



TALLINNA TEHNICAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Energiatehnoloogia instituut

BIOGAASI TOOTMINE JA VÄÄRINDAMINE

BIOGAS PRODUCTION AND UPGRADING

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Nelli-Anett Klippberg

Üliõpilaskood 197476EACB

Juhendaja: Inna Kamenev, vanemlektor

Tallinn, 2020

(Tiitellehe pöördel)

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad,

kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“05” juuni 2020

Autor: Nelli-Anett Klippberg

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 2020.a.

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”.....2020.a.

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Nelli-Anett Klippberg (sünnikuupäev: 28.02.1998)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Biogaasi tootmine ja väärindamine,

mille juhendaja on

Inna Kamenev,

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

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

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

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

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

_____ (allkiri)

_____ (kuupäev)

Energiatehnoloogia instituut
LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Nelli-Anett Klippberg, 179476EACB

Õppekava, peaariala: EACB, 167437, Keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia

Juhendaja: vanemlektor Inna Kamenev, 56692170

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *.Biogaasi tootmine ja väärindamine*

(inglise keeles) *Biogas production and upgrading*

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Koostada kirjanduse põhjal ülevaade biogaasi tootmisest
2. Koostada kirjanduse põhjal ülevaade biogaasi väärindamisest
3. Võrrelda biogaasi puhastamise ja väärindamise meetodeid
(põhitähelepanuga CO₂ kõrvaldamisel toorgaasist)

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusülevaate koostamine biogaasi tootmisest	03.2020
2.	Kirjandusülevaate koostamine biogaasi puhastamisest ja väärindamisest	04.2020
3.	Biogaasi puhastamise ja väärindamise meetodite võrdlus	05.2020

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "06" juuni 2020.a

Üliõpilane: Nelli-Anett Klippberg "05" juuni 2020.a
/allkiri/

Juhendaja: Inna Kamenev "....."..... 2020.a
/allkiri/

Programmijuht: Oliver Järvik..... ".....".....2020.a
/allkiri/

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

SISUKORD	5
Lühendite ja tähiste loetelu	6
SISSEJUHATUS	7
1. BIOGAASI TOOTMINE JA PUHASTAMINE	8
1.1 Biogaasi tootmise üldpõhimõtted	8
1.2 Anaeroobse kääritamise mehhanism	10
1.3 Biogaas ja biometaan ning nende omadused	14
1.4 Biogaasi tootmine	15
1.4.1 Biogaasi tootmise tehnoloogia	15
1.4.2 Anaeroobsete reaktorite tüübid	16
1.4.3 Tooraine	23
1.5 Biogaasi puhastamine	24
1.5.1 Väevliärastus	25
1.5.2 Vee ärastus biogaasist	28
2. BIOGAASI VÄÄRINDAMINE	31
2.1 Füüsikalised-keemilised meetodid	31
2.2 Bioloogilised meetodid	42
2.3 Biogaasi väärindamismeetodite võrdlus ja rakendamine	46
3. BIOGAASI TOOTMINE JA BIOMETAANI KASUTAMINE EESTIS	51
KOKKUVÕTE	54
SUMMARY	55
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	56

Lühendite ja tähiste loetelu

Wobbe indeks	parameeter gaasikütuste kontrollimiseks
Ppm	ühik ainekoguste väljendamiseks
EDTA	etüleendiamiintetraädikhape

SISSEJUHATUS

Euroopa Liidus kehtib alates 2009. aastast kliima- ja energiapakett, millega põhjal tuleb Euroopa Liidu liikmesriikidel täita 2020. aastaks püstitatud eesmärgid. Paketil on kolm sihti ning üks nendest on seotud taastuvate energiaallikatega. Nimelt on eesmärgiks eelmainitud ajaks 20% energiavajadusest saada taastuvatest energiaallikatest. Teised kaks käsitlevad kasvuhoonegaaside 20 protsendilist vähendamist võrreldes 1990. aastaga ja energiatõhususe suurendamist 20 % võrra. 2014. a Euroopa Liidu otsuse alusel on eesmärgiks suurendada taastuva energia osakaalu 2030. aastaks 27 protsendini kasutatavast energiast. [19]

Üks võimalik taastuvenergia allikas, millele on viimasel ajal palju tähelepanu pööratud, on biogaas. Biogaasi loetakse keskkonnasõbralikuks energiaallikaks, sest biogaasist biometaani ehk rohegaasi [1] tootmist ning selle kasutusalasid ja tarbimist suurendades on võimalik leevendada kahte käesoleva aja keskkonnaprobleemi. Esiteks, biometaaniga on võimalik asendada fossiilkütuseid maailmas kasvava energiavajaduse katteks. Teiseks, aitab see kaasa ülemaailmse jäätmete probleemi lahendamisele, kuna biogaasi saab toota jäätmete anaeroobse oksüdatsiooniga. [5]

Biogaasi tootmisel s.o erinevat orgaanilist ainet sisaldavate jäätmete anaeroobsel kääritamisel on produktiks toorbiogaas, mis sobib kasutamiseks ainult elektri- ja soojuse tootmisel. Biogaasi väärindamisel saadakse aga biometaan, mis sobib kütusena asendada fossiilseid vedelkütuseid, mis on taastumatud. Biogaasi väärindamine kujutab endast toorbiogaasis sisalduva süsinikdioksiidi eemaldamist või muundamist, et tõsta metaani sisaldust gaasis. Enne väärindamisprotsessi tuleb toorbiogaasi puhastada lisanditest, milleks võivad olla näiteks, vesi, H₂S, siloksaanid. [10]

Arvestades, et ka Eestis on biometaani tootmine aktuaalne, on oluline omada ülevaadet ja tutvuda lähemalt kaasajal kasutatavate või arendamisel olevate biogaasi puhastus- ja väärindamistehnoloogiatega ning välja selgitada, millised nendest on efektiivsemad ja millised nendest vajavad arendamist.

Seega on käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks koostada kirjanduse põhjal ülevaade biogaasi tootmisest, puhastamisest ja biogaasi väärindamisest ning analüüsida ja võrrelda biogaasi puhastamise ja väärindamise meetodeid.

1. BIOGAASI TOOTMINE JA PUHASTAMINE

Käesolevas peatükis on esitatud ülevaade biogaasi tootmise etappidest ja tootmist mõjutavatest teguritest ning biogaasi puhastamise meetoditest.

1.1 Biogaasi tootmise üldpõhimõtted

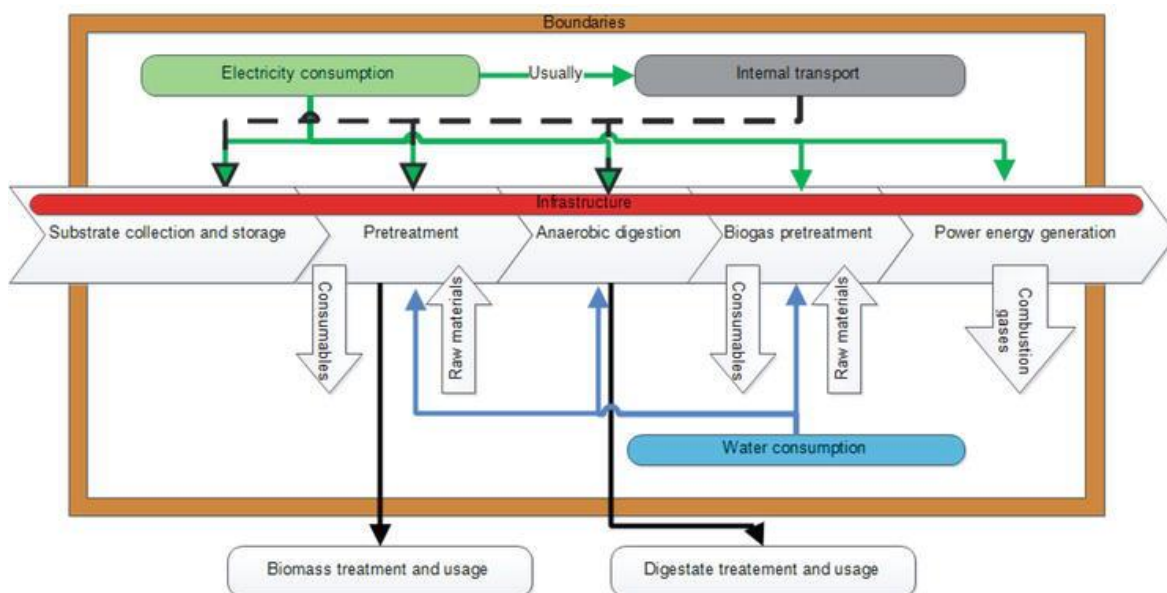
Biogaas on orgaaniliste ainete anaeroobse biooksidatsiooni (käärimisprotsessi) tulemusena tekkiv gaas, mis koosneb põhiliselt süsinikdioksiidist ja metaanist. Biogaasi puhastamise ja väärimise produktiks on biometaan ehk nn rohegaas. [1]

Biogaasi tootmiseks sobivad biolagundatavad orgaanilised jäätmed, mis muidu oleksid prügilatele täiendavaks koormuseks. Samuti võimaldab jäätmete sel moel kasutamine vältida tarvidust toksiliste kemikaalide kasutamiseks reoveepuhastusjaamades ning võimaldab ka raha, materjali ja energia kokkuhoidu, kui jäätmete töötlemine toimub tekkekohas. Veel enam, biogaasi tootmine ei sõltu fossiilkütuse energiast ning ei pea seega selleks fossiilkütuseid kaevandama. [5]

Lisaks on teada, et CH_4 soojuskiirguse neelamisvõime 20-30 korda suurem kui CO_2 , siis jäätmete lagunemine biogaasi tootmise tarbeks on tunduvalt keskkonnasõbralikum, kui nende mädanemine prügilates, kus prügiladestutes tekkiv metaan emiteerub lihtsalt atmosfääri ja atmosfääris leiduv metaan teeb rohkem kahju, kui sealsamas leiduv süsinikdioksiid. Biometaani põletamisel tekkiv ja atmosfääri emiteeritav CO_2 on ohutum kasvahoonegaas kui metaan. [5]

Biogaasi tootmiseks on loodud mitmeid erinevat tüüpi biogaasisüsteeme ja jaamu. Hoolimata sellest, et iga süsteem erineb teisest sõltuvalt oma sisendist, väljundist, süsteemi suurusest ja tüübist, siis protsess ise ja selle põhimõtted on alati samad. Sisendiks on orgaanilised ained, mis on atmosfääri õhust isoleeritud tagamaks anaeroobseid tingimusi reaktoris. Taoline keskkond on vaja võimaldamaks mikroorganismidel lagundada orgaanilist ainet muundades seda biogaasiks. [5]

Joonisel 1.1 on kujutatud põhiprotsessid biometaani tootmiseks.



Joonis 1.1 Biometaani tootmise etapid [22]

Anaeroobne kääritamise protsessi tehnoloogia on juba kaua tuntud operatsioon ning ka põhjalikult kirjeldatud. Kaugeltki pole aga selle protsessi spetsiifilisemad uuringud lõppenud – eriti bioloogilise mitmekesisuse osas ja selle mõjust anaeroobsele lagunemisele. Lisaks tuleb pöörata tähelepanu käärivate hooldamisele, et ümbritsevasse keskkonda ei eralduks mürgised käärimisproduktid. Tuleb arvestada, et käärimisprotsessi viimastes staadiumites eralduv divesiniksulfiid mõjub inimestele väga mürgiselt, kui selle kontsentratsioon on kõrgem kui 300 ppm ja võib olla surmav. [8]

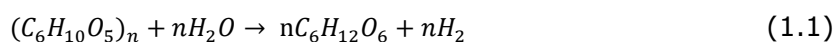
Anaeroobse kääritamise teel saadud biogaasis olevatest ühenditest on ainult metaan ja vesinik sobilikud edasiseks tarbimiseks energaetilisel eesmärgil. Kui biogaasi ei puhastata enne kasutamist gaasis leiduvatest lisanditest, siis puhastamata biogaas mõjub mootorile ja torustikule laastavalt näiteks divesiniksulfiidi söövitava mõju tõttu. Tänapäeval on vajalikud metaani kontsentreerimismeetodid välja töötatud. [9]

1.2 Anaeroobse kääritamise mehhanism

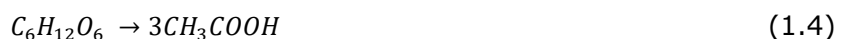
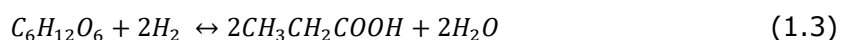
Biogaasi tootmise kõige tähtsam protsess on biolagundatava orgaanilise aine anaeroobne bioooksüdatsioon ehk anaeroobne kääritamine. Käesolevas punktis kirjeldatakse anaeroobse kääritamise mehhanismi.

Mikroorganismidega kaasatud orgaanilise aine anaeroobsel lagundamisel saab välja tuua 4 etappi, kuidas jäätmetest tekib lõpuks biogaas. Need etapid on järgmised:

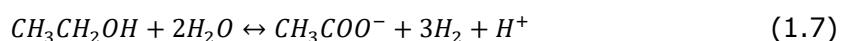
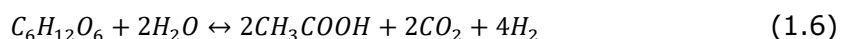
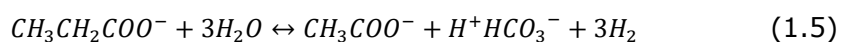
1. Kõigepealt toimub hüdroolüüs, kus lahustumatud orgaanilised polümeerid lagunevad [5]. Polümeerid muudetakse mono- ja oligomeerideks [12]. Näitena polümeeridest võib välja tuua süsivesikud ja lipiidid [5, 12]. Ja tekkinud produkt on valmis ja ligipääsetav järgmises etapis tegutsevatele atsidogeensetele bakteritele. [5] Selles astmes toimuvad biokeemilised reaktsioonid tänu bakterite poolt genereeritavatele ensüümidele. [13]. Täpsemalt öeldes proteiinid, tselluloos ja lipiidid muundatakse bakterite poolt kasutades rakuväliseid ensüüme järgmisteks ühenditeks: rasvhapped, glütseroolid, monosahhariidid ja aminohapped. [8] Anaeroobse protsessi esimest astet iseloomustab järgmine reaktsioonivõrrand [15]:



2. Teises etapis – atsidogeneesis - lagundavad atsidogeensed bakterid suhkrud ja aminohapped mitmeteks saadusteks. Nendeks on orgaanilised happed, ammoniaak, vesinik ja süsinikdioksiid [5]. Tekkinud orgaanilisteks hapeteks on sellised lenduvad happed, nagu näiteks vöihape, äädikhape ja propioonhape. Vähesel määral tuleb ka arvestada alkoholide ja piimhappe tekkimisega. [13] Teise astme reaktsioonid on järgmised [15]:



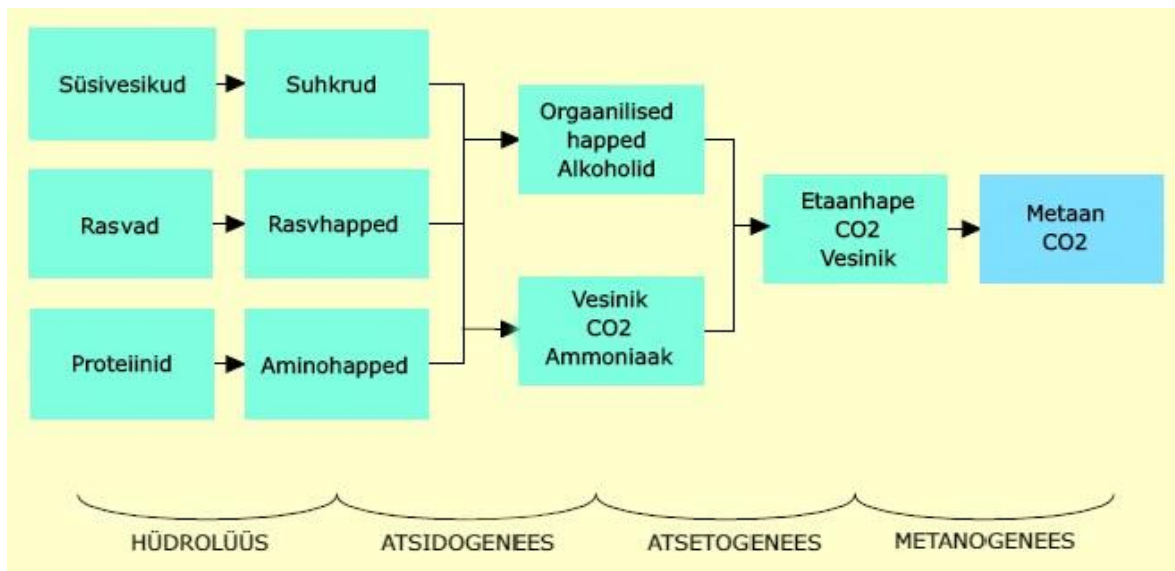
3. Kolmandas etapis toimub atsetogeneesi protsess. Atsetogeensed bakterid muudavad eelnevas etapis tekkinud orgaanilised happed vesinikuks, süsinikdioksiidiks, ammoniaagiks ja äädikhappeks. [5] Selle etapi produkte nimetatakse biogaasi eelaineteks. [13] Toimuvad atsetogeneesi iseloomustavad reaktsioonid [15]:



4. Viimases etapis, mida nimetatakse metanogeneesiks, muundatakse eelnevalt tekkinud ühendid metanogeenide abil metaaniks ja süsinikdioksiidiks. Saadud gaasi töötlemisel saadakse biogaas, mis on kasutatav energiaallikana. [5] 30% biogaasis leiduvast metaanikogusest tekib vesiniku ja süsinikdioksiidi konversiooni tulemusena, ülejäänud 70% aga pärineb atsetaadist. [12] Metanogenees on biogaasi tootmise kõige aeglasem etapp [13, 12]. Metanogeneesis toimuvad järgmised reaktsioonid [15]:



Joonisel 1.2 on esitatud skeem anaeroobse käärimise protsessi etappide ja nendes toimuvate biokeemiliste muundumiste kohta.



Joonis 1.2 Orgaaniliste ainete anaeroobse käärimise etapid [13]

Eduka anaeroobse protsessi tagamiseks on vajalik jälgida mitmeid faktoreid, mis protsessi oluliselt mõjutavad. Need on:

- Hapniku sisaldus käärituskambris, mida tuleb hoida olematuna või nullilähedasena;
- Temperatuur, oluline ning tähtis on arvestada protsessi jaoks sobivat temperatuurivahemikku. See sõltub bakteritüüpidest, mida kasutatakse kääritusprotsessis. Eristatakse psührofiilseid ehk külmalembelisi, mesofiilseid ja termofiilseid ehk soojalembelisi baktereid;
- pH, mille puhul samuti tuleb valida protsessiks sobiv vahemik;

- Toitainete olemasolu ja nende vahekord. Soovides tagada jätkusuutlikku bakterite elutegevust, peetakse optimaalseks, et järgmised toitained sisalduvad substraadis vahekorral selliselt: C, N, P, S – 600: 15: 5: 1;
- Inhibiitorite sisaldus lähteaines ja nende tekkimise potentsiaalne hulk protsessi jooksul. Bakterite elutegevust takistavateks inhibiitoriteks nimetatakse näiteks ammoniaaki, antibiootikume, lahusteid, raskmetalle. Küll aga on seni keeruline määrata piirväärtusi erinevatele ühenditele. [13]

Anaeroobse kääritamise tulemusena saadakse toorgaas, mille koostis on esitatud tabelis 1.1. [12]

Tabel 1.1 Toorbiogaasi koostis [12]

Aine	Nimetus	Sisaldus, % (maht)
CH ₄	Metaan	50-75
CO ₂	Süsinikdioksiid	25-45
H ₂ O	Veeaur	2-7
O ₂	Hapnik	<2
N ₂	Lämmastik	<2
NH ₃	Ammoniaak	<1
H ₂	Vesinik	<1
H ₂ S	Divesiniksulfiid	<1

Et kütusena saab kasutada vaid metaani, siis on vaja eraldada süsinikdioksiidi ja teisi lisandeid sisaldavast biogaasist. [6]

Biogaasi tootmisel kasutatakse toorainena mitmeid erinevaid jäätmeid, mis on pärit põllumajandusest, aiandusest, loomakasvatusest, erinevatest tööstusharudest, reoveepuhastusjaamadest. Lähemalt on lähteainetest kirjeldatud punktis 1.6. [12]

Jäätmete kasutamisel on üks suur eelis, nimelt kui kasutada loomseid jäätmeid, siis selle tegevusega leevendatakse loomsete jäätmete kogumist ja haisu [6].

Esialgse biogaasi saagis ja kvaliteet on määratud lähteaine tüübist ning see omakorda mõjutab edasist biometaani tootmist [6].

Kuna käärimisprotsessis on orgaanilist ainet lagundavad mikroorganismid temperatuuri suhtes tundlikud, siis biogaasi tootmiseks ja bakterite aktiveerimiseks on vaja saavutada keskkonnas temperatuur vähemalt 20°C. Antud temperatuur sõltub kõige enam algmaterjalist ja kasutatava aparatuuri tüübist. [6]

Kääritusseadmetele on olemas ka teatud nõuded – need peavad suutma vastu pidada rõhu kõikumistele ning tagama anaeroobsed tingimused seadmes tegutsevatele mikroorganismidele. Anaeroobse käärimise üks positiivne aspekt on sõnnikus leiduvate kolibakterite vähendamine rohkem kui 99%, mis tähendab seda, et antud kääritusseadmesse suunatud sõnnik ei tekita loodusesse veereostust. Lisaks aitab vähendada metaani sattumist atmosfääri ning sellega leevendada kliima soojenemist. [6]

Biometaani tööstuslikuks valmistamiseks on ette nähtud biogaasijaamade ehitamine [1]. Tänapäeval leidub mitmesuguseid tehnoloogiaid ja kääritusseadmeid biogaasi tootmiseks. Biogaasi jaamade suurus varieerub globaalselt väikestest majapidamissüsteemidest kuni suurte tuhandete kuupmeetriste tootmisettevõtteni. Kääritusseadme suurus on sõltuvuses logistikast ja logistika omakorda seadme suurusest. [6]

1.3 Biogaas ja biometaan ning nende omadused

Anaeroobse kääritamise produktiks on toorbiogaas, milles metaani sisaldus on ~50%, kütteväärtuseks on määratud 21 MJ/Nm³, selle tihedus on 1,22 kg/Nm³, mis on lähedane õhutihedusele (1,29 kg/Nm³). [12]

Toorbiogaasi kasutatakse rohegaasi ehk biometaani tootmiseks. Selleks tuleb biogaas enne tarbijateni suunamist puhastada ja väärintada vastava võrgugaasi (maagaasi) kvaliteeditasemeni [1]. Biogaasi väärintamisel saadav biometaan sobib kasutamiseks mootorikütusena [3].

Eestis on nõutav metaani kontsentratsioon võrku suunatavas biometaanis vähemalt 98%, kuna Venemaalt imporditavas maagaasis on etaani sisaldus 98%. Biometaani kvaliteedinõuded on erinevates riikides erinevad (tabel 1.2.). [11]

Tabel 1.2 Biometaani kvaliteedinäitajad erinevates riikides [14, 16]

Näitajad	Ühik	Saksamaa	Rootsi	Prantsusmaa	Holland	Hispaania	Eesti
Metaan	mahu %	-	≥97	≥86	≥85	≥95	≥90
Süsinikdioksiid	mahu %	≤6	≤3	≥2,5	≤6	2.5	≤2,5
Vesinik	mahu %	≤5	≤0,5	≤6	≤12	-	≤0,1
Hapnik	mahu %	≤3	≤1	≤0,01	≤0,5	0,01	≤0,02
Üldine väävel	kg/m ³	<0,03	<0,023	<0,03	<0,045	0,05	≤3 * 10 ⁻⁵
Merkaptaanid	kg/m ³	≤0,015	-	≤0,006	≤0,01	0,017	≤1,6 * 10 ⁻⁵
Wobbe arv (Ülemine)	kWh/m ³	12,8-15,69	12,42-12,88	13,39-15,69	12,07-12,34	13,42-16,06	14,44
Wobbe arv (Alumine)	kWh/m ³	10,5-13	12,19-13,14	11,81-13			13,06

Biometaani omadusteks on see, et õhust on märgatavalt kergem, moodustades õhutihedusest 45%, ja tiheduseks on 0,555 kg/m³. Lisaks on biometaani süttimistemperatuur 540 °C, mis on ligikaudu 300°C kõrgem diisli (260°C) ja bensiini (228°C) süttimistemperatuurist. Biometaan muutub vedelikuks temperatuuril -161°C. [2]

1.4 Biogaasi tootmine

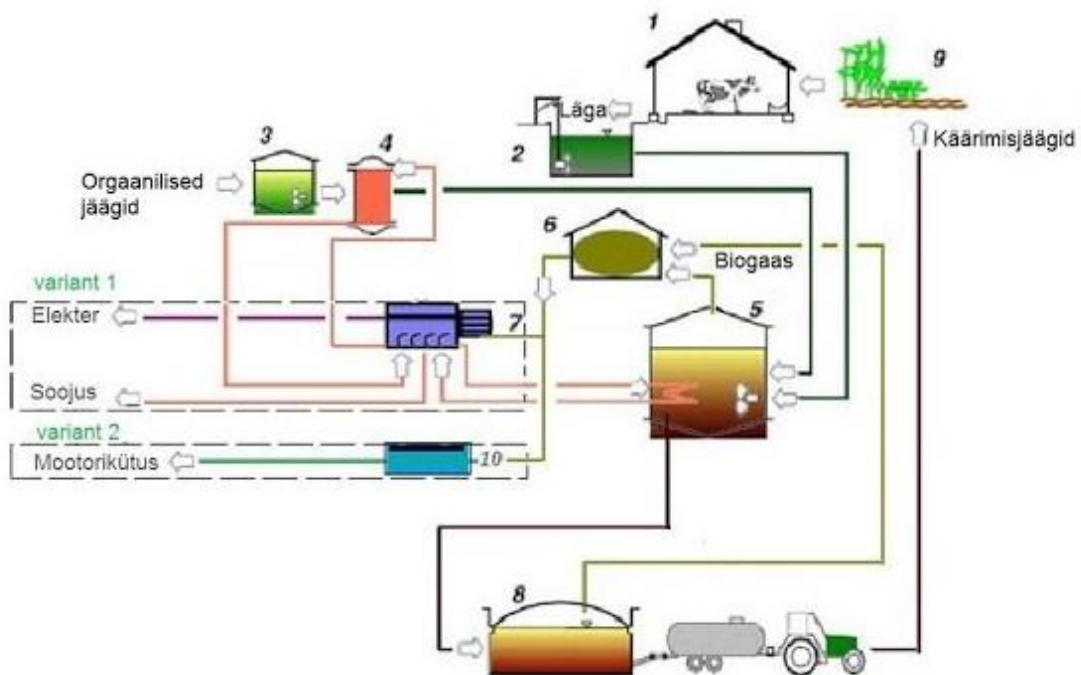
Biometaanit saadakse biogaasi tootmise ja selle puhastamise etappide tulemusena. Käesolevas peatükis esitatakse ülevaade biogaasi tootmise kohta.

1.4.1 Biogaasi tootmise tehnoloogia

Biogaasi valmistamiseks on võimalik valida tänapäeval viie anaeroobse kääriti tüübi vahel – kõrge tootlikkusega, standardtootlikkusega, kaheastmeline, termofiilne ja mesofiilne kääriti. Suuremal osal leiab biogaasireaktoris aset anaeroobne mesofiilne kääritamise protsess, mis nõuab temperatuuri tagamist vahemikus 35 kuni 42°C. [7]

Biogaasireaktoris tekkinud gaas juhitakse edasi gaasihoidlasse ning suunatakse järgnevalt kas koostootmisjaama või puhastusse olenevalt sellest, mille jaoks on toorgaas tarvilik. Kääritatud substraati hoiustatakse aga kääritusjäägi hoidlates ning see leiab edasise rakenduse põldudel väetisena, mille positiivseks omaduseks väetises mineraliseeritud kujul sisalduvad toitained, mida taimed suudavad kergemini omastada. [7]

Joonisel 1.3 on kujutatud biogaasijaama skeem, millel on näidatud nii tootmine kui kasutamine. Skeemil on toodud kaks biogaasi kasutamise võimalust – variandi 1 korral toodetakse biogaasist elektri- ja soojusenergiat, variandi 2 valiku puhul aga mootorikütust. [7]



Joonis 1.3 Biogaasi tootmise põhimõtteline skeem [7]

1. Laut 2. Lägahoidla 3. Kogumismahuti 4. Hügieniseerimise seade (pastörisaator) 5. Kääriti 6. Gaasihoidla 7. Soojuse ja elektri koostootmine 8. Kääritusjäägi hoidla 9. Pöld 10. Biogaasi puhastusseade

Biogaasi kütteväärtus sõltub peamiselt sellest, kui suur on tekkinud gaasis metaani sisaldus [10]. Tuleb arvestada, et biogaasi tootmisel on tekkinud gaasis peale metaani ja CO₂ ka lisandid. Lämmastik N₂ tekib biogaasi kääritamise protsessi tulemusena, et söödaga liigub seadmesse ka mingil määral õhku. Veeauru sisaldus biogaasis sõltub temperatuurist tootmisprotsessis. Hapnikku O₂ satub biogaasi substraadist (fluidumis lahustunud hapnik) või leketest. H₂S tekib kääritamise protsessis, kui sulfaadid taandatakse bakterite toimel. Ammoniaak NH₃ tekib substraadis olevatest lämmastiku sisaldavatest ühenditest või uriinist. [10]

Eelnimetatud biogaasi koostisosad tuleb lisaks CO₂le eraldada, kuna need ühendid kas alandavad kütteväärtust (CO₂ ja N₂), on elavatale organismidele mürgised või eluohtlikud või mõjuvad konstruktsioonidele ja seadmetele, mootoritele hävitavalt (H₂S ja NH₃). [10]

Anaeroobse kääritamise produktiks on suuremas osas biogaas, murdosana tekib veel biomassi ja eraldub ka soojust. [13]

1.4.2 Anaeroobsete reaktorite tüübid

Biogaasi toodetakse anaeroobsetes reaktorites ehk kääritusseadmetes (kääritites).

Üheastmeliseks operatsiooniks nimetatakse biogaasi tootmisprotsessi, kui kõik etapid viiakse läbi ühes ja samas käärituskambris. Erinevatel mikroorganismidel on eri nõuded töötingimuste osas, kuid kui kogu protsess toimub ühes kohas, siis pole võimalik kõiki tingimusi tagada ja seega tuleb leida kesktee. Enim võetakse arvesse neid baktereid, mis toodavad metaani. Põhjuseks on nende aeglane paljunemine ja üleüldine tundlikkus. [13]

Efektiivsuse tõstmiseks kasutatakse ka kaheastmelisi kääritusseadmeid, kus anaeroobse protsessi kaks esimest etappi (hüdrolüüs, atsidogenees) toimub ühes mahutis ja kaks järgnevat (atsetogenees, metanogenees) teises. [13]

Toorgaasi tootmisüksuse kõige tähtsam osa on anaeroobne reaktor ehk kääriti. Neid valmistatakse erinevatest materjalidest alates betoonist kuni plastikuni. Samuti

varieeruvad need kuju ja suuruse poolest. Paigutus võib olla maa all või pinna peal. Samuti võetakse arvesse kuivaine sisaldust kasutatavas algmaterjalis ning selle järgi arvestatakse tehase kujundusega ja määratakse lagundamise tüüp (kuiv või märg). Lähtuvalt sisend- ja väljundvoo iseärasusest, leidub põhiliselt 2 reaktori liiki, mida käsitletakse allpool. [12]

Perioodilised reaktorid

Antud reaktori tüübi puhul toimub perioodiliselt värske sisendi laadimine ja hiljem peale operatsiooni järele jäänud jääk eemaldatakse. Protsess kordub, tehes seda iga kindla aja tagant uue värske lähteaine kogusega. [12]

Vastavaid reaktoreid on kõige lihtsam konstrueerida ja rohkem rakendatakse neid kuivkääritamise puhul. Joonisel 1.4 on kujutatud garaaži tüüpi kääriti. Kuivkääritamisel pole vaja kambris olevat biomassi segada. Kääritis asub ka põrandaküttesüsteem ja soojusvaheti, mille ülesandeks on reguleerida temperatuuri. [12]

Perioodiliste kääritite eeliseks on madalad töö- ja ehituskulud. Puuduseks on aga kõrged hoolduskulud ja energiatarve töötamise ajal. [12]



Joonis 1.4 Garaaži tüüpi perioodiline reaktor [12]

Pidevad reaktorid

Pideva kääriti puhul toimub pidev värske sisendvoo liikumine reaktorisse ja materjal liigub läbi kääriti kas mehaaniliselt või värske materjali surve tõttu nii, et töödeldud kogust surutakse pideva voona reaktorist lahkuma. [12]

Pidevad reaktorid jagunevad veel kolme alarühma:

- vertikaalsed reaktorid;

- horisontaalsed reaktorid;
- mitme paagi süsteemid. [12]

Sõltuvalt substraadi segamise viisist, võivad kääritud olla kas täielikult segunemise või väljatõrje reaktorid. Segunemisreaktorid on tavaliselt vertikaalsed (joonis 1.5) ja väljatõrje reaktorid ehk torureaktorid horisontaalsed (joonis 1.6). [12]



Joonis 1.5 Vertikaalne kääritud [12]



Joonis 1.6 Horisontaalne kääritud [12]

Järgnevalt on välja toodud erinevad võimalikud aneroobse kääritudamise põhimõttel tegutsevad tehase liigid.

Põllumajanduslikud biogaasijaamad

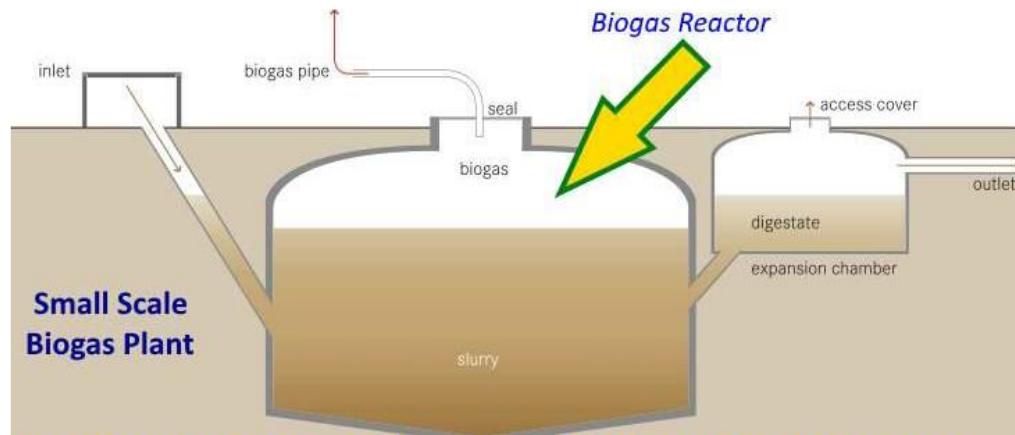
Seda tüüpi biogaasijaam kasutab lähteainena põllumajandusliku päritoluga orgaanilist materjali, milleks on põllult ja loomadelt saadavad biolagunevad jäätmed ning ka kala- ja toidutööstuse jäätmed. Euroopas on üks kasutatumaid algmaterjale selliste tehaste puhul veiste ja sigade kasvatamisel tekkiv sõnnik ja läga, kuid viimastel aastatel on hakanud arenema ja laienema energiakultuuride kasutamisel põhinevad jaamad. [12]

Kasutatav tehnoloogia ja jaama ehitus varieerub riigiti, sest määrav on asukoha riigi kliima, seadusandlus, majandus ja olukord energia varustatusega. Jaamade suuruse, asukoha ja funktsiooni põhjal jaotatakse need omakorda alaliikideks [12]:

- **Kodumajapidamise biogaasiseadmed**

Sellist tüüpi jaamasid leidub Aasia riikides ning tehased töötavad lihtsa tehnoloogia põhimõttel. Substraadid pärinevad majapidamisest, võimalik ka pere enda põllumajandustegevusest ning saadavat biogaasi kasutab pere oma põhivajaduste katmiseks näiteks toidu tegemisel. [12]

Seda tüüpi kääritud on lihtsad, robustsed, odavad, kohalike materjalidega ehitatavad ja neid on kergehooldada ja töös hoida. [12] Joonisel 1.7 on kujutatud lihtsa põhimõttega kodumajapidamistüüpi biogaasiseade.



Joonis 1.7 Kodumajapidamise tüüpi biogaasijaama skeem [18]

- **Farmibiogaasijaamad**

Farmi mastaabis tegutsevad jaamad töötavad ühe farmi toimimisest tekkinud jääkide põhjal. Seadmete suurus ei ole ühtlaselt määratav, sama kehtib ka disaini ja tehnoloogia kohta. Mõned on väga algelised ja väiksed jaamad, teised aga keerulised ja suured. Kõigil on aga üks põhijoon - sõnnikut kogutakse enne kääritamist ühte eelhoiustamise mahutisse, mis asub kääriti lähedal. Sõnnik pumbatakse edasi terasest ja betoonist valmistatud kääritisse ning protsess toimub pideval ühtlasel temperatuuril. [12]

- **Tsentraliseeritud kooskääritusjaamad**

Antud jaama tüüp tähendab seda, et läga ja sõnnikut kogutakse kokku mitmetest farmidest ning biogaasijaam asetseb nende talude keskmes. Taoline asupaik on vajalik selleks, et hoida minimaalsetena transpordi kulusid, aega ja inimresurssi biogaasijaama ja farmide vahel liiklemisel. Selliseid jaamu rakendatakse laialdaselt Taanis. [12] Joonisel 1.8 on toodud välja üks näide antud tüüpi jaamadest.



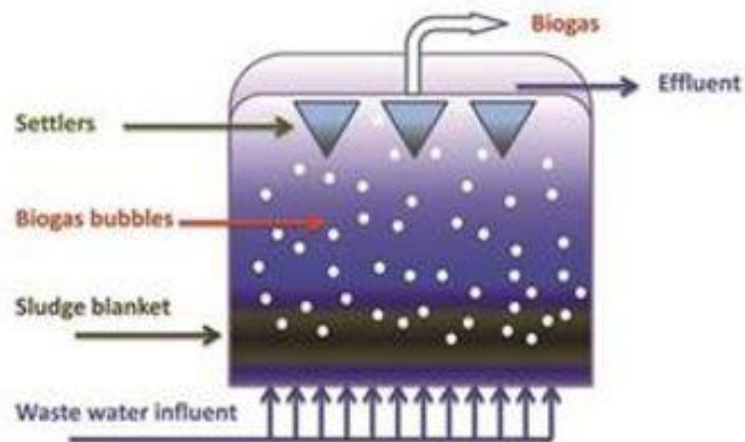
Joonis 1.8 Tsentraliseeritud koostootmisjaam [12]

Reoveepuhastite kääritusjaamad

Nendes jaamades kääritatakse anaeroobselt olmereovee puhastamise primaar- ja sekundaarmuda. Muda kääritamine aitab lõpptulemusena stabiliseerida ja vähendada jääkmuda kogust. Paljudel reoveepuhastusjaamadel on tänapäeval olemas ka aneroobse kääritamise etapp. [12] Järgneval kahel joonisel (joonis 1.9 ja 1.10) on neist esimesel kujutatud reoveepuhastusjaama näide ning teisel üht tüüpilist kasutatavat reaktori ehk anaeroobse kääriti skeemi.



Joonis 1.9 Saarel asuv reoveepuhastusjaam Kreekas [12]



Joonis 1.10 Anaeroobne ülesvooluheljukihtreaktori skeem [23]

Tahkete olmejäätmete töötlemisjaamad

Viimastel aastatel on hakatud rohkem tähelepanu pöörama olmejäätmete sortimisele ja nende ümbertöötlemisele. Seetõttu on võimalik rakendada tahkete olmejäätmete spetsiifilisemat töötlust, enne kui jääk utiliseeritakse. Õige töötlusmeetodi valiku puhul on enne tarvilikkindlaks teha jäätme päritolu. [12]

Maailmas leidub väga palju biogaasijaamasid, mille substraadiks on eraldatud majapidamiste tahkete orgaanilised jäätmed. Kogu protsessi eesmärk on üha rohkem orgaanilisi jäätmeid taaskasutada ning vähendada nende sattumise tõenäosust prügilatesse ja põletusjaamadesse. [12]

Tööstusettevõtete biogaasijaamad

Antud jaamades töötletakse farmaatsia-, agro- ja toiduainetetööstusest tulevat reovett. Kaasajal arendatud puhastustehnoloogiate abil saab kääritada ka lahjendatud tööstusreovett. Arvestatakse, et lähiaastatel kasvab tööstusliku biogaasi kasutamine, sest lisaks keskkondlikele kasudele ja määrustele, soodustab valikut hakata biogaasi tootma ka tösiyasi, et teised jäätmekäitlusmeetodid on kallimad. [12]

Prügilagaasi kogumisjaamad

Prügilad on nagu suured anaeroobse töötamise põhimõttega tehased. Küll aga on nende iseloomulikuks tunnuseks see, et lagunemisperioodid on katkendlikud ja suurt rolli mängib prügila vanus. Tuleb arvesse võtta fakti, et saadav gaas, mis on lähedane biogaasile, sisaldab ka mürgiseid komponente, mis tekivad pärinedes prügilas sisalduvate jäätmete lagunemisel. [12]

Kuna prügilad asuvad tavaliselt eraldatud paikades või äärealadel, siis saadavat gaasi kasutatakse enamasti elektri tootmiseks. Võimalik on gaasi väärindada ka sel määral, et see sobib kasutuseks teistes valdkondades maagaasi asemel. [12]

Kõige paremini saab soodustada prügilagaasi kiiremat tekkimist siis, kui prügilas jäätmeid purustatakse, biolagunevat osa suunatakse ringlusesse ja käsitletakse ladestamiskohta kui bioreaktorit. Bioreaktor tähendab täpsemalt seda, et prügilat kontrollitakse pidevalt ning seal toimub kiire tahkete jäätmete lagundamine metaaniks. Lisaks on ladestamisala jagatud väiksemateks osadeks, kust nende põhja nõrgunud vedelik suunatakse tagasi pinnale jäätmete peale niisutamiseks. [12]

Joonisel 1.11 on esitatud prügilagaasi kogumisjaama foto.



Joonis 1.11 Prügilagaasi töötlev tehas [12]

1.4.3 Tooraine

Biogaasi on kõige kasulikum toota orgaanilistest ühenditest, mis on jääktoormetes ning mis ootavad oma edasist utiliseerimist. See põhimõte on soodne nii majanduslikust kui ka keskkondlikust aspektist. [1]

Esmatähtis on, et fermentatsiooniks valitakse õige lähtematerjal. Selleks sobib enamik biomassi liike. Allpool tabelis on toodud võimalikud jäätmeliigid, mis toorgaasi tootmisprotsessiks sobivad ja välja on toodud ka nendele vastavad koodid lähtuvalt Euroopa jäätmekataloogist. [12]

Tabel 1.3 Jäätmed ja nendele vastavad koodid [12]

EU jäätme kood	Jäätmed liigiti
02 00 00	Põllumajandus, aiandus, akvakultuur, metsandus, loomajacht ja kalandus, toiduvalmistamine ja töötlemine
03 00 00	Puidutööstus, mööblitööstus, paber, papp
04 00 00	Tekstiilitööstus, nahk ja karusnahk
15 00 00	Jäätmete pakendamine; Absorbendid, pühkimismaterjal, filtri materjal, kaitseriietus
19 00 00	Reoveepuhastus, vee puhastamine ja töötlemine, anaeroobne protsess
20 00 00	Majapidamised, ühiskond (nt surnuaiad)

Euroopas kasutatakse kõige enam järgmisi biomassi liike:

1. Looma sõnnik ja läga;
2. Põllumajandusjäätmed ja kõrval produktid;
3. Reoveesetted;
4. Spetsiaalsed energiakultuurid (näiteks mais, ristik);
5. Orgaanilised jäätmed toidu- ja agrotööstusest (loomne, taimne);
6. Toitlustus- ja olmejäätmed (loomne, taimne). [12]

Substraate saab liigitada ka üldiselt päritolu, kuiva aine sisalduse, metaani tootluse jt võimalike tehniliste parameetrite järgi, mida kasutatakse biogaasi tootmise valdkonnas. [12] Järgnevas tabelis nimega tabel 1.6 on välja toodud mõned substraatide liigid ja neile vastavad olulisemad parameetrid, sealhulgas saagis.

Tabel 1.4 Valikuliselt välja toodud substraadi liikide iseloomustused [12]

Substraadi liik	Orgaanika sisaldus	C:N suhe	Kuivaine %	Kuumutuskadu VS, % kuivainest	Biogaasi saagis m ³ /kg VS
Sealäga	Karbohüdraadid, proteiinid, lipiidid	3-10	3-8	70-80	0,25-0,5
Veise läga	Karbohüdraadid, proteiinid, lipiidid	6-20	5-12	80	0,2-0,3
Kodulindude läga	Karbohüdraadid, proteiinid, lipiidid	3-10	10-30	80	0,35-0,6
Põhk	Karbohüdraadid, lipiidid	80-100	70-90	80-90	0,15-0,35
Toidujäätmed			10	80	0,5-0,6
Aia jäätmed		100-150	60-70	90	0,2-0,5
Rohi		12-25	20-25	90	0,55
Vadak	75-80% laktoosi, 20-25% proteiini	-	8-12	90	0,35-0,8

Märgfermentatsioon on toorgaasi tootmiseks kasutusel juhul, kui lähteainete kuivaine sisaldus jääb alla 20%. Substraatideks on tavaliselt sõnnik, loomade läga ja muud orgaanilised ning niisked jäägid toidutootjatelt. [12] Kääritatav segu pumbatakse kääritisse. Märgkääritamine jaguneb kolmeks: survevoolu kasutamise, täieliku segamise rakendamisega või erimeetme kaasamisega. [13]

Kuiva fermentatsiooni rakendatakse sel juhul, kui kuivaine sisaldus substraadis on vahemikus 20-40%. Enim kasutatud lähteained sel juhul on silo, energiakultuurid, jäätmed majapidamistest ja maade hooldamisest. [12] Algaine segu kuhjatakse hoidlasse. Kuivkääritamise puhul on olemas neli erinevat moodust: konteiner, kiletoru, tunnel ja toppevoolu variandid. [13]

Substraadi segu valimisel on tarvilik arvesse võtta kuivaine sisaldust, samuti ka suhkrute, liipide ja proteiinide hulka. Rohkem kogemusi on saadud märgkääritamise kohta. [13]

1.5 Biogaasi puhastamine

Enne biogaasi väärimist s.o toorbiogaasis sisalduva süsinikdioksiidi eemaldamist tõstmaks metaani kontsentratsiooni gaasis, tuleb toorbiogaas puhastada. Biogaasi puhastamine tähendab lisandite eemaldamist, milleks võivad olla näiteks vesi, H₂S, siloksaanid. [10]

Järgnevalt käsitletakse biogaasist väävli (divesiniksulfiidi) ja vee kõrvaldamise meetodeid.

1.5.1 Väävliärastus

Biogaasis sisalduva divesiniksulfiidi H₂S eraldamine oluline, sest selle põlemisel tekkivad ühendid kahjustavad torustikke, mootoreid ja soojussüsteeme. Seega mõjutab H₂S olemasolu biogaasis gaasi väärindamise tehnoloogilist ja majanduslikku teostatavust. Väävli eraldamise tehnoloogia seisukohalt sõltub väävliühendite kontsentratsioon gaasis orgaanilise algmaterjali sordist ja tööprotsessil kehtivatest tingimustest. Väävliühendeid on võimalik eraldada nii käärimisprotsessi jooksul kui ka peale seda. [6]

Kaasajal kasutatakse selleks erinevaid mitmeid füüsikalistel või keemilistel operatsioonidel põhinevaid tehnoloogiaid:

- Adsorptsioon;
- Absorptsioon;
- Keemiline sadestamine;
- Membraanseparatsioon. [6, 10]

Keemilis-füüsikaline sadestamine ehk H₂S sadestamine *in situ*

Vedelfaasilisse käärimiseseadmesse või segamispaaki lisatakse enne kääritamist metallisoolasid (nagu näiteks raud(III)kloriidi või raudsulfaati), mis reageerides väävliühenditega moodustavad sulfiide, mis protsessi lõpus eraldatakse seadmest koos kääritusjäädiga. Selle protsessiga on võimalik vähendada väävliisaldust kuni 100 kuni 150 ppm-ni. [6]

Eeliseks on see, et protsess on võrdlemisi odav, pole vaja teha märkimisväärseid investeeringuid ning seda on kõige otstarbekam kasutada kõrge väävli kontsentratsiooniga orgaaniliste lähtematerjalide puhul. Näitena saab välja tuua loomakasvatuse vedelad jäägid. Puuduseks on asjaolu, et on vaja täpselt teada algmaterjali ehk substraadi väävliisaldust enne protsessi algust. Lisaks on raske väävli eraldamisastet kontrollida. [6]

Rauaühendeid kasutatakse selles protsessis eesmärgiga vähendada H₂Si kontsentratsioone toorbiogaasis. Rauaühendi reageerimine vastava H₂Si ühendiga on väljendatav järgmiselt [10]:



Reaktsiooni tulemusena tekib lahustamatu FeS, mis eemaldatakse süsteemist koos tahkete kääritusjääkidega. FeS-i on võimalik hiljem kasutada väetisena, nimelt oksüdeerub ta atmosfääri hapnikuga moodustades lahustava soola, mis on sobilik taimedele toitaineks. [10]

Adsorptsioon hüdroksiidide või metallioksiididega immutatud täidisele

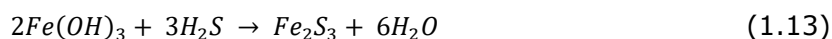
Adsorptsioon on protsess gaasidest või vedeliksegedest mingi komponendi selektiivseks eraldamiseks tahket adsorbendi pinnale.

Järgnevalt on välja toodud ülevaade adsorptsioonist, kus adsorbent on immutatud hüdroksiidide või metallioksiididega.

Selle protsessiga on võimalik vähendada väevli sisaldust gaasis ligi 99%. Kui biogaasi voog väljub kääritusseadmest, siis läbib see järgnevalt väliet seadme, milles oleva tahke materjali kiht on immutatud hüdroksiidi, raudoksiidi või tsinkoksiidiga. [6]

Positiivne aspekt toimingu puhul on see, et seda on kõige parem kasutada eelnevalt töödeldud orgaaniliste algmaterjalide puhul, nagu näiteks loomakasvatuse vedelad jäägid. Samuti saab gaasisegedest eemaldada merkaptaane. Puudusteks on aga vajadus teada väevlisisaldust ning kallid adsorbendi regenererimisprotsess. Lisaks on see meetod tundlik vee suhtes. [6]

Põhimõtteks on kahe adsorberi kasutamine, milles täidis on immutatud eelnevalt nimetatud ainetega. Kusjuures ühes toimub ning toimub desorptsioon ja teises samal ajal adsorbendi regenererimine (desorptsioon). H₂S reageerib täidisekihil oleva ainega, mille tulemusena tekib lahustamatu FeS või ZnS. [10] Järgnevalt on esitatud ka reaktsioonivõrrandid erinevate immutusainete puhul [10]:



Täidismaterjalina on võimalik kasutada näiteks roostega kaetud terasvilla, raudoksiidiga kaetud hakkepuitu või punasest mudast valmistatud pelleteid, mis on alumiiniumi tootmisel tekkiv jääk. [10]

Lisaks saab kasutada H₂S eemaldamiseks aktiivsüsitehnoloogiat. H₂S on võimalik ka oksüdeerida elementaarväävliks, mida väljendab järgnev reaktsioonivõrrand [10]:



Viimase protsessi teostamiseks on oluline lisahapniku juhtimine biogaasi. Protsess on kulukas adsorbendi regenererimise ja adsorbeeriva materjali perioodilise uuendamise pärast, mille tõttu on antud meetodit mõistlik kasutada väiksemate ja keskmist mõõtu kääritusseadmete kasutamise korral. [10]

Membranlahutusprotsess

Membranlahutusprotsessides toimub segude lahutamine poolläbilaskvate membraanide abil, mis kontrollivad osakeste (ioonide, molekulide, kolloidosakeste) liikumise kiirust kas kahe vedelfaasi, kahe gaasifaasi või vedeliku ja gaasifaasi vahel. Osakesed läbivad membraani selektiivselt ja/või erinevate kiirustega. Gaas-vedelik separatsiooni puhul on vajalik leeliselise vedeliku kaasamine mikropoorsele hüdrofoobsele membraanile. [10]

H₂S keemiline absorptsioon

Keemilise absorptsiooni puhul tekib keemiliste vesilahuste ja H₂S-i reaktsioonil kas elementaarne väävel või metallisulfiidid. Harilikult rakendatakse kõige sagedamini ühekäigulist või regeneratiivset absorptsiooni. Ühekäigulise puhul on tähtis aga suure veetarbimise tagamine. Järgmiste keemilise reagentide kaasamine absorptsiooni protsessi nagu NaOH, FeCl₂, Fe³⁺/CuSO₄, Fe(OH)₃, Fe³⁺/EDTA ja Fe³⁺/MgO, aitab kaasa efektiivsemale H₂S-i massiülekande toimumisele. Antud reagentid on eriti sobilikud madala divesiniksulfiidi või divesiniksulfiidi ja süsinikdioksiidi kombinatsiooni puhastamiseks biogaasist. [10]

Biooloogiline väävliärastus käärimisprotsessi ajal

Süsteemi lisatakse kindel kogus puhast hapnikku või õhusegu, mida on vaja divesiniksulfiidhappe oksüdeerimisel osalevatel kemoautotroopsetele mikroorganismidele. Väävli hulka gaasis on võimalik selliselt vähendada kuni 95% ehk <50 ppm. [6]

Selle puhastusmeetodi eeliseks on odavus ja ta nõuab väikseid investeeringuid. Küll aga ei ole see protsess eriti tõhus, kui divesiniksulfiidhappe kontsentratsioon gaasis on

kõrge. Lisaks kui selle protsessi puhul on probleem tekkima liigset O_2 või N_2 biogaasis, mida on hiljem raske vääridada. Ning viimaks aspekt, et kui biogaasi puhastamisel on H_2S kogused gaasis muutlikud, siis antud protsessil on puudus kohaneda puhastatava aine koguse kõikumisega ning seetõttu ei ole see kõige efektiivsem protsess. [6]

Bioloogilised filtrid

Bioloogilised filtrid on alternatiivseks võimaluseks väevli eraldamiseks gaasist sisemise bioloogilise väevlistumise kõrval. Kui bioloogilisel väevliärastusel kääritamispotsessis on põhimõtteks biogaasi puhastamine pärast kääritusseadmest väljumist välises puhastusseadmes, siis bioloogiliste filtrite puhul kasutatakse põhimõtet, et filtri täidisele on immobiliseeritud mikroorganismid. Võimalik väevli eraldusaste on kuni 97%. [6]

See meetod on lihtsa põhimõttega, soodne madalate töö- ja hoolduskulude poolest. Puuduseks on mikroorganismide suutmatus kiiresti kohaneda vastavalt väevli taseme kõikumistele puhastatavas gaasis. Samuti tekivad probleemid, kui H_2S , O_2 või N_2 sisaldus on või muutub gaasis kõrgeks. [6]

1.5.2 Vee ärastus biogaasist

Kääritist lahkuva toorbiogaasi veesisaldus peab olema eemaldatud enne edasist kasutamist. Veesisaldus biogaasis sõltub kääritis olevast temperatuurist, kus näiteks $35^\circ C$ juures on niiskusesisaldus gaasis 5%. [10]

Biogaasi on võimalik kuivatada separeerides füüsikaliselt (kondensatsiooniga) ja keemiliselt (adsorptsioon). [10]

Esimese meetodi puhul on tarvilik biogaasi jahutamine kondenseerumise eesmärgil atmosfääri rõhul ja edasine kondenseeritud veepiiskade eraldamine, kasutades selleks otstarbeks tsüklooneid või piisapüüdjaid. Need separeerimisseadmed on küll lihtsad oma meetodi poolest, kuid vähem efektiivsed, sest selliste seadmete kasutamise tulemusena muutub metaani kastepunkt $0,5^\circ C$ väiksemaks. Kastepunkti vähenemise põhjuseks on vee külmumine soojusvaheti pinnal, mis häirib toimingut. [10]

Keemilise kuivatamisel aga toimub vee absorptsioon glükooli, millest viimane käitub kui kuivatav agendina, milles peab sisalduma ka sidumiskomponenti. Kastepunkt väheneb aga 5 kuni $15^\circ C$ võrra. Regeneerimist on võimalik teostada temperatuuril $200^\circ C$.

Antud meetodil rakendatakse ka samaaegset õli ja tolmuosakeste eraldamist veeniiskuse absorptsiooni käigus. Miinuseks on protsessi toimumiseks nõudvate kõrgete tööõhkude ja energiamahukate solventide regenererimise tõttu ulatuvad suured toimingu ja investeerimiskulud. [10]

Järgneval leheküljel on välja toodud puhastusmeetodite võrdlus nendele iseloomulike positiivsete ja negatiivsete külgedega.

Tabel 1.5 Biogaasi puhastusmeetodite võrdlus [6, 10]

Meetod	Eelised	Puudused
H₂S sadestamine <i>in situ</i>	Meetod sobbi kasutamiseks kui väävlisisaldus gaasis on kõrgem kui 100 - 150 ppm; madalad investeerimiskulud [6, 10]	Vajalik teada substraadis leiduvate väävliühendite hulka; raske väävli eraldusastet kontrollida [6, 10]
Adsorptsioon hüdroksiidide või metallioksiididega adsorbentidele	Väävliärastus biogaasist ~99%; merkaptaanide samaaegne eemaldamine, odavad investeerimiskulud, lihtne tehnoloogia [6, 10]	Tundlikkus vee suhtes; kõrged töökulud; kallid adsorbendi regeneratsioon; vajalik teada väävlisisaldust gaasis; reaktsioonipinna vähenemine iga tsükliga [6, 10]
Membraanpuhastus	Kõrge H ₂ S ärastuse protsent (~98%); samuti saab selle meetodiga eemaldada CO ₂ [6, 10]	Kõrged töö- ja hoolduskulud, keeruline seadmetega tehnoloogia [6, 10]
H₂S absorptsioon	Keemiliste reagentide kaasamine muudab protsessi veel efektiivsemaks [10]	Suur veetarbimine [10]
Biogaasi kuivatamise protsess	Võimalik ka õli- ja tolmuosakesi eemaldamine [10]	Kõrged töö- ja investeerimiskulud, kõrged tööõhud [10]
Sisemine bioloogiline väävliärastus	Odav, madalad investeeringud [6]	Ei sobi kõrgete H ₂ S kontsentratsioonide puhul; liigne O ₂ /N ₂ sisaldus tekitab hilisemates väärindamisetappides probleeme; Probleemid tekivad, kui biogaasis sisalduva H ₂ S kontsentratsioon kõigub [6]
Bioloogilised filtrid	Lihtne, soodsad töö- ja hooldukulud; väävliärastus kuni 97% [6]	Ei sobi kõrgete H ₂ S kontsentratsioonide puhul; liigne O ₂ /N ₂ sisaldus tekitab hilisemates väärindamisetappides probleeme; tekivad probleemid, kui biogaasis sisalduvad H ₂ S; kontsentratsioonid kõiguvad [6]

2. BIOGAASI VÄÄRINDAMINE

Biometaan saadakse biogaasi väärindamisel. Väärindamise põhiprotsessiks on toorbiogaasis sisalduva süsinikdioksiidi eemaldamine või muundamine eesmärgiga suurendada metaani sisaldust gaasis. [10] Süsinikdioksiidi eemaldamine biogaasist on oluline, kuna see aitab reguleerida kütteväärtust ja suhtelist tihedust nõuetele vastavaks [6].

Biogaasi väärindamiseks on võimalik kasutada erinevaid meetodeid, mis kuuluvad kas füüsikalise-keemiliste või bioloogiliste meetodite hulka.

Enamkasutatavateks füüsikalise-keemilisteks meetoditeks on

- Kõikuvrõhkadsorptsioon (PSA);
- Füüsikaline adsorptsioon (veega/orgaanilise solvendiga);
- Keemiline adsorptsioon;
- Adsorptsioon tahkel pinnal;
- Krüogeenne separatsioon;
- Membraanlahutus.

Rakendatavad bioloogilised meetodid on

- Kemoautotroofne biogaasi väärindamine;
- Fotosünteesiline väärindamine;
- Biogaasi väärindamine mikroobse elektrokeemilise protsessiga. [10, 6, 14]

2.1 Füüsikalise-keemilised meetodid

Kaasajal leidub mitmeid erinevaid viise ehk võimalikke operatsioone biogaasi väärindamiseks. Kõige efektiivsemad tehnoloogiad on seotud füüsikalise-keemilise süsinikdioksiidi eraldamisega. Nendeks võimalikeks separeerimisviisideks füüsikalise-keemiliste protsesside puhul on füüsikaline adsorptsioon veega või orgaanilise lahustiga ning veel keemiline adsorptsioon, adsorptsioon, krüogeeniline (krüogeenne) eraldamine, kõikuvrõhkadsorptsioon (*pressure swing adsorption*, PSA), membraanlahutus ja keemiline hüdrokeenimisprotsess. Nende tehnoloogiate kasutamisel on metaani saagis väärindamisprotsessis kuni 96%. [10]

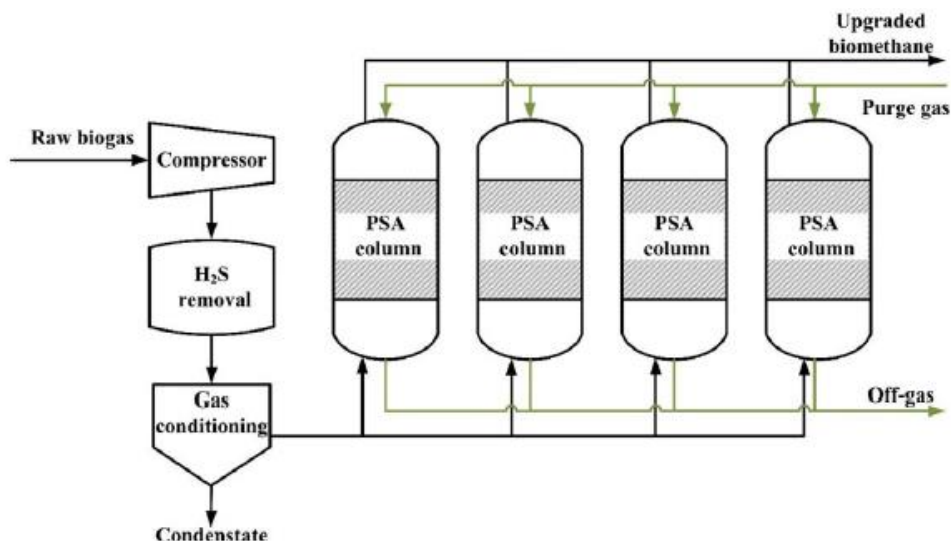
Kõikuvrõhkadsorptsioon (PSA)

Adsorbendina kasutatakse kas silikageeli, aktiivsüsi, alumiiniumoksiidi või teist ettenähtud omadustega ainet. Süsinikdioksiid rõhu tõttu adsorbeerub ning selle

tulemusena jääb gaasi järele CH₄. Enne adsorbeerimisprotsessi on vaja biogaasist eemaldada vesi ja H₂S, kuna vesi mõjub adsorbendi struktuurile laastavalt ning H₂S ei saa eraldada adsorbendi regenereerimisprotsessis. Regenereerimisprotsessis kasutatakse rõhu alandamist, et adsorbeerunud CO₂ eralduks tahkelt adsorbendilt. [4]

PSAs adsorbeeritakse selektiivselt vastavaid gaasimolekule tahketele materjalidele ning see protsess toimib erinevate ainete molekulide suuruste erinevuse põhimõttel. Biogaasi puhul rakendatakse PSA protsessi metaani kätte saamiseks N₂, CO₂ ja O₂ hulgast ning see on võimalik metaani suuremate molekulide mõõtmete tõttu. [10]

Protsess viiakse läbi vertikaalsetes adsorptsioonikolonnides (joonis 2.1), mis läbivad adsorptsiooni, rõhu alandamise, desorptsiooni, survestamise etapid, ning regenereerimist vajavaid molekulaarsõelu. PSA tehnoloogia eelkõige kasutab ära teadmisi gaasidest, kuidas need surve all olles käituvad ja kuidas toimub nende levi taolistes tingimustes adsorbendile. Kui PSA toimub kõrge rõhu all, siis saab suurt hulka gaasikogust töödelda ehk adsorbeerida ning rõhu alandamise puhul hakkab see gaas eralduma. Enamasti selle protsessi puhul rakendatakse nelja kolonni, et toimuks pidev töö. Kui üks kolonn pideva biogaasi väärimise protsessi jooksul küllastub süsinikdioksiidiga, siis töödeldava fluidumi voog suunatakse järgmisesse kolonni, et töö saaks edasi toimuda. Adsorbeeritava ainega küllastunud kolonnis alandatakse rõhku ning vaakumis eraldub adsorbendist metaani ja süsinikdioksiidi segu. [10]



Joonis 2.1 Kõikuvrõhkadsorberi skeem [10]

Adsorbentidena kasutatakse aktiivsüsi, silikageeli, sünteetilisi vaike ja tseoliite. Küll aga adsorbendi materjal adsorbeerib ka divesiniksulfiidi, mille desorptsioon pole võimalik s.t absorptsioon on pöördumatu ja seega on H₂S-i sattumine materjalile PSA protsessis üldiselt adsorbendile mürgine. Arvestades eelnevat, tuleks toorbiogaasi kõigepealt

kuivatada ja seejärel fluidumist eraldada H₂S ning alles siis biogaasi hakata väärindama CO₂st. Metaani saagis protsessis jääb vahemikku 96 kuni 98%. Nagu on näidanud uuringud, on praktikas metaani kaod suuremad. Suuremate puhtuskriteeriumite rakendamisel protsessidele kannatab metaani saagis, nimelt see väheneb. Üldiselt iseloomustatakse kõikuvrõhkadsorptsiooni kui turvalist ja lihtsat, kompaksete seadmetega ning soodsate halduskuludega protsessi. [10]

Füüsikaline absorptsioon

Käesolev tehnoloogia põhineb sellel, et erinevate gaaside lahustuvused vees mingil kindlal temperatuuril on erinevad. On kindlaks tehtud, et CO₂ lahustub efektiivselt madalama temperatuuriga vees, samas metaani lahustuvus on väiksem. Seega absorptsiooni tulemusel saadakse süsinikdioksiidirikas vesi ja gaasiline metaan. [4]

Füüsikaline absorptsioon sobib oma lihtsusega eriti reoveepuhastusjaamadele, mille läheduses või valduses on rohkelt vett ja selle vee korduvkasutamine pole oluline. Protsessi tulemusena on võimalik toota gaasi, mis sisaldab metaani kuni 98% ning seda tehnoloogiat saab nimetada enim rakendatavaks puhastusviisiks biometaani tootmisel. [4]

Füüsikalise absorptsiooni läbi viimiseks on tarvis vesilahust või orgaanilist lahustit, mis on rõhu all, et seda kasutada gaasi puhastamiseks läbi skraperi. Väävli eemaldamise tõenäosus on 99% ja eraldatakse CO₂ ning tõhus ka H₂S eraldamisel gaasist. Protsessi lõpuks on puhastatud biogaas rõhu all, seega ei nõua see täiendavat kokkusurumist biometaani edasiseks töötlemiseks ja kasutamiseks. Küll aga on see operatsioon kallis, kuna ta nõuab kõrget rõhku ja madalaid temperatuure. Lisaks tekib tõenäoliselt regenerereerimisprotsessi käigus juurde N₂ ja O₂, mis raskendab gaasi edasist väärindamist. [6]

Üldiselt on selle tehnoloogia põhimõtteks vajadus teada süsinikdioksiidi ja metaani lahustuvust erinevates solventides. Üldise separatsiooniprotsessi toimumiseks, on vajalik tagada lahusti kasutamine, milles süsinikdioksiidi lahustatuvus on kõrge, kuid millesse metaan ei saa imenduda oma madalama lahustuvuse tõttu. [10]

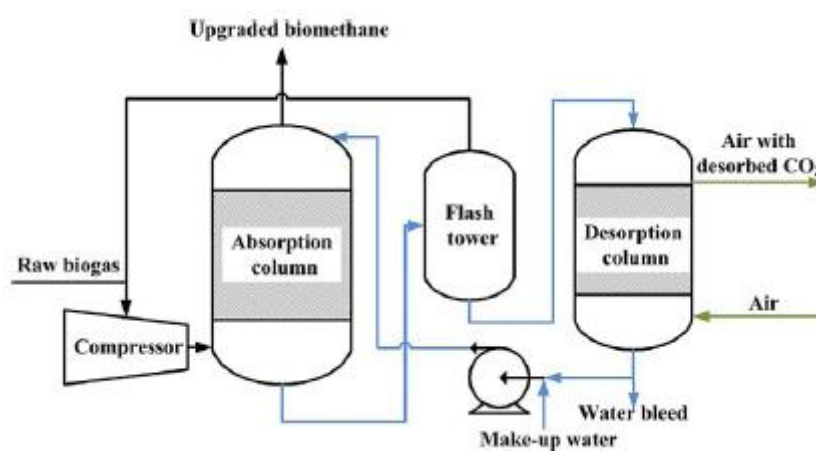
Absorptsioon veega

Absorptsiooni protsessi õnnestumiseks on ülitähtis valida sobiv absorbent ehk lahusti. Absorbent valitakse järgmiste parameetrite järgi: kättesaadavus, kulustabiilsus,

lenduvus, gaasi lahustatavus ja ohutu loomus. Nende omaduste järgi on võimalik langetada otsus võimalikult tõhusa ja ökonoomse lahusti kasuks. Eelnevate punktide tulemusena eelistatakse tööstuses biogaasi väärindamises kasutada vett. Veepõhised skraberid on populaarsed, kattes maailma turust selles valdkonnas lausa 41%, sest need süsteemid ei ole ülemäära tundlikud biogaasis esinevate lisandite suhtes. Metaani lahustuvus vees 25°C juures süsinikdioksiidi suhtes on 26 korda väiksem. Lisaks arvestatakse separeerimisel põhimõtet molekulide sidumisjõudude erinevusest, kus mittepolaarset metaani eraldatakse polaarset süsinikdioksiidi või divesiniksulfiidi molekulidest. [10]

H₂S on aga võimalik eraldada gaasist koos CO₂ eemaldamise protsessiga, sest omaduselt on H₂Sil vees lahustuvus suurem, kui samades tingimustes CO₂. Küll aga on siiski mõistlik eraldada väävlühendid enne süsinikdioksiidi eemaldamise protsessi, sest lahustunud väävlühendite separeerimine aitab vähendada probleeme lõhna ja mootorite korrosiooniga. Näiteks, kui biogaasis on H₂Si kontsentratsioon kõrge, siis on vesiskrabingu rakendamisel oluline läbi viia biogaasi eelpuhastamine. [10]

Sama põhimõte kehtib ka kõikuvrõhkadsorptsiooni (PSA) puhul. Tõhusa gaas-vedelik massiülekanne tagamiseks on biogaasi väärindamiseks leiutatud vastuvoolu kolonniga seade (joonis 2.2), milles asub korrastamata täidismaterjal. Seadme põhjas valitseb rõhk 6-10 baari ja üleval valitseb vedelikusamba rõhk. Veega absorptsioon tagab metaani saagise väärindatud gaasis 80 kuni 99%, sõltudes metaanist eraldamatutest kondenseerumatutest N₂ ja O₂ kapatsiteedist gaasis. Metaani kaod tekivad põhiliselt metaani osalisest lahustumisest vette, mis varieerub teoreetiliste arvutuste ja tarnijate andmetel vähem kui 2 kuni 5 %. [10]



Joonis 2.2 Absorptsiooniseadme skeem, kui absorbendina kasutatakse vett [10]

Kaasajaks on välja mõeldud 2 erinevat lahendust vee taaskasutamiseks. Üheks variandiks on nn ühekordne puhastamine, mis on ette nähtud reoveepuhastusjaamast tuleva vee puhul. Teist meetodit tuntakse aga regeneratiivse absorptsioonina, mille puhul kasutatakse atmosfäärirõhul desorptsioonikoloni vee regenereerimiseks, eraldades tavaliselt õhku toimingus ning lõpptulemusena eraldub CO₂ ja H₂S. Divesiniksulfiidi kõrge sisalduse puhul biogaasis, on desorptsioonis vajalik protsessi kaasata inertgaasi või auru. Regenereerimise protsessid ja selle tehnoloogiad on tähtsad, sest need aitavad kaasa suure hulga vee kokkuhoiule nii keskkondlikust kui ka majanduslikust aspektist. Energiat kulub eelkõige vee regenereerimiseks, ringluspumpadele ja gaasi kokkusurumiseks. Samuti on oluline järjepidev vee puhastamine, et ei oleks võimalik saastumine ja mürgitumine H₂Si tõttu. [10]

Kogu väärimise protsessi puhul ei ole nõutud mitte ühegi kemikaali kasutamist. Miinuseks on aga mikroorganismide kasvust põhjustatud skraberite ummistused kasutusaja jooksul ja reovee utiliseerimine. Lisaks võib ilmned vahutamist, mis on põhjustatud kasutatava absorbendi aeglasest voolikiirusest ja lisandite leidumisest vees. [10]

Absorptsioon orgaanilise solvendiga

See meetod on füüsikalisel absorptsioonil, kus absorbentidena kasutatakse orgaanilist lahustit asemel polüetüleenglükooli. Antud puhastamise meetod võimaldab gaasist eraldada H₂O, H₂Si, lämmastikku ja hapnikku. [4]

Absorptsioon veega ja absorptsioon orgaanilise lahustiga oma põhimõttelt üksteisest ei erine. Süsinikdioksiidi absorbeerimiseks rakendatakse solvente nagu metanool ja polüetüleenglükooli dimetüül eetreid. Küll aga võimaldavad lahustid võrreldes veega kõrgemat CO₂ lahustuvust ja neil on omaduseks ka korrosioonikindlus. Orgaanilise lahustite kasutamisel on tähtis aga meeles pidada, et protsessi toimumiseks on vaja gaasi eeltöötlustappi vee eemaldamise tagamiseks ja mitmeid kuumutamise astmeid, et oleks võimalik CO₂ desorptsioon 40 °C juures. Enne biogaasi ja absorbendi sisestamist absorptsioonikoloni põhja, tuleb mõlemad fluidumid kokku suruda rõhul 7 kuni 8 baari ja jahutada temperatuurini 20 °C. Lõpptulemuseks võib arvestada selle protsessi puhul metaani saagist biometaanis 96 kuni 98,5%. Lähedaselt absorptsiooniprotsessile veega, esinevad ka antud tehnoloogia puhul metaanikaod alla 2%. Selexol, Purisol, Sepasolv ja Genosorb on näited orgaanilist solventi kasutatavatest tehnoloogiatest. Hoolimata selle tehnoloogia tugevatest külgedest, on selle protsessi turuosa maailmas biogaasi väärimisel siiski vaid 6 % ulatuses. [10]

Absorptsiooniprotsessi efektiivsuse tagamiseks on vajalik kasutatud absorbenti pidevalt regenereerida. Selleks on olemas 2 võimalust – kas olemasoleva vedeliku regenereerimine või asendamine värske vedelikuga. Küll aga tuleb orgaaniliste solventide puhul arvestada, et regenereerimine on antud vedelike puhul raskendatud, kuna nendel fluidumitel on kõrge CO₂ lahustuvus. Eelnev fakt on ka kõige suuremaks probleemiks kogu protsessi toimimiseks. Suurema energiakulu tarbimise hoidumiseks on võimaluseks biogaas eelnevalt puhastada H₂S-ist enne biogaasi väärindamist orgaaniliste solventide abil. [10]

Põhilised kulutused on seotud biogaasi komprimeerimise, elektrienergia kasutamisega vedelike pumpamisel ja üldiste hoolduskuludega. Heitgaaside põletamisel eralduv jääksoojus kasutatakse ära absorbentide regenereerimisel. [10]

Keemiline absorptsioon

Keemilisel absorptsioonil ehk kemisorptsioonil absorbeerub CO₂ lahusesse ning reageerib vedelfaasis lahuses leiduvate amiinidega. Kasutatud absorbendi soojendamisel toimub selle regenereerimine. H₂S leidumisel biogaasis on absorbendi regenereerimiseks tarvis anda enam soojust. [4]

Keemilise adsorptsiooni puhul kasutatakse raudhüdroksiidi, raudkloriidi või naatriumhüdroksiidi vesilahuse kaasamise põhimõtet, juhtides puhastatavat gaasi läbi skraberit. Väävlisisaldust on võimalik selle protsessiga vähendada kuni 98% ehk madalama kontsentratsioonini kui 50 ppm. [6]

Protsess on sobiv kasutamiseks keskmiste või kõrgete väävlisalduste sisaldusega gaaside korral. Lisaks protsess kohaneb hästi H₂S taseme kõikumisega gaasis ja on üldiselt ülitõhus H₂S äraastamisel gaasist. Seevastu on see aga keeruline operatsioon, kus on oluline, et inimesel oleks kompetentsust keemiliste reagentidega tegelemisel. Lisaks on tõenäoline, et regenereerimisprotsessi käigus lisandub absorbenti juurde N₂ ja O₂, mis raskendab gaasi edasist väärindamist. [6]

Kemosorptsiooni aluseks on süsinikdioksiidi molekulide lahutamine toorbiogaasist keemilise reaktsiooniga absorbendi ja CO₂ molekulide vahel. Keemilise reaktsiooni kaasamine üldisesse absorptsiooniprotsessi on mõttekas siis, kui CO₂ kontsentratsioon gaasis on madal. [10]

Üheks võimalikuks lahustiks on amiinid, mis reageerivad selektiivselt ainult absorbeerunud CO₂ molekulidega, nende kasutamisel ei esine lõpptulemusena ka metaani kadusid [10]:

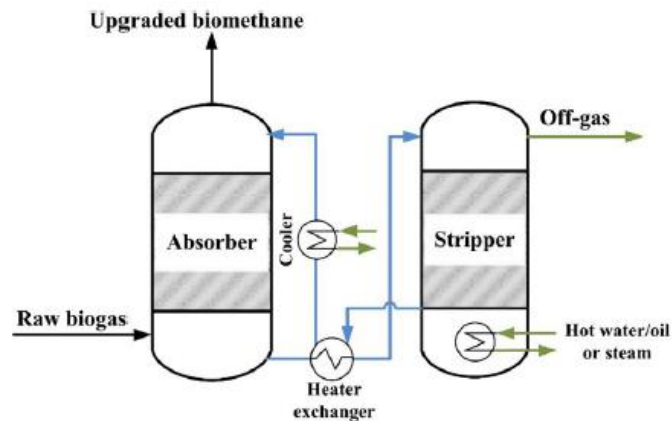


Selle reaktsiooni tulemusena tekivad karbonaadid. Karbonaate on võimalik kuumutamisel lagundada. [10]

Amiinide asemel võib aga lahustitena rakendada naatriumi-, kaaliumi- ja kaltsiumhüdroksiidi. Optimaalse töötemperatuuri väljaselgitamiseks on arvestada absorptsioonitasakaaluga ja keemilise reaktsiooni kiirusega ja leida temperatuuri jaoks kesktee. Nimelt soodustab tasakaalu madal ja protsessi kiirust kõrge temperatuur. Kompromissiks on kõige paremad kemikaalid, mida protsessis kasutada alkanoolamiinide vesilahused, mille alla kuuluvad näiteks järgmised ühendid: monoetanoolamiin, dietanoolamiin, metüüldietanoolamiin, diglükoolamiin. [10]

Keemilise absorptsiooni seade koosneb struktuurse või mittestruktuurse täidisekihiga kolonnist ja desorptsioonikolonnist, mis on varustatud katlaga, eesmärgiga muuta seadme konfiguratsiooni lihtsamaks. Täidiskolonnile aitab lisaks kaasa amiinilahuste kõrge pH, mis aitab vältida biomassi kasvamist täidisel. Eelnevalt mainitud reaktsioon keemilise solvendi ja CO₂ vahel on eksotermiline. Kuna metaani absorbeerumine on väga väike või olematu, siis kemisorptsiooni puhul on metaani saagis kuni 99,95%. [10]

Vedel CO₂ ja H₂S rohke amiini lahus juhitakse edasi regenerereerimisele stripping-seadmesse (joonis 2.3). Selle desorptsiooniseadme töö peab olema tagatud rõhul 1,5 kuni 3 baari ja katel määrab desorberi temperatuuri, mis on vahemikus 120 kuni 160°C. Sellel temperatuuril tekkiva soojuse toimetel lõhutakse keemilised sidemed, mis on varem keemilisel absorptsioonil moodustunud, ning teiseks eesmärgiks on tagada auruvoog, mis on kandegaasiks. Desorptsiooniprotsessis toimub CO₂ läbikanne gaasifaasi ja tekkiv auruvoog soodustab protsessi, alandades ka CO₂ partsiaalrõhku. Regenerereerimise lõpus juhitakse CO₂-ga rikastunud gaas kolonni tipust välja, CO₂-vaene solvent aga jahutatakse enne absorptsiooniprotsessi tagasi viimist maha. [10]



Joonis 2.3 Keemilise absorptsiooniseadme skeem [10]

Üldiselt on antud meetodi tugevuseks H_2S absorbeerumine väärdamisprotsessis. Lisaks ei nõua kemisorptsioon võrreldes teiste meetoditega toimimiseks nii kõrgeid rõhkusid. Enamjaolt on rõhk veidi üle õhurõhu ja kompressori asemel piisab toiminguks ka ainult puhurist. Puhuri kasutamise tõttu on elektrikulud madalamad. Küll aga on regenereerimisel vaja tagada kõrge temperatuur, mille tulemusena tekib suur energiavajadus. Tuleb silmas pidada, et lahustid on elusolenditele ja elukeskkonnasle mürgised. [10]

Adsorptsioon tahkele ainele

Süsinikdioksiidi saab biogaasist eraldada ka kasutades adsorptsiooni tahkele selektiivsele adsorbendile. Kui eesmärgiks on suurte CO_2 koguste adsorbeerimine, siis tuleb jälgida rohkem adsorptsioonitasakaalu, kui aga vaja, et protsess kiiresti toimuks, siis sel juhul on kineetika tähtsam. Adsorbendid ehk selektiivselt ühendit imavaid materjale iseloomustatakse kui suure eripinnaga väga poorseid kuivi materjale. Adsorbentideks on näiteks tseoliidid, aktiivsüsi, silikageelid, titanosilikaadid ja süsinikust koosnevad molekulaarsõelad. Antud meetodi puhul on märkimisväärseks eeliseks suutlikkus eraldada töödeldavast gaasist valikuliselt või samaaegselt nii H_2S , CO_2 , niiskust ja muid gaasis leiduvaid lisandeid. Küll aga peab adsorbendi valik olema õige ja arvestama seda asjaolu, et kui CO_2 ga eraldada koos H_2S iga, siis adsorbendi tööiga kahaneb tunduvalt. Valik võiks vastata ühele variandile kahe kriteeriumi hulgast – adsorbendi pooride suurus vastaks ligilähedaselt adsorbeeritavate osakeste suurusele või adsorbendi selektiivsus süsinikdioksiidi suhtes peab olema suurem selektiivsusest metaani suhtes. Veeaur tuleks selle protsessi puhul eraldada gaasist varem, kuna vastasel korral võib see suure tõenäosusega muutuda toksiliseks (saastuda toksiliste ühenditega). [10]

Üldiselt koosneb adsorptsiooniseade kahest paralleelsest kolonnist. Adsorbent regenereeritakse kolonnis tsükliliselt, selleks peatatakse gaasivoog kolonni ja suunatakse teise kolonni, milles adsorbent on juba regenereeritud. Adsorbendi taastamiseks on kolm erinevat viisi, mille valik langetatakse lähtuvalt regenereerimise parameetrist. [10]

Nendeks viisideks on järgmised:

- Ülerõhul töötava adsorberi puhul langetatakse rõhk atmosfäärirõhuni,
- Atmosfäärirõhul töötavas absorberis tekitatakse vaakum,
- Muudetakse temperatuuri, kusjuures rõhk jääb samaks. [10]

Adsorbendi regenereerimisprotsessi algul on aga kolonn täis biogaasi ja seetõttu kaotatakse CO₂ desorptsioonil ka metaani. Täieliku adsorbendi taastamise tagamiseks peale uue temperatuuri või rõhu saavutamist juhitakse valmis biometaan läbi adsorbendi materjali. Viimase sammuna taastatakse esialgsed adsorptsiooni parameetrid, kas jahutamise või rõhu tõstmise kasutades toorest või väärindatud gaasi. [10]

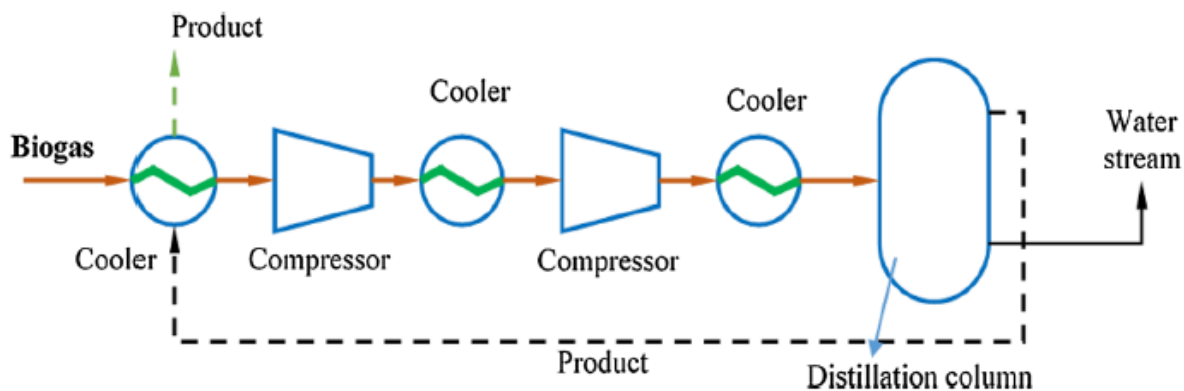
Väärindamise efektiivsuse ja järjepideva töö tagamiseks on tehases olenevalt vajadusest ja tehase suuruselt olemas samal ajal kasutuses 2 kuni 9 tsükliliselt töötavat adsorptsioonikolonni. Adsorbendi taastamise alguses desorbeeritakse metaani, mis on materjaliga lõdvemalt seotud, gaasivoogu ja metaanirohke fluidum suunatakse komprimeerimiseks järgmisesse kolonni. Selle tulemusena metaani üldine saagis kasvab. Adsorptsiooniga tahkel adsorbendil saavutatakse metaani saagis vahemikus 98 kuni 99%. [10]

Adsorptsioonil on võimalik gaasist samaaegselt eraldada O₂, N₂ ja CO₂ ning see ei mõju biometaan kvaliteedile laastavalt. Tulemuseks on biometaan saagisega 96 kuni 98%. Üleüldiseks puuduseks on poorse tahke materjali talumatus NH₃ ja H₂S gaaside vastu, sest need fluidumid oma kleepuvate omaduste tõttu katavad adsorbendi aktiivseid tsentreid ja seetõttu on korrektne väärindamisprotsess takistatud. [10]

Krüogeenne separatsioon

CO₂ eraldamise krüotehnoloogia põhineb gaasi komponentide erinevatel kondensatsioonitemperatuuridel. [10]

Süsinikdioksiidi eemaldamist kondensatsiooni ja destillatsiooni teel biogaasist võimaldab asjaolu, et metaanil ja süsinikdioksiidil on erinevad kondensatsioonitemperatuurid. Süsinikdioksiidil on see madalam, nimelt 78 °C, metaanil aga 160 °C. Nii on võimalik madalama kondensatsioonitemperatuuriga ühendit eraldada gaasisegust, kus protsessi toimumiseks on vajalik ka segu jahutamine kõrgemal rõhul. [10]



Joonis 2.4 Krüogeense separatsiooni tehnoloogiline skeem [14]

Hoolimata faktist, et krüogeenne separeerimismeetod on veel arendamisel, leidub siiski ka seda meetodit rakendavaid tehaseid. Vältimaks krüogeensele protsessile iseloomulikke probleeme, nt külmumist, on tarvis eelnevalt biogaasist separeerida vesi, H₂S, siloksaanid, SO₂ ja halogeenid. Kompressorites tõstetakse biogaasi rõhk kuni 17-26 baarini ja jahutites biogaasi temperatuuri alandatakse kuni 260 °C. Separatsioonil kuivatatakse (joonis 2.4) ja surutakse väärindatav fluidum kokku kuni rõhuni 80 baari ja jahutatakse järk-järguliselt temperatuurini 110 °C. Protsessi juhtimiseks ja biometaani puhtuseastme tõstmiseks alandatakse astmeliselt ja korrektselt temperatuuri. Antud väärindamise meetod on võrreldes olemasolevate teiste viisidega uuenduslik. Euroopas rakendatakse seda meetodit näiteks Hollandis ja Skandinaavias. [10]

Krüogeenne separatsioonile on iseloomulik, et suudetakse toota väga puhast, vedelat biometaani ja metaani kadu jääb arvuliselt alla 1%. Süsinikdioksiidi ärastusaste gaasist on kuni 98%, iseloomustades separatsiooni kui väga efektiivset. Küll aga on taolise süsteemi rakendamisel vaja tagada madalaid temperatuure ja kõrgeid rõhke, kasutades ka isolatsiooni, et seadmeid ümdritsev soojus ei mõjuks süsteemile laastavalt. Nõutavatest parameetritest lähtuvalt on energiakulud kõrged, energianõudlus varieerub 0,63 kuni 1,8 kWh/Nm³ biogaasi kohta. Seega ei saa nimetada krüogeenset separatsiooni energiatõhusaks meetodiks. Lisaks tuleb arvestada madala soojusliku kasuteguriga ja suuremate kapitalikuludega. [10]

Membranseparatsioon

Membranpuhastuse põhimõte seisneb segude lahutamisel poolläbilaskvate membraanidega, mille ülesandeks on kontrollida, kui kiiresti osakesed liiguvad membraaniga eraldatud erinevate keskkondade vahel. Membraani ehk füüsilist barjääri läbivad osakesed selektiivselt ja/või erinevate kiirustega. Keskkondadeks võivad olla kas kaks vedelfaasi, kaks gaasifaasi või gaasi ja vedeliku faas. Protsessi liikumapanevaks jõuks ehk protsess hakkab peale, kui näiteks on süsteemis olemas kontsentratsioonide või rõhkude vahe. [17]

Eraldatava aine voog läbi membraani sõltub membraani materjalist ja selle aine difusioonikoefitsiendist materjalist. Lõpptulemusena mõjutavad need ka membraani selektiivsust. Märj- ehk gaas-vedelikmembranlahutus hõlmab endas nii membraani kui ka absorptsiooni tehnoloogiast tulenevaid positiivseid külgi. Kui märjas tehnoloogias tuleb arvesse võtta ka mikropoorsete membraanide hüdrofoobseid omadusi, siis kuivas ehk gaas-gaastehnoloogias seda tegema ei pea. [10]

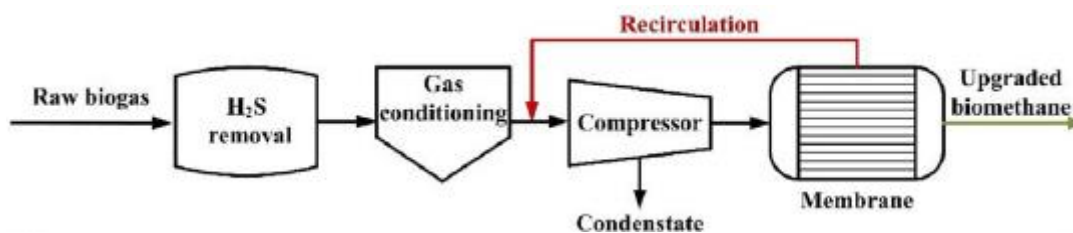
Viimase kümnendi jooksul on uutest tehnoloogiatest hakatud biogaasi väärimisel aina enam rakendama membraantehnoloogiat. See sai alguse 90-ndate keskel USA-s, kus algelist membraantehnoloogiat kasutati prügilagaaside töötlemisel. Membraantehnoloogia biogaasi väärimisel on järgmine – gaas liigub membraanile, membraani läbib ehk permeaadiks muutub CO₂, mida soovitakse eemaldada, ja läbimata gaas on retentaat ehk antud juhul soovitud produkt biometaan. Kui soovitakse saada kõrge metaani kontsentratsiooniga retentaati, siis tuleb arvestada arvestuslike metaani kadudega, sest siiski on vältimatu ka osade metaani molekulide liikumine läbi membraani permeaadi osaks. Järelikult kaod mõjutavad tootmist otseselt nii majanduse, lisaks ka keskkonna seisukolalt, sest kaotsi läinud metaan aitab kaasa kasvuhoonegaaside probleemi süvenemisele. [10]

Biometaani saamiseks on aegade jooksul kasutatud polüimiidist ja atsetaatselluloosist membraane. Atsetaatselluloos on üks kõige enam kasutatud materjale antud tehnoloogias, sest tselluloos on taastuv materjal, lisaks ka odav. Seetõttu on seda kasutatud üle 30 aasta. Samas polüvinüülamiini ja polüvinüülalkoholi segust koosneva membraani katsetamisel on saavutatud metaani sisaldus biometaanis kuni 98%. [10]

Sõltuvalt seadmes rakendatavast rõhust, leidub membraane spetsiaalselt nii kõrgrõhkude, kui ka madalrõhkude jaoks. Kõrgemate rõhkudega protsessil on rõhk kuni

20 baari, madalrõhu membraanidega kaasatud protsessil on rõhk aga atmosfääri lähedane. [10]

Tööstuses rakendatakse nii mitmeastmelisi kui ka üheastmelisi (joonis 2.5) süsteeme. Üheastmelistel kasutatakse ka kapillaarmooduleid polüimiidist membraanidega, et ei peaks süsteemi ümber ehitama mitmeastmeliseks või hübriidseks, kui saadava biometaani puhtust soovitakse hoida võimalikult kõrgel. Mitmeastmelisel kasutatakse permeaadi retsirkulatsiooni, et CH₄ saagis oleks võimalikult kõrge ehk biometaan oleks rikastatud. [10]



Joonis 2.5 1-astmelise protsessi põhimõtteline skeem [10]

Kuna membraanseparatsiooni on aegade jooksul jõudsalt arendatud, siis biometaani saagis on väga kõrge, üle 99%. Protsessi hinnatakse üldiselt ohutuks nii protsessi enda kui ka kemikaalide mitte kaasamise poolest. Lisaks on lihtne protsessi juhtida ja seadmeid hooldada. See molekulaartasandil töötav tehnoloogia on energiatõhus ja seetõttu protsessi töökulud ei ole kõrged. Puuduseks on membraani kõrge hinnaklass ja selle haprus. Ühe membraani tööeaks peetakse 5 kuni 10 aastat, kui sellega töödeldakse ainult biogaasi. [10]

Protsessi rakendamisel esineb raskusi, kui biogaasis on keskmine või kõrge divesiniksulfiidi kontsentratsioon. Lisaks on membraanlahutus kulukas kõrge rõhu ja madala temperatuuri kasutamise poolest. Samuti võib hiljem esineda probleeme O₂ ja N₂ sisaldustega. [6]

2.2 Bioloogilised meetodid

Kaasajal on üha rohkem tähelepanu võitnud ka bioloogilised meetodid. On hakatud tihedamini kaaluma antud meetodit tulenevalt elektritarbimise kõikumisest, taastuvenergia hinnast ja ka edusammude tõttu biotehnoloogia valdkonnas. Järgnevalt on välja toodud bioloogiliste meetodite alla kuuluvaid protsesse: kemoautotroofsete

või autotroofsete mikroorganismidega toimingud ja mikroobne elektrokeemiline toiming ehk MET. [10]

Kemoautotroofne biogaasi väärindamine

Kemoautotroofne viis areneb tehnoloogia valdkonnas jõudsalt. Biokütuste produtseerimine käib koos taastuvenergia hoiustamise võimalusega. Näiteks taastuvenergia, mis on toodetud kasutades tuulikuid või päikesepaneele, ja mida ei suudeta kõik ära kasutada, rakendatakse ära O₂ ja H₂ tootmisel läbi elektrolüüsi. Ülejäägi kasutamine on oluline, kuna selle ladustamine on hetkel veel kallis. Nimelt toimub protsess järgmiselt: anaeroobses reaktoris asub töödeldav biogaas, kuhu keskkonda lisatakse vesinikku süstimise teel. Hüdrogenotroofse metanogeneesi protsessi mõjul vesiniku molekulid seovad ennast biogaasis leiduva süsinikdioksiidi molekulidega ja bioloogilise protsessi tõttu tekib metaan. Vesinik käitub elektroni doonorina, süsinikdioksiid aga aktseptorina ja süsiniku allikana. Antud operatsiooni puhul ei nõuta kõrgeid temperatuurivahemikke aga ka rõhkusid. Seetõttu on protsess töökulude poolest soodne. Käesoleval hetkel on olemas 3 erinevat kemoautotroofse biometaanimise moodust. [10]

Esimeseks on süsteemisene protsess, mis on sama protsessi üldise kirjeldusega. H₂ lisamine toimub kohe biogaasi tootmise reaktoris. Selle moodusega pole vajalik peale biogaasijaama reaktorite ehitada eraldi infrastruktuuri väärindamise jaoks. Küll aga on bioloogilise operatsiooni puhul arvesse võtta pHd, et tagada reaktori ja väärindamisprotsessi efektiivne ja optimaalne toiming. [Hüdrogenotroofse metanogeenide süsinikdioksiidi tarbimine tõstab protsessi pHd ja seda tuleb kontrollida, et pH üleliia ei kasvaks ja operatsiooni toimumist ei segaks.] PH kasvu vastane meede on ka happeliste substraatide juurde lisamine kääritusprotsessi. [10]

Teiseks meetodiks pakutakse süsteemiväline biometaanimine. Selle käigus suunatakse nii vesinik kui süsinikdioksiid välismisse anaeroobsesse süsteemi. Reaktor sisaldab ise veel puhast või rohket hüdrogenotroofilist hulka [kultuuri]. Eeliseks on üleüldise biogaasi tootmise mõjutamatus. [10]

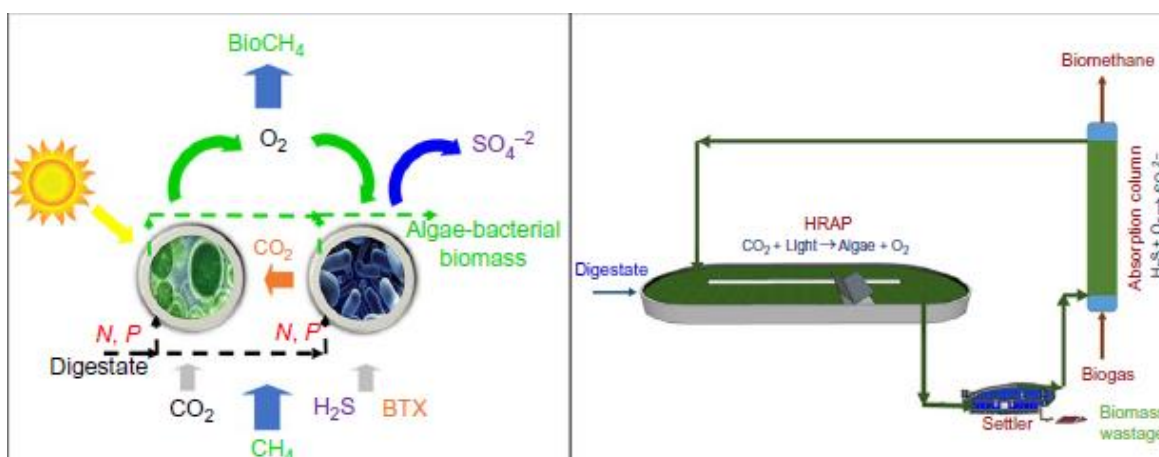
Kolmandaks võimaluseks peetakse hübriidbioloogilist väärindamist. Selles on koondatud kahe esimese operatsiooni eelised. Biogaasi kääritsse sisestatakse algselt vesinikku, et metaani osakaalu kasvatada kuni 20% ja juhatakse edasi välismisse anaeroobsesse reaktoris, et lõplikult fluidum biometaanida. Nii välditakse kõrget pH tekkimist ja vesiniku partsiaalrõhu kõrgenemist, mille tulemusena võib aset leida tahtmatu atsetaati

produksioon. Kolmandat meetodit rakendatakse kesksetes jaamades, kus reaktoreid on mitmeid, ka väline kääritamise reaktor. [10]

Kemoautotroofne viisi töökindlus on kinnitatud laborite ja pilootprojektide poolt. Samas leidub ka veel külgi, mida tuleb edasi arendada. Näiteks gaas-vedelik massülekanne ja liigse taastuenergia katkev saadavus, millest viimane mõjutab protsessi jaoks tarviliku vesiniku tootmist. Üldist biometaanimist mõjutab suures skaalas ka temperatuur keskkonnas, gaasi ringlus ja toitainete hangitavus. [10]

Fotosünteesiline väärindamine

See protsess põhineb sümbioosil põhineval vastastikmõjul, millest võtavad osa erinevat liiki mikroorganismid (fotosünteesilised, heterotroofsed, litoautotroofsed). Nendeks organismideks on näiteks mikrovetikad ja tsüanobakterid. Käsitletav tehnoloogia suudab gaasist bioloogiliselt samaegselt eraldada selliseid saasteaineid nagu H₂S ja CO₂ ja aromaatsed süsivesinikke benseeni, tolueni ning ksüleeni (BTX). Süsinikdioksiid tarbitakse ära fotosünteesil, samal ajal bakterid oksüdeerivad fotosünteesil tekkinud hapniku toimel H₂S sulfaatiooniks SO₄²⁻ ja BTX-ühendid veeks ja CO₂-ks. Protsessi tõttu valitseb keskkonnas pH tase 9-10 ning see toetab fotobioreaktoris toimuvat CO₂ ja H₂S massiülekanne gaasi ja vedeliku vahel. Lisaks nõuab fotosünteesiline väärindamine N₂ ja P, mida saab hankida biogaasi tootmisel tekkinud digestaadist. Sel moel saab kokku hoida väärindamiskuludelt ja väheneb ka oht heitveest tingitud veekogude eutrofikatsioonile. [10] Joonis 2.6 annab eelnenud seletusele illustratiivse ülevaate.



Joonis 2.6 Fotosünteesilise väärindamise põhimõtet seletavad skeemid [10]

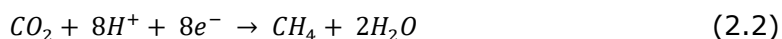
Puudusteks on hetkel veel madal metaani sisaldus lõppgaasis ja protsessi üldise stabiilsuse tagamine. On proovitud katseid läbi viia kolonnides või torureaktorites, kuid nende suletud iseloomu tõttu saab O₂ kontsentratsioon tõusta vaid mingi piirini, mis

seab protsessile omakorda takistusi. Kuigi CO₂ eraldamine on taolisel moel väga tõhus, siis O₂ lubatud piirkontsentratsioon takistab tõhusat väärindamist. Üheks lahendusvariandiks on tootmisprotsessil tekkivate CO₂ ja O₂ segu muundamine üherakuliseks valguks, kus kasutatakse täpsemalt metanotroofset muundamist. Kõrget efektiivsust tagab aga füüsikaline absorptsiooni ja CO₂ fotosünteesi protsessid kombineeritult. CO₂ ja H₂S absorbeeritakse kolonnis, kus vedelikuna käitub bakterite ja vetikate rikas voog, mis tuleb ringlusena fotobioreaktorist. Metaani saagis on >98%. [10]

Biogaasi väärindamine mikroobse elektrokeemilise protsessiga

Üks uuematest biogaasi väärindamise meetoditest on mikroobne elektrokeemiline protsess (inglise keeles *microbial electrochemical technology*, MET). [10]

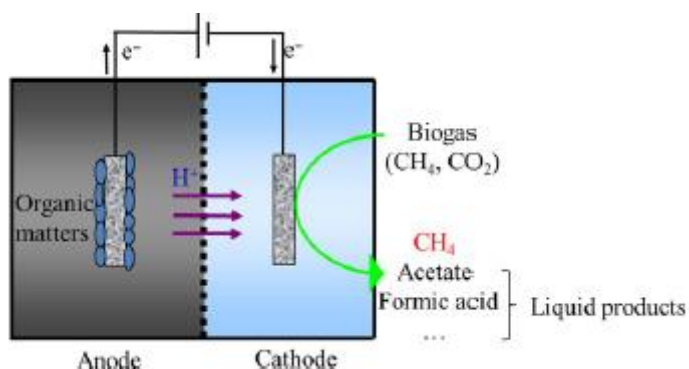
MET tehnoloogiaga saab tõhusalt, jätkusuutlikult ja keskkonnasäästlikult biogaasis sisalduv süsinikdioksiid muundada metaaniks ja muudeks tähtsateks ühenditeks. Üheks enimkasutatavaks METiks on mikroobsed elektrolüüsirakud (*microbial electrolysis cells* - MEC). Nende abil saab edukalt produtseerida heitveest bioloogilisel teel vesinikku ja selle heaks omaduseks on kulutõhusus. MECiga protsessi puhul on vaja rakule väljastpoolt rakendada potentsiaalide vahet, mis jääb vahemikku 0,2 kuni 1 V. Et protsessis toimuks vesiniku tootmine, peavad bakterite poolt eraldatavad elektronid liikuma anoodilt katoodile (joonis 2.7), et katoodil leiduvate prootonitega tekiks vastav ühend. Keskkonnas eraldunud vesiniku tõttu saab tekkinud ühendit ära tarbides edasi läbi viia atsetoklastilise ja hüdrogenotroofse metanogeneesi, mille tulemusena tekib lõpuks metaan. [10] Seda iseloomustab võrrand [10]:



Süsinikdioksiidist on võimalik toota metaani nii, et katood loovutab CO₂ molekulidele oma elektronid ja reaktsioonis kasutatakse ära ka tekkinud süsivesinikud. Joonisel 2.7 on esitatud termodünaamiliste arvutuste põhjal järeldatav reaktsioon. [10]

Potentsiaalide vahe -1 V juures on metaani saagis >96%. Väga palju mõjutab protsessi kvaliteeti katoodi potentsiaal. MEC protsessides on lisaks CO₂ eraldamisele ka teine eelis, nimelt saab toota ka näiteks sipelghapet ja atsetaati. Kokkuvõtvalt on MET tehnoloogiate abil võimalik väärindada biogaasi, muundada CO₂ muudeks ühenditeks tehes seda bioloogilisel teel, lisaks salvesatada süsteemi keskkonda taastuvatest energiaallikatest pärit energiat. Komistuskivideks on jäänud veel madal energiatõhusus

ning laialdasemaks rakendamiseks on vaja teha täiendavaid uuringuid, et operatsioon toimiks korralikult ka suures mastaabis. [10]



Joonis 2.7 Mikroobse elektrokeemilise protsessi illustratiivne skeem [10]

2.3 Biogaasi väärindamismeetodite võrdlus ja rakendamine

Kaheks kõige põhilisemaks biogaasi väärindamise meetodiks nimetatakse absorptsiooni (nii veega kui ka orgaanilise lahustiga) ja adsorptsiooni (kõikuvrõhkadsorptsioon). Vähem rakendatakse membraanlahutust, krüotehnoloogiat jt. [12]

Üheks paljutöotavaks väärindamismeetodiks on membraantehnoloogia, sest seda peetakse energiatõhusaks [6]. Uuringute on näidanud, et kaasaegsed polümeersete membraanidega protsessid süsinikdioksiidi ja divesiniksulfiidhappe eraldamiseks pakuvad teistele tehnoloogiatele konkurentsi oma kulude ja investeeringute poolest. Küll aga on puuduseks asjaolu, et kommertsmembraanidel pole lagunemiskindlad erinevate biogaasis sisalduvate komponentide suhtes (näiteks siloksaan, NH_3 , H_2S). Seetõttu tuleb kaasaegsete membraanide puhul rakendada separeeritava segu eeltöötlust ja see omakorda suurendab lõpuks üldisi puhastamise protsessi kulusid. Kui polüimiid materjalidest valmistatud membraanid satuvad kokku võimaliku puhastatavas biogaasis sisalduva ammoniaagiga, siis on see membraanidele eriti hävitava mõjuga. [6]

Paljud kättesaadavad membraanid on välja töötatud süsinikdioksiidi eraldamiseks maagaasist ning nende membraanide tootlikkus on süsinikdioksiidi eraldamisel madal. Maagaasi puhastamisele CO_2 -st on iseloomulik, et maagaasi rõhk on väga kõrge. Biogaas tuleb aga kääritamisseadmest atmosfäärirõhul ja seetõttu on enne membraani

vaja kasutada kompressorit, et tõsta gaasi rõhku 5-20le atm (nimelt protsessi liikumapanevaks jõuks on rõhkude vahe enne ja pärast membraani). Kuna membraani tootlikkus on väike, siis on vaja see puudujääk kompenseerida suurema pindala ja esialgsete investeerimiskulude abil. [6]

PoroGen nimeline ettevõtte on esitlenud esimesena uuenduslikust materjalist, polüeteer-eeterketoonist ehk PEEKist, valmistatud membraani. Väljatöötatud lahenduse erinevuseks varasematest on see, et see materjal on vastupidav ammoniaagi lisandi suhtes ning selle membraaniga on ka kõrgem süsinikdioksiidi eraldamise määr. Lisaks on need uuenduslikud membraanid keemiliselt vastupidavamad, st et ei ole vajalik eeltöötleda gaasi enne membraaniga kokkupuutumist ja suurema eraldamise efektiivsusega ning pindala, mida kasutatakse, on väiksem võrreldes teiste membraanidega. On tehtud mitmeid katsetusi ja uuringuid PEEK (polüeteer-eeterketoon) õõneskiudmembraanidega ja leiti, et antud tüüpi membraanidega on võimalik täiustada biogaasi puhastamist tehnoloogilisest ja majanduslikust poolest. [6]

Kõrgsurveveega töötlemise protsessid annavad tulemuseks kõrge metaani kontsentratsiooniga gaasi ja see on iseloomult ka lihtne operatsioon, kuid selle toimingu puuduseks on see, et seal bakterid paljunevad ja selle tõttu toimub ummistumine ning protsess ei ole eriti sobiv vähese paindlikkuse tõttu s.o puhastatava gaasi parameetrite muutumisel. [6]

Kõikuvrõhkadsorptsioon (PSA) ja vaakumrõhkadsorptsioon (VSA) tehnoloogiad põhinevad adsorptsiooniprotsessil, mis toimub kõrgel rõhul molekulaarsõelas paiknevates poorides. Kolonnid on enamasti täidetud aktiivsõe, silikageeli, alumiiniumoksiidi või tseoliidiga ja need kolonnid on taganud kõige kõrgema efektiivsusega metaani saagise kuni 98%, ning on samuti ka püsivad lisandite suhtes. Puuduseks on see, et tehnoloogiad nõuavad kalleid investeeringuid ja seadmeid. [6]

Valik, millist tehnoloogiat on ühel biogaasitehasel kõige mõistlikum kasutada, langetatakse lähtuvalt sellest, millised on nõudmised biogaasile ja kuidas kohapealsed tingimused sobivad erinevate seadmete puhul. Laialt tuntud füüsikalised, keemilised ja bioloogilised tehnoloogiad nõuavad tööks palju energiat ja/või keemilisi ühendeid. Selle tõttu on hakanud tänapäeval koguma populaarsust uuenduslikud biotehnoloogiad, mida soovitakse veel ka edasi arendada. Eelkõige on põhjuseks nende tehnoloogiate keskkonnasõbralikkus ja madalam maksumus. Kuna tänapäeval arenevad biometaan valmistamise valdkonnas nii väljatöötatud kui ka uued tehnoloogiad väga kiirelt, siis on

oluline, et toimuks pidev süsteemide uus hindamine ja vaatluste tegemine vastavate ekspertide poolt. [14]

Biogaasi tootmisel on tehasel kohustuslik läbi viia puhastusprotsess, et eemaldada toorgaasis leiduvad mittesoovitavad lisandid. Väärindamisprotsess on aga tootja enda valik. Ideaalolukorra puhul on võimalik nii puhastamist kui ka väärindamist integreerida. Põhjus seisneb asjaolus, et on võimalik teostada süsinikdioksiidi eraldamise operatsioon teiste lisandite samaaegse eemaldamisega. Sel juhul on töökulud väiksemad. Näiteks samaaegset puhastamist ja väärindamist võimaldavad membraanpuhastus, adsorptsioon, krüogeenne separatsioon, biofitrimine, bioloogilised meetodid. Kõik nimetatud meetodid saavad töötada mitmeastmeliselt, hoida ringluses töödeldavat biogaasi, kasutada väljaarendatud mitmeotstarbelisi materjale ja muid võimalikke tehnikaid, mis soodustab integreeritud süsteemi tööd. [14]

Kokkuvõtteks võib öelda, et tõhusad füüsikalised ja keemilised operatsioonid nagu adsorptsioon, absorptsioon, kemisorptsioon, krüogeenne ja membraanne separatsioon tagavad biometaani nõutavad kriteeriumid, et seda saaks edasi kasutada kütusena sõidukites ja gaasivõrgus. Küll aga on tehnoloogiate hind nii seadmete kui ka töökulude tõttu veel kõrge ja see fakt pärsib biogaasi tootjatel väärindamistehnoloogiate kasutusele võtmist. [14]

Biotehnoloogiad, krüogeenne separatsioon, bioreaktorite kasutamine vajavad aga rohkem uurimist, et näha, mis on nende täielik potentsiaal tööstuslikus skaalas ning leida nende edasi arendamise võimalusi. [14]

Järgnevalt on välja toodud tabel, mis annab ülevaate erinevatest väärindamise meetoditest, nende eelistest ja puudustest.

Tabel 2.1 Biogaasi väärimise – CO₂ kõrvaldamise meetodite võrdlus [4, 6, 10, 14]

Meetod	Eelised	Puudused
Absorptsioon, absorptsioon veega	Ei ole liiga tundlik biogaasis leiduvate lisandite suhtes; odav ja ohutu lahusti, seega pole vaja kasutada kemikaale; biogaasist saab eemaldada ka H ₂ S; võimalik regenererimine; madalad CH ₄ kaod (kuni 2%); tootlikkus on kohandatav muutes temperatuuri või rõhku [10, 14]	Kõrged investeerimis- ja töökulud; bakteriaalse kasvu tõttu tekivad ummistused; võimalik vahutamine; madal paindlikkus sisendgaasi parameetrite muutumise suhtes, energia kulu: 0,4–0,5 kWh 1 m ³ toodetud biometaani kohta [10, 14]
Absorptsioon orgaanilise solvendiga	Kõrge efektiivsus - saadud biometaanis on ~97% CH ₄ ; Samaaegselt toimub orgaaniliste ühendite nt H ₂ S, NH ₃ , HCN, H ₂ O, eemaldamine; energeetiliselt soodsam kui vesiabsorbendil põhinev tehnoloogia; madalad CH ₄ kaod, absorbendi regenererimise võimalus; glükooli kasutamine absorbendina annab hea efektiivsuse [4, 10, 14]	Kõrged investeerimis- ja töökulud; Keeruline operatsioon, ebatäiuslik operatsioon vaakumi tingimustes; madalam efektiivsus kui glükool on lahjenenud veega; energia kulu: 0,21 kWh 1 m ³ gaasi kohta [4, 10, 14]
Kemosorptsioon (keemiline absorptsioon amiiniga jt)	Kõrge efektiivsusega - saadud biometaanis kuni 99% CH ₄ ; odav operatsioon, regeneratsiooni kasutamine; energia kulu: 0,05–0,25 kWh kWh 1 m ³ gaasi kohta; CO ₂ lahustuvus kõrgem võrreldes vee kasutamisega; väga madal CH ₄ kadu (<0,1%) [4, 6, 10, 14]	Kõrged investeerimiskulud; regenererimiseks on vaja soojust; korrosioonioht; võimalik amiinide lagunemine ja mürgistumine keskkonnas esinevate O ₂ ja teiste kemikaalide tõttu; vahutamine, soolade sadenemine [4, 6, 10, 14]
Kõikuvrõhkadsorptsioon (PSA)	Kõrge CH ₄ sisaldusega (98%) biometaani saamine; samaaegne H ₂ Si eemaldamine; madal energiakulu: kasutatakse kõrget rõhku, kuid protsess regeneratiivne, kompaktsed tehnilised seadmed; taluvus lisandite suhtes, sobilik väiksema tootlikkuse puhul [4, 10, 14]	Kõrged töö- ja investeerimiskulud; vajalik laiaulatuslikku protsessi juhtimine võimalik CH ₄ kadude esinemine ventiilide rikke korral [4, 10, 14]
Membraanpuhastus	Eemaldatakse ka H ₂ O ja H ₂ S, lihtne konstruktsioon, lihtne operatsioon, kõrge töökindlus [10, 6]	Madal membraani selektiivsus: kompromiss CH ₄ puhtuse ja väärimatava gaasi koguse vahel, vajalik kõrge puhtusastme tagamiseks mitmeastmelist süsteemi, CH ₄ kaod vähem kui 10%, energia kulu: 0,22 kWh m ⁻³ gaasi [10, 6]
Krüogeenne separatsioon	Protsessiga CH ₄ kontsentratsioon 90-98%, LBMI tootmiseks kulub väike energia lisakulu, CO ₂ ja CH ₄ kõrge puhtusega [10, 14]	Kallid operatsiooni- ja investeerimiskulud, rohkelt energiat kulub jahutuseks, CO ₂ võib jääda CH ₄ [10, 14]
Adsorptsioon tahkel pinnal	Suutlikkus eemaldada teisi gaasis leiduvaid lisandeid, adsorbendi regenererimine, toodetav gaas CH ₄ puhtusega 98-99% [6, 10, 14]	Poorse tahke materjali talumatus NH ₃ ja H ₂ S suhtes [6, 10, 14]
Kemoautotroofne biogaasi väärimine	Metaani kadu jääb alla 1% [10]	Energiakulud on kõrged, madal soojuslik kasutegur, kõrged kapitali kulud, vajalik enne protsessi eemaldada gaasist vett, H ₂ S, SO ₂ , halogeeneid ja siloksaanid [10]

Fotosünteesiline väärimine	Protsessiga võimalik eemaldada gaasist teisi lisandeid CO_2 , H_2S , BTX , koos absorptsiooniga CH_4 sisaldus lõppgaasis kuni 98% [10]	Madal CH_4 sisaldus lõppgaasis ilma absorptsioonita, ebastabiilne [10]
Biogaasi väärimine METidega	CH_4 sisaldus lõppgaasis 96%, võimalik muundada CO_2 teiseks s kasulikuks ühendiks, süsteem suudab salvestada taastuvatest energiallikatest pärit energiat [10]	Madal energiatõhusus, suuremate tehaste puhul vajalik rohkem uuringuid [10]

3. BIOGAASI TOOTMINE JA BIOMETAANI KASUTAMINE EESTIS

Puhastatud biogaasi tootmist Eestis alustas Kundas tegutsev ettevõtte nimega Rohegaas OÜ 2018. aasta kevadel. Ettevõtte toodab gaasi reoveesetetest. Sama aasta juulis hakkas biogaasi tootma ka Koskveres Viljandimaal tegutsev Biogaas OÜ, kasutades toormena sõnnikut ja biomassi. Eesti võttis riigina sihiks suurendada 2020. aastaks transpordisektoris taastuvkütuste osakaalu 10%le, kusjuures 3% ehk ligikaudu 36 miljonit m³ sooviti katta käärimisgaasiga. [4]

2018. aasta andmete järgi nii Statistikaametist kui ka Eesti Taastuvenergeetika Koja põhjal saab öelda, et Eesti on juba 2018. aastal täitnud oma 25 protsendilise taastuvenergia summaarse lõpptarbimise osakaalu eesmärgi (Euroopa Liidul üldiselt oli see 20 protsenti) kogu aastasest energiatarbimise allikatest [20, 21]. Suurim panus on tulnud soojus- ja elektrisektorilt [21]. Transpordisektori koha pealt, aga võiks olukord parem olla. Põhjus võib seisneda selles, et biometaani tootmine Eestis on alles kasvufaasis, seega võib olukord järgmise paari aastaga drastiliselt muutuda. Nimelt 2018. aasta Eesti Taastuvenergeetika Koja väljavõtte kohaselt oli taastuvenergia osakaal transpordisektoris 0,4 % juures [21]. Seega oli Eesti selles osas oma eesmärgi täitmisest väga kaugel.

Eestis leidub maagaasi tanklaid vähe, nimelt 2014. aasta seisuga oli neid vaid 2 tükki. Seal saab kütusega varustada busse ja autosid. Küll aga biogaasi üldisem mastaapsem rakendamine mootorsõidukites on varajases järgus uurimisel ja arenemisel. Mitmetes teistes Euroopa riikides (Rootsi, Soome, Itaalia, Saksamaa, Austria) aga saadakse tankida biometaani kütusena, hoolimata sellest, et ei ole leida veel ühtseid standardeid kõikide riikide jaoks. Biogaasi toodetakse Eestis eesmärgiga hoida töös koostootmisseadmeid, mis tegelevad soojuse ja elektriga. [11]

Eesti seisukohalt võttes suurendaks biogaasi kasutamist meede, kui toorgaasi hakatakse töötlemata nii, et see sobiks oma puhtuseastmelt ja metaani kontsentratsioonilt maagaasi võrguga ühendamiseks. Selleks on vajalik kaasata biogaasi puhastamist ja väärindamist, peale gaasi tootmist. [11]

Iga riigi puhul aga võib varieeruda nõudmine, mis suurusjärgus peab olema metaani sisaldus. Sellest oleneb ka gaasi puhastamine ja puhtusaste. Näiteks Eesti puhul tuleb maagaas Venemaalt 98%lise sisaldusega ja seetõttu on vaja tagada, et biometaani

puhtusaste gaasivõrku suunamiseks oleks sama väärtusega. Hollandis piisab aga juba 81%lisest metaanisisaldusest. Kui biometaani soovitakse suunata gaasivõrku, siis peab selle kütuse ka lõhnavaks tegema. Kui vajalik, lisatakse lõhna tagamiseks propaani. [11]

Lisaks tuleks kaaluda ja arendada biometaani kasutust sõidukite kütusena. Tanklatesse saab kütust tarnida vastavate sõidukite abil või juhitud kombinatsiooniga gaasivõrku suunamise kaudu. Biometaani saab tarbida sõidukites kas surubiometaanina (CBG, CBM) või veeldatud kütusena (LBM). EL liikmesriikidel on võimalik taotleda toetust rohegaasi edendamiseks mootorsõidukites ja taotleda ka tuge vastavalt oma riigiasutusest. [11]

Käesoleva lõputöö eelnevates peatükkides käsitletud puhastamis- ja väärindamismeetodite hulgas on selliseid, mis sobivad kasutamiseks laialdaselt igal pool ehk kommertslikult ja on ka neid, mida veel arendatakse ehk neid on rakendatud pilootjaamades. [11]

Eestis rajatud biogaasijaamadest puhastavad biogaasi peale tootmisprotsessi vaid üksikud. Näiteks Salutaguse jaamas kasutatakse vesiskraberisüsteemi. Puhastamise võimalus annab jaamadele valiku ka suunata oma toode otse gaasivõrku, seda vaid juhul, kui soojuse tarbijad ei asu jaamale lähedal. Lisaks on gaas sobilik transpordisektorisse kütuseks ja ka lihtsalt tõhusamalt biometaani tarbimiseks koostootmises. [11]

Kuna väiksemate toorgaasi koguste puhul ei leidunud varem sobivaid puhastusmeetodeid, mis oleksid majanduslikult tasuvad ja säästlikud, siis nüüdseks on välja pakutud lahendusi firma DMT poolt. Väikeste koguste korral on membraanpuhastus parim variant, kui arvesse võtta investeeringukulud. Keemiline puhastus aga kalleim. [11]

Vesipesu ehk füüsikaline absorptsioon ja PSA on enim kasutatud tehnoloogiad gaasi puhastamiseks ja seetõttu on ka sellega kõige rohkem kogemusi ja infot. Eestis vajatakse tehnoloogiat, mis tagab metaani saagise 98% ja leida koht, kus rajada suurt loomafarmile põhinevat rohegaasi puhastusjaama, kus biogaasi kulu on suurusjärgus alates 500 Nm³/h. Tuleks valida tehnoloogiaid, mis on võimalikult keskkonnasäästlikud ja majanduslikult-tehnoloogiliselt ökonoomsed. [11]

Lähtuvalt 2014. aastal avaldatud TalTech'i soojustehnika instituudi aruandest, on Eesti oludele sobivaim puhastustehnoloogia teada/tuntud füüsikaline absorptsioon. Põhjus seisneb madalates investeringu- ja töökuludes, lisaks on see välja arendatud ehk pikema ajalooga operatsioon. Antud meetod sobib nii suuremahuliste ja väiksemahuliste tootmistele korral. Teine pakutud tehnoloogia on membraantehnoloogia, mis on muutub rahaliselt aina soodsamaks ja kogemusi tekib maailmas aina rohkem. Ka Eestis on Kõo Agro OÜ firma rakendanud membraanpuhastuse projekti. Kolmas variant, keemiline absorptsioon tagab metaani väiksed kaod kogu protsessi jooksul. [11]

Hoolimata kolmest eeltoodud pakutavast variandist, ei saa väita, et muud variandid on mõistlik välistada. Hetkel arendatavad süsteemid võivad tulevikus kujuneda palju kasulikumaks, kui nad seda hetkel on. Bioloogilised meetodid võivad tulevikus oma laiema levikuga muuta ebavajalikuks eraldi puhastusjaamade asutamise. [11]

Biogaasi produtseerimine Eesti tingimustes võib majanduslikult tasuvaks muutuda siis, kui suuremate farmide lähedusse asutatakse biogaasijaam. Antud kliimas tuleb arvestada ka selle tõsiasjaga, et kääritud vajavad soojendamist, et tagada metaani tootvatele bakteritele sobiv temperatuurivahemik 32 kuni 42°C. [11]

KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli koostada ülevaade biogaasi puhastus- ja väärindamismeetodite kohta ja nendest välja selgitada hetkel kõige efektiivsemad ja ökonoomsemad. Samuti oli eesmärgiks anda ülevaade biogaasi tootmisest, alustades toorainest kuni biometaanini valmimiseni enne vastavatesse rakendusalaadesse suunamist.

Bakalaureusetöö on jaotatud kolme põhiossa. Töö esimeses osas tutvustatakse lähemalt biogaasi üldist tootmist ja puhastamise alternatiive. Täpsemalt öeldes tuuakse peatükis välja sobiva lähtematerjali omadused ja nende liigid, kasutatavad reaktorid, üldpõhimõtted, puhastusmeetodid ja ülevaade anaeroobse kääritamise protsessist ning selle mehhanismist.

Teises peatükis kirjeldatakse ja analüüsitakse põhjalikumalt väärindamiseks sobivaid meetodeid. Bakalaureusetöö kolmandas peatükis esitatakse ülevaade biogaasi ja biometaanini tootmisest ja kasutamisest Eestis. Lisaks pakutakse kirjandusallika põhjal välja ka sobivamad puhastusmeetodid Eesti kliimas. Nendeks on füüsikaline absorptsioon, membraanlahutus ja keemiline absorptsioon.

Käesolevas töös toodi välja kõik võimalikud tehnoloogiad, mida hetkel rakendatakse kas tehastes või pilootjaamades. Esile tõstmist väärt meetodid on sellised, mis võimaldavad puhastamist ja väärindamist ühe protsessiga läbi viia ehk nn integreeritud tehnoloogiad. Nendeks on adsorptsioon, krüogeenne separatsioon, biofitrimine, bioloogilised meetodid, membraanlahutus. Leidub palju meetodeid, mis nõuavad rohkem uuringuid (need meetodid, mis on praegu pilootjaamade tasemel) ja seetõttu ei saa väita, et käesoleva aja parimad lahendused tagaksid ka tulevikus suurima metaanini kontsentratsiooni lõppgaasis ja efektiivseima lisandite eemaldamise.

SUMMARY

Biogas Production and Upgrading

The main purpose of the present Bachelor's thesis was to give an overview of different biogas cleaning and upgrading technologies for finding the most effective and economical solutions. In addition, to present the needed aspects for biogas production starting from biomass (and other suitable organic residues) to producing biomethane before directing gas to relevant outputs.

The current thesis is divided into three parts. In the first chapter the main principles of biogas production and cleaning alternatives are introduced. More precisely, there is given information about suitable source material (substrates) and their types, anaerobic reactors in use nowadays, primary aspects for producing biogas, biogas cleaning methods and an overview of the anaerobic digestion process.

In the second part, the operations for biogas upgrading with meticulous characterization are described. The third part of the Bachelor's thesis presents the data about the situation of producing and using biogas and biomethane in Estonia. Moreover, there are proposed the most suitable cleaning operations in Estonian climate, based on literature. These proposed methods are physical absorption, membrane technology and chemical absorption.

In the course of the present research were brought forth all the possible technologies found and used in plants, factories or pilot plants nowadays. The most featured methods can be called integrated operations (cleaning and upgrading of biogas with the same operation). These are absorption, cryogenic separation, biofiltration and other biological methods, membrane technology. In the list of possible cleaning and upgrading methods there are operations that demand more research (especially the ones that work only on pilot plants today). According to that it can not be claimed that the most effective and economic technologies today are the best solutions in the future as well for achieving the highest concentration of methane in the output gas and the most effective in removing additives (CO₂, H₂S etc.).

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

[1] „rohegaas.ee,” [Võrgumaterjal]. Available: <http://rohegaas.ee/mis-on-rohegaas/>. [Kasutatud 04 02 2020].

[2] „linde-gas.ee,” [Võrgumaterjal]. Available: https://www.linde-gas.ee/et/products_ren/biogas/index.html. [Kasutatud 04 02 2020].

[3] „keskkonnatehnika.ee,” [Võrgumaterjal]. Available: https://keskkonnatehnika.ee/biogaas_mootorikutusena-eestis/. [Kasutatud 04 02 2020].

[4] „elering.ee,” [Võrgumaterjal]. Available: <https://elering.ee/gaasituru-kasiraamat/7-biometaan/71-biogaas-ja-biometaan>. [Kasutatud 05 02 2020].

[5] „homebiogas.com,” [Võrgumaterjal]. Available: https://www.homebiogas.com/Blog/142/What_is_Biogas%7Cfq%7C_A_Beginners_Guide. [Kasutatud 23 02 2020].

[6] P. Iovane, M. Migliori, A. Molino, "Biomethane production by biogas with polymeric membrane module," *Membrane Technologies for Biorefining*, Elsevier Ltd., 2016, pp. 465-482.

[7] „eestibiogaas.ee,” [Võrgumaterjal]. Available: <http://eestibiogaas.ee/tootmine-ja-kasutamine/>. [Kasutatud 23 02 2020].

[8] T. Bishop, K.S.M. Rahman, "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives," *Advances in Biofeedstocks and Biofuels*, Scrivener Publishing LLC, 2017, pp. 186-187.

[9] R. Maurya, S.R. Tirkey, S. Rajapitamahuni, A. Ghosh, S. Mishra, "Recent Advances and Future Prospective of Biogas Production," *Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts*, Elsevier Inc, 2019, pp. 165-170.

[10] I. Angelidaki, L. Xie, G. Luo, Y. Zhang, H. Oechsner, A. Lemmer, R. Munoz, P. G. Kougias, "Biogas Upgrading: Current and Emerging Technologies," *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous biofuels*, Elsevier Inc, 2019, pp. 817-838.

- [11] Ü. Kask, S. Soosaar, L. Kask, K. Pachel, "Eesti tingimustesse sobivate biogaasi metaaniks puhastamise tehnoloogiate rakendatavus ning keskkonna ja majanduslikud mõjud," Tallinna Tehnikaülikool, soojustehnika instituut, Tallinn, 2014.
- [12] T. Al Seadi, D. Rutz, H. Prassl, M. Köttner, T. Finsterwalder, S. Volk, R. Janssen, "lemvigbiogas.com," 2008. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.lemvigbiogas.com/BiogasHandbook.pdf>. [Kasutatud 27 03 2020].
- [13] A. Normak, E. Vollmer, K. Orupõld, Ü. Kask, "Käsiraamat. Biogaasi tootmine ja kasutamine," Eesti Põllumeeste Keskliit, Tartu, 2009.
- [14] O. W. Awe, Y. Zhao, A. Nzihou, D. P. Minh, N. Lyczko, "A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies: Review," *Waste and Biomass Valorization*, Dordrecht, Springer, 2017, pp. 267-283.
- [15] A. Anukam, A. Mohamadi, M. Naqvi, K. Granström, "A Review of the Chemistry of Anaerobic Digestion: Methods of Accelerating and Optimizing Process Efficiency," *Processes*, vol. 7, no. 504, pp. 3-6, 2019.
- [16] „riigiteataja.ee,” [Võrgumaterjal]. Available: https://www.riigiteataja.ee/aktilisa/1260/6201/9012/MKM_m41_Lisa.pdf#. [Kasutatud 21 04 2020].
- [17] C. J. Geankoplis, *Transport processes and separation process principles*, Fourth edition, New Jersey: Prentice Hall, 2003.
- [18] „blog.anaerobic-digestion.com,” [Võrgumaterjal]. Available: <https://blog.anaerobic-digestion.com/what-are-biogas-plants/>. [Kasutatud 22 05 2020].
- [19] „envir.ee,” [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.envir.ee/et/EL-eesmargid>. [Kasutatud 25 05 2020].
- [20] „stat.ee,” [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.stat.ee/57168>. [Kasutatud 26 05 2020].
- [21] M. Annus, A. Lokk, K. Tralla, O. Petrova, "taastuenergeetika.ee," 2018. [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.taastuenergeetika.ee/wp->

content/uploads/2019/06/E TEK-Taastuenergia-aastaraamat-2018.pdf. [Kasutatud 25 05 2020].

[22] „intechopen.com,” [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.intechopen.com/books/new-frontiers-on-life-cycle-assessment-theory-and-application/biogas-power-energy-production-from-a-life-cycle-thinking>. [Kasutatud 26 05 2020].

[23] „environmental-expert.com,” [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.environmental-expert.com/products/uasb-intelligent-biogas-production-from-wastewater-295676>. [Kasutatud 26 05 2020].