

PÕLEVKIVIÕLI TOOTMISEL TEKKIVA SÜSINIHKDIOKSIIDI HEITKOGUSE MÄÄRAMISE METOODIKA UURING

KESKKONNAMINISTEERIUM

Töö nr ENV1717

Tallinn 2017

Keskkonnaministeerium

Narva mnt 7a
15172 Tallinn
keskkonnaministeerium@envir.ee

Nomine Consult OÜ

Akadeemia tee 21/3
12618 Tallinn
info.ee@nomineconsult.com



Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Põlevkiviõli tootmisprotsess	4
1.1. TSK-meetod (TSKm)	5
1.1.1. Enefit-140 ja Enefit-280	6
1.1.2. Petroter	6
1.1.3. TSK-500	7
1.2. GSK-meetod (GSKm)	7
1.2.1. Kiviter 1	8
1.2.2. Kiviter 2	8
2. Põlevkiviõli tootmise sisendid ja väljundid	9
2.1. Sisendid	9
2.1.1. Põlevkivi	9
2.1.2. Maagaas	10
2.1.3. Põlevkiviõli	10
2.2. Väljundid	10
2.2.1. Tehnoloogilised gaasid	11
2.2.2. Põlevkiviõli	13
2.2.3. Poolkoks	14
2.2.4. Tuhk	14
2.2.5. Suitsugaas	15
2.2.6. Metaan suitsugaasides	15
3. CO ₂ heite arvutamiseks vajalikud algandmed ja määramismeetodid	16
3.1. CO ₂ heite määramise meetodid	16
3.1.1. CO ₂ heite arvutamine standardmeetodi abil	16
3.1.2. CO ₂ heite määramine massibilansi meetodi abil	22
3.1.3. CO ₂ heite määramine pidevmõõtmiste teel	25
4. Proovivõtu sagedus	26
4.1. „1/3“ reegel	26
4.1.1. Reegli rakendamine proovivõtu sageduse määramisel	27
4.2. Proovivõtu sageduse muutmine põhjendamatult suurte kulutuste tõttu	29
5. Meetodika rakendamine	30
5.1. Süsinikdioksiidi heite määramine kütuse põletamisel	30
5.1.1. Gaasiliste kütuste põletamisel tekkiva CO ₂ heite arvutusnäide	30
5.2. Süsinikdioksiidi heite määramine massibilansi meetodil	33
6. Kokkuvõte ja järeldused	37
7. Kasutatud kirjandus	39

Sissejuhatus

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise metoodika uuring on teostatud Keskkonnaministeeriumi tellimusel. Läbiviidava uuringu eesmärk on välja töötada põlevkiviõli tootmisega seotud süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodid, mida saab kasutada nii Eesti riikliku kasvuhoonegaaside inventuuri koostamiseks kui ka Euroopa Liidu kasvuhoonegaaside lubatud heitkoguse ühikutega kauplemise süsteemi kuuluvate käitiste aruandluse koostamiseks. Uuringu tulemuste alusel täiendab Keskkonnaministeerium keskkonnaministri 27. detsembri 2016. a määrust nr 86 „Välisõhku väljutatava süsinikdioksiidi heite arvutusliku määramise meetodid“.

Põlevkiviõlitööstuses tekkivat süsinikdioksiidi (CO₂) heidet on seni vähe uuritud. Põlevkiviõli tootmisel tekkiva CO₂ heite määramismeetodeid on varem kirjeldatud töödes „*Estimation of Carbon Emission Factors for the Estonian Shale Oil Industry*“, „*Greenhouse gas emissions from liquid fuels produced from Estonian oil shale*“ ning „Kasvuhoonegaaside riigispetsiifiliste eriheitetegurite väljatöötamine energeetika sektoris“. [1] [2] [3] [4]

Seni tehtud teadaolevad uuringud ei kajasta piisavalt põlevkiviõli tootmisel tekkiva CO₂ heite määramisega seonduvat olukorda. Käesoleval ajal kasutatakse põlevkiviõli tootmisega seotud tehnoloogiliste gaaside heite määramiseks keskkonnaministri määramises nr 86 esitatud maagaasi eriheitetegurite arvutamiseks määratud meetodit. See lihtsustustega meetod ei ole rakendatav tehnoloogiliste gaaside puhul, kuna alahindab Konsultandi arvutuste järgi CO₂ heidet kuni 15%.

Uuringu koostamisel on Konsultant aluseks võtnud kehtiva Eesti ja Euroopa Liidu seadusandluse ja vastavad juhendmaterjalid, rahvusvahelised kvaliteedistandardid ning asjakohase kirjanduse. Töö käigus tehti koostööd Eesti põlevkiviõli tootmise ettevõtetega ning külastuste käigus saadud teavet on kasutatud antud töö valmimisel.

Aruanne käsitleb põlevkiviõli tootmist, arvutusteks vajalikke algandmeid ning CO₂ heite määramismeetodeid. Esimeses kahes peatükis antakse ülevaade Eestis kasutuses olevatest põlevkiviõli tootmistehnoloogiatest ning heite arvutamise seisukohast olulistest sisend- ja väljundvoogudest. Ülevaatele järgnevas metoodika kirjelduses näidatakse, milliseid heite arvutamise meetodeid praktikas kasutatakse ning milliseid andmeid on arvutuste läbi viimiseks vaja leida. Samuti tuuakse välja algandmete esinduslikkuse tagamiseks vajalikud proovivõtusagedused ning esitatakse metoodika Euroopa Komisjoni määruse nr 601/2012 lisas VII esitatud nõuetest erineva proovivõtusageduse määramiseks. Töös esitatakse ka arvutustabelid põlevkiviõli tootmisega seotud sisend- ja väljundvoogude süsinikusisalduse määramiseks, mida on võimalik kasutada abivahendina protsessiga ja põlemisega kaasneva süsinikdioksiidi heite arvutamiseks.

1. Põlevkiviõli tootmisprotsess

Põlevkivi on kerogeeni sisaldav settekivim, mida on võimalik otsepõletada või kuumutada gaasiliste ja vedelkütuste saamiseks. Eesti kukersiitpõlevkivist toodetakse kütuseid kolmes õlitööstuse ettevõttes, mis kasutavad selleks erinevat tüüpi utteseadmeid. Eesti on üks maailma suurimaid põlevkiviõli tootjaid. Põlevkiviõli tootmist käsitletakse põlevkivi otsepõletamisest jätkusuutlikuma väärindamisviisina, mistõttu on viimastel aastatel huvi põlevkiviõli tootmise vastu oluliselt kasvanud.

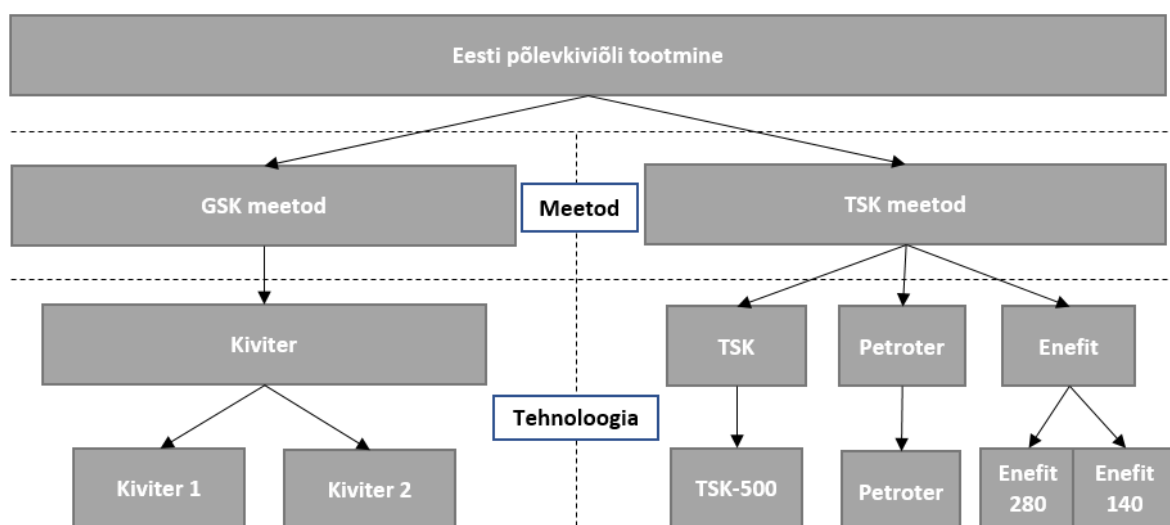
Põlevkiviõli tootmisel on Eestis kasutusel kaks utmismeetodit:

- GSK meetod (GSKm) – gaasilise soojuskandja meetod;
- TSK meetod (TSKm) – tahke soojuskandja meetod.

Põlevkiviõli tootmisel on soojuskandja gaasiline või tahke aine, mis segatakse põlevkiviga, et saada utmiseks vajalikku soojusenergiat. Eri meetoditel põhinevad tehnoloogiad kasutavad erinevate omaduste ja tükisuurusega põlevkivi – GSKm kasutab rikastatud kõrgema kütteväärtusega tükkpõlevkivi, TSKm kasutab peenfraktsiooni. TSK meetodil töötavate tehnoloogiate nõuded kasutatavale põlevkivile on leebemad ning on võimalik kasutada ka madalama kütteväärtusega põlevkivi, tänu millele ei ole TSKm rakendavatel õlitehastel piiranguid Eestis paikneva põlevkivi kvaliteedi suhtes [5]. Eestis tegutseb praegu kolm põlevkiviõli tootvat ettevõtet [5]:

- Enefit Energiatootmine AS;
- VKG Oil AS;
- KKT Oil OÜ.

TSKm on kasutusel KKT Oilis, VKG Oilis ja Enefit Energiatootmises. Selle meetodi alusel on rakendatud TSK-500, Petroter, Enefit-140 ja Enefit-280 tehnoloogiad. GSKm alusel põlevkiviõli tootmine on kasutusel VKG Oil AS-is ja KKT Oil OÜ-s, kus töötavad erineva konstruktsiooniga ja põlevkivi läbilaskevõimega Kiviter 1 ja Kiviter 2 tehnoloogiad. Eesti õlitootmismeetodite ja -tehnoloogiate jaotus on esitatud joonisel 1.1. [5]

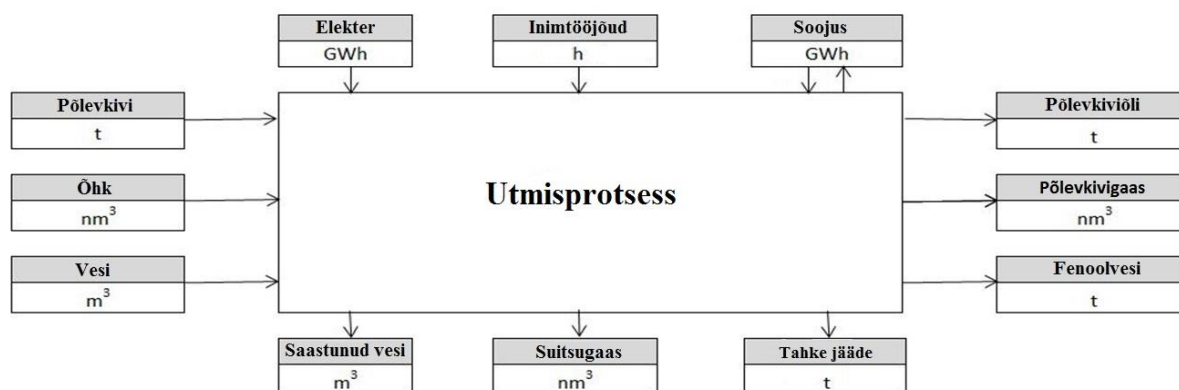


Joonis 1.1. Eestis põlevkiviõli tootmiseks kasutatavad meetodid ja tehnoloogiad.

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

Käesolevas peatükis antakse ülevaade Eesti põlevkiviõlitööstuse tootmistehnoloogiatest ning protsesside põhilistest sisenditest ja väljunditest - tuuakse välja lähteainete kasutus ning andmed tootmisest, sh välisõhku, väljutatavate saasteainete kohta.

Põlevkiviõli tootmise protsessi sisenevad ja sealt väljuvad vood on esitatud Joonisel 1.2.



Joonis 1.2. Põlevkiviõli tootmise sisendite ja väljundite vooskeem [5]

Põlevkiviõli tootmisel tekkivad saasteained (sh CO₂) väljutatakse paljudest erinevatest heiteallikatest, millest selle dokumendi käsitusallas on olulised järgmised [5]:

- Kütuseadmed utteseadmete käivitamise ja seiskamise ajal;
- TSK meetodil töötavate seadmete suitsukorstnad. Suitsugaasid tekivad järelpõletuskoldes, kus toimub termooksüdatsioon hapnikuvaeses keskkonnas (liigõhutegur ≤ 1);
- Põlevkiviõli destilleerimiseseadmete korstnad. Need on eraldiseisvad õhuheite allikad ainult Kiviter 1 tehnoloogia puhul.

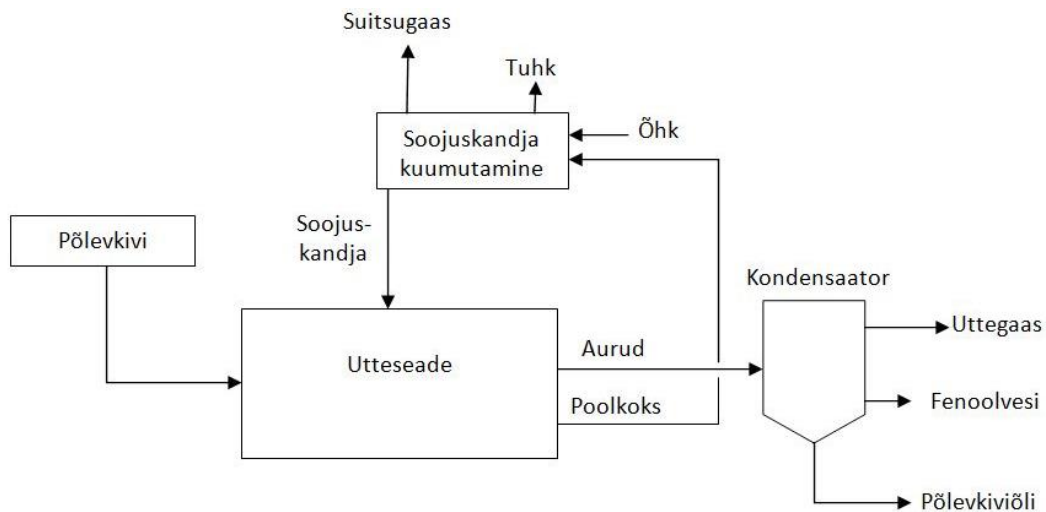
Lisaks eelnimetatutele on põlevkiviõlitööstuses teisigi heiteallikaid, mis ei ole põlevkiviõli tootmisega vahetult seotud (nt koksi tootmine) ega kuulu käesoleva töö käsitusallas, kuna tegemist on põletusprotsessidega, mille heitkoguste arvutamine toimub standardmeetodi abil.

Järgnevalt on toodud ülevaade Eestis kasutatavatest põlevkiviõli tootmistehnoloogiatest. Õlitootmismeetodite ja -tehnoloogiate detailsed kirjeldused on esitatud „Eesti põlevkiviõli tootmise parima võimaliku tehnika” aruandes. [5]

1.1. TSK-meetod (TSKm)

TSK-meetodi põhimõtteline skeem on esitatud alloleval joonisel 1.3. Protsessi keskseks osaks on uttesead, milles soojuskandjana kasutatakse tsirkuleerivat põlevkivituhka. Eesti õlitööstuses töötavad sellel põhimõttel Petroter, Enefit-140, Enefit-280 ja TSK-500 tehnoloogiaid rakendavad seadmed. Poolkoksi põletamine järelpõletuskoldes on antud töö kontekstis tootmisprotsessi olulisim osa.

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring



Joonis 1.3. TSK meetodi põhimõtteline skeem [5]

1.1.1. Enefit-140 ja Enefit-280

Enefit Energiatootmine AS-i opereeritavates õlitechastes rakendatakse kahte Enefit-140 tehnoloogia õlitootmisseedet ning ühte uue põlvkonna utmisseedet Enefit-280 [5]. Utmisel tekkiv uttegaas põletatakse ära väljaspool kaitist. Enefit-140 põhilised komponendid on järgmised:

- trummelreaktor, kus toimub tooraine pürolüüs;
- aerofontäänkolle, kus põletatakse ära poolkoks, et kasutada tekkiva tuha soojust reaktoris;
- kondensatsiooniosakond, kus toimub aurugaasisegu kondenseerimine ja edasine töötlemine.

Poolkoksi põlemisel tekkivad suitsugaasid eraldatakse tuha- ja põlevkivitsüklonites, misjärel need juhitakse põlevkivikuivatisse niiske põlevkivi kuivatamiseks, läbivad puhastusseadme ja väljutatakse välisõhku. Lisaks väljutatakse saasteaineid Enefit-140 küünalseadmest. [5]

Enefit-280 tehnoloogia põhineb vanemate seadmetega sarnastel protsessidel, ent kasutatakse erinevaid komponente – aerofontäänkolde asemel on kasutusele võetud tsirkuleeriv keevkihtkatel. Tänu sellele on poolkoksi põletusprotsess Enefit-280 tehnoloogia puhul vanematest seadmetest efektiivsem. Sellest tulenevalt ei arvestata tuhka Enefit-280-st väljutatava CO₂ heite määramisel massibilansi meetodi abil. [5]

1.1.2. Petroter

Petroter tehnoloogial põhinevad kolm õlitehast Petroter I, II ja III kuuluvad VKG Oil AS koosseisu. Petroter tehnoloogia õlitechaste tootmisprotsessid on analoogsed ning need on ette nähtud peenpõlevkivi (0-25 mm fraktsioon, sh tolm) töötlemiseks. Petroter tehnoloogia rakendamisel suunatakse põlevkivi ja soojuskandja (tuhk) reaktoris, kus

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

põlevkivi lagunemisel tekivad aurugaasisegu ja poolkoks. Poolkoks ja tuhk põletatakse aerofontäänkoldes, kus soojuskandja kuumutatakse uuesti soovitud temperatuurini. Mehaanilistest lisanditest puhastatud aurugaasisegu juhitakse kondensatsiooniosakonda, kus see destilleeritakse eri fraktsioonideks. Destillatsioonijäägid on fenoolvesi ja uttegaas. Uttegaas suunatakse põletusse väljaspool kütist. [5]

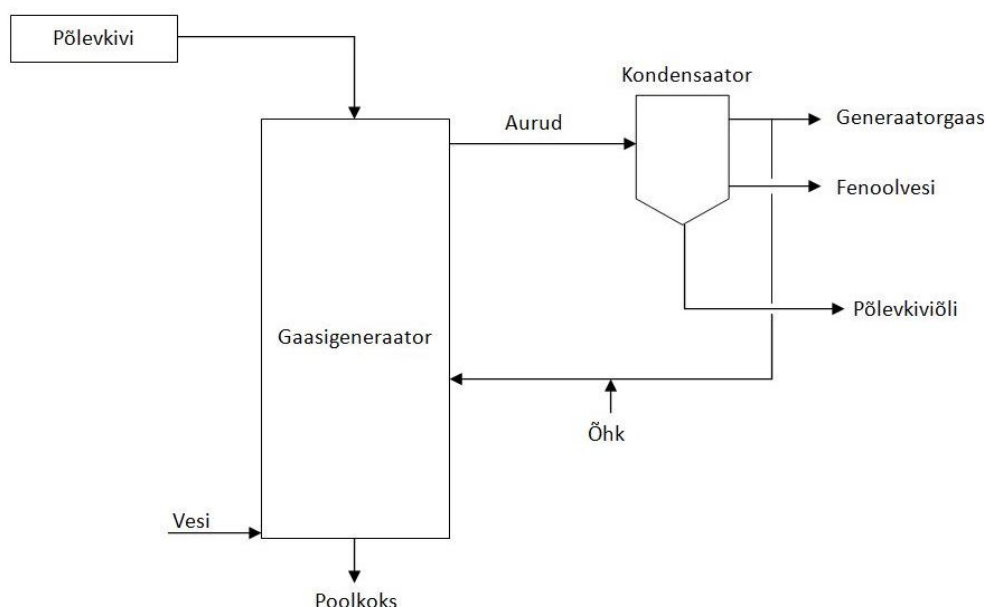
Tuhatsüklonites lahutatakse üksteisest jäme tuhk, mis juhitakse tagasi utteseadmesse, peen tuhk, mis ladestatakse ning suitsugaas, mis läbib katel-utilisaatori ja juhitakse põlevkivikuivatisse niiske põlevkivi kuivatamiseks. Kuivati läbinud suitsugaas väljutatakse korstna kaudu. [5]

1.1.3. TSK-500

KKT Oil OÜ opereerib TSK-500 tehnoloogial töötavat kahe reaktoriga õlitehast, mille summaarne tootlikkus on 1000 tonni põlevkivi ööpäevas. Sarnaselt Enefit ja Petroter tehnoloogiatele eraldatakse TSK-500 õlitehases tuha fraktsioonid ja suitsugaasid tuha- ja põlevkivitsüklonites mehaaniliselt. Lisaks väljutatakse saasteaineid välisõhku küünalseadme korstnast. Protsessis tekkinud uttegaas põletatakse väljaspool kütist. [5]

1.2. GSK-meetod (GSKm)

Allpool oleval joonisel 1.4. on esitatud GSK meetodi põhimõtteline skeem. Tootmisprotsessi keskseks osaks on gaasigeneraator, Eestis töötavad antud skeemi järgi Kiviter 1 ja Kiviter 2 tehnoloogia generaatorjaamad.



Joonis 1.4. GSK meetodi põhimõtteline skeem [5]

1.2.1. Kiviter 1

Kiviter 1 tehnoloogial töötavad gaasigeneraatorjaamad GGJ-3, GGJ-4, GGJ-5 ja 1000 t gaasigeneraator kuuluvad VKG Oil AS koosseisu. Gaasigeneraatorid laetakse ülalt põlevkiviga ning utmise järel väljatakse generaatorite alt poolkoks, mis veetakse prügilasse. Utmisprotsessis põlevkivist saadav aurugaasisegu eraldub kondensatsioonisüsteemi. See jahutatakse maha, puhastatakse mehaanilistest lisanditest ja veest ning juhitakse destillatsiooniseadmele, kus põlevkiviõli eraldatakse fraktsioonideks. Joonisel 1.4. destillatsiooniseade puudub. [5]

Suitsugaasid tekivad destillatsiooniseadme katlas, läbivad filtri ning väljutatakse korstna kaudu. Destillatsiooniseadme heited välisõhku pärinevad selle 21,2 MW katlast, milles kütustena kasutatakse küttegaasi (koostis: generaatorgaas, uttegaas, koksigaas) ja separaatorgaasi. Küünalseadmest toimub generaatorgaasi ja alifaatsete ühendite tehnoloogiline äkkheide generaatori sissekütmisel ja seiskamisel. Põlevkiviõli tootmise kõrvalsaadusena tekkiv generaatorgaas suunatakse põletusse väljaspool käitist. [5]

1.2.2. Kiviter 2

Kiviter 2 tehnoloogial toodetakse põlevkiviõli KKT Oil OÜ-s. Ettevõtte opereerib kaheksa gaasigeneraatoriga generaatorjaama, mille töökoormus on kuupõhiselt varieeruv sõltuvalt tootmis- ja hooldusplaanidest.

Kiviter 2 tehnoloogia põhiline erinevus Kiviter 1 tehnoloogiaga võrreldes on destillatsioonietapi puudumine, mistõttu on ainsaks heiteallikaks gaasigeneraatori küünalseade. Küünalseadmest toimub generaatorgaasi ja alifaatsete ühendite tehnoloogiline äkkheide generaatori sissekütmisel ja seiskamisel. Muus osas on kaks Kiviter tehnoloogiat analoogsed. Generaatorgaas põletatakse ära väljaspool käitist. [5]

2. Põlevkiviõli tootmise sisendid ja väljundid

Antud peatükis esitatakse ülevaade põlevkiviõli tootmise CO₂ heite määramise seisukohast olulistest sisend- ja väljundvoogudest. Lisaks näidatakse, milliste heite arvutamiseks vajalike lähteandmete puhul on võimalik kasutada standardväärtuseid ning milliseid leitakse laboratoorselt. Laboratoorselt määratavate algandmete puhul tuuakse esile need kütuselaborid, mis on vastava määramismeetodi suhtes akrediteeritud. Eesti põlevkiviõlitööstuse ettevõtted kasutavad kütuste analüüsiks järgmiseid laboristandardi ISO 17025 nõuete suhtes akrediteeritud kütuselaboreid [6] [7] [8] [9] [10]:

- VKG Oil AS Keemialaboratoorium (tunnistus nr L106);
- TTÜ Energiatehnoloogia instituudi (edaspidi: TTÜ) kütuse ja õhuemissiooni teadus- ja katselabor (tunnistus nr L028);
- TTÜ Virumaa Kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskuse (edaspidi: PKK) kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboratoorium (tunnistus nr L059);
- KKT Oil OÜ kütuselabor (tunnistus nr L170);
- Enefit Energiatootmine AS (edaspidi: Enefit) keemialabor (tunnistus nr L140).

2.1. Sisendid

2.1.1. Põlevkivi

Põlevkiviõli tootmisel nii GSK kui ka TSK meetodil on CO₂ heitmete seisukohast oluliseks sisendvooks tooraine – põlevkivi. Põlevkivi koostis ja omadused on kõikuvad, mistõttu tehakse õlitööstuses regulaarseid kütuseanalüüse. Põlevkivi koostisest sõltub olulisel määral põlevkiviõli tootmisprotsessiga kaasnev CO₂ heide.

Põlevkivi sisaldab orgaanilist ja karbonaatset süsinikku. Põlevkivi termilisel töötlemisel karbonaatide lagunemisega eraldub täiendav kogus CO₂. Karbonaatide lagunemisaste mõjutab oluliselt põlevkiviõli tootmisel väljutatavat CO₂ heidet.

CO₂ heite määramiseks utteseadmesse antav põlevkivi kaalutakse ning võetakse proovid põlevkivi kütteväärtuse, elementkoostise ja muude parameetrite laboratoorseks määramiseks. Järgnevas tabelis 2.1. on esitatud CO₂ heite määramiseks vajalikud põlevkivi parameetrid ja nende määramisviisid.

Tabel 2.1. CO₂ heite määramiseks vajalikud põlevkivi parameetrid ja nende määramisviisid [6] [7] [8] [9] [10] [4]

Parameeter	Määramisviis ja akrediteeritud kütuselaborid
Kogus	Mõõtmise kaaludega
Kütteväärtus	Laboratoorne analüüs (GOST 147, ISO 1928) • VKG Oil AS labor • PKK labor • Enefit labor • TTÜ labor • KKT Oil OÜ labor

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

Parameeter	Määramisviis ja akrediteeritud kütuselaborid
Niiskus	Laboratoorne analüüs (EVS 668, ISO 589) • VKG Oil AS labor • PKK labor • Enefit labor • TTÜ labor • KKT Oil OÜ labor
Üldsüsiniku sisaldus, orgaanilise süsiniku sisaldus ja karbonaatse süsiniku sisaldus	Laboratoorne analüüs (EVS-EN 13137, ISO 29541) • VKG Oil AS labor • PKK labor • Enefit labor
Karbonaatse CO ₂ sisaldus tarbimisaines ja kuivaines	Laboratoorne analüüs (ISO 925, GOST 7752) • PKK labor • Enefit labor • TTÜ labor
Karbonaatide lagunemisaste	Arvutuslik (ptk 3.1.2.)
Tuhasus	Laboratoorne analüüs (ISO 1171, EVS 669) • VKG Oil AS labor • PKK labor • Enefit labor • TTÜ labor
Süsiniku eriheitekoefitsient	Arvutuslik (ptk 3.1.2.)

2.1.2. Maagaas

Maagaasi kasutatakse kütusena Petroter tehnoloogia seadmete sissekütmiseks ja küünalseadmetes. Maagaasi keemiline koostis, tihedus ja kütteväärtus saadakse Elering AS esitatavast kvaliteedipassist ning nende põhjal võib arvutada eriheitekoefitsiendi või kasutatakse süsiniku heite määramiseks eriheitekoefitsiendi standardväärtust. Maagaasi kogust mõõdetakse gaasiarvestitega. [4]

2.1.3. Põlevkiviõli

Põlevkiviõli kasutatakse sisendina TSK-500 ja Enefit tehnoloogia seadmete sissekütmiseks peale seisakuid. Põlevkiviõli tootmist ning CO₂ heite määramiseks vajalikke põlevkiviõli parameetreid ja nende määramisviise on käsitletud peatükis 2.2.2.

2.2. Väljundid

Utteseadmest väljuvateks ainevoogudeks on põlevkiviõli, põlevkivigaasid (generaatorgaas – GSKm ja uttegaas – TSKm) ja fenoolvesi. Utmisprotsessist keskkonda suunatavad väljundvood – saastunud vesi, suitsugaas, tahked jäätmed (tuhk või poolkoks) ja kasutamata jääv soojusenergia – on esitatud joonisel 1.2. Protsessist väljuvad süsinikuvood on tehnoloogilised gaasid, põlevkiviõli fraktsioonid ning tuhk või poolkoks. [5]

2.2.1. Tehnoloogilised gaasid

Tehnoloogiliste gaasidena käsitletakse põlevkivigaase ning separaator- ja koksigaasi. Põlevkiviõli tootmise erinevates etappides tekkivate gaaside koostised ja omadused varieeruvad tootmistehnoloogiate ja -seadmete lõikes [5]:

- generaatorgaas;
- uttegaas;
- koksigaas;
- separaatorgaas.

Tehnoloogiliste gaaside põhilised koostisosad põlevate üksikgaasidena on vesinik, süsinikdioksiid, metaan, küllastunud ja küllastumata süsivesinikud ning mittepõlevate gaasidena lämmastik, süsinikdioksiid. Need gaasid sisaldavad erineval määral ka väävelvesinikku. Tehnoloogiliste gaaside keemilised koostised on informatiivsetel eesmärkidel esitatud alljärgnevas punktides 2.2.1.1, 2.2.1.2 ja 2.2.1.4.

Tehnoloogiliste gaaside keemilist koostist analüüsitakse põlevkiviõlitööstuse keemialaborites gaasikromatograafia meetodil. Tehnoloogilistes gaasides sisalduvad gaasilised süsivesinikud, süsiniku aatomite arvuga $C_1...C_4$, ja kondenseeruvad süsivesinikud, süsiniku aatomite arvuga C_5 ja rohkem. Nende raskemate ja lenduvate süsivesinike segu nimetatakse ka gaasbensiiniks, et eristada neid põlevkivibensiinist, mis on põlevkiviõli tootmisel tekkiv kerge õlifraktsioon.

Tehnoloogiliste gaaside koostises olevate süsivesinike, süsiniku aatomite arvuga $C_1...C_4$, sisaldused määratakse individuaalselt gaasikromatograafi abil. Süsivesinike C_{5+} sisaldust määratakse süsivesinike grupi summaarse sisaldusena. Põlevkiviõlitööstuse praktikas on süsivesinike C_{5+} summaarset sisaldust määratud eraldi analüüsi teel kui gaasbensiini sisaldust tehnoloogilises gaasis. Põlevkiviõlitööstuse keemialaborid on gaasikromatograafe uuendanud, mis võimaldab keemialaboritel täpsemalt määrata süsivesinike C_{5+} summaarset sisaldust tehnoloogilistes gaasides ja ka süsivesinike gruppi C_{5+} kuuluvate üksikute süsivesinike sisaldust. Seetõttu gaasbensiini sisaldust tehnoloogilistes gaasides alates käesolevast aastast eraldi ei määrata.

Järgnevas tabelis 2.2. on esitatud CO_2 heite määramiseks vajalikud tehnoloogiliste gaaside parameetrid ja nende määramisviisid.

Tabel 2.2. CO_2 heite määramiseks vajalikud tehnoloogiliste gaaside parameetrid ja nende määramisviisid [6] [10] [4]

Parameeter	Määramisviis ja akrediteeritud kütuselaborid
Kogus	Pidevmõõtmine
Koostis	Laboratoorne analüüs (UOP 539) • VKG Oil AS labor • Enefit labor
Kütteväärtus	Laboratoorne analüüs (ISO 6976) • VKG Oil AS labor • Enefit labor

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

Parameeter	Määramisviis ja akrediteeritud kütuselaborid
Tihedus	Laboratoorne analüüs (ISO 6976) - VKG Oil AS labor - Enefit labor
Süsiniku eriheitelkoefitsient	Arvutuslik

2.2.1.1. Generaatorgaas

Generaatorgaas tekib Kiviter tehnoloogia toomisprotsesside käigus KKT Oil OÜ-s ja VKG Oil AS-s. Generaatorgaas on generaatorist väljuva auru-gaasisegu mittekindenseeruv osa, mis osaliselt suunatakse soojuskandjana tagasi generaatoritesse ning teine osa suunatakse põletamisse väljaspool kaitist. Tekkiva generaatorgaasi kogust mõõdetakse pidevalt. Generaatorgaasi koostis, kütteväärtus ja tihedus määratakse vastavalt peatükis 2.2.1. esitatule. [5]

Tabelis 2.3. on esitatud generaatorgaasi mahuline koostis. Laboratoorselt määratakse kuiva gaasi koostist.

Tabel 2.3. Generaatorgaasi mahuline koostis [5]

Näitaja	Ühik	Kiviter 1*	Kiviter 2
Vesinik	mahu %	5,86 – 6,84	3,93 – 6,58
Süivesinikud:			
- küllastatud	mahu %	0,05 – 1,56	1,46 – 2,56
- küllastamata	mahu %	0,11 – 0,16	0,59 – 1,18
Süsinikoksiid	mahu %	5,45 – 6,13	3,12 – 4,90
Süsinikdioksiid	mahu %	15,88 – 16,30	15,87 – 18,83
Lämmastik	mahu %	66,07 – 67,22	65,79 – 69,63
Hapnik	mahu %	1,22 – 2,02	1,39 – 2,02
Väävelvesinik	mahu %	0,51 – 0,61	0,33 – 0,53
Kuiva gaasi tihedus	kg/Nm ³	1,203 – 1,224	1,207 – 1,256
Kütteväärtus	GJ/10 ³ Nm ³	3,400 – 3,852	3,045 – 3,786

*- tootja 2017. a andmed

2.2.1.2. Uttegaas

Uttegaas tekib põlevkiviõli tootmisel TSK meetodiga kõikides Eesti õlitööstuse ettevõtetes. Uttegaas on TSK meetodil põhinevast seadmest väljuv mittekindenseeruv destillatsioonijääk, mis suunatakse põletamisse väljaspool kaitist. Tekkiva uttegaasi kogust mõõdetakse pidevalt. Uttegaasi koostis, kütteväärtus ja tihedus määratakse vastavalt peatükis 2.2.1. esitatule. Tabelis 2.4. on esitatud uttegaasi mahulise koostise nominaalväärtused. [5]

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

Tabel 2.4. Uttegaasi keskmine mahuline koostis [5]

Näitaja	Ühik	Petroter*	Enefit	TSK – 500
Vesinik	mahu %	11,54 – 13,90	13,73	18,1
Süsivesinikud:				
- küllastatud	mahu %	1,07 – 16,82	33,46	23,71
- küllastamata	mahu %	5,07 – 11,51	29,39	18,37
Süsinikoksiid	mahu %	9,14 – 9,88	7,32	7,74
Süsinikdioksiid	mahu %	8,50 – 13,38	10,98	0,88
Lämmastik	mahu %	2,03 – 6,96	3,66	30,91
Hapnik	mahu %	0,10 – 0,25	0,18	0,10
Väävelvesinik	mahu %	2,32 – 3,66	3,20	0,22
Kuiva gaasi tihedus	kg/Nm ³	1,228 – 1,316	1,30	1,18

*- tootja 2017. a andmed

2.2.1.3. Koksigaas

Koksigaas tekib põlevkivikoksi tootmisel, mis on põlevkiviõli tootmise kõrvaltegevus. Koksigaas suunatakse põletamisse Kiviter 1 destillatsiooniseadme põletusseadmel. Koksigaasi koostis, kütteväärtus ja tihedus määratakse vastavalt peatükis 2.2.1. esitatule. [5]

2.2.1.4. Separaatorgaas

Separaatorgaas tekib põlevkiviõli tootmisel Kiviter 1 tehnoloogiaga. Separaatorgaas on Kiviter 1 destillatsiooniseadmel tekkiv mittekondenseeruv jääk, mis põletatakse destillatsiooniseadme põletusseadmel. Tekkiva separaatorgaasi kogust mõõdetakse pidevalt. Separaatorgaasi koostis, kütteväärtus ja tihedus määratakse vastavalt peatükis 2.2.1. esitatule. Tabelis 2.5. on esitatud separaatorgaasi mahuline koostis. Laborites määratakse kuiva gaasi koostist.

Tabel 2.5. Separaatorgaasi mahuline koostis

Näitaja	Ühik	Kiviter 1*
Vesinik	mahu %	0,71 – 0,86
Süsivesinikud:		
- küllastatud	mahu %	4,87 – 8,52
- küllastamata	mahu %	1,28 – 13,13
Süsinikoksiid	mahu %	4,88 – 6,59
Süsinikdioksiid	mahu %	11,40 – 12,87
Lämmastik	mahu %	9,20 – 11,24
Hapnik	mahu %	0,15 – 0,34
Väävelvesinik	mahu %	7,62 – 16,57
Kuiva gaasi tihedus	kg/Nm ³	1,657 – 1,878
Kütteväärtus	GJ/10 ³ Nm ³	27,30 – 32,78

*- tootja 2017. a andmed

2.2.2. Põlevkiviõli

Utteseadmetel toodetud põlevkiviõli lahutatakse fraktsioonideks kondensatsiooniosakonnas. Põlevkiviõli tootmisel tekkivate õlifraktsioonide koostis ja omadused varieeruvad utteseadmete ja utmistehnoloogiate lõikes. Üksteisest eraldatakse järgmised põlevkiviõli fraktsioonid:

- kergfraktsioon (või bensiinifraktsioon);
- keskfraktsioon;
- raskfraktsioon (või raske kütteõli).

Eelnimetatud õlifraktsioonide segamisel saadakse erinevat marki kaubapõlevkiviõlisid. Fraktsioonide koguseid mõõdetakse. Järgnevas tabelis 2.6. on esitatud CO₂ heite määramiseks vajalikud põlevkiviõli parameetrid ja nende määramisviisid.

Tabel 2.6. CO₂ heite määramiseks vajalikud põlevkiviõli parameetrid ja nende määramisviisid [6] [7] [9] [10] [4]

Parameeter	Määramisviis ja akrediteeritud kütuselaborid
Kogus	Mõõtmine
Kütteväärtus	Laboratoorne analüüs (ASTM D 240, GOST 21261) • VKG Oil AS labor • PKK labor • Enefit labor • KKT Oil OÜ labor
Süsinikusisaldus	Arvutuslik (ptk 3.1.2.) või laboratoorne analüüs
Süsiniku eriheitekoefitsient	Standardvärtus või arvutuslik (ptk 3.1.2.)

2.2.3. Poolkoks

Poolkoks tekib põlevkivi õli tootmisel Kiviter tehnoloogiaga ning tegemist on tahke utmisjäägiga, mis viiakse poolkoksiprügilasse. Poolkoksi orgaanilise süsiniku sisaldus võib olla ca 10% ning CO₂ sisaldus 17,5%. [5]

2.2.4. Tuhk

Tuhk tekib poolkoksi põletamisel Petroter, Enefit ja TSK-500 tehnoloogiat rakendavates õlitehastes. TSK meetodi (v.a Enefit-280) kasutamisel tekkinud põlevkivituha parameetreid määratakse laboratoorselt kuiva tuha kohta. Tuha kogus määratakse arvutuslikult. Järgnevas tabelis 2.7. on esitatud CO₂ heite määramiseks vajalikud põlevkivituha parameetrid ja nende määramisviisid.

Tabel 2.7. CO₂ heite määramiseks vajalikud põlevkivituha parameetrid ja nende määramisviisid [6] [7] [8] [10]

Parameeter	Määramisviis ja akrediteeritud kütuselaborid
Orgaanilise süsiniku sisaldus	Laboratoorne analüüs (EVS-EN 13137) • VKG Oil AS labor • PKK labor

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

Parameeter	Määramisviis ja akrediteeritud kütuselaborid
	Enefit labor
Karbonaatse CO ₂ sisaldus	Laboratoorne analüüs (ISO 925, GOST 7752) - TTÜ labor - Enefit labor
Kogus	Arvutuslikult (ptk 3.1.2.)

2.2.5. Suitsugaas

Suitsugaas on põlevkiviõli tootmisprotsessis väljundvoog, mille kaudu väljutatakse välisõhku ka süsinikdioksiidi. Suitsugaaside väljutamine välisõhku on põhiliselt seotud TSK meetodil põlevkiviõli tootmisega. Kiviter tehnoloogiat rakendavate õlitechaste utmisprotsessist suitsugaase ei väljutata. Suitsugaase tekib vaid Kiviter 1 destillatsiooniseadme põletusseadmes. Suitsugaaside koostist määratakse vastavalt keskkonnakompleksloas sätestatud seiretingimustele. CO₂ heidet määratakse arvutuslikult peatükis 3.1.1 või 3.1.2 esitatud meetodit rakendades või pidevmõõtmiste teel. [5]

2.2.6. Metaan suitsugaasides

Metaani heide suitsugaaside koosseisus esineb teadaolevalt TSK meetodit rakendavates õlitechastes [3]. Metaani kogus ja süsinikusisaldus määratakse arvutuslikult. Järgnevas tabelis 2.8. on esitatud CO₂ heite määramiseks vajalikud metaani parameetrid ja nende määramisviisid.

Tabel 2.8. CO₂ heite määramiseks vajalikud metaani parameetrid ja nende määramisviisid [6] [7] [8] [9] [10]

Parameeter	Määramisviis ja akrediteeritud kütuselaborid
Sisaldus kuivas suitsugaasis	Laboratoorne analüüs (EVS-EN 15259, GOST 22387.2) - VKG Oil AS labor - PKK labor - Enefit labor - TTÜ labor
Kogus	Arvutuslikult (ptk 5.)
Süsinikusisaldus	Arvutuslikult (ptk 5.)

3. CO₂ heite arvutamiseks vajalikud algandmed ja määramismeetodid

Praktikas kasutatakse CO₂ heitkoguste määramiseks arvutuspõhiseid meetodeid ja pidevmõõtmisi. Arvutusmeetodid jagunevad omakorda standardmeetodiks ja massibilansi meetodiks, mida on lähemalt kirjeldatud peatükis 3.1. Arvutusmeetodite rakendamiseks vajalike algandmete kogumist on käsitletud peatükis 2. [13]

CO₂ heite arvutamisel kasutatakse põlevkiviõlitootmise sisendite ja väljundite süsinikusaldust ja eriheitekoefitsiente. Maagaasi ning põlevkiviõli puhul kasutatakse standardväärtuseid või arvutustulemusi. Eelnimetatud standardväärtused on esitatud keskkonnaministri määruse nr 86 „Välisõhku väljutatava süsinikdioksiidi heite arvutusliku määramise meetodid“ lisa 2. Ülejäänud sisend- ja väljundvoogude eriheitekoefitsiendid määratakse arvutuslikult antud peatükis esitatud meetodite järgi, milles arvestatakse aine koostist ja kogust. Eriheitekoefitsiendi ja CO₂ heite arvutamiseks vajalikud algandmed määratakse laboratoorselt. [4]

3.1. CO₂ heite määramise meetodid

3.1.1. CO₂ heite arvutamine standardmeetodi abil

Standardmeetodit kasutatakse kütuste põlemisel tekkiva CO₂ heite arvutamiseks vastavalt keskkonnaministri määrusele nr 86. Standardmeetodi puhul arvutatakse kütuse põlemisel tekkiva süsiniku heide, korrutades omavahel energiaühikutes (TJ) väljendatud põletatud kütuse koguse, süsiniku eriheitekoefitsiendi (väljendatud ühikuga tC/TJ) ja oksüdatsioonikoefitsiendi. Keskkonnaministri määruse nr 86 kohaselt valitakse kütuste põlemisel oksüdatsioonikoefitsiendi väärtuseks 1 [4]. Kütuse põlemisel välisõhku väljutatav CO₂ heide määratakse korrutades süsiniku heite teguriga 3,664 [12] ehk valemi 3.1 abil [4]:

$$M_{CO_2} = 10^{-3} \times B^1 \times q_c \times K_c \times 3,664 \quad (3.1)$$

kus M_{CO_2} – CO₂ heide välisõhku t;
 B^1 – kütusekulu energiaühikutes TJ;
 q_c – süsiniku eriheitekoefitsient tC/TJ;
 K_c – oksüdatsioonikoefitsient.

Kütusekulu energiaühikutes määratakse järgmise seosega 3.2:

$$B_1 = B \times Q_i^r \quad (3.2)$$

kus B – kütuse i kulu naturaalühikutes kg;
 Q_i^r – kütuse i kütteväärtus MJ/kg.

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

Peale energiaühikutes määratud kütusekulu on vajalik teada süsiniku eriheitetefitsient q_c , mis arvutatakse kütuse süsinikusisalduse ja kütteväärtuse mõõtmistulemuste alusel või valitakse keskkonnaministri määruses nr 86 esitatud vaikeväärtusena. Süsiniku eriheitetefitsient arvutatakse vedelate ja tahkete kütuste puhul nende süsinikusisalduse ja kütteväärtuse järgi, kasutades järgmist valemit 3.3 [4]:

$$q_c = \frac{10 \times C_i^r}{Q_i^r} \quad (3.3)$$

kus C_i^r – kütuse i süsinikusisaldus %.

3.1.1.1. CO₂ heite arvutamine gaasiliste kütuste puhul

Põlevkiviõli tootmise üheks kõrvalsaaduseks tootmistehnoloogiast sõltuvalt on generaatorgaas või uttegaas. Peale nimetatud gaaside tekib veel õlitööstuses õlitootmise jääksaaduste töötlemisel koksigaasi (elektroodkoksi tootmine) ja separaatorgaasi. Neid põlevaid tehnoloogilisi gaase kasutatakse valdavalt väljaspool õlitööstust kütusena elektrijaamades ja väiksemas mahus kütusena Kiviter tehnoloogiaga seotud põletusseadmetes (põlevkiviõli destillatsiooniseadme toruahi, elektroodkoksiseadme koksikuupide kuumutusseadmed, fenoolide rektifikatsiooniseadme soojendusseade). Lisaks kasutatakse õlitööstuses kütusena ka maagaasi. Generaatorgaasi, uttegaasi, koksigaasi ja separaatorgaasi on detailsemalt kirjeldatud aruande punktis 2.2.1.

Põlevaid gaase iseloomustavaks näitajaks on nende koostis gaasides sisalduvate komponentide kaupa, mida tavaliselt esitatakse mahuprotsentides kuiva gaasi kohta ja on väljendatav tehnoloogiliste gaaside puhul seosega 3.4:

$$CO + H_2 + CH_4 + C_m H_n + H_2 S + CO_2 + O_2 + N_2 = 100\% \quad (3.4)$$

kus põlevad komponendid moodustavad põleva osa ja mittepõlevad komponendid ballasti osa. Põleva osa moodustavad peamiselt metaan (CH₄) ja mittemetaansed süsivesinikud (C_mH_n) ja ballasti osa peamised komponendid on süsihappegaas (CO₂) ja lämmastik (N₂).

Õlitööstuse tehnoloogilised gaasid ja õlitööstuses kasutatav maagaas sisaldavad üldjuhul järgmisi süsivesinikke: metaan (CH₄), etaan (C₂H₆), propaan (C₃H₈), n-butaan (C₄H₁₀), 2-metüülpropaan (C₄H₁₀), n-pentaan (C₅H₁₂), 2-metüülbutaan (C₅H₁₂), 2,2-dimetüülpropaan (C₅H₁₂), n-heksaan (C₆H₁₄), 2-metüülpentaan (C₆H₁₄), eteen (C₂H₄), propeen (C₃H₆), 1-buteen (C₄H₈), cis-2-buteen (C₄H₈), trans-2-buteen (C₄H₈), 2-metüülpropeen (C₄H₈), 1-penteen (C₅H₁₀), 1,3-butadieen (C₄H₆), tsükloheksaan (C₆H₁₂).

Nimetatud gaasides sisalduvate komponentide nimetused, tihedused, alumised kütteväärtused ja muud näitajad on esitatud tabelis 3.1 reaalsete gaaside tingimustel.

Reaalses olukorras mõõdetud gaasi kulu taandatakse tavaliselt kasutatava gaasikulu mõõtmismetoodika kohaselt normaaltingimustele (temperatuur $t = 0$ °C ja rõhk $P =$

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

101325 Pa) või standardtingimustele (temperatuur $t = 20\text{ °C}$ ja rõhk $P = 101325\text{ Pa}$).

Tabel 3.1. Gaasiliste kütuste koostisse kuuluvate põhiliste komponentide omaduste näitajad

Gaasi nimetus	Gaasi keemiline valem	Süsiniku massiosa	Tihedus, kg/m ³		Alumine kütteväärtus, MJ/m ³	
			0 °C	20 °C	0 °C	20 °C
1	2	3	4	5	6	7
Metaan	CH ₄	0,7487	0,7174	0,6681	36,00	33,45
Etaan	C ₂ H ₆	0,7989	1,3550	1,2601	64,54	59,90
Propaan	C ₃ H ₈	0,8171	2,0105	1,8650	93,37	86,45
n-butaan	C ₄ H ₁₀	0,8266	2,7037	2,4957	123,89	114,15
2-metüülpropaan	C ₄ H ₁₀	0,8266	2,6887	2,4860	122,78	113,31
n-pentaan	C ₅ H ₁₂	0,8324	3,4496	3,1661	156,77	143,63
2-metüülbutaan	C ₅ H ₁₂	0,8324	3,4259	3,1503	155,36	143,33
2,2-dimetüülpropaan	C ₅ H ₁₂	0,8324	3,3898	3,1216	153,06	140,70
n-heksaan	C ₆ H ₁₄	0,8363	4,3207	3,9131	195,30	176,57
2-metüülpentaan	C ₆ H ₁₄	0,8363	4,2584	3,8732	192,11	174,43
eteen	C ₂ H ₄	0,8563	1,2611	1,1733	59,59	55,44
propeen	C ₃ H ₆	0,8563	1,9139	1,7763	87,63	81,77
1-buteen	C ₄ H ₈	0,8563	2,6036	2,4036	118,12	109,90
cis-2-buteen	C ₄ H ₈	0,8563	2,7080	2,4114	122,54	114,00
trans-2-buteen	C ₄ H ₈	0,8563	2,6155	2,4113	118,17	109,95
2-metüülpropeen	C ₄ H ₈	0,8563	2,6038	2,4036	117,36	109,19
1,3-butadien	C ₄ H ₆	0,8882	2,5131	2,3134	112,07	103,05
1-penteen	C ₅ H ₁₀	0,8563	3,3600	3,0649	151,45	137,95
tsükloheksaan	C ₆ H ₁₂	0,8563	4,1098	3,7544	180,52	164,63
Süsihappegaas	CO ₂	0,2729	1,9768	1,8393	-	-
Süsinikoksiid	CO	0,4288	1,2505	1,1649	12,63	11,77
Väävelvesinik	H ₂ S	-	1,5361	1,4283	23,39	21,76
Vesinik	H ₂	-	0,0899	0,0838	10,83	10,06
Lämmastik	N ₂	-	1,2504	1,1648	-	-
Hapnik	O ₂	-	1,4290	1,3312	-	-

Gaasilise kütuse süsinikusisaldus sõltub selle koostisest, mida väljendatakse üksikute komponentide mahuprotsentides ja ka massiprotsentides, mida saab ümber arvutada nende komponentide suhtelisteks osamahtudeks ja osamassideks. Komponentide osamahtusid ja -masse saab avaldada valemite 3.5 ja 3.6 abil:

$$r_i = \frac{V_i}{V} \quad (3.5)$$

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

kus r_i – komponendi i osamaht;
 V_i – komponendi (üksikgaasi) i maht m^3 ;
 V – kogu gaasisegu maht m^3 .

ja

$$g_i = \frac{m_i}{m} \quad (3.6)$$

kus g_i – komponendi i osamass;
 m_i – komponendi (üksikgaasi) i mass kg;
 m – kogu gaasisegu mass kg.

Suhtelise osamassi ja osamahu vahel valitseb seos 3.7:

$$g_i = \frac{V_i \times \rho_i}{V \times \rho} = \frac{r_i \times \rho_i}{\rho_s} \quad (3.7)$$

kus ρ_i – komponendi (üksikgaasi) i tihedus kg/m^3 ;
 ρ_s – kogu gaasisegu tihedus kg/m^3 .

Teades gaasisegu üksikkomponentide osamahtusid ja tihedusi määratakse gaasisegu tihedus valemiga 3.8:

$$\rho_s = r_1 \rho_1 + r_2 \rho_2 + \dots + r_n \rho_n \quad (3.8)$$

kus $\rho_1, \rho_2 \dots \rho_n$ – gaasisegu komponentide tihedused kg/m^3 .

Analoogselt gaasisegu tiheduse määramisele leitakse gaasisegu alumine kütteväärtus valemi 3.9 abil:

$$Q_s^r = r_1 Q^{r_1} + r_2 Q^{r_2} + \dots + r_n Q^{r_n} \quad (3.9)$$

kus $Q^{r_1}, Q^{r_2} \dots Q^{r_n}$ – gaasisegu komponentide kütteväärtused MJ/kg .

Gaasisegude põhiliste üksikkomponentide tihedused ja alumised kütteväärtused on näidatud tabelis 3.1 ja need on määratud standardis EVS-EN ISO 6976:2016 esitatud lähteandmete ja meetodika alusel gaasisegude koguse mõõtmise ja analüüsi referentstemperatuuridel $0\text{ }^\circ\text{C}$ ja $20\text{ }^\circ\text{C}$. Vastavalt standardile EVS-EN ISO 6976:2016 on gaasisegude komponentide kütteväärtuste määramisel peale mõõtmise referentstemperatuuridele vajalik valida ka gaasisegu põlemise referentstemperatuur (ehk gaasisegu põletisse sisenemise temperatuur), milleks on valitud antud juhul $25\text{ }^\circ\text{C}$ ja mida kasutatakse praktikas maagaasi omaduste määratlemisel. [13]

Põlevkiviõli tootmisel tekkivate tehnoloogiliste gaaside koostise määramine toimub gaasikromatograafmeetodi abil vastavalt juhendmaterjalile UOP 539, mis käsitleb rafineerimisprotsessis tekkivate gaaside koostise analüüsimeetodit gaasikromatograafi abil. Tehnoloogiliste gaaside koostises olevate väävelvesiniku, süsinikoksiidi ja süsivesinike, süsiniku aatomite arvuga $C_1 \dots C_4$, sisaldused määratakse individuaalselt. Samuti võidakse

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

individuaalselt määrata mõnede parafiinide gruppi kuuluvate süsivesinike C_5 sisaldused. Ülejäänud süsivesinike C_5 ja süsivesinike C_{6+} sisaldused määratakse summaarse sisaldusena (C_5/C_{6+}). Tehnoloogiliste gaaside omaduste (tihedus, kütteväärtus, süsinikusisaldus) leidmiseks on vajalik teada ka süsivesinike grupi C_5/C_{6+} samu omadusi, mis võidakse määrata tehes teatud eeldusi. Näiteks võidakse eeldada, et süsivesinike grupp C_5/C_{6+} koosneb teatud osakaaludega süsivesinikest C_5 ja C_6 . Samuti võidakse süsivesinike grupi C_5/C_{6+} koostist perioodiliselt täpsemalt analüüsida ja määrata grupi üldine valem C_xH_y (kus x ja y on vastavalt süsiniku ja vesiniku aatomite arvud) ja selle alusel määrata grupi C_5/C_{6+} summaarne tihedus ning kütteväärtus. Antud juhul on oluline, et õlitööstuse tehnoloogilisi gaase analüüsivad laboratooriumid kasutaksid sama meetodikat süsivesinike grupi C_5/C_{6+} omaduste määramisel. [14]

Süsiniku kogust, mis sisaldub gaasisegu üksikkomponentides, saab avaldada järgmiselt:

- süsiniku massiosana üksikkomponendi i kogumassist $g_c^{(i)}$ (kg C/kg gaas) ehk üksikkomponendi i süsiniku massiosa;
- süsiniku massiosana üksikkomponendi i kogumahust $r_c^{(i)}$ (kg C/m³ gaas).

Süsiniku massiosa üksikkomponendi i määramiseks kogumahu kohta korrutatakse valemis 3.10 üksikkomponendi i süsiniku massiosa selle üksikkomponendi tihedusega:

$$r_c^{(i)} = \rho_i g_c^{(i)} \quad (3.10)$$

Süsiniku massiosa üksikkomponendi i kogumahu kohta määramise lähteandmed (üksikkomponentide tihedused ja süsiniku massiosad) on esitatud tabelis 3.1.

Tehnoloogilise gaasi (gaasisegu) süsinikusisalduse saab määrata siis, kui on teada gaasisegu koostis mahu- või massiosadena. Süsinikku sisaldavate üksikkomponentidega gaasisegu süsinikusisaldus (massiosana gaasisegu kogumassi kohta) määratakse valemi 3.11 abil:

$$C_{gs}^r = g_1 g_c^{(1)} + g_2 g_c^{(2)} + \dots + g_n g_c^{(n)} \quad (3.11)$$

kus C_{gs}^r – gaasisegu süsinikusisaldus kogumassi kohta kg C/kg gaas;
 $g_1, g_2, \dots, g_n$ – komponentide osamassid;
 $g_c^{(1)}, g_c^{(2)}, \dots, g_c^{(n)}$ – komponentide süsiniku massiosad kg C/kg gaas.

Analoogselt saab määrata ka gaasisegu süsinikusisalduse massiosana gaasisegu kogumahu kohta valemi 3.12 abil:

$$C_{rs}^r = r_1 r_c^{(1)} + r_2 r_c^{(2)} + \dots + r_n r_c^{(n)} \quad (3.12)$$

kus C_{rs}^r – gaasisegu süsinikusisaldus kogumahu kohta kg C/m³ gaas;
 $r_1, r_2, r_3 \dots, r_n$ – komponentide osamahud;
 $r_c^{(1)}, r_c^{(2)}, \dots, r_c^{(n)}$ – komponentide süsiniku massiosad gaasi mahu kohta kg C/m³ gaas.

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

Gaasisegu süsinikusisaldus massiühikutes leitakse korrutades süsinikusisalduse gaasisegu massi kohta gaasisegu kogumassiga (valem 3.13.1) või süsinikusisalduse gaasisegu mahu kohta gaasisegu kogumahuga (valem 3.13.2):

$$C_{gs} = C^r_{gs} \times m_{gs} \quad (3.13.1)$$

või

$$C_{gs} = C^r_{rs} \times V_{gs} \quad (3.13.2)$$

kus C_{gs} – gaasisegu süsinikusisaldus kg.

Välisõhku väljutatav CO₂ heide leitakse korrutades süsiniku heite teguriga 3,664.

Standardmeetodit rakendades gaasiliste kütuste CO₂ heite arvutamiseks vajalik süsiniku eriheitekoefitsient määratakse valemi 3.14 abil:

$$q_c = \frac{g_1 g_C^{(1)} + g_2 g_C^{(2)} + \dots + g_n g_C^{(n)}}{Q_g^r} = \frac{C^r_{gs}}{Q_g^r} \quad (3.14)$$

kus Q_g^r – gaasisegu kütteväärtus MJ/kg.

Gaasisegude laboratoorse analüüsi käigus määratakse praktikas tavaliselt gaasisegu kütteväärtus mahuühiku kohta (Q_V^r). Seega teades gaasisegu kütteväärtust mahuühiku kohta saab gaasisegu kütteväärtuse määrata seosega 3.15:

$$Q_g^r = \frac{Q_V^r}{\rho_s} \quad (3.15)$$

kus Q_V^r – gaasisegu kütteväärtus mahuühiku kohta MJ/m³;
 ρ_s – kogu gaasisegu tihedus kg/m³.

Asendades valemis 3.14 gaasisegu kütteväärtuse massiühiku kohta seosega 3.15, avaldub valem 3.14 järgmise seose 3.16 kujul:

$$q_c = \frac{C^r_{gs} \times \rho_s}{Q_V^r} \quad (3.16)$$

kus q_c – süsiniku eriheitekoefitsient kg C/MJ.

Kuna gaasisegu süsinikusisalduse kohta, väljendatuna gaasisegu massi- või mahuühiku kohta, kehtib seos 3.17:

$$Q^r_{gs} = \frac{Q^r_{rs}}{\rho_s}, \quad (3.17)$$

siis saab valemi 3.16 avaldada seose 3.18 kujul:

$$q_C = \frac{C_{rs}^r}{Q_V^r} \quad (3.18)$$

kus q_C – süsiniku eriheitekoefitsient kg C/MJ.

Seega gaasisegu süsiniku eriheitekoefitsiendi arvutamiseks jagatakse gaasisegu süsinikusisaldus mahuühiku kohta gaasisegu kütteväärtusega mahuühiku kohta.

CO₂ heite arvutusliku määramise praktikas on kasutusel süsiniku eriheitekoefitsiendid, väljendatuna ühikus tC/TJ. Valemis 3.18 esitatud süsiniku eriheitekoefitsiendi arvutustulemuse saab nimetatud ühikus väljendada valemiga 3.19:

$$q_C = \frac{10^3 \times C_{rs}^r}{Q_V^r} \quad (3.19)$$

kus q_C – süsiniku eriheitekoefitsient tC/TJ;
 C_{rs}^r – gaasisegu süsiniku sisaldus mahuühiku kohta kg/m³;
 Q_V^r – gaasisegu kütteväärtus mahuühiku kohta MJ/m³.

Edasine CO₂ heite arvutamine toimub vastavalt keskkonnaministri määrusele nr 86.

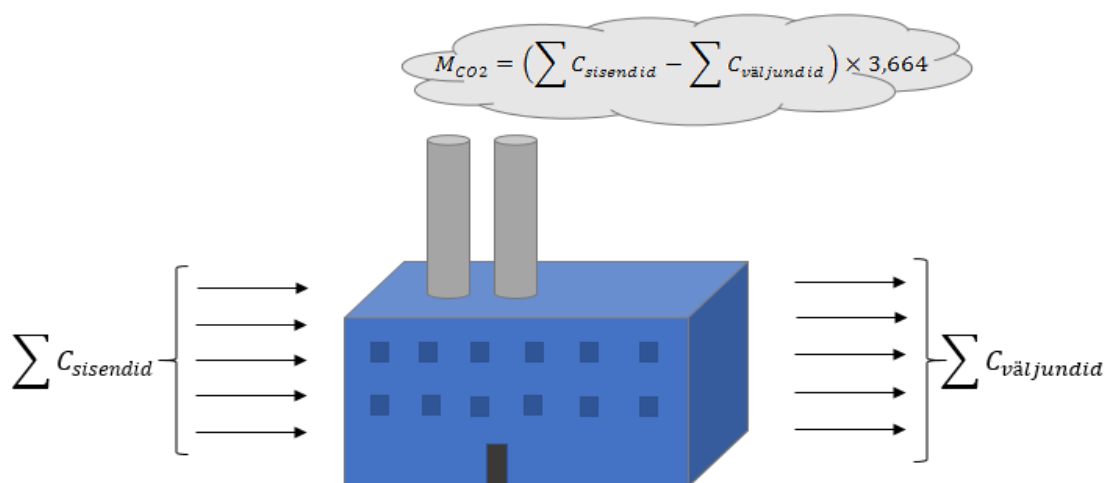
3.1.2. CO₂ heite määramine massibilansi meetodi abil

Massibilansi meetod on arvutuspõhine meetod süsinikuheite määramiseks ja seda kasutatakse tavaliselt protsessiheidete korral, kui süsinikuheidet ei ole võimalik otseselt seostada protsessi konkreetsete sisendmaterjalidega. Massibilansi meetodi rakendamisel arvutatakse käitise süsinikuheide, lahutades sisendvoogude summaarsest süsiniku sisaldusest väljundvoogude summaarse süsiniku sisalduse. Massibilansi meetodi põhimõtteline skeem on esitatud joonisel 3.1. Vastavalt massibilansi meetodi üldvalemile 3.20 korrutatakse CO₂ heite leidmiseks süsiniku heide teguriga 3,664 [15]:

$$M_{CO_2} = (\sum C_{sisendid} - \sum C_{väljundid}) \times 3,664 \quad (3.20)$$

kus $C_{sisendid}$ – sisendvoogude süsinikusisaldus t;
 $C_{väljundid}$ – väljundvoogude süsinikusisaldus t.

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring



Joonis 3.1. Massibilansi meetodi põhimõtteline skeem. [15]

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva CO₂ heite arvutamiseks vajalikke lähteandmeid ja arvutusvalemeid on kirjeldatud peatükis 3.1.1 ja kirjeldatakse käesolevas peatükis 3.1.2. Eesti põlevkiviõlitööstuse CO₂ heite massibilansi arvutustes käsitletakse sisendvoogudena protsessi viidavaid lähtematerjale (valdavalt põlevkivi) ning väljundvoogudena põlevkiviõli, tehnoloogilisi gaase ja tuhka. Tehnoloogilistes gaasides sisalduva gaasibensiini komponente väljundvoona enam ei käsitleta, kuna nende komponentide sisaldused võetakse arvesse gaaside koostise analüüsimisel kaasaegsete gaasikromatograafidega. Vastavalt Euroopa Parlamendi ja Nõukogu direktiivile 2003/87/EÜ on rafineerimistehaste puhul kasvuhoonegaasiks ainult süsinikdioksiid ning metaani ei arvestata. Seega käsitletakse massibilansi meetodis metaani heidet väljundvoona. Kui põlevkiviõli tootmisel kasutatakse sisendina vaid põlevkivi, siis tekkiv CO₂ heide leitakse massibilansi meetodi abil valemiga 3.21:

$$M_{CO_2} = (C_{pk} - C_{pk\bar{o}} - C_{tuhk} - C_{tg} - C_{CH_4}) \times 3,664 \quad (3.21)$$

kus C_{pk} – põlevkivi süsinikusisaldus t;
 $C_{pk\bar{o}}$ – põlevkiviõli süsinikusisaldus t;
 C_{tuhk} – põlevkivituha süsinikusisaldus t;
 C_{tg} – tehnoloogiliste gaaside süsinikusisaldus t;
 C_{CH_4} – metaani süsinikusisaldus t.

Põlevkiviõli tootmise CO₂ heite massibilansi arvutustes arvestatavate sisend- ja väljundvoogude (v.a tuha ja metaani) süsinikusisalduse saab määrata massivoo komponendi otsese laboratoorse analüüsi teel või arvutada massivoo komponendi teadaoleva süsiniku eriheitekoefitsiendi alusel. Süsiniku eriheitekoefitsiendi arvutamisel kasutatakse antud töö peatükis 3.1.1. esitatud valemeid 3.3 ja 3.19. Arvutuste tegemiseks on vaja teada massivoo aine kogust. Massivoo tahke või vedela aine süsinikusisalduse arvutamiseks kasutatakse valemit 3.22.1 või 3.22.2:

$$C_i = B_i \times C_i^r \times 10^{-2} \quad (3.22.1)$$

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

kus C_i – aine i süsinikusisaldus t;
 B_i – aine i kogus t;
 C^r_i – aine i süsinikusisaldus %

või

$$C_i = q_{C,i} \times B_i^1 \quad (3.22.2)$$

kus $q_{C,i}$ – aine i süsiniku eriheitekoefitsient tC/TJ;
 B_i^1 – aine i kogus energiaühikutes TJ.

Massivoo gaasilises olekus oleva aine süsinikusisalduse arvutamiseks kasutatakse punktis 3.1.1 esitatud valemit 3.13.1 või 3.13.2.

Valemi 3.22.2 kasutamiseks vajalik massivoo aine energiaühikutes väljendatud kogus leitakse valemiga 3.23 [4]:

$$B_i^1 = B_i \times Q_i^r \times 10^{-3} \quad (3.23)$$

kus Q_i^r – aine i kütteväärtus MJ/kg.

Keskkonnaministri määruses nr 86 on esitatud arvutusmeetodid põlevkivi süsinikusisalduse leidmiseks süsiniku eriheitekoefitsiendi järgi. Kui põlevkivi süsinikusisaldust määratakse laboratoorselt (vt tabel 2.1), siis põlevkivi eriheite arvutuslik leidmine eelnimetatud meetoditega ei ole massibilansi arvutustes vajalik ning tarbimisaine süsinikusisalduse saab arvutada valemiga 3.24:

$$C_{pk}^r = C^r + k_{CO_2} \times (CO_2)_M^r \times 0,273 \quad (3.24)$$

kus C_{pk}^r – põlevkivi tarbimisaine süsinikusisaldus %;
 C^r – põlevkivi tarbimisaine orgaanilise süsiniku sisaldus %;
 $(CO_2)_M^r$ – põlevkivi tarbimisaine karbonaatse CO₂ sisaldus %;
 k_{CO_2} – karbonaatide lagunemisaste, mis arvutatakse valemiga 3.25 alusel [16]:

$$k_{CO_2} = 1 - \frac{CO_{2\,tuhk}^D / A_{tuhk}^D}{CO_{2\,M}^D / A_M^D} \quad (3.25)$$

kus $CO_{2\,tuhk}^D$ - karbonaatse CO₂ sisaldus kuivas tuhas %;
 $CO_{2\,M}^D$ - karbonaatse CO₂ sisaldus kuivas põlevkivis %;
 A_{tuhk}^D - kuiva põlevkivituha tuhasisaldus %;
 A_M^D - kuiva põlevkivi tuhasisaldus %.

Edasine põlevkivi süsinikuheite arvutamine toimub valemi 3.22.1 abil. Kui valemit 3.24 ei rakendata, siis kasutatakse määruses nr 86 esitatud meetodit ning põlevkivi süsiniku eriheitekoefitsient arvutatakse valemiga 3.26 [4]:

$$q_{C,pk} = \frac{10 \times (C^r + k_{CO_2} \times (CO_2)_M^r \times 0,273)}{Q_{pk}^r} \quad (3.26)$$

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

kus $q_{C,pk}$ – põlevkivi süsiniku eriheitetefitsient tC/TJ;
 Q_{pk}^r – põlevkivi tarbimisaine kütteväärtus MJ/kg.

3.1.2.1. Põlevkivituha koguse arvutamine

Põlevkivituha kogus arvutatakse valemiga 3.27:

$$B_{tuhk} = 10 \times [A^r + (CO_2)_M^r \times (1 - k_{CO_2})] \times B_{pk} \quad (3.27)$$

kus B_{tuhk} – tuha kogus t;
 A^r – põlevkivi tarbimisaine tuhasisaldus %;
 B_{pk} – põlevkivi tarbimisaine kulu kt.

3.1.3. CO₂ heite määramine pidevmõõtmiste teel

Pidevmõõtmised toimuvad vastavalt Euroopa Komisjoni määruse nr 601/2012 juhendmaterjalis nr 7 (*The Monitoring and Reporting Regulation – Continuous Emissions Monitoring Systems*) esitatud nõuetele. Pidevmõõtmiste rakendamisel peavad olema täidetud vähemalt järgmised üldnõuded [17]:

- kasvuhoonegaaside kontsentratsiooni mõõtmine suitsugaasides;
- suitsugaaside mahu mõõtmine;
- pidevmõõtmisüsteemi töö tõe korral tuleb andmelüngad usaldusväärselt asendada (vt määruse nr 601/2012 artikkel 45).

Pidevmõõtesüsteemidele kohaldatavad detailsed nõuded on esitatud eelnimetatud juhendmaterjalis. Pidevmõõtmiste tegemisel lähtutakse standardist ISO 14181. Pidevmõõtmisi teostatakse VKG Oil AS-i Petroter tehnoloogial põhinevates õlitehastes.

Euroopa Komisjoni määruse nr 601/2012 kohaselt käsitletakse mõõtmispõhist meetodit arvutuspõhise meetodiga võrdväärseks, et tunnustada pidevmõõtesüsteemi ja selle aluseks oleva kvaliteedi tagamise suuremat usaldusväärsust. Mõõtmispõhise meetodiga määratud heite kinnitamiseks arvutatakse CO₂ aastaheide samade heiteallikate ja lähtevoogude korral. Vastavalt arvutusmeetoditele käsitletakse välisõhku väljutatud CO heidet molaarselt võrdväärse CO₂ kogusena. [17] [12]

4. Proovivõtu sagedus

Proovivõtu sageduse määramisel juhendatakse Euroopa Komisjoni määruse nr 601/2012 (edaspidi: MRR) VII lisas loetletud asjakohastest analüüside miinimumsagedustest. MRR VII lisa kohaselt on käitiste protsessigaasidele ette nähtud proovivõtu sagedus üks kord päevas, mida praktikas ei rakendata. MRR artikli 35 kohaselt on lisas VII toodud loetelus esitatust erinevaid proovivõtusagedusi võimalik rakendada peatükkides 4.1 ja 4.2 esitatud asjaoludel, mille täpsed tingimused on esitatud MRR määruse 5. juhenddokumendi („*The Monitoring and Reporting Regulation – Guidance on Sampling and Analysis*“) peatükis 4. Peatükis 4.1.1 teostatud proovivõtu sageduse näidisarvutused on läbi viidud Exceli töövahendiga „[Frequency of Analysis Tool](#)“. [18]

4.1. „1/3“ reegel

MRR määruses esitatust erinevaid proovivõtusagedusi võib rakendada juhul, kui vaadeldava lähteveo laborianalüüside komponendi (nt kütteväärtus) väärtuste saavutatud mõõtemääramatus ei ole suurem kui 1/3 mõõtemääramatusest, millest peab määramistasandi kohaselt kinni pidama. [18]

Vaadeldava lähteveo komponendi saavutatud mõõtemääramatus vaadeldaval perioodil leitakse valemiga 4.1 [18]:

$$u_{kogu} = \frac{u_i}{\sqrt{n_i}} \quad (4.1)$$

kus u_{kogu} – saavutatud mõõtemääramatus vaadeldaval perioodil %;
 u_i – prooviseeria i mõõtemääramatus %;
 n_i – proovide arv prooviseerias i vaadeldaval perioodil.

Prooviseeria i mõõtemääramatuse (u_i) leidmiseks valemi 4.2 abil korrutatakse prooviseeria väärtuste standardhälve protsentides proovide arvule vastava Studenti t-jaotuse näitajaga 95% usaldusväärsusega [18]:

$$u_i = \sigma \times t \quad (4.2)$$

kus σ – prooviseeria standardhälve %;
 t – Studenti t-jaotuse näitaja 95% usaldusväärsusega.

Vaadeldaval perioodil saavutatud mõõtemääramatuse põhjal on võimalik leida uus minimaalne proovivõtu sagedus, mis arvutatakse valemiga 4.3 [18]:

$$n = \frac{u_i^2}{u_{kogu}^2} \quad (4.3)$$

kus n – nõutav proovide arv vaadeldaval perioodil.

4.1.1. Reegli rakendamine proovivõtu sageduse määramisel

Antud peatükis käsitletakse Euroopa Komisjoni MRR määruses esitatust erineva proovivõtusageduse praktilist määramist. Selleks võetakse aluseks peatükis 4.1. esitatud valemid ning arvutustulemuste kinnitamiseks kasutatakse ametlikku Exceli abivahendit "Frequency of Analysis Tool". Eelmises peatükis esitatud meetodika abil saab soovitusliku proovivõtu sageduse arvutada igale massivoole, mille kohta on olemas vajalikud lähteandmed. Näidetena on toodud proovivõtu sageduse arvutused uttegaasile ning põlevkiviõlile.

4.1.1.1. Uttegaas

Järgnevalt esitatakse proovivõtu sageduse määramine uttegaasile kütteväärtuse põhjal. Antud näites on vaadeldava perioodi pikkus üks aasta. Eeldusel, et uttegaasi kütteväärtust on analüüsitud iganädalaselt, on prooviseeria suurus 52. Kui põlevkiviõli tootmisel tekkiva uttegaasi koguse mõõtmisele kohaldada 4. määramistasandit, siis nähakse ette tegevusandmete mõõtemääramatus 1,5% [12]. 1/3 reegli järgi võib nimetatud tingimustel uttegaasi tegevusandmete mõõtemääramatus ulatuda 0,5%-ni.

Prooviseeria mõõtemääramatuse (u_i) leidmiseks korrutatakse 52 kütteväärtuse standardhälve protsentides 52-le proovile vastava Studenti t-jaotuse näitajaga 95% usaldusväärsusega (2,021). Näiteks kui uttegaasi analüüsiprotokollide põhjal on 52 kütteväärtuse standardhälve 5,93%, siis leitakse mõõtemääramatus u_i valemi 4.2 põhjal arvutusega 4.4 [18]:

$$u_i = 5,93\% \times 2,021 = 11,98\% \quad (4.4)$$

Proovivõttude arv aastas määratakse arvutuse 4.5 abil:

$$n = \frac{11,98\%^2}{0,5\%^2} \approx 574 \quad (4.5)$$

Arvutuse 4.5 järgi on uttegaasi aastane proovivõttude arv 574 ning antud lähtetingimustel saadakse 4. määramistasandiga MRR 601/2012 VII lisas sätestatust suurem proovivõtu sagedus.

Aasta jooksul saavutatud uttegaasi proovide mõõtemääramatus leitakse valemi 4.1 põhjal arvutusega 4.6:

$$u_{kogu} = \frac{11,98\%}{\sqrt{52}} = 1,66\% \quad (4.6)$$

Arvutusest 4.6 nähtub, et 1/3 reegli nõudeid 4. määramistasandi rakendamisel ei täideta. Sellele tuginedes ei tohiks rakendada MRR määruses toodust erinevat proovivõtu sagedust.

Juhul, kui valida uttegaasi tegevusandmete määramistasandiks 2, siis samadel lähtetingimustel nähakse ette tegevusandmete mõõtemääramatus 5% [12]. 1/3 reegli

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetoodika uuring

järgi võib vaadeldava prooviseeria mõõtemääramatus ulatuda 1,67%-ni. Kui uttegaasi kütteväärtuse määramisel näidisaastal on mõõtemääramatus endiselt 11,98%, siis arvutatakse aastane proovivõttude arv valemi 4.3 põhjal arvutusega 4.7 [18]:

$$n = \frac{11,98\%^2}{1,67\%^2} \approx 50 \quad (4.7)$$

Arvutusest 4.7 selgub, et aastasel perioodil on uttegaasi minimaalne nõutav proovivõttude arv ligikaudu 50. Kuna arvutuse 4.6 abil leitud uttegaasi proovide mõõtemääramatus on 1,66% ning 2. määramistasandi kohaldamisel on lubatav tegevusandmete mõõtemääramatus 1,67%, siis on 1/3 reegli nõuded täidetud. Nendel tingimustel on uttegaasi soovitatav proovivõtu sagedus üks kord nädalas.

4.1.1.2. Põlevkiviõli

Järgnevalt esitatakse näitena proovivõtu sageduse määramine põlevkiviõlile kütteväärtuse põhjal. Euroopa Komisjoni määruse nr 601/2012 VII lisa kohaldatav proovivõtu sagedus kütteõlile on minimaalselt iga 20 000 tonni kohta ja vähemalt kuus korda aastas [12]. Antud näidisarvutuses on vaadeldava perioodi pikkus üks aasta ning eeldatakse, et põlevkiviõli proove on tehtud igal kuul ehk prooviseeria suurus on 12. Juhul, kui valida tegevusandmete määramistasandiks 4, siis nähakse ette tegevusandmete mõõtemääramatus 1,5% [12]. 1/3 reegli järgi võib nimetatud tingimustel põlevkiviõli tegevusandmete mõõtemääramatus ulatuda 0,5%-ni.

Prooviseeria mõõtemääramatuse (u_i) leidmiseks korrutatakse 12 kütteväärtuse standardhälve protsentides 12-le proovile vastava Studenti t-jaotuse näitajaga 95% usaldusväärsusega (2,179). Näiteks kui põlevkiviõli analüüsiprotokollide põhjal on 12 kütteväärtuse standardhälve 0,19%, siis leitakse mõõtemääramatus u_i valemi 4.2 põhjal arvutusega 4.8 [18]:

$$u_i = 0,19\% \times 2,179 = 0,41\% \quad (4.8)$$

Proovivõttude arv aastas määratakse arvutuse 4.9 abil:

$$n = \frac{0,41\%^2}{0,5\%^2} \approx 1 \quad (4.9)$$

Arvutuse 4.9 järgi on põlevkiviõli aastane proovivõttude arv ligikaudu 1 ning sellisel juhul tuleks rakendada MRR 601/2012 VII lisas sätestatud minimaalset proovivõtu sagedust.

Aasta jooksul saavutatud põlevkiviõli proovide mõõtemääramatus leitakse valemi 4.1 põhjal arvutusega 4.10:

$$u_{kogu} = \frac{0,41\%}{\sqrt{12}} = 0,12\% \quad (4.10)$$

Arvutuse 4.10 abil leitud põlevkiviõli kütteväärtuse proovide mõõtemääramatus on 0,12% ning 4. määramistasandi korral on lubatav mõõtemääramatus 0,5%, mis tähendab, et 1/3 reegli nõuded on täidetud.

4.2. Proovivõtu sageduse muutmine põhjendamatult suurte kulutuste tõttu

Minimaalsest nõutavast proovivõtu sagedusest erinevalt võib proove võtta siis, kui on tõestatud, et minimaalse sagedusega proovivõtt põhjustab proovivõtjale põhjendamatult suuri kulutusi. MRR määruse nr 601/2012 artikli 18 lõike 1 kohaselt on kulutused põhjendamatult suured, kui need ületavad saadavat kasu. Analüüsimeetodiga kaasnevad kulud on põhjendamatult suured seose 4.11 korral [18]:

$$C > P \times AEm \times IF \quad (4.11)$$

kus C – aine i laborianalüüside aastane kogumaksumus €/a;
 P – CO₂ kvoodi referentshind 20 €/tCO₂;
 AEm – aine i kogusele vastav süsinikdioksiidi sisaldus tCO₂;
 IF – parandustegur 1%.

Parandustegurit IF käsitletakse määruse nr 601/2012 artikli 18 lõike 3 tähenduses kui 1% lähteveo keskmisest aastasest heitest viimasel kolmel aruandeperioodil.

Näiteks kui lähteveo aastane CO₂ heitkogus on 40 000 tonni, käitajalt nõutav proovivõtusagedus on 6 korda aastas ning ühe analüüsi maksumus on 1 000 €, siis leitakse saadav kasu B arvutusega 4.12 [18]:

$$B = 20 \frac{\text{€}}{\text{tCO}_2} \times 40\,000 \text{ tCO}_2 \times 1\% = 8\,000 \text{ €} \quad (4.12)$$

Näidisest selgub, et kuue analüüsi maksumus on 6 000 €, mis on väiksem kui kvoodist saadav kasu 8 000 €. Seega näites toodud tingimustel ei ole analüüsimeetodiga kaasnevad kulutused põhjendamatult suured.

5. Metoodika rakendamine

Antud töö osas käsitletakse aruande peatükkides 3.1.1. ja 3.1.2. esitatud arvutusmeetodite rakendamist süsinikdioksiidi heite määramiseks. Põlevkiviõli tootmisel tekib süsinikdioksiidi heide peamiselt protsessiheitena ja ka kütuste põlemisel tekkiva heitena. Põlevkiviõli tootmisel tekkiv CO₂ väljutatakse suitsugaaside koosseisus.

Järgnevalt kirjeldatakse põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heite arvutuskäiku standardmeetodi ja massibilansi meetodi rakendamisel.

5.1. Süsinikdioksiidi heite määramine kütuse põletamisel

Süsinikdioksiidi heite määramiseks kütuse põlemisel rakendatakse standardmeetodit, mis on kasutusel ka riiklike kasvuhoonegaaside inventuuride IPCC metoodikas. Standardmeetodi kasutamisel on lähteandmetena vajalikud põletatud kütuse kogus naturaallühikutes, kütuse alumine kütteväärtus ja süsiniku eriheitekoefitsient.

CO₂ heite määramist standardmeetodi abil on detailselt kirjeldatud keskkonnaministri määruses nr 86. Standardmeetodi kasutamisel on lähteandmetena vajalikud põletatud kütuse kogus naturaallühikutes, kütuse alumine kütteväärtus ja süsiniku eriheitekoefitsient. Standardmeetodi rakendamist on detailselt kirjeldatud keskkonnaministri määruses nr 86 ja käesoleva töö peatükis 3.1.1. Arvutuskäik standardmeetodit rakendades tahkete ja vedelkütuste põletamisel toimub vastavalt määruses nr 86 „Välisõhku väljutatava süsinikdioksiidi heite arvutusliku määramise meetodid“ sätestatule ning antud peatükis seda lähemalt ei käsitleta. Käesolevas töös on esitatud ettepanekud määrusega nr 86 sätestatud arvutusmetoodika täiendamiseks gaasiliste kütuste süsinikusisalduse ja eriheitekoefitsiendi määramise osas. Arvestades eespool nimetatud täiendusi on alljärgnevalt esitatud gaasilise kütuse põletamisel tekkiva CO₂ heite arvutus maagaasi näite varal.

5.1.1. Gaasiliste kütuste põletamisel tekkiva CO₂ heite arvutuse näide

Arvutusnäites on lähteolukorrana eeldatud, et kütises põletati 100 tuhat m³ maagaasi (gaasihulga mõõtmise referentstemperatuuril 20°C) järgmise keemilise koostisega (komponentide sisaldused on väljendatud mahuprotsentides): 96,674% metaan; 1,898% etaan; 0,421% propaan; 0,063% n-butaan; 0,069% 2-metüülpropaan; 0,706% lämmastik; 0,141% süsihappegaas; 0,001% 2,2-dimetüülpropaan; 0,011% 2-metüülbutaan; 0,008% n-pentaan ja 0,008% süsivesinike fraktsioonid C₆ ja kõrgemad (arvutustes eeldatakse, et süsivesinike fraktsioonide komponendi sisaldus vastab n-heksaani sisaldusele) ja kütteväärtusega 34,00 MJ/m³. CO₂ heite arvutused on esitatud tabelite kujul.

Tabelis 5.1 on toodud maagaasi süsinikusisalduse arvutus nii maagaasi massiühiku kohta kui ka mahuühiku kohta vastavalt valemitele 3.11 ja 3.12 ning tiheduse arvutus vastavalt valemile 3.8. Maagaasi tiheduse arvutamiseks vajalikud maagaasi sisalduvate

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

üksikgaaside tihedused on võetud tabelist 3.1. Muude gaasisegude tiheduse arvutamisel on kasutatav analoogne arvutusskeem.

Tabel 5.1. Gaasilise kütuse süsinikusisalduse määramine

Gaasi nimetus	Valem	Sisaldus, mahu %	Süsiniku moolsuhe	Tihedus (kg/m ³)	Osatihedus (kg/m ³)	Suhteline osamass	Süsiniku-sisaldus gaasi mahu kohta (kg/m ³)	Süsiniku-sisaldus gaasi massi kohta (kg/kg)
1	2	3	4	5	$6=3 \times 5 / 100$	$7=6 / \Sigma 6$	$8=6 \times 4$	$9=7 \times 4$
Metaan	CH ₄	96,674	0,7487	0,6682	0,6460	0,9248	0,4836	0,6924
Etaan	C ₂ H ₆	1,898	0,7989	1,2601	0,0239	0,0385	0,0191	0,0308
Propaan	C ₃ H ₈	0,421	0,8171	1,865	0,0079	0,0125	0,0064	0,0103
n-butaan	C ₄ H ₁₀	0,063	0,8266	2,4958	0,0016	0,0026	0,0013	0,0021
2-metüülpropaan	C ₄ H ₁₀	0,069	0,8266	2,4861	0,0017	0,0027	0,0014	0,0022
Lämmastik	N ₂	0,706	0,0000	1,1648	0,0082	0,0139	0,0000	0,0000
Süsihappegaas	CO ₂	0,141	0,2729	1,8393	0,0026	0,0032	0,0007	0,0009
2,2-dimetüülpropaan	C ₅ H ₁₂	0,001	0,6659	3,1217	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2-metüülbutaan	C ₅ H ₁₂	0,011	0,8324	3,1502	0,0003	0,0006	0,0003	0,0005
n-pentaan	C ₅ H ₁₂	0,008	0,8324	3,1662	0,0003	0,0005	0,0002	0,0004
C ₆₊ (n-heksaan)	C ₆ H ₁₄	0,008	0,8363	3,9131	0,0003	0,0007	0,0003	0,0006
Kokku		100			0,6928		0,5134	0,7401

Tabelist 5.1 nähtub, et näitena valitud maagaasi keemilise koostise puhul on maagaasi süsinikusisaldus 0,5134 kg/m³ või massiprotsentides väljendatuna 74,01%

Järgnevas tabelis 5.2 on koondina esitatud CO₂ heite arvutamiseks vajalikud lähteandmed ja arvutustulemused nii standardmeetodi kui ka massibilansi meetodi kasutamisel. Tabelis 5.2 on esitatud ka standardmeetodi kasutamiseks vajaliku süsiniku eriheitkoefitsiendi arvutus, arvutustulemusega kasutatud lähteandmete puhul 15,099 tC/TJ. CO₂ heite arvutustulemuseks standard- või massibilansi meetodi kasutamisel on saadud 188,095 t. Kirjeldatud arvutuskäik on rakendatav peale maagaasi ka teiste gaasiliste kütuste põletamise juhtudele.

Konkreetselt gaasilise kütuse põletamisel CO₂ heite arvutamiseks on tavaliselt teada põletatava gaasi mõõdetud kogus ja laboratoorselt määratud gaasi keemiline koostis. Maagaasi keemilise koostise kohta esitatakse andmed maagaasi kvaliteedipassis, mis sisaldab ka maagaasi arvutuslikku tihedust ja kütteväärtust. Põlevkiviõli tootmisel tekkivate tehnoloogiliste gaaside keemilist koostist määratakse õlitööstuse keemialaboratooriumides ja analüüsitulemused esitatakse katseprotokollides, mis sisaldavad ka analüüsitava tehnoloogilise gaasi arvutuslikku tihedust ja kütteväärtust. Kuna gaasiliste kütuste laboratoorse analüüsi protokollides on esitatud andmed gaaside

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

tiheduse ja kütteväärtuse kohta, siis on need andmed kasutatavad gaasiliste kütuste süsinikusisalduse ja süsiniku eriheitekoefitsiendi määramisel ning neid väärtusi ei ole vajalik gaasiliste kütuste keemilise koostise alusel enam eraldi arvutada, kasutades valemeid 3.8 ja 3.9.

Tabel 5.2. Süsinikdioksiidi heite arvutamise lähteandmed ja arvutus maagaasi põletamisel

Parameeter	Tähis	Ühik	Väärtus	Lähteandmed või määramisviis
Gaasisegu tihedus	ρ_{gs}	kg/m ³	0,6928	Tabel 5.1, laborianalüüs
Kütteväärtus mahuühiku kohta	Q_V^r	MJ/m ³	34,00	laborianalüüs
Süsiniku eriheitekoefitsient	q_c	tC/TJ	15,099	$q_c = \frac{10^3 \times C_{rs}^r}{Q_V^r}$
CO ₂ eriheitekoefitsient	q_{CO_2}	tCO ₂ /TJ	55,322	$q_{CO_2} = q_c \times 3,664$
Süsinikusisaldus massiühiku kohta	C_{gs}^r	kg C/kg gaas	0,740	Tabel 5.1
Süsinikusisaldus mahuühiku kohta	C_{rs}^r	kg C/m ³ gaas	0,513	Tabel 5.1
Massibilansi meetod				
Gaasisegu kogus	B_{gs}	tuhat m ³	100	
Gaasisegu süsinikusisaldus	C_{gs}	t C	51,336	$C_{gs} = C_{rs}^r \times B_{gs} \times 10^{-3}$
CO ₂ heide	M_{CO_2}	t CO ₂	188,095	$M_{CO_2} = C_{gs} \times 3,664$
Standardmeetod				
Gaasisegu kogus energiahikutes	B^1	TJ	3,400	$B^1 = B_{gs} \times Q_V^r \times 10^{-3}$
Gaasisegu süsinikusisaldus	C_{gs}	t C	51,336	$C_{gs} = q_c \times B^1$
CO ₂ heide	M_{CO_2}	t CO ₂	188,095	$M_{CO_2} = C_{gs} \times 3,664$

Maagaasiga võrreldes sisaldavad põlevkiviõlitööstuse tehnoloogilised gaasid suuremal arvul üksikkomponente ning gaaside kaupa võivad ka gaasides sisalduvad üksikkomponendid olla erinevad, mistõttu on nende gaaside süsinikusisalduse määramine keerukam vajalike lähteandmete suurema mahu tõttu. Kuna põlevkiviõlitööstuse keemialaborid arvutavad tehnoloogiliste gaaside keemilise koostise määramise käigus ka gaaside tiheduse ja kütteväärtuse, siis on keemialaboritel olemas ka lähteandmed (nt üksikkomponentide tihedused, üksikkomponentide süsinikusisaldused) gaaside süsinikusisalduse määramiseks. Seetõttu on soovitatav, et keemialaborid arvutaksid võimaluse korral tehnoloogiliste gaaside keemilise koostise analüüsi käigus ka gaasi süsinikusisalduse ja märgiksid arvutustulemuse katseprotokollis. See lihtsustaks tehnoloogiliste gaaside põletamisel tekkiva CO₂ heite edaspidist arvutust, kuna siis pole vajalik teostada tabeli 5.1 kohast gaaside süsiniku arvutust ja tehnoloogiliste gaaside põletamisel tekkiva CO₂ heite arvutus piirduks tabeli 5.2 kohase arvutusega. Kui gaasi süsinikusisalduse arvutust teostab muu osapool labori analüüsiprotokollide põhjal, siis peab olema tagatud, et arvutused oleksid teostatud labori poolt kasutatud esmaste andmete põhjal ning laborianalüüsidega samadel referentstingimustel.

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

Põlevkiviõlitööstuse tehnoloogiliste gaaside põletamisel tekkiva CO₂ heite arvutamisel on oluline jälgida, et gaasi koguse mõõtmise referentstemperatuur ja keemialaboris gaasi tiheduse ja kütteväärtuse määramise referentstemperatuur oleksid samad (nt maagaasi puhul on praktikas kasutatav referentstemperatuur 20°C).

5.2. Süsinikdioksiidi heite määramine massibilansi meetodil

Massibilansi meetodit rakendatakse CO₂ heite määramisel tavaliselt siis, kui protsessis tekkivat süsinikuheidet ei ole võimalik otseselt konkreetse massivooga seostada ning standardmeetodit ei saa seetõttu rakendada. Massibilansi meetodi rakendamisel arvutatakse kütise süsinikuheide, lahutades protsessi antavate lähtematerjalide summaarsest süsinikusisaldusest protsessist väljuvate massivoogude summaarse süsinikusisalduse. Massibilansi meetodi rakendamiseks on vajalik kindlaks määrata kütise piirid. Põlevkiviõlitööstuses jäävad massibilansi piiridesse tootmisprotsessi antavad lähtematerjalid (sisendvood) ja protsessist väljuvad massivood (väljundvood). Põlevkiviõli tootmisel tekkiva CO₂ heite leidmine massibilansi meetodiga nõuab arvutuskäigu läbi viimist, mida käsitletakse detailsemalt tabelis 5.3. Tabelis 5.3. nimetatud lähteandmeid ja meetodit on käsitletud töö eelnevates peatükkides.

Tabel 5.3. Põlevkiviõli tootmisel tekkiva CO₂ heite arvutamine massibilansi meetodi abil

Parameeter	Tähis	Ühik	Lähteandmed või määramisviis
Sisendvood			
Põlevkivi			
kogus	B_{pk}	t	mõõtmine (vt Tabel 2.1.)
kütteväärtus	Q_{pk}^r	MJ/kg	laborianalüüs (vt Tabel 2.1.)
tarbimisaine niiskus	W^r	%	laborianalüüs (vt Tabel 2.1.)
tarbimisaine tuhasus	A^r	%	laborianalüüs (vt Tabel 2.1.)
kuiva põlevkivi tuhasus	A_M^D	%	$A_M^D = A^r \times \frac{100}{100 - W^r}$
karbonaatse CO ₂ sisaldus tarbimisaines	$(CO_2)_M^r$	%	laborianalüüs (vt Tabel 2.1.)
karbonaatse CO ₂ sisaldus kuivas põlevkivis	CO_{2M}^D	%	laborianalüüs (vt Tabel 2.1.)
kuiva põlevkivi üldsüsinikusisaldus	$C_{pk,uld}^D$	%	laborianalüüs (vt Tabel 2.1.)
tarbimisaine üldsüsinikusisaldus	$C_{pk,uld}^r$	%	$C_{pk,uld}^r = C_{pk,uld}^D \times \frac{100 - W^r}{100}$
tarbimisaine orgaanilise süsiniku sisaldus	C^r	%	laborianalüüs (vt Tabel 2.1.) $C^r = C_{pk,uld}^r - (CO_2)_M^r \times 0,273$

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse
määramise meetodika uuring

Parameeter	Tähis	Ühik	Lähteandmed või määramisviis
karbonaatide lagunemisaste	k_{CO_2}		$k_{CO_2} = 1 - \frac{CO_{2\,tuhk}^D / A_{tuhk}^D}{CO_{2\,M}^D / A_M^D}$ $CO_{2\,tuhk}^D$ ja A_{tuhk}^D – vt põlevkivituhk
tarbimisaine orgaanilise ja lagunenud karbonaatse süsiniku sisaldus (töötlemisjärgne orgaanilise süsiniku sisaldus)	C_{pk}^r	%	$C_{pk}^r = C^r + k_{CO_2} \times (CO_2)_M^r \times 0,273$
orgaanilise süsiniku sisaldus	C_{pk}	t	$C_{pk} = B_{pk} \times C_{pk}^r \times 10^{-2}$
Muud sisendvood			
kogus	B_s	t	mõõtmine
kütteväärtus	Q_s^r	MJ/kg	laborianalüüs
süsinikusisaldus	C_s^r	%	laborianalüüs
süsiniku eriheitekoefitsient	$q_{C,s}$	tC/TJ	$q_{C,s} = \frac{10 \times C_s^r}{Q_s^r}$
kogus energiaühikutes	B_s^1	TJ	$B_s^1 = B_s \times Q_s^r \times 10^{-3}$
süsinikusisaldus	C_s	t	$C_s = C_s^r \times B_s$
			$C_s = q_{C,s} \times B_s^1$
Protsessi lähtematerjalide süsinikusisaldus			
sisendvoogude süsinikusisaldus	C_{sisend}	t	$C_{sisend} = C_{pk} + \sum C_s$
Väljundvood			
Põlevkivituhk			
orgaanilise süsiniku sisaldus kuivas tuhas	C_{tuhk}^r	%	laborianalüüs (vt Tabel 2.7.)
karbonaatse CO ₂ sisaldus kuivas tuhas	$CO_{2\,tuhk}^D$	%	laborianalüüs (vt Tabel 2.7.)
kuiva põlevkivituha tuhasisaldus	A_{tuhk}^D	%	$A_{tuhk}^D = 100 - \left(CO_{2\,tuhk}^D + \frac{C_{tuhk}^r}{100} \right)$
karbonaatide lagunemisaste	k_{CO_2}		$k_{CO_2} = 1 - \frac{CO_{2\,tuhk}^D / A_{tuhk}^D}{CO_{2\,M}^D / A_M^D}$ $CO_{2\,M}^D$ ja A_M^D – vt põlevkivi
kogus	B_{tuhk}	t	$B_{tuhk} = \frac{A^r + (CO_2)_M^r \times (1 - k_{CO_2})}{100} \times B_{pk}$

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

Parameeter	Tähis	Ühik	Lähteandmed või määramisviis
süsinikuisaldus	C_{tuhk}	t	$C_{tuhk} = B_{tuhk} \times \frac{C_{tuhk}^r}{100}$
Põlevkiviõli			
kogus	$B_{pkõ}$	t	mõõtmine (vt Tabel 2.6.)
kütteväärtus	$Q_{pkõ}^r$	MJ/kg	laborialalüüs (vt Tabel 2.6.)
süsinikuisaldus	$C_{pkõ}^r$	%	laborialalüüs (vt Tabel 2.6.)
süsiniku eriheitekoefitsient	$q_{C,pkõ}$	tC/TJ	standardväärtus – 21,1 tC/TJ $q_{C,pkõ} = \frac{10 \times C_{pkõ}^r}{Q_{pkõ}^r}$
kogus energiaühikutes	$B_{pkõ}^1$	TJ	$B_{pkõ}^1 = B_{pkõ} \times Q_{pkõ}^r \times 10^{-3}$
süsinikuisaldus	$C_{pkõ}$	t	$C_{pkõ} = C_{pkõ}^r \times B_{pkõ}$
			$C_{pkõ} = q_{C,pkõ} \times B_{pkõ}^1$
Tehnoloogilised gaasid*			
kogus/ruumala	B_{gs}/V_{gs}	Nm ³	mõõtmine (vt Tabel 2.2.; ptk 5.1.)
koostis			laborialalüüs (vt Tabel 2.2.; ptk 5.1.)
kütteväärtus	Q_{gs}^r	MJ/Nm ³	laborialalüüs (vt Tabel 2.2.; ptk 5.1.)
tihedus	ρ_{gs}		laborialalüüs (vt Tabel 2.2.; ptk 5.1.)
kogus massiühikutes	m_{gs}	kg	$m_{gs} = V_{gs} \times \rho_{gs}$
gaasi süsinikuisaldus massi/mahu järgi	C_{rs}^r	kg C/m ³ gaas	laborialalüüs (vt ptk 5.1.; Tabel 5.1.)
	C_{gs}^r	kg C/kg gaas	
gaasi süsinikuisaldus massiühikutes	C_{gs}	t	vt Tabel 5.2 $C_{gs} = C_{gs}^r \times m_{gs} \times 10^{-3}$ $C_{gs} = C_{rs}^r \times V_{gs} \times 10^{-3}$
tehnoloogiliste gaaside süsinikuisaldus	C_{tg}	t	$C_{tg} = \sum C_{gs}$
Metaan suitsugaasides			
suitsugaaside maht	V_{fg}	Nm ³	mõõtmine (vt Tabel 2.8.)
massikontsentratsioon suitsugaasides	w_{CH_4}	g/Nm ³	laborialalüüs (vt Tabel 2.8.)
kogus	B_{CH_4}	t	$B_{CH_4} = \frac{V_{fg} \times w_{CH_4}}{10^6}$
süsinikuisaldus	C_{CH_4}	t	$C_{CH_4} = B_{CH_4} \times 0,749$

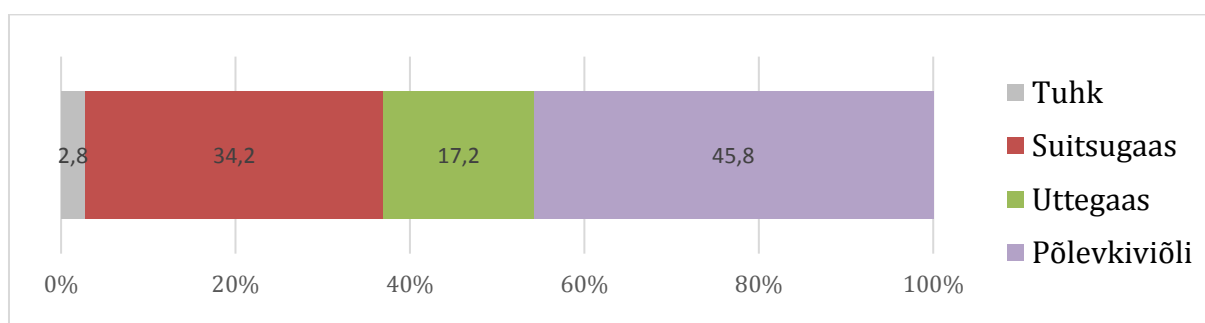
Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise meetodika uuring

Parameeter	Tähis	Ühik	Lähteandmed või määramisviis
Põlevkiviõli tootmisel tekkiv süsinikdioksiidi heide			
väljundvoogude süsinikusisaldus	$C_{väljund}$	t	$C_{väljund} = C_{tuhk} + C_{pkõ} + C_{tg} + C_{CH_4}$
suitsugaaside süsinikusisaldus	C_{fg}	t	$C_{fg} = C_{sisend} - C_{väljund}$
süsinikdioksiidi heide	M_{CO_2}	t	$M_{CO_2} = C_{fg} \times 3,664$

* - süsinikusisaldus (C_{gs}) leitakse iga massibilansi arvutuses osaleva tehnoloogilise gaasi kohta eraldi

TSK meetodil põlevkiviõli tootmisel tekkiv tuhk eemaldatakse tuhatsüklonite ja kott- või elektrifiltrite abil. Tuha süsinikusisalduse määramisel analüüsitakse tsüklonituhka ja filtrituhka eraldi ning saadud tulemuste põhjal arvutatakse süsinikusisaldus summaarses tuhas. Praktikas tehtavates arvutustes on vajalik eristada tsükloni- ja filtrituhka osakaalusid summaarses tuhas. Summaarse tuha süsinikusisaldusel on märgatav mõju karbonaatide lagunemisastme väärtusele. Seega on summaarse tuha süsinikusisalduse arvutamisel oluline, et tsükloni- ja filtrituhka koguste omavaheline osakaal vastaks tegelikkusele.

Joonisel 5.1. on esitatud põlevkiviõli tootmise süsinikubilanss TSK meetodi rakendamisel massibilansi meetodi illustreerimiseks.



Joonis 5.1. Põlevkiviõli tootmise süsinikubilanss TSK meetodi rakendamisel [19]

6. Kokkuvõte ja järeldused

Antud uuringu esimeses osas on antud ülevaade põhilistest Eestis rakendatavatest põlevkiviõli tootmise tehnoloogiatest ning analüüsitud süsinikdioksiidi heite määramise seisukohast olulisi õlitootmise sisendeid ja väljundeid. Samuti on kirjeldatud süsinikdioksiidi heite arvutamise jaoks vajalike algandmete määramise viise ning esitatud andmed kütuste ja ainevoogude analüüse teostavate laboratooriumide kohta.

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva CO₂ heite arvutuslikuks määramiseks kombineeritakse standardmeetodit ja massibilansi meetodit. Standardmeetodit kasutatakse kütuste põletamise juhtudel ja massibilansi meetodit protsessiheite juhtudel. CO₂ heite määramine standardmeetodi abil on sätestatud keskkonnaministri määruses nr 86, kus põletatavate kütustena on käsitletud tahkeid ja vedelkütuseid ning maagaasi.

Praktikas kasutatakse maagaasile kohaldatavat meetodit süsinikusisalduse ja eriheitekoefitsiendi arvutamisel ka varieeruva keemilise koostisega tehnoloogiliste gaaside süsinikusisalduse ja eriheitekoefitsiendi arvutamisel, mis annab tehnoloogiliste gaaside CO₂ heite määramisel alahinnatud tulemuse. Käesolevas töös on esitatud üldine metoodika gaasiliste kütuste süsinikusisalduse ja eriheitekoefitsiendi arvutamiseks, mis täiendab keskkonnaministri määruses nr 86 esitatud meetodeid.

Põlevkiviõlitööstuse tehnoloogiliste gaaside põletamisel tekkiva CO₂ heite arvutamisel on oluline jälgida, et gaasi koguse mõõtmise referentstemperatuur ja keemialaboris gaasi tiheduse ja kütteväärtuse määramise referentstemperatuur oleksid samad (nt maagaasi puhul on praktikas kasutatav referentstemperatuur 20°C). Soovitav on kaaluda võimalust õlitootjate vahel kooskõlastada tehnoloogiliste gaaside koguse mõõtmise ja keemilise analüüsi referentstingimused.

Massibilansi meetodi rakendamisel arvutatakse massibilansi piiridesse jõudvate ja neist väljuvate materjalivoogude süsinikusisaldused ning seejärel süsiniku heide, lahutades sisendvoogude summaarsest süsinikusisaldusest väljundvoogude summaarse süsinikusisalduse. CO₂ heite leidmiseks korrutatakse süsiniku heide teguriga 3,664. Massibilansi meetodi rakendamisel põlevkiviõli tootmisel tekkiva CO₂ heite määramisel on põlevkivi kui massibilansi sisendvoo süsinikusisalduse ja põlevkivituha kui massibilansi väljundvoo koguse arvutamisel üheks oluliseks arvutustulemuse mõjutavaks teguriks põlevkivis sisalduvate karbonaatide lagunemisaste. Võimaluse korral on soovitatav läbi viia uuring karbonaatide lagunemisastme vaikeväärtuse määramiseks, mida massibilansi meetodit rakendavad ettevõtted peaksid kasutama. Teadaolevas kirjanduses on kasutatud CO₂ heite massibilansi meetodiga määramisel karbonaatide lagunemisastme väärtust 0,256. [19]

Põlevkiviõlitööstuse keemialaborid arvutavad tehnoloogiliste gaaside keemilise koostise määramise käigus ka gaaside tiheduse ja kütteväärtuse ning keemialaboritel on olemas ka lähteandmed (nt üksikkomponentide tihedused, üksikkomponentide süsinikusisaldused) gaaside süsinikusisalduse määramiseks. Kuna maagaasiga võrreldes sisaldavad põlevkiviõlitööstuse tehnoloogilised gaasid suuremal arvul üksikkomponente

Põlevkiviõli tootmisel tekkiva süsinikdioksiidi heitkoguse määramise metoodika uuring

ning gaaside kaupa võivad ka gaasides sisalduvad üksikkomponendid olla erinevad, siis on nende gaaside süsinikusisalduse määramine keerukam vajalike lähteandmete suurema mahu tõttu. Seega on võimaluse korral soovitatav, et keemialaborid arvutaksid tehnoloogiliste gaaside keemilise koostise analüüsi käigus ka gaasi süsinikusisalduse ja märgiksid arvutustulemuse katseprotokolli. See lihtsustaks tehnoloogiliste gaaside põletamisel tekkiva CO₂ heite edaspidist arvutust. Kui gaasi süsinikusisalduse arvutust teostab muu osapool labori analüüsiprotokollide põhjal, siis peab olema tagatud, et arvutused oleksid teostatud labori poolt kasutatud esmaste andmete põhjal ning laborianalüüsidega samadel referentstingimustel. Gaaside süsinikusisalduse määramisel on oluline jälgida, et kasutatakse kütuselaboriga sama metoodikat gaasianalüüsi käigus identifitseerimata süsivesinike grupi omaduste määratlemisel.

7. Kasutatud kirjandus

- [1] A. Siirde, I. Roos ja A. Martins, „Estimation of carbon emission factors for the Estonian shale oil industry,“ *Oil Shale*, kd. 28, nr 1S, pp. 127-139, 2011.
- [2] A. R. Brandt, „Greenhouse gas emissions from liquid fuels produced from Estonian oil shale,“ European Commission - Joint Research Center, Brussels, 2010.
- [3] A. Martins, T. Laasma, K. Kaar ja E. Teinemaa, „Kasvuhoonegaaside riigispetsiifiliste eriheitetegurite väljatöötamine energeetika sektoris,“ Eesti Keskkonnauuringute Keskus, Tallinn, 2013.
- [4] Riigi Teataja, „Välisõhku väljutatava süsinikdioksiidi heite arvutusliku määramise meetodid,“ Keskkonnaminister, 1 January 2017. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.riigiteataja.ee/akt/129122016063>. [Kasutatud 17 September 2017].
- [5] Keskkonnaministeerium, „Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030,“ Keskkonnaministeerium, Tallinn, 2015.
- [6] ÄF-Consulting AS, „Eesti põlevkiviõli tootmise parim võimalik tehnika“.
- [7] Eesti Akrediteerimiskeskus, „Lisa VKG Oil AS akrediteerimistunnistusele nr. L106,“ 17 November 2016. [Võrgumaterjal]. Available: <http://eak.ee/dokumendid/pdf/kasitlusala/L106.pdf>. [Kasutatud 10 October 2017].
- [8] Eesti Akrediteerimiskeskus, „Lisa Tallinna Tehnikaülikooli Virumaa Kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskuse Kütuste Tehnoloogia Teadus- ja Katselaboratooriumi akrediteerimistunnistusele nr. L059,“ 3 November 2016. [Võrgumaterjal]. Available: <http://eak.ee/dokumendid/pdf/kasitlusala/L059.pdf>. [Kasutatud 10 October 2017].
- [9] Eesti Akrediteerimiskeskus, „Lisa TTÜ Energiatehnoloogia instituudi akrediteerimistunnistusele nr L028,“ 25 September 2017. [Võrgumaterjal]. Available: <http://eak.ee/dokumendid/pdf/kasitlusala/L028.pdf>. [Kasutatud 10 October 2017].
- [10] Eesti Akrediteerimiskeskus, „Lisa KKT Oil OÜ akrediteerimistunnistusele L170,“ 10 May 2015. [Võrgumaterjal]. Available: <http://eak.ee/dokumendid/pdf/kasitlusala/L170.pdf>. [Kasutatud 10 October 2017].
- [11] Eesti Akrediteerimiskeskus, „Lisa Enefit Energiatootmine AS akrediteerimistunnistusele nr L140,“ 28 June 2017. [Võrgumaterjal]. Available: <http://eak.ee/dokumendid/pdf/kasitlusala/L140.pdf>. [Kasutatud 10 October 2017].
- [12] Euroopa Komisjon, „Euroopa Parlamendi ja nõukogu direktiivi 2003/87/EÜ kohase kasvuhoonegaaside heite seire ja aruandluse kohta,“ Euroopa Liidu Teataja, Brussels, 2012.
- [13] *EVS-EN ISO 6976. Natural gas - Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition (ISO 6976:2016)*, 2016.
- [14] *UOP Method 539-97. Refinery gas analyses by gas chromatography. ASTM International.*, 1997.
- [15] European Commission, „MRR Guidance Document No. 1. The Monitoring and Reporting Regulation - General guidance for installations,“ 16 July 2012. [Võrgumaterjal]. Available:

- https://ec.europa.eu/clima/sites/clima/files/ets/monitoring/docs/gd1_guidance_installations_en.pdf. [Kasutatud 1 November 2017].
- [16] R. Kuusik, M. Uibu ja K. Kirsimäe, „Characterization of oil shale ashes formed at industrial-scale CFBC boilers,” *Oil Shale*, kd. 22, nr 4 Special, pp. 407-419, 14-19 January 2005.
- [17] European Commission, „Guidance Document. The Monitoring and Reporting Regulation - Continuous Emissions Monitoring Systems (CEMS),“ 13 November 2013. [Võrgumaterjal]. Available: https://ec.europa.eu/clima/sites/clima/files/ets/monitoring/docs/gd7_cems_en.pdf. [Kasutatud 10 October 2017].
- [18] European Commission, „Guidance Document. The Monitoring and Reporting Regulation - Guidance on Sampling and Analysis,” European Commission, Brussels, 2012.
- [19] I. Roos, „Methodology for Calculating CO₂ Emission from Estonian Shale Oil Industry,” TUT Press, Tallinn, 2013.