



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

TTÜ materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Biogaasi väärandamistehnoloogiate võrdlus protsessis
kasutatavate tehnoloogiliste seadmete
tööparameetrite alusel

COMPARISON OF BIOGAS UPGRADING METHODS BASED ON THE OPERATING
PARAMETERS OF REFINING TECHNOLOGIES

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Kristen Altof

Üliõpilaskood: 177050KAKM

Juhendaja: Marina Kritševskaja, vanemlektor

Tallinn 2019

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

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

“.....” 201.....

Autor:

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 201.....

Juhendaja:

Kaitsmisele lubatud

“.....”201....

Kaitsmiskomisjoni esimees

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Kristen Altof, 177050KAKM.....(nimi, üliõpilaskood)
Õppekava, peeriala: KAKM02/09 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia.....(kood ja nimetus)
Juhendaja(d): vanemlektor Marina Kritševskaja, 6202851.....(amet, nimi, telefon)

Lõputöö teema:

Biogaasi väärimistehnoloogiate võrdlus protsessis kasutatavate tehnoloogiliste seadmete tööparameetrite alusel

Comparison of biogas upgrading methods based on the operating parameters of refining technologies

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda biogaasi tootmisprotsesside tehnoloogiate ja probleemidega
2. Tutvuda biogaasi väärimistehnoloogiatega
3. Koostada tehnoloogiate võrdlusanalüüs

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Biogaasi tootmisprotsessidega tutvumine	02.2019
2.	Biogaasi väärimistehnoloogiatega tutvumine	03.2019
3.	Magistritöö kirjutamine	05.2019

Töö keel: Eesti **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "....."201....a

Üliõpilane: Kristen Altof "....."201....a

Juhendaja: Marina Kritševskaja "....."201....a

SISUKORD

SISUKORD	4
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU	5
SISSEJUHATUS	6
1. BIOGAAS	8
1.1 Biogaasi tootmine	9
1.2 Biogaasi tarbimine	11
2. GAASIDE SEPARIIRIMISE FÜÜSILISED ALUSED	12
2.1 Biogaasi komponentide füüsikalised omadused	13
2.2 Biogaasi komponentide lahustuvus erinevates vedelikes	15
2.3 Biogaasi komponentide reaktsiooni võime	16
2.4 Biogaasi komponentide permeatsioon	17
3. BIOGAASI VÄÄRIDAMISTEHNOLOGIAD	19
3.1 Absorptsioon	19
3.1.1 Absorptsioon vette	23
3.1.2 Füüsikaline absorptsioon orgaaniliste lahustitega	28
3.1.3 Keemiline absorptsioon	30
3.2 Adsorptsioon	32
3.3 Membraan	40
3.4 Veeldamine	48
4. BIOGAASIPUHASTUSSEADMETE VÕRDLUS	54
4.1 Seadmete võrdlus	54
4.2 Seadmete hinna probleem	57
4.3 Seadme valik	60
5. KOKKUVÕTE	63
SUMMARY	65
KASUTATUD KIRJANDUS	66

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

CBG	Surubiogaas
CNG	Surumaagaas
DEA	Dietanoolamiin
DGA	Diglükoolamiin
LBG	Veeldatud biogaas
LDF	linear driving force
LNG	Veeldatud maagaas
LPG	Veeldatud naftatööstuse gaas
MDEA	Metüüldietanoolamiin
MEA	Monoetanoolamiin
PZ	Piperasiin
TEA	Trietanoolamiin
α_{ab}	Absorptsiooni selektiivsus
α_{ad}	Adsorptsiooni selektiivsus
α_{per}	Membraani selektiivsus

SISSEJUHATUS

Kasvav energiavajadus ning kliimalepingud motiveerivad üha enam otsima alternatiivseid energiaallikaid, mida võiks pidada nii öelda roheliseks. Ehk energiakandjaid, mis ei koormaks liigselt keskkonda. Biogaasi võib näha kui süsinikuneutraalset energiakandjat, mida on võimalik lokaalselt toota. Biogaasi tootmisega tegeletakse juba aastakümneid ning ka Eestis on terve hulk biogaasi jaamu. Anaeroobsel kääritamisel tekkinud gaas sobib oma algsel kujul aga ainult soojuse või soojuse ja elektri koostootmiseks. Samas ei erine aga puhastatud biogaas ehk biometaan oma omadustelt maagaasist, mida on võimalik kasutada mitte ainult soojus- ja elektrienergia tootmiseks, vaid sobib ka sõidukikütuseks. Siiski ei puhastata enamustes biogaasi tootmisjaamades gaasi biometaaniks. Antud töö eesmärk on seega välja selgitada kuidas valida õige tehnoloogia oma tootmisesse, kuidas ehitada biogaasi puhastusseadet ning anda aimu kuidas seda seadet opereeritakse. Seega võiks antud tööga tutvudes saada innustust ning julgust biogaasile lisandväärtuse andmiseks ning otsustada biogaasi rafineerimise kasuks.

Töö üheks ülesandeks oleks seega välja selgitada, kuidas biogaasi puhastusseadmeid projekteerida. Siinkohal ei ole mõeldud konkreetset seadme disaini või pumba arvutusi vaid pigem, mis on erilist just nimelt biogaasi puhastusseadmete puhul ning millele tuleks tähelepanu pöörata. Vastus tuleks leida küsimusele, kas biogaasi puhastades näiteks adsorptsiooniga võib lähtuda samadest põhimõtetest ning kriteeriumitest, mis kehtivad ka hapniku ja lämmastiku eraldamisel. Või kas peaks biogaasi seadme puhul jälgima ka teisi kriteeriumeid?

Seadmete opereerimine või tööprotsesside automatiseerimine ei ole triviaalne ülesanne, kui tegemist on protsessidega, mis sõltuvad korraka mitmest parameetrist. Põhjalikumast tööparameetrite analüüsist, kus on vaadeldud, kuidas üks või teine parameeter mõjutab lõpptoodangut, peaks saama hea ettekujutuse kuidas seadmed töötavad. Sellest omakorda oleks võimalik järeldada, kuidas ning mis raamides saab seadmete tööd juhtida.

Võrreldes lõpuks erinevaid tehnoloogiaid, arvestades sealjuures tööparameetrite ning seadme ehituse ehk teostatavusega, oleks võimalik välja selgitada, milline meetod on kõige lubavam biogaasi rafineerimiseks.

Biogaasi olemust on seletatud esimeses peatükis. Teises peatükis on välja toodud metaani ning süsinikdioksiidi erinevused ning sellega kaasnevad füüsilised meetodid, millega on võimalik neid molekule gaasisegust eraldada. Kolmandas peatükis on analüüsitud erinevaid seadmeid. Analüüsideks on kasutatud avaldatud teadusuuringuid, kus on süvitsi uuritud konkreetsete seadmete tööd. Eelisjärjekorras on seega valitud tööd, milles on seadmete töö uurimiseks koostatud matemaatilised

mudelid ning tänu sellele kajastatud võimalikult paljude parameetrite mõju seadme tööle. Neljandas peatükis on kokku võetud informatsiooni põhjal võrreldud erinevaid seadmeid. Töö tulemuseks on seadmeid võrdlev tabel seadmete omadustest, analüüs seadmete hinnakujunemisest ning algoritm lihtsustamaks seadme valikut.

1. BIOGAAS

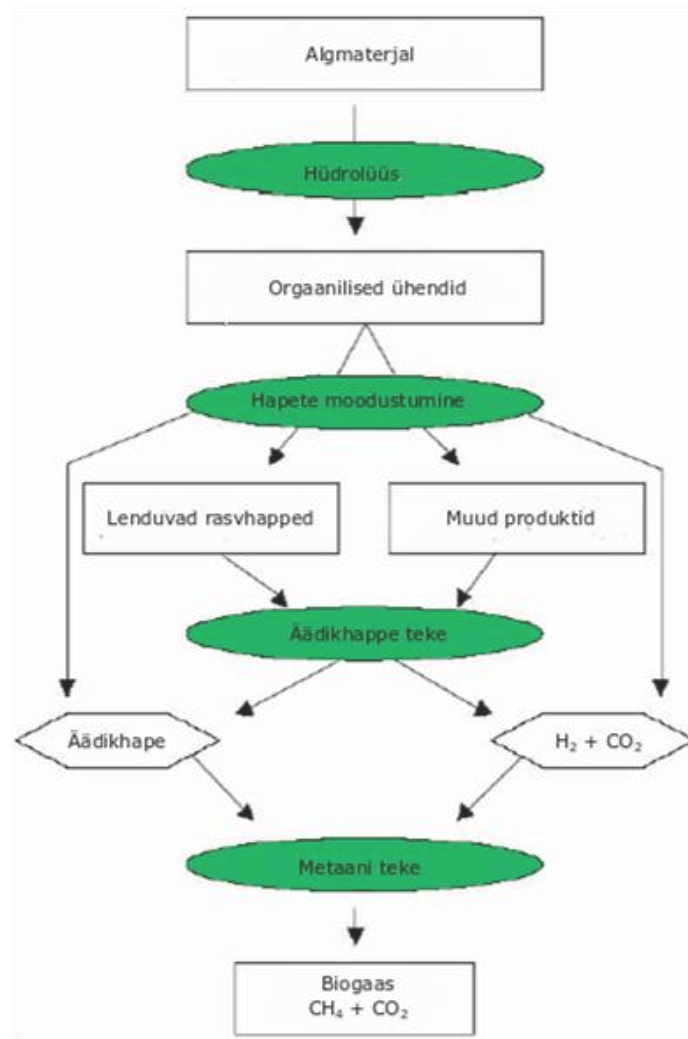
Biogaasiks nimetatakse gaasisegu, mis tekib biolagunevate ainete anaeroobsel kääritamisel. Käärimisprotsessi käigus lagundavad erinevad bakterid hapnikuvaeses keskkonnas toitained järkjärgult kuni tekib biogaas ja käärimisjääk, mida saab kasutada väetisena. Biogaasi võib tekkida looduslikult kohtades, kus ei ole eriti hapnikku, aga olemas on biolagunev tooraine ja vastavad bakterid tooraine lagundamiseks. Tööstuslikuks tootmiseks kasutatakse kinniseid mahuteid, kus õhuhapniku ligipääs on piiratud ja vajalikud bakterikultuurid on olemas.

Biogaasi tekkimisprotsess jaguneb neljaks järjestikuseks sammuks. Esimene: hüdroolüüs, kus toitained lagundatakse aminohapeteks, suhkruteks ja rasvhapeteks. Teine: hapete moodustumine, kus tekkinud ainetest toodetakse propioonhapet ja võihapet aga ka äädikhapet. Kolmas: äädikhappe teke, kus propioonhappest, võihappest ja piimhappest toodetakse äädikhapet, vesinikku ja süsihappegaasi. Neljas: metaani teke, kus metanogeneesi protsessis toodetakse biogaasi, mis koosneb peamiselt metaanist ja süsihappegaasist. **Error! Reference source not found.** on kujutatud kõik neli biogaasi tekkimise etappi skemaatiliselt [1].

Käärimise tulemusel tekkinud gaas on segu mitmest komponendist. Peamised on CH₄ ehk metaan ja CO₂ ehk süsihappegaas. Tabel 1.1 on välja toodud biogaasi tüüpilised koostisosad mahuprotsentidena.

Tabel 1.1 Biogaasi koostis [1]

Koostisosa	Kontsentratsioon
Metaan (CH ₄)	50-75 mahu%
Süsihappegaas (CO ₂)	25-45 mahu%
Vesi (H ₂ O)	2-7 mahu%
Väävelvesinik (H ₂ S)	0,002-2 mahu%
Lämmastik (N ₂)	<2 mahu%
Hapnik (O ₂)	<2 mahu%
Vesinik (H ₂)	<1 mahu%



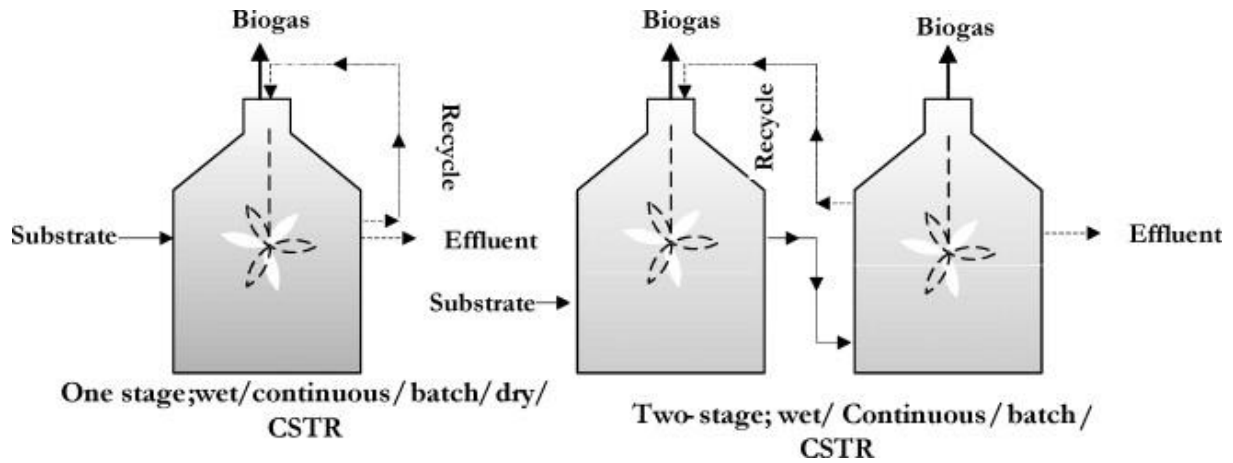
Joonis 1.1 Anaeroobne lagunemine [1]

1.1 Biogaasi tootmine

Nagu eelpool mainitud, tekib biogaas orgaanilise aine lagunemisel hapnikuvaeses keskkonnas. Looduslikult toimub see näiteks soodes. Tööstuslikult toodetakse biogaasi selleks ettenähtud jaamades, kus bioreaktoritesse lisatakse tooraine ehk biomass, mida bakterid kasutavad toitainena. Biomassi saab jagada kolme kategooriasse: esiteks looma läga, söödajäätid, energiataimed; teiseks majapidamisest pärit orgaanilised jäätid, kaubanduskeskuste, sööklate ja muude asutuste toidujäätid; kolmandaks tööstuslikud kõrvalproduktid ja jäätmed, mis on biolagunevad [2].

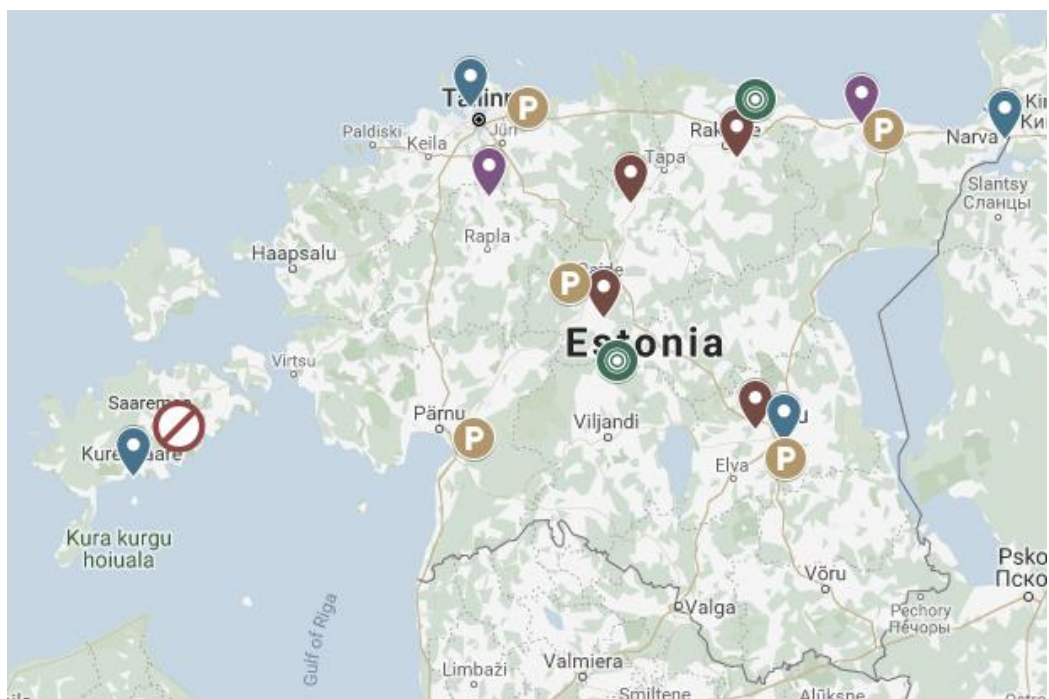
Biogaasi tootmiseks kasutatakse bioreaktoreid, mille puhul on tegemist gaasi hermeetiliste segureaktoritega. Reaktorisse juhitakse biomass, biomassi segatakse ning samal ajal lagundavad bakterid tooraine biogaasiks ja kääritusjäätiks. Reaktori alt eemaldatakse kääritusjäät ning reaktori

ülemisest osast juhitakse biogaas välja. Joonis 1.2 on toodud näidisskeem anaeroobseks kääritamiseks kasutatavatest reaktoritest [3].



Joonis 1.2 Ühe ja kaheastmeline bioreaktor [3]

Eestis toodetakse biogaasi nii põllumajanduslikest sisenditest, rooveest kui ka prügilaga jäätmetest [4]. Viimastel aastatel on Eestis ehitatud ka kaks jaama, mis väärintavad biogaasi biometaaniks. Biometaani all peetakse silmas anaeroobse kääritamise tulemusel tekkinud gaasi, mis on väärintatud või puhastatud maagaasiga võrdsele tasemele. See tähendab metaani sisaldus gaasis on 97 ± 1 mahu% juures [5]. Eesti suurim biometaani jaam kuulub ettevõttele Rohegaas OÜ, mis kasutab puidutööstuse jääkidest saadud biogaasi, et toota biometaani. Teine suurim biometaani tootja on Eestis Balti Biometaan OÜ, mille sisendiks on Siimani farmi biogaasijaamas toodetud biogaas. Viimases on tooraineks looma läga ja sõnnik ning rohusilo. Eesti Biogaasi Assotsiatsiooni andmetel on hetkel Eestis 17 töötavat biogaasijaama ja üks jaam, mis on töö lõpetanud [6]. Joonis 1.3 on kujutatud biogaasi jaamade asukohad Eestis. Kaardil on roheliste ketastega märgitud biometaani jaamad. „P“ tähega tähistatakse prügilagaasi jaamu ja kõik ülejäänud on biogaasi jaamad, millest toodetakse kas ainult soojust või soojust ja elektrit koostootmisjaamas.



Joonis 1.3 Biogaasi jaamad Eestis [6]

Hinnanguliselt on 17 jaama siiski väike number. Eestis võiks olla biogaasi tootmine tunduvalt levinum, välja on pakutud, et kogu potentsiaalse tooraine ärakasutamisel võiks jaamu olla isegi üle saja [7]. Eesti Biogaasi Assotsiatsiooni andmetel oleks Eesti maksimaalne biometaan toodang 380 mln m³ aastas [8]. Võrdluseks võib öelda, et Balti Biometaan OÜ ja Rohegaas OÜ toodavad hetkel kokku umbes 8 mln m³ biometaan aastas.

1.2 Biogaasi tarbimine

Biogaasi tarbimise võib jagada kahte kategooriasse. Esimene, kus toodetud biogaasi kasutatakse olenemata selle metaani ja süsihappegaasi kontsentratsioonist. Sellisel juhul puhastatakse gaasi ainult minimaalselt, peamiselt, et eemaldada gaasist seadmetele kahjulik väävelvesinik ja liigne niiskus. Biogaasi on niimoodi võimalik põletada soojuse ja elektri koostootmisjaamades. Seadmed, millega gaasi põletatakse on näiteks gaas-ottomootorid ja sädesüütega diiselmootorid. Need seadmed ei erine maagasi põletusseadmetest, kuid nende töö kasutegur kannatab sest gaasis oleva põleva materjali ehk metaani osakaal on väiksem [1].

Teine võimalus on biogaasi väärindada maagaasiga võrdsele tasemele, et gaasi saaks juhtida maagaasi võrku ning kasutada ka sõidukikütusena. Selleks tuleb biogaasist eemaldada mitte ainult väävelvesinik ja liigne niiskus, aga ka vähendada süsihappegaasi sisaldust ning gaas tuleb odoreerida. Üks peamisi maagaasi kvaliteedi näitajaid on metaani sisaldus gaasis. Euroopas ei ole hetkel ühtset standardit

millele toetuda, kui biogaasi puhastatakse. Prantsusmaal peab gaasis olema 86 mahu% metaani, Šveitsis aga >96 mahu% [9]. Eesti maagasivõrku gaasi suunamine tähendaks, et gaas tuleb puhastada metaani sisalduseni 97 ± 1 mahu%, see vastaks Eesti gaasivõrgus olevale gaasisegule.

Väärindatud biogaasi ehk biometaani on võimalik kasutada ka transpordikütusena. Tänapäevaks on turul nii laevu, autosid kui ka töomasinaid, näiteks traktoreid ja kahveltõstukeid, mis kasutavad kütusena gaasi. Gaasikütuseid on viite eri sorti, kui eristada kõiki oleku ja päritolu järgi. Tabel 1.2 on nimekiri erinevatest gaasidest, mida on võimalik kasutada sõidukikütusena. Siiski on ebatõenäoline, et mõnes tanklas gaase sellisel kujul eristatakse. Seda selle pärast, et biometaani on võimalik suunata maagaasi võrku ja peale nende kahe gaasi segunemist ei ole võimalik neid enam eristada. Seega võib võrdusmärgi tõmmata LNG ja LBG ning CNG ja CBG vahele.

Tabel 1.2 Gaasikütused transpordi sektoris

Lühend	Nimetus	Seletus
LPG	Liquefied Petroleum Gas	Veeldatud naftatööstuse gaas
LNG	Liquefied Natural Gas	Veeldatud maagaas
LBG	Liquefied Biogas	Veeldatud biogaas
CNG	Compressed Natural Gas	Surumaagaas
CBG	Compressed Biogas	Surubiogaas

Biogaasi kasutatakse oma algsel kujul, see tähendab väärindamata ainult soojuse saamiseks või koostootmisjaamades. Seega on oluline biogaasi väärindada biometaaniks, et gaasi saaks kasutada igal pool, nii kodudes kui tööstuses. Ka koostootmisjaamade efektiivsus tõuseb mida kõrgem on metaani mahu% kasutatavas gaasis. Alles maagaasiga võrdse kvaliteediga biometaan on alternatiivne energiaallikas transpordisektorile.

2. GAASIDE SEPAREERIMISE FÜÜSILISED ALUSED

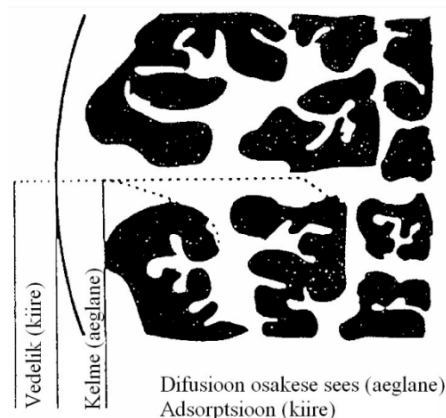
Esimeses peatükis oli juttu biogaasi erinevatest komponentidest. Lõplik gaasi koostis on anaeroobsel kääritamisel kasutatud toitainete koostisest. Prügilagaasi komponendid on erinevad, kui põllumajanduses toodetud biogaasi komponendid. Prügilagaasis võib esineda rohkem lämmastikku, vesinikku ja hapnikku, kuid selle eest vähem ammoniaaki [10]. Peamised biogaasi komponendid on siiski metaan ja süsinikdioksiid. Erilist tähelepanu peab pöörama aga ka väävelvesinikule. Antud töö eesmärgiks on aga biometaani tootmistehnoloogiad omavahel võrrelda ning seega on jäetud väävelvesinik antud töös kõrvale. Teisisõnu on töös uuritud millised võimalused on metaani ja

süsinikdioksiidi segust eraldada metaan. Mõistmaks, kuidas gaasisegudest ühte või teist komponenti on võimalik eraldada, on vaja kõigepealt aru saada, kuidas need komponendid üksteisest erinevad.

2.1 Biogaasi komponentide füüsikalised omadused

Biogaasi peamiste komponentide, metaani ja süsinikdioksiidi, füüsilised erinevused on kirjeldatud alljärgnevas tabelis (Tabel 2.1), mis on koostatud erinevate allikate andmetest [11], [12]. Tabelist on näha, et CH₄ ja CO₂ erinevad mitte ainult molekuli kuju ja koostise poolest vaid ka molaarmasside vahe on mitmekordne. Need kaks erinevust on aluseks ainete erinevale permeatsioonile läbi tahkete materjalide.

Molekuli kuju, kaal, suurus ja polaarsus mängivad rolli ka aine adsorptsioonivõime juures. Füüsikaline adsorptsioon on aine kinnitumine adsorbendi pinnale või difusioon adsorbendi sisse ning pooridesse. Joonis 2.1 on kujutatud aktiivsöe osakese läbilõiget ja ära märgitud kuhu ja kuidas gaasi molekulid söe pinnale ja pooridesse kinnituvad. Kuna pooride suurus jäävad vahemikku mõnisada kuni paar ongstromi, on molekuli suurus oluline. Liiga suured molekulid ei mahu pooridesse ja adsorbeeruvad väiksemal määral [13].



Joonis 2.1 Adsorptsioon aktiivsöele [13]

Saamaks ettekujutust kui hästi on võimalik adsorptsiooniga eraldada gaasisegu komponente üksteisest, võib abiks võtta adsorptsiooni selektiivsuse α_{ad} . α_{ad} on kirjeldatud valemis 1 [14].

$$\alpha_{ad} = \frac{q_S/q_M}{P_S/P_M} \quad (1)$$

Valemis on q_S adsorbeerunud süsinikdioksiid adsorbendil, q_M on adsorbeerunud metaan adsorbendil, P_S süsinikdioksiidi partsiaalarõhk ja P_M metaani partsiaalarõhk.

Tabel 2.1 Metaan ja süsinikdioksiid [11], [12]

Nimetus	Metaan	Süsinikdioksiid
Molekulvalem	CH ₄	CO ₂
Molaarmass, g mol ⁻¹	16,043	44,01
Kineetiline diameeter, Å	3,8	3,3
Polaarsus, Å ³	2,45	2,51
Klassikaline struktuurivalem	<pre> H H - C - H H </pre>	<pre> O = C = O </pre>
P,T diagramm	<p>Metaan</p> <p>Rõhk bar</p> <p>Temperatuur C</p>	<p>Süsinikdioksiid</p> <p>Rõhk bar</p> <p>Temperatuur C</p>
Kriitiline punkt		
Temperatuur, °C	-82,59	31,06
Rõhk, bar	45,99	73,83
Tihedus, kg m ⁻³	162,7	468,19
Kolmikpunkt		
Temperatuur, °C	-182,46	-56,56
Rõhk, bar	0,12	5,18

Tabel 2.2 on kirjas eksperimentaalandmed 2014. aastal avaldatud uurimusest. Töös viidi läbi adsorptsiooni eksperiment gaasiseguga süsinikdioksiid/metaan 50/50 (mahu%) toatemperatuuril [14]. Tabelis on näha, et CO₂ adsorbeerub aktiivsöele mitu korda paremini kui metaan, selektiivsus on 3 bar juures 3,31. Teiseks järeldeuseks oleks, et mida kõrgem rõhk, seda rohkem ainet adsorbeerub, kuid seda madalamaks muutub selektiivsus.

Tabel 2.2 Adsorptsioon aktiivsöele [14]

Adsorbent	3 bar			10 bar		
	Adsorptsioon mol kg ⁻¹		α _{ads}	Adsorptsioon mol kg ⁻¹		α _{ads}
	CO ₂	CH ₄		CO ₂	CH ₄	
Aktiivsüsi	2,46	0,7	3,31	4,87	1,65	2,71

Teine suur erinevus CH₄ ja CO₂ vahel tuleb olekuparameetritest. Süsinikdioksiid hakkab veelduma ja jäätuma palju kõrgematel temperatuuridel kui seda teeb metaan. Tänu sellele erinevusele on võimalik gaasisegu külmutamisel eraldada süsinikdioksiid vedelikuna, samal ajal jääb metaan gaasilisse olekusse. Teise võimalusena saaks rõhu all jahutada maha mõlemad gaasid ja eraldada kaks ainet üksteisest vedelas olekus. Sellise eralduse eeliseks oleks, et metaani saaks müüa veeldatud kujul, kui LBG ehk Liquefied Bio Gas. Sealjuures on ka puhast ning veeldatud süsinikdioksiidi võimalik turustada.

2.2 Biogaasi komponentide lahustuvus erinevates vedelikes

Kõik ained ei lahustu vedelikes ühte moodi. Erinevate gaaside lahustuvust vedelikes saab kirjeldada Henry seaduse abil valemiga 2 [15].

$$p_A = H \cdot x_A \quad (2)$$

Kus p_A on komponendi A partsiaalrõhk tasakaaluolekus, H on Henry konstant vastavas lahuses teatud temperatuuril ja x_A on komponendi A moolosa tasakaaluolekus. Valemist 2 saab seega tuletada aine kontsentratsiooni tasakaaluolekus, nii nagu on tehtud valemis 3 [15].

$$x_A = \frac{p_A}{H} \quad (3)$$

Valemist 3 on näha, et mida suurem on Henry konstant, seda väiksem on moolosa. Väikest osa tasakaaluolekus võib mõista ka teisiti. Mida suurem on Henry konstant, seda raskemini lahustub aine vedelikus. Saamaks ettekujutust antud töös uuritavate ainete lahustuvusest on alljärgnevas tabelis (Tabel 2.3) välja toodud Henry konstandid metaani, süsinikdioksiidi ja väävelvesiniku kohta [16].

Tabel 2.3: Henry konstant vees [16]

Temperatuur (°C)	Henry konstant (bar)		
	25	40	60
Metaan (CH ₄)	40443	51261	62582
Süsinikdioksiid (CO ₂)	1659	2371	3386
Väävelvesinik (H ₂ S)	548	746	1006

Tabel 2.4: Henry konstant füüsikalistes lahustites [16]

Henry konstant (bar)	25 °C		40 °C		60 °C	
	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S
Propüleen-karbonaat	85,3	23,4	114	32,1	154	44,2
Selexol	35,7	4,4	46,7	6,41	65,5	10,1
Sepasolv	18	2,5	27	4	41	7
Sulfolaan	80	19	130	22	150	35

Valemi 4 eesmärk on illustreerida absorptsiooni efektiivsust võrreldes teiste separeerimismeetoditega. Absorptsiooni selektiivsuse valem on siinkohal tuletatud ning sõltub Henry konstantide erinevusest. H_M ja H_S on vastavalt metaani ja süsinikdioksiidi Henry konstandid ning α_{ab} on selektiivsus.

$$\alpha_{ab} = \frac{H_M}{H_S} \quad (4)$$

Nagu näha tabelitest on metaani lahustuvus vees võrreldes süsinikdioksiidi ja väävelvesinikuga mitukümmend korda väiksem. Selektiivsus α_{ab} 25 °C juures on suurem kui 24. Tänu sellele on võimalik eraldada CO₂ ja H₂S biogaasist juhtides gaasi segu läbi vee. Selle tulemusel lahustuvad mitte soovitud komponendid vette ning metaan läbib vee lahustudes mitmeid kordi vähem. Efektiivsem oleks isegi kasutada füüsikalisi lahuseid (Tabel 2.4). Füüsikalises lahuses Sepasolv on süsinikdioksiidi Henry konstant 25 °C juures ainult 18. Samas on 25 °C juures Henry konstant vees 1659, vahe on ligi sajakordne. Kahjuks ei ole tabelis välja toodud metaanile vastavat Henry konstanti. Seega oleks ennatlik eeldada, et füüsikalistes lahustes on selektiivsus kõrgem kui vees. Kindel võib olla ainult selles, et on absorbente millesse süsinikdioksiid palju paremini lahustub kui vette.

2.3 Biogaasi komponentide reaktsiooni võime

Biogaasi peamised komponendid metaan ja süsinikdioksiid ei ole inertsed ained. Seega on neid võimalik gaasisegust eraldada ka lahuste abil, kus üks aine reageerib lahusega jättes teise aine

gaasilisse olekusse puhtal kujul. Põhimõtteliselt ei ole vahet kas ära reageerib CO₂ või CH₄, mõlemat komponenti oleks peale reaktsiooni ja gaasist eraldamist vaja uuesti regenerereerida algsesse olekusse puhtal kujul. Arvestades aga, et reeglina on biogaasis metaani kontsentratsioon kõrgem kui süsinikdioksiidi kontsentratsioon, siis oleks otstarbekam, kui reaktsioonis osaleks CO₂ ja mitte CH₄, kuna sellisel juhul oleks vaja väiksemat kogust reagenti.

Süsinikdioksiidi eraldamist gaasist absorptsiooni ja keemilise reaktsiooni koosmõjul nimetatakse keemiliseks absorptsiooniks ehk kemisorptsiooniks. Keemilise absorptsiooni puhul kasutatakse vedela absorbendina mono-, di-, või trietanoolamiini [17]. Vedelat etanolamiini absorbendina kasutades reageerib CO₂ jättes samal ajal CH₄ puutumata. Selle tulemusel saab gaasisegust eraldada peaaegu kogu CO₂ ilma, et protsessi käigus läheks kaotsi metaani.

2.4 Biogaasi komponentide permeatsioon

Kahte ainet on võimalik üksteisest eraldada ka võttes arvesse nende ainete suurusi ja struktuuri. Näiteks on võimalik kruusakive liivateradest eraldada kruusa ja liiva segu sõeludes. Kuigi metaan ja süsinikdioksiid on mõõtmetelt, kujult ja kaalult erinevad, on need molekulid siiski nii väikesed, et sõela ehitamine, mis püüaks kinni metaani ja laseks läbi süsinikdioksiidi, on väga keeruline.

Siiski on võimalik, et gaasi molekul läbib tahket ainet liikudes tahke aine koostismolekulide vahelises ruumis. Aine võimet läbida või imbuda läbi tahke aine nimetatakse permeatsiooniks. Permeatsiooni on võimalik kirjeldada valemi 5 abil [18].

$$P = D \cdot K \quad (5)$$

Kus P on permeatsioon, D on difusiooni koefitsient ja K on sorptsiooni koefitsient. Nii difusiooni kui ka sorptsiooni koefitsienti ei ole lihtne arvutada. Teooriad, mis kirjeldavad nii difusiooni kui ka sorptsiooni vajavad täiustamist ning ei anna alati vajalikku kindlust seadmeid projekteerivale insenerile. Seega on D ja K numbriliste väärtuste leidmiseks vaja läbi viia katseid. Esimese hinnangu võivad anda aga ka juba läbi viidud teadustööd. Tabelis on antud metaani ja süsinikdioksiidi võime läbida kummist ja klaasist membraane (Tabel 2.5). Permeatsiooni ühikuks on Barrer [$10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})^{-1}$] [18] ning SI ühikuks on GPU [$3,35 \cdot 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$].

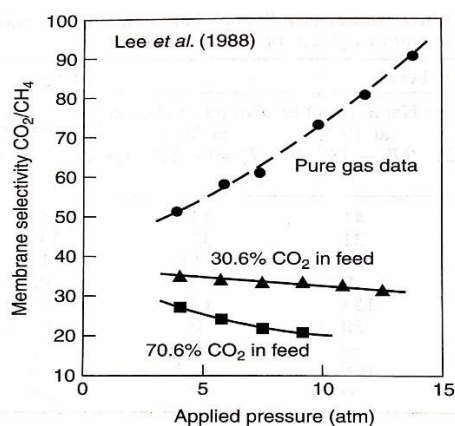
Tabel 2.5 CO₂ ja CH₄ permeatsioon läbi erinevate materjalide Barrer-ites [18]

Gaas	Kumm		Klaas		
	Silikonkumm 25 °C	Looduslik kumm 30 °C	Atsetaatselluloos 25 °C	Polüsulfoon 35 °C	Polüimiid 60 °C
Süsinikdioksiid (CO₂)	2700	153	10	5,6	13
Metaan (CH₄)	800	30	0,36	0,25	0,4

Tabelis on näha, et süsinikdioksiidi permeatsioon antud membraanide puhul on mitu korda suurem kui metaanil (Tabel 2.5). Sellist kordajat nimetatakse membraani selektiivsuseks. Selektiivsust illustreerib valem 6 [18].

$$\alpha_{\text{per}} = \frac{P_S}{P_M} \quad (6)$$

Kus α_{per} on membraani selektiivsus süsinikdioksiidi ja metaani suhtes. P_S on süsinikdioksiidi permeatsioon ja P_M on metaani permeatsioon. Membraani selektiivsusega saab anda hinnangu, kui hästi on gaasi komponendid antud membraaniga omavahel eraldatavad. Ettevaatlik tuleb aga olla just nimelt gaasisegude puhul. Gaasi komponentide lahustumine membraani võib mõjutada membraani omadusi. Joonis 2.2 on kujutatud metaani ja süsinikdioksiidi vahelist selektiivsust läbi atsetaatselluloosi membraani. Andmete puhul, kus on kasutatud puhta gaasi permeatsiooni läbi membraani (Joonis 2.2 kõver: Pure gas data) on tegemist arvutusliku tulemusega, rõhu kasvades membraani selektiivsus aina kasvab. Reaalsete gaasisegude puhul on aga näha, et selektiivsus pigem langeb kui rõhk tõuseb. Selline tulemus võib olla seletatav süsinikdioksiidi lahustumisega membraani, mis omakorda muudab metaani permeatsiooni ning seeläbi membraani selektiivsust.



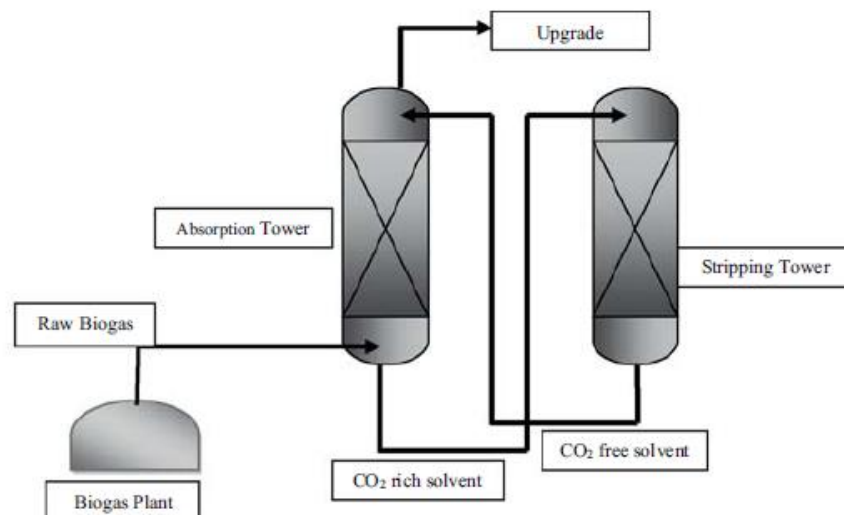
Joonis 2.2 Membraani selektiivsuse muutus [18]

3. BIOGAASI VÄÄRIDAMISTEHNOLLOOGIAD

3.1 Absorptsioon

Absorptsioonist, ehk füüsilisest põhimõttest, kuidas gaasi komponente on võimalik eraldada lahustades gaasi vedelikku, oli juttu peatükis 2.2. Seadmeid, mida kasutatakse absorptsiooni läbiviimiseks nimetatakse absorptsioonikolonideks või skraberiks (ingl scrubber). Absorptsiooni põhimõtteline skeem on kujutatud alljärgneval joonisel (Joonis 3.1). Joonisel on näha, kuidas bioreaktorist väljuv töötlemata biogaas siseneb absorptsioonikoloni alt ning puhas biometaan väljub koloni ülemisest osast. Vastuvoolu absorptsioonikoloni juhatakse samal ajal ülevalt sisse absorbent ning koloni alt väljub süsinikdioksiidiga rikastatud lahus. Lahus regenereeritakse desorptsioonikolonis (ingl stripping), kus absorbendist eemaldatakse süsinikdioksiid, mille tulemusel saab absorbenti uuesti kasutada.

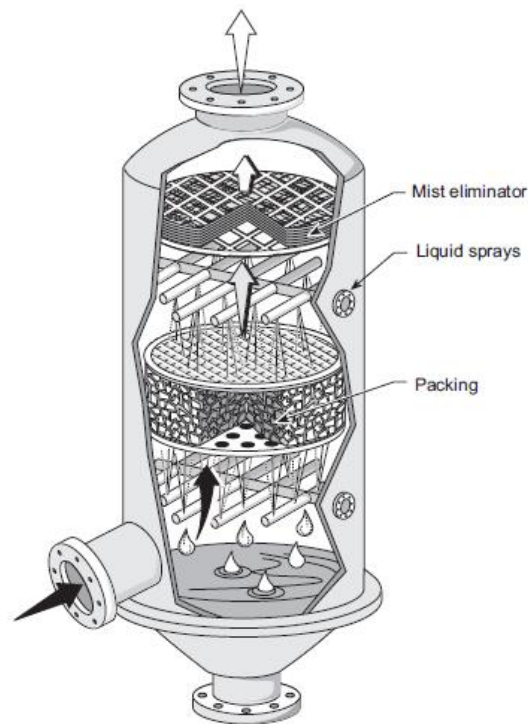
Absorbendi regenereerimine ei ole alati vajalik. Näiteks on võimalik kasutada absorbendina vett. Kui vesi on kättesaadav piisavas koguses ja väga madala hinnaga või hoopiski tasuta, siis ei pruugi olla mõttekas vett regenereerida eraldi seadmes, vaid kasutada absorptsioonikolonis alati uut ehk puhast vett. Selline võimalus on näiteks reoveepuhastusjaamadel.



Joonis 3.1 Absorptsiooni põhimõtteline skeem [19]

Jättes kõrvale strippingkoloni selgub, et biogaasi puhastamiseks absorptsiooniga on vaja ainult absorptsioonikoloni, pumpasid absorbendi ja gaasi jaoks ning torustikku, mis seadmed ja mahutid omavahel ühendaks. Pumpade valiku ning torustike projekteerimise kohta leiab informatsiooni

kirjandusest. Absorptsioonikolonna projekteerimine on aga huvitavam ülesanne ning kolonna parameetrid on otseselt seotud biogaasi puhastusefektiivsusega. Vastuvoolu täidiskolonn on kujutatud alljärgneval joonisel (Joonis 3.2) [20]. Joonisel on näha absorptsioonikolonna, kus alt siseneb puhastamata gaas, mis läbib kolonna täidise (packing) ja udueemaldaja (mist elimination) ning ülevalt väljub puhastatud gaas. Kolonna täidisele pihustatakse lahustit (liquid sprays) nii alt kui ka ülevalt. Lahusti koguneb kolonna põhja, kust see juhitakse kolonnist välja.



Joonis 3.2 Vastuvoolu täidiskolonn [20]

Kolonna kuju ja suuruse määrab ära kolonna täidis. Kolonna täidise kõrguse arvutamiseks kasutatakse ülekande ühiku meetodit, mis on lühidalt kokku võetud valemitega 7-9. Kolonna diameetri puhul on oluline, et täidis ei oleks üle ujutatud ja, et rõhu kadu kolonnis ei oleks liialt suur. Selleks on vaja teada minimaalset absorbendi vooluhulka. Minimaalse vooluhulga saab arvutada matrjalibilansist. Täpsema kirjelduse kolonna dimensioneerimiseks annab Rotunno jt. kirjutatud artikkel [21].

Valem 7 kirjeldab kolonna täidise kõrgust. Kus Z on kolonna täidise kõrgus, N_{OG} on teoreetiliste taldrikute arv ning H_{OG} on teoreetiliste taldrikute kõrgus [21].

$$Z = N_{OG} \cdot H_{OG} \quad (7)$$

Valemiga 8 on võimalik arvutada teoreetiliste taldrikute arvu N_{OG} . Valemis viitab y süsinikdioksiidi moolosale gaasi faasis. Indeks 1 kirjeldab moolosa kolonna põhjas, ehk sisenevas gaasis ja indeks 2

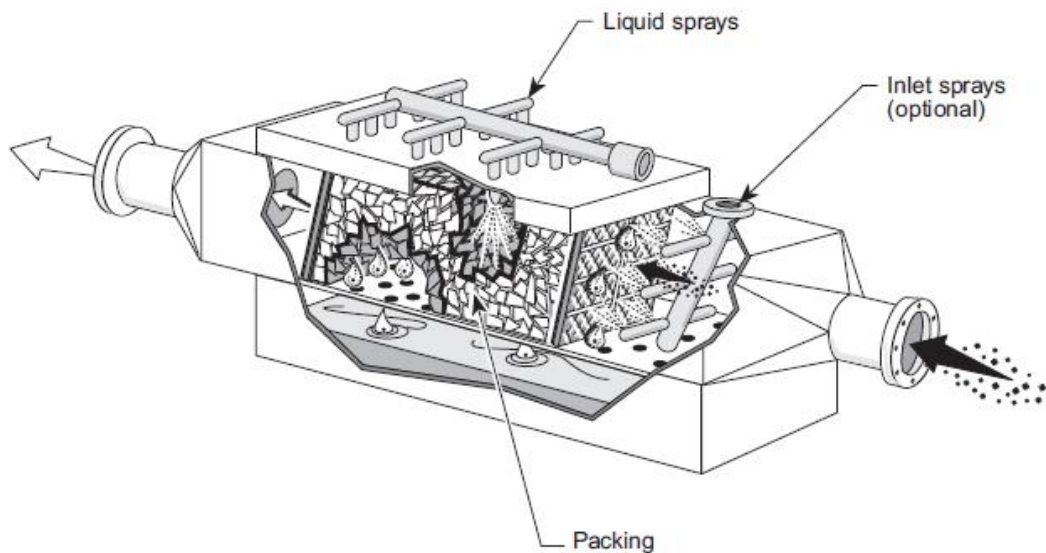
süsinikdioksiidi moolosa kolonni tipus, ehk väljuvas gaasis. Indeks eq viitab tasakaaluolekule tulenevalt Henry konstandist. Seega on lahtus $y - y_{eq}$ liikumapanev jõud [21].

$$N_{OG} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y - y_{eq}} + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 - y_1}{1 - y_2} \right) \quad (8)$$

Valemiga 9 arvutatakse teoreetiliste taldrikute kõrgust H_{OG} . G on gaasi kogus mis siseneb kolonni, K_G on massiülekanne tegur gaasi faasis, a on gaasi ja vee kokkupuutepindala ning p kirjeldab kolonnis olevat rõhku [21].

$$H_{OG} = \frac{G}{K_G \cdot a \cdot p} \quad (9)$$

Alternatiiv vastuvoolu täidiskolonnile on vertikaalne täidiskolonn (Joonis 3.3). Joonisel kujutatud absorptsioonikolonni puhul siseneb paremalt puhastamata gaas, mis liigub läbi niisutatud kolonni täidise ning vasakult väljub puhastatud gaas. Vertikaalsete täidiskolonnide eeliseks on nende väiksem suurus ja madalam rõhukadu võrreldes klassikaliste täidiskolonnidega. Samas on aga vertikaalsete kolonnide dimensioneerimine keerulisem, kuna kontsentratsiooni gradiendid eksisteerivad nii ülevalt alla kui ka vasakult paremale [20]. Dimensioneerimiseks vajalikku matemaatilist meetodit siinkohal eraldi välja pole toodud.



Joonis 3.3 Vertikaalne täidiskolonn [20]

Kolonni dimensioneerimisel tuleb mõista, et enamus algandmeid, näiteks gaasi kontsentratsioonid ja kogused kolonni sisenemisel ja kolonnist väljumisel sõltuvad biogaasist ning on määratud läbi antud biogaasi omaduste ja gaasivõrgu teenuse pakkuja etteantud tingimuste. Samas on aga ka parameetreid

nagu Henry konstant, mida ei ole võimalik absoluutse kindlusega arvutada. Henry konstantide kohta leiab infot kirjandusest ja antud töös on toodud näide (Tabel 2.3). Ka massiülekanne teguri gaasi faasis K_G ja vee kokkupuutepindala a arvutamine lähendusvalemitega on küsitava väärtusega. Õnneks ei ole nende parameetrite arvutamine kolonni projekteerides ilmtingimata vajalik. Ettevõtte, mille põhitegevuseks on kolonni täidiste tootmine, on viinud läbi eksperimendid oma toodetega ning K_G ja a väärtusi vastavale täidisele on võimalik nendelt ettevõtetelt teada saada. Üks selline ettevõtte on Vereinigte Füllkörper Fabrik GmbH & CO. KG. Joonis 3.4 kuni Joonis 3.7 illustreerivad erinevaid täidiskolonni täidiseid. Täidiste eesmärgiks on suurendada vee ja gaasi kontaktpinda. Sellest tulenevalt on täidistel erinevad kujud. Täidised on valmistatud erinevatest materjalidest, et tagada vastupidavus sõltuvalt temperatuurist, mehhaanilisest koormusest ja kontaktist erinevate kemikaalidega [22].



Joonis 3.4 Berl sadul [22]



Joonis 3.5 Terasest Pall® Ring [22]



Joonis 3.6 Terasest Novalox®-M [22]



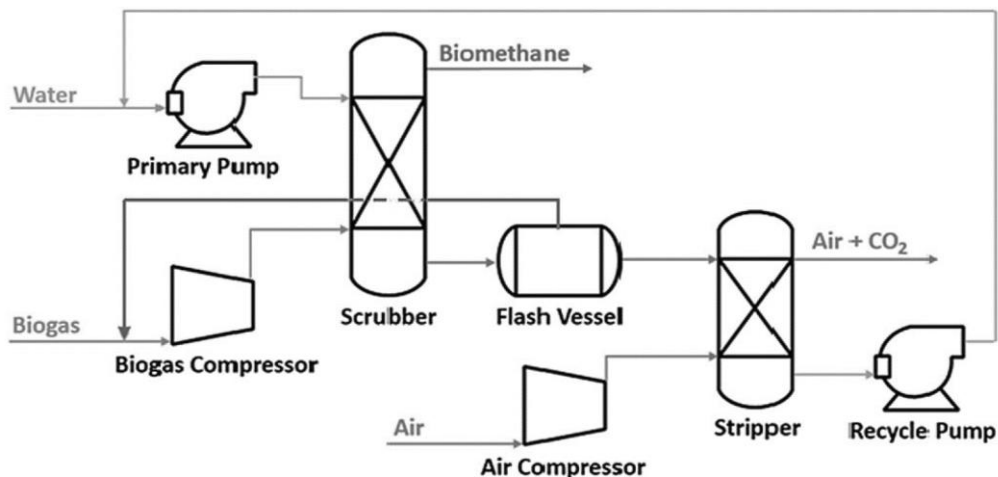
Joonis 3.7 Plastikust VFF-Netball® [22]

Vaadates täpsemalt valemeid 7-9 selgub, et kolonni suurst ning tööd mõjutavaid parameetreid on palju. Gaasi kontsentratsioon, ehk metaani ja süsinikdioksiidi suhe biogaasis ning ka biogaasi kogus, mida on vaja puhastada on määravad parameetrid. Gaasi temperatuur, millest sõltub Henry konstant ning läbi selle liikumapanev jõud, gaasi rõhk ning kolonni täidise omadused on samuti olulised. Sellest tulenevalt on läbi viidud hulgaliselt teadustöid, kus on uuritud erinevate parameetrite mõju absorptsioonisüsteemi tööle. Enamus teadustöödest on läbi viidud aga väga spetsiifilisi probleeme või puhastusjaamade konfiguratsioone kirjeldades. Sellest tulenevalt on kirjandusanalüüs jagatud kolmeks: absorptsioon vette peatükis 3.1.1, füüsiline absorptsioon peatükis 3.1.2, keemiline absorptsioon peatükis 3.1.3.

3.1.1 Absorptsioon vette

Biogaasi puhastamisel absorptsiooniga, kus lahustiks on vesi, on üks peamisi probleeme metaani kadu. Kuigi süsinikdioksiid lahustub vees kümneid kordi paremini kui metaan, ei taksita see siiski ka metaani lahustumist. Iga vette lahustunud metaani molekul on kadu, mida tuleks võimalusel vältida. Seda kadu on võimalik vähendada kasutades peale absorptsioonikolonna nii nimetatud kiirdesorptsiooni mahutit (Joonis 3.8). Nii nagu peatükis 2.2 kirjeldati, sõltub gaaside lahustuvus rõhust. Kiirdesorptsiooni mahuti eesmärk on langetada absorptsioonikolonnist tuleva vee rõhku, et gaasi molekulid hakkaksid desorbeeruma. Metaani molekulid lahustuvad vette viimasena ja desorbeeruvad veest esimesena. Selle tulemusel on võimalik tagastada suurem osa vette absorbeerunud metaanist ning suunata desorbeerunud gaas tagasi Biogaasi segusse [21].

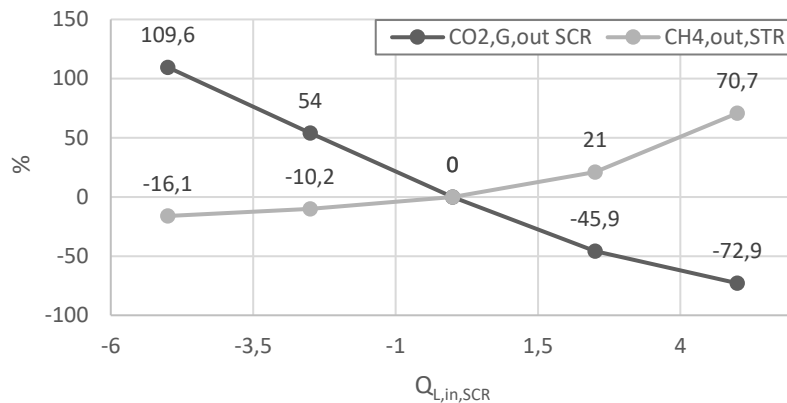
Eelpool kirjeldatud kiirdesorptsiooni tööpõhimõtte seisneb rõhu langetamises. Oluline on mõista, et rõhu langetamine ei ole eriti kulukas ega keeruline, kui kolonna siseneva biogaasi rõhku on eelnevalt tõstetud. Juhul kui absorptsioon toimub aga atmosfääri rõhul, vajab kiirdesorptsioon vaakumpumpa, et saavutada madalam rõhk desorptsiooni jaoks.



Joonis 3.8 Vesi skraber kiirdesorptsiooniga [21]

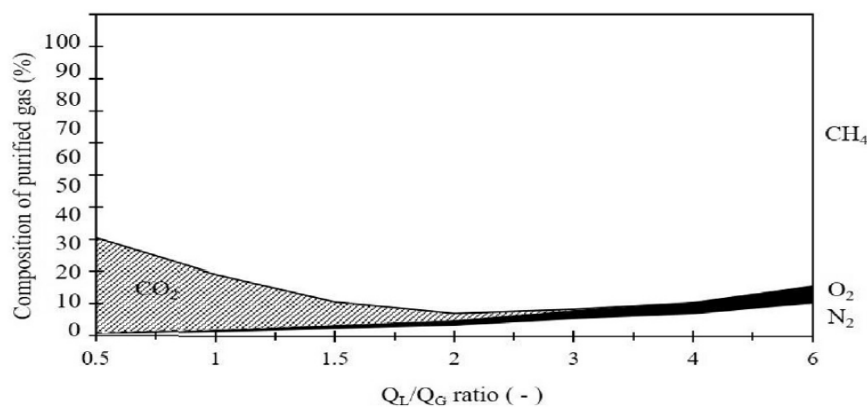
2016 aastal Wylock ja Budzianowski läbiviidud töös [23] koostati absorptsiooni matemaatiline mudel simuleerimaks absorptsioonikolonna koos kiirdesorptsiooni mahuti ja desorptsioonikolonniga. Antud simulatsiooniga on võimalik automatiseerida ja efektiivselt juhtida absorptsioonikolonna tööd ning vältida biogaasi kvaliteedist tulenevate häirete mõju tootmisele. Töö käigus koostatud simulatsiooniga uuriti ka gaasikoguse, koostise, temperatuuri ja rõhu mõju kogu protsessile.

Mis puudutab absorbenti ehk vett ning absorbenti lahustunud CO₂ mõju, siis antud simulatsioon tõi välja, et kolonni sisenevas absorbendis lahustunud CO₂ ei ole märkimisväärse tähtsusega parameeter ega mõjuta kolonni suurust eriti. Mõju on 3% ringis. CO₂ sisaldus kolonnist väljuvas vees mõjutab aga kolonni kõrgust kuni 15%. Absorbendi vooluhulga kogus ($Q_{L,in,SCR}$) mõjutab aga süsinikdioksiidi osakaalu skraberist väljumisel ($CO_{2,G,out,SCR}$) väga suurel määral. Mida rohkem vett, seda vähem CO₂ väljuvas gaasis. Samas mõjutab see parameeter ka oluliselt metaani lahustuvust ($CH_{4,out,STR}$), mida rohkem vett seda rohkem lahustub metaani (**Error! Reference source not found.**Joonis 3.9).



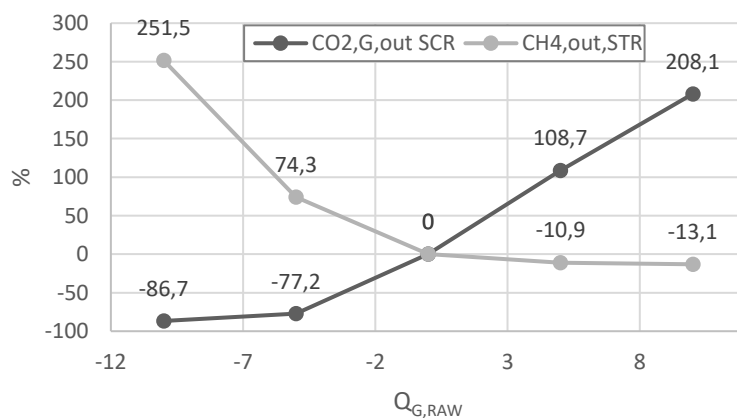
Joonis 3.9 Absorbendi koguse mõju absorptsioonile [23]

Noorain-i jt. läbiviidud töös [24] selgus, et süsinikdioksiidi 100% eemaldamine absorptsiooniga on võimalik, kui tõsta vee vooluhulka gaasi vooluhulga suhtes (Q_L/Q_G - ratio) mitmekordseks. See ei tähenda aga, et biometaan puhtam oleks, vette lahustunud hapnik ja lämmastik hakkavad kolonnis desorbeeruma ja jõuavad seega biometaani (Joonis 3.10). Siinkohal on oluline mainida, et töö viidi läbi atmosfääri rõhul, 20° C juures ning kiirdesorptsiooni mahutit ei kasutatud.



Joonis 3.10 Hapniku ja lämmastiku desorptsioon Biometaani [24]

Gaasi koguse muutmine mõjutab aga nii metaani kadu kui ka süsinikdioksiidi absorbeerumist. Väiksema gaasikoguse juures töötab kolonn efektiivsemalt ning eemaldab rohkem süsinikdioksiidi. Samas absorbeerub ka rohkem metaani. Suurem gaasikogus ei mõjuta metaani absorbeerumist eriti, kuid süsinikdioksiidi kogus väljuvas gaasis kasvab märkimisväärselt. Selle efekti kompenseerimiseks on vaja muuta vee vooluhulka. Alljärgnevalt graafikult on näha, kuidas biogaasi koguse ($Q_{G,RAW}$) varieerumine mõjutab nii süsinikdioksiidi kogust absorptsioonikolonnist tipus ja metaani kogust desorptsioonikolonnist väljudes (Joonis 3.11). Oluline on siinkohal ära märkida, et kuna absorptsiooni- ja desorptsioonikolonnide vahel on kiirdesorptsiooni mahuti, siis suur osa absorbeerunud metaanist retsirkuleeritakse tagasi absorptsioonikolonnist.

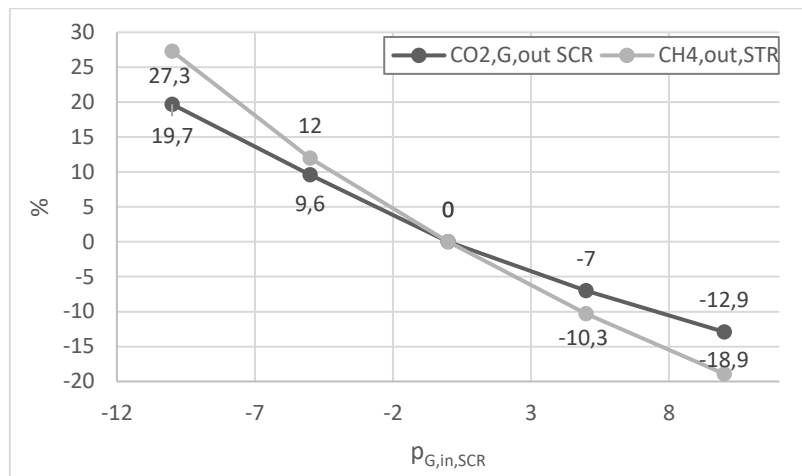


Joonis 3.11 Gaasikoguse mõju absorptsioonile [23]

Vesi-skraberi kasutamises optimeeritakse seadmete suurust just nimelt rõhuga. Mida kõrgem on rõhk, seda lihtsamini lahustuvad gaasid ning seda väiksemat kolonni on vaja. Biogaasi rõhu tõstmisel on aga kaks miinust. Esiteks on kompressorid lisaseadmed ja energiakulud. Teiseks, mitte ainult süsinikdioksiidi lahustuvus ei kasva, vaid ka metaan lahustub paremini kõrge rõhu juures, mis omakorda võib kaasa tuua metaani kao.

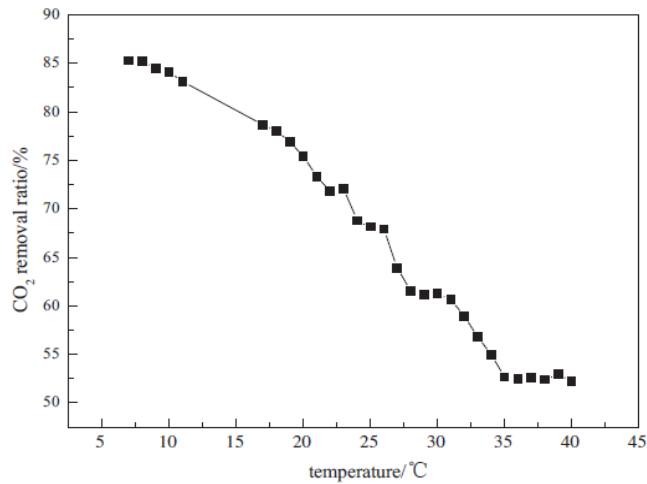
Rõhu mõju uuriti ka Wylock ja Budzianowski poolt [23]. Selgus, et mida kõrgem rõhk ($p_{G,in,SCR}$) seda rohkem absorbeerub süsinikdioksiid. Kuigi ka metaani absorbeerumine peaks tõusma kui gaasi rõhku tõstetakse, siis ei pea see paika absorptsiooni süsteemi puhul, kus kasutatakse kiirdesorptsiooni mahutit. Simulatsioonist tulenevalt, mida kõrgem gaasi rõhk, seda väiksem metaani kadu (Joonis 3.12). Sellest saab ka järeldada, et kõrgema rõhuga töötavas kolonnist saavutatakse biometaanile vastav

kvaliteet väiksema veehulgaga, absorptsioon toimub paremini. Seda väidet kinnitab ka teine töö, mis viidi läbi absorptsiooniga biogaasi puhastamist analüüsid [25].



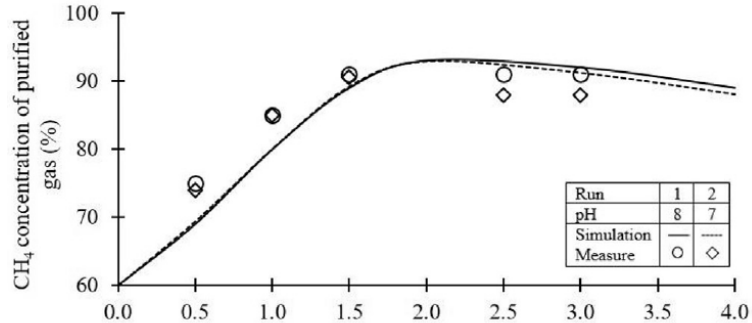
Joonis 3.12 Rõhu mõju absorptsioonile [23]

Peale rõhu mõju uuriti ka temperatuuri mõju Xiao jt. poolt [25]. Temperatuuri muutmine peaks muutma selektiivsust α_{ab} . Töös selguski, et temperatuuri mõju absorptsioonile oli eeldustekohane, kõrgematel temperatuuridel lahustuvus vees langes ning madalatel temperatuuridel kasvas. Kõrgematel temperatuuridel kui 35 °C ei muutunud enam süsinikdioksiidi lahustuvus vette (Joonis 3.13). Seda võib seletada asjaoluga, et 35 °C kõrgematel temperatuuridel on vees olev süsinikdioksiid juba tasakaaluolekus ning vesi ei ole võimeline rohkem süsinikdioksiidi vastu võtma. Sama efekti kinnitasid ka Noorain jt. oma töös [24]. Nemed avastasid oma eksperimentides, et atmosfääri rõhul ja temperatuuril 20 °C ning kasutades polüuretaanšvammist kolonni täidist, on vaja vee- ja gaasivoo suhet $Q_L/Q_G = 2$, et saavutada puhastatud gaas mille metaani sisaldus on üle 90%. Viies läbi sama eksperiment 5 °C oli vajalik vee- ja gaasivoo suhe $Q_L/Q_G = 1$, see viitab tugevale sõltuvusele temperatuurist.



Joonis 3.13 Temperatuuri mõju absorptsioonile [25]

Noorain jt. uurisid oma töös ka pH mõju absorptsioonile [24]. Tööst selgub, et atmosfäärirõhul ja 20° C juures ei mängi väikesed muudatused pH-s erilist rolli. Eksperimendid viidi läbi veega, mille pH varieerus seitsmelt kaheksale. Mõõtmistulemustes aga suurt erinevust absorptsioonis ei märgatud nagu on näha jooniselt (Joonis 3.14).

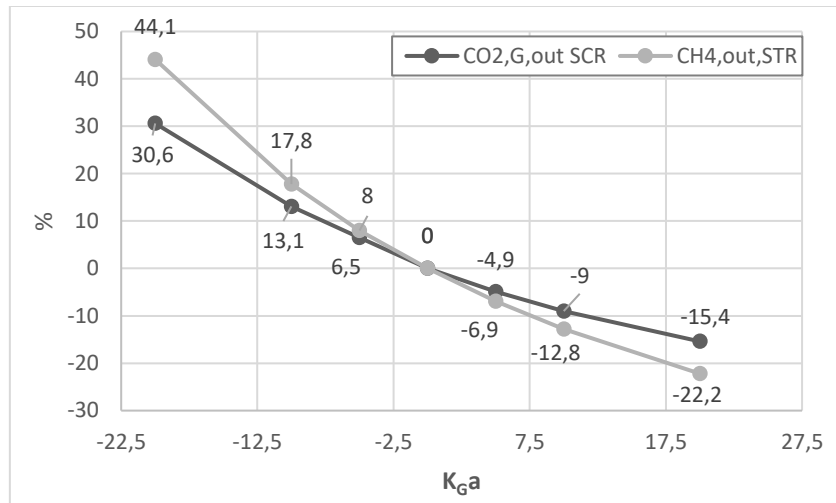


Joonis 3.14 pH mõju absorptsioonile (Joonise x teljel on kujutatud vee vooluhulka gaasi vooluhulga suhtes) [24]

Wylock ja Budzianowski märkisid oma uuringus ära, et kuigi CO₂ reageerib ka veega, on selle reaktsiooni mõju üldisele absorptsioonile kaduvväike. Süsinikdioksiidi reaktsiooni veega kirjeldab valem 10 [23].



Märkimisväärsed mõju avaldab aga kogu süsteemile massiülekande teguri gaasi faasis K_G ja vee kokkupuutepindala a muutmine (Joonis 3.15). Joonisel on kasutatud kahe parameetri korrutist samuti nagu valemis 9.



Joonis 3.15 Kolonni täidise mõju absorptsioonile [23]

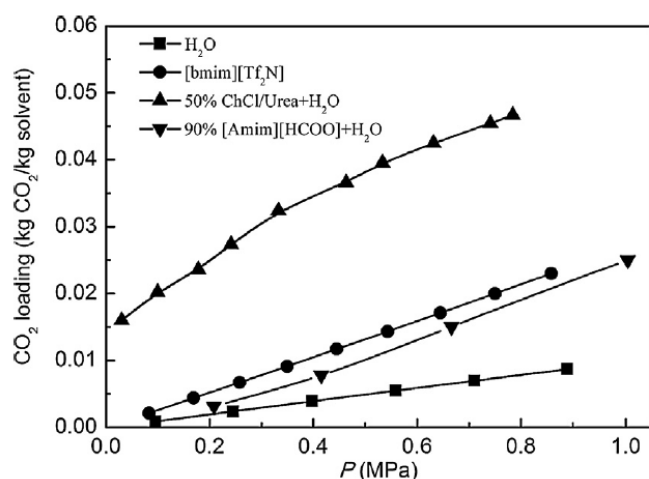
3.1.2 Füüsikaline absorptsioon orgaaniliste lahustitega

Füüsikalise absorptsiooni all mõeldakse gaasimolekulide lahustumist absorbenti, olgu siis absorbendiks vesi või mõni muu lahus. Seega on ka absorptsiooni- ja desorptsiooniseadmed samad. Ainus erinevus orgaaniliste lahuste ja vee vahel on nende omadused, peamiselt selektiivsus ja lahustuvus. Xie jt. uurisid oma töös nelja erinevat absorbenti [26]:

- Vett ehk H_2O
- 1-butüül-3-metüülimidiasoolium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid ehk **[bmim][Tf2N]**
- koliin kloriid/uurea ehk **50% ChCl/Urea**
- 1-allüül-3-metüülimidiasoolformaad ehk **90% [Amim][HCOO]**

Töös kasutatud seadmete konfiguratsioon on sama, mis ka juba eelpool mainitud absorptsiooniseadmetelgi (Joonis 3.8). Peamine erinevus seisneb selles, et kui absorptsioonil veega ei ole alati vaja vee regenereerimiseks kasutada eraldi seadet, siis orgaaniliste lahuste puhul sellest protsessist pääsu pole. Regenereerimine ehk CO_2 desorptsioon toimub aga sama printsiibi järgi nii vee kui ka teiste lahuste puhul. Desorptsioon toimub kolonnis, kus rõhku langetatakse ja absorbent puhutakse läbi õhuga, et süsinikdioksiid desorbeeruks. Orgaaniliste lahuste puhul kasutatakse ka teist kiirdesorptsiooni mahutit CO_2 desorptsiooniks. Seega ei vaja töös uuritud orgaaniliste lahused rohkem energiat kui vesi, et regenereerida absorbenti.

Füüskailiste absorbentide puhul on võtmetähtsusega absorptsiooni mahtuvus ehk lahustuvus, gaasi kogus mida absorbent on võimeline vastu võtma, ja selektiivsus α_{ab} . Kõigi absorbentide lahustuvus 313,2 K juures ja erinevatel rõhkudel on illustreeritud alljärgneval joonisel (Joonis 3.16). Lahustuvuse ühikuks on võetud CO₂ kilogrammi absorbendi kilogrammi kohta. Jooniselt on näha, et vette on võimalik lahustada kõige vähem süsinikdioksiidi ning kõige lubavamad tulemust annab [Amim][HCOO], mille absorptsiooni mahtuvus 0,8 MPa juures on veest peaaegu 5 korda suurem [26].



Joonis 3.16 Süsinikdioksiidi lahustuvus erinevates absorbentides [26]

Peale lahustuvuse arvatati välja ka kõikide lahuste selektiivsused 293,15 K ja 0,8 MPa juures. Alljärgnevas tabelis on välja toodud uuritud absorbentide selektiivsused (Tabel 3.1). Nagu tabelist näha, on kõige kõrgem selektiivsus 90%[Amim][HCOO] ning kõige madalam [bmim][Tf₂N].

Tabel 3.1 Süsinikdioksiidi ja metaani selektiivsus erinevatel absorbentidel 293,2 K ja 0,8 MPa juures [26]

Absorbent	H ₂ O	[bmim][Tf ₂ N]	50% ChCl/Urea	90%[Amim][HCOO]
Selektiivsus α_{ab}	$24 < \alpha_{ab} < 25$	$11 < \alpha_{ab} < 12,5$	$23 < \alpha_{ab} < 24$	$25 < \alpha_{ab} < 27$

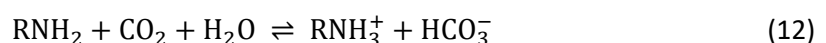
Võrreldes lahustuvuse ja selektiivsuse tulemusi on raske ennustada, milline absorbendi omadus kõige suuremat rolli mängib. Kindlusega võib ainult öelda, et kuna [Amim][HCOO] on kõige kõrgem selektiivsus ja lahustuvus, siis ilmselt on tegemist kõige efektiivsema absorbendiga. Hüpoteesi kinnitamiseks viidi teadustöös läbi simulatsioon tarkvaraga Aspen Plus. Analüüsi oli energiakulu kui ka majanduslikku tasuvust. Analüüs võeti konstantseks parameetriks biometaanis kvaliteet, milleks oli 97 mahu% metaani biometaanis ning biogaasi kogus. Simulatsiooni tulemustest selgus, et kuna süsinikdioksiidi vette lahustuvus on kordades madalam kui [Amim][HCOO], siis läheb absorptsiooniks

vaja ka kordades rohkem vett. Sama koguse biogaasi puhastamiseks oli vaja peaaegu kuus korda rohkem vett kui [Amim][HCOO]. Ka töö ja seadmete hind oli simulatsioonis kõige madalam just nimelt [Amim][HCOO]. Kogu kapitali maksumust hinnati 7% väiksemaks kui veel ja käitamiskulusid hinnati 10% madalamaks [26]. Sellest lähtudes võib pidada füüsikalist absorptsiooni [Amim][HCOO]-ga efektiivseks lahenduseks kui puhastatava biogaasi kogused on suured, sest mida rohkem on toorainet puhastamiseks, seda olulisemaks muutub iga kokkuhoitud protsent.

3.1.3 Keemiline absorptsioon

Keemiliseks absorptsiooniks nimetatakse tehnoloogiat, mille puhul kasutatakse ära süsinikdioksiidi võimet reageerida teiste kemikaalidega, sellest oli juttu ka peatükis 2.3. Füüsikalise ja keemilise absorptsiooni erinevuseks on erinevate molekulidevaheliste sidemete teke. Füüsikaliseks absorptsiooniks nimetatakse gaasi ja lahuse molekulidevahelist kinnitumist nõrkade intermolekulaarsete jõudude tulemusel. Sellepärast toimub füüsikaline absorptsioon ka kõrgetel rõhkudel ja madalatel temperatuuridel. Keemiline absorptsioon toimub aga kovalentsete sidemete moodustumisel gaasi ja absorbendi molekulide vahel. Nende sidemete lahutamiseks on vaja jällegi madalat rõhku ja palju kõrgemat temperatuuri [27].

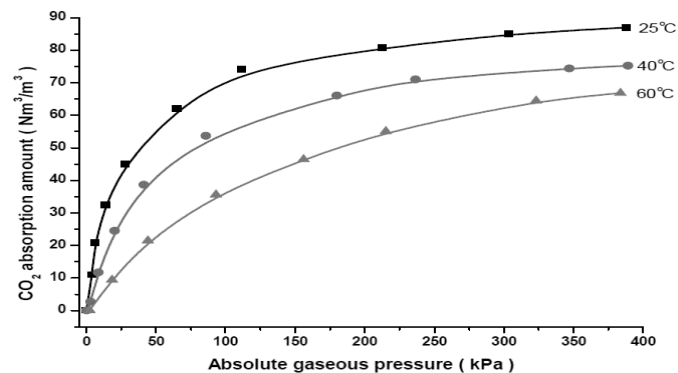
Keemilise absorptsiooni puhul on tuntumateks absorbentideks: monoetanoolamiin (MEA), diglükoolamiin (DGA), dietanoolamiin (DEA), trietanoolamiin (TEA), metüüldietanoolamiin (MDEA), ja piperasiin (PZ). Valem 11 kirjeldab MEA reaktsiooni karbamaadi reaktsiooni teed ning valem 12 MEA bikarbonaadi reaktsiooni teed [27].



Parema ettekujutuse keemilisest absorptsioonist annab Gong jt. läbi viidud töö, kus uuriti keemilise absorptsiooni pilootseadet [28]. Pilootseadet uurivas töös kasutati biogaasi vooluhulgaga kuni 300 Nm³ h⁻¹ ning metaani sisaldusega 62 mahu% ja süsinikdioksiidi oli 37 mahu%. Seade koosnes absorptsiooni- ja desorptsioonikolonnist ning boilerist, mille eesmärk oli varustada desorptsioonikolonna auruga, kütteks kasutati töötlemata biogaasi. Selle tulemusel kannatas ka metaani saagis, kuna osa biogaasi kulus boileri tööks. Metaani saagis absorptsioonikolonnist väljudes oli aga üle 99%. Absorbent, mida pilootseadmes kasutati, koosnes 40% MDEA, 3% DEA, 7% PZ. Väiksetes kogustes, 50 mg L⁻¹, oli lisatud ka antioksidante, erosiooni inhibiitoreid ja viskoossuse modifitseerijaid.

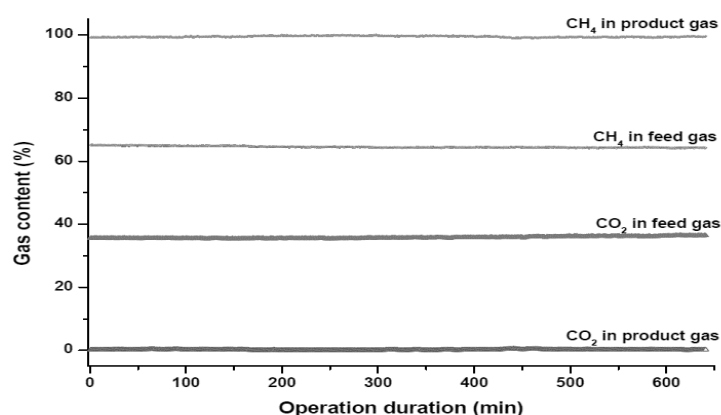
Keemilise absorptsiooni puhul sõltub süsinikdioksiidi lahustumine absorbenti sarnastest parameetritest nagu ka füüsikalise absorptsiooni puhul ehk siis rõhust, temperatuurist, gaasi ja

absorbendi voluhulkade suhtest, kolonni täidisesest. Keemilise absorptsiooni puhul võib aga ära märkida, et ka reaktsiooni kiirus on oluline. Alljärgneval graafikul (Joonis 3.17) on kokku võetud temperatuuri ja rõhu mõju ning gaasi ja absorbendi suhe. Nagu näha, mida madalam on temperatuur ja kõrgem rõhk, seda vähem on vaja absorbenti. Oluline on tähele panna gaasi ja absorbendi suhte ($\text{Nm}^3 \text{m}^{-3}$) suurusjärku. Samade rõhkude ja temperatuuride juures on füüsikalise absorbendi kogused kümneid kordi suuremad (peatükis 3.1.1). Vee puhul ei pruugi absorptsioon nii kõrgete temperatuuride juures enam toimudagi, nagu oli näha jooniselt (Joonis 3.13).



Joonis 3.17 Rõhu ning temperatuuri mõju keemilisele absorptsioonile [28]

Alljärgneval joonisel on ära toodud mõõtmistulemused pilootjaama absorptsioonikolonnist välja juu gaasi kontsentratsioonist (Joonis 3.18). Mõõtmiste ajal oli gaasi voluhulk $250 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ ning biogaasi koosnes 64% metaanist ning 36% süsinikdioksiidist. Absorbendi voluhulgaks oli märgitud $4,25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Nagu jooniselt näha koosneb biometaan 99% metaanist ning vähem kui 0,2% süsinikdioksiidist.



Joonis 3.18 Gaasi kvaliteet keemilise absorptsiooni pilootseadmes [28]

Kuigi eelpool mainitud töös on mõõtmistulemused pilootjaamast muljetavaldavad, on keemilisel absorptsioonil ka omad negatiivsed küljed. Keemilise absorptsiooni peamisteks probleemideks on absorbendi regenererimiseks kuluv energia, absorbendi lagunemine ja amiinide korrodeerivad omadused. Keemilise absorptsiooni põhiliseks mehhanismiks on amiinide võime reageerida happeliste gaasidega madalatel rõhkudel. Absorbenti saab hiljem regenererida tõstes temperatuuri või langetades rõhku, mille tulemusel gaasi molekulid vabanevad. Absorbendi regenererimiseks võib seega kasutada veeauru stripkolonnis või õhku temperatuuril 100-120 °C. Seega on regenererimiseks vajaminev energia keemilise absorptsiooni peamine miinus ning valupunkt millega tegeleda. Lahendusteks on välja pakutud erinevaid tehnoloogilisi konfiguratsioone, aga ka teisi absorbente nagu TEA, mille regenererimis energia peaks olema väiksem MEA. Lahendus võiks olla ka seguabsorbent nagu üleval ära toodud pilootseadmeski [27].

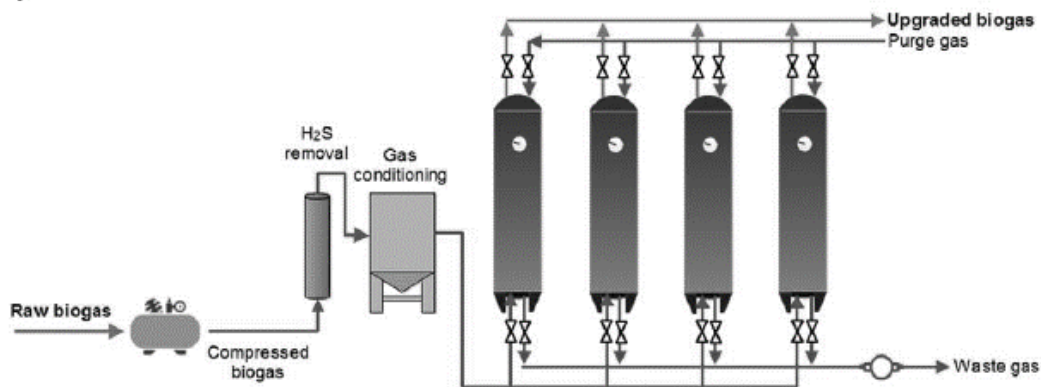
Amiinide lagunemiseks nimetatakse protsesse, kus amiinid kas oksüdeeruvad või reageerivad gaasikomponentidega ühenditeks, mis on niivõrd püsivad, et neid ei õnnestu enam lahutada. Selle tulemusel kahaneb absorbendi kogus ja seeläbi ka süsinikdioksiidi mahtuvus. Sellele probleemile pakutakse lahenduseks kõrgemat amiinide kontsentratsiooni, madalamat temperatuuri desorptsioonil või hoopis vahetada absorbenti. Oksüdatsiooni peetakse aga domineerivaks amiinide degregatsiooni põhjuseks. Oluline on aga, et reaktsioonid, mille tulemusel amiinide kogus väheneb, toimuvad ka suurel määral biogaasis leiduvate komponentidega nagu vääveloksiididega ja lämmastikoksiididega. Sellest lähtudes tuleb hinnata amiinide degregatsiooni antud biogaasi koostise juures ning vajadusel puhastada biogaasi juba enne absorptsiooni [27]. Samas leiti pilootseadet uurivas töös, et peale ühte aastat pilootjaamas oli amiini kulu 1 kg CO₂ eemaldamisel 0,24 g amiini. Sellest tulenevalt peeti amiini degregatsiooni mitteprobleemaatiliseks [28].

Osad amiinid nagu MEA, kipuvad kõrgetel temperatuuridel olema korrodeerivad ja ka süsinikdioksiidiga reageerides võivad tekkida korrodeerivad produktid. Süsinikterasest seadmete puhul võib tekkida probleeme korrosiooniga kui kasutatakse kõrgeid temperatuure, CO₂ kontsentratsioon on kõrge, rõhk on kõrge või amiinide kontsentratsioon on kõrge [27]. Lihtsaks, kuid kulukaks, lahenduseks selle probleemile oleks seadmete materjalide valik, mille puhul korrosiooni ei tekiks.

3.2 Adsorptsioon

Adsorptsioonist, kui füüsilisest gaaside eraldamismehhanismist oli juttu peatükis 2.1. Biogaasi komponentide, metaani ja süsinikdioksiidi eraldamiseks kasutatavat seadet nimetatakse adsorptsioonikolonniks. Süsteemi, mis koosneb mitmest kolonnist kutsutakse inglise keeles Pressure Swing Adsorption-iks, ehk PSA-ks. Eesti keeles võiks PSA-d kirjeldada kui rõhu ostsileerimis

adsorptsiooni. PSA tehnoloogia puhul kasutatakse mitut väiksemat adsorptsioonikolonna paralleelselt (Joonis 3.19). Aktiivsöe või mõne muu adsorbendiga täidetud kolonni juhitakse gaasi segu. Kolonni täidetakse kuni küllastumiseni, ehk CO₂ läbilöögini. Peale läbilööki sulgetakse biometaaniga ventiil ja langetatakse rõhku kolonnis, et regenereerida adsorbent süsinikdioksiidist. Kui kolonn on puhastatud, hakkab protsess otsast peale. PSA peaks toimima ka pideva gaasivoo juures. Selle saavutamiseks ongi paralleelselt kasutusel mitu kolonni, kui ühte kolonni täidetakse, siis samal ajal järgmist tühjendatakse ning puhastatakse, nii on võimalik tagada gaase pidev puhastus [17].



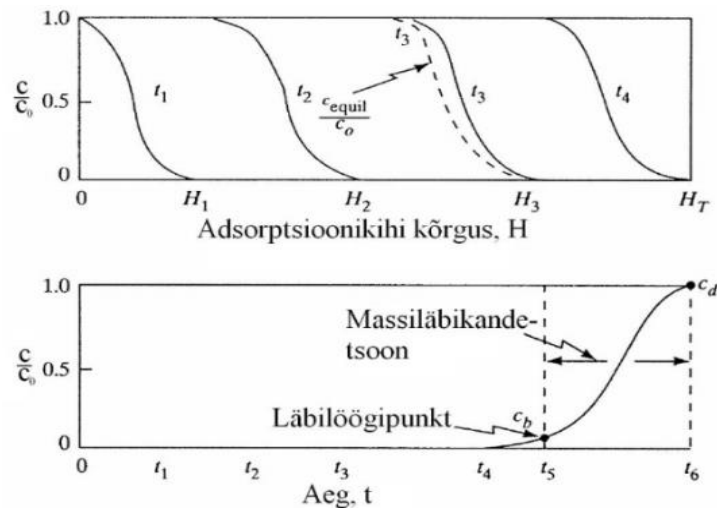
Joonis 3.19 PSA tehnoloogiline skeem [17]

Adsorptsioonikolonna projekteerimiseks on kõigepealt vaja mõista, kuidas töötab aine adsorbeerumine kolonnis. Adsorptsioonikolonna puhul on tegemine kolonniga, mis on täidetud liikumatu adsorbendiga. Adsorptsiooniks on võimalik kasutada erinevaid adsorbente, et eraldada süsinikdioksiid metaanist. Levinumad on aktiivsüsi, tseoliit ja metall-orgaanilised ühendid. Tseoliite on palju uuritud ja kasutatakse ka CO₂ adsorbendina tänu kõrgele temperatuuri ja rõhu taluvusele ning CO₂ selektiivsusele. Aktiivsöe eelisteks on aga suur adsorptsiooni mahtuvus madalatel rõhkudel ning ka suur eripindala ruumalaühiku kohta. Mainimata ei saa ka jätta aktiivsöe madalat hinda võrreldes tseoliidiga ja regenereerimiseks kuluvat energiat [29]. Alljärgneval joonisel (Joonis 3.20) on kujutatud firma Kuraray CO Ltd. toodetud aktiivsöe pelletid (CMS – carbon molecular sieve), mida kasutatakse lämmastiku ja hapniku eraldusprotsessides. Sarnaseid pelletteid saab ka kasutada metaani ja süsinikdioksiidi eraldamiseks, kuigi biogaasi eraldamiseks soovitab ettevõtte kasutada aktiivsöe puru või graanuleid [30].



Joonis 3.20 Süsinik pelletid, ehk CMS [30]

Kolonn, mis adsorbendiga täidetud, juhitakse kõrgel rõhul alt sisse gaas, süsinikdioksiidi molekulid adsorbeeruvad kolonni täidisele ning ülevalt väljub puhas biometaan. Täitumist piki kolonni illustreerib alljärgnev joonis (Joonis 3.21). Kolonn täitub alt ülesse kogu kolonni ulatuses adsorbeeritava gaasiga, see tähendab adsorbent rikastub gaasimolekulidega kuni läbilöögini. Joonisel on H -ga tähistatud kolonni kõrgust, t -ga aega mis kulub läbilöögini ning C/C_0 on gaasi kontsentratsioon vastavas punktis jagatud gaasi algkontsentratsiooniga.



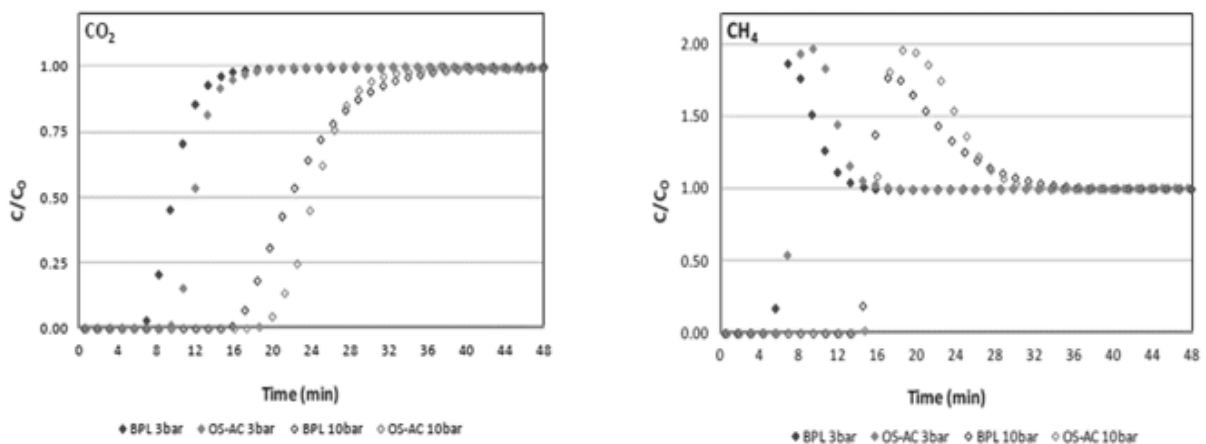
Joonis 3.21 Adsorptsiooni kolonni täitumine gaasiga [13]

PSA süsteemi puhul on oluline just nimelt läbilöögi aeg, kuna pideva gaasivoo puhul peab teadma millal kolonn täitub ning kui kaua läheb aega, et kolonni regenereerida. Sellest tulenevalt on PSA süsteemi projekteerimisel vaja läbi viia katsed välja selgitamiseks läbilöögipunkt mingi kindla kolonni täidise, mõõtmete ning gaasi koguse ja kontsentratsiooni juures. Kui need andmed on teada, tuleb katsetega välja selgitada ka adsorbendi regenereerimiseks kuluv aeg. Selle informatsiooni põhjal saab mitmest

kolonnist koosneva PSA süsteemi aja režiimi paika panna ning lähtuvalt adsorbendist ja tegelikust gaasi kogusest projekteerida vajaliku suurusega kolonnid. Kuidas seadet dimensioneerida, kas mastaabisuurendus- või kineetilise mudeli järgi, on võimalik lugeda teisest allikast [31].

Kokkuvõtlikult võib öelda, et PSA süsteemi töö sõltub suurel määral kolonni täidisest. Väga oluline on ka töö režiim, ehk kuidas regenereeritakse kolonni. Gaasi vooluhulk ning rõhk mille juures töötatakse mängivad samuti rolli PSA efektiivsuses. Sellest lähtudes on läbiviidud hulgaliselt teadusuuringuid, kus on katsetatud nii erinevaid konfiguratsioone, täidiseid kui ka püütud välja selgitada teiste parameetrite mõju PSA-le.

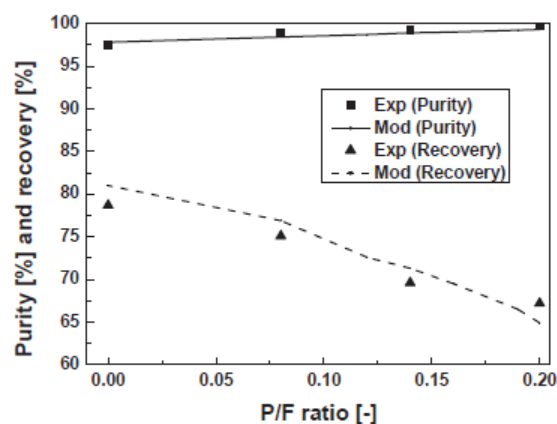
CO₂ läbilöögi hetk on PSA üks olulisemaid parameetreid. Carcia, Rubiera viisid oma teadustöös läbi adsorptsiooni eksperimente erinevatel söe adsorbentidel [14]. CO₂ ja CH₄ läbilöögid on kujutatud alljärgneval joonisel (Joonis 3.22). Joonisel on näha süsinikdioksiidi ja metaani läbilööke 3 ja 10 bar-i juures kahe erineva adsorbendiga. Oluline on, et CO₂ läbilöögist tulenevalt asendub CH₄ adsorbendi pinnal CO₂ molekulidega. Sellest ka CH₄ kõvera tõus samal ajal kui CO₂ saavutab läbilöögi. Järelikult mõjutab automaatika, mis juhib kogu PSA süsteemi, mitte ainult biometaani lõplikku kontsentratsiooni vaid ka metaani saagist. Lülitudes liiga vara jääb suur kogus metaani adsorbendi pinnale, hilise lülituse puhul pääseb jällegi suur kogus süsinikdioksiidi biometaani voogu.



Joonis 3.22 Süsinikdioksiidi ja metaani läbilöök [14]

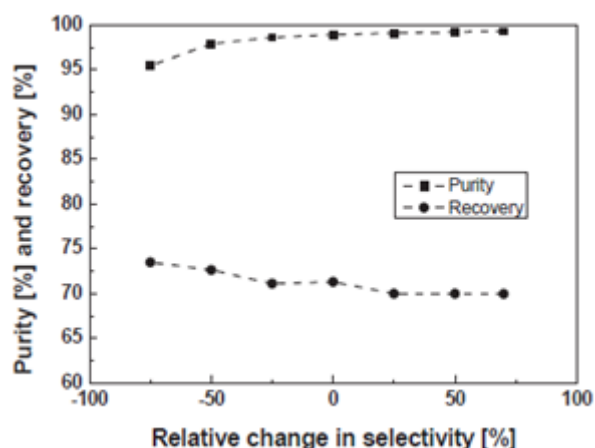
Süsinikdioksiidi võimet tõrjuda kolonnist sinna adsorbeerunud metaani kasutasid oma uurimustöös ära ka Kim jt. [32]. Antud töös pakuti kolonni puhastamisel kaduma mineva metaani probleemile lahenduseks nii nimetatud „läbipuhumine“ meetodi kasutamist kolonni regenereerimiseks. Läbipuhumise meetodil kasutatakse kolonnide regenereerimiseks puhastusgaasi, antud juhul oli

puhastusgaasina kasutusel metaanirikast gaasi, mis on läbinud kolonni. Metaanirikast gaasi kasutatakse kolonni regenereerimiseks kõrgel rõhul. Selles etapis tõrjub metaan adsorbendilt süsinikdioksiidi. Järgmise tsükliga asendub adsorbeerunud metaan omakorda süsinikdioksiidiga ning väljuva gaasi metaani sisaldus kasvab. Sellise PSA süsteemi töö hindamiseks kasutatakse suhtarvu P/F. Suhtarvus P/F on P metaani vooluhulk adsorbendi regenereerimiseks kasutatavas gaasis, F on biogaasis oleva metaani vooluhulk. Seega näitab P/F suhe etapis läbipuhumine tsirkuleeritava gaasi kogust. P/F = 0, siis läbipuhumise jaoks gaasi ei kasutata, kui P/F on 0,2, siis kasutatakse 20% metaanist ära kolonni regenereerimiseks. Adsorptsioonikolonni puhul, mille regenereerimiseks kasutatakse gaasi võib lähtuda reeglist: mida puhtam (Purity) on kolonnist väljuv toode, seda väiksem on saagis (Recovery). Teisiti öeldes, mida suurem on regenereerimiseks kasutatava gaasi kogus, seda puhtam on küll lõpptoodang, kuid seda vähem on lõpptoodangut mahuliselt. Uurimistöös [32] tehtud simulatsioon ja eksperimendid kinnitavad seda reeglit, mida suurem on P võrreldes F-iga, seda puhtam on biometaan, kuid seda rohkem läheb metaani ka kaduma (Joonis 3.23). Jooniselt on näha, et kui P/F suhe on 0,2 siis on saagis vaid 65%. Samas on sellisel juhul biometaani osakaal 99%. Märkimisväärne on, et ka ilma läbipuhumiseta, P/F = 0 on saagis vaid 80%, aga puhtus on veidi alla 97%.



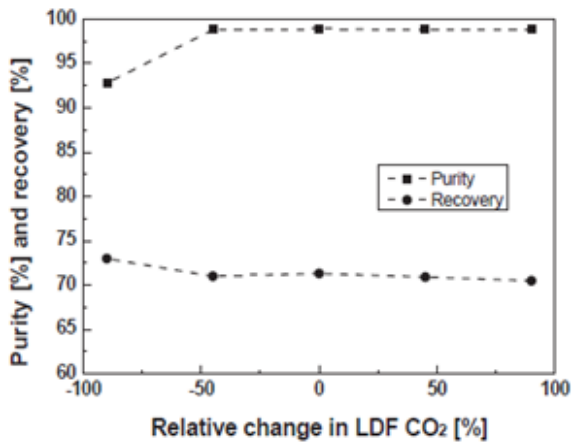
Joonis 3.23 P/F mõju PSA-le [32]

Sarnaselt absorptsioonile, kus metaan absorbeerub lahusesse toimub ka PSA-s metaani adsorptsioonkolonni täidisele. Võrreldes aga aktiivsöe selektiivsust adsorptsioonis α_{ad} ja vee selektiivsust absorptsioonis α_{ab} selgub, et PSA puhul on kõrge metaani saagise saavutamine märkimisväärne probleem. Kim jt. uurisid ka selektiivsuse mõju biometaani kvaliteedile ja saagisele. Selgus, et mida kõrgem on selektiivsus, seda puhtam on biometaan [32]. Ka saagisele avaldab selektiivsus mõju, kuid vähesel määral võrreldes teiste PSA parameetritega (Joonis 3.24). Antud töös oli selektiivsus metaani ja süsinikdioksiidi vahel 1,9 ehk tasakaaluolekus adsorbeerunud CO₂ kogus (2,47 mol kg⁻¹-ads)/ tasakaaluolekus adsorbeerunud CH₄ kogus (1,30 mol kg⁻¹-ads).

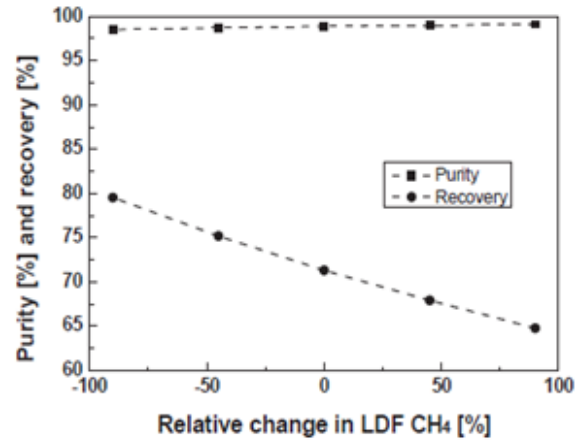


Joonis 3.24 Selektiivsuse mõju PSA-le [32]

Adsorptsioonis nimetatakse liikumapanevaks jõuks (ingl linear driving force, LDF) gaasi kontsentratsiooni ja tasakaalukontsentratsiooni vahet. Mida suurem on liikuma panev jõud, seda kiiremini toimub adsorptsioon. Kim jt. töös kirjeldatud eksperimentides kasutatud CMS adsorberil oli tänu oma pooride suurusele palju kiirem adsorptsiooni võime süsinikdioksiidi puhul kui metaani puhul. Sellest tulenevalt adsorbeerub süsinikdioksiid peaaegu täielikult, kui metaan ei adsorbeeru peaaegu üldse ning seeläbi on biometaani puhtus ka väga kõrge. Joonistelt on näha, kuidas liikuma panev jõud mõjutab gaasi puhtust ja saagist. Kui süsinikdioksiidi liikuma panev jõud kahaneb, kahaneb ka biometaani puhtus, saagisele avaldub mõju on pigem tagasihoidlik (Joonis 3.25). Metaani liikuma paneva jõu muutus ei mõjuta aga eriti biometaani puhtust, vaid pigem just saagist, mida suurem on liikuma panev jõud, seda väiksem on saagis (**Error! Reference source not found.****Error! Reference source not found.**). Kokkuvõtlikult võib öelda: et separatsioon töötaks, peavad kineetilised parameetrid ehk LDF, olema metaanil ja süsinikdioksiidil erinevad. Kuna biometaani puhtus ei sõltu ilmingimata metaani LDF-ist, siis on oluline, et metaani LDF oleks võimalikult väike ja süsinikdioksiidi LDF võimalikult suur. Antud töös kasutati metaani LDF-na arvulist väärtust 0,005 ja süsinikdioksiidi arvuline LDF oli 0,03.

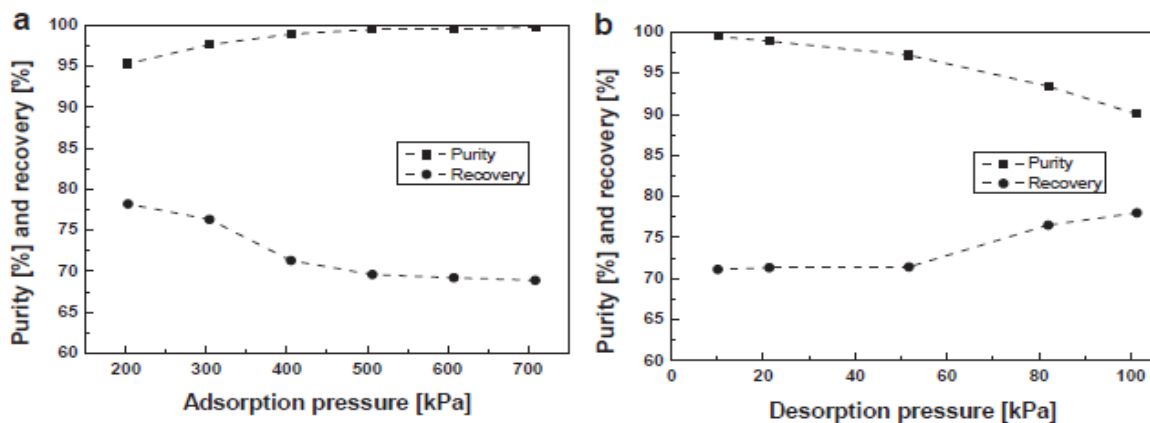


Joonis 3.25 Süsinikdioksiidi liikumapaneva jõu mõju PSA-le [32]



Joonis 3.26 Metaani liikumapaneva jõu mõju PSA-le [32]

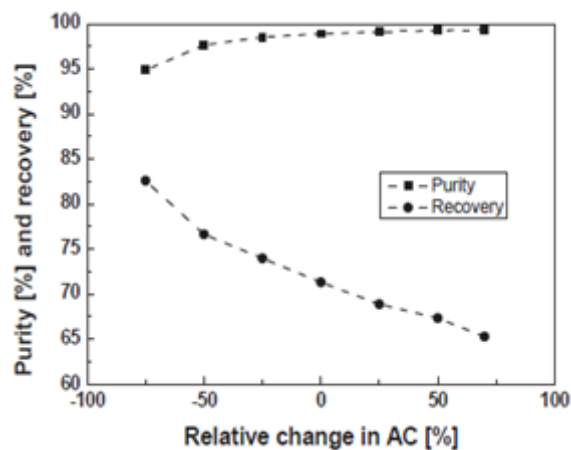
Adsorptsiooni ja desorptsiooni rõhu mõju väljuva gaasi puhtusele ja saagisele on näha alljärgnevatel graafikutel (Joonis 3.27). Graafikutel on kujutatud rõhu mõju adsorptsiooni etapis - graafik a ja rõhu mõju desorptsiooni etapis - graafik b. Antud töös selgus, et mida suurema rõhu all viiakse läbi adsorptsiooni, seda puhtam on kolonnist väljuv gaas, kuid seda väiksem on metaani sisaldus gaasis [32]. Samale järeldusele jõuti ka teises töös [14]. Desorptsiooni puhul on rõhu efekt vastupidine, mida kõrgemal rõhul viiakse läbi desorptsiooni, seda halvem on gaasi kvaliteet, kuid metaani saagis on suurem. PSA puhastuse puhul on oluline mõista, et rõhu muutmisega kaasneb energia kulu mida peab arvestama. Gaasi puhtus on otseses sõltuvuses energia kuluga [32].



Joonis 3.27 Rõhu mõju PSA-le [32]

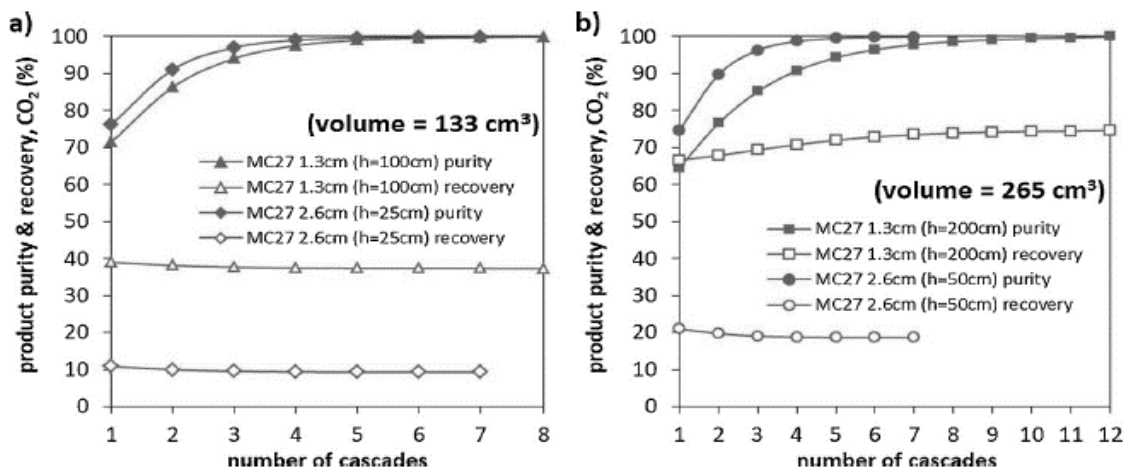
Erinevatel kolonni täidistel on ka erinev eripindala millele gaasimolekulid adsorbeeruvad. Gaasi kogus, mis saavutab tasakaalu kolonnis, või adsorptsiooni mahtuvus (Adsorption capacity, AC) mõjutab nii biometaani kvaliteeti kui ka saagist [32]. Adsorbendi ja gaasi vahel tekib tasakaal peale kindla

gaasikoguse adsorbeerumist. Kujutades ette, et on võimalik valida adsorbentide vahel millel on erinevad tasakaalu konstandid metaanile ja süsinikdioksiidile, siis tuleb silmas pidada, et mida väiksem on tasakaalu konstant, seda suurem on saagis ja seda kehvem on biometaani kvaliteet. Kui aga tasakaaluoleku saavutamiseks vajalik gaasi kogus on suur, siis kasvab küll kvaliteet kuid langeb saagis (Joonis 3.28). See tähendab, et kui kolonnis kasutatav täidis on võimeline vastu võtma suure koguse metaani, siis suur kogus metaani ka adsorbeerub ning saagis sellevõrra kahaneb. Antud töös kasutati adsorbendina mikropoorset adsorbenti CMS. CMS-i osakese diameeter on 1,7 – 2,0 mm, osakesed on silindrilise kujuga ja tihedusega $0,63 \text{ g cm}^{-3}$ ning soojusmahtuvusega $0,22 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}$.



Joonis 3.28 Adsorptsiooni mahtuvuse mõju PSA-le [32]

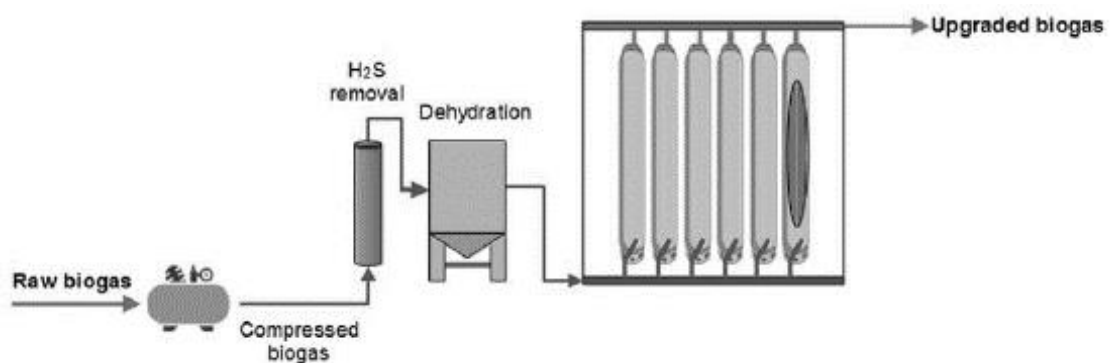
Álvarez-Gutiérrez jt. poolt läbiviidud töös võrreldi erinevaid kolonni täidiseid omavahel [29]. Töös kasutati kahe erineva tootja aktiivsütt, Calgon Carbon-i 208C ja BPL6×12 ning Mast Carbon International-i MC27. Kõige lubavama tulemuse andis Mast Carbon International-i MC27, millel oli ka teiste täidistega võrreldes kõige kõrgem selektiivsus, $\alpha_{ad} = 3,442$. Huvitava tulemuse andis töös läbiviidud uuring kolonni mõõtmete kohta. Selgus, et pikk ja peenike kolonn on efektiivsem süsinikdioksiidi eraldamisel, kui lühike ja jäme kolonn (Joonis 3.29). Joonisel on CO₂ puhtus (purity) defineeritud kui adsorptsiooni käigus eraldatud CO₂ moolide arv 100 mol-i toote kohta. Saagis (recovery) on aga defineeritud kui adsorptsiooni käigus eraldatud CO₂ moolide arv 100 mol-i toite kohta.



Joonis 3.29 Kolonni mõõtmete mõju PSA-le [29]

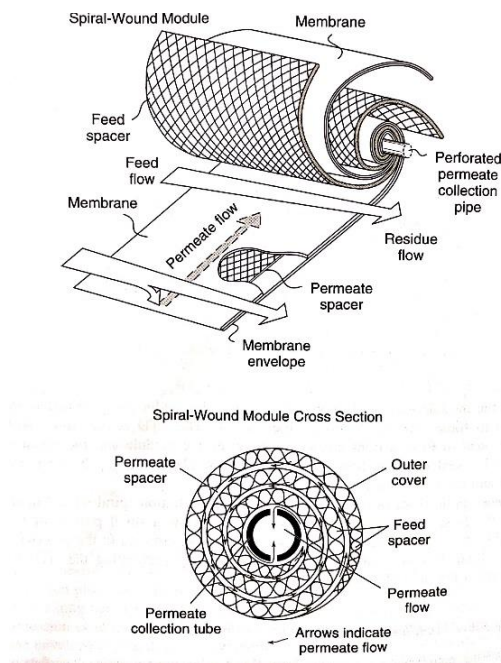
3.3 Membraan

Membraanidega biogaasi puhastamise printsiip põhineb molekulide võimel läbida tahket ainet ehk permeatsioonil. Permeatsioonist oli juttu peatükis 2.4, kus selgus, et permeatsioon sõltub difusioonist ja sorptsioonist. Seadmed mida kasutatakse gaaside separeerimiseks, koosnevad mitmest membraaniastmest, kus igas astmes võib olla mitu membraani moodulit vastavalt moodulite suurusele, läbilaskevõimele ja gaasikogusele. Alljärgnev joonis (Joonis 3.30) kujutab membraanpuhastuse tehnoloogilist skeemi. Biogaas siseneb kompressorisse, kus gaas kokku surutakse. Peale kokku surumist on osade membraanide puhul vajalik eelnevalt eemaldada ka väävelvesinik. Kui väävelvesinik on biogaasist eemaldatud, dehüdreeritakse gaas ja eemaldatakse liigne niiskus. Edasi juhitakse gaas membraanidesse, mis on järjestatud paralleelselt või jadamisi, et toime tulla gaasi kogusega ja tagada vajalik biometaan kvaliteet [17].



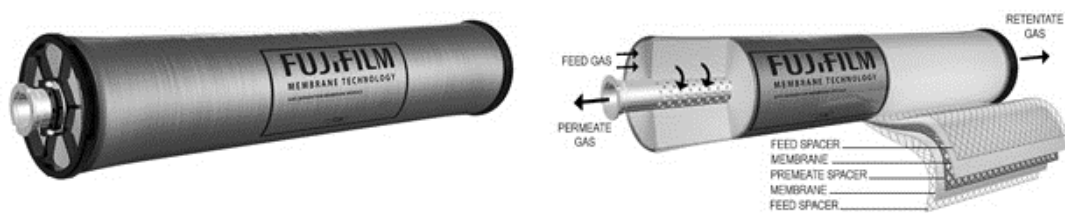
Joonis 3.30 Membraanpuhastuse tehnoloogiline skeem [17]

Spiraal-membraani mooduli lahtilõiget kujutab järgmine joonis (Joonis 3.31). Spiraal-membraani puhul on tegemist toruga, millel on augud, kust gaasi läbi pääseb. Toru ümber on mähitud vaheldumisi membraan, vaheuumimaterjali permeaadi jaoks ja vahematerjal retendaadi jaoks. Alternatiivina on kasutusel ka tühimikfiiber membraanid, mille moodulid on tihedalt täis spagettide laadseid torukesi, millest gaas läbi juhitakse [18].



Joonis 3.31 Spiraal-membraani läbilõige [18]

Puhastusseadme projekteerimisel milles kasutatakse membraane, tuleks lahendada keeruline ülesanne ning välja selgitada gaaside difusioon ja sorptsioon läbi antud membraani. Õnneks on selle probleemi juba lahendanud membraanide tootjad ise ning seadme projekteerimisel saab lihtsalt tellida vajaliku koguse membraani mooduleid. Kahe tööstusliku membraani tootjate moodulid on kujutatud järgmistel joonistel (Joonis 3.32 ja Joonis 3.33). FujiFilm spiraal-membraani tootjad on oma toote kirjelduses ära märkinud, et membraani on otstarbekas kasutada maagaasi puhastamiseks. Samuti lubab tootja, et membraan on võimeline gaasist eemaldama nii CO₂ kui ka H₂S [33]. SEPURAN® Green on firma Evonik Recource Efficiency GmbH membraan. SEPURAN® Green on tühimikfiibritest koosnev membraan, kus fiibrid on tihedalt pakitud torusse. Tootja andmetel on membraani selektiivsus metaani ja süsindoksiidi suhtes väga kõrge ja kõrge biometaani kvaliteedi saavutamise, kus metaani osakaal on üle 99 mahu% ei ole probleem [34]. Sama membraani kasutab ka Balti Biometaan OÜ oma tootmises.

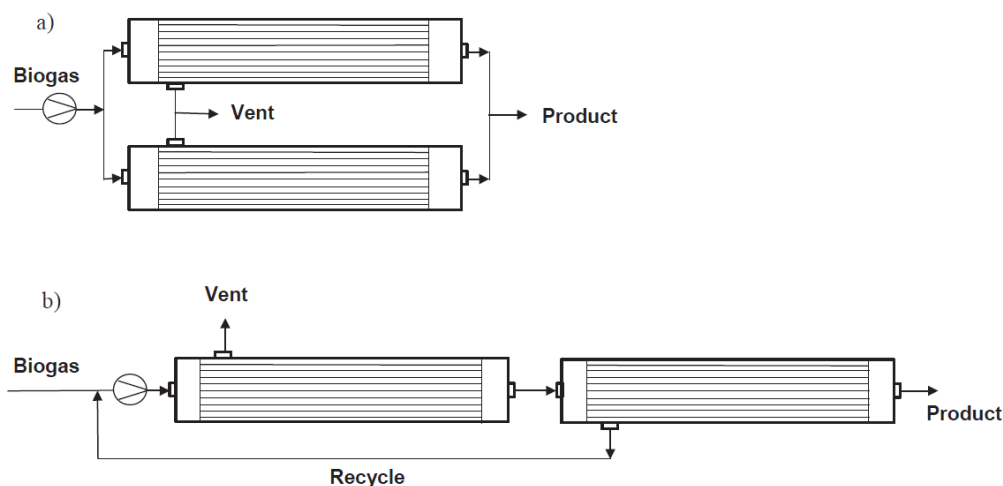


Joonis 3.32 FujiFilm spiraal-membraan [33]



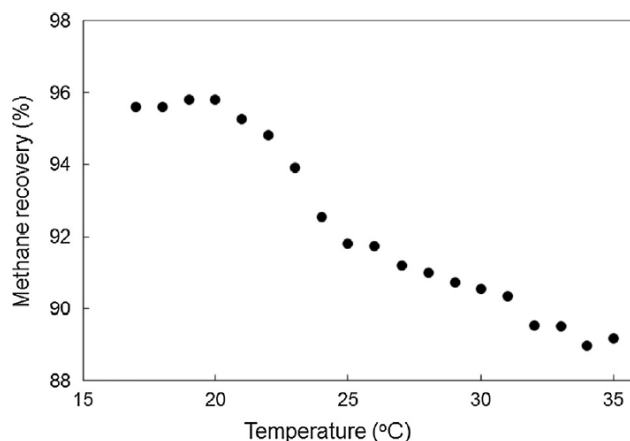
Joonis 3.33 SEPURAN® Green [34]

Žák jt. läbiviidud uuringus kasutati õhukest asümmeetrilist pooridevaba polüestersüsinik membraani, mis on toodetud ettevõtte Generon® poolt ja algselt mõeldud hapniku ja lämmastiku eraldamiseks [35]. Töös võrreldi kahte erinevat membraani moodulite konfiguratsiooni. Üheastmelist süsteemi, kus kaks moodulit olid ühendatud paralleelselt ja kaheastmelist süsteemi, kus moodulid olid ühendatud järjestikku ning teise mooduli permeaat retsirkuleeriti tagasi esimesse moodulisse. Joonisel on kujutatud üheastmeline süsteem - joonis a ja kaheastmeline süsteem - joonis b (Joonis 3.34) [35].



Joonis 3.34 Membraan puhastussüsteemi konfiguratsioonid [35]

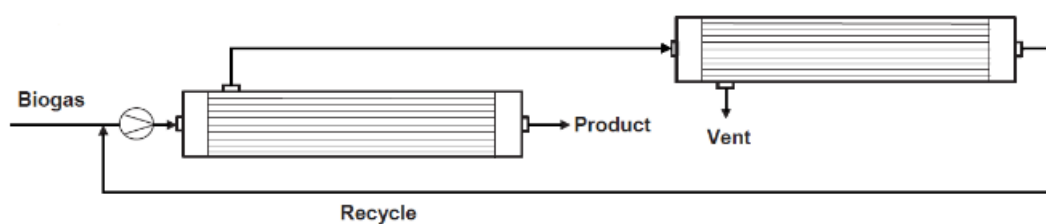
Üheastmelise süsteemi biometaani saagis osutus madalaks, alla 70%, seega otsustati edasi analüüsida ainult kaheastmelist süsteemi. Temperatuuri mõju permeatsioonile peeti töös väga oluliseks. Sellest tulenevalt testiti membraani tööd erinevatel temperatuuridel. Alljärgneval joonisel on näha, kuidas temperatuur avaldab mõju biometaani saagisele (Joonis 3.35). Hoides biometaani puhtust, milleks on 96 mahu% metaani tootes, on näha, et kasvava temperatuuriga kahaned metaani saagis 96 protsendilt 17°C juures 89 protsendini 35°C juures. Optimaalne tööõhk leiti olevat 7 bar-i juures [35].



Joonis 3.35 Membraan puhastussüsteemi temperatuuri mõju [35]

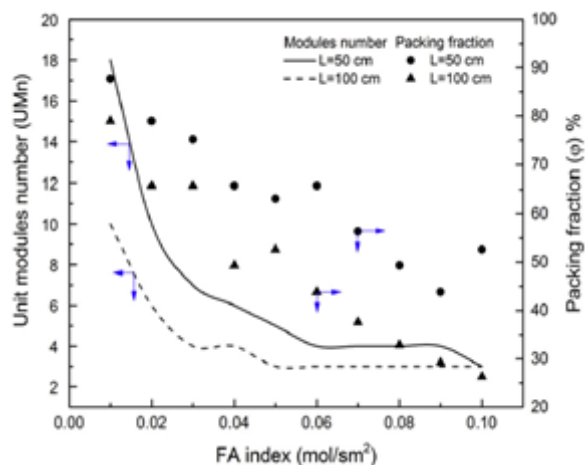
Gilassi jt. läbiviidud töös leidsid autorid, et üheastmelise membraaniga ei ole võimalik saavutada häid tulemusi CO₂ ja CH₄ separeerimisel [36]. Üheastmeline membraan oleks liiga suur ning tooks endaga kaasa liigse metaani kao. Sellest tulenevalt uuriti, kuidas oleks võimalik optimeerida membraan-tehnoloogia protsessi, minimeerimaks maksumust ja maksimeerida metaani saagist. Töös kasutati

kolme tühimikfiiber polümeermembraani Ultem 1000, mille CO_2/CH_4 selektiivsused on simulatsioonis 33,2 ja 66,4. Töö eesmärk oli näidata kuidas mõjutavad CO_2 permeatsioon ja membraani selektiivsus biogaasi väärimise maksumust, protsessi disaini ja moodulite arvu. Simulatsiooni käigus selgitati välja, et kaheastmeline süsteem ühe retsükliga on kõige optimaalsem konfiguratsioon biogaasi puhastamiseks (Joonis 3.36). Erinevalt Žák jt. läbiviidud tööst väljus Gilassi jt. süsteemis biometaan juba esimeses astmes ning retsirkuleeriti teise astme retentaati. Selline lähenemine õigustas ennast kuna gaasi kogus oli suur ja esimese- ja teiseastme moodulite arv oli erinev. Esimeses astmes kasutati peaaegu üheksa korda rohkem mooduleid [36].

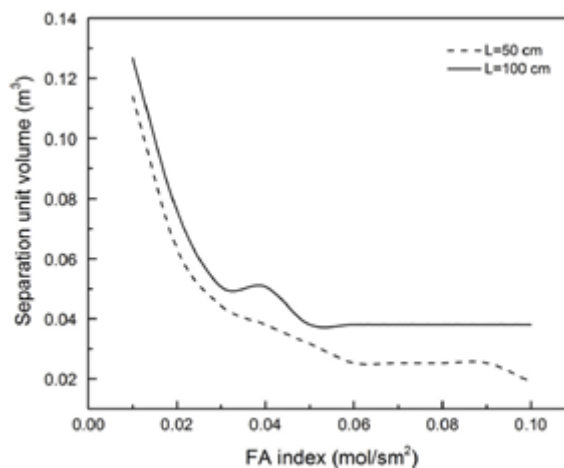


Joonis 3.36 Membraan puhastussüsteemi konfiguratsioonid [36]

Välja selgitamiseks, mis on optimaalne moodulite arv ja kogu membraanipindala, kasutati FA index-it. Index $FA = F_u/A_{mT}$, seega väljendab FA siseneva gaasi vooluhulka jagatud kogu membraani pinnaga. Moodulite arvu saab vähendada kui ühte astmesse lasta võimalikult palju gaasi (Joonis 3.37). Joonisel on UMn lühend unit module number-ile ehk membraani moodulite arv, mis on ühes separatsiooniseadme astmes, ϕ on mooduli täituvust protsentides kirjeldav suurus, L on ühe mooduli pikkus ja D_m kirjeldab mooduli diameetrit. Teisisõnu, kui gaas jaotada suurele membraani kogupindalale, siis on selle kogupindala saavutamiseks vaja palju mooduleid. Sellest tulenevalt, mida suurem on FA indeks, seda vähem on vaja mooduleid ja kogu membraani mahtu (Joonis 3.38) [36].

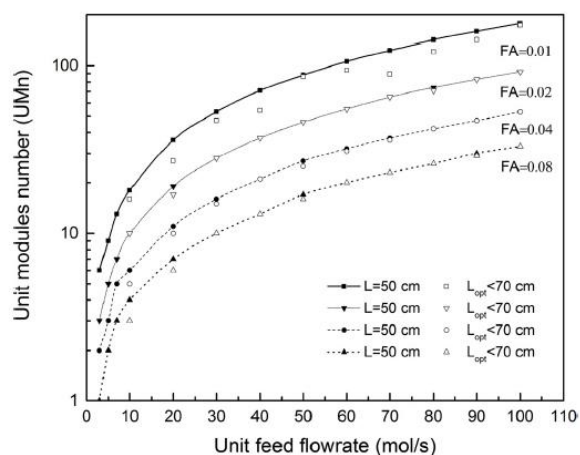


Joonis 3.37 FA index-i mõju moodulite arvule ja täituvus protsendile membraan puhastussüsteemis [36]

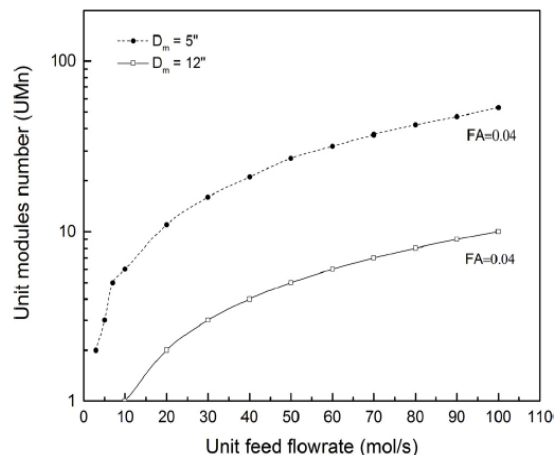


Joonis 3.38 FA index-i mõju membraani kogu mahule puhastussüsteemis [36]

Ka gaasi kogusel ja mooduli diameetril on märkimisväärne mõju moodulite arvule. Gaafikutel on näha, et mida suurem on gaasi vooluhulk ning mida väiksem on membraani mooduli diameeter D_m , seda rohkem on vaja mooduleid. Moodulite arvu sõltuvust FA indexist ja gaasi vooluhulgast kirjeldab alljärgnev joonis (Joonis 3.39). Moodulite arvu sõltuvust mooduli diameetrist ja gaasi vooluhulgast kirjeldab Joonis 3.40 [36].



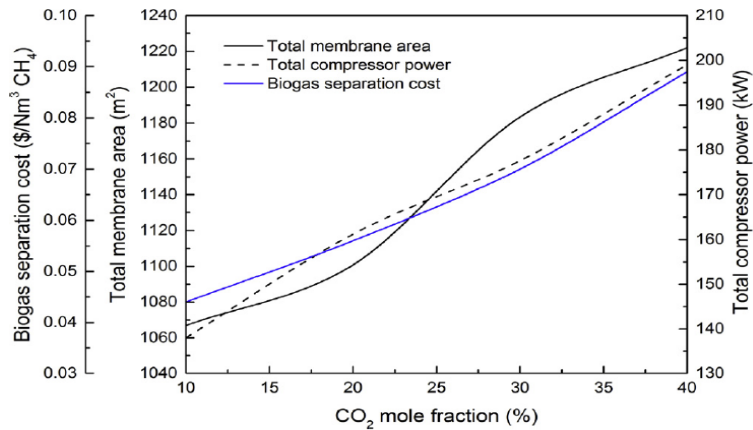
Joonis 3.39 Gaasi koguse mõju erinevate FA index-ite juures membraan puhastussüsteemile [36]



Joonis 3.40 Gaasi koguse mõju erinevate mooduli diameetrite juures membraan puhastussüsteemile [36]

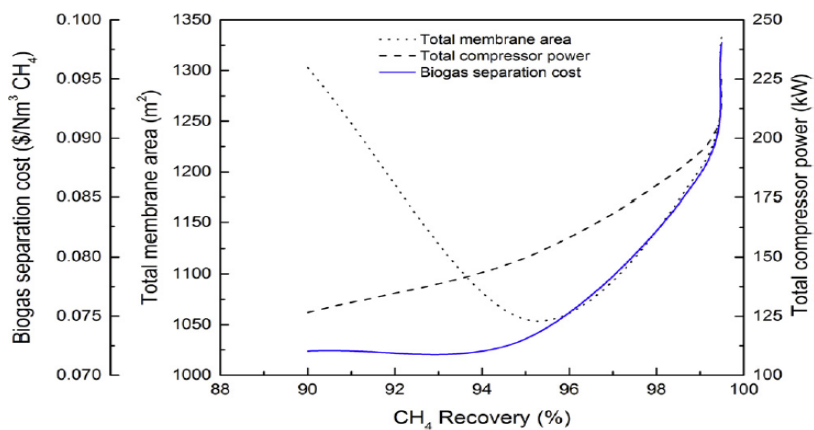
Gilassi jt. üks peamisi uuringu eesmärke oli välja töötada matemaatiline optimeerimismeetod, et leida parim lahendus membraanpuhastussüsteemile, mis säästaks tootmiskulusid. Biogaasis CO_2 kontsentratsiooni muutumise mõju membraani tööparameetritele ehk membraani pindalale ning tööõhule, on kujutatud joonisel (Joonis 3.41). Ootuspäraselt on näha, et mida rohkem on süsinikdioksiidi membraani sisenevas biogaasis, seda suuremat membraanipindala on vaja ning seda

kõrgem peab olema gaasi rõhk. Jooniselt selgub ka, et kõrgema rõhu juures kulub rohkem elektrit ning biogaasi väärimise hind tõuseb [36]. Siinkohal tuleb ära märkida, et biogaasi separatsiooni hind ei vasta ilmtingimata Eesti tingimustele. Töös on arvestatud elektri hinnaga $\$0,04 \text{ kWh}^{-1}$ ja jahutusenergia hinnaga $\$4,43 \text{ GJ}^{-1}$ [36].



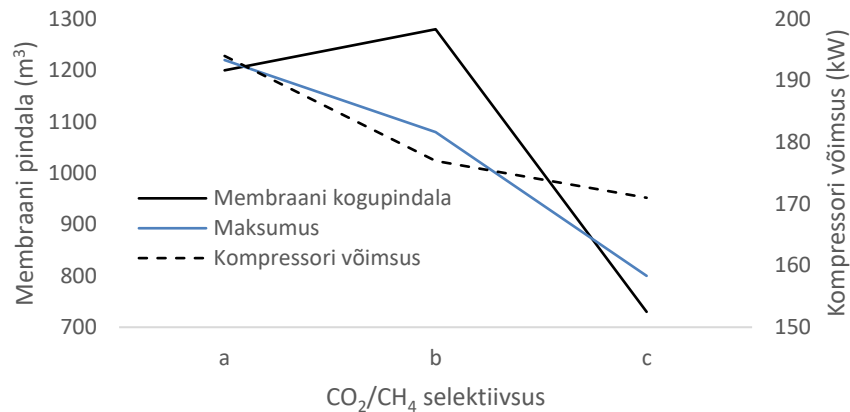
Joonis 3.41 Süsinikdioksiidi osakaalu mõju membraani kogupindalale ja vajalikule kompressori rõhule [36]

Joonis 3.42 kujutab, kuidas mõjutab metaani saagis membraani kasutamise hinda. Hind kujuneb paljudest komponentidest, joonisel on märgitud aga kompressori energiakulu muutus ja membraani pindala muutus. Absoluutarvudes ei ole siin toodud hind ilmtingimata oluline. Oluline on pigem hinna järsk muutus, kui metaani saagist tahetakse tõsta 94 % kuni 98 %. Teise olulise märkusena võib välja tuua, et rõhul on otsene mõju saagisele, mida kõrgem rõhk seda suurem saagis, kui kasutada Ultem 1000 membraani.



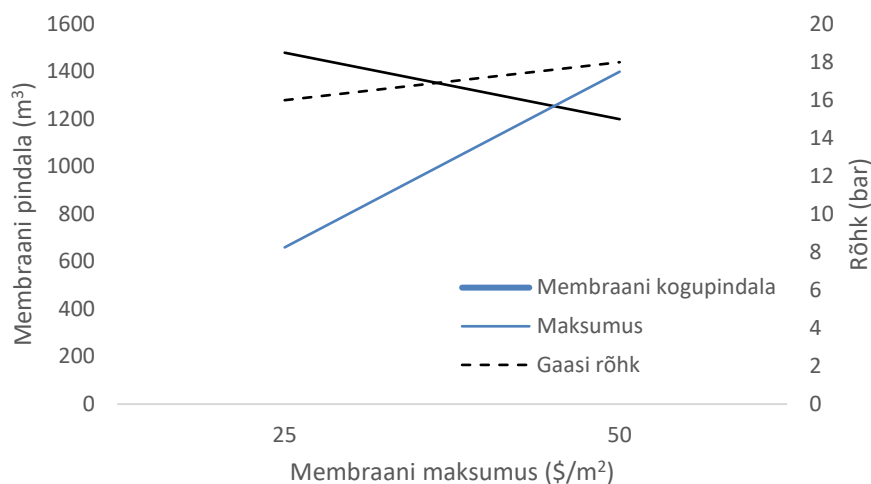
Joonis 3.42 Metaani saagise mõju membraan kogupindalale ja vajalikule kompressori rõhule [36]

CO₂/CH₄ selektiivsus ja CO₂ permeatsioon mõjutavad separatsiooni protsessi drastiliselt. Membraani pindala peab olema suur kui selektiivsus on kõrge, kuid kompressori võimsus langeb kuna vajalik liikumapanev jõud on väiksem. Mida kõrgem on selektiivsus ja permeatsioon seda väiksem on membraani pindala ning kompressori võimsus (Joonis 3.43) [36]. Joonisel on CO₂/CH₄ selektiivsus ja CO₂ permeatsioon vastavalt: a) 33,2, 86,3; b) 66,4, 86,3; c) 66,4, 172,6.

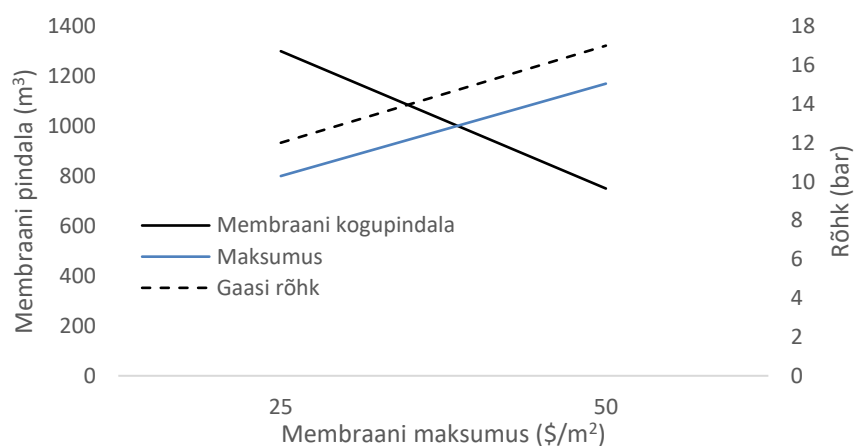


Joonis 3.43 Selektiivsuse mõju membraan kogupindalale ja vajalikule kompressori rõhule [36]

Põhiline kriitika mille osaks saavad puhastusseadmed milles kasutatakse membraane on, et membraanid on kallid. Sellest lähtuvalt viisid töö autorid läbi uuringu, et välja selgitada, kui suurel määral membraani hind kogu süsteemi hinda tegelikult mõjutab [36]. Alljärgnevad joonised kirjeldavad membraani separatsiooni kogu hinna muutust, kui membraani enda materjali hind on \$50 m⁻² ning langeb \$25 m⁻². Kogu hind koosneb seadmete hinnast ja käitamiskuludest. Kui membraani, mille CO₂/CH₄ selektiivsus on 33,2 ja CO₂ permeatsioon on 86,3 GPU, langeb hind poole võrra, siis langeb kogu kulu 10% (Joonis 3.44). Nagu eelnevalt juba mainitud, kõrgem selektiivsus ja permeatsioon viivad puhastustehnoloogia hinna alla. Võrreldes mis juhtub, kui membraan CO₂/CH₄ selektiivsusega on 66,4 ja CO₂ permeatsioon on 172,6 GPU ning membraan maksaks \$50 m⁻² asemel ainult \$25 m⁻², siis selgub, et langeb küll gaasi komprimeerimise vajadus, aga domineerivaks muutub membraani pindala. Sellest tulenevalt on kokkuhoid kogu kuludest endiselt ainult 10% (Joonis 3.45). Absoluutarve võrreldes mõlemal joonisel selgub, et kõrgema selektiivsuse ja permeatsiooniga membraan on ka kogu hinna poolest peaaegu poole odavam. Töö autorid aga rõhutavad, et olulisem ei ole membraanide arenduses mitte rõhuda selektiivsusele vaid pigem permeatsioonile ja membraani elueale, et hoida kokku käidukulused [36].



Joonis 3.44 Membraani hinna mõju selektiivsuse 33,2 ja permeatsiooni 86,3 GPU juures [36]

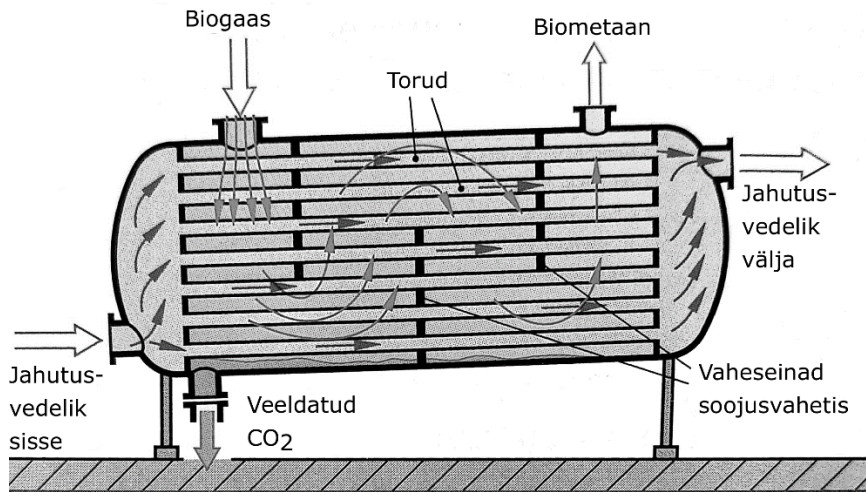


Joonis 3.45 Membraani hinna mõju selektiivsuse 66,4 ja permeatsiooni 172,6 GPU juures [36]

3.4 Veeldamine

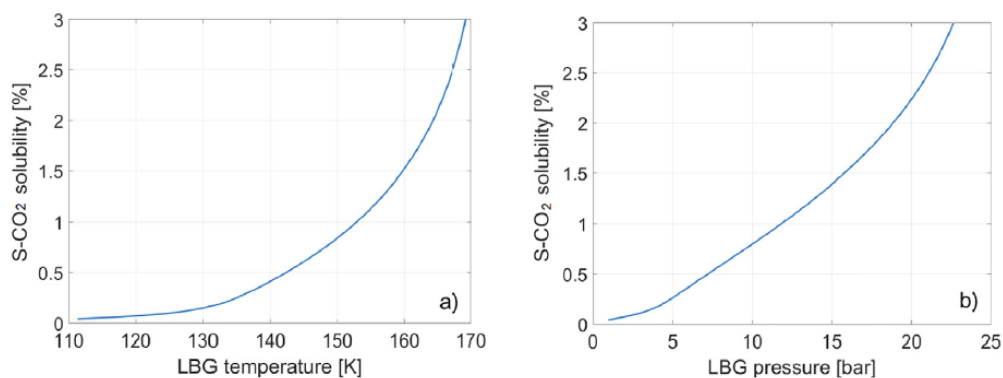
Veeldamise eelduseks on süsinikdioksiidi ja metaani erinevad keemispunktid, millest oli ka juttu peatükis 2.1. Biogaasi kahe peamise komponendi eraldamiseks tuleb seega gaasisegu jahutada või jahutada ja tihendada sellise punktini, kus süsinikdioksiid on vedelas olekus ja metaan gaasilises olekus või sellise punktini, kus süsinikdioksiid on juba tahkes olekus ja metaan vedel. Alljärgneval joonisel on ära toodud gaasi veeldamise seade (Joonis 3.46). Põhimõtteliselt on tegemist soojusvahetiga milles gaasi jahutatakse nii kaua kuni gaas veeldub ning alumisest otsast välja voolab [37]. Madalama keemispunktiga gaasi komponent säilitab aga gaasilise oleku ning väljub seadmest ülevalt poolt. Seega peab gaasi veeldamisel seade viima ühe gaasi komponendi teise olekusse. Selleks on seadme

projekteerimisel vaja navigeerida antud gaasisegu rõhu ja temperatuuri diagrammidel (P,T diagramm), tõstes rõhku ja langetades temperatuuri kuni süsinikdioksiid veeldub või jäätub.



Joonis 3.46 Biogaasi veeldamiseade [37]

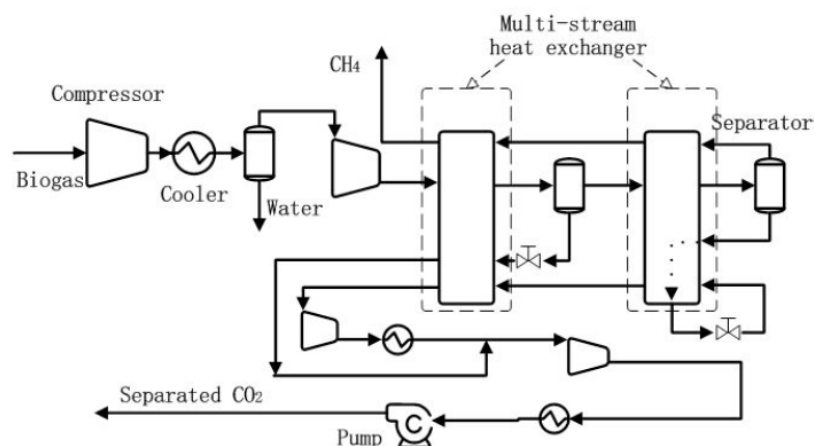
Esialgu lihtsana tunduv ülesanne võib aga takerduda seadmetes tekkivate probleemide taha. Nimelt ei toimu veeldumine ega jäätumine silmapilkselt ja ühtlaselt. Sellest tulenevalt töid Spitoni jt. oma töös välja, et biometaani veeldamisel võib tekkida probleem jäätunud CO_2 lahustumisega veeldatud metaani (Joonis 3.47). Kõrgemad temperatuurid soodustavad süsinikdioksiidi lahustumist metaani - graafik a, sama efekt on ka kui rõhk tõuseb [38]. Mida kõrgem rõhk seda rohkem lahustub süsinikdioksiidi metaani - graafik b. Jooniselt on näha tahke süsinikdioksiidi (S-CO_2) lahustuvust veeldatud metaani (LBG) nii temperatuuri kui ka rõhu muutudes. Samamoodi võib ka gaasilises olekus olev metaan lahustuda vedelasse süsinikdioksiidi ning seeläbi läheb väärtuslik metaan kaduma ning süsinikdioksiidi kvaliteet langeb samuti.



Joonis 3.47 Süsinikdioksiidi lahustuvus sõltuvalt temperatuurist ja rõhust [38]

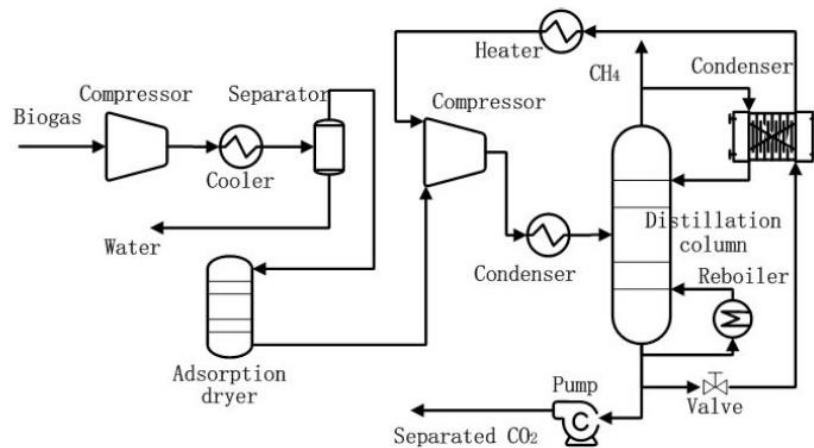
Tehniliste probleemide lahendamiseks on välja pakutud erinevaid seadmeid ja seadmete konfiguratsioone, et järk-järgult jõuda soovitud tulemuseni. Täna jätavad pakkusid oma töös välja kolm erinevat konfiguratsiooni millega on võimalik toota biometaani ja väga puhast süsinikdioksiidi [39].

Kaheastmelist „flash“ veeldamissüsteemi biogaasi puhastamiseks ja süsinikdioksiidi eraldamiseks on kujutatud alljärgneval joonisel (Joonis 3.48). Sellist süsteemi kasutatakse tihti süsinikdioksiidi eemaldamiseks suitsugaasidest, kuid seda on võimalik rakendada ka biometaani tootmiseks. Jooniselt on näha, et peale kokkusurumist ja jahutamist eemaldatakse biogaasist kõigepealt vesi. Peale vee eemaldamist suunatakse CH_4/CO_2 segu kompressorisse millele järgnevad kaks soojusvahetit. Soojusvahetite vahel on kiirdesorptsiooni mahutid milles eemaldatakse CO_2 . Peale teist kiirdesorptsiooni mahutit peaks biometaani kvaliteet olema piisav, et seda saab süsteemist välja juhtida. Süsinikdioksiidi tihendatakse ja jahutatakse edasi kuni veeldatud süsinikdioksiid on pumpamiseks valmis. Läbiviidud uuringutes on leitud, et 90% süsinikdioksiidi eemaldamine sellise konfiguratsiooniga on võimalik [39].



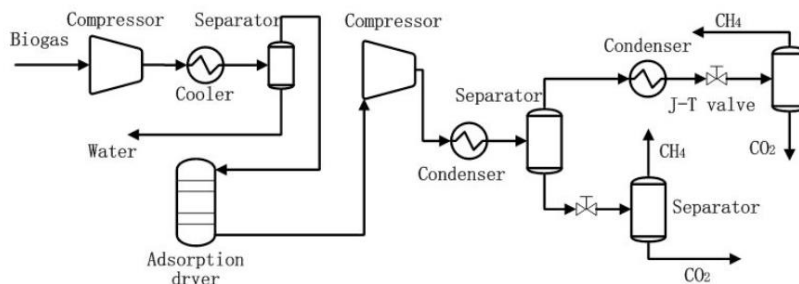
Joonis 3.48 Kaheastmeline veeldamissüsteem kiirdesorptsiooni mahutiga [39]

Destillatsiooni protsessi kirjeldab alljärgnev joonis (Joonis 3.49). Destillatsiooni protsessis tihendatakse ja jahutatakse kõigepealt biogaas ning eemaldatakse vesi ja kuivatatakse gaas adsorptsiooni kuivatis (adsorption dryer). Peale kuivatit juhitakse gaas destillatsioonikoloni (Distillation column). Koloni ülemisest osast väljub biometaan, millest osa veeldatakse kondensaatoriga (Condenser) ning juhitakse tagasi koloni. Vedel süsinikdioksiid voolab koloni põhja kus gaasisegu soojendatakse, et saada kätte lahustunud metaan. Töös on viidatud uuringutele, kus on selle konfiguratsiooniga saadud biometaani puhtuseks 94,5 mahu% ja süsinikdioksiidi puhtuseks 99,7 mahu% [39].



Joonis 3.49 Veeldamissüsteem destillatsiooniga [39]

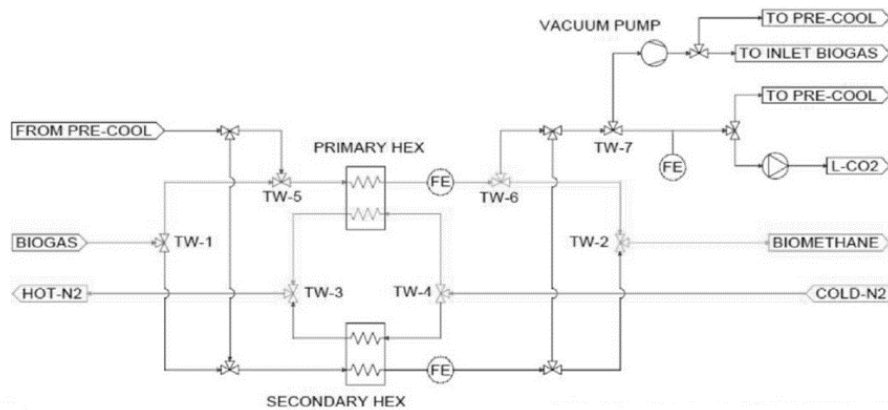
Järgmisel skeemil on kujutatud biogaasi veeldamistehnoloogiat desublimatsiooniga (Joonis 3.50). Biogaasi jahutatakse ning tihendatakse. Vesi eemaldatakse ning gaas kuivatakse adsorptsiooni teel. Kuiva metaani ja süsinikdioksiidi segu tihendatakse ning jahutatakse edasi. Kondenseerunud CO₂ eemaldatakse esimeses separaatoris. Metaani auru jahutatakse veelgi ning juhitakse läbi Joule-Thomson ventiili mahutisse, kus eraldatakse metaani gaasina ja süsinikdioksiid jääna. Veeldatud süsinikdioksiid esimesest separaatorist juhitakse samuti läbi ventiili ning metaan ja süsinikdioksiid eraldatakse üksteisest teises separaatoris. Sellise konfiguratsiooniga on saavutatav biometaan milles on 97 mahu% metaani [39].



Joonis 3.50 Veeldamissüsteem desublimatsiooniga [39]

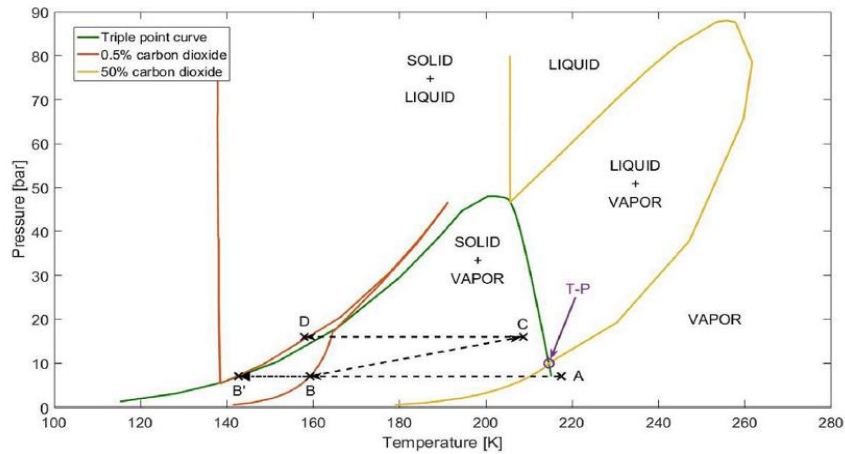
Spitoni jt. poolt läbiviidud töös koostati termodünaamiline analüüs biogaasi puhastussüsteemist, kus CO₂ eraldatakse tahkel kujul ja CH₄ veeldatakse [38]. Antud töös uuriti seega võimalust kuidas eraldada komponendid gaasisegust, mis koosneb 50% süsinikdioksiidist ja 50% metaanist. Töös kasutatud protsessi skeem on kujutatud alljärgneval joonisel (Joonis 3.51). Nagu skeemilt näha on, kasutatakse gaaside eraldamiseks kahte soojusvahetit. Süsteemi eripära seisneb selles, et soojusvahetis jäätub

süsinikdioksiid. Selle tulemusel langeb soojusvaheti energia ülekandevõime ning soojusvaheti võib ka jääga ummistuda. Seega, kui piisav kogus jääd on ühele soojusvahetile moodustunud, juhitakse biogaase teise soojusvahetisse ning esimest hakatakse soojendada, et jää sulaks ning vedel süsinikdioksiid pumbatakse kõrvaltootena välja.



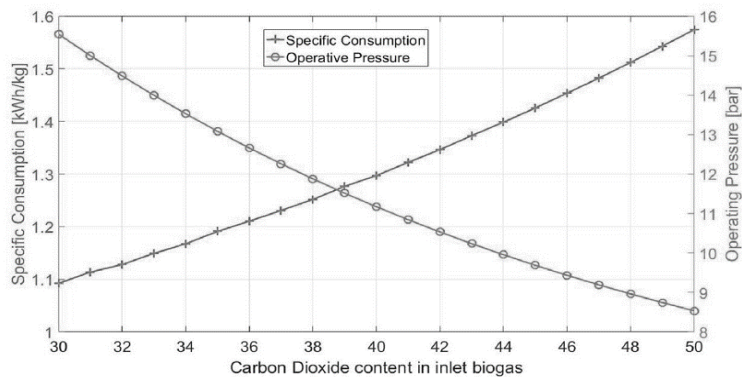
Joonis 3.51 Biogaasi desublimatsiooni kahe paralleelse soojusvahetiga [38]

Sellise süsteemi puhul on oluline jälgida, et kui CO₂ kasutatakse ka jahutamistsükli, siis peab rõhk olema alati kõrgem kui kolmikpunktis. Seda selle pärast, et CO₂ veeldamiseks tuleb vältida CO₂ sublimatsiooni. Teine oluline punkt on märja auru kujunemisel tekkiva süsinikdioksiidi ja metaani segu. See tähendaks, et ka veeldatud gaasid oleksid segunenud ning nende lahutamine oleks lihtsalt üks lisaülesanne. Selle ülesande vältimiseks kasutati gaaside eraldamiseks desublimatsiooni (Joonis 3.52). Desublimatsiooni protsessi alguspunktiks on punkt A, rõhk peab olema madalam kui kolmikpunktis. Konstantsel rõhul alandatakse temperatuuri ning süsinikdioksiid eemaldatakse tahkel kujul. Desublimatsiooni protsess lõppeb punktis B. Saavutamaks minimaalset süsinikdioksiidi sisaldust, mis oleks 0,05 %, peaks gaasi jahutama kuni punktini B'. Peale süsinikdioksiidi desublimatsiooni tõstetakse biometaani rõhku punktini C ja jahutatakse temperatuuri punktini D ning see läbi saadakse veeldatud biometaan [38].



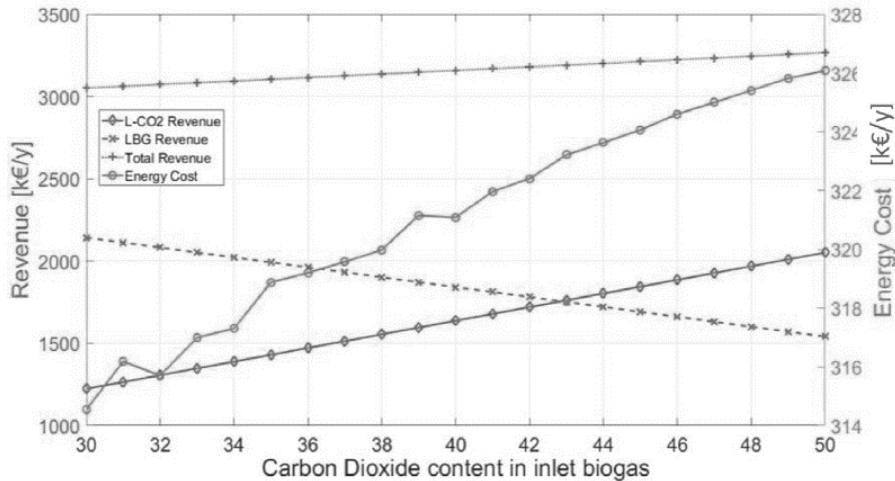
Joonis 3.52 Desublimatsiooni protsess P-T diagrammil [38]

Spitoni jt. uurisid millist mõju avaldab biogaasi segu töös väljatöötatud konfiguratsioonile. Spetsiifiline energiakulu kilogrammi veeldatud metaani suhtes kasvab, kui biogaasis oleva süsinikdioksiidi osakaal kasvab (Joonis 3.53). Samas kahaneb aga kogusüsteemi töö rõhk millega on võimalik elektri kokku hoida. Selle taga on asjaolu, et metaani kogus kahaneb [38].



Joonis 3.53 Biogaasis oleva süsinikdioksiidi kontsentratsiooni mõju töö rõhule ja energiakulule [38]

Samas tõdeti, et CO₂ mahuprotsendi mõju energia hinnale ja kogu tulule ei pruugi olla otseselt negatiivne (Joonis 3.54). Selgus, et energia kulu küll tõuseb, kuid tänu veeldatud CO₂ müügile kasvab tulu sellest hoolimata. Langeb ainult veeldatud biometaani tootlikkus, mis on ka loogiline kuna veeldatud CO₂ tootlikkus kasvab. Sellisele tulemusele jõuti, kui arvestati gaasikogusega 500 m³ h⁻¹ ja elektri hinnaga 0,1344 € kWh⁻¹. LBG müügi hinnaks võeti 1 € kg⁻¹ ja veeldatud süsinikdioksiidi hinnaks 0,5 € kg⁻¹ [38].



Joonis 3.54 Biogaasis oleva süsinikdioksiidi kontsentratsiooni mõju tasuvusele ja energiahinnale [38]

4. BIOGAASIPUHASTUSSEADMETE VÕRDLUS

4.1 Seadmete võrdlus

Biogaasi puhastusseadmeid on omavahel võrreldud mitmetes teadusartiklites [9], [17], [19], [40]. Enamuses nendest töödest on koostatud tabelid, milles on kõrvutatud erinevad meetodid ning seadmete tööparameetrid sarnastel lähtetingimustel. Sellise võrdluse koostamine ei ole lihtne, kuna teadustöodes milles kirjeldatakse seadmeid, on lähteandmeteks harva valitud samad tingimused. Siiski ei ole võimatu ülesanne leida parameetreid millega seadmeid võrrelda. Antud töös on nendeks parameetriteks valitud selektiivsus ja biometaani saagis ning tulemused on kokku võetud alljärgnevas tabelis (Tabel 4.1).

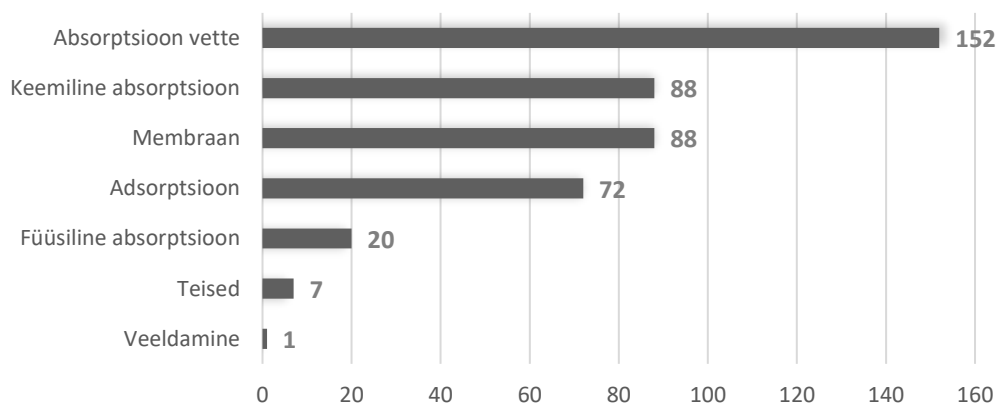
Selektiivsustega koostatud pingerida oleks siiski liigne lihtsustus, kuna olenemata väga erinevatest suurustest on kõikide tehnoloogiatega biometaani kõrge kvaliteet saavutatav. Selektiivsus annab aga aimu, kui lihtne on ühe või teise tehnoloogiaga võimalik biogaasi puhastada. See tähendab, et mida kõrgem on selektiivsus seda kergem on seadet projekteerida, mis saavutaks soovitud tulemuse. Sellest tulenevalt võib selektiivsust vaadata ka kui tehnoloogia potentsiaali, millisesse tehnoloogiaarendusse võiks tulevikus investeerida. Tabelis on selektiivsustele antud vahemik, kuna enamus tehnoloogiate puhul ei ole see konstante suurus ning sõltub temperatuurist ning kasutatud materjalidest.

Nagu juba mainitud, kõikide meetoditega on võimalik saavutada kõrge biometaani kvaliteet. Kaugeltki kõik tehnoloogiad ei saavuta seda kvaliteeti aga sama efektiivsusega. Seega on erinevate tehnoloogiate efektiivsuse parameetrikaks valitud biometaani saagis. Biometaani saagis sõltub jällegi väga tugevalt konkreetse seadme konfiguratsioonist ning juhtimissüsteemist. Näiteks füüsikalise absorptsiooni

biometaani saagis ilma kiirdeorptsiooni mahutita jääks ilmselt alla 90%, kasutades aga kiirdesorptsiooni mahutit on võimalik saada 98% saagiseks. Adsorptsiooni seadmed, mis kasutavad adsorbendi regenereerimiseks läbipuhumist, saavutavad küll kõrge biometaani kvaliteedi, kuid saagis jääb vaevalt 80% juurde. Saagisele on tabelis antud samuti suuruste vahemik. Seda selle pärast, et erinevates allikates on numbrilised väärtused väga erinevad. Reeglina pakuvad seadmete tootjad oma tehnoloogia potentsiaalseks saagiseks 98-99%. Seadmeid võrdlevad teadusartiklid on veidikene pessimistlikumad ning pakuvad enamikule seadmetele saagiseks 95-99%. Lugeses aga artikleid pilootseadmetest ning matemaatilistest simulatsioonidest selgub, et enamike tehnoloogiatega on 95% biometaani saagise saavutamine juba võrdlemisi hea tulemus. Selline järeldus sunnib ettevaatlikkusele mis puudutab seadmete tootjate andmeid.

Tabelis on välja toodud ka erinevate seadmete plussid ja miinused. Sealjuures on enamasti lähtutud kriteeriumitest mille alusel on võimalik seadet projekteerida ning majanduslikult edukalt ning kerge vaevaga opereerida.

Alljärgneval joonisel on ära toodud ka 2016 aastal Euroopas kasutusel olevad biogaasi puhastusseadmed (Joonis 4.1). Nagu näha, on populaarseim tehnoloogia absorptsioon vette. Selle trendi taga võib olla asjaolu, et vesi absorbendina on ohutu ning seadmete projekteerimine ning ehitus on pika ajalooga ning võrdlemisi lihtne. Teist ja kolmandat kohta jagavad keemiline absorptsioon ning membraan. Populaarsuselt neljas on adsorptsioon, mis on pigem üllatav, kuna adsorptsiooniga kõrge efektiivsuse saavutamine on keeruline ülesanne. Füüsikaline absorptsioon ning veeldamine on aga väga vähe kasutusel. Sellesine trend võib aga tulevikus muutuda, kuna nii füüsikaline absorptsioon kui ka veeldamine on väga suure potentsiaaliga biogaasi puhastamis tehnoloogiad.



Joonis 4.1 2016 aasta seisuga kasutusel olevad Biogaasipuhastid Euroopas [17]

Tabel 4.1 Seadmete võrdlus

Meetod	Selektiivsus, α	Metaani kadu, %	Plussid	Miinused	Viited
Absorptsioon vette	20-30	2-10	Lihtne projekteerida. Ohutu ja kättesaadav absorbent.	Veekulu väga suur. Sellest tulenevalt seadmed suured.	[9], [16], [19], [23], [24], [26], [28], [38], [40]
Absorptsioon orgaanilisse lahusesse	20-35	2-10	Lihtne projekteerida. Palju efektiivsem kui vesi.	Absorbendi regenereerimine ilmtingimata vajalik. Keskkonna saaste oht. Absorbendi hind.	[9], [17], [19], [26], [38],
Keemiline absorptsioon	∞^1	0	Peaaegu ideaalne separatsioon. Väike absorbendi kogus.	Absorbendi regenereerimine ilmtingimata vajalik. Sellest tulenevalt kõrge energiakulu. Keskkonna saaste oht. Absorbendi hind.	[9], [17], [19], [28], [38], [40]
Adsorptsioon	1,5-4	3-20	Ohutud seadmed nii keskkonnale kui tööohutusele.	Madal saagis. Keeruline süsteemijuhtimine.	[9], [17], [19], [29], [32], [38]
Membraan	20-100	2-10	Lihtne projekteerida. Kõrge selektiivsus. Lihtne käidelda.	Kallid komponendid. Käidukulu sõltub tugevalt elektri hinnast. Membraanide eluiga on küsitav ja seega lisa risk.	[9], [17], [19], [28], [35], [36], [38]
Gaasi veeldamine	∞^2	0	Peaaegu ideaalne separatsioon. Võimalik saada LBG ja kõrvaltootena veeldatud CO ₂	Vajalikud on kõrged rõhud ja ekstreemselt madalad temperatuurid. Sellest lähtuvalt ka kõrge energiakulu ja probleemid seadmetega.	[17], [19], [38], [40]

¹ Absorptsiooni selektiivsuse α_{ab} arvutamiseks tuletati valem 4. Valemis on lähtutud füüsilisest absorptsiooni võimest. Keemilise absorptsiooni puhul toimub aga reaktsioon, mis seob ainult CO₂ absorbendiga ning ei mõjuta CH₄. Lähtudes valemist 4, tähendaks see nulliga jagamist.

² Gaaside veeldamine põhineb ainete erinevatel keemispunktidel. P,T diagrammil on võimalik leida punkte, kus CO₂ ja CH₄ on erinevates olekutes ning seeläbi kergesti üksteisest eraldatavad. Seega on siin kohal lähtutud absoluutsest separatsioonist mille eelduseks on lõputu selektiivsus.

4.2 Seadmete hinna probleem

Paljudes teadustöodes on üritatud välja selgitada seadmete hind ja seeläbi ka tasuvus [9], [19]. Kindlasti võib usaldada töid, kus on läbi viidud case-study-sid konkreetse seadme konfiguratsioonide ja biogaasi parameetrite juures välja selgitamiseks seadme hinda ning tööks kuluvat ressursi. Mis puudutab aga kokkuvõtvaid tabeleid, milles on seadmetele antud hinnavaheemikud, siis nendesse peaks suhtuma kerge skepsisega.

Hind koosneb reeglina seadme omahinnast ja käidukuludest. Analüüsides aga seadmete tööd täpsemalt, selgub et hinna analüüs on tunduvalt keerulisem kui tööparameetrite mõju analüüs. Seadme omahind ei ole fikseeritud suurus mille puhul võiks öelda, et adsorptsiooni seade maksab nii palju ja membraan nii palju. Hind sõltub seadme konfiguratsioonist, mis omakorda sõltub biometaani saagisest ning puhtusest. Sama moodi ei ole ka käidukulud ilmingimata konstantsed ning sõltuvad tööparameetritest nagu rõhk, temperatuur, gaasi koostis ning kogus.

Nagu on näha tabelist (Tabel 4.1), kõigub paljude seadmete puhul biometaani saagis ning keeruliseks ülesandeks ongi selle väljundi tõstmise kõrgemaks kui 90%. Hea näitena võib siin tuua Žák jt. [35] läbiviidud töö, kus üheastmeline membraan-puhastussüsteem saavutas metaani saagise 70% kui membraanimoodulid töötasid paralleelselt. Jadamisi asetatud ning retsükliga membraanimoodulitega saadi aga saagiseks 90%. See tähendab aga, kahte membraanimoodulit kasutades, et biogaasi läbilaske võime pidi kahanema kasutades retsükli. Sellest tulenevalt sõltub seadme hind väga tugevalt soovitud metaani saagisest. Kui kindla biogaasi koguse juures on võimalik saavutada saagis 70% kahe paralleelse mooduliga, siis 90% saagise jaoks oleks vaja juba nelja moodulit.

Teise näitena võib siinkohal välja tuua füüsikalise absorptsiooni. Xie jt. [26] leidsid oma töös, et kasutades absorbendina 90% [Amim][HCOO], võiks seadmete omahind olla 7% madalam kui samadel tingimustel absorbendina vett kasutades. See tulemus ei pruugi olla aga sama, kui tingimused muutuvad. Nimelt on vesi absorbendina eriline, kuna vee regenereerimine ei ole alati vajalik. Tööstused, mis kasutavad palju vett ning kellel on oma reoveetöötlus võimekus saavad absorbendina kasutada töödeldud heitvett ning suunata absorptsioonikolonnist väljunud CO₂ rikka vee uuesti töötlusse või juhtida selle heitveena suublasse, sõltuvalt vee parameetritest. Sellisel juhul hoitaks kokku desorptsioonikoloni ehitus ning kõik sellega kaasnevad pumbad, soojusvahetid, klapid ja automaatika. See tähendaks, et biogaasi puhastusseadme hind langeks tunduvalt.

Seadme konfiguratsioonist ning seadmes kasutatud materjalidest sõltub ka biometaani kvaliteet. Wylock ja Budzianowski [23] töös arvatati välja, et kolonni täidise muutmine avaldab märkimisväärset mõju biometaani kvaliteedile ja saagisele (Joonis 3.15). Samas sõltub seadme hind biogaasi kogusest.

Mida suurem on siseneva tooraine kogus, seda madalam on seadme hind ühe kuupmeetri gaasi kohta (€ Nm^{-3}) [21]. Siit edasi lähebki asi keeruliseks. Kujutades ette, et absorptsiooni seade ehitatakse väga suurele gaasi kogusele võib eeldada, et seadme hind ühe normaalkuupmeetri gaasi kohta langeb. Samas võib juhtuda, et suures absorptsioonikolonnis tuleb asendada täidis vastupidavamata täidise vastu. Nagu eelpool mainitud, sõltub täidise absorptsiooni süsteemi kvaliteet. Õnnetumal juhul tähendaks täidise vahetus biometaani kvaliteedi langemist sellisele tasemele, et vaja läheb lisaseadmeid ning biogaasi väärimise kulu hakkaks kasvama. Seega ei pruugi teatud situatsioonides olla lahenduseks lihtsalt seadme suuruse kasvamine, vaid tuleb mõelda hoopis teise tehnoloogia peale.

Väga suure osa kogukuludest moodustab puhastusseadme käitamine. Ka käidule on teadusartiklites proovitud hinnasilti kinnitada. Sarnaselt seadme omahinnale sõltub ka käidukulu seadme tööparameetritest ning biogaasist. Seega võib töötunnile või energiale rahalise väärtuse lisamine olla eksitav.

Membraantehnoloogiat uurivas töös läbiviidud analüüs [36] näitab, et just nimelt biometaani saagise tõstmise 95 protsendilt 99 protsendini tähendab rõhu tõstmist ning sellega kompressorite energia vajaduse kahekordistumist (Joonis 3.42). Siin on vaja arvestada kahe aspektiga. Esiteks, kui suur on kogu metaani kogus? Oluline on, kui suur oleks võit kui saagis kasvaks 4%. Teiseks, mis on elektri hind, ehk kui palju maksab kompressori töö? Antud töös oli arvestatud elektri hinnaks 4 senti kWh kohta. Eestis maksab elekter kordades rohkem ja näiteks Saksamaal on elekter Eesti hindadega võrreldes veel kordades kallim. Seega tuleks väga tähelepanelikult uurida, mis on reaalne energia kulu ning kui palju maksaks asukohariigis antud seadme töö. Samas teadustöös uuriti ka siseneva biogaasi koostise mõju hinnale. Selgus, et mida rohkem on biogaasis süsinikdioksiidi, seda kallim on gaasi puhastamine (Joonis 3.41). Sarnasele tulemusele jõuti peaaegu kõikide tehnoloogiate puhul, mida rohkem on CO₂ biogaasis, seda keerulisem ja sellest tulenevalt kulukam on gaasi puhastada. Ainukese erandina võib siinkohal esile tuua Spitoni jt. [38] töö, kus leiti, et müües veeldatud CO₂ võib seadme tasuvus isegi kasvada koos CO₂ kontsentratsiooniga (Joonis 3.54).

Üheks energiakulukamaks meetodiks biogaasi rafineerimisel peetakse keemilist absorptsiooni [28]. Seda peamiselt kallite kemikaalide lagunemise ja desorptsiooniks kuluva energia pärast. Seadmed iseenesest peaksid olema väiksemad ja odavamad kui füüsikalises absorptsioonis, kuna lahustuvus MEA-de puhul on füüsiliste absorbentidega võrreldes kümneid kordi suurem. Ka siin peab olema väga tähelepanelik ning jälgima, mille eest tegelikult maksta tuleb. Kuna keemilise absorptsiooni puhul on absorbendi kogused võrdlemisi väikesed, siis võib eeldada, et elektrikulu on füüsikalise absorptsiooni puhul kõrgem kuna kasutatakse suuremaid pumpe ning gaasi rõhk peab olema eduka töötlemise

jaoks kõrgem. See tähendab, et kasvava elektrihinna juures võivad füüsikalise absorptsiooni jaoks arvestatud käidukulud tõusta liiga kõrgeks. Samal ajal ei pruugi keemilist absorptsiooni elektrihinna muutus eriti mõjutada.

Igapäevaste kulude juures, mis kaasnevad seadmete tööga ei tohi aga unustada ka hoolduskulusid. Hoolduse puhul võib lähtuda paarist rusikareeglist. Näiteks, mida suurem on seade, seda kulukam on seda hooldada, kuna suurte absorptsioonikolonnide puhul võib vaja minna tellinguid, kraanasid ja muud rasketehnikat. Võrreldes membraanide ja adsorptsiooniga, kus seadmed on piisavalt pisikesed, et nende hooldust saab käsitsi läbi viia. Lahendus sellele probleemile võiks olla vertikaalne täidiskolonn (Joonis 3.3). Teise näitena peaks meeles pidama, et mida ekstreemsemad on rõhud ja temperatuurid, seda raskem on ehitada seadmeid, mis nendele tingimustele hästi vastu peavad. Ning kõige universaalsem reegel, mida rohkem on liikuvaid osi, seda rohkem on seadme hooldusega tööd.

4.3 Seadme valik

Seadme valiku lihtsustamiseks on koostatud algoritm (Joonis 4.2). Algoritmi seletused on kirjas alljärgnevas tabelis (Tabel 4.2).



Joonis 4.2 Seadmevaliku algoritm

Tabel 4.2 Seadmevaliku algoritmi seletused

Seletus I	Veeldamist võiks eelistada kui infrastruktuur gaasi transportdiks puudub. Kui gaasitrassi ei ole tootmise läheduses, siis on võimalik gaasi transportida veokitega. Sellise transpordi juures mängib võtmerolli kogus, mis mahub ühe veoki peale. Seega oleks veeldatud gaasi, ehk LBG transport kordades odavam, kui üritada gaasi transportida surugaasi kujul. Biometaani puhastamine ja veeldamine ühes protsessis on aga kõige odavam kui kasutada veeldamist. Biogaasi puhastamine mõne muu tehnoloogiaga ja hiljem veeldamine on energia kulukam. (vaata peatükki 3.4)
Seletus II	Adsorptsiooni võiks eelistada, kui biogaasi on vaja puhastada ainult osaliselt ning suur osa biogaasist kasutab ära koostootmisjaam. Adsorptsiooni eelis sellisel juhul on, et seadmed on pigem odavad ja kompaktsed ning keskkonda mitte ohustavad. Adsorptsiooni peamiseks miinuseks on väike saagis. Koostootmisjaama olemasolul ei ole väike saagis aga probleem, kuna puhastusprotsessis kadumaläinud metaani võib suunata biogaasiga koos koostootmismootorisse. (vaata peatükki 3.2)
Seletus III	Membraantehnoloogiat tuleks eelistada kui elektrienergiat toodetakse kohapeal või on võimalus osta elektrit tunduvalt alla turuhinna. Membraanide üheks suurimaks puuduseks on tugev sõltuvus elektrihinnast. Samas on ka membraanide peamiseks eeliseks, et sisendenergiana on vaja praktiliselt ainult elektrit. Seega, kui on võimalus elekter ise toota, muutub membraantehnoloogia väga atraktiivseks. (vaata peatükki 3.3)
Seletus IV	Keemilist absorptsiooni võiks eelistada kuna meetod on väga efektiivne. Eriti oluliseks muutuvad keemilise absorptsiooni tehnoloogilised eripärad siis, kui soojusenergia on kättesaadav alla turuhinna. Ehitades biogaasi puhastusjaama mõne elektri ja soojus koostootmisjaama lähedusse võib muutuda soojusenergia niivõrd odavaks, et keemilise absorptsiooni tasuvus on märkimisväärselt kõrgem, kui konkureerivatel tehnoloogiatel. (vaata peatükki 3.1.3)
Seletus V	Füüsikalist absorptsiooni orgaanilisse lahusesse võiks olla eelistatud tehnoloogia, kui tööstuses on olemas jahutusseadmed. Jahutusseadmete olemasolul võib olla võimalik kasutada külmaagregaati, et ka gaasi jahutada ning seeläbi tõsta absorptsiooni efektiivsust märgatavalt. (vaata peatükki 3.1.2)
Seletus VI	Absorptsiooni vette võiks eelistada, kui reoveepuhastusjaam ja seeläbi piisavas koguses heitvett on tööstusel endal olemas. Sellises situatsioonis võib soodsatel

	tingimustel kasutada töödeldud vett absorptsiooniks ning lisaseadmeid desorptsiooniks vaja ei ole. Seeläbi langeks puhastusseadme hind märkimisväärselt. (vaata peatükki 3.1.1)
Seletus VII	Absorptsioon vette võiks olla eelistatud tehnoloogia, kui tööstuses on olemas jahutusseadmed ning reoveepuhastusjaam. Jahutusseadmete olemasolul võib olla võimalik kasutada külmaagregaati, et ka gaasi jahutada ning seeläbi tõsta absorptsiooni efektiivsust märgatavalt. Reoveepuhasti olemasolu eelist vaata seletusest VI. (vaata peatükki 3.1.1)
Seletus VIII	Membraantehnoloogiat võiks eelistada väikeste gaasikoguste juures. Membraanid on efektiivsed, kompaktsed ning väga lihtsa tööpõhimõtte ja juhtimissüsteemiga. Sellest tulenevalt peaks mõtlema membraanide peale kui kogu tootmine on väike ning lisaoperaatorite palkamine tähendaks märkimisväärselt lisakulu tööstusele. (vaata peatükki 3.3)
Seletus IX	Füüsikalist absorptsiooni orgaanilisse lahusesse tuleks eelistada kui biogaasi kogused on suured. Kõige laialdasemalt levinud ning üks odavamaid tehnoloogiad on absorptsioon. Suurte gaasikoguste juures muutuvad aga absorptsiooni seadmed, mis kasutavad absorbendina vett, väga suureks. Organiliste lahuste puhul on CO ₂ lahustuvus aga kordades suurem ning seeläbi ka seadmed kordades väiksemad. Selle tulemusel on absorptsiooni seadmed, mis kasutavad absorbendina orgaanilisi lahuseid odavamad nii kapitalikulu kui ka käidukulu poolest. (vaata peatükki 3.1.2)
Seletus X	Keemilist absorptsiooni võiks eelistada kuna keemiline reaktsioon toimub ainult süsinikdioksiidi ja etanoolamiini vahel. Sellest tulenevalt on keemilise absorptsiooniga võimalik saavutada kõrge biometaani kvaliteet ja saagis lihtsa vaevaga ning seade on sedavõrd väiksem. Konkureerivate tehnoloogiate puhul on samuti seade väiksem ja odavam, kui CO ₂ biogaasis on vähem, kuid just selle viimase 5% puhtuse saavutamisele kulub sama palju energiat ja ressursse, kui biogaasis oleks rohkem süsinikdioksiidi. Väga kõrge metaani sisaldusega biogaasi puhul, kus metaani mahuprotsent on üle 80, peaks alternatiivina kaaluma ka biogaasi puhastamata jätmist ning koostootmisjaama soetamist. Seda sellepärast, et mida kõrgem on metaani mahu% seda kõrgem ka biogaasi kütteväärtus. Majanduslikult kasumlikum ja tehniliselt lihtsam võib olla elektri ja soojuste koostootmine biogaasist. (vaata peatükki 3.1.3)

Seletus XI	Veeldamist võiks eelistada just nimelt suure süsinikdioksiidi mahu% juures. Veeldamine on ainuke tehnoloogia kus kõrge süsinikdioksiidi sisaldus biogaasis ei mõjuta negatiivselt gaasi puhastuseks vajamineva seadme hinda ning käidukulusid. Veeldamisega võib isegi kõrge süsinikdioksiidi sisalduse juures majanduslik kasu kasvada. Alternatiivina võiks proovida biogaasi tootmist efektiivsemaks muuta kas tooraine vahetusega, tooraine eeltöötusega või bioreaktori modifitseerimisega. (vaata peatükki 3.4)
Seletus XII	Absorptsiooni vette võiks olla lahendus, kui ühegi ressursi eelist ei ole tootmises, mis muudaks teised tehnoloogiad atraktiivseks. Absorptsioon vette on väga levinud tehnoloogia, mis tähendab, et võtmed kätte seadmed on küpsed ning töökindlad. Samas on meetod ohutu nii inimestele kui keskkonnale. Levinud seadmete puhul on reeglina ka käitamine ja hooldus lihtne ning varuosad ja materjalid kättesaadavad. (vaata peatükki 3.1.1)

Algoritmis ära toodud tehnoloogiad on soovituslikud ning ei saa garanteerida, et tegemist on ainsa õige ning kõige parema valikuga. Algoritmi eesmärk on juhtida tähelepanu seadmete tööparameetritest tulenevatele eripäradele ning aidata seeläbi leida kõige kuluefektiivsem puhastusseade. Välja töötatud algoritm on ka hea näide sellest, et ükski tehnoloogia ei ole ilmtingimata igas situatsioonis parem kui teine. Pigem tuleb täpselt kirjeldada lähteülesannet, mida soovitakse ning millised on võimalused selle soovi täitmiseks. Kui need küsimused on selged, saab algoritmi abiga leida seadme millel on kindlad eelised. Tänu nendele eelistele peaks puhastusseade töötama tulutoovalt aastaid ning olema vähem tundlik energiaturul toimuvatele muutustele.

5. KOKKUVÕTE

Võrreldes omavahel biogaasi väärimistehnoloogiate tööparameetreid võib enesekindlalt väita, et ühist parimat tehnoloogiat mida teistele eelistada, ei ole olemas. Vastavalt vajadusele ja situatsioonile on võimalik leida tehnika, mis tõenäoliselt oleks pikas perspektiivis teistest parem, aga seda ainult antud situatsioonis. Jõuda järeldusele, et kõik sõltub lähteülesandest, ei paku just ilmtingimata rahuldust insenerile, kelle ülesandeks on seadme projekteerimine. Siiski on antud töös üritatud insenerile vastu tulla ning sellele probleemile lahendus leida. Lahenduseks on algoritm, mis peaks panema mõtlema, millised on ressursid mida võiks ära kasutada ja sellele vastavalt väärimistehnoloogia valida.

Tehnoloogia projekteerimise osas on aga viidatud erinevatele materjalidele ja teadustöödele mille abil võiks alustada seadme parameetrite arvutamisega. Samas on välja toodud ka firmad, mis seadmetele komponente toodavad. Siiski tuleb tunnistada, et juhendeid, mis samm sammult kirjeldaksid, kuidas konkreetset väärimistehnoloogiat ehitada, ei ole lihtne leida. Sellele probleemile viidati ka teadusartiklis, mille kirjutamisel oli kasutatud 60 teadustööd ning üheski nendest polnud seletatud kuidas seadet projekteerida [21]. Kindla lähteülesande juures erinevate seadmete mõõtmete ja komponentide arvu välja arvutamine oleks kindlasti lihtsustanud seadmete võrdlust. Selleni antud töös kahjuks ei jõutud. Selle asemel uuriti tähelepanelikult ning hinnati erinevates uurimustes läbi viidud analüüse, mis põhinesid seadmeid kirjeldavatel mudelitel.

Seadmete tööd kirjeldavad mudelid annavad väga laiapõhjalise ülevaate seadmete tööparameetritest. Selliste mudelite abil on lihtne mõista, millise parameetri muutusega kaasneb üks või teine tagajärg ning seeläbi on ka võimalik saada hea ettekujutus kuidas seadme tööd juhtima peaks. Meeles tuleks aga pidada, et kõikide matemaatiliste mudelite koostamisel on tehtud lihtsustusi. Oluline on mõista, et tänu lihtsustustele ei võeta tihtipeale arvesse materjalide kulumist ja deformeerumist ega muid aspekte, mis reaalses tööolukorras võivad aja möödudes hakata mõjutama seadet. Selle tulemusel ei ole ilmtingimata võimalik kindlaks teha kas seade, mis projekteeriti mudeli põhjal, töötab ka viie, kümne või viieteist aasta pärast. Seadme omanik ja ka projekteerija peaksid hindama kriitiliselt oma võimekust teostada gaasipuhastusseadmele hooldust ja vigade analüüsi. Vastasel juhul võib väga hästi projekteeritud ja ehitatud ning väga innovatiivne ning säästlik seade muutuda paari aastaga ülikulukaks ja või täitsa kasutuks.

Sellel põhjal oleks huvitav tulevikus koostada töö, kus simuleeritakse erinevate seadmete tööd, absorptsiooni, adsorptsiooni, membraani ning veeldamist, just nimelt mudelite abil. Simulatsioonid võiksid põhineda seadmevaliku algoritmidele, võttes arvesse tööstusest tulenevaid eeliseid - energia, vesi jne. ning seeläbi simuleeriks protsessi ning protsessi tasuvust. Sellises töös saaks objektiivselt võrrelda erinevaid seadmeid samadel lähtetingimustel.

SUMMARY

Biogas is considered to be a renewable energy source that can be produced locally. Yet the majority of biogas is also used locally to produce heat or heat and electricity in combined heat and electricity plants. That is because raw biogas does not possess the purity and heating value of natural gas and can therefore not be used in motor vehicles or injected into the gas grid. In order to extend the usability biogas has to be upgraded to meet the gas grid standards. Upgrading biogas means that all the unwanted components of raw biogas are removed till nearly pure methane remains, therefore matching the heating value and purity of natural gas. Biogas can be upgraded in different ways using different physical and chemical methods to separate methane from carbon dioxide. As the methods and technologies differ from one another the question arises, which is the best technology to upgrade biogas?

Answering this question requires some basic understanding of biogas composition and how these components differ from one another, which the master theses aims to do. Therefore, in the first two chapters biogas production is explained and the physical properties of methane and carbon dioxide are compared. This beds the ground to understand the technologies that are needed to upgrade biogas to biomethane.

In the third chapter different technologies are analysed: absorption, adsorption, membrane and cryogenic separation. For the comparative studies each technology is analysed to find out what are the components and configuration possibilities. What are the advantages and disadvantages of different technologies. Based on the findings of the analyses a comparison of the different methods is created. Comparing different technologies is not uncommon and a number of articles can be found on the topic. Most of these articles compare the price, efficiency and energy requirements for these technologies. Very few of these articles compare the different methods based on the working parameters of the technology and ask, what kind of technology would be the best for certain applications? To answer that question an algorithm for choosing the potentially best technology for different situations is created. As it turned out different configurations and components used in the upgrading technologies can vary in such an extent that comparing the prices seemed as too much of a speculation and is therefore left out in this work.

The master thesis offer a deep insight on the technologies used today to upgrade biogas. Not only should the thesis help with choosing the right technology but also educate on how to operate biogas upgrading plants and even give an insight how to design biogas upgrading plants.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] Institut für Energetik und Umwelt gGmbH (toimetaja), Käsiraamat. Biogaasi tootmine ja kasutamine, Eesti Põllumeeste Keskliit, 2008.
- [2] J. D. Murphy, D. Baxter, *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications*, IEA Bioenergy, 2013.
- [3] A. Nizami, J. D. Murphy, „What type of digester configurations should be employed to produce biomethane,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 1558–1568, 2010.
- [4] „eestibiogaas.ee,“ [Võrgumaterjal]. Available: <http://eestibiogaas.ee/tootmine-ja-kasutamine/>. [Kasutatud 11 05 2019].
- [5] „rohegaas.ee,“ [Võrgumaterjal]. Available: <http://rohegaas.ee/mis-on-rohegaas/>. [Kasutatud 05 02 2019].
- [6] „google,“ [Võrgumaterjal]. Available: https://www.google.com/maps/d/viewer?mid=1fhivxaRF0Ja__bnawQr4wE9Y5fk&ll=58.80813424188964%2C25.959288303525&z=7. [Kasutatud 11 05 2019].
- [7] A. Oja, „Eesti biogaasisektori ülevaade: hetkeseis ja arenguvajadused,“ Tartu ülikooli geograafia osakond, SPIN projekt, 2011.
- [8] P. Pitk, „Estonian biogas and biomethane (Bio-CH₄) potential: current status and perspective,“ Tallinn, 2015.
- [9] Ü. Kask, S. Soosaar, L. Kask, K. Pachel, „Eesti tingimustesse sobivate biogaasi metaaniks puhastamise tehnoloogiate rakendatavus ning keskkonna ja majanduslikud mõjud,“ Tallinn, 2014.
- [10] A. Petersson, A. Wellinger, „Biogas upgrading technologies – developments and innovations,“ IEA bioenergy, 2009.
- [11] „Gas Encyclopedia Air Liquide,“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://encyclopedia.airliquide.com>. [Kasutatud 10 05 2019].

- [12] R. B. Rios, F. M. Stragliotto, H. R. Peixoto, A. E. B. Torres, M. Bastos-Neto, D. C. S. Azevedo and C. L. Cavalcante Jr., „Studies on the adsorption behavior of CO₂-CH₄ mixtures using activated carbon,“ *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, pp. 939 - 951, 2013.
- [13] I. Kamenev, *Leviprotsessid KAT0054*, Tallinn: TalTech, 2018.
- [14] N. Álvarez-Gutiérrez, S. García, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, „Towards Bio-upgrading of Biogas: Biomass Waste-based Adsorbents,“ *Energy Procedia*, p. 6527 – 6533, 2014.
- [15] J. Benitez, *Principles and Applications of Mass Transfer Operations*, Wiley, 2002.
- [16] D. A. Benitez, *Gas Treating Absorption theory and practice*, Wiley, 2014.
- [17] I. Angelidaki, L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel, P. G. Kougias, „Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives,“ *Biotechnology Advances*, p. 452–466, 2018.
- [18] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, Third Edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [19] S. Sahota, G. Shaha, P. Ghosh, R. Kapoor, S. Sengupta, P. Singh, V. Vijay, A. Sahay, V. K. Vijay, I. S. Thakur, „Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives,“ *Bioresource Technology Reports*, pp. 79-88, 2018.
- [20] A. M. G. Vogel, *Wet-Film (Packed Tower) Scrubbers*, Aalto: Aalto University, 2015.
- [21] P. Rotunno, A. Lanzini, P. Leone, „Energy and economic analysis of a water scrubbing based biogas upgrading process for biomethane injection into the gas grid or use as transportation fuel,“ *Renewable Energy*, pp. 417-432, 2016.
- [22] „Vereinigte Füllkörper Fabrik GmbH & CO. KG,“ 11 05 2019. [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.vff.com>.
- [23] C. E. Wylock, W. M. Budzianowski, „Performance evaluation of biogas upgrading by pressurized water,“ *Chemical Engineering Science*, p. 639–652, 2017.
- [24] R. Noorain, T. Kindaichi, N. Ozaki, Y. Aoi, A. Ohashi, „Biogas purification performance of new water scrubber packed with,“ *Journal of Cleaner Production*, pp. 103-111, 2018.

- [25] Y. Xiao, H. Yuan, Y. Pang, S. Chen, B. Zhu, D. Zou, J. Ma, L. Yu, X. Li, „CO₂ Removal from Biogas by Water Washing System,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, p. 950–953, 2013.
- [26] Y. Xie, J. Björkmalm, C. Ma, K. Willquist, J. Yngvesson, O. Wallberg, X. Ji, „Techno-economic evaluation of biogas upgrading using ionic liquids in comparison with industrially used technology in Scandinavian anaerobic digestion plants,” *Applied Energy*, p. 742–750, 2017.
- [27] F. R.H. Abdeen, M. Mel, M. S. Jami, S. I. Ihsan, A. F. Ismail, „A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, p. 693–702, 2016.
- [28] H. Gong, Z. Chen, H. Yu, W. Wu, W. Wang, H. Pang, M. Du, „Methane recovery in a combined amine absorption and gas steam boiler as a self-provided system for biogas upgrading,” *Energy*, pp. 744-751, 2018.
- [29] N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, „Simplistic approach for preliminary screening of potential carbon adsorbents for CO₂ separation from biogas,” *Journal of CO₂ Utilization*, pp. 207-215, 2018.
- [30] „Kuraray Co., Ltd.,” [Vörgumaterjal]. Available: <http://www.kuraray-c.co.jp/en/products/kuraraycoal.html>. [Kasutatud 11 05 2019].
- [31] „mimoza.marmara.edu.tr,” [Vörgumaterjal]. Available: <http://mimoza.marmara.edu.tr/~zehra.can/ENVE401/5.%20Adsorption%20Column%20Design.pdf>. [Kasutatud 11 05 2019].
- [32] Y. J. Kim, Y. S. Nam, Y. T. Kang, „Study on a numerical model and PSA (pressure swing adsorption) process experiment for CH₄/CO₂ separation from biogas,” *Energy*, pp. 732-741, 2015.
- [33] „Fujifilm,” [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.fujifilm.eu/eu/products/industrial-products/membrane-technology/gas-membrane>. [Kasutatud 10 05 2019].
- [34] „Evonik Industries AG,” [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.sepuran.com/product/sepuran/en/biogas-upgrading-membranes>. [Kasutatud 10 05 2019].

- [35] M. Žák, H. Bendová, K. Friess, J. E. Bara, P. Izák, „Single-step purification of raw biogas to biomethane quality by hollow fiber membranes without any pretreatment – An innovation in biogas upgrading,“ *Separation and Purification Technology*, pp. 36-40, 2018.
- [36] S. Gilassi, S. M. Taghavi, D. Rodrigue, S. Kaliaguine, „Optimizing membrane module for biogas separation,“ *International Journal of Greenhouse Gas Control*, p. 195–207, 2019.
- [37] E. Ignatowitz, Chemitechnik, Verlag Europa-Lehrmittel, 2015.
- [38] M. Spitoni, M. Pierantozzi, G. Comodi, F. Polonara, A. Arteconi, „Theoretical evaluation and optimization of a cryogenic technology for carbon dioxide separation and methane liquefaction from biogas,“ *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, pp. 132-143, 2019.
- [39] Y. Tan, W. Nookuea, H. Li, E. Thorin, J. Yan, „Cryogenic technology for biogas upgrading combined with carbon capture - a review of systems and property impacts,“ *Energy Procedia*, pp. 3741-3746, 2017.
- [40] S. A. Hosseinipour, M. Mehrpooya, „Comparison of the biogas upgrading methods as a transportation fuel,“ *Renewable Energy*, pp. 641-655, 2019.