln(\tau)+0,374$
	40	7,39	7,98	$\sum X=1,817\ln(\tau)+0,270$
	50	6,94	7,39	$\sum X=1,576\ln(\tau)+0,859$
	60	6,71	7,16	$\sum X=1,378\ln(\tau)+1,318$

CO<sub>2</sub> koncentracija dujose perskaičiuojama į dalinį dujų slėgį pagal (3.6) formulę. Nubraižoma pusiausvirojo absorbuotų dujų kiekio priklausomybė, nuo CO<sub>2</sub> dalinio slėgio.



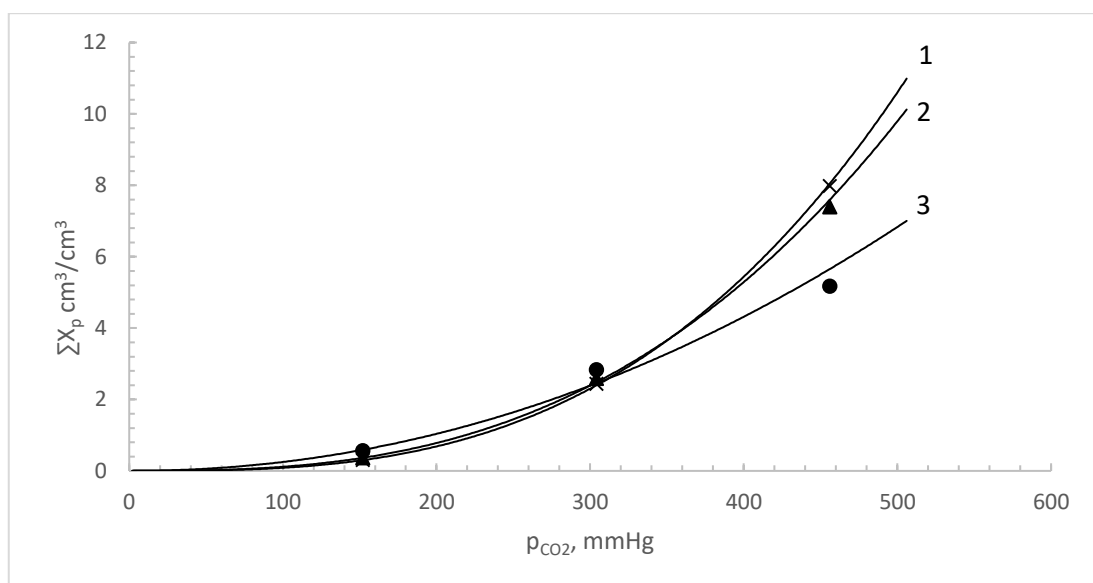
**4.11 pav.** Absorbuoto pusiausvirojo CO<sub>2</sub> kiekio  $\sum X_p$  priklausomybė, nuo anglies dioksido dalinio slėgio, esant 20°C.

Iš grafiko matyti, jog keliant anglies dioksido dalinį slėgį dujose maksimalus absorbuotas dujų kiekis didėja. CO<sub>2</sub> parcialinį slėgį pakėlus nuo 300 iki 600 mmHg pusiausvirasis absorbuotas dujų kiekis išauga nuo 2,8 iki 11,3, tai yra dalonį slėgį pakėlus du kartus absorbuotas dujų kiekis išaugo keturis kartus.



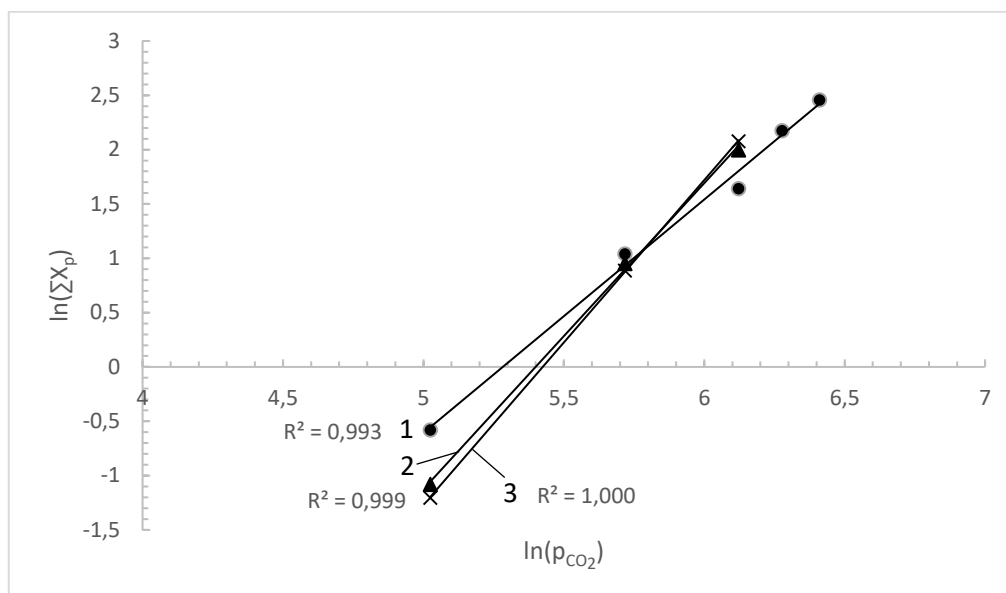
**4.12 pav.** Absorbuoto pusiausvirojo CO<sub>2</sub> kiekio  $\Sigma X_p$  priklausomybė nuo temperatūros kai CO<sub>2</sub> koncentracija dujose: 1 – 60%; 2 – 40%.

Priklausomai nuo dujų sudėties pusiausvirasis absorbuotų dujų kiekis skiriasi. 4.12 pav. (1) kreivė aprašo absorbuotą dujų kiekį kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore yra 60%. Keliant temperatūrą absorbuotas dujų kiekis auga ir pasiekia maksimalią reikšmę 7,98 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>, kai absorbento temperatūra lygi 40°C. Toliau didinant temperatūrą absorbuotas pusiausvirasis CO<sub>2</sub> kiekis mažėja. 80°C temperatūroje absorbuotas dujų kiekis sudaro 6,04 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>, tai yra absorbento talpa sumažėja ~30%. Kai CO<sub>2</sub> koncentracija dujose 40% keliant temperatūrą pusiausvirasis absorbuotų dujų kiekis kinta nežymiai. Temperatūra pakėlus nuo 20 iki 60°C absorbento talpa sumažėja per 0,32 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>. Optimalus temperatūrų intervalas absorbcijos procesui siekiant pasiekti maksimalų absorbuotų dujų kiekį yra 40 – 50°C. Dėl įrangos apribojimų nebuvo išmatuotos absorbento talpos aukštesnėje temperatūroje, bet remiantis informacija pateikta literatūroje regeneracijos temperatūra turėtų būti 100 – 130°C ribose.



**4.13 pav.** Absorbuoto pusiausvirojo CO<sub>2</sub> kiekio  $\Sigma X_p$  priklausomybė nuo anglies dioksido dalinio slėgio, kai absorbento temperatūra: 1 - 40°C, 2 - 50°C, 3 - 20°C

Siekiant įvertinti kaip anglies dioksido dalinis slėgis lemia absorbuoto talpą išvedama 3.8 lygtis. Pagal apskaičiuotas vertes nubraižomas grafikas.



**4.14 pav.** Absorbuoto CO<sub>2</sub> pusiausvirojo kiekio  $\Sigma X_p$  priklausomybė nuo dalinio slėgio logaritminėje skalėje, kai absorbento temperatūra: 1 – 20°C; 2 – 50°C, 3 – 40°C.

Logaritminėje skalėje taškai grafike išsidėsto vienoje tiesėje, visuose temperatūrose  $R^2 > 0,99$ . Iš grafiko apskaičiuojami (3.6) lygties koeficientai ir surašomi į lentelę.

**4.2 lentelė.** CO<sub>2</sub> absorbcijos tariamieji pusiausviros rodikliai.

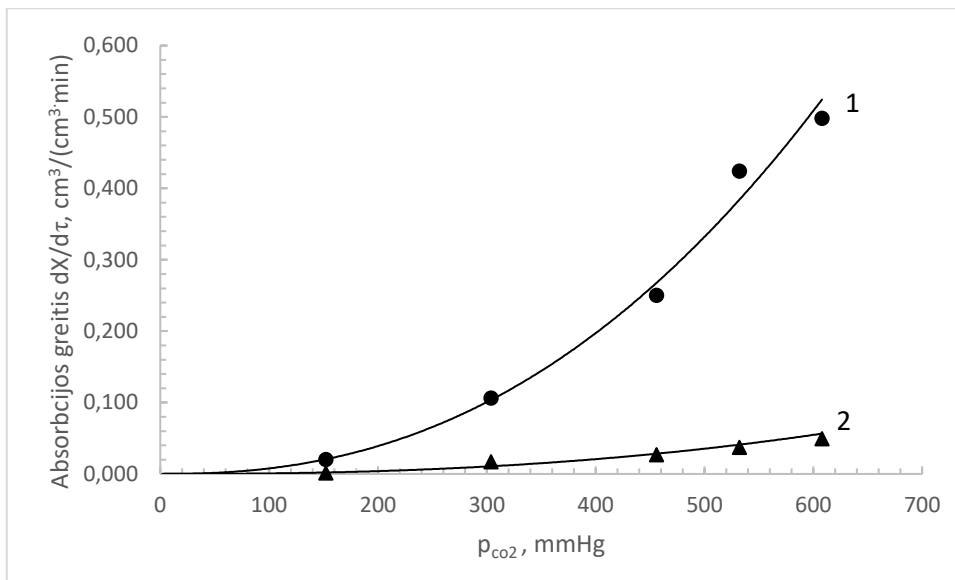
Reakcijos temperatūra, °C	lnA	Koeficientas A	Koeficientas B	Bendra lygtis
20	-11,35	$1,177 \cdot 10^{-5}$	2,148	$\Sigma X_p = 1,177 \cdot 10^{-5} p_{CO_2}^{2,148}$
40	-15,33	$2,199 \cdot 10^{-7}$	2,841	$\Sigma X_p = 2,199 \cdot 10^{-7} p_{CO_2}^{2,841}$
50	-15,21	$2,480 \cdot 10^{-7}$	2,816	$\Sigma X_p = 2,480 \cdot 10^{-7} p_{CO_2}^{2,816}$

Pastaroji lygtis leidžia apskaičiuoti pusiausvirąjį absorbuotų dujų kiekį pasirinktame slėgyje.

### 4.3. CO<sub>2</sub> absorbcijos kinetiniai rodikliai.

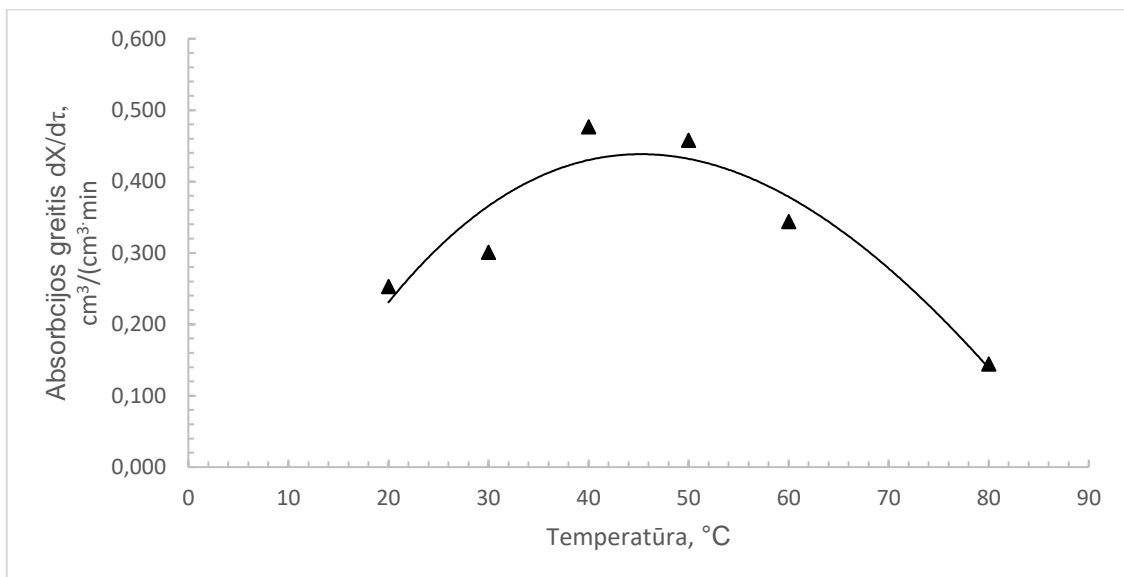
Absorbcijos kinetinėje dalyje reakcijos kreivės perskirtos į dvi dalis. Pirmą daliai priskirtas prisotinimo koeficientas  $\Sigma X / \Sigma X_p = 0,4$ . Pasirinktas 0,4 prisotinimo koeficientas, nes iki šio koeficiento absorbcijos varos jėga didelė. Antra dalis yra kai  $\Sigma X / \Sigma X_p = 0,8$ . Šioje dalyje vykstanti reakcija artėja prie pusiausvyros, absorbcijos greitis lėtėja. Šie duomenys leidžia palyginti kaip procesas vyksta absorbcijos pradžioje ir pabaigoje.





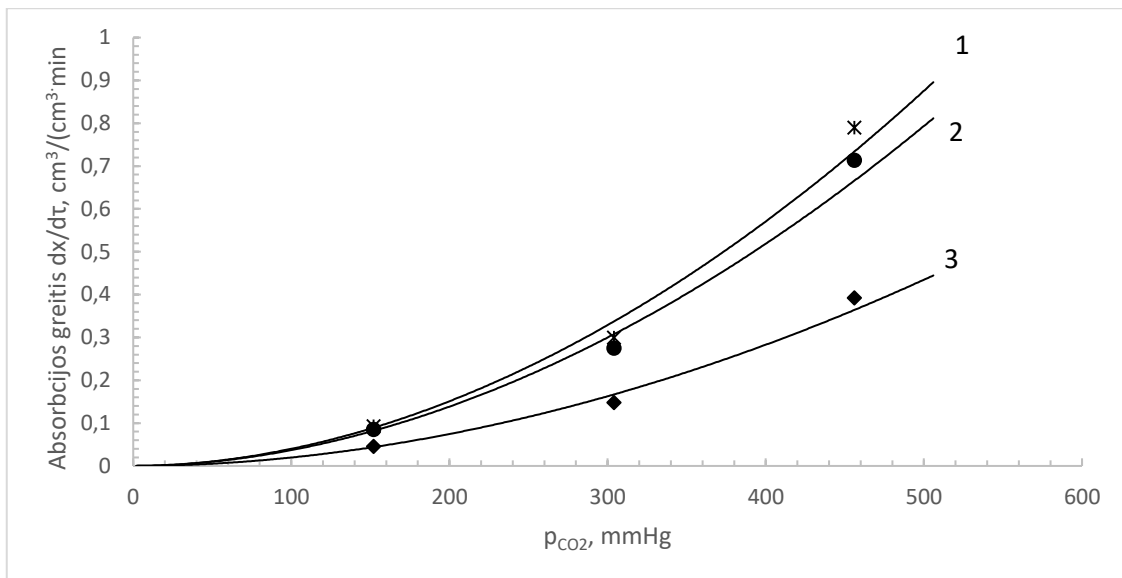
**4.15 pav.** CO<sub>2</sub> absorbcijos greičio priklausomybė nuo  $p_{CO_2}$  skirtinguose absorbento prisotinimo laipsniuose  $\sum X/\sum X_p$ ; 1 – 0,4; 2 – 0,8.

Iš **4.15 pav.** matome kaip kinta reakcijos greitis esant skirtingiems daliniams CO<sub>2</sub> slėgiams. Esant mažam daliniui slėgiui reakcijos greitis lėtas ir beveik nekinta viso proceso metu. Tuo tarpu turint didelį parcialinį anglies dioksido slėgį reakcijos greitis apie 10 kartų didesnis, nei proceso pabaigoje. Reakcijos greitis proceso pabaigoje toks mažas, kad gamyboje bandyti pasiekti aukštą prisotinimo lygį neapsimoka. Tolimesni skaičiavimai bus atlikti tik su 0,4 prisotinimo laipsniu.

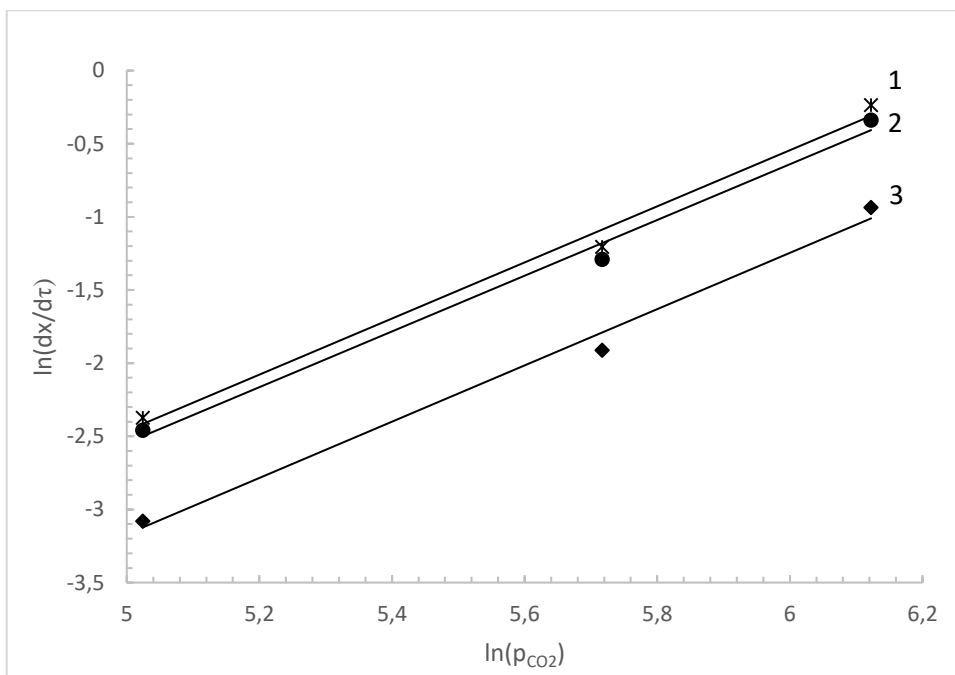


**4.16 pav.** Reakcijos greičio priklausomybė nuo temperatūros kai CO<sub>2</sub> koncentracija ore lygi 60%, o prisotinimo laipsnis:  $\sum X/\sum X_p=0,4$ .

Temperatūrą didinant nuo 20°C iki 40°C absorbcijos greitis didėja, 40 – 50°C temperatūrų intervale pasiekiamas maksimumas 0,48 – 0,46  $cm^3/(cm^3 \cdot min)$ . Temperatūrą didinant virš 50°C absorbcijos greitis sparčiai krenta. Temperatūrai pasiekus 80°C absorbcijos greitis sumažėja 3 kartus iki 0,15  $cm^3/(cm^3 \cdot min)$ .



**4.17 pav.** Absorbacijos greičio priklausomybė nuo anglies dioksido dalinio slėgio, kai absorbento temperatūra: 1 – 40°C, 2 – 50 °C, 3 – 20°C.



**4.18 pav.** Absorbacijos greičio priklausomybė nuo anglies dioksido dalinio slėgio, kai absorbento temperatūra: 1 – 40°C, 2 – 50 °C, 3 – 20°C.

Iš grafiko apskaičiuojami 3.8 lygties koeficientai

Reakcijos greičio priklausomybę nuo anglies dioksido parcialinio slėgio galime išreikšti 4.3 lentelėje pateiktomis formulėmis. Keliant slėgį greičio konstanta mažėja, o reakcijos laipsnis didėja.

### 4.3 lentelė. CO<sub>2</sub> absorbcijos tariamieji kinetiniai rodikliai

Absorbento temperatūra, °C	Koeficientas $k_{ab}$ ,	Absorbcijos laipsnis $n$	Bendra lygtis
20	$2,79 \cdot 10^{-6}$	1,923	$\frac{dX}{d\tau} = 2,79 \cdot 10^{-6} \cdot p_{CO_2}^{1,923}$
40	$5,84 \cdot 10^{-6}$	1,918	$\frac{dX}{d\tau} = 5,84 \cdot 10^{-6} \cdot p_{CO_2}^{1,918}$
50	$5,72 \cdot 10^{-6}$	1,905	$\frac{dX}{d\tau} = 5,72 \cdot 10^{-6} \cdot p_{CO_2}^{1,905}$

Įvertinus aktyvinto MDEA/H<sub>2</sub>O absorbento savybes įvairiose sąlygose galime daryti šias išvadas. Didinant dalinį anglies dioksido slėgį tirpale absorbento talpa ir reakcijos greitis didėja. Nors absorbento didžiausia talpa pasiekama kai tirpale nėra kalio hidroksido, jo priedas paspartina absorbcijos greitį sąveikos pradžioje. Iš gautų duomenų matyti, kad 40 – 50°C temperatūrų intervale absorbento absorbcijos greitis ir talpa didžiausia.

### 4.4. Absorbento maišymo įtaka CO<sub>2</sub> absorbcijos greičiui

Maišant tirpalą absorbcijos greitis didėja, tačiau kartu padidėja tirpalo paviršiaus plotas. Siekiant tiksliau įvertinti maišymo įtaką tirpalui apskaičiuojamas absorbcijos greitis per paviršiaus plotą.

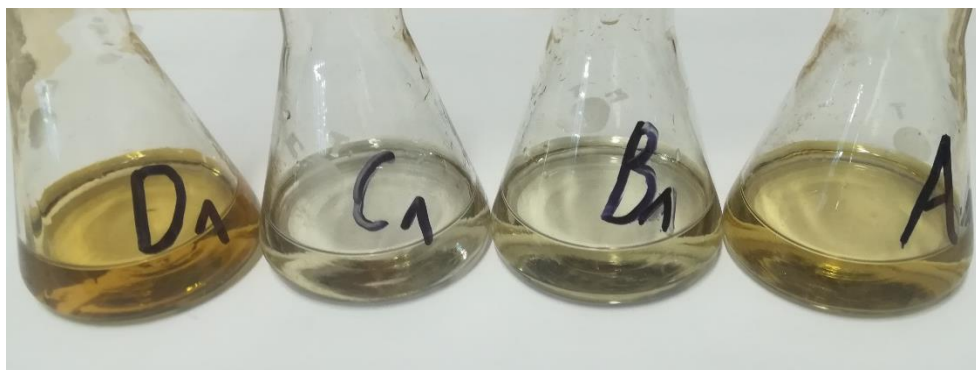
#### 4.4 lentelė. CO<sub>2</sub> absorbcijos greitis per paviršiaus plotą.

CO <sub>2</sub> koncentracija ore, % tūrio	Paviršiaus plotas $F$ , cm <sup>2</sup>	Absorbcijos greitis $\frac{dX}{d\tau}$ , $\frac{cm^3}{cm^3min}$		Absorbcijos greitis per paviršių $\frac{dX}{d\tau F}$ , $\frac{cm^3}{cm^5min}$	
		40 °C	50 °C	40 °C	50 °C
40	6,15	0,130	0,057	0,0241	0,0130
	6,53	0,359	0,472	0,0547	0,0696
60	6,15	0,149	0,080	0,0211	0,0093
	6,53	0,357	0,455	0,0550	0,0723

Iš 4.4 lentelės matome kad maišant tirpalą absorbcijos greitis kelis kartus. Įvertinus paviršiaus ploto pokytį maišymo metu gaunami koreguoti absorbcijos greičiai. Palyginus absorbcijos greičių santykį prieš ir po ploto įvertinimo matomas rezultatų suartėjimas. Tačiau skirtumas išlieka didelis pvz. 40°C temperatūroje santykis tarp absorbcijos greičio prieš koregavimą lygus 2,76, po ploto įvertinimo 2,27. Maišant absorbcijos greitis kelis kartus didesnis, net įvertinus absorbento paviršiaus ploto įtaką.

#### 4.5. Absorbento dervėjimo įvertinimas

Susidarę dervėjimo produktai tirpalą nudažo gelsva spalva. Tirpaluose kuriuose šalutinių produktų kiekis mažas, matoma šviesiai gelta spalva. Tirpalai kuriuose dervėjimo produktų daugiausiai, matomas oranžinis atspalvis.



4.19 pav. Absorbento spalva po dervėjimo eksperimento.

Paleidus bandinę per visą bangų spektrą surastas maksimumas, kai bangos ilgis  $\lambda=350\text{nm}$ . Prie šio bangos ilgio išmatuota visų bandinių optiniai tankiai gauti duomenys pateikti 4.5 lentelėje.

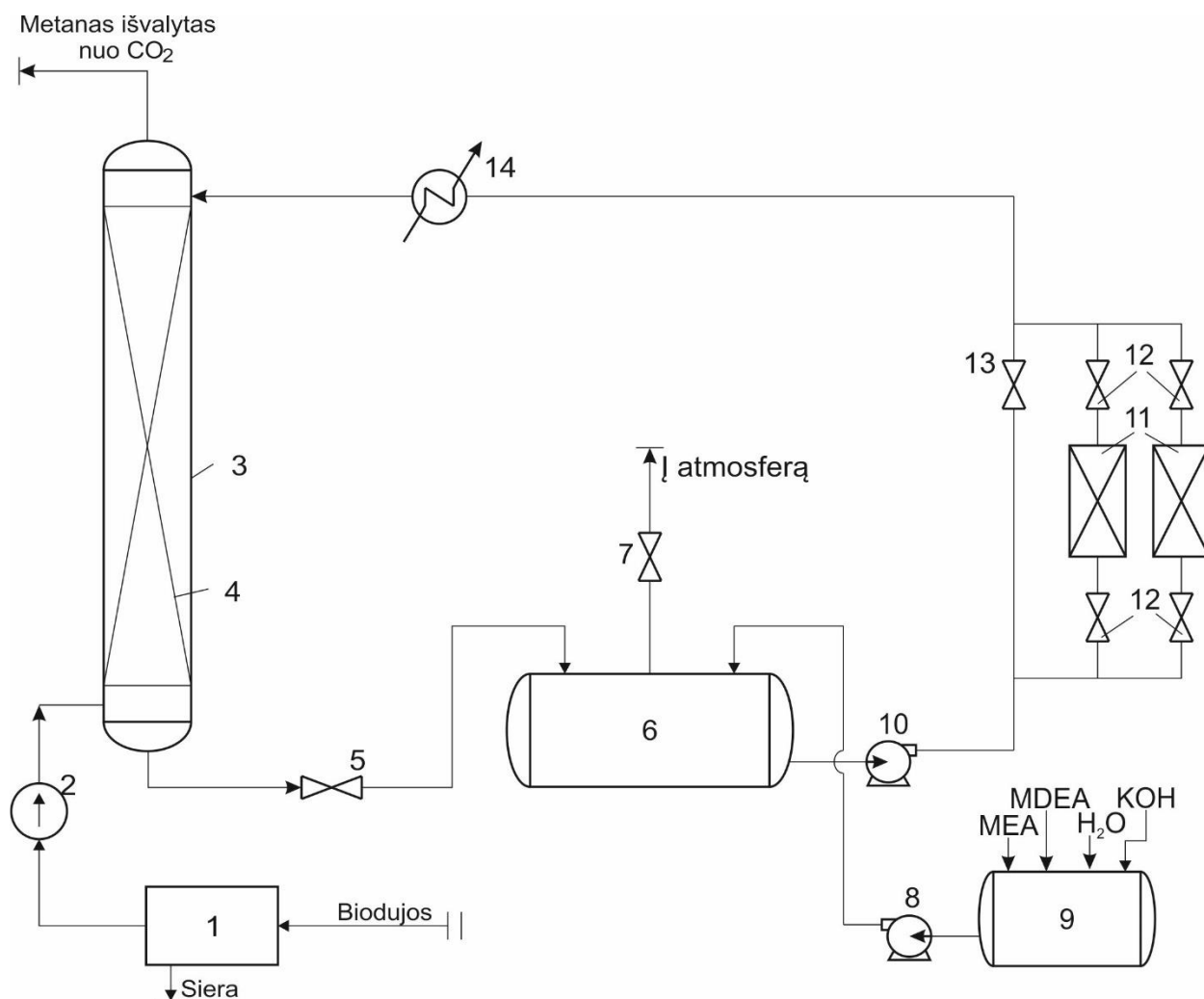
4.5 lentelė. Spektrometrijos duomenys

Aktyvių medžiagų kiekis tirpale (% tūrio)	Optinis tankis A, sant. vnt.		
	Prieš bandymą	Po bandymo	Pokytis $\Delta A$
A: MDEA – 42, MEA – 2, KOH – 5	-0,014	0,729	0,744
B: MDEA – 38, MEA – 2, KOH – 10	-0,032	0,436	0,468
C: MDEA – 40	-0,031	0,129	0,160
D: MEA – 20	-0,040	0,828	0,868

Didžiausias optinio tankio pokytis matomas su grynu MEA tirpalu (D bandinys). Taip pat nemažai pakito A bandinio optinis tankis. Į tirpalą B įdėtas papildomas kalio šarmo kiekis prilėtino dervėjimo procesas, todėl tirpalo optinis tankis, beveik 40% mažesnis, nei tirpalo A. Tirpalo, kuriame aktyvus komponentas yra MDEA (bandinys C) optinis tankis mažiausia. Šio tirpalo optinio tankio pokytis 4,5 karto mažesnis, nei tiriamo tirpalo A. Iš tyrimo rezultatų matyti, kad pasirinktos sudėties tirpale A susidaro nemažas kiekis dervėjimo produktų. Tikėtina, kad dervų susidarymą stipriai lemia MEA priedas paspartinantis absorbento kinetiką. Tirtas tirpalas A pasižymi geriausiomis savybėmis iš visų sumaišytų tirpalų, tačiau dervėjimo bandymas parodo, kad šis absorbentas nėra tinkamas dirbti su terpėmis, kuriuose yra deguonies.

## 5. INŽINERINĖ DALIS

Remiantis tyrimo rezultatais galima teigti, kad aktyvuotas MDEA/H<sub>2</sub>O absorbentas yra pranašesnis už neaktyvuotą MDEA tirpalą. Atliekant biodujų valymo nuo CO<sub>2</sub> parenkami optimalūs absorbcijos rodikliai. Optimali absorbento sudėtis( % tūrio): MDEA – 43, KOH – 5, MEA – 2, H<sub>2</sub>O – 50. Siekiant sumažinti reikalingą absorbento kiekį absorbciją reikia atlikti padidintame slėgyje. Rekomenduojama absorbento temperatūra – 40°C. Kadangi absorbentas yra linkęs dervėti iš dujų srauto turi būti pašalintas deguonis. Taip pat prieš absorbciją atliekamas sieros sulfido atskyrimas. Principinė technologinė schema pateikta 5.1 pav.



**5.1 pav.** Biodujų išvalymo nuo CO<sub>2</sub> aktyvuotu MDEA absorbentu principinė technologinė schema: 1 – H<sub>2</sub>S šalinimo įrengimas; 2 – kompresorius; 3 – Įkrautinis absorberis; 4 – absorberio įkrova; 5 – droselis; 6 –desorberis; 7 – sklendė; 8 – švaraus tirpalo siurblys; 9 – absorbento paruošimo talpa; 10 – regeneruoto absorbento siurblys; 11 – angliniai filtrai; 12 – filtravimo sistemos sklendės; 13 – pagrindinės sistemos sklendė; 14 – absorbento aušintuvas.

Biodujos pirmiausiai apdorojamos H<sub>2</sub>S šalinimo įrenginyje (1), kuriame vandenilio sulfidas atskiriamas iš dujų srauto. Nuo sieros išvalytos dujos suslegiamos kompresoriuje (2) patenka į

absorbcijos koloną (3). Biodujos į koloną patenka pro kolonos apačioje įtaisytą atvamzdį. Biodujos kildamos į viršų kontaktuoja su absorbentu tenkančiu absorberio įkrovos (4) sienelėmis. Įkrova (4) padidina fazių kontakto paviršiaus plotą. Biodujoms kontaktuojant su tirpalu CO<sub>2</sub> pereina į skystą fazę. Iš absorberio išėjusiame dujų sraute lieka grynas metanas išvalytas nuo anglies dioksido. Prisotintas absorbentas surenkamas kolonos apatinėje dalyje vamzdžiais patenka į sistemą. Pirmiausiai prisotintas absorbentas teka per droselį (5). Po droselio srautas patenka į desorberį (6), kuriame nukrenta slėgis. Nukritus slėgiui tirpalas tampa persotintas, iš absorbento pradeda skintis CO<sub>2</sub> dujos. Desorberyje (6) absorbento fazės atsiskiria – viršutinėje dalyje susikaupia anglies dioksidas, apatinėje regeneruotas tirpalas. Viršutinėje dalyje susikaupusios CO<sub>2</sub> per sklendę (7) išmetamos į atmosferą. Patiriami tirpalo nuostoliai periodiškai siurbliu (8) papildomi iš tirpalo paruošimo talpos (9). Regeneruotas tirpalas siurbliu (10) gražinamas į sistemą. Absorbentas pagal poreikį nukreipiamas į anglinius filtrus (11), kuriuose išvalomi susikaupusios priemaišos ir dervos. Į filtrus patenkantis absorbento debitas reguliuojamas sklendėmis (12) ir (13). Priklausomai nuo apkrovos angliniai filtrai (11) gali dirbti lygiagrečiai arba pamainomis. Regeneruotas absorbentas aušintuvu (14) ataušinamas iki darbinės temperatūros ir tiekiamas į kolonos viršutinę dalį. Absorbento vėl reaguoja su CO<sub>2</sub>, ciklas kartojasi.

Nuo CO<sub>2</sub> išvalytose dujose lieka grynas metanas. Švarus metano srautas gali būti tiekiamas tiesiai į dujų magistralės. Priklausomai nuo gamybos vietovės išvalytos dujos gali būti tiekiamos kitoms pramonės šakoms elektros gamybai arba medžiagų pašildymui. Atsiradus didesnei paklausai ir įvertinus gamybos kainas atskirtos CO<sub>2</sub> dujos gali būti išgrynintos ir parduotos kaip produktas.

Turint bioreaktorių, kuris gali išgauti dujų srautą lygų 550 m<sup>3</sup>/h, slėgis absorberio lygus 1MPa, absorbentas – aktyvuotas MDEA tirpalas. Absorbicija vykdoma 40°C temperatūroje, prisotinamo koeficientas 0,4. Apskaičiuota absorbento geba  $\sum X_{0,4}=86,21 \text{ m}^3/\text{m}^3$ . Apskaičiuotas reikalingas absorbento kiekis 2,88 m<sup>3</sup>/h.

**5.1 lentelė.** Srautų sudėtis ir kiekis

Pradinis dujų srautas				Pradinis tirpalo srautas		
Dujos	Procentinė sudėtis, %	Debitas, m <sup>3</sup> /h	Debitas kg/h	Medžiaga	Procentinė sudėtis, %	Debitas, kg/h
CO <sub>2</sub>	46	253	452	MDEA	43	1436
CH <sub>4</sub>	50	275	220	MEA	2	65
N <sub>2</sub>	4	22	28	KOH	5	168
				H <sub>2</sub> O	50	1605
Suma:	100	550	700		100	3274

## 6. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

Šalinant anglies dioksidą susiduriama su kenksmingomis medžiagomis. Šiame skyriuje aptariami pagrindiniai profesinės rizikos veiksniai ir parenkamos tinkamos apsaugos priemonės.

Dirbant su absorbcijos sistemomis susiduriama su įvairiomis sąlygomis į kurias reikia atsižvelgti planuojant saugų darbą.



Į absorbcijos koloną patenkantys dujų ir skysčio srautai yra suslegiami. Darbinis slėgis gali siekti keliasdešimt atmosferų. Įvykus avarijai slėgio nutekėjimas gali nublokšti ir sužaloti darbuotoją. Siekiant išvengti avarijos įrenginiai turi būti reguliariai tikrinami, atliekamos vamzdžių planinės apžiūros, darbuotojai privalo mūvėti apsauginius šalmus, pirštines, apsaugines ausines ir specializuotą uniformą.

Dirbant su chemiškai aktyviomis medžiagomis būtina atitinkamai apsisaugoti. Absorbcijos procese naudojamos medžiagos pasižymi bazinėmis savybėmis. Šios medžiagos patekusios ant odos dirgina ir gali pradėti ėsdinti odą. Būtina naudoti veido apsaugą, pirštines, bei rūbus atsparius cheminėms medžiagoms.




Priklausomai nuo gamybos tipo absorbcijos kolonos aukštis kinta nuo kelių iki keliasdešimt metrų. Kolonos reguliariai prižiūrimos darbuotojų siekiant užtikrint nenutraukiamą jų veikimą. Apžiūros aikštelės turi būti aptvertos, o kopėčios iki jų su apsauga. Apžiūros aikštelių paviršius turi būti neslidus, nekaupiantis drėgmės šlapiu oru. Darbuotojai privalo mūvėti darbinius batus, šalną ir akių bei ausų apsaugą.


Medžiagų naudojamų gamyboje charakteristikos ir sauga pateikta 6.1 lentelėje. [42, 43, 44, 45].

6.1 lentelė. Naudotų pavojingų medžiagų saugos duomenys.

Medžiaga	Rizikos frazė (-s)	Saugos frazė (-s)	Pavojaus ženklas (-ai)	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
Metil-dietanolaminas (MDEA)	Tiesioginis kontaktas sukelia stiprų akių, bei silpną odos dirginimą. Įkvėpus gali sukelti svaigimą.	Po darbo su medžiaga kruopščiai nusiplauti rankas. Dėvėti akių arba veido apsaugą. Dėvėti apsaugines pirštines. Dėvėti apsauginius rūbus atsparius cheminiam poveikiui.		Patekus į akis: Atsargiai pora minučių skalauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius jei jie nešiojami. Tęsti skalavimą. Jei akių perštėjimas nepraeina kreiptis į daktarą. Įkvėpus išvesti asmenį į gryną orą. Prarijus kreiptis į daktarus.	Tinkamos gesinimo priemonės Vanduo, anglies dioksidas, putos, gesinimo milteliai. Degdamas išskiria anglies ir azoto oksidus. Pašalinti personalą iš gaisro vietos. Gesinant vandeniu ugnis gali pasklisti. Saugoti nuo iškvėpus ir liepsnos. Saugoti atskirai nuo rūgščių. Talpyklos turi būti sandarios ir saugomos sausoje vietoje.
Etanolaminas (MEA)	Tiesioginis kontaktas sukelia stiprų akių, bei silpną odos dirginimą. Ilgo kontakto su oda	Po darbo su medžiaga kruopščiai nusiplauti rankas. Dėvėti akių arba veido apsaugą. Dėvėti apsaugines pirštines.		Patekus į akis atsargiai bent 15 minučių skalauti vandeniu. Kuo greičiau kreiptis į medikus. Įkvėpus išvesti asmenį į gryną orą.	Tinkamos gesinimo priemonės Vanduo, anglies dioksidas, putos, milteliai. Degus skystis aukštoje temperatūroje sudarantis sprogu mišinį. Gaisrą gesinti iš saugaus



	<p>metu gali būti absorbuotas pavojingas kiekis medžiagos</p> <p>Įkvėpus gali sukelti svaigimą ir dirginimą.</p>	<p>Dėvėti apsauginius rūbus atsparius cheminiam poveikiui.</p>		<p>Prarijus asmeniui duoti išgerti vandens ar pieno ir kreiptis į daktarus.</p>	<p>atstumo. Saugoti nuo iškvėvos ir liepsnos.</p> <p>Saugoti atskirai nuo rūgščių.</p> <p>Talpyklos turi būti sandarios</p>
<p>Kalio šarmas</p>	<p>Kontaktas su oda sukelia dirginimą ir ėsdinimą.</p> <p>Kontaktas su akimis pažeidžia rageną, gali apakinti.</p> <p>Pavojingas prarijus ar įkvėpus.</p>	<p>Po darbo su medžiaga kruopščiai nusiplauti rankas.</p> <p>Dėvėti akių arba veido apsaugą.</p> <p>Dėvėti apsaugines pirštines.</p> <p>Dėvėti apsauginius rūbus atsparius cheminiam poveikiui.</p>	 	<p>Patekus į akis atsargiai bent 15 minučių skalauti vandeniu. Kuo greičiau kreiptis į medikus.</p> <p>Po kontakto su oda skalauti 15 min pašalinant užterštus rūbus. Jei pažeidimai rimti naudoti dezinfekuojantį muilą. Kreiptis į medikus.</p> <p>Prarijus kreiptis į medikus</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės</p> <p>Putos, anglies dioksidas, milteliai.</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės :</p> <p>Vanduo</p> <p>Išskiria toksiškus garus degdamas.</p> <p>Gali reaguoti su metalais susidarant vandenilio dujoms.</p> <p>Vengti kontakto su vandeniu, jei įmanoma izoliuoti nuo aplinkos.</p> <p>Saugoti nuo šilumos šaltinių ir liepsnos. Saugoti atskirai nuo oksiduojančių medžiagų, rūgščių, metalų, organinių medžiagų, vandens. Saugoti hermetiškai</p>

					sandariuose ir korozijai atspariuose talpose.
Metanas	Degios dujos Dujos su oru sudarančios sprogu mišinį.	. Dėvėti akių arba veido apsaugą. Dėvėti apsaugines pirštines. Dėvėti apsauginius ugniai atsparius rūbus. Jei dirbama pavojingoje atmosferoje dėvėti pilno veido respiratorius		Įkvėptos dujos gali sukelti dusulį. Išvesti asmenį iš užterštos aplinkos, leisti savaime kvėpuoti, kreiptis į medikus	Tinkamos gesinimo priemonės Vanduo, milteliai, putos. Netinkamos gesinimo priemonės: Anglies dioksidas Sustabdyti dujų nutekėjimą jei įmanoma. Negesinti nutekėjimo vietoje, gali sukelti sprogimą. Gesinti gaisrą iš saugios pozicijos. Izoliuoti liepsnos šaltinį ir leisti jam sudegti. Visa įranga dirbanti saugojimo patalpose turi būti suderinti su sprogia atmosfera. Atskirta nuo oksiduojančių medžiagų. Saugojimo talpos reguliariai patikrinamos. Saugoti atokiau nuo šilumos šaltinių ir liepsnos.

## IŠVADOS

1. Didinant CO<sub>2</sub> koncentraciją dujose, absorbento talpa didėja. Maksimalus absorbuojamų dujų kiekis pasiekiamas, kai absorbento temperatūra yra 40°C. Palyginus priedų įtaką nustatyta, kad didinant kalio hidroksido kiekį tirpale absorbento talpa mažėja. Absorbento maišymas nelemia absorbento talpos, tačiau paspartina absorbcijos greitį.
2. Optimali absorbento sudėtis yra MDEA – 43%, MEA – 2%, KOH – 5%, H<sub>2</sub>O – 50%. Šios sudėties tirpalas pasižymi didžiausiu absorbcijos greičiu ir talpa proceso pradžioje. Tiekiamų dujų slėgį palaikyti kiek įmanoma didesnį, taip užtikrinant aukštą CO<sub>2</sub> dalinį slėgį virš skystos fazės. Optimalus temperatūrų intervalas yra 40 – 50°C. Siekiant palaikyti didelį absorbcijos greitį, rekomenduojama sudaryti didelį sąlyčio paviršiaus plotą tarp fazių, kad tirpalas reaguotu su kuo didesniu tūriu absorbento.
3. Iš gautų duomenų išvestos skaitmeninės pusiausvyros ir kinetikos lygtys leidžiančios apskaičiuoti rodiklį pasirinktame slėgyje. Kai aplinkos temperatūra 40°C pusiausvyros absorbuotas dujų kiekis apskaičiuojamas šia lygtimi lygtis –  $\sum X_p = 2,199 \cdot 10^{-7} p_{CO_2}^{2,841}$ , o reakcijos greitis –  $\frac{dX}{d\tau} = 5,84 \cdot 10^{-6} \cdot p_{CO_2}^{1,918}$ .
4. Inžinerinėje dalyje pasiūlyta CO<sub>2</sub> šalinimo iš biodujų srautų technologinė schema. Tiekiamas biodujų srautas turi būti išvalytas nuo vandenilio sulfido ir deguonies. Kiekis reikalingas išvalyti 550 m<sup>3</sup>/h (700kg/h) biodujų srautą, kuriame yra 250 m<sup>3</sup>/h CO<sub>2</sub>, reikalingas absorbento srautas – 3300kg/h.

## LITERATŪROS ŠALTINIAI

1. MEINSHAUSEN, Malte, et al. Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 C. *Nature*, 2009, 458.7242: 1158.
2. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=280, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/280> (accessed May 12, 2018).
3. HELICON, Publishing. Hutchinson Encyclopedia of Science, Helicon Publishing, 2008. ProQuest Ebook Central, [žiūrėta 2018 04 24]. Prieiga per internetą: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/ktu-ebooks/detail.action?docID=362202>.
4. PIERANTOZZI, Ronald. Carbon Dioxide. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. (Wiley, 2001)
5. HURLEY, Morgan J., et al. (ed.). *SFPE handbook of fire protection engineering*. Springer, p1531-1535 2015.
6. IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Intergovernmental Panel on Climate Change. Working Group III. Carbon Dioxide Capture and Storage: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge University Press, 2005
7. GARBIS, S. J., & Taylor, J. L. (1986, September 1). The Utility of CO<sub>2</sub> as an Energizing Component for Fracturing Fluids. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/13794-PA
8. Accelerating uptake ccs industrial use captured carbon dioxide – executive summary. [žiūrėta 2018 04 09]. Prieiga per internetą: [https://hub.globalccsinstitute.com/publications/accelerating-uptake-ccs-industrial-use-captured-carbon-dioxide/2-co2-market#fn\\_p02\\_001](https://hub.globalccsinstitute.com/publications/accelerating-uptake-ccs-industrial-use-captured-carbon-dioxide/2-co2-market#fn_p02_001)
9. WILSON, Steve, et al. Ground Gas Handbook, Whittles Publishing, 2009. ProQuest Ebook Central, <https://ebookcentral.proquest.com/lib/ktu-ebooks/detail.action?docID=3417292>.
10. SPEIGHT James.. Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance, New York 2008 The McGraw-Hill Companies, Inc.
11. AHMAD, Anis Atikah, et al. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 1333-1347.
12. DUDYŃSKI, Marek, et al. Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation. *Fuel processing technology*, 2015, 131: 203-212.
13. PRANDINI, Jean Michel, et al. Enhancement of nutrient removal from swine wastewater digestate coupled to biogas purification by microalgae *Scenedesmus* spp. *Bioresource technology*, 2016, 202: 67-75.
14. BENSON, Sally. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations : Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project, edited by David C. Thomas, Elsevier Science & Technology, 2005. ProQuest Ebook Central, <https://ebookcentral.proquest.com/lib/ktu-ebooks/detail.action?docID=269621>.
15. LOUIS Theodore. Chemical Engineering: The Essential Reference. McGraw-Hill Education: New York, 2014
16. ZHU, Chen, et al. "CO<sub>2</sub> Absorption and Magnesium Carbonate Precipitation in MgCl<sub>2</sub>–NH<sub>3</sub>–NH<sub>4</sub>Cl Solutions: Implications for Carbon Capture and Storage." *Minerals* 7.9 (2017): 172.
17. KOHL, Arthur L.; NIELSEN, Richard. *Gas purification*. Gulf Professional Publishing, 1997.
18. KANNICHE, Mohamed; BOUALLOU, Chakib. CO<sub>2</sub> capture study in advanced integrated gasification combined cycle. *Applied Thermal Engineering*, 2007, 27.16: 2693-2702.

19. YING Wu Sour Gas and Related Technologies, edited by, et al., Wiley, 2012. ProQuest Ebook Central, <https://ebookcentral.proquest.com/lib/ktu-ebooks/detail.action?docID=1029515>.
20. KAMPS, Álvaro Pérez-Salado; XIA, Jianzhong; MAURER, Gerd. Solubility of CO<sub>2</sub> in (H<sub>2</sub>O+ piperazine) and in (H<sub>2</sub>O+ MDEA+ piperazine). *AIChE journal*, 2003, 49.10: 2662-2670.
21. SEMA, Teerawat, et al. Comprehensive mass transfer and reaction kinetics studies of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous solutions of blended MDEA–MEA. *Chemical engineering journal*, 2012, 209: 501-512.
22. HEDAYAT, Mahdi; SOLTANIEH, Mohammad; MOUSAVI, Seyyed Abbas. Simultaneous separation of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from natural gas by hollow fiber membrane contactor using mixture of alkanolamines. *Journal of membrane science*, 2011, 377.1-2: 191-197.
23. HARATIPOUR, Pouya, et al. On the estimation of viscosities and densities of CO<sub>2</sub>-loaded MDEA, MDEA+ AMP, MDEA+ DIPA, MDEA+ MEA, and MDEA+ DEA aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 242: 146-159.
24. CHEN Wei-Yin Toshio Suzuki Maximilian Lackner. Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation. Springer International Publishing Switzerland 2017 p1443-1509
25. BISHNOI, Sanjay; ROCHELLE, Gary T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55.22: 5531-5543.
26. EIMER, Dag. Gas Treating : Absorption Theory and Practice, Wiley, 2014. ProQuest Ebook Central, <https://ebookcentral.proquest.com/lib/ktu-ebooks/detail.action?docID=1765093>.
27. DONALDSON, Terrence L.; NGUYEN, Yen N. Carbon dioxide reaction kinetics and transport in a queous amine membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1980, 19.3: 260-266.
28. YU, Cheng-Hsiu, et al. A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. *Aerosol Air Qual. Res*, 2012, 12.5: 745-769.
29. GHOSH, Ujjal K.; KENTISH, Sandra E.; STEVENS, Geoff W. Absorption of carbon dioxide into aqueous potassium carbonate promoted by boric acid. *Energy Procedia*, 2009, 1.1: 1075-1081.
30. CUSSLER, Edward Lansing. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge university press, 2009.
31. GOUEDARD, C., et al. Amine degradation in CO<sub>2</sub> capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, 10: 244-270.
32. KHATRI, Rajesh A., et al. Thermal and chemical stability of regenerable solid amine sorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Fuels*, 2006, 20.4: 1514-1520.
33. LEPAUMIER, Helene; PICQ, Dominique; CARRETTE, Pierre-Louis. New amines for CO<sub>2</sub> capture. II. Oxidative degradation mechanisms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48.20: 9068-9075.
34. LESKAUSKAS Benonas, Alfredas Balandis, Stasys Šinkūnas, Giedrius Vaickelionis, Zenonas Valančius. Chemijos inžinerija, II knyga. Kaunas Technologija 2007
35. LEHR Jay H.; Marve Hyman; Tyler Gass; William J. Seevers: Handbook of Complex Environmental Remediation Problems. DISCHARGES OF HAZARDOUS WASTE INTO THE ATMOSPHERE, Chapter (McGraw-Hill Professional, 2002), AccessEngineering
36. ALHSEINAT, Emad, et al. Foaming study combined with physical characterization of aqueous MDEA gas sweetening solutions. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, 17: 49-57.

37. VEAWAB, Amornvadee; TONTIWACHWUTHIKUL, Paitoon; CHAKMA, Amit. Corrosion behavior of carbon steel in the CO<sub>2</sub> absorption process using aqueous amine solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 1999, 38.10: 3917-3924.
38. VEAWAB, Amornvadee; TONTIWACHWUTHIKUL, Paitoon; CHAKMA, Amit. Corrosion behavior of carbon steel in the CO<sub>2</sub> absorption process using aqueous amine solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 1999, 38.10: 3917-3924.
39. Termostato charakteristikos [žiūrėta 2018 05 18]. Prieiga per internetą: [http://www.reotrade.cz/data/tamson/catalogue\\_2012-2013.pdf](http://www.reotrade.cz/data/tamson/catalogue_2012-2013.pdf)
40. Liepsnos fotometro charakteristikos. [žiūrėta 2018 05 18]. Prieiga per internetą: [http://www.jenway.com/adminimages/PFP7\\_Manual\(2\).pdf](http://www.jenway.com/adminimages/PFP7_Manual(2).pdf)
41. Spektrofotometras [žiūrėta 2018 05 18]. Prieiga per internetą: <http://www.oasisscientific.com/t80-uvvis-spectrophotometer.html>
42. MDEA saugos duomenų lapas [žiūrėta 2018 05 22]. Prieiga per internetą: <https://www.dow.com/webapps/msds/ShowPDF.aspx?id=090003e8806f288e>
43. MEA saugos duomenų lapas [žiūrėta 2018 05 22]. Prieiga per internetą: [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_0044/0901b80380044789.pdf?filepath=amines/pdfs/noreg/111-01388.pdf](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0044/0901b80380044789.pdf?filepath=amines/pdfs/noreg/111-01388.pdf)
44. Kalio hidroksido saugos duomenų lapas [žiūrėta 2018 05 22]. Prieiga per internetą: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927230>
45. Metano saugos duomenų lapas [žiūrėta 2018 05 22]. Prieiga per internetą: [https://www.boconline.co.uk/internet.lg.lg.gbr/en/images/tg\\_8321\\_methane410\\_61346.pdf?v=3.0](https://www.boconline.co.uk/internet.lg.lg.gbr/en/images/tg_8321_methane410_61346.pdf?v=3.0)