

**TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL**

**KEEMIASTEHNIKA INSTITUUT**

**KESKKONNAKAITSE JA KEEMIASTEHNOLOGIA ÕPPETOOL**

**HARILIKU PILLIROO (*PHRAGMITES AUSTRALIS*)**

**BIOGAASI TOORAINENA KASUTAMISE**

**VÕIMALUSED**

**Magistritöö**

**Terje Menert**

Juhendaja: Inna Kamenev, keemiatehnika õppetool, dotsent

Kaasjuhendaja: Ülo Kask, soojusenergeetika õppetool, teadur

Konsultant: Anne Menert, Tartu Ülikool, teadur

Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia õppekava KAKM02/09

2015

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

Terje Menert

# Sisukord

TÄHISTE JA LÜHENDITE LOETELU .....	5
EESSÕNA .....	6
SISSEJUHATUS .....	7
1. KIRJANDUSÜLEVAADE .....	9
1.1. Pilliroog ja selle ressursid .....	9
1.1.1. Pilliroo paljunemine ning sellega kaasnevad probleemid .....	9
1.1.2. Pilliroo kasutamise võimalused .....	11
1.1.3. Eesti pilliroo ressursid .....	13
1.2. Biogaasi tootmine .....	14
1.2.1. Anaeroobse kääritamise mehhanism .....	15
1.2.2. Anaeroobse kääritamise tingimused .....	18
1.2.3. Biogaasi tootmistehnoloogia .....	20
1.2.3.1. Biogaasi tootmisprotsessi etappide arv .....	20
1.2.3.2. Protsessi temperatuur .....	21
1.2.3.3. Reaktorite tüübid täitmisviisi järgi .....	21
1.2.3.4. Märg- ja kuivkääritusseadmed .....	22
1.2.4. Biogaasi tootmine Eestis .....	27
1.3. Biometaan ja selle tootmine .....	28
1.3.1. Biometaani tootmine .....	28
1.3.2. Biometaani potentsiaal Eestis .....	34
2. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	35
2.1. Katsetoodika .....	35
2.1.1. Katseseade .....	35
2.1.2. Substraadid .....	36

2.1.3.	Inokulumid .....	37
2.1.4.	Katseplaan .....	38
2.2.	Analüüsimetoodika .....	40
2.2.1.	Kuiv- ja lenduvaine sisalduse määramine .....	40
2.2.2.	Biogaasi koostise määramine gaaskromatograafia.....	42
2.2.3.	Arvutuslikud parameetrid.....	43
2.3.	Tulemused ja arutelu.....	46
2.3.1.	Kasvukoha mõju biometaani saagisele.....	46
2.3.2.	Kasvuaasta mõju biometaani saagisele .....	48
2.3.3.	Pilliroo kuivatamise ja peenestamise mõju biometaani saagisele .....	49
2.3.4.	Inokulumi valiku mõju biometaani saagisele .....	53
2.3.5.	Substraadi ja inokulumi suhte mõju biometaani saagisele .....	56
2.4.	Järeldused.....	60
KOKKUVÕTE .....		62
ABSTRACT .....		64
KASUTATUD KIRJANDUS .....		66
LISAD .....		74

## TÄHISTE JA LÜHENDITE LOETELU

<b>c%</b>	gaasi sisaldus proovis, mahu%
<b><math>\Delta G_0'</math></b>	standardne Gibbsi vabaenergia muut
<b>g</b>	gaasifaas
<b>inok</b>	inokulum
<b>KA</b>	kuivaine ( <i>TS - total solids</i> )
<b>KA%</b>	proovi kuivaine sisaldus, massi%
<b>l</b>	vedelfaas
<b>L</b>	liiter
<b>LA</b>	lenduvaine ( <i>VS - volatile solids</i> ) e orgaaniline aine
<b>LA%</b>	proovi lenduvaine sisaldus, massi%
<b>MM</b>	märgmass ( <i>wwt – wet weight</i> )
<b>n<sub>biogaas</sub></b>	kumulatiivne biogaasi kogus, mmol
<b>n<sub>subs</sub></b>	ainult substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biogaasi kogus, mmol
<b>n<sub>subs/LA</sub></b>	substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biogaasi kogus lenduvaine massi kohta, mmol/g LA
<b>n<sub>CH<sub>4,t</sub></sub></b>	kumulatiivne biometaani kogus, mmol
<b>n<sub>CH<sub>4,subs</sub></sub></b>	ainult substraadi lagunemisel eraldunud biometaani kogus, mmol
<b>n<sub>CH<sub>4,subs/LA</sub></sub></b>	substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaani kogus lenduvaine massi kohta, mmol/g LA
<b>pH</b>	vesinikioonide kontsentratsiooni mõõt
<b>P<sub>sum,t</sub></b>	kumulatiivne rõhk reaktoris, hPa
<b>R</b>	universaalne gaasikonstant, cm <sup>3</sup> kPa K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
<b>S/I</b>	substraadi ja inokulumi suhe ( <i>substrate (COD)/ inoculum (VS) ratio</i> )
<b>T</b>	temperatuur, K
<b>TV</b>	AS Tallinna Vesi
<b>V<sub>CH<sub>4,LA</sub></sub></b>	substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaani kogus lenduvaine kohta, m <sup>3</sup> /t LA
<b>V<sub>CH<sub>4,MM</sub></sub></b>	substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaani kogus märgmassi massi kohta, m <sup>3</sup> /t MM
<b>WWTP</b>	reoveepuhasti ( <i>wastewater treatment plant</i> )
<b>x<sub>CH<sub>4</sub></sub></b>	metaani moolosa biogaasis

## EESSÕNA

Magistritöö katseline osa teostati Tallinna Tehnikaülikooli Keemiainstituudi Biotehnoloogia õppetoolis koostöös Tallinna Tehnikaülikooli Soojustehnika Instituudiga Euroopa Liidu programmi INTERREG IVA projekti COFREEN (2010 – 2013) „Pilliroo kui kohaliku ehitusmaterjali ja bioenergia allika kasutamise kontseptsioon” raames, mida rahastasid nii Euroopa Liidu INTERREG IVA programm kui ka Eesti Vabariigi Siseministerium ning mitmed Eesti omavalitsused.

Soovin tänada laborikaaslast, eriti Tuuli Parv'e (Kaljumets'a), kes oli abiks katsete läbiviimisel ja kõiki kursusekaaslast, eriti Jaanika Soon't (Paju), Eneliis Kattel'it ja Piret Mäestu't, kes muutsid õpinguaastad meeldejäävaks kogemuseks.

Eriti tänan oma juhendajaid – dotsent Inna Kamenev'i suurepärase juhendamise, motiveerimise ja kannatlikkuse eest, kaasjuhendajat Ülo Kask'e, kes kaasas mind projekti COFREEN ja andis idee käesoleva töö teostamiseks ning konsultant Anne Menert'it, kes valgustas mind bakterite hingeelu teemadel.

Lõpuks tahan tänada oma vanemaid, perekonda ja sõpru mõistmise, kannatlikkuse ja toetuse eest kogu õpinguperioodi jooksul.

Tallinn, juuni 2015

Terje Menert

## SISSEJUHATUS

Harilik pilliroog (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. Ex. Steudel) on mitmeaastane rohhtaim, mille võsud võivad olla kuni nelja meetri (soodsates tingimustes isegi kuni seitsme meetri) kõrgused. Eestis on roostike kogupindala erinevatel andmetel 7912 hektarit (Riikliku keskkonnaseire..., 2015) kuni 27 746 hektarit (Ü. Kask ja L. Kask, 2013b) ning aastane juurdekasv on keskmiselt 109 hektarit (Eesti riikliku..., 2009; Riikliku keskkonnaseire..., 2015).

Tulenevalt pilliroo kõrgeast kasvust ja suurest aastasest juurdekasvust on kadunud mitmed harjumuspärased merevaated ning väärtuslikes kasvukohtades on ta välja tõrjunud enamiku teisi taimeliike. Lisaks tekib pilliroo lagunemisel eutrofeerunud vees must põhjasete, mis eraldab õhku metaani ja divesiniksulfiidi ning vette lahustunud fosforiühendeid. Roostike liigne laienemine on toimunud just viimasel ajal, kuna maakasutus (eriti karjakasvatus ja niitmine) on vähenenud ning viimaste aastakümnete võrdlemisi pehmed talved ilma püsiva merejääta pole roostikke kahjustanud. Jää liikumine hävitab pilliroo risoome, keskmise õhutemperatuuri tõus soodustab pilliroo kasvu. Seetõttu pööratakse üha rohkem tähelepanu roostike hooldamise temale.

Pilliroogu saab kasutada nii ehitusmaterjalina, küttematerjalina kui ka loomakasvatuses sööda ja allapanuna. Pilliroost saab teha ka roopille, iluasju, kirjutussulgi ning õisikutega täita patju ja madratseid. Vähem on aga uuritud pilliroo biogaasistamise võimalusi. Et Eestil on kohustus 2020. aastaks suurendada biokütuste osakaalu transpordikütustes 0,2%-lt kuni 10%-ni (Energiamajanduse riiklik arengukava aastani 2020), siis on sellele eesmärgile lähemale jõudmiseks hea võimalus kasutada pilliroost toodetud biometaani, st puhastatud biogaasi metaanisaldusega 96–99%.

Antud töö üheks eesmärgiks oli koostada kirjandusülevaade pilliroo kasutamisest bioenergeetilise toorainena ning anaeroobse kääritamise põhimõtete ja rakendamise kohta biogaasi tootmisel Eestis. Töö teine eesmärk oli uurida eksperimentaalselt pilliroo kasutamist biogaasi tootmise toorainena, st teha kindlaks erinevate faktorite (pilliroo kasvukoht, -aasta, inokulum, pilliroo ja inokulumi lenduvainete sisalduste suhe, pilliroo peenestusaste, pilliroo niiskus) mõju biogaasi saagisele.

Käesolev töö teostati projekti „Pilliroo kui kohaliku ehitusmaterjali ja bioenergia allika kasutamise kontseptsioon” raames. Selle projekti eesmärk oli koostada praktilised juhised pilliroo kasutamiseks ehituses ning energia (pelletid, brikett, bioetanool, biogaas) tootmisel, et leida rakendus üha laienevatele rooväljadele, mida loodusliku mitmekesisuse huvides tuleks nahunii regulaarselt niita (INTERREG IVA projekt COFREEN, <http://www.roostik.ee/>).



# 1. KIRJANDUSÜLEVAADE

Käesolevas peatükis tutvustatakse pilliroogu, selle liigse levikuga seotud probleeme ja kasutamise võimalusi ning ressursse Eestis. Lisaks antakse ülevaade biogaasi tootmise protsessist ja seadmetest ning tootmisest Eestis. Peatüki lõpus tutvustatakse biogaasist metaani saamise tehnoloogilisi meetodeid.

## 1.1. Pilliroog ja selle ressursid

Harilik pilliroog (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. Ex. Steudel) on mitmeaastane rohhtaim, mille võsud võivad olla kuni nelja meetri (soodsates tingimustes isegi kuni seitsme meetri) kõrgused (Roosaluste, 2007), seega on ta Eesti pikim kõrreline. Pilliroo kõrgus oleneb õhu- ja veetemperatuurist, pinnase niiskusest ja toitainerohkusest ning kasvualade majandamisest. (Kask, Ü. ja Kask, L., 2013b) Pilliroog on tolerantne soolsuse suhtes vahemikus 0-15 psü (praktilise soolsuse ühikut) (Huhta, 2007). Seega ei ole pilliroog tüüpiline mererannataim. Läänemere rannikul kasvab ta jõudsalt vaid seetõttu, et jõesuudmetes ja mõnedes madalates lahesoppides on vesi suhteliselt mage. (Ü. Kask ja L. Kask, 2013b) Lausroostik kasvab vees, mille maksimaalne sügavus on 0,3 m, hõredam roostik on kuni 1 m sügavuses vees (Roostike..., 2008).

Käesoleva alapeatüki eesmärgiks on anda ülevaade pilliroo iseärasustest, levimisest ja liigse levimisega kaasnevatest probleemidest, aga ka roostike kasulikkusest, Eesti pilliroo ressurssidest ning roo kasutamise võimalustest.

### 1.1.1. Pilliroo paljunemine ning sellega kaasnevad probleemid

Pilliroog on tuultolmleja. Ta õitseb hilissuvel, seemned küpsevad kesktalvel ja levivad looduses hilistalvel või varakevadel tuule, inimeste või loomade abiga piki jää- või lumepinda. Pilliroog hakkab idanema aprillis. Juunis on kasv kõige kiirem, kuni 10 cm päevas. Juulis kasvamine lõpeb ning pilliroog hakkab õitsema. Seemnetel põhinevat paljunemist esineb siiski suhteliselt harva, peamiselt laieneb roostik maa-aluste risoomide abil. Risoomi juured on pikad ja 1-3 cm paksused ning asuvad 5-35 cm sügavusel maa all. Pillirool on ka peenemad, enam kui poole meetri pikkused horisontaal- ja vertikaaljuured. Lisaks paljunemisele on risoomid olulised toitainete salvestamiseks, et kevadel kasvamist alustada. Ületalve elab pilliroog roheliste uinuvate pungadena, mis paiknevad maa-aluses säilituskoos. (Myllyniemi ja Virtanen, 2013) Heades

tingimustes levivad pilliroo risoomid kuni 5 m aastas (Ü. Kask ja L. Kask, 2013). Pilliroog on suurima geograafilise levikuga risoomne õistaim maailmas (Rudrappa jt, 2009).

Roostikud on hakanud viimastel aastakümnetel varasemast rohkem laienema mitmetel põhjustel. Vähenenud on karjakasvatamine rannikualadel, mis risoomide kahjustamisest tulenevalt aitab roostike vohamist pidurdada (Myllyniemi ja Virtanen, 2013). Roostike laienemist soodustavad vee eutrofeerumine (Myllyniemi ja Virtanen, 2013) ja ka pehmed, ilma püsiva merejääta talved. Jää liikumine hävitab pilliroo risoome, keskmise õhutemperatuuri tõus soodustab pilliroo kasvu. (Ü. Kask ja L. Kask, 2013 b)

Roostike laienemisega kaasnevad aga probleemid nii looduse kui ka vaba aja veetmise vaatenurgast. Pilliroog on muutunud tõsiseks probleemiks kaitsealadel, tõrjudes välja väärtuslikes kasvukohtades enamiku teisi taimeliike (Ü. Kask ja L. Kask, 2013b), vähendades nii looduse bioloogilist mitmekesisust (Myllyniemi ja Virtanen, 2013). Euroopa hariliku pilliroo liikide kasvuala on laienenud ka Põhja-Ameerikasse, kus ta on välja tõrjunud algsed kohalikud pilliroo liigid. Üheks põhjuseks on Euroopa hariliku pilliroo võime risoomi abil eritada rohkem fütotoksiin gallushapet (3,4,5-trihüdrosübensoehapet), võrreldes Põhja-Ameerika kohalike liikidega, pärssides sellega naabruses olevate taimede kasvu. Teiseks põhjuseks on ultraviolettkiirgusest tingitud gallushappe fotolagunemine, mis põhjustab kohaliku pilliroo taimede kõrgemat suremust. (Rudrappa jt, 2009) Pilliroo lagunemine eutrofeerunud vees võib tekitada musta põhjasetet, mis eraldab õhku metaani ja divesiniksulfiidi ning vette lahustunud fosforiühendeid. Vaba aja veetmise seisukohalt varjavad roostikud maastikuvaateid, tekitavad veekogu kallastel ebameeldivat haisu ja takistavad ujumist ning paadiga sõitmist. (Myllyniemi ja Virtanen, 2013)

Pillirooga ei kaasne siiski ainult probleemid. Roostik toimib maapinnalt uhtunud toitainete filtrina ja kogujana, mille tulemusena vees toitainete kontsentratsioon on madalam. Teisalt takistab roostik ummiklainetusega kaasnevat erosiooni, mistõttu jääb toitaineid sisaldav põhjasete paigale ja seda ei uhuta vabasse vette, mis suurendaks seal hapnikku tarbiva orgaanilise massi koormust. (Myllyniemi ja Virtanen, 2013) Lisaks saab pilliroogu kasutada mitmel otstarbel, millest antakse ülevaade järgmises alapeatükis.

### 1.1.2. Pilliroo kasutamise võimalused

Läbi aegade on pilliroogu kasutatud ehitusmaterjalina: katusekatteks, soojustuseks, tuuletõkkeks, krohvimattidena (joonis 1), täiteainena (siduva kiu ja soojustusena) savitellistes jms. Pilliroogu saab kasutada ka taimelavade katteks, loomasööda ja allapanuna, iluasjade ja kirjutussulgede valmistamiseks, roopilli tegemiseks ning õisikutega saab täita patju ja madratseid. (Ü. Kask ja L. Kask, 2013b)

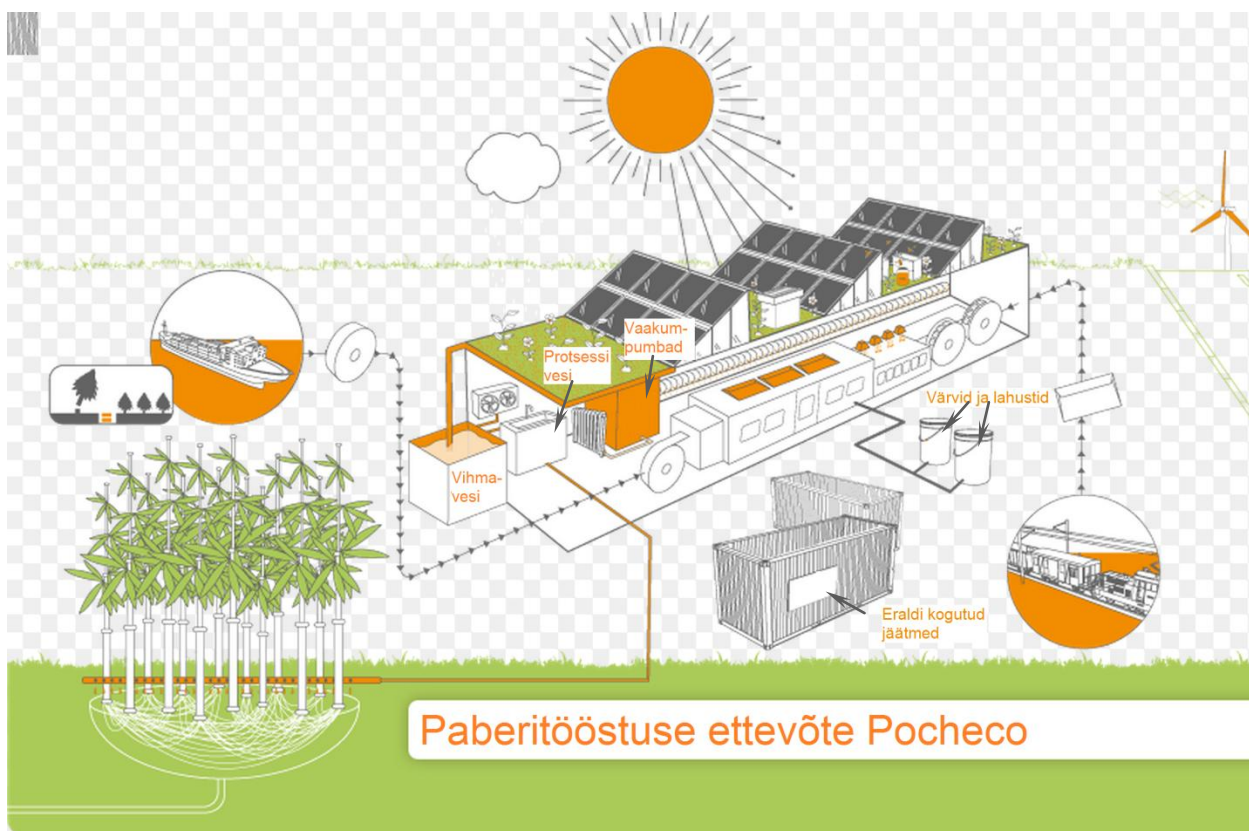


*Joonis 1. Pilliroo kasutamine. Vasakul – pilliroost toodetud roomatid ja -plaadid (Klautek OÜ, Saaremaa), paremal – krohvi alt paljastunud roomatid Läänemaal, Karuse kirikus (13. saj).*

Pilliroogu kui globaalse levikuga makrofüüti ja püsikut on võimalik kasutada õhusaaste bioindikaatorina, et määrata näiteks pallaadiumirühma elementide esinemist õhus (Bonnano ja Pavone, 2015). Pallaadiumirühma elemente (Pt, Pd, Rh ja Ru) kasutatakse katalüsaatorina sisepõlemismootorites, et vähendada põlemisel tekkivate kahjulike ühendite (süsivesinikud, CO, NO<sub>x</sub>) emissioone (Palacios jt, 2000). Katalüsaatorina kasutatavad elemendid võivad mootorist väljuda koos ohutumate ühenditega (CO<sub>2</sub> ja N<sub>2</sub>), millega kaasneb nende sisalduse suurenemine keskkonnas ning oht inimeste tervisele (Bonnano ja Pavone, 2015).

Meditšiinis ja veterinaarias laialdaselt kasutatavaid ravimeid klassifitseeritakse kui uusi mikrosaasteaineid, sest nad lahustuvad vees hästi ja on raskesti biolagundatavad. Üheks saasteainete lagundamise mooduseks on tehismärgalade kasutamine. Niisuguseks otstarbeks sobivad taimed, mis taluvad kõrget saasteainete kontsentratsiooni ja suurt reovee vooluhulka, on kiire kasvuga, moodustavad palju biomassi ning on hästi arenenud juuresüsteemiga (Joonis 2). Seega on just pilliroog üks reovee järelpuhastusel ja tehismärgalades enimkasutatavaid taimi. (Fernandes jt, 2015) Ameerika Ühendriikides on invasiivsete makrofüütide, sh Euroopa hariliku pilliroo kasvav levikuoht tehismärgaladele sundinud otsima kohalikke asendusliike. Vastupidiselt

ootustele osutus kohaliku pilliroo saasteainete, eriti fosfori ärastusefektiivsus võrreldavaks või isegi suuremaks kui Euroopa harilikul pillirool. (Rodríguez ja Brisson, 2014)



**Joonis 2. Makrofüütide (bambus, *Phyllostachys viridiglaucescens*) kasutamine trükivärvi sisaldava reovee puhastamiseks paberitööstuse ettevõttes Pocheco (Forest sur Marque, Prantsusmaa)**

<http://www.reconomy.org/why-does-a-french-envelope-manufacturer-have-12-beehives-on-its-roof/>

Mahepõllundusega kaasneb toitainete sisalduse vähenemine pinnases, mis vähendab taimede kasvu. Samal ajal toob toitainete sisalduse kasv veekogudes (nt järvedes) kaasa taimestiku vohamise ja vee eutrofeerumise. Mõlemale probleemile annab lahenduse võimalus kasutada pilliroogu orgaanilise väetisena – värskelt koristatud pilliroo võib tükeldada ja laotada põllumaale. Teine variant on pilliroog kompostida ning seejärel kasutada väetisena. Kolmas

võimalus on kasutada pilliroogu biogaasi tootmise toorainena ning väetisena kasutada kääritusjääki. Arvutuslikud energiabilansid kolme erineva võimaluse puhul on vastavalt  $-0,35$ ,  $-0,43$  ja  $+4,05$  MJ/kg pilliroo kuivaine kohta. Toitainete sisaldus pilliroos on kõige suurem juulis ja augustis, seega sellel perioodil roogu niites saab toitainete sisaldust veekogus vähendada. (Hansson ja Fredriksson, 2004)

Pilliroogu on võimalik kasutada ka biogaasi tootmiseks koos teiste sisenditega. Väga häid tulemusi ( $200 \text{ L/kg}_{\text{GLA}}$ ) saadi pilliroo kooskääritamisel tualeti- ja toidujäätmetega, millele oli lisatud 10% klinoptiloliiti (looduslik tseoliit). Viimase lisamise tulemusel saadi 20% rohkem biogaasi ja ka metaani kontsentratsioon selles oli kõrgem. Lisaks aitab klinoptiloliit pärssida hapestumist kääritamisel, võib soodustada orgaaniliste hapete lagundamist, vähendab  $\text{NH}_3\text{-N/NO}_3\text{-N}$  ja reguleerib C/N suhet anaeroobsel kooskääritamisel. (Wang jt, 2015)

Pilliroo kasutamise võimalusi uuriti ka projekti „Pilliroo kui kohaliku ehitusmaterjali ja bioenergia allika kasutamise kontseptsioon” raames. Projekti eesmärk oli koostada praktilised juhised pilliroo kasutamiseks ehituses ning energia (pelletid, brikett, bioetanool, biogaas) tootmisel, et leida rakendus üha laienevatele rooväljadele, mida loodusliku mitmekesisuse huvides tuleks nagunii regulaarselt niita (Projekt COFREEN, <http://www.roostik.ee/>).

### **1.1.3. Eesti pilliroo ressursid**

Rooväljade pindala võib aastate lõikes erineda, sõltudes nende majandamisest ja ilmastikuoludest. Eestis on roostike pindala viimaste aastakümnete jooksul siiski kiiresti laienenud. (Ü. Kask ja L. Kask, 2013b) Eesti maastike kaugseire põhjal ilmneb, et ajavahemikul 1985–2014 on Eesti rannikualadel pilliroo kasvualad laienenud umbes 1,6 korda, mis tähendab keskmiselt 109 hektarit juurdekasvu aastas. Eesti roostike kogupindala on 2014. aasta andmetel 7912 hektarit. (Eesti riikliku..., 2009; Riikliku keskkonnaseire..., 2015) Hinnangute arvutused on esitatud lisas 1. Et aga pillirooväljade pindala hindamine sõltub määramismetoodikast, on hinnatud Eesti roostike kogupindalaks ka 27 746 hektarit (Ü. Kask ja L. Kask, 2013b).

Mitmete asjaolude tõttu ei saa siiski kogu sellelt maa-alalt igal aastal roogu lõigata. Paljud Eesti roostikud asuvad looduskaitsealadel, kus prioriteediks on liikide kaitse ning talvine pilliroo kogumine on rangelt reguleeritud (Roostike..., 2008). Piiranguvööndis ei ole enamasti lubatud roogu varuda külmumata pinnaselt ja sihtkaitsevööndis on roo varumine lubatud vaid kaitse-

eeskirja alusel (K. Lotman ja A. Lotman, 2013). Iga-aastaselt niidetavate alade suurus väheneb ka seetõttu, et roostikualasid tuleks niita mosaiikselts, nii et niitealad saaksid mõne aasta taastuda. See on oluline nii loodusliku mitmekesisuse kui ka roostike jätkusuutlikkuse huvides. Kui roostik saab mõne aasta puhata, on niitmisel saagikus suurem (Roostike..., 2008), kui veesilmad vahelduvad vaba veega on erinevate linnuliikide vajadused paremini rahuldatud (J. Myllyniemi ja M. Virtanen, 2013). Lisaks piiravad roo varumist ka ebasoodsad keskkonnatingimused ja omandisuhted (Kask jt, 2007). 2007. aasta andmete põhjal oli Eesti roostike kogupindala 27 746 hektarit ja hinnanguliselt oli pilliroogu võimalik lõigata ~13 000 hektarilt aastas (Ü. Kask ja L. Kask, 2013b). Arvestades eeltoodut ja seda, et 2014. aastal oli Eesti roostike kogupindala 7912 hektarit (Eesti riikliku..., 2009; Riikliku keskkonnaseire..., 2015), oleks võimalik pilliroogu lõigata ~3700 hektarilt aastas.

Rootsis, Kalmaris tehtud uuringute tulemusel leiti, et ühelt hektarilt niidetud pillirooga (anaeroobse kääritamise digestaadina) saab iga-aastaselt väetada umbes 0,7 ha põllumaad lämmastikuga ja umbes 0,5 ha fosforiga (Risén jt, 2013). Seda arvestades oleks Eestis teoreetiliselt niidetava pillirooga võimalik iga-aastaselt väetada ~2590 hektarit põllumaad lämmastikuga ja ~1850 hektarit fosforiga.

## 1.2. Biogaasi tootmine

Biogaas on anaeroobse kääritamise teel saadud gaasiline kütus. Tabelis 1 on välja toodud biogaasi keskmine koostis. Energeetiliselt on antud gaasidest kõige olulisem metaan – mida suurem on selle sisaldus, seda suurem kütteväärtus on gaasil.

*Tabel 1. Biogaasi keskmine koostis (Normak jt, 2009)*

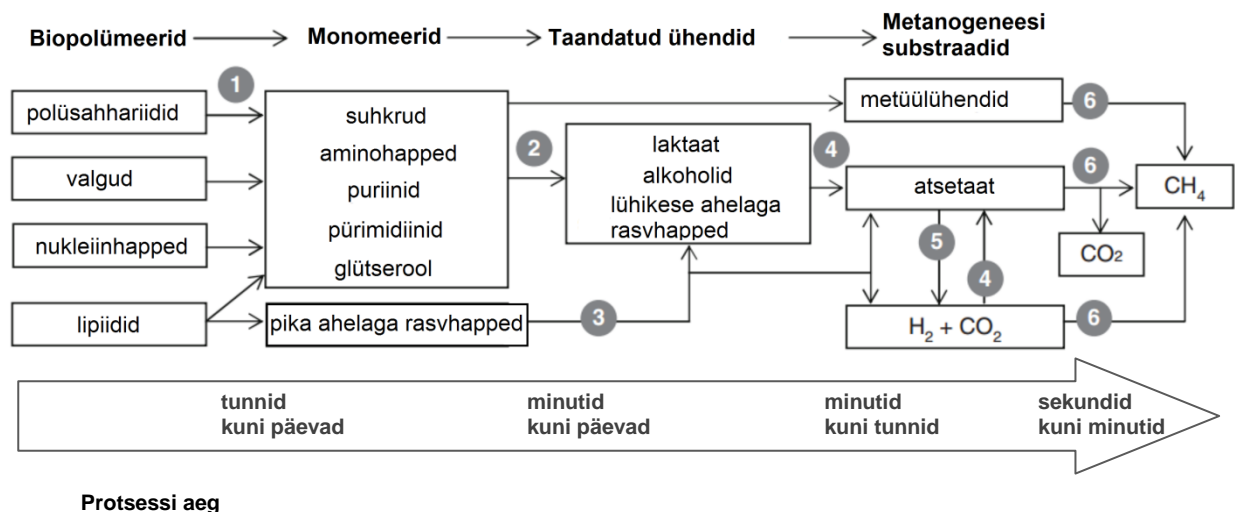
Koostisosa	Kontsentratsioon
Metaan (CH <sub>4</sub> )	50 – 75 mahu%
Süsinikdioksiid (CO <sub>2</sub> )	25 – 45 mahu%
Divesiniksulfiid (H <sub>2</sub> S)	20 – 20 000 ppm
Vesi (H <sub>2</sub> O)	2 – 7 mahu% (20-40°C)
Hapnik (O <sub>2</sub> )	<2 mahu%
Lämmastik (N <sub>2</sub> )	<2 mahu%
Vesinik (H <sub>2</sub> )	<1 mahu%

Looduslike protsesside tulemusena tekib biogaas soodes, rabades ja prügilates. Spetsiaalseid tööstuslikke käärteid kasutades on võimalik toota biogaasi ka sõnnikust, reoveest, rohtsest biomassist ja teistest biolagunevatest jäätmetest. Saadud biogaasi kütteväärtus jääb üldiselt vahemikku 5-7 kWh/m<sup>3</sup>, sõltudes metaani sisaldusest biogaasis. (Eesti Biogaasi Assotsiatsioon, <http://www.eestibiogaas.ee/>) Arvutustes võetakse biogaasi kütteväärtuseks üldjuhul 6 kWh/Nm<sup>3</sup> ehk ka 22 MJ/Nm<sup>3</sup> (Kask, 2014).

Järgnevalt kirjeldatakse biogaasi tekkemehhanismi ja seadmeid biogaasi tootmiseks ning antakse ülevaade Eestis töötavatest biogaasijaamadest ja -seadmetest.

### 1.2.1. Anaeroobse kääritamise mehhanism

Anaeroobne lagunemine on hapnikuvabas keskkonnas kulgev mitmeastmeline protsess, mille käigus orgaaniline aine muundatakse mikroorganismide poolt biogaasiks. (Angelidaki jt, 2011) Lagunemisprotsessi etapid (joonis 3) on selgesti eristatavad ja rangelt üksteisele järgnevad: hüdroolüüs, fermentatsioon, atsetogenees ja metanogenees.



**Joonis 3. Orgaanilise aine anaeroobse lagundamise tähtsamad etapid anorgaaniliste elektronaktseptorite (v.a H<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub>) puudumisel: (1) depolümeeriseerumine ja hüdroolüüs, (2) fermentatsioon, (3) β-oksüdatsioon, (4) atsetogenees, (5) atsetaadi oksüdatsioon, (6) metanogenees. (Insam jt, 2010, Lv, jt 2010)**

**Hüdroolüüs** toimub keeruliste orgaaniliste polümeersete ühendite lagundamine lahustuvateks monomeerideks. Süsivesikud, valgud ja rasvhapped lagundatakse vastavalt monosahhariidideks, aminohapeteks ja pikaahelalisteks rasvhapeteks. Võrrandist 1.1 on näha, kuidas orgaanilised jäätmed lagundatakse lihtsamaks suhkruks, glükoosiks (Merlin Christy jt, 2014). Hüdroolüüsi

vahendavad mikroorganismide (fibrolüütilised seened ja bakterid) poolt toodetud rakuvälised ensüümid. (Insam jt, 2010, Angelidaki jt, 2011)



Hüdrolüüsi kiirus oleneb osakese suurusest, pH-st, ensüümide produktsioonist ning nende difusioonist ja adsorptsioonist hüdrolüüsitava materjali osakeste pinnale (Zieminski jt, 2012). Et depolümeriseerumine ja hüdrolüüs on sageli anaeroobse protsessi kiirust limiteeriv etapp, siis metanogeneesi soodustamiseks suurendatakse rakuväliste ensüümide tootlikkust ja aktiivsust või lisatakse eraldi eelhüdrolüüsi etapp (Insam jt, 2010).

**Fermentatsioonil** (atsidogeneesil) lagundavad atsidogeensed mikroorganismid hüdrolüüsil tekkinud produktid lenduvateks orgaanilisteks hapeteks (äädikhappeks, propioonhappeks, võihappeks), süsihappegaasiks ja vesinikuks, vähesel määral tekib ka alkohole ja piimhapet (Souto jt, 2010, Merlin Christy jt, 2014):

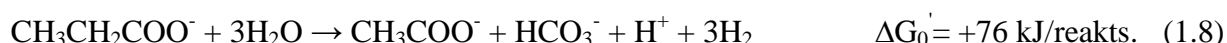
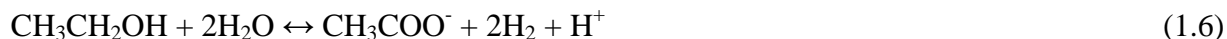
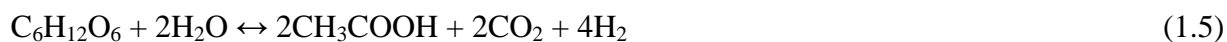


Põhilisi atsidogeneesi produkte, atsetaati,  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2$ , saavad metanogeenid substraadi ja energiaallikana kohe kasutada; ülejäänud atsidogeneesi produktide roll on väiksem.  $\text{H}_2$  kontsentratsiooni suurenemise tulemusena akumulatsioonid bakterid laktaati, etanooli, propionaati, butüraati ja kõrgemaid lenduvaid rasvhappeid, mida metanogeenid otse kasutada ei saa ja mida kasutatakse alles järgnevas atsetogeneesi faasis. Atsidogeneesi faasis tekivad ka  $\text{NH}_3$  ja  $\text{H}_2\text{S}$ . (Shah jt 2014)

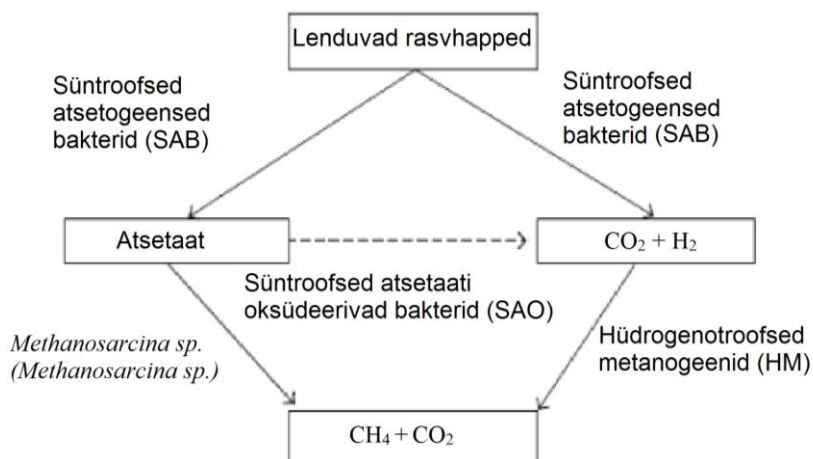
**Atsetogeneesil** toimub atsetaadi (äädikhappe) süntees nii orgaanilistest hapetest kui ka süsihappegaasi taandamise kaudu. Protsessi läbiviivad atsetogeenid on ranged anaeroobid, kes konkureerivad metanogeenidega substraadis leiduva  $\text{CO}_2$ , vesiniku, metanaadi ja metanooli pärast. (Angelidaki jt, 2011, Shah jt, 2014) Atsetogeensed bakterid muundavad happefaasi produktid (nii lenduvad rasvhapped kui alkoholid) atsetaadiks ja vesinikuks, mida saavad kasutada metanogeenid. Elektronaktseptorina võidakse kasutada ka sulfaate. Happefaasi produkte



pole atsetogeenid ise võimelised otse metaaniks ja CO<sub>2</sub>-ks muutma (võrrandid 1.5.-1.9). (Angelidaki jt, 2011, Merlin Christy jt, 2014) Vastavad reaktsioonivõrrandid on järgmised:



CO<sub>2</sub> kasutavad elektronaktseptorina kahte liiki rangelt anaeroobsed prokariöödid – atsetogeenid (võrrand 1.10) ja metanogeenid (võrrand 1.12), mistõttu vaheprodukt H<sub>2</sub> kontsentratsioon on anaeroobse kääritamise jaoks kriitilise tähtsusega (Angelidaki jt, 2011). H<sub>2</sub> tekib kõigis atsetogeneesi reaktsioonides, kuid standardtingimustel inhibeerib H<sub>2</sub> olemasolu eriti β-oksüdatsioonil tekkinud atsetaadi, propionaadi ja butüraadi konversiooni metanogeneesi substraatideks (joonis 4, võrrandid 1.7-1.9). Reaktsioon toimub vaid siis, kui H<sub>2</sub> osarõhk on piisavalt madal, et konversioon oleks termodünaamiliselt võimalik. H<sub>2</sub> osarõhku alandavad H<sub>2</sub> tarbivad mikroorganismid, nt metanogeenid. (Madigan jt, 2010) Atsetogeneesi produkt H<sub>2</sub> on atsetogeensetele bakteritele toksiline. Seepärast ei saa atsetogeensed bakterid kasvada puhaskultuuris vaid ainult koos H<sub>2</sub> tarbivate mikroorganismidega, näiteks metanogeenidega (joonis 4).



**Joonis 4. Atsetogeenide ja metanogeenide süntroofia anaeroobses reaktoris. SAB – põhiliselt Clostridium sp, HM – põhiliselt Methanobacteriales ja Methanomicrobiales (Shah jt, 2014).**

Atsetogeensete bakterite ja metanogeensete arhede vahel esineb süntroofia – kahe erineva metabolismiga mikroobide sümbioos, mis võimaldab erinevaid substraate lagundada. (Plugge jt, 2010, Ziemiński jt, 2012)

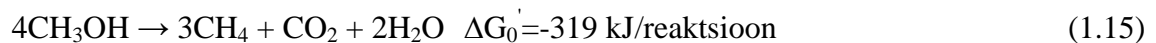
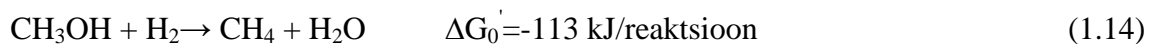
**Metanogeneesi** viivad läbi metanogeensed arhed, kes muundavad atsetaadi, vesiniku, süsihappegaasi, metanaadi ja teised ühesüsinikulised ühendid metaaniks, mis läheb gaasifaasi (Souto jt 2010; Madigan jt, 2010, Angelidaki jt, 2011, Merlin Christy jt, 2014). Anaeroobses keskkonnas toodetakse metaani peamiselt kolme rada pidi:

- atsetoklastiline metanogenees, kus atsetaat lõhustatakse metaaniks ja süsihappegaasiks  

$$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \quad \Delta G_0' = -31 \text{ kJ/reaktsioon} \quad (\text{Angelidaki jt, 2011}) \quad (1.11)$$
- hüdrogenotroofne metanogenees, kus süsihappegaas taandatakse metaaniks  

$$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \quad \Delta G_0' = -136 \text{ kJ/reaktsioon} \quad (\text{Angelidaki jt, 2011}) \quad (1.12)$$

$$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \quad \Delta G_0' = -131 \text{ kJ/reaktsioon} \quad (\text{Madigan jt, 2010}) \quad (1.13)$$
- metülotroofne metanogenees, kus metüleeritud C<sub>1</sub> ühendid (metanool, metüülamiin, jne) muudetakse metaaniks (Madigan jt, 2010)



Hoolimata asjaolust, et vaid vähesed organismid – metanogeensed atsetotroofsed arhed on võimelised tootma metaani atsetaadist, tekib sellest 70% metaani kogutoodangust maailmas ning vaid 30% metaanist tekib vesinikust ja süsihappegaasist või metanaadist. (Angelidaki et al., 2011, Ziemiński jt, 2012)

### 1.2.2. Anaeroobse kääritamise tingimused

Anaeroobne kääritamine toimub tavaliselt mesofiilses **temperatuuripiirkonnas**, so vahemikus 35-40°C (Menert jt, 2005, Braun jt, 2010, Zhang jt, 2014), sest selles vahemikus on suhteliselt kõrge gaasi teke ja protsessi stabiilsus kergesti tagatavad (Normak jt, 2009). Võimalik on ka termofiilne kääritamine, mis toimub temperatuurivahemikus 55-65°C (Menert jt, 2005, Braun jt, 2010, Li jt, 2011). Selle protsessi käigus tekib rohkem biogaasi (Normak jt, 2009), protsess on mesofiilsest tunduvalt kiirem ning hävitab enamiku haigustekitajaid, kuid nõuab suuremat energiahulka (Menert jt, 2005) ning on oluliselt tundlikum ebaregulaarse „toitmise“, uue substraadi lisamise ja substraadi muutuste suhtes (Normak jt, 2009). Et anaeroobse kääritamise

mikroorganismid ei tooda oma elutegevuse käigus piisavalt soojust, siis tuleb nii mesofiilset kui ka termofiilset protsessi läbi viia isoleeritud mahutis, mida soojendatakse (Normak jt, 2009).

Protsessi erinevaid etappe läbiviivatel mikroorganismidel on optimaalseks toimimiseks vajalik keskkonna erinev **pH** väärtus (Zhang jt, 2014). Hüdroolüüsil ja atsidogeneesis osalevatele mikroorganismidele on parim pH vahemik 4,5-6,3. See võib olla ka veidi kõrgem, kuid sellisel juhul langeb nende protsesside aktiivsus. Äädikhapet ja metaani tootvad mikroorganismid vajavad aga oma elutegevuseks pH vahemikku 6,8-7,5. Seega, kui kääritusprotsess toimub ühes reaktoris, siis peaks seal pH antud vahemikku jääma. (Normak jt, 2009)

Stabiilseks protsessi toimimiseks on oluline süsiniku (C) ja lämmastiku (N) vahekord algmaterjalis (Zhang jt, 2014, Wang jt, 2015). Kui see on liiga kõrge (palju C, vähe N), siis olemasolevat süsinikku ei suudeta täielikult vabastada ning metaani tekib algmaterjali potentsiaalst vähem. Kui see on liiga madal, tekib ammoniaak (NH<sub>3</sub>), mis juba väikese kontsentratsiooni korral inhibeerib mikroorganismide kasvu ja võib viia ka nende populatsiooni täieliku hävimiseni. Anaeroobse kääritamise protsessi normaalseks toimimiseks peab **C/N suhe** olema vahemikus 10-30. (Normak jt, 2009, Li jt, 2011)

Anaeroobsel kääritamisel kasutatav **inokulum** – mikroorganismide kooslus määrab orgaanilise aine lagundamise ja biogaasi tootmise viisi ning mõjutab ka toodetava biogaasi kogust. Kuigi erinevatest allikatest pärit inokulume kasutatakse tavaliselt ühesugustes protsessitingimustes (mesofiilne temperatuur, neutraalne pH), võivad inokulumide mikroobikooslused rakuväliste ensüümide profiililt, liikide koosseisult, biofilmi moodustumise võimelt, toitainete vajaduselt ja füsioloogilistelt omadustelt tugevasti erineda. Mikrobioloogiline aktiivsus ja inokulumi keemiline koostis mõjutavad eriti biogaasi tootmist lignotselluloosest biomassist (Shah jt, 2014).

Anaeroobse kääritamise käivitamiseks lisatakse substraadile teatud osa inokulumi, et tagada protsessi jaoks vajalike mikroorganismide olemasolu. Substraadi ja inokulumi suhe s.o **S/I suhe** näitab substraadi lenduvaine kogust (bioloogiliselt laguneva orgaanilise aine osa), mis on lisatud inokulumi lenduvaine (biogaasi tootvate mikroorganismide) kogusele. (Nielsen jt, 2012, Shah jt, 2014) See suhe on oluline, kui opereeritakse tööstuslike perioodiliste seadmetega või määratakse substraadi biokeemilist metaanipotentsiaali (*biochemical methane potential*, BMP). Peenestatud

põhu kääritamisel on täheldatud, et metaani saagis on madalam, kui S/I suhe on suurem kui 4 (Liu jt, 2009).

### **1.2.3. Biogaasi tootmistehnoloogia**

Biogaasijaama kõige olulisem osa on kääriti. Selles soojendatakse ja segatakse tooret, mille tulemusena orgaaniline aine anaeroobselt laguneb. Biogaasi tootmiseks sobivad põllumaal kasvatatavad energiakultuurid, loomafarmide läga ja sõnnik, rohtne biomass, biolagunevad jäätmed ja reoveesete. Protsessi lõppsaadusteks on biogaas ja kääritusjääk ehk digestaat. (Weiland, 2010, Menert jt, 2011, Magri jt, 2013)

Saadud biogaasist võib toota kohapeal soojus- ja/või elektrienergiat (Eesti Biogaasi Assotsiatsioon, <http://www.eestibiogaas.ee/>) või puhastada ning saadud biometaani kasutada transpordisektoris mootorikütusena (Kask jt, 2014). Digestaati saab kasutada põllumajanduses väga hea väetisena, sest taimetoitained (lämmastik ja fosfor) on selles peamiselt lahustunud, s.o taimedele kättesaadaval kujul (Weiland, 2010, Menert jt, 2011).

Biogaasi tootmine kulgeb järgnevate etappidena (Menert jt, 2011; Normak jt, 2009):

- 1) kuivkääritamise puhul biolagunevate jäätmete või biomassi eeltöötlemine – purustamine, peenestamine, sõelumine ja segamine;
- 2) kääritamine – toorme laadimine kääritisse, kääriava massi soojendamine ja segamine;
- 3) biogaasi kogumine, töötlemine, hoidmine, kasutamine;
- 4) digestaadi käitlemine.

Biogaasi tootmise tehnoloogiaid saab jaotada erinevate kriteeriumite alusel: protsessi etappide arvu järgi kas ühe- või kaheastmeline, temperatuuri järgi kas mesofiilne või termofiilne, kääritusmahuti täitmisviisi järgi kas perioodiline, poolperioodiline või pidev ning substraadi kuivainesisalduse järgi kas kuiv- või märgkääritus. (Normak jt 2009)

#### ***1.2.3.1. Biogaasi tootmisprotsessi etappide arv***

Üheastmelise protsessi puhul toimuvad kõik anaeroobse käärimise etapid ühes ja samas mahutis. Kaheastmelises protsessis on teatud etapid teistest ruumiliselt eraldatud. Tavaliselt toimuvad esimeses mahutis hüdrolüüs ja hapete moodustumine ning teises äädikhappe ja metaani teke. (Normak jt 2009)

### ***1.2.3.2. Protsessi temperatuur***

Mesofiilsetes biogaasijaamades toimub anaeroobne käärimine temperatuurivahemikus 35-40°C, termofiilsetes 55-65°C (Menert jt, 2005, Braun jt, 2010, Angelidaki jt, 2011). 85% põllumajanduslikest biogaasijaamadest töötavad mesofiilsetes temperatuurivahemikus. Termofiilsetes vahemikus töötavaid jaamu on võimalik kombineerida mesofiilsete protsessiastmetega. (Normak jt 2009)

### ***1.2.3.3. Reaktorite tüübid täitmisviisi järgi***

Anaeroobse kääritamise reaktorid jagatakse täitmisviisi järgi

- perioodilisteks,
- poolperioodilisteks,
- pidevateks.

Reaktori **perioodilise** täitmise puhul eristatakse kambrimeetodit ja vahetatavate kambrite meetodit. (Normak jt, 2009)

Kambrimeetodi puhul täidetakse kääriti täielikult värske substraadiga ja suletakse õhukindlalt. Kogu kääritamise aja vältel substraati ei lisata ega eemaldata. (Normak jt, 2009) Gaasi toodang ajajooksul kasvab, kuni saavutab maksimumi ning hakkab langema. Kui gaasitoodang on langenud etteantud tasemeni, tühjendatakse mahuti nii, et sinna jäetakse 5-10% käärinud massist, et bakterid saaksid uuele substraadile kanduda. Seejärel täidetakse mahuti uuesti värske materjaliga. (Bioenergybaltic, <http://www.bioenergybaltic.ee/>)

Vahetatavate kambrite meetodi puhul töötavad samaaegselt kaks mahutit. Kui esimest anumad aeglaselt täidetakse, toimub käärimine teises mahutis. Kui esimene mahuti on täis saanud, siis tühjendatakse teine ning hakatakse seda aeglaselt uuesti täitma. Vahetatavate kambrite meetod võimaldab saavutada ühtlasemat gaasivoogu, kui on võimalik tavalise kambrimeetodi puhul. (Normak jt, 2009)

**Poolperioodilise** täitmise puhul lisatakse kääritisse värsket tooret vähemalt üks kord päevas (Normak jt, 2009), **pideva** puhul toimub reaktori toitmine katkematult (Menert jt, 2011). Pideva ja poolperioodilise reaktori täitmise puhul eristatakse läbivoolu-, salvestus- ja kombineeritud meetodit (Normak jt, 2009).

Enamus biogaasijaamu töötab läbivoolumeetodil. Nimetatud juhul samaaegselt substraadi pideva või poolperioodilise sisestamisega reaktorisse eraldatakse kääritist samas koguses digestaati. See annab küll ühtlasema gaasitoodangu, kuid on oht, et mingi osa substraadist väljub kääritist liiga vara, mis tähendab, et see on veel osaliselt käärimata. (Normak jt, 2009)

Salvestusmeetodi puhul on käärituskamber ja lõpphoidla koos. Kui käärimine on jõudnud lõppjärku, siis mahuti tühjendatakse nii, et osa digestaati jäetakse mahutisse, et kindlustada vajalike bakterite olemasolu järgneva protsessiks. Seejärel mahuti täidetakse aeglaselt substraadiga eelhoidlast. Sellise meetodi puhul on gaasitootlikus küll küllaltki ebastabiilne, aga samas on kindlustatud kogu substraadi piisav kääritusaeg. (Normak jt, 2009)

Kombineeritud meetodil töötavatel biogaasijaamadatel on ka lõpphoidla gaasitihedalt kaetud, nii et sinna saab tekkiva või sattunud biogaasi kokku koguda ja seda kasutada. Käärimiskamber toimib läbivoolumeetodi põhimõttel ja lõpphoidla salvestusmeetodi põhimõttel. Antud meetod võimaldab küllaltki ühtlast gaasitoodangut. (Normak jt, 2009) Kui kääritatavas massis on metanogeenidest ülekaalus perekond *Methanosarcina* spp, siis tulenevalt selle liigi lühikesest pooldumisajast ja vastupidavusest erinevate stressoritele (kõrge  $\text{NH}_4^+$ , soola ja /või lenduvate rasvhapete kontsentratsioon) võib substraadi viibeaeg reaktoris olla vaid 3-5 päeva (De Vrieze jt, 2012).

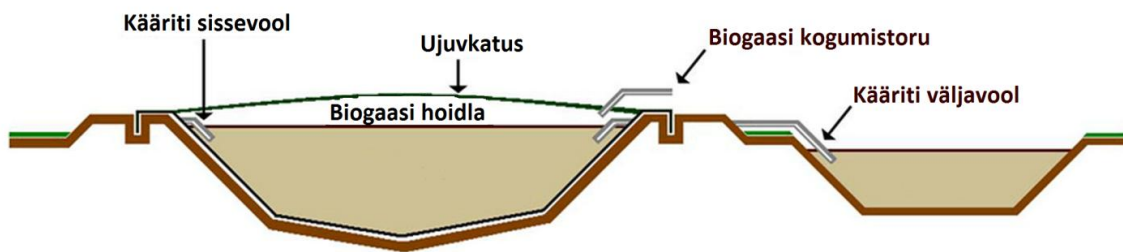
#### **1.2.3.4. Märg- ja kuivkääritusseadmed**

Anaeroobsel kääritamisel, nagu paljudes teistes bioloogilistes protsessides mängib vesi olulist rolli lahustuvate ühendite (metabolismi vaheproduktid ja mineraalsed ioonid) transpordil. Vesi on bioloogilistes süsteemides vaba veena (mida saab filtrimisel eemaldada) ja seotud veena (orgaanilise materjali kapillaarstruktuuris). Kuivaine sisalduse suurendamine vähendab vaba vee hulka, mille tulemusena suureneb keskkonna viskoossus. See omakorda suurendab difusioonitakistust ja takistab massiülekannet. Teoreetilise metaanipotentsiaali arvutamisel on seda võimalik konstandi  $K_s$  abil Monod mudelis arvestada. (Benbelkacem jt, 2015)

Biogaasi tootmiseks kasutatakse nii märg- kui ka kuivkääritamise tehnoloogiat, sõltuvalt kääritatava massi kuivainesisaldusest. Märgkäärituse puhul on kääritist vedelfaasi kuivainesisaldus 6–13 % ning kuivkäärituse puhul 20–40 %. (Menert jt, 2011, Li jt, 2011)

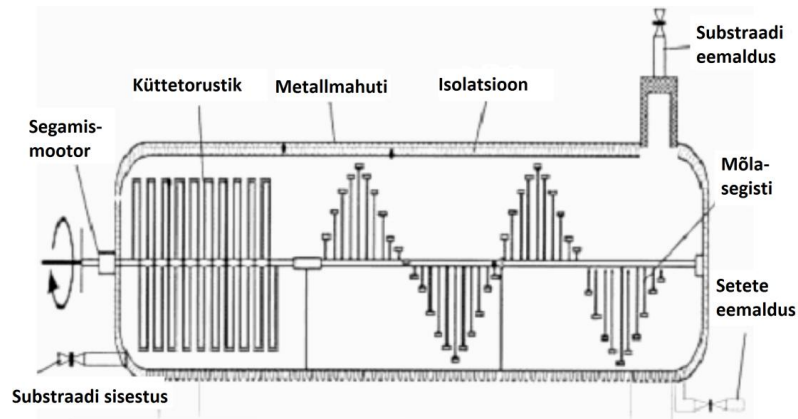
**Märgkäärituse** puhul on kasutusel kaetud biotiigi meetod, survevoolumeetod, täieliku segamise meetod, biokilemeetod ja muud erimeetodid, mida nii laialdaselt ei kasutata. Märgkääritus sobib eriti hästi vedelsõnniku (läga) jaoks, millele võib olla lisatud ka muid substraate, näiteks rohtset biomassi (Menert jt, 2011).

**Kaetud biotiik** (joonis 5) koosneb maa sees asuvast basseinist, mis on kaetud gaasikindla kattega (United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/>). Biotiiki võib olla lisatud ka segisti. Sellise reaktori abil saab biogaasi toota vaid lahjendatud sõnnikust, mille kuivaine sisaldus on alla 2%. Protsess toimub keskkonnatemperatuuril, seega on kasutatav vaid soojema kliimaga piirkondades. (RCM Digesters, <http://www.rcmdigesters.com/>)



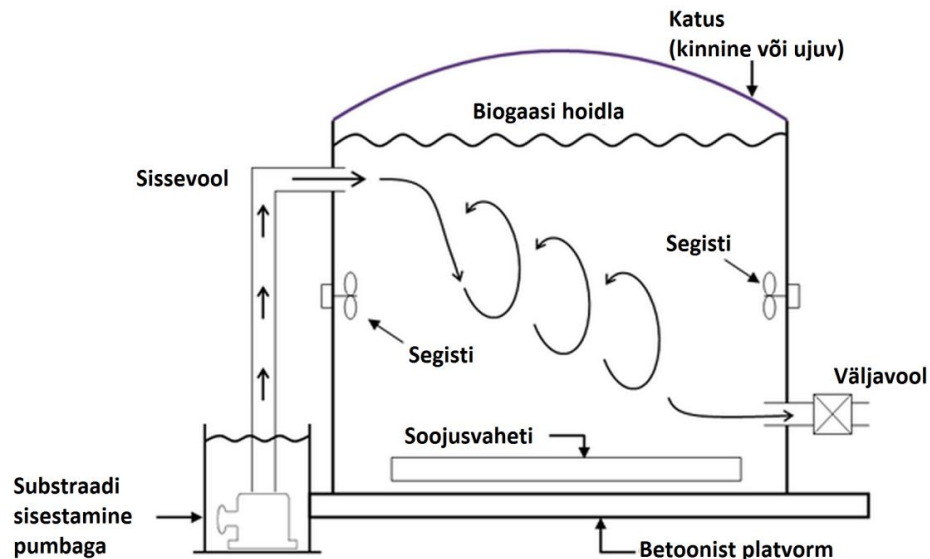
*Joonis 5. Kaetud biotiik (AgSTAR, <http://www.epa.gov/>)*

**Survevoolumeetodi** (joonis 6) korral surutakse substraat kruvisöötljaga kas horisontaalsesse või vertikaalsesse silindrikujulisse kääritisse või horisontaalsesse risttahukakujulisse kääritisse. Kääritatava massi segamine toimub voolusuunaga risti asetsevate labadega segistiga või spetsiaalselt konstrueeritud voolutorustiku abil. (Normak jt, 2009) Substraadi sisestamisega samal ajal ja samas koguses eemaldatakse reaktori teisest otsast digestaati (Helbig, 2009). Antud meetod sobib pigem väiksemates biogaasijaamades kasutamiseks (käärituskambri maht kuni 800 m<sup>3</sup>) ja kõrge kuivainesisaldusega pumbatavate substraatide jaoks (Normak jt, 2009) ning isegi kuivkääritamiseks (Helbig, 2009).



*Joonis 6. Survevoolureaktor (Helbig, 2009)*

**Täieliku segamise meetodil** töötav käärिति (joonis 7) on silindrikujuline ja paigutatud vertikaalselt. Reaktoril on betoonpõrand ja teras- või betoonseinad ning see võib olla kas osaliselt või täielikult maa sees või kogu ulatuses maa peal. Käärituskambris oleva segistiga saavutatakse täielik segamine. (Normak jt, 2009) Reaktor on kaetud gaasitihedalt kas kinnise või ujukatusega. Viimasel juhul saab kääritit kasutada ka gaasihoidlana. (Menert jt, 2011) Täieliku segamisega reaktoreid saab kasutada ka suuremates biogaasijaamades, sest reaktori maht võib olla isegi kuni 6000 m<sup>3</sup>. Põllumajandusliku biogaasi tootmiseks kasutatakse peamiselt just seda tüüpi kääriteid. (Normak jt, 2009)



*Joonis 7. Täieliku segamisega reaktor (AgSTAR, <http://www.epa.gov/>)*

**Biokilereaktor** koosneb vertikaalsest silindrikujulisest kääritist, mis on täidetud plastikust kandjatega. Kandjate pinnale saavad kinnituda mikroorganismid ja moodustada biokile. Reaktor

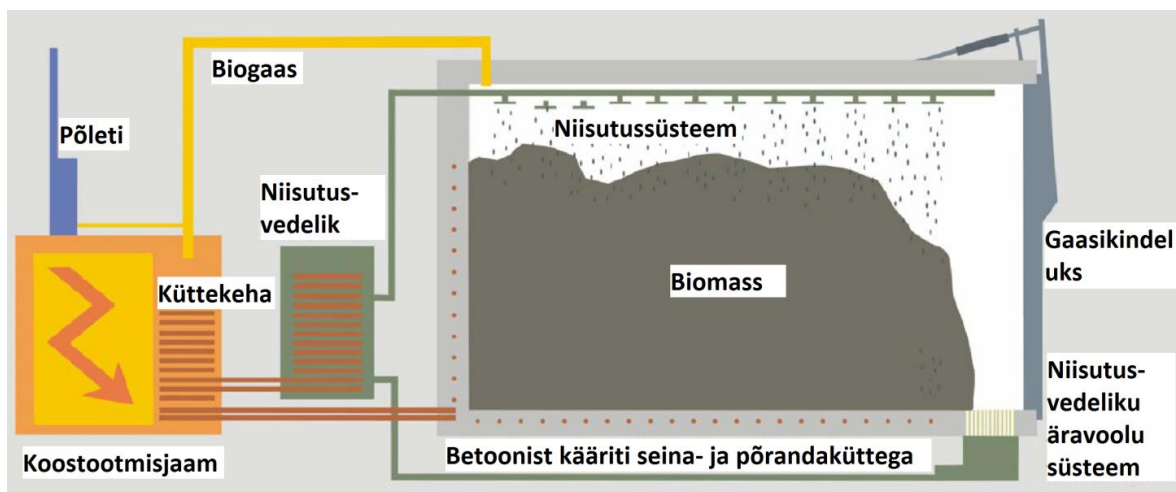


on kaetud kas kinnise või ujuvkatusega. Substraadi vool võib olla kas ülevalt alla või vastupidi. Et sellist tüüpi reaktorites on rohkem mikroorganisme ruumalaühiku kohta kui teistes märgkääritamiseks sobivates reaktorites, siis käärimise protsess toimub oluliselt kiiremini (hüdrauliline viibeaeg 2-6 päeva). Biokiloreaktor sobib biogaasi tootmiseks kohtades, kus on vaja töödelda suurtes kogustes vähese kuivainesisaldusega reovett. (United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/>)

Eelpool kirjeldatutele lisaks on veel mitmeid vähemlevinud ja turul pigem kohaliku tähtsusega meetodeid. Näiteks Saksamaal kasutatakse suhteliselt palju meetodit, kus substraadi segamine toimub kaheosalises käärituskambris. Segamiseks ei kasutata elektrienergiat, vaid see toimub substraadi hüdraulilise ringvoolu abil, mille kindlustab tekkiva biogaasi ülerõhk.

Põllumajanduslikes biogaasijaamades, kus puudub võimalus tahket substraati vedeldada lägaga, et kasutada märgkääritusmeetodit, on biogaasi tootmiseks kaks võimalust: vedeldada substraate veega (suur vee- ja energiavajadus) või kasutada kuivkääritusmeetodit. (Normak jt, 2009) **Kuivkääritamise** läbiviimiseks kasutatakse boksimeetodit (nõrutussüsteemiga või ilma), konteinermeetodit, kiletorummeetodit, vann- ehk tunnelmeetodit ja survevoolu meetodit.

**Boksimeetodi** puhul täidetakse garaaži meenutav käärituskamber (joonis 8) biomassiga. Substraat segatakse eelnevalt käärinud massiga, et värsket materjali inokuleerida vajalike mikroorganismidega. Uks suletakse õhukindlalt. (Helbig, 2009, Li jt, 2011) Seejärel hakatakse konteinerisse õhku juurde andma, mille tulemusena kujuneb eksotermiline kompostimisprotsess. Kui reaktoris on saavutatud soovitud temperatuur, suletakse õhu juurdepääs. Kui kogu hapnik on ära tarvitatud, muutuvad anaeroobsed bakterid aktiivseks ja algab biogaasi tekke protsess. (Normak jt, 2009) Kui käärituskamber on varustatud niisutusüsteemiga, siis vesi, mis sisaldab vajalikke mikroorganisme, tsirkuleerib niisutusvedeliku hoidlast käärituskambri piserdussüsteemi ning seejärel läbi kääritatava massi tagasi niisutusvedeliku hoidlasse. See tagab mikroorganismide ühtlase jaotumise reaktoris ning loob nende toimimiseks vajaliku niiske keskkonna. Tekkinud biogaas eraldatakse käärituskambrist gaasitorustiku kaudu. Pideva biogaasi tootmise saavutamiseks tuleb kasutada paralleelselt mitut reaktorit nii, et igas reaktoris on protsess erinevas etapis. (Helbig, 2009)



*Joonis 8. Kuivkäiritamine boksimeetodil*

**Konteinermeetod** sarnaneb nii geomeetriselt kui ka kääritusprotsessi kulgemise poolest boksimeetodile. Erinevus seisneb selles, et käärituskambris on teisaldatav või kokkulükatav konteiner, seega saab seda vajadusel transportida. (Normak jt, 2009)

**Kiletorumetodi** puhul mähitakse substraat kile sisse sarnaselt sileerimisele. Ka antud meetodi puhul saavutatakse substraadi esialgne soojenemine aeroobse protsessi tulemusel. Temperatuuri hoidmiseks on võimalik paigaldada kiletorud soojendatavale betoonalusele ning soojuskadude vähendamiseks võib toru täitmisel lisada ka isolatsiooni. Kiletoru ülemisse ossa paigutatakse gaasitorustik, mille abil saab tekkinud biogaasi kokku koguda. (Normak jt, 2009)

**Vann- ehk tunnelmeetodi** puhul on protsess väga sarnane kiletorumetodile, kuid see toimub spetsiaalsetes vannides või tunnelites. Selle meetodi puhul on protsess paremini juhitav. (Normak jt, 2009)

**Surveoolumeetodi** kirjeldus on toodud eelpool, sest seda kasutatakse ka märgkäirituse läbiviimiseks. Selle meetodi abil saab kuivkäiritamist läbi viia pideva protsessina (Helbig, 2009). Näiteks Šveitsis patenteeritud surveoolumeetodil põhinev Kompogas tehnoloogia põhineb ainult kuivkäiritamisel. Selles protsessis kasutatava kääriskambri kirjeldus on analoogne eelpool toodule. Erinevusi esineb tootmisviisi ja lõppsaaduste osas. Esmalt substraat tükeldatakse, mille järgselt osakeste maksimaalne suurus on 6 cm. Peenestatud materjal juhitakse reaktorisse linttransportööri abil. Enne substraadi kääritusse sisestamist puistatakse selle pinnale juba käärinud massi, et kiirendada protsessi ning lisatakse ka mõningal määral vett. Substraadi

sisestamisega samal ajal ja samas koguses eemaldatakse reaktori teisest otsast digestaati, millest kolmandik läheb substraadi inokuleerimiseks ning ülejäänud eemaldatakse protsessist, et kasutada seda väetisena. Protsessi lõppsaadusteks on lisaks biogaasile eraldi tahke- ja vedelväetis (Axpo Kompogas, <http://www.axpo.com/>).

Eelnevad uuringud on näidanud **kuivkäärituse** kõrget potentsiaali. Ühte ja sama toorainet töötlevate kuiv- ja märgkääritusreaktorite võrdlemisel (sisendite kuivainesisaldused vastavalt 7% ja 30%) on selgunud, et kuivkääritusprotsessis on biogaasi tootmise efektiivsus (mahu järgi) suurem (Rivard jt, 1993). Et mõlema konfiguratsiooni viibeajad olid ühesugused, oli ühtlasi orgaanilise aine koormus (*organic loading rate*) kuivkääritusel suurem, mis saadud tulemusi osaliselt põhjendab. Poggi-Varaldo & Oleszkiewicz, 1992.a. uuringus varieeriti kuivainesisaldust vahemikus 25-40% ning kasutati kahte erinevat kääritustemperatuuri – 39°C ja 53°C. Biogaasi volumetriline tootlikkus jõudis optimumini kuivainesisaldustel 30-35% ja vähenes tugevasti kuivainesisaldusel 40%, kusjuures lenduvate rasvhapete akumulatsiooni märgati juba alates kuivainesisaldusest 35%.

Kuivkääritusseadmete massilise kasutamise suurimateks takistusteks on pikk viibeaeg ja värske materjali inokuleerimise vajadus. Siiski on juba töötavad seadmed üles näidanud head jäätmete energeetilise potentsiaali ärakasutamise võimet. (Li jt, 2011) Jätkub nii perioodiliste kui pidevmeetodite arendustöö, sest kuivkääritusseadmetega saab töödelda väga mitmesugust lignotselluloosset materjali, nt pilliroogu.

#### **1.2.4. Biogaasi tootmine Eestis**

Hetkel töötab Eestis 18 biogaasijaama. Need saab jaotada sisendi järgi kolme kategooriasse: põllumajandustoormel, reoveesetel ja tööstusreoveel ning prügilagaasil põhinevad jaamad. Eestis realselt kasutatav potentsiaalne biogaasi toodang on 798 mln Nm<sup>3</sup> aastas (Kask, 2014). 2013. aastal toodeti Eestis kokku 17 mln Nm<sup>3</sup> biogaasi (Eesti Statistikaamet, <http://www.stat.ee/>), mis on vaid 2% arvutuslikult võimalikust kogusest. Tabelis 2 on välja toodud Eestis hetkel tegutsevad biogaasijaamad sisendite järgi.

Eelpool nimetatud biogaasijaamad toodavad peamiselt soojus- ja elektrienergiat. Niisuguste koostootmisjaamade rajamine pole aga otstarbekas nendes piirkondades, kus soojuste tarbijad

puuduvad. Sellest piirangust aitab üle saada võimalus eraldada biogaasist metaan (nn biometaan) ja kasutada seda transpordikütusena või suunata maagaasivõrku (Kask jt, 2014).

**Tabel 2. Eestis biogaasi tootvad ettevõtted**

Sisend	Biogaasi tootev ettevõtte
Põllumajanduslikud jäätmed	Aravete Biogaas OÜ
	Oisu Biogaas OÜ
	Valjala Seakasvatuse OÜ
	Vinni Biogaas OÜ
	Tartu Biogaas OÜ
Olme- ja tööstusreovesi ja reovee setted	Tallinna Vesi AS
	Kuressaare Veevärk AS
	Narva Vesi AS
	Tartu Vesi AS
	Eastman Specialties OÜ
	Salutaguse Pärmitehas AS
	Estonian Cell AS
Prügila orgaanilised jäätmed	Paikre OÜ (Rääma prügila)
	Baltic Energy Partners OÜ (Pääsküla prügila)
	Tallinna Prügilagaas OÜ (Jõelähtme prügila)
	Väätsa Prügilagaas OÜ (Väätsa psügila)
	Uikala Prügila AS (Uikala prügila)
	Doranova Baltic OÜ (Aardlapalu prügila)

### 1.3. Biometaan ja selle tootmine

Biometaan on puhastatud biogaas, mille metaanisisaldus on 96-99% ja mis on maagaasiga võrdse kütteväärtusega. Seega seda saab kasutada kõikjal, kus hetkel kasutatakse maagaasi. (Eesti Biogaasi Assotsiatsioon, <http://www.eestibiogaas.ee/>) Biometaani maagaasivõrku edastamisel peab see Eesti tingimustes sisaldama vähemalt 98% metaani (Kask, 2014). Järgnevalt antakse ülevaade biogaasi puhastamisest ja enamlevinud seadmetest ning Eesti biometaani potentsiaalid.

#### 1.3.1. Biometaani tootmine

Biometaani toodetakse biogaasist selle puhastamise teel. Biogaasi puhastamise eesmärk on eraldada gaasisegust mitmed kahjulikud ning kütteväärtust alandavad komponendid, et saavutada gaasisegus metaanisisalduseks vähemalt 98% (Eesti puhul). Tabelis 3 on välja toodud erinevad lisakomponendid ja nende kõrvalmõjud.

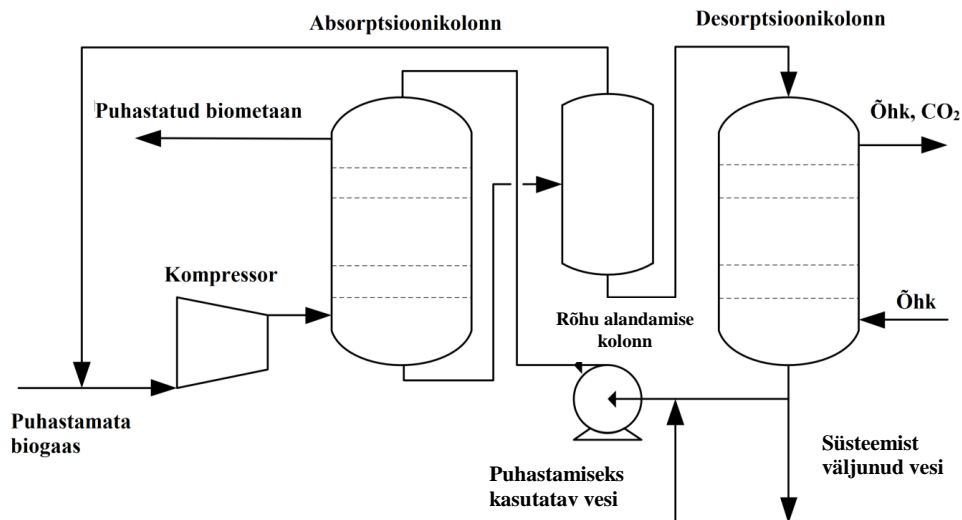
**Tabel 3. Biogaasis sisalduvad saasteained ja nende mõju (Kask jt, 2014, Ruul, 2013)**

Saasteaine	Mõju
CO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kütteväärtuse langus</li> </ul>
Vesi	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reageerimisel H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>-ga tekivad happed, mis põhjustavad korrosiooni kompressorites, gaasimahutites ja mootorites</li> <li>Vee akumulatsioon torustikes</li> <li>Kondensatsioon ja/või jäätumine kõrge rõhu tõttu</li> <li>Kütteväärtuse langus</li> </ul>
Tolm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kompressorite, gaasimahutite ning mootorite ummistumine</li> </ul>
H <sub>2</sub> S	<ul style="list-style-type: none"> <li>Juhul kui H<sub>2</sub>S ei eemaldata, korrodeerib see seadmete olulisi mehhaanilisi osi kahel viisil (Zhao jt, 2010):             <ol style="list-style-type: none"> <li>sulfideerimisega (S reageerimisel otseselt mootori metallosadega):                 <math display="block">\text{H}_2\text{S} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}</math> <math display="block">2\text{Fe}^{2+} + 0.5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}</math> (Brock ja Gustafson, 1976, Wett ja Insam, 2010)                 <math display="block">0.5\text{H}_2\text{S}_n + \text{Fe}^{3+} \rightarrow 0.125\text{S}_8 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+</math> <math display="block">0.125\text{S}_8 + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+</math> (Rohwerder jt, 2003, Brock ja Gustafson, 1976, Wett ja Insam, 2010)             </li> <li>korrosiooniga (SO<sub>2</sub> ja SO<sub>3</sub> reageerimisel kondenseerunud veega tekkinud H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toimel):                 <math display="block">\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l})</math> <math display="block">2\text{SO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l})</math> (Maizonnasse jt, 2013)             </li> </ol> </li> <li>Põlemisel moodustuvad SO, SO<sub>2</sub> ja SO<sub>3</sub>, mis põhjustavad veega kokkupuutumisel korrosiooni:                 <math display="block">\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{SH}</math> <math display="block">\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HSO} + \text{OH}</math> <math display="block">\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO} + \text{H}_2\text{O}</math> <math display="block">\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2</math> (Montoya jt, 2005)                 <math display="block">\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math> (Brock ja Gustafson, 1976, Wett ja Insam, 2010)             </li> <li>Korrosioon kompressorites, gaasimahutites ja mootorites</li> <li>Toksilised kontsentratsioonid biogaasis (&gt;5 cm<sup>3</sup> /m<sup>3</sup> )</li> </ul>
Siloksaanid	<ul style="list-style-type: none"> <li>Põlemisel moodustuvad SiO<sub>2</sub> ja mikrokristalne kvarts, mis kulutavad erinevaid mootori osi</li> </ul>

<b>Süsivesinikud</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Põletamisel tekitab mootorites korrosiooni</li> </ul>
<b>NH<sub>3</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vees lahustudes tekitab korrosiooni</li> </ul>
<b>Õhk</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kõrgete O<sub>2</sub> kontsentratsioonide puhul moodustuvad plahvatusohtlikud segud</li> <li>• Vähendab kütteväärtust</li> </ul>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Põletamisel tekitab mootorites korrosiooni</li> </ul>
<b>F<sup>-</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Põletamisel tekitab mootorites korrosiooni</li> </ul>
<b>CO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vähendab kütteväärtust</li> </ul>

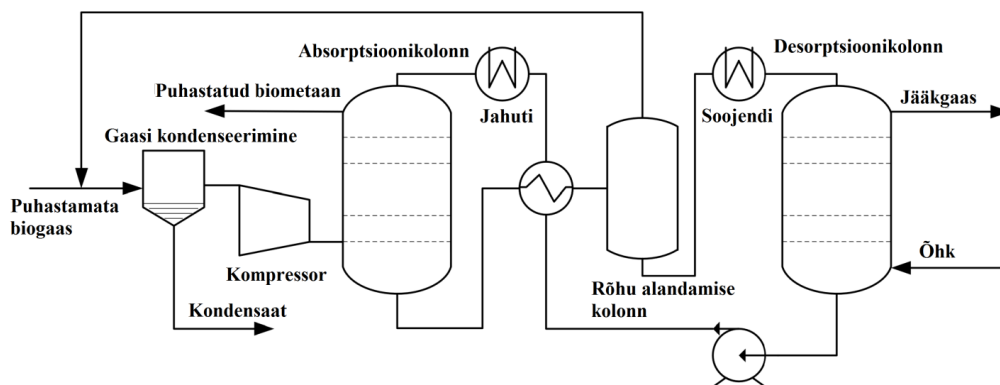
Järgnevalt esitatakse ülevaade hetkel kasutusel olevatest tööstuslikest gaasipuhastustehnoloogiatest, milleks on füüsikaline absorptsioon, orgaanilis-füüsikaline puhastus, rõhu muutmisega adsorptsioon, keemiline absorptsioon ja membraanpuhastus (Bauer jt, 2012).

**Füüsikaline absorptsioon ehk vesipesu** (joonis 9) põhineb asjaolul, et süsihappegaasi ja divesiniksulfiidi lahustuvus vees on oluliselt parem kui metaanil. Vesipesu saab kasutada ka üksnes divesiniksulfiidi eraldamiseks, sest see lahustub vees paremini kui süsihappegaas. (Zhao jt, 2010) Absorptsioonikolonn juhatakse alt kõrgendatud rõhul olev (tavaliselt 6-10 bar) biogaas (Bauer jt, 2012) ja ülevalt vesi. Süsihappegaas ja/või vesiniksulfiid lahustuvad vees ning puhastatud biometaan väljub kolonni ülaosast. Absorptsioonikolonnist väljuvat vett, mis sisaldab lahustunud süsihappegaasi ja/või vesiniksulfiidi, on võimalik regenerereerida ja juhtida tagasi absorptsioonikolonnini. Regenerereerimise saab läbi viia rõhku alandades või atmosfäärirõhul oleva õhuga läbi puhudes (striping). Õhuga läbipuhumine ei ole soovitatav kõrgetel divesiniksulfiidi kontsentratsioonidel, sest vesi saastub kiiresti vaba väävliga, mis tekitab seadmete opereerimisel probleeme. (Zhao jt, 2010) Protsessiga on võimalik saavutada 98%-line metaani sisaldus biometaanis. (Bauer jt, 2012)



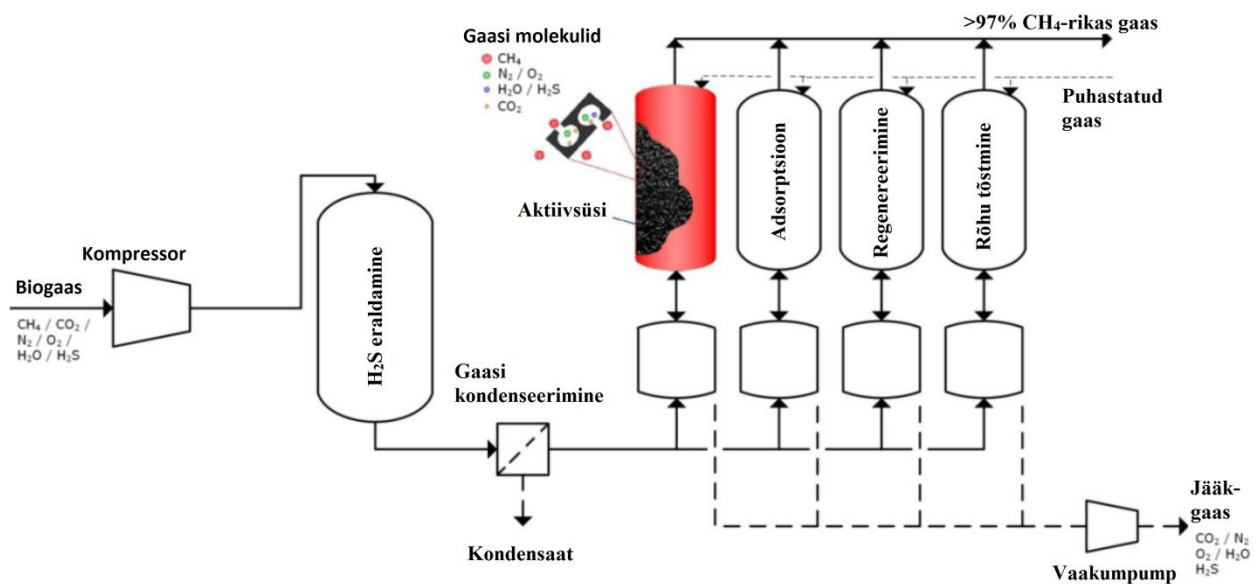
*Joonis 9. Füüsikaline absorptsioon ehk vesipesu (Bauer jt, 2012)*

**Orgaanilis-füüsikalise puhastuse** (joonis 10) põhimõte on vesipesuga sarnane, kuid absorbeeriv aine pole vesi, vaid polüetüleenglükool. Biogaas komprimeeritakse rõhule 7-8 bar ja jahutatakse ning seejärel suunatakse absorptsioonikoloni alt poolt. Koloni ülaosast sissejuhitav orgaaniline lahusti on jahutatud, et hoida kolonnis temperatuuri ~20°C. Biogaasi ja lahusti kontaktpinna suurendamiseks kasutatakse täidiskoloni. (Bauer jt, 2012) Süsihappegaas, divesiniksulfiid, vesi ja halogeenitud süsivesinikud lahustuvad orgaanilises lahustis ja puhastatud biometaan väljub koloni ülaosast (Zhao jt, 2010). Absorptsioonikolonnist väljuv orgaaniline lahusti regenereeritakse: esmalt alandatakse rõhku, seejärel soojendatakse temperatuurini 40°C ning lõpuks suunatakse desorptsioonikoloni, kus rõhul 1 bar toimub õhuga läbipuhumine. Rõhu alandamisel eralduv metaan ja mõningal määral ka süsihappegaas juhitakse tagasi protsessi alguses olevasse kompressorisse. (Bauer jt, 2012)



*Joonis 10. Orgaanilis-füüsikaline puhastus (Bauer jt, 2012)*

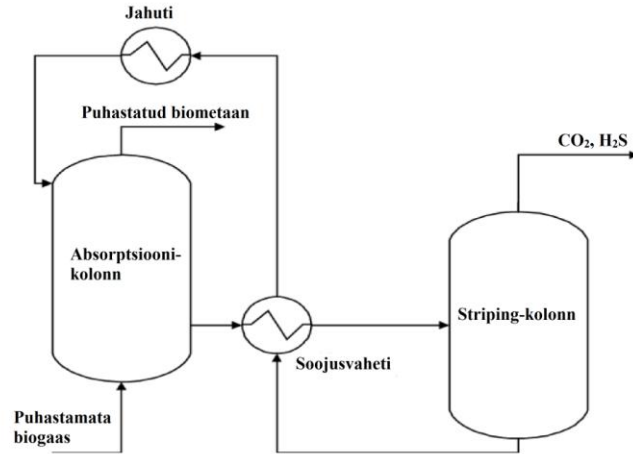
**Rõhu muutmisega adsorptsioon** (PSA – *Pressure swing adsorption*) (joonis 11) on kuivmeetod gaaside eraldamiseks füüsikaliste omaduste alusel. Puhastamata biogaas esmalt komprimeeritakse kõrgendatud rõhule ja juhitakse seejärel adsorptsioonikoloni, kus adsorbeerub süsinikdioksiid ning metaan väljub kolonnist. Adsorbendiks kasutatakse aktiivsütt, silikageeli, alumiiniumoksiidi või muud vajalike omadustega ainet. Kui adsorbent on süsinikdioksiidiga küllastunud, suletakse kolonni toide ja algab kolonni regenerereerimine: alandatakse rõhku kolonnist ning süsihappegaas desorbeerub ja juhitakse kolonnist välja. Pideva protsessi saavutamiseks tuleb kasutada paralleelselt mitut kolonni. (Bauer jt, 2012) Adsorptsiooniprotsessi käigus adsorbeerub divesiniksulfiid pöördumatult, seetõttu tihti kuulub rõhu muutmisega adsorptsiooni juurde biogaasi eelpuhastamine divesiniksulfiidist (Zhao jt, 2010).



**Joonis 11. Rõhu muutmisega adsorptsioon** (Zhao jt, 2010)

**Keemilise absorptsiooni ehk amiinpesu** seade (joonis 12) koosneb absorberist, kus biogaasist absorbeeritakse süsihappegaas ja divesiniksulfiid, ning striping-kolonnist, milles süsihappegaas ja divesiniksulfiid desorbeeritakse amiidide lahusest. Absorberis on rõhk 1-2 bar ja kasutatakse reaktiivi, mis reageerib süsihappegaasiga ning seeläbi eemaldab selle biogaasist. Kõige enam on kasutusel amiinide vesilahused, peamiselt segu metüüldietanoolamiinist (MDEA) ja piperasiinist (PZ), mida nimetatakse aktiveeritud MDEA (aMDEA). Striping-kolonnist on rõhk 1,5-3 bar ja see on varustatud küttekehaga, mis hoiab temperatuuri 120-150°C. (Bauer jt, 2012)

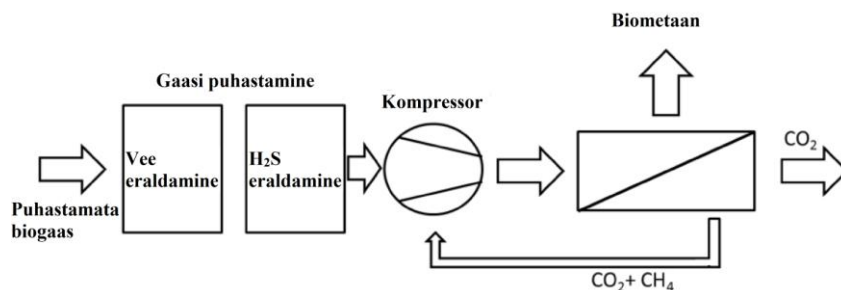




*Joonis 12. Keemiline absorptsioon ehk amiinpesu (Zhao jt, 2010)*

**Membranpuhastuse** (joonis 13) puhul kasutatakse poolläbilaskvaid membraanseid materjale, mida oma füüsiliste mõõtmete tõttu läbivad väiksemad molekulid kergemini kui suured. Membraan laseb läbi süsihappegaasi, veeauru, vesiniku ja hapniku, kuid ei lase läbi metaani. (Bauer jt, 2012) Membraanid võivad olla kas kapillaarikujulised või mõne muu kujuga, mis annab võimalikult suure kokkupuutepinna ruumalaühiku kohta, et süsteemi mõõtmed oleksid võimalikult väikesed (Zhao jt, 2010).

Tihti puhastatakse biogaas siiski veeaurust, divesiniksulfiidist, ammoniaagist, siloksaanidest ja lenduvatest orgaanilistest süsinikuühenditest enne membraanpuhastust. Vesi tuleb eemaldada, et vältida kondenseerumist komprimeerimise ajal ning divesiniksulfiid tuleb eemaldada, sest seda ei saa membraantehnoloogiaga piisavalt tõhusalt eraldada. Vesi eemaldatakse tavaliselt jahutamise ja kondensatsiooni teel ning divesiniksulfiid aktiivsöe abil. Lisaks kasutatakse ka tahkete osakeste filtrit, et kaitsta kompressorit ja membraane. Peale biogaasi puhastamist komprimeeritakse see rõhule 6-20 bar ja suunatakse membraanpuhastuse seadmesse, et eemaldada süsihappegaas. (Bauer jt, 2012)



*Joonis 13. Membranpuhastus (Bauer jt, 2012)*

Lisaks eelnimetatutele on arendamisel veel mitmed biogaasi puhastustehnoloogiad, nagu bioloogiline rikastamine, rikastamine kääritusprotsessis, puhastamine ensüümidega (nn ökoloogiline kops), kõrgrõhupuhastus käärimisprotsessis. (Bauer jt, 2012)

Eelnevatest tehnoloogiatest on maailmas hetkel enimkasutusel füüsikaline absorptsioon, vähem kasutatakse rõhu muutmisega adsorptsiooni ja keemilist puhastust ning veel vähem on levinud orgaanilis-füüsikaline puhastus ja membraanpuhastus (IEA Bioenergy, <http://www.ieabioenergy.com/>).

### **1.3.2. Biometaani potentsiaal Eestis**

Eestil on kohustus 2020. aastaks suurendada biokütuste osakaalu transpordikütustes 0,2%-lt (Eesti Biogaasi Assotsiatsioon, <http://www.eestibiogaas.ee/>) kuni 10%-ni (Energiamajanduse riiklik arengukava aastani 2020). Arvestades eelnevat ja asjaolu, et biometaani peetakse sageli parimaks alternatiivseks mootorikütuseks (Bauer jt, 2012), võib biogaasist biometaani tootmine olla üheks perspektiivseks võimaluseks arengukava eesmärkide täitmisel.

Potentsiaalne biometaani toodang Eestis on 450 mln Nm<sup>3</sup> aastas (Kask, 2014). Sellega saaks katta ~65% maagaasi tarbimisest Eestis 2013. aasta tasemel (678 mln m<sup>3</sup> (Eesti Statistikaamet, <http://www.stat.ee/>)). Teisalt, arvestades et 1 m<sup>3</sup> biometaanile vastab 1 L diislikütust (Brownea jt, 2011), saaks potentsiaalse biometaaniga katta ~75% diislikütuse tarbimisest 2013. aasta tasemel (595 tuhat tonni (Eesti Statistikaamet, <http://www.stat.ee/>)). 2013. aastal tarbiti Eestis vedelikütuseid kokku 865 tuhat tonni (Eesti Statistikaamet, <http://www.stat.ee/>). Sellest 10% asendamiseks biometaaniga oleks viimast vaja 86,5 mln Nm<sup>3</sup>.

2014. aasta seisuga ükski Eesti biogaasijaam biometaani veel ei tootnud (Oja, 2015). Samas Balti Biometaan OÜ juhib projekti, mille käigus rajatakse Viljandimaale, Kõo Agro OÜ-le kuuluvasse Siimani farmi biogaasijaam, kus toodetav biogaas puhastatakse biometaaniks (Balti Biometaan OÜ, <http://baltibiometaan.ee/arendus/>).

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 2.1. Katsemetoodika

Katsed teostati OxiTop® tüüpi perioodilistes (*batch*) reaktorites. Antud alapeatükis kirjeldatakse esmalt katseseadet ja biogaasi koguse mõõtmist manomeetrilisel meetodil. Järgnevalt antakse ülevaade katsetes substraadina kasutatud pilliroost ning inokulumidest. Alapeatüki lõpus on esitatud katseplaani.

#### 2.1.1. Katseseade

Anaeroobse kääritamise katseseade koosnes 1,2-liitrise mahuga hermeetiliselt suletud reaktoritest, nn OxiTop® pudelitest, ning andmehõiveseadmest (joonis 14). Reaktoril oli kolm kaela: keskmine oli kaetud manomeetrilise mõõteseadmega korgiga ning külgmised hermeetiliste korkidega, mida sai kasutada proovide võtmiseks nii gaasi- kui ka vedelfaasist.



**Joonis 14. OxiTop® katseseadme skeem ning fotod katsepudelitest ja andmehõiveseadmest.**

Esmalt kaaluti kääritatava massi kogus tehnilistel kaaludel Mettler Toledo PB3002-S/PH. Seejärel täideti reaktorid ~200 mL ulatuses kääritatava massiga nii, et jääks piisavalt ruumi ka tekkivale gaasile. Peale reaktorite täitmist juhiti neisse kolme minuti jooksul argooni, et saavutada anaeroobne keskkond. Reaktori kõik kaelad suleti hoolikalt korkidega. Reaktorid mähiti fooliumisse, et vältida valgusest tingitud metanogeneesi inhibitsiooni (Deublein ja Steinhauser, 2011) ning asetati loksutiga varustatud termostaati, et oleks tagatud ühtlane segamine ja konstantne temperatuur 37°C.

Anaeroobsel lagundamisel eralduv biogaas tõstis rõhku Oxitop® reaktoris. Korgis asuv piesoelektriline rõhuandur salvestas kahe nädala jooksul automaatselt 360 katsepunkti (iga 56 minuti järel). Andmehõiveseadmega oli võimalik jälgida gaasi rõhumuutusi üheaegselt kõikides Oxitop® reaktorites. Katsepunktide andmed koguti andmehõiveseadmesse ehk nn kaugjuhtimisplati. Rõhku mõõdeti hektopaskalites (1 hPa = 102,1 Pa = 1 mbar). Rõhuanduri ülemine registreerimispiir oli 350 hPa, seega rõhu tõusmisel üle 350 hPa tuli liigne gaas reaktorist välja lasta.

Andmehõiveseadmest salvestati arvutisse andmete toorikfailid, mis sisaldasid katsepunkti numbrit, aega minutites ja biogaasi rõhu hetkeväärtust reaktoris. Andmeid töödeldi programmiga Microsoft Excel, seejuures arvutati nii biogaasi kui ka metaani summaarne tootmine.

Biolagundamise katsete kestvus oli 50-100 päeva olenevalt sellest, kui kiiresti gaasiproduktioon lakkas (jõudis nn platooni).

Peale katsete lõpetamist kaaluti biolagundatav mass uuesti, et määrata katse vältel lagunenu lunduvaine osa, mis iseloomustab kääritamise protsessi tõhusust (Petkovšek jt, 2015).

### **2.1.2. Substraadid**

Käesolevas töös kasutati substraatidena värsket pilliroogu ning kuivatatud ja purustatud pilliroogu.

Esimesed värsked pilliroo proovid korjati 2010. aasta augusti alguses. Pilliroo korjepiirkonnad valis välja Soojustehnika Instituudi teadur Ülo Kask nii, et oleksid hõlmatud kõik suuremad roostikud ja tööstuslikku huvi pakkuvad alad. Pilliroogu korjasid Soojustehnika Instituudi teadurid joonisel 15 näidatud üheteistkümnest roostikust: Popovitsa, Lüübnitsa, Puhtu, Kiideva, Aiavilja, Papiniidu, Turbuneeme, Rocca al Mare, Silma, Vaibla ja Jõesuu roostikust (joonis 15). Proovid võeti 1 m<sup>2</sup> suurustelt proovilappidelt, lõigates roogu käsioksakääridega. Pilliroog tükeldati kääridega 10-20 cm pikkusteks tükkideks, segati kokku keskmiseks prooviks roostiku kohta ning pakiti säilitamiseks kilekottidesse. Antud pillirooproove kasutati värskelt 1. katseseerias.



**Joonis 15. Roostike asukohad, kust koguti pillirooproovid**

Lisaks saadeti esimese katseseeria pillirooproovid Eesti Maaülikooli Taimebiokeemia laborisse, kus need kuivatati ja jahvatati (Vanamb, 2015) ning säilitati kuni katsete alustamiseni pulbrina *minigrip*-tüüpi sulguritega kottides. Kuivatamise teel stabiliseeritud proove on võimalik järgnevate analüüside tarbeks säilitada toatemperatuuril. Nende hulgast valiti eelneva katse põhjal välja kuus kõige kõrgema metaanitootlikkusega pilliroo pulbrit (Vaibla, Kiideva, Haapsalu Aiavilja, Turbuneeme, Puhtu ja Papiniidu), mida kasutati teises, kolmandas, viiendas ja kuuendas katseseerias.

Neljas katseseeria viidi läbi värske pillirooga, mis oli kogutud 2011. aasta augustis Papiniidu roostikust. Proov koguti ning hoiustati katse alustamiseni analoogselt esimese üheteistkümnepillirooprooviga.

### **2.1.3. Inokulumid**

Anaeroobse kääritamise käivitamiseks lisatakse substraadile teatud osa inokulumi, et tagada protsessi jaoks vajalike mikroorganismide olemasolu. (Liu jt, 2009)

Antud töö erinevate katseseeriade läbiviimiseks kasutati ühe inokulumina AS Tallinna Vesi Paljassaare reoveepuhastusjaama metaantankist pärinevat seemnemuda, mis koguti 10.08.2010, 19.10.2010, 4.05.2011 ja 29.06.2011. Katseseeria alustamiseni säilitati neid inokulume külmuumis temperatuuril 5°C.

Teise inokulumina kasutati Salutaguse Pärmitehase AS reoveepuhastusjaama anaeroobse reaktori põhjast pärinevat seemnemuda, mis koguti 07.10.2010, 30.09.2011 ja 6.01.2012. Ka antud inokulume säilitati katseseeria alustamiseni külmruumis temperatuuril 5°C.

Kahte erinevat inokulumi kasutati eesmärgiga leida sobivam rohtse biomassi, täpsemalt pilliroo, anaeroobse kääritamise läbiviimiseks. Nii Paljassaare reoveepuhastusjaama kui ka Salutaguse reoveepuhasti inokulumid sisaldasid metanogeenseid arhesid perekonnast *Methanosarcina* sp., kes on tuntud oma võime poolest metaboliseerida kõiki erinevaid metanogeneesi substraate (Michelis, 2009; Kinnunen, 2013). Seega peaks anaeroobses reaktoris, kus domineerivad *Methanosarcina* sp olema kerge saavutada stabiilset metanogeneesi protsessi. Perekonna *Methanosarcina* sp. võime kasutada metanogeneesiks nii atsetaati kui ka CO<sub>2</sub> koos H<sub>2</sub> võib muuta ülejäänud metanogeenide olemasolu kääritis ülearuseks (De Vrieze jt, 2012).

#### 2.1.4. Katseplaan

Anaeroobse kääritamise katsed viidi läbi kuues katseseerias vastavalt tabelis 4 toodud katseplaanile.

**Tabel 4. Katseplaan**

Katseseeria nr.	Katse algus	Substraat	Inokulum	S/I suhe
1.	12.08.2010	2010. a. värske pilliroog	Paljassaare	~7
2.	5.11.2010	2010. a. kuivatatud pilliroog	Paljassaare/ Salutaguse	~1
3.	3.06.2011	2010. a. kuivatatud pilliroog	Paljassaare	~7
4.	11.08.2011	2011. a. värske pilliroog	Paljassaare	~1/ ~7
5.	28.10.2011	2010. a. kuivatatud pilliroog	Salutaguse	~7
6.	27.02.2012	2010. a. kuivatatud pilliroog	Salutaguse	~4

**Esimeses katseseerias** kääritati eelpool nimetatud üheteistkümnest erinevast kohast pärit värsket (umbes 1 cm pikkusteks tükkideks lõigatud) pilliroogu koos AS Tallinna Vesi Paljassaare reoveepuhastusjaama metaantankist pärineva roveesetega. Substraadi ja inokulumi lenduvainete suhe oli ~7. Niisugune suhe valiti, et tekitada reaalsele kääritamisele (kus segu on suhteliselt viskoosne) võimalikult lähedane olukord. Augustis korjatud pilliroog valiti katsete läbiviimiseks

kahel põhjusel. Esiteks, toitainete sisaldus pilliroos on kõige suurem juulis ja augustis, seega sellel perioodil roogu niites saab toitainete sisaldust veekogus vähendada (Hansson ja Fredriksson, 2004). Teiseks, sellest tulenevalt, eraldub suve lõpus korjatud roost kääritamisel rohkem metaani kui suve alguses korjatud roost (Koor, 2008). Antud katseseeria eemärk oli hinnata pilliroo metaanipotentsiaali ja selle sõltuvust pilliroo korjamise piirkonnast ning võrrelda seda varasemate uurimustööde tulemustega.

Antud katseseerias Rocca al Mare ning Jõesuu roostikest kogutud proovide biogaasistamise katsed ebaõnnestud, seega neid tulemusi edaspidi ei käsitleta.

**Teises katseseerias** kääritati kuivatatud-peenestatud pilliroogu (Vaibla, Kiideva, Haapsalu Aiavilja, Turbuneeme, Puhtu ja Papiniidu) kuues reaktoris koos Paljassaare reoveepuhastusjaama inokulumiga ning kahes reaktoris (Kiideva, Papiniidu) Salutaguse Pärmitehase reoveepuhasti inokulumiga. S/I suhe kõikides reaktorites oli ~1. Eesmärk oli määrata kuivatatud-peenestatud pilliroo metaanipotentsiaal ning võrrelda kahe erineva inokulumi sobivust pilliroo anaeroobseks kääritamiseks.

**Kolmandas katseseerias** kääritati kuivatatud-peenestatud pilliroogu Paljassaare reoveepuhastusjaama inokulumiga. S/I suhe oli ~7. Eesmärk oli uurida S/I suhte mõju metaani tootlikkusele ning kuivatamise-peenestamise mõju metaani tootlikkusele.

**Neljandas katseseerias** kääritati 2011. aasta augustis Pärnu rannast (Papiniidu) korjatud värsket pilliroogu koos Paljassaare reoveepuhastusjaama inokulumiga. Ühes reaktoris läbiviidud katses oli S/I suhe ~7 ning teises ~1. Eesmärk oli võrrelda erinevatel aastatel (2010 ja 2011) kogutud pilliroo metaanipotentsiaale ning uurida S/I suhte mõju metaanipotentsiaalile.

**Viiendas katseseerias** kääritati kuivatatud-peenestatud pilliroogu Salutaguse reoveepuhasti inokulumiga. S/I suhe oli ~7. Eesmärk oli välja selgitada, kas see inokulum sobib pilliroo kääritamiseks paremini kui Paljassaare reoveepuhasti oma ning uurida, kas inokulumi sobivust mõjutab S/I suhe.

**Kuuendas katseseerias** kääritati kuivatatud-peenestatud pilliroogu Salutaguse reoveepuhasti inokulumiga. S/I suhe oli ~4. Katsed viidi läbi väiksema S/I suhtega, sest suhte 7 puhul oli segu

liiga viskoosne ning substraat ja inokulum segunesid väga aeglaselt. Katseseeria eesmärk oli uurida S/I suhte mõju metaani tootlikkusele.

Igas katseseerias käivitati üks anaeroobne kääritamine nn tühiproovi reaktoris, milles oli vaid inokulum.

## **2.2. Analüüsimetoodika**

Katsete käigus mõõdeti regulaarselt reaktorites olevat rõhku ja gaasifaasi koostist. Katsete alguses määrati substraatide ja inokulumide ning katsete lõpus kogu kääritatava massi kuiv- ja lenduvaine sisaldused. Saadud mõõtmistulemuste põhjal arvutati erinevate katsete metaani produktsioonid.

### **2.2.1. Kuiv- ja lenduvaine sisalduse määramine**

Substraadi ja inokulumi (S/I) suhe näitab substraadi lenduvaine kogust (bioloogiliselt laguneva orgaanilise aine osa), mis on lisatud inokulumi lenduvaine (biogaasi tootvate mikroorganismide) kogusele, et käivituks kääritusprotsess. See suhe on oluline nii tööstuslike perioodiliste seadmetega töötamisel kui ka substraadi biokeemilise metaanipotentsiaali (BMP) määramisel. (Liu jt, 2009)

S/I suhte arvutamise jaoks määrati enne katsete alustamist kõigi proovide ja inokulumide kuiv- ja lenduvaine sisaldus protsentuaalselt. Lenduvaine sisalduse määramine nii katsete alguses kui ka lõpus oli oluline ka biolagundatavuse efektiivsuse hindamise jaoks.

Värske pilliroo proovide **kuivaine sisalduse** määramiseks tükeldati roog esmalt ~1cm pikkusteks tükkideks (joonis 16a). Seejärel asetati materjal eelnevalt konstantse massini kuumutatud portselantiiglitesse. Tiigid proovidega kaaluti analüütilistel kaaludel (Sartorius 1801) ning asetati kaheksaks tunniks kuivatuskappi (*Shkaf sushilnõi elektricheski kruglõi 2B-151*) temperatuurile  $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Peale kuumutamist asetati tiigid  $\text{CaCl}_2$ -ga täidetud eksikaatorisse jahtuma. Jahtunud tiigid kaaluti üksikshaaval analüütilistel kaaludel. Kuivaine sisalduse täpseks määramiseks korrati protseduuri kuni konstantse massi saavutamiseni.





**Joonis 16. Pilliroog enne kuivaine määramist (a) ja peale lenduvaine määramist (b).**

Inokulumi ja kuivatatud-peenestatud pilliroo kuivaine sisalduse määramine toimus analoogselt värskel pilliroo kuivaine sisalduse määramisega. Erinevus seisnes vaid proovide ettevalmistamise etapis: nii inokulumi kui ka kuivatatud-peenestatud pilliroogu segati hoolikalt enne tiiglitesse asetamist.

Peale kuivatamist tiiglitse jäänud kuivaine mass ja proovi kuivaine protsentuaalne sisaldus leiti järgnevate valemite abil:

$$m_{KA} = m_{m\ddot{a}rg\ proov} - (m_{tiigel+m\ddot{a}rg\ proov} - m_{tiigel+KA}), \quad (2.1)$$

$$KA_{\%} = \frac{m_{KA}}{m_{m\ddot{a}rg\ proov}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

kus  $m_{KA}$  – proovi mass peale kuivatamist, g,

$m_{m\ddot{a}rg\ proov}$  – proovi mass enne kuivatamist, g,

$m_{tiigel+m\ddot{a}rg\ proov}$  – tiigli ja proovi mass kokku enne kuivatamist, g,

$m_{tiigel+KA}$  – tiigli ja proovi mass kokku peale kuivatamist mass, g.

**Lenduvaine sisaldus** määrati kohe peale kuivaine sisalduse määramist. Selleks asetati tiiglid koos kuivainega külma muhvelahju (Linn High Term GmbH LM 412), et vältida proovi välja lendamist tiiglist ahju asetamise momendil. Tiigleid koos prooviga põletati muhvelahjus  $550 \pm 25^{\circ}\text{C}$  juures 1,5 tundi. Seejärel asetati need  $\text{CaCl}_2$ -ga täidetud eksikaatorisse jahtuma. Jahtunud tiiglid (joonis 16b) kaaluti üksikshaaval analüütilistel kaaludel. Lenduvaine täpse sisalduse määramiseks korrati protseduuri kuni konstantse massi saavutamiseni.

Põletamisjärgselt määrati proovi lenduvaine protsentuaalne sisaldus:

$$LA_{\%} = \frac{m_{LA}}{m_{KA}} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

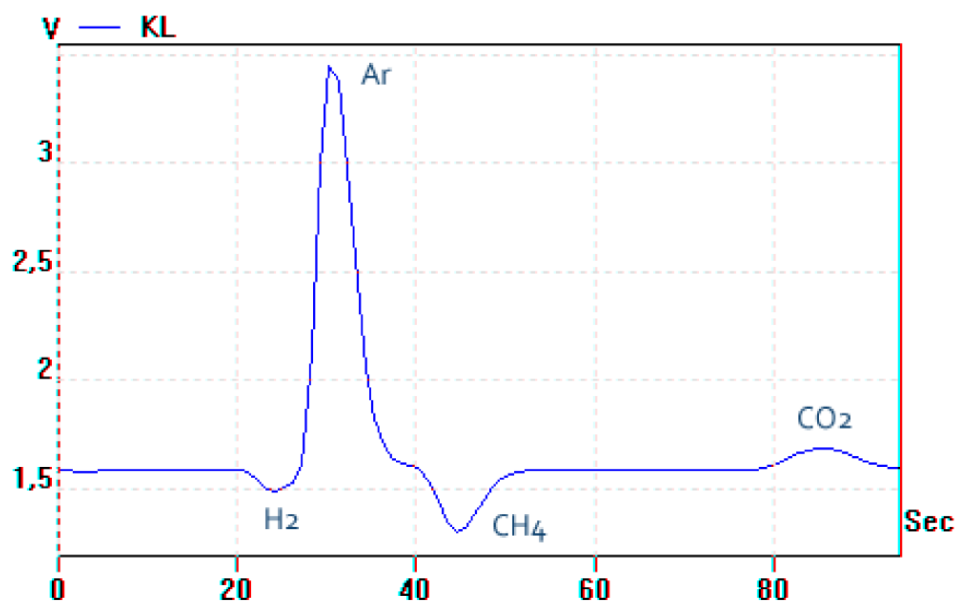
kus  $m_{LA}$  – proovi mass peale põletamist, g,  
 $m_{KA}$  – proovi mass peale kuumutamist, g.

### 2.2.2. Biogaasi koostise määramine gaaskromatograafia

Katse vältel võeti reaktoritest regulaarselt (katse algul kord päevas, lõpupoole kord nädalas) gaasiproove. Gaasikoostist määrati soojusjuhtivusdetektoriga gaasi-adsorptsioonkromatograafi (Varian Model 3700) abil, mille tööparameetrid olid järgnevad:

- kandegaas – Nitrogen 5.0 AGA, puhtusega 99,9999%
- kandegaasi kiirus – 30 ml/min
- kolonni täidis – Porapak Q
- kolonni termostaadi temperatuur – 42 C
- detektori ploki temperatuur – 120C
- gaasiproovides määratavad gaasid – CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>.

Joonisel 17 on toodud analüüsimise tulemusena saadud näidiskromatogramm.



*Joonis 17. Gaaskromatograafia Varian Model 3700 saadud näidiskromatogramm*

### 2.2.3. Arvutuslikud parameetrid

Kromatogrammide alusel arvutati programmi Origin6.0 abil väljunud piikide pindalad. Kasutati välisstandardi meetodit: analüüsitava proovi piikide pindalade võrdlemisel standardite piikide pindaladega arvutati MS Excel programmi abil **gaaside sisaldused proovis mahuprotsentides**:

$$c_{\%} = \frac{S_{proov}}{S_{standard}} \cdot 100\% , \quad (2.4)$$

kus:  $S_{proov}$  – analüüsitud proovis määratava aine piigi pindala, suhteline ühik,  
 $S_{standard}$  – määratava aine standardi piigi pindala, suhteline ühik.

Gaaside protsentuaalseid sisaldusi kasutades saab arvutada **metaani moolosa** biogaasis:

$$x_{CH_4} = \frac{c_{CH_4}}{c_{kõik}} = \frac{\frac{\rho_{CH_4} \cdot CH_{4,mahu\%}}{M_{CH_4}}}{\frac{\rho_{CH_4} \cdot CH_{4,mahu\%}}{M_{CH_4}} + \frac{\rho_{CO_2} \cdot CO_{2,mahu\%}}{M_{CO_2}}} , \quad (2.5)$$

kus  $c_{CH_4}$  – metaani molaarne kontsentratsioon, mol/L,  
 $c_{kõik}$  – kõigi gaasikomponentide molaarne kontsentratsioon kokku, m/L,  
 $\rho_{CH_4}$  – metaani tihedus normaaltingimustel, g/L,  
 $M_{CH_4}$  – metaani molaarmass, g/mol,  
 $CH_{4,mahu\%}$  – metaani sisaldus biogaasis, mahu%,  
 $\rho_{CO_2}$  – süsihappegaasi tihedus normaaltingimustel, g/L,  
 $M_{CO_2}$  – süsihappegaasi molaarmass, g/mol,  
 $CO_{2,mahu\%}$  – süsihappegaasi sisaldus biogaasis, mahu%.

Asendades valemisse konstandid, saadi metaani moolosa arvutamiseks järgmine valem:

$$x_{CH_4} = \frac{\frac{0,688}{16,043} \cdot CH_{4,mahu\%}}{\frac{0,688}{16,043} \cdot CH_{4,mahu\%} + \frac{1,842}{44,01} \cdot CO_{2,mahu\%}} . \quad (2.6)$$

OxiTop® andmehõiveseadmest saadud toorikfaili andmete põhjal arvutati esmalt **kumulatiivne rõhk** (hPa) reaktoris:

$$P_{sum,t} = P_{sum,t-1} + P_t - P_{t-1}, \quad (2.7)$$

kus  $P_{sum,t-1}$  – summaarne rõhk eelmises katsepunktis, hPa,  
 $P_t$  – rõhu hetkeväärtus antud katsepunktis, hPa,  
 $P_{t-1}$  – rõhu hetkeväärtus eelnevas katsepunktis, hPa.

Järgnevalt oli võimalik arvutada **kumulatiivne biogaasi kogus millimoolides**:

$$n_{biogaas} = \frac{P_{biogaas} \cdot V_{biogaas}}{R \cdot T}, \quad (2.8)$$

- kus  $P_{biogaas}$  – biogaasi rõhk reaktoris, kPa,  
 $V_{biogaas}$  – biogaasi ruumala reaktoris, cm<sup>3</sup>,  
 $R$  – universaalne gaasikonstant, cm<sup>3</sup> kPa K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  
 $T$  – temperatuur, K.

Enne katsete alustamist inokulumi ei pestud, seega selles sisaldus samuti vähesel määral toitaineid, mille lagundamisel eraldus biogaasi. Ainult **substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biogaasi kogus millimoolides** arvutatakse järgnevalt:

$$n_{subs} = n_{biogaas} - n_{inok} \cdot \frac{m_{inok.segus}}{m_{inok}}, \quad (2.9)$$

- kus  $n_{biogaas}$  – substraadi ja inokulumi lagunemisel kokku tekkinud biogaasi, mmol,  
 $n_{inok}$  – inokulumi lagunemisel eraldunud biogaasi kogus, mmol,  
 $m_{inok.segus}$  – inokulumi mass, mis oli lisatud substraadile, g,  
 $m_{inok}$  – inokulumi mass, mis oli tühiproovi pudelis, g.

**Substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biogaasi kogus lenduvaine massi kohta (mmol/ LA):**

$$n_{subs/LA} = \frac{n_{subs}}{m_{subs} \cdot \frac{KA\%}{100\%} \cdot \frac{LA\%}{100\%}}, \quad (2.10)$$

- kus  $n_{subs}$  – substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biogaasi kogus, mmol,  
 $m_{subs}$  – substraadi mas, g,  
 $KA\%$  – proovi kuivaine sisaldus, %,  
 $LA\%$  – proovi lenduvaine sisaldus, %.

**Kumulatiivne biometaani kogus (mmol):**

$$n_{CH_4,t} = n_{CH_4,t-1} + (n_{biogaas,t} - n_{biogaas,t-1}) \cdot x_{CH_4}, \quad (2.11)$$

- kus  $n_{CH_4,t-1}$  – kumulatiivne biometaani kogus eelmises katsepunktis, mmol,  
 $n_{biogaas,t}$  – kumulatiivne biogaasi kogus antud katsepunktis, mmol,  
 $n_{biogaas,t-1}$  – kumulatiivne biogaasi kogus eelnevas katsepunktis, mmol,  
 $x_{CH_4}$  – metaani moolosa antud katsepunktis.

Ainult **substraadi lagunemisel tekkinud biometaaani kogus (mmol):**

$$n_{CH_4,subs} = n_{CH_4} - n_{CH_4inok} \cdot \frac{m_{inok.segus}}{m_{inok}}, \quad (2.12)$$

kus  $n_{CH_4}$  – substraadi ja inokulumi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaaani kogus kokku, mmol,

$n_{CH_4inok}$  – inokulumi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaaani kogus, mmol

$m_{inok.segus}$  – inokulumi mass mis oli lisatud substraadile, g,

$m_{inok}$  – inokulumi mass, mis oli tühiproovi pudelis, g.

**Substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaaani kogus lenduvaine massi kohta (mmol/g LA):**

$$n_{CH_4subs/LA} = \frac{n_{CH_4subs}}{m_{subs} \cdot \frac{KA\% \cdot LA\%}{100\% \cdot 100\%}}, \quad (2.13)$$

kus  $n_{CH_4subs}$  – substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaaani kogus, mmol,

$m_{subs}$  – substraadi mass, g,

$KA\%$  – proovi kuivaine sisaldus, %,

$LA\%$  – proovi lenduvaine sisaldus, %.

**Substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaaani kogus märgmassi massi kohta ( $m^3/t$  MM):**

$$V_{CH_4,MM} = \frac{n_{CH_4,subs} \cdot 22,4 \cdot 1000}{m_{proov,MM}}, \quad (2.14)$$

kus  $n_{CH_4subs}$  – substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaaani kogus, mol,

22,4 – ühe mooli gaasi ruumala normaaltingimustel, L,

$m_{proov,MM}$  – kääritatava proovi märgmass, g,

1000 – tulemuse teisendamiseks tonnideks (ilma teisenduseta on ühikuks L/g ehk  $m^3/kg$ ).

**Substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaaani kogus lenduvaine kohta ( $m^3/t$  LA):**

$$V_{CH_4,LA} = \frac{n_{CH_4,subs} \cdot 22,4 \cdot 1000}{m_{proov,LA}}, \quad (2.15)$$

kus  $n_{CH_4subs}$  – substraadi lagunemisel eraldunud kumulatiivne biometaaani kogus, mol,

22,4 – ühe mooli gaasi ruumala normaaltingimustel, L,

$m_{proov,LA}$  – kääritatavas proovis sisalduva lenduvaine mass, g,

1000 – tulemuse teisendamiseks tonnideks (ilma 1000 korrutamata tuleks ühikusk L/g ehk  $m^3/kg$ ).

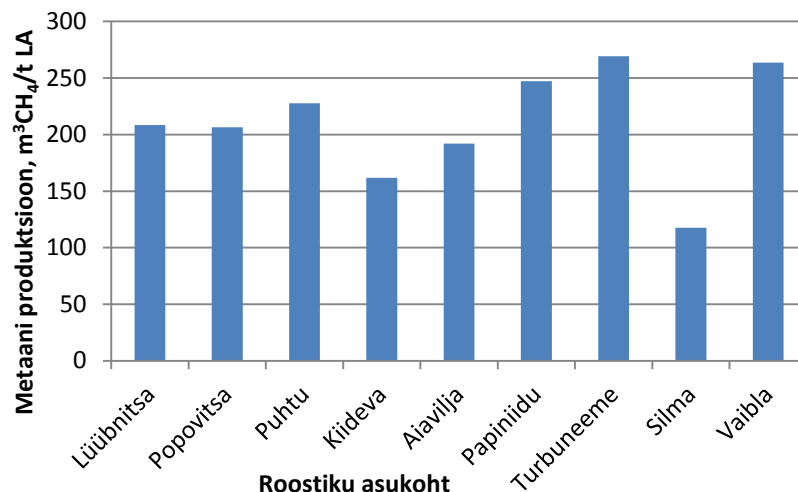
## **2.3. Tulemused ja arutelu**

Käesoleva töö üks eesmärkidest oli uurida eksperimentaalselt pilliroo kasutamist biogaasi tootmise toorainena. Käesolevas alapeatükis on toodud pilliroo kasvukoha, kasvuaasta, kuivatamise ja peenestamise, inokulumi valiku ning substraadi ja inokulumi suhte mõju metaani produktsioonile.

### **2.3.1. Kasvukoha mõju biometaani saagisele**

Varasemates uuringutes püüti pilliroo metaani saagist seostada pilliroo toitainete (N, P, K) sisaldusega kasvukohas (Kaljumets, 2011). Leiti küll seos toitainete sisalduse ja kasvukoha antropogeense ja/või eutrofeerumise mõju vahel, kuid mõju metaani produktsioonile ei täheldatud. Pillirooproovide metaanipotentsiaalid jäid vahemikku 153-237 m<sup>3</sup>/t LA kohta. Suurimad metaanipotentsiaali väärtused olid Kiideva (237 m<sup>3</sup>/t LA) ja Papiniidu (220 m<sup>3</sup>/t LA) roostikest kogutud proovidel. Kiideva on Matsalu rahvusparki kuuluv väikese inimõjuga roostik, mille proovide toitainete sisaldus oli väike, Papiniidu asub aga Pärnu rannapiirkonnas ja sealt kogutud pillirooproovides oli lämmastikusisaldus veidi kõrgem.

Et Eestis kasvab pilliroog nii mererannas kui ka siseveekogude ääres, siis esimeses katseseerias uuriti, kas metaani potentsiaal sõltub pilliroo kasvupiirkonnast. Pilliroog koguti seitsmest mereranna roostikust (Puhtu, Kiideva, Aiavilja, Papiniidu, Turbuneeme, Silma, Rocca al Mare) ja neljast siseveekogu roostikust (Lüübnitsa, Popovitsa, Vaibla, Jõesuu). Joonisel 18 on toodud metaani produktsioon olenevalt roostiku asukohast. Joonisel pole esitatud Rocca all Mare ja Jõesuu roostikest kogutud pillirooproovide metaani produktsioone, sest need kääritamiskatsed ebaõnnestusid hermeetilisuse probleemide tõttu.



**Joonis 18. Pilliroo kumulatiivne metaani tootmine käärutamise 60. päevaks erinevates roostikes (1. katseseeria)**

Tabelis 5 on toodud nii erinevate kasvukohtade metaani tootmine kui ka arutatud erinevate kasvupiirkondade (mererand, siseveekogud) keskmised metaani tootmine. Mereranna roostike pilliroo metaani tootmine saadi  $203 \pm 57$  m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t LA ning siseveekogude puhul oli see  $226 \pm 32$  m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t LA. Selle põhjal võib väita, et ka roostiku asukoht ei mõjuta märkimisväärselt tekkiva metaani kogust.

**Tabel 5. Pilliroo biometaani saagis roostiku piirkonna ja kasvukoha järgi (1. katseseeria)**

Piirkond	Kasvukoht	Metaani tootmine märgmassi kohta, m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /t MM	Metaani tootmine lenduvaine kohta, m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /t LA	Keskmine metaani tootmine lenduvaine kohta, m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /t LA
Mererand	Puhtu	91	228	$203 \pm 57$
	Kiideva	70	162	
	Aiavilja	89	192	
	Papiniidu	98	247	
	Turbuneeme	89	269	
	Silma	52	118	
	Siseveekogu	Lüübnitsa	74	
Popovitsa	67	206		
Vaibla	78	264		
<b>Keskmine</b>		<b>79 ± 15</b>	<b>211 ± 49</b>	

Läbiviidud katsetes keskmine metaani tootmine 60. päevaks oli  $211 \pm 49$  m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t LA, mis on võrreldav nii Rootsis, Kalmaris läbiviidud katsete tulemustega ( $220$  m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t LA) (Risén jt,

2013) kui ka Soomes, Jyväskylä läbiviidud katsete tulemustega (220-260 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t LA) (Jagadabhi jt, 2011).

Et ühelt hektarilt kogutud pilliroo märgmass on 19,98 t (Kask jt, 2007), siis Eestis potentsiaalselt niidetavalt 3700 hektarilt oleks võimalik saada pilliroogu 74 067 t (märgmassina). Arvestades katsetes määratud pilliroo keskmist metaani produktsiooni märgmassi kohta (79 ± 15 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t MM, tabel 5) oleks Eestis võimalik pilliroost toota 5,9 mln Nm<sup>3</sup> biometaani. 40% toodetavast biometaanist kulub protsessi enda tarbeks (Risén jt, 2013), seega pilliroost toodetavast biometaanist saaks transpordikütusena kasutada 3,5 mln Nm<sup>3</sup>. Peatükis 1.3.2. arutati, et 10% vedelkütuste asendamiseks oleks vaja 86,6 mln Nm<sup>3</sup> biometaani. Vajalikust biometaani kogusest saaks toota 4% pilliroo biogaasistamise teel. Arvutused on toodud lisas 2, kus on esitatud ka prognoos roostike pindala 27 746 hektarit kohta, mille puhul vajalikust biometaani kogusest saaks toota 14% pilliroo biogaasistamise teel.

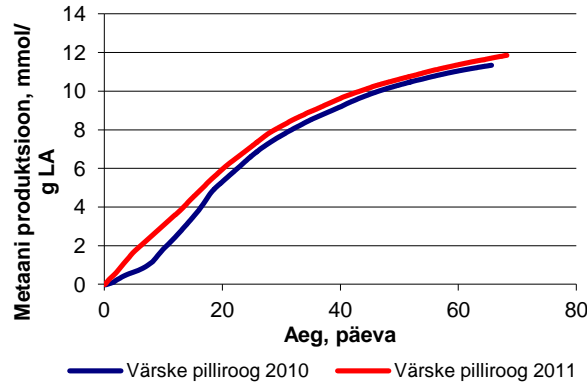
### **2.3.2. Kasvuaasta mõju biometaani saagisele**

Rooväljade pindala võib aastate lõikes erineda, sõltudes nende majandamisest ja ilmastikuoludest (Ü. Kask ja L. Kask, 2013b). Sellest tulenevalt tekkis vajadus uurida, kas aastate lõikes võib erineda ka pilliroo metaani produktsioon.

Esimese ja neljanda katseseeria tulemuste põhjal saab võrrelda 2010. ja 2011. aastal Pärnu rannast (Papiniidu) kogutud pillirooproovide metaani produktsioone. Mõlema katseseeria puhul oli S/I suhe ~7 ning inokulumina kasutati AS Tallinna Vesi Paljassaare reoveepuhastusjaama metaantankist pärinevat reoveesetet.

Joonisel 19 on toodud 2010. ja 2011. aastal kogutud pilliroo kumulatiivsed metaani produktsioonid millimoolides substraadi lenduvaine kohta. 2010. aastal kogutud pilliroo metaani produktsioon 65. päevaks oli 11,3 mmol/g LA (101 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t MM) ning 2011. aastal kogutud pilliroo metaani produktsioon 11,7 mmol/g LA (98 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t MM). Tulemuste erinevus on vaid 3%, seega võib väita, et pilliroo metaani produktsioon aastate lõikes märkimisväärselt ei erine. 2010. a. katseseerias määratud metaani produktsioon mmol/g lenduvaine kohta oli mõnevõrra väiksem kui 2011. a. katseseerias, seevastu metaani produktsioon m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t märgmassi kohta oli suurem. 2010. aastal kogutud pillirooproovid olid kuivemad: kuivainesisaldused vastavalt 42% (2010 a.) ja 39% (2011.a.).





*Joonis 19. Pilliroo metaaniproduksioon 2010. ja 2011. aastal (Papiniidu, 1. ja 4. katseseeria)*

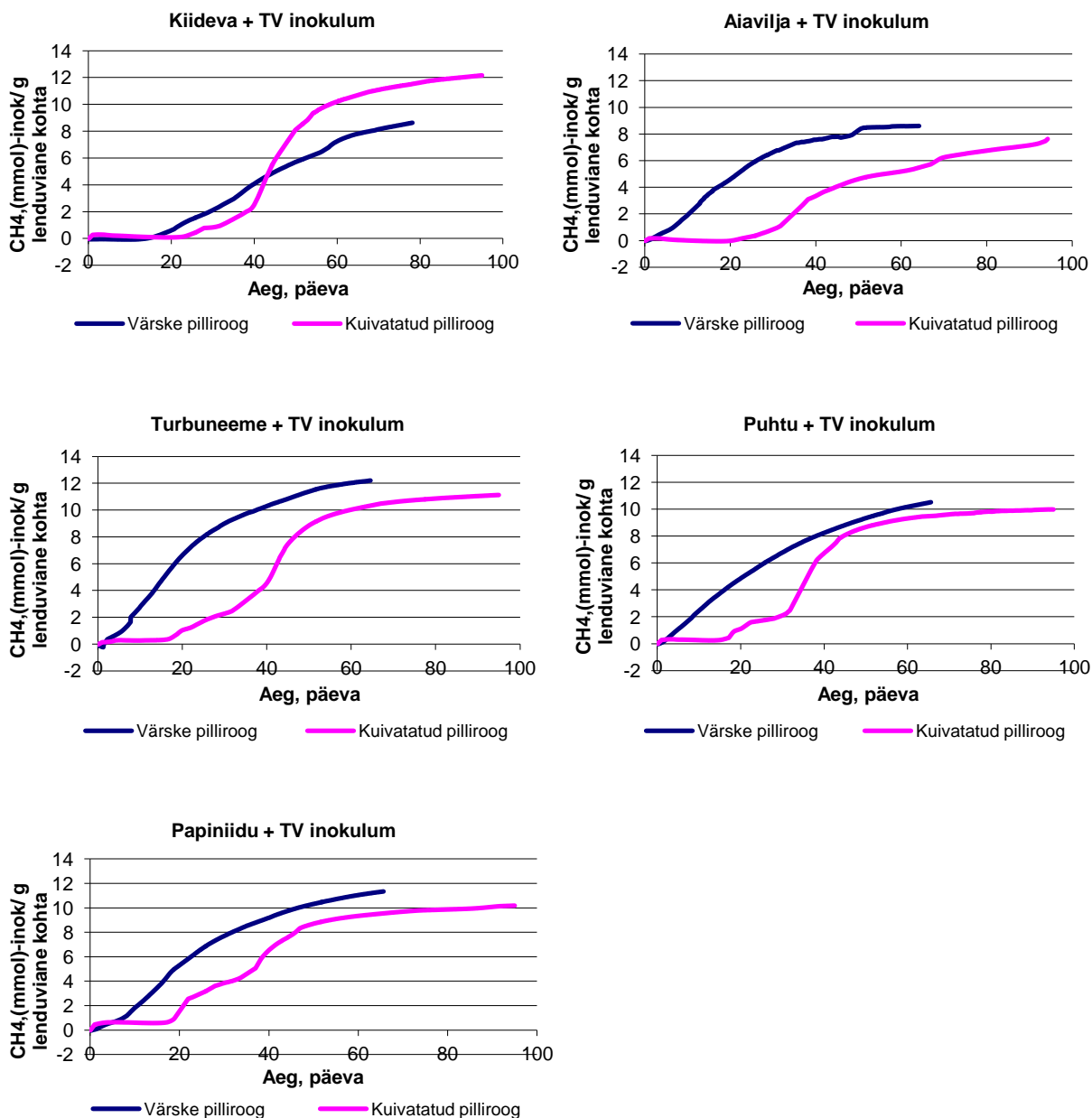
### 2.3.3. Pilliroo kuivatamise ja peenestamise mõju biometaani saagisele

Värske pilliroo niitmist piirab eelkõige see, et roostikud on lindudele headeks pesitsuspaikadeks. Erinevad autorid on roostike lausniitmise mõju linnustikule hinnanud erinevalt. Boulord' ja kaasautorite andmetel roostiku niitmine pesitsusaja algust, pesade hülgamist või selle tõenäosust ei mõjutanud, sest kogu pesitsusaja vältel oli taimkate üldiselt suhteliselt sarnane (Boulord jt, 2012). Trnka ja kaasautorid soovivad lausniitmise asemel pigem väikesemahulist mosaiikset niitmist, sest sellel puudub negatiivne mõju nii (värvuliste) pesade säilimisele kui ka toidu kättesaadavusele (Trnka jt, 2014).

Linnustikukaitse seisukohalt on värsket pilliroogu võimalik niita vaid suve lõpus – juulis ja augustis. See on otstarbekas veel kahel põhjusel. Esiteks, toitainete sisaldus pilliroos on sellel perioodil kõige suurem – seega roogu niites saab toitainete sisaldust veekogus vähendada (Hansson ja Fredriksson, 2004). Teiseks, sellest tulenevalt eraldub suve lõpus korjatud roost kääritamisel rohkem metaani kui suve alguses korjatud roost (Koor, 2008).

Et pilliroo koristamise aeg on suhteliselt lühike, tuleks suuremate koguste pilliroo niitmise järel seda säilitada, et sellest hiljem anaeroobse kääritamise teel biogaasi/biometaani toota. Üks säilitamise võimalusi on pilliroo kuivatamine, mille mõju uurimine biogaasi tootmisele oli üks käesoleva töö eesmärkidest. Lisaks proovid ka peenestati, et suurendada mikroorganismidele kättesaadava materjali eripinda. Pilliroo kuivatamise ja peenestamise mõju hinnati 1. katseseeria (värske pilliroog) ja 3. katseseeria (kuivatatud ja peenestatud pilliroog) tulemusi võrreldes. Mõlemas katseseerias kääritati pilliroogu Paljassaare reoveepuhastusjaama inokulumiga,

mõlemas katseseerias oli S/I suhe ~7. Katsete tulemusel saadud kumulatiivsed metaani produktsioonid (mmol CH<sub>4</sub>/g LA) on toodud graafikutena joonisel 20.

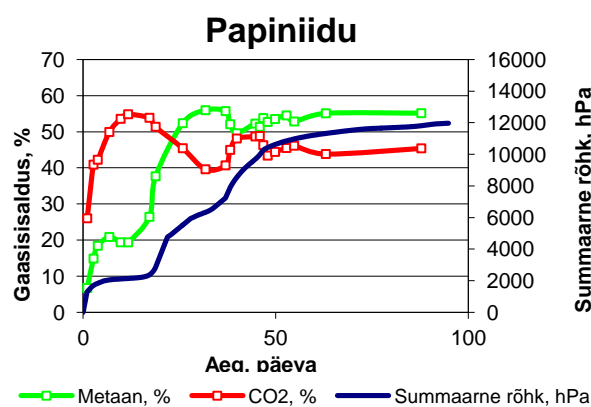
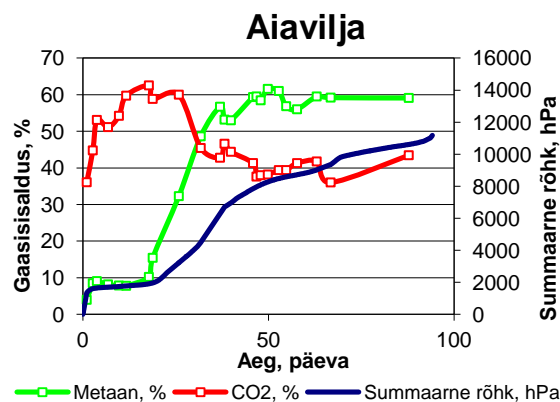
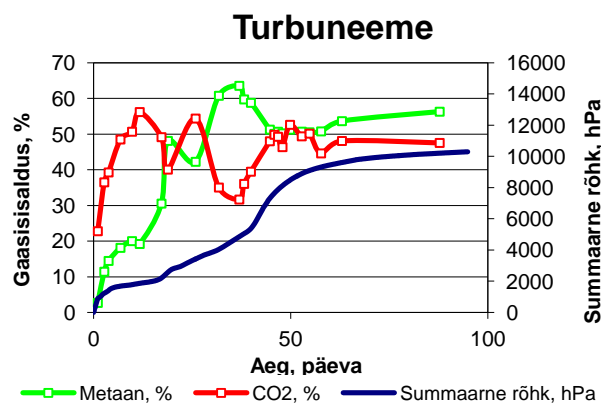
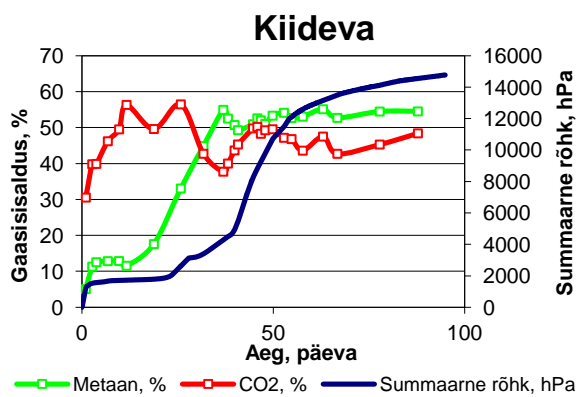
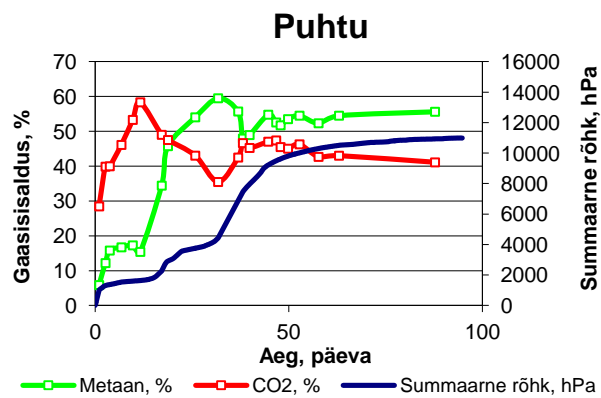
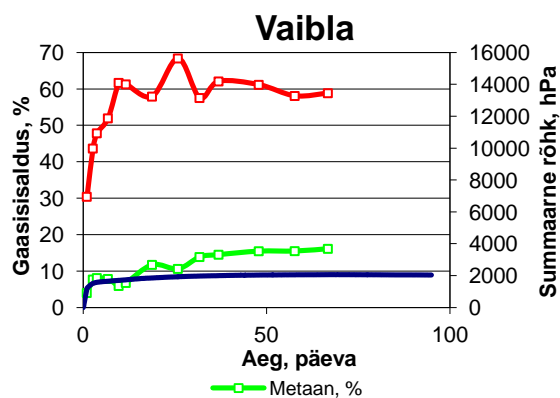


**Joonis 20. Kuivatamise ja peenestamise mõju pilliroo metaaniproduksioonile (1. ja 3. katseseeria)**

Kuivatatud pilliroost saadi umbes sama palju metaani lenduvaine ühiku kohta kui värskest proovist, vastavalt  $228 \pm 41 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$  ja  $210 \pm 49 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$  (tabel 6). Kuivatatud pilliroost ja värskest proovist saadavad metaanikogused (lenduvaine ühiku kohta) olid võrreldavad, kuid

metaaniproduksioon kuivatatud proovist käivitus aeglasemalt. Lahustumatute ühendite (tselluloos) koloniseerimiseks ja hüdrolüüsiks vajavad hüdrolüütilised atsidogeenid suurt eripinda, mida materjali peenestamine peaks soodustama. Lag-faasi pikenemise ja protsessi aeglase käivitumise põhjuseks kuivkääritud puhul on sageli hüdrolüütiliste ensüümide ( $\beta$ -glükosidaas jt.) madal aktiivsus, mille omakorda põhjustab lenduvate rasvhapete (äädikhape, propioonhape, võihape) kuhjumisest tingitud ebasobiv pH (Lu jt, 2007, Liu jt, 2011). Atsidogeense faasi domineerimist peegeldab ka CO<sub>2</sub> kõrge sisaldus gaasifaasis (Vaibla, joonis 21). Atsidogeenid on aktiivsed suhteliselt madala pH juures, kuid atsetogeenidele ja metanogeenidele sobib pigem neutraalne pH. Seega on üheastmelises reaktoris kõigile troofilistele rühmadele sobivaid tingimusi raske saavutada, mistõttu orgaanilise aine tarbimine võib olla aeglane ja mittetäielik (Lv, 2010).

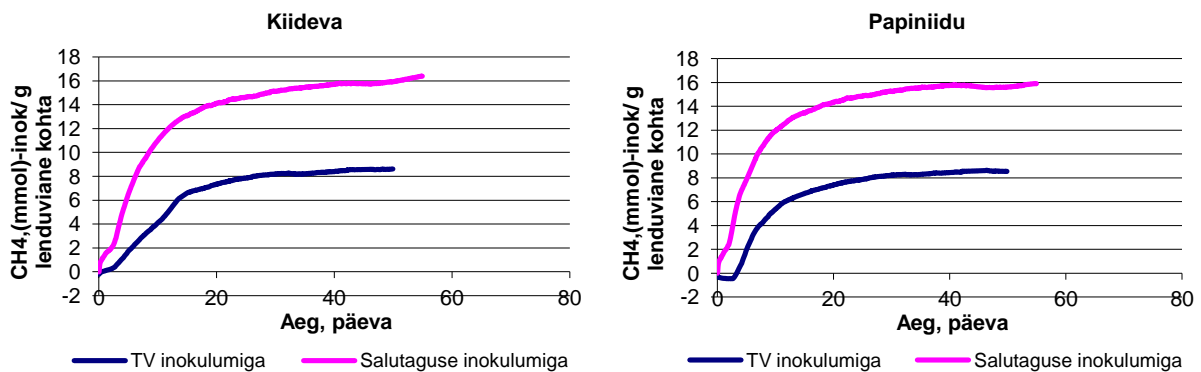
Et lag-faas kuivatatud materjali biogaasistamisel on pikk (20-40 päeva), võib kuivatud pilliroo kääritamiseks kasutada salvestusmeetodil toimivat poolperioodilist süsteemi (vt ptk 1.2.3.3). Osa käärinud materjali jääb reaktoris, millega sobivad mikroorganismid saavad kohe võimaluse uut materjali töötlemata hakata. Teine võimalus protsessi kiirendamiseks on hüdrolüüsi soodustamine, kasutades nt aeroobset eeltötlust – kompostimist (Toomik, 2015), nagu see toimub boksimeetodi puhul (vt ptk 1.2.3.4). Kolmandaks – viimaste andmete põhjal on ka põhu kääritamisel saadud rohtse biomassi biometaani potentsiaaliga võrreldavaid tulemusi (Vanamb, 2015), mis näitab, et pilliroo biomassiga koos võib edukalt kääritada kõiki teisi kättesaadavaid biomassi substraate.



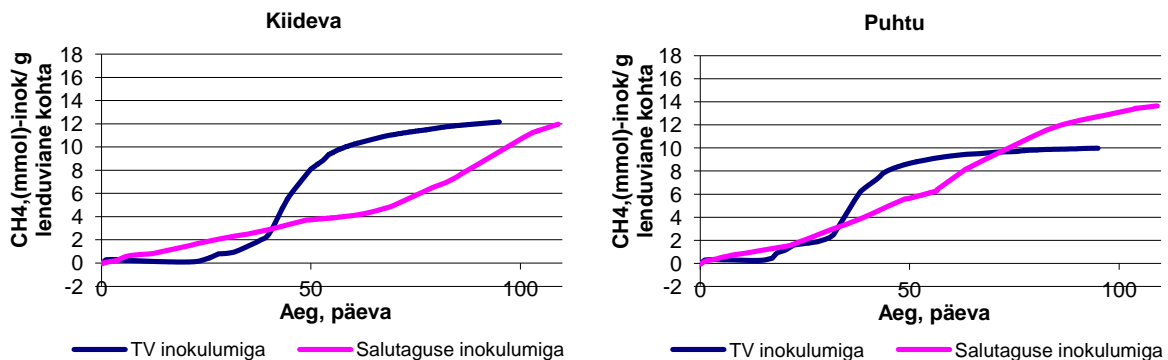
Joonis 21. Gaasifaasi koostis kuivatamise ja peenestamise mõju uurimise katsetes (3. katseseeria)

### 2.3.4. Inokulumi valiku mõju biometaaniga saagisele

Katsetes kasutati kahte erinevat inokulumi – AS Tallinna Vesi Paljassaare reoveepuhastusjaama reoveesetet ja AS Saltaguse Pärmitahas reoveesetet. Mõlema inokulumi mikrobioloogilist koostist on varasemates töödes kirjeldatud (Michelis, 2009, Vinkel, 2011; Kinnunen, 2013). On ka katseandmeid Saltaguse Pärmitehase reoveesette kasutamise kohta rohtse biomassi kääritamiseks (Kaljumets, 2011). Käesolevas töös võrreldi 2. katseseeria (Paljassaare inokulum / Saltaguse inokulum) ning 3. katseseeria (Paljassaare inokulum) ja 5. katseseeria (Saltaguse inokulum) pillirooproovide kääritamise tulemusi. Selgub, et inokulumi valik mõjutab metaaniproduktiooni oluliselt: suhte  $S/I = 1$  puhul oli pillirooproovide metaaniproduktioon (lenduvaine ühiku kohta) Saltaguse inokulumiga ligikaudu 1,4 korda suurem kui Paljassaare inokulumiga, vastavalt  $163 \pm 7 \text{ m}^3/\text{t LA}$  ja  $229 \pm 12 \text{ m}^3/\text{t LA}$  (joonis 22, tabel 6).



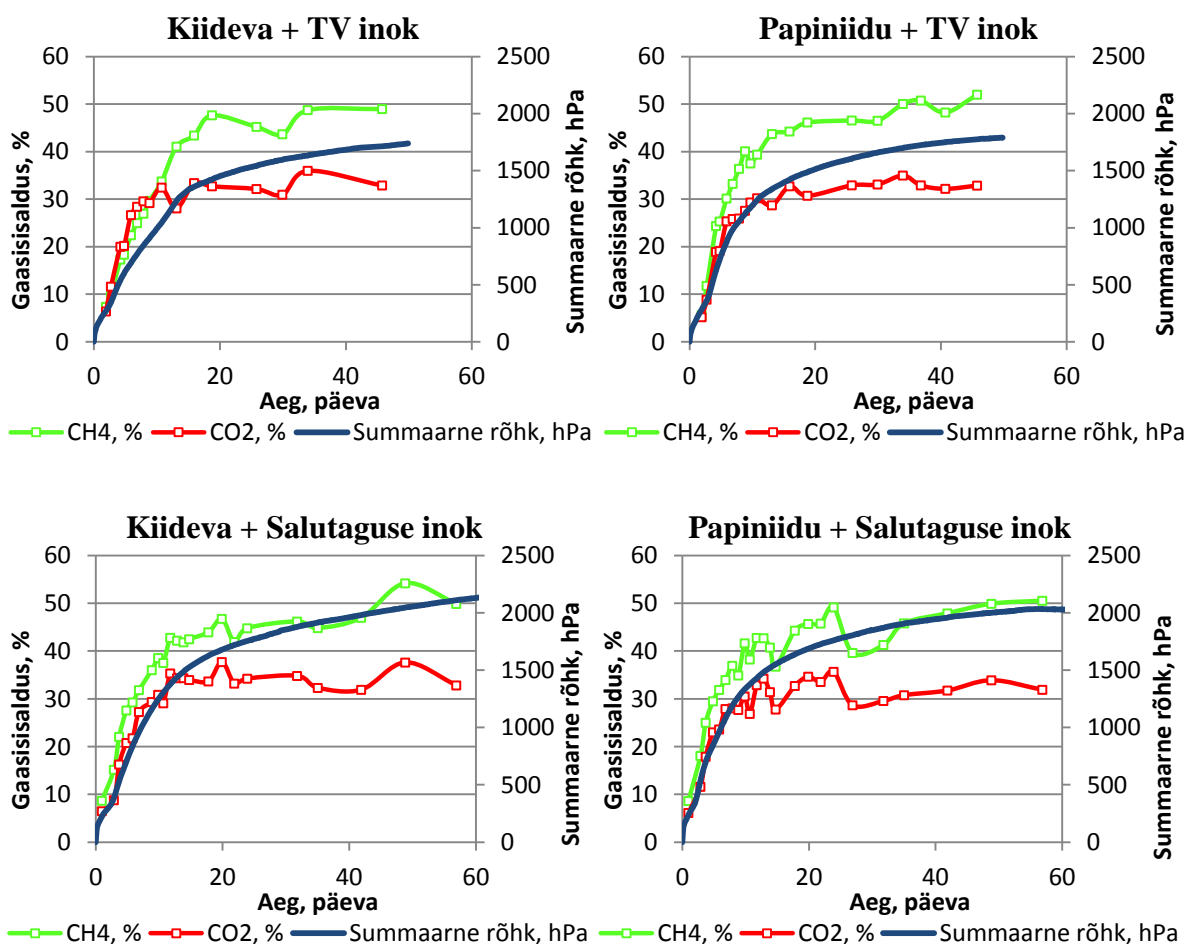
Joonis 22. Paljassaare reoveepuhastusjaama reoveesette (TV inokulum) ja Saltaguse pärmitehase reoveesette inokulumide võrdlus  $S/I=1$  puhul (2. katseseeria)



Joonis 23. Paljassaare reoveepuhastusjaama reoveesette (TV inokulum) ja Saltaguse pärmitehase reoveesette inokulumide võrdlus  $S/I=7$  puhul, 3. ja 5. katseseeria)

Seevastu substraadi ja inokulumi suhtel  $S/I = 7$ , mis on tavapärane kuivkäärituse puhul, käivitus protsess aeglaselt ja mõlema inokulumiga saavutati suhteliselt sarnane metaaniproduksioon, vastavalt  $228 \pm 41 \text{ m}^3/\text{t LA}$  ja  $267 \pm 37 \text{ m}^3/\text{t LA}$  (joonis 23, tabel 6).

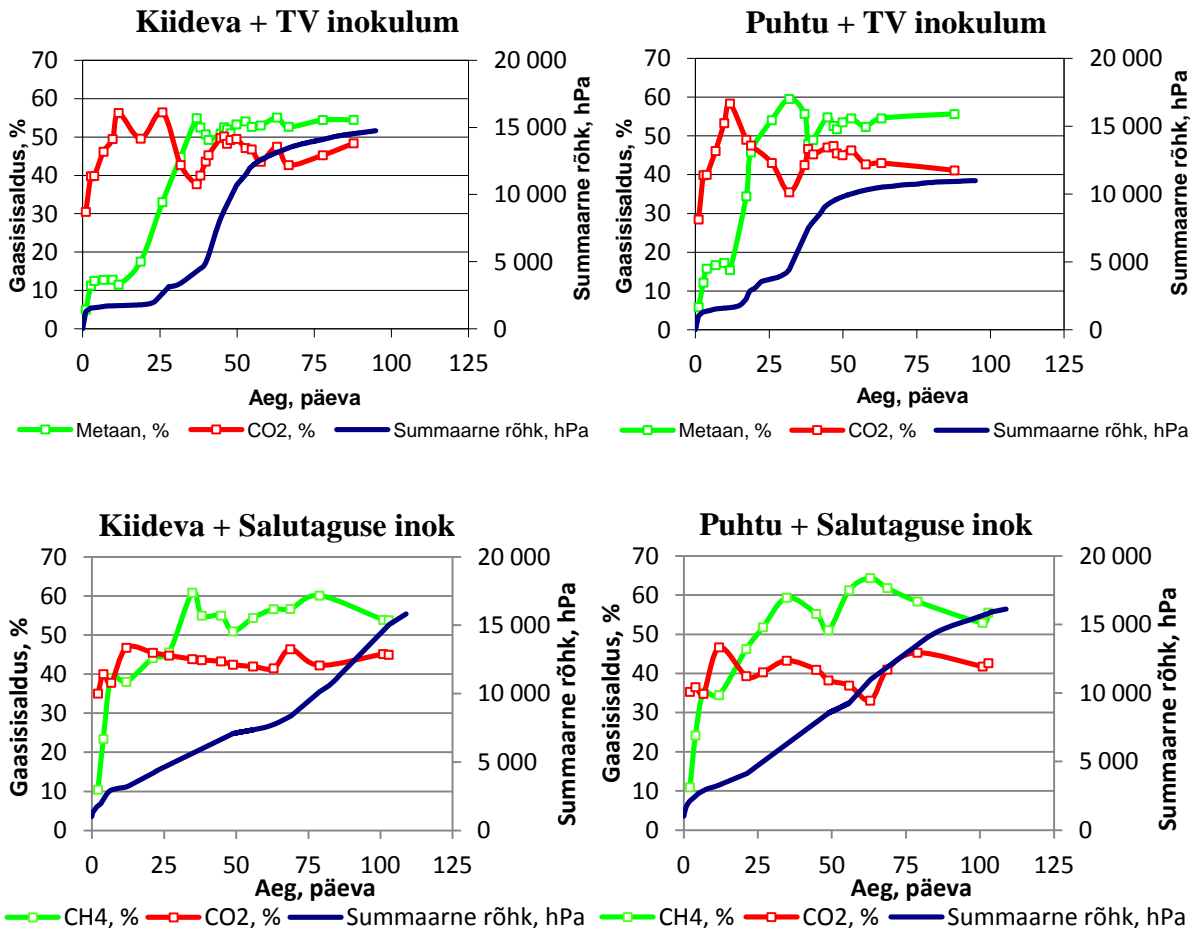
Gaasifaasi analüüs näitab, et suhte  $S/I = 1$  puhul on mõlema inokulumi puhul esialgu ülekaalus atsetoklastiline metanogenees (võrrand 1.11) – nii metaani kui ka  $\text{CO}_2$  sisaldus kasvavad kuni umbes 14. katsepäevani (joonis 24). Seejärel  $\text{CO}_2$  kasv pidurdub, jäädes platoole või langedes veidi. Järgnevalt hakkab domineerima hüdrogenotroofne metanogenees (võrrand 1.13) –  $\text{CH}_4$  jätkab tõusutrendi  $\text{CO}_2$  sisalduse vähenemise arvelt. Salutaguse inokulumiga on  $\text{CH}_4$  produktsioon intensiivsem, ilmselt hüdrogenotroofsete metanogeenide suurema arvukuse tõttu.



**Joonis 24. Gaasifaasi koostis Paljassaare reoveepuhastusjaama reoveesette (TV inokulum) ja Salutaguse pärmitehase reoveesette inokulumide võrdluse  $S/I=1$  puhul (2. katseeria)**

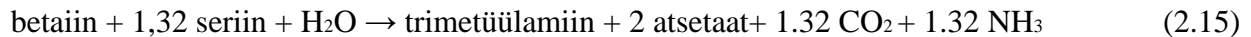
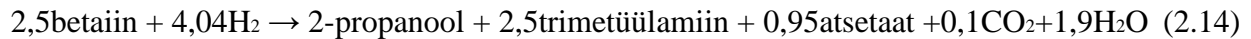


Pilliroo kääritamisel Paljassaare inokulumiga püsib suhte  $S/I = 7$  puhul kuni 14. katsepäevani ülekaalus fermentatsioon ja atsetaadi oksüdeerumine (tekib  $\text{CO}_2$ ), vähesel määral toimib ka atsetoklastilise metanogeneesi (~10%  $\text{CH}_4$  gaasifaasis). Järgneva, kuni 30. katsepäevani kestva hüdrogenotroofse metanogeneesi osa on tagasihoidlik (~55%  $\text{CH}_4$  gaasifaasis). Pilliroo kääritamisel Salutaguse inokulumiga algab hüdrogenotroofne metanogeneesi aga juba 14. katsepäeval, kuid fermentatsiooni selgepiirilist lõppu ja metanogeneesi algust märgata ei ole, vaid metaani juurdekasv jätkub veel 105. katsepäeval (joonis 25). Maksimaalne metaanisaldus gaasifaasis oli 62,97%.

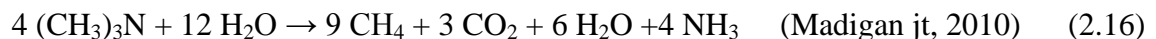


*Joonis 25. Gaasifaasi koostis Paljassaare reoveepuhastusjaama reoveesette (TV inokulum) ja Salutaguse pärmitehase reoveesette inokulumide võrdluse  $S/I=7$  puhul, 3. ja 5. katseseeria.*

Salutaguse pärmitehase reovee ning sellest tulenevalt ka inokulumi eripäraks on suhteliselt suur betaiini (N,N,N-trimetüülglütsiini) sisaldus (kuni 6% kuivainest), sest pärmide toitekeskkonnana kasutatakse suhkrupeedi melassi. Et pärmid betaiini ei tarbi, jääb suurem osa sellest reovette, kus lagundatakse anaeroobses puhastusseadmes erinevateks metüleeritud amiinideks ja atsetaadiks. (Koplimaa jt, 2010):



Tekkinud amiine ja atsetaati kasutavad C-allikana meelsasti atsetotroofsed ja metülotroofsed metanogeenid, nt *Methanosarcina barkeri* (võrrandid 1.11 ja 2.16), mistõttu metüülamiine sisaldavate substraatide teoreetiline metaanipotentsiaal võib olla kuni 430 L/kg LA kohta (Zub jt, 2008). See võib olla samuti üheks põhjustest, miks katsetes kus S/I suhe oli ~1, tekkis Salutaguse inokulumi kasutades rohkem biometaani kui Paljassaare inokulumiga.



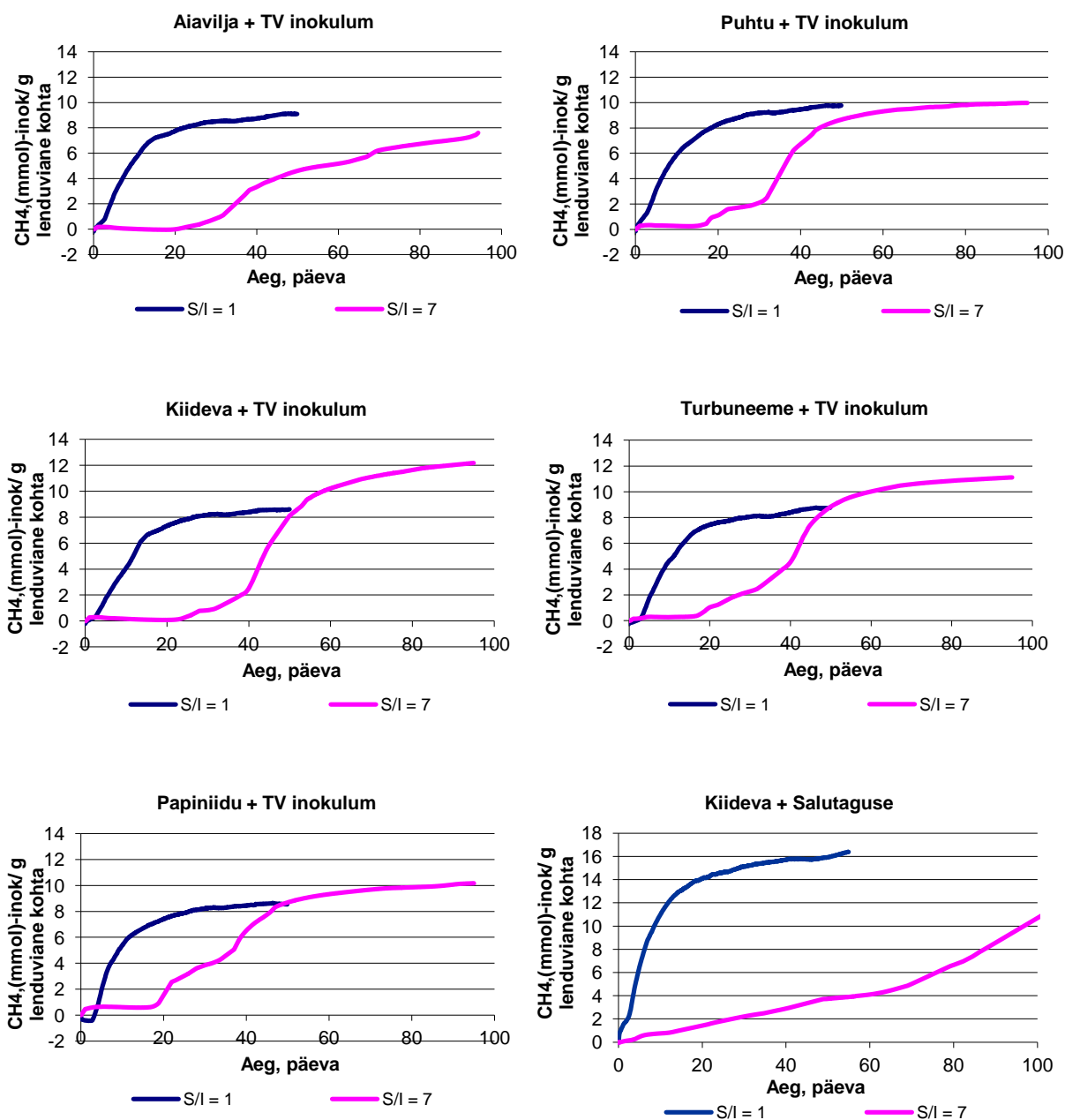
Salutaguse inokulumis oli tõenäoliselt vähem atsetaati oksüdeerivaid baktereid kui Paljassaare inokulumis. Graafikul ei ilmne ka järsku metaani produktsiooni tõusu, mis viitaks fermentatsiooni ja atsetogeneesi etapi lõpule ning metanogeneesi etapi algusele (joonised 23 ja 25). Paljassaare reoveepuhastusjaama settes oli aga esindatud hõimkond *Firmicutes* (kuhu kuulub nt hüdrofüüsi ja atsidoogeneesi teostav perekond *Clostridia* spp ning perekond *Synthrophomonas* spp) (Vinkel, 2011). Et metanogeensed arhed töötavad hästi koos süntroofiliste atsetogeensete bakteritega (*Synthrophomonas* spp) (Shah jt, 2014), võib olla üks põhjustest, miks Paljassaare inokulumiga käivitus metanogenees kiiremini ka S/I = 7 puhul.

### 2.3.5. Substraadi ja inokulumi suhte mõju biometaani saagisele

S/I suhte mõju hindamiseks kasutati 2. ja 3. katseseeria tulemusi (kuivatatud ja peenestatud pilliroog, Paljassaare reoveesette inokulum) ning 5. katseseeria tulemusi (kuivatatud ja peenestatud pilliroog, Salutaguse reoveesette inokulum). Värske pillirooga teostatud 4. katseseeria katse suhtega S/I = 1 ebaõnnestus hermeetilise probleemide tõttu, seega ei saanud värske pilliroo puhul S/I suhte mõju metaani produktsioonile hinnata.



Kuigi katsed, milles  $S/I \gg 1$  käivituvad aeglasemalt, võib nende metaaniproduksioon (lenduvaine ühiku kohta) lõppkokkuvõttes olla suurem. Antud töös olid suurima kuivainesisaldusega Kiideva ja Puhtu proovid Salutaguse inokulumiga, vastavalt 16,1%KA ja 14,3%KA ning Kiideva proov Paljassaare inokulumiga (12,4%KA) (Tabel 6). Nendes proovides saavutati ka suurimad metaanisagaagised, vastavalt 240, 293 ja 270  $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$ ,



Joonis 26.  $S/I$  suhte mõju pilliroo metaaniproduksioonile (2., 3. ja 5. katseseeria)

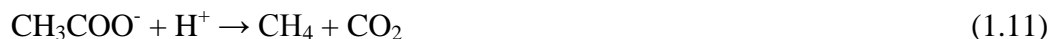
kuid selle saavutamiseks vajalik aeg oli ~105 päeva. Maksimaalse metaanisaagise jaoks loetakse erinevatel andmetel optimaalseks kuivainesisalduseks 20% (Benbelkacem jt, 2015).

**Tabel 6. Katsetulemuste koondtabel metaanisaagise arvutamiseks**

Katse- seeria nr	Katse- seeria pikkus, päeva	Proovi nimi	Inokulum	Pilli- roog, g	Inoku- lum, g	Pilliroo KA, %	Pilliroo LA, %	Segu KA, %	S/I	Metaani saagis, m <sup>3</sup> /t LA		
1.	60	Lübnitsa	Paljassaare	47,4	180,3	37,3	94,6	10,5	5,8	208		
		Popovitsa	Paljassaare	47,3	178,1	34,4	95,0	9,9	5,5	206		
		Puhtu	Paljassaare	47,1	178,9	43,2	92,9	11,7	6,7	228		
		Kiideva	Paljassaare	47,0	175,9	45,9	94,0	12,4	7,3	162		
		Aiavilja	Paljassaare	47,7	176,8	48,5	95,1	13,0	7,8	192		
		Papiniidu	Paljassaare	47,3	176,8	42,0	94,7	11,6	6,7	247		
		Turbuneeme	Paljassaare	47,0	176,7	35,1	94,5	10,1	5,6	269		
		Silma	Paljassaare	43,8	165,6	45,7	96,1	12,3	7,3	118		
		Vaibla	Paljassaare	47,0	177,9	32,4	91,2	9,5	7,3	264		
<b>Keskmine</b>								<b>11,2</b>	<b>6,7</b>	<b>210±49</b>		
2.	50	Vaibla	Paljassaare	2,8	190,1	92,8	90,0	3,2	1,0	171		
		Kiideva	Paljassaare	2,9	191,1	93,7	87,3	3,2	1,0	153		
		Aiavilja	Paljassaare	2,9	190,9	92,5	91,0	3,2	1,0	166		
		Turbuneeme	Paljassaare	2,8	190,2	92,4	92,7	3,2	1,0	158		
		Puhtu	Paljassaare	2,7	190,7	93,1	93,9	3,1	1,0	163		
		Papiniidu	Paljassaare	2,7	190,3	91,8	95,7	3,1	1,0	169		
		<b>Keskmine</b>								<b>3,2</b>	<b>1,0</b>	<b>163±7</b>
		Kiideva	Salutaguse	2,4	190,0	93,7	87,3	3,0	1,0	237		
		Papiniidu	Salutaguse	2,3	190,2	91,8	95,7	2,9	1,0	220		
<b>Keskmine</b>								<b>3,0</b>	<b>1,0</b>	<b>229±12</b>		
3.	90	Vaibla	Paljassaare	25,1	177,9	92,8	90,1	13,9	7,3	1		
		Kiideva	Paljassaare	25,3	174,7	93,7	87,3	14,2	7,3	270		
		Aiavilja	Paljassaare	26,6	177,1	92,5	91,0	14,5	7,8	161		
		Turbuneeme	Paljassaare	18,5	176,7	92,4	92,7	11,3	5,6	248		
		Puhtu	Paljassaare	22,0	179,1	93,1	93,9	12,6	6,6	233		
		Papiniidu	Paljassaare	21,9	177,9	91,8	95,7	12,5	6,7	226		
		<b>Keskmine</b>								<b>13,2</b>	<b>6,9</b>	<b>228±41</b>
4.	65	Papiniidu	Paljassaare	33,0	167,0	38,7	95,8	8,1	6,7	263		
<b>Keskmine</b>								<b>8,1</b>	<b>6,7</b>	<b>263</b>		
5.	105	Kiideva	Salutaguse	28,9	172,2	93,7	87,3	16,1	7,3	240		
		Puhtu	Salutaguse	25,0	176,3	93,1	93,9	14,3	6,6	293		
		<b>Keskmine</b>								<b>15,2</b>	<b>7,0</b>	<b>267±37</b>
<b>Üldine keskmine</b>										<b>211±47</b>		

Erinevate substraatide hindamiseks kasutatakse tavapäraselt BMP (biometaani potentsiaali) väärtust, kusjuures soovitud  $S/I < 0,5$ . Biomassi kuivkäärutamise puhul võib see ennustada kavandatavale protsessile ebareaalselt suurt biometaani tootlikkust, mistõttu on substraadi hindamiseks soovitud kasutada samasugust  $S/I$  suhte väärtust, mida kasutatakse ka tulevases protsessis. Et katseage metaani produktsiooni määramiseks suure kuivainesisaldusega pillirooproovides on pikk ( $> 105$  päeva), võiks pilliroomassi anaeroobset kääritamist kirjeldada Gompertzi mudeliga (Nielsen jt, 2012, Wang jt, 2015).

Ka 6. katseseeria eesmärgiks oli uurida  $S/I$  suhte mõju metaani produktsioonile. Selles katseseerias kääritati kuivatatud-peenestatud pilliroogu Salutaguse reoveepuhasti inokulumiga,  $S/I$  suhe oli  $\sim 4$ . Katsed viidi läbi väiksema  $S/I$  suhtega, sest suhte 7 puhul oli segu liiga viskoosne ning substraat ja inokulum segunesid väga aeglaselt. Kõikides reaktorites tekkis peamiselt  $\text{CO}_2$  ( $\sim 50\text{-}60\%$ ), metaani tekkis keskmiselt vaid  $\sim 15\text{-}30\%$ . See võib olla tingitud sellest, et metaani teke toimus atsetoklastilist rada pidi, mille stöhhiomeetrilisest suhtest tulenevalt tekib  $\sim 50\%$  metaani ja  $\sim 50\%$  süsihappegaasi (võrrand 1.11).



Hüdrogenotroofses metanogeneesi rajas kasutavad mikroorganismid vaid  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2$  (võrrand 1.13, Thauer jt, 2008). See võimaldabki mõnede substraatide puhul (nt pärmitööstuse või tselluloosimassi töötlemise reoveesete) sobiva, kohastunud mikroobikooslusega saavutada metaanisisalduseks gaasifaasis kuni 80% (Sergei Zub (Salutaguse pärmitehas), Kersti Luzkov (Estonian Cell), konsultatsioonid 2015). Analoogilist põhimõtet rakendatakse ka käärimisprotsessis toimivas kõrgrõhupuhastuses (Lindeboom jt, 2012).

Tööstuslikes protsessides kasutatakse substraadi inokuleerimise asemel tavaliselt kooskääritamist. Kui pilliroo monokääritamisel on metaanisaagis kirjanduse põhjal umbes 180 L  $\text{CH}_4/\text{kg LA}$  (Renborg jt, 1984, Brolin jt, 1988), siis pilliroo kooskääritamisel erinevate biojätmetega (38% lihajätmeid, 30% läga, 15% vadakut, 12% reoveesetet, 5% kartulikoori) võib metaani produktsiooniks saada kuni 219 l  $\text{CH}_4/\text{kg LA}$  (Risén jt, 2013). Seega saab pilliroo metaaniproduktsiooni lisasubstraatide abil suurendada ilma kemikaale kasutamata (Riggo jt, 2015).

## 2.4. Järeldused

Käesoleva magistratöö „Hariliku pilliroo (*Phragmites australis*) biogaasi toorainena kasutamise võimalused“ järeldused on järgmised:

1. Arvestades katsetes määratud pillirooproovide keskmist metaani produktsiooni ( $211 \pm 47 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$ ), oleks Eestis võimalik pilliroost toota 5,9 mln  $\text{Nm}^3$  biometaani, millest transpordikütusena saaks kasutada 3,5 mln  $\text{Nm}^3$ . 2013. aastal tarbiti Eestis vedelkütuseid kokku 865 tuhat tonni (Eesti Statistikaamet, <http://www.stat.ee/>). 10% vedelkütuste asendamiseks oleks vaja 86,6 mln  $\text{Nm}^3$  biometaani, st vajalikust biometaani kogusest saaks toota 4% – 14% pilliroo biogaasistamise teel.
2. Roostiku asukoht ega kasvuaasta tekkiva metaani kogust märkimisväärselt ei mõjutanud. Mereranna roostike pilliroo metaani produktsiooniks saadi  $203 \pm 57 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$  ning siseveekogude puhul  $226 \pm 32 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$ . Kahel järjestikusel aastal – 2010. a. ja 2011. a. kogutud pillirooproovide metaani produktsioonid erinesid vaid 3% võrra, seega võib väita, et pilliroo metaani produktsioon aastate lõikes märkimisväärselt ei erine.
3. Et pilliroo koristamise aeg on suhteliselt lühike, tuleks pilliroo niitmise järel seda säilitada, nt kuivatamisega, et sellest hiljem anaeroobse kääritamise teel biogaasi/biometaani toota. Kuivatatud pilliroost saadi sama palju metaani lenduvaine ühiku kohta kui värskest proovist, vastavalt  $228 \pm 41 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$  ja  $210 \pm 49 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$ . Kuivatatud pilliroost ja värskest proovist saadavad metaanikogused (lenduvaine ühiku kohta) on võrreldavad, kuid metaaniproduktsioon kuivatatud proovidega käivitus aeglasemalt.
4. Sobiva inokulumi valik mõjutab metaaniproduktsiooni kõige rohkem: substraadi ja inokulumi suhte  $S/I = 1$  juures oli pillirooproovide metaaniproduktsioon Salutaguse pärmitehase inokulumiga ligikaudu 1,4 korda suurem kui Paljassaare reoveepuhastusjaama reoveesetega, vastavalt  $229 \pm 12 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$  ja  $163 \pm 7 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$ . Seevastu kuivkääritamise puhul tavapärasel substraadi ja inokulumi suhtel ( $S/I = 7$ ) käivitus protsess mõlema inokulumiga aeglaselt ja saavutati suhteliselt sarnane metaaniproduktsioon, vastavalt  $267 \pm 37 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$  (Salutaguse inokulum) ja  $228 \pm 41 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$  (Paljassaare inokulum).

5. Substraadi ja inokulumi suhte mõju osutus seega samuti oluliseks. Kuigi katsed, milles  $S/I \gg 1$  käivitusid aeglasemalt, oli metaanisaagis mõnedes katsetes lõppkokkuvõttes isegi suurem kui  $S/I = 1$  katsetes.  $S/I = 7$  juures olid suurima kuivainesisaldusega Kiideva ja Puhtu proovid Salutaguse inokulumiga, vastavalt 16,1%KA ja 14,3%KA ning Kiideva proov Paljassaare inokulumiga (12,4%KA). Nendes proovides saavutati ka suurimad metaanisaagise väärtused, vastavalt 240, 293 ja 270 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t LA, kuid selle saavutamiseks vajalik aeg oli ~105 päeva.
  
6. Gompertzi mudel kirjeldab pillroomassi anaeroobset kääritamist hästi ka substraadi ja inokulumi suhte vahemikus  $S/I \gg 1$ . Erinevate substraatide hindamiseks kasutatakse tavapäraselt BMP (biometaani potentsiaali) väärtust, kusjuures soovitatav  $S/I < 0,5$ . Biomassi kuivkääritamise puhul võib see ennustada kavandatavale protsessile ebareaalselt suurt biometaani tootlikkust, mistõttu on substraadi hindamiseks soovitatav kasutada samasugust  $S/I$  suhte väärtust, mida kasutatakse ka tulevases protsessis.

## KOKKUVÕTE

Et Eestil on kohustus 2020. aastaks suurendada biokütuste osakaalu transpordikütustes 0,2%-lt kuni 10%-ni, siis oli antud töö üks eesmärgke koostada ülevaade pilliroo kasutusvõimalusest bioenergeetilise toorainena. Töö teine eesmärk oli uurida pilliroo kasutamist biogaasi toorainena katseliselt, et teha kindlaks erinevate faktorite mõju biogaasi saagisele. 2013. aastal tarbiti Eestis vedelkütuseid kokku 865 tuhat tonni, millest 10% asendamiseks oleks vaja toota 86,6 mln Nm<sup>3</sup> biometaani. Arvestades katsetes määratud pillirooproovide keskmist metaani produktsiooni (211 ± 47 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t LA), on Eestis kasvavast pilliroost võimalik toota 5,9 mln Nm<sup>3</sup> biometaani, millest transpordikütusena saaks kasutada 3,5 mln Nm<sup>3</sup>, st vajalikust biometaani kogusest saaks toota 4% – 14% pilliroo biogaasistamise teel.

Varasemates uuringutes on püütud pilliroo metaani saagist seostada pilliroo kasvukohast tuleneva toitainete (N, P, K) sisaldusega. Käesolevas töös selgus, et roostiku asukoht tekkiva metaani kogust märkimisväärselt ei mõjuta., samuti ei erine pilliroo metaani produktsioon aastate lõikes. Suuremat mõju biogaasi produktsioonile avaldavad materjali eeltöötlus (kuivatamine ja peenestamine), eriti aga sobiva inokulumi valik, samuti substraadi ja inokulumi suhe.

Kuivatatud pilliroost ja värskest proovist saadavad metaanisaagised olid võrreldavad, kuid metaan tekkis kuivatatud proovist aeglasemalt. Kompenseerimiseks võiks kuiva pilliroogu kääritada salvestusmeetodil poolperioodilises reaktoris või soodustada hüdrolüüsi aeroobse eeltöötuse, nt kompostimise abil. Pilliroo biomassiga koos võib edukalt kääritada kõiki teisi kättesaadavaid biomassi substraate.

AS Salutaguse Pärmitehase inokulum suurendas biometaani saagist pilliroost kuni 140%, võrreldes olmereoveesette inokulumiga (Tallinna Vesi AS). Erinevus ilmnes katsetes, kus suhe S/I = 1. Seevastu substraadi ja inokulumi suhtel S/I = 7 käivitus protsess aeglaselt ja mõlema inokulumiga saavutati suhteliselt sarnane metaanisaagis. Salutaguse inokulumiga oli CH<sub>4</sub> produktsioon intensiivsem hüdrogenotroofsete metanogeenide suurema arvukuse tõttu, mis annab eelise protsessi käivitumiseks väiksema S/I suhte juures. Paljassaare reoveepuhastusjaama settes oli rohkem hüdrolüütilisi ja happeid tekitavaid mikroorganisme (nt *Clostridia* spp), mis annab eelise protsessi käivitumiseks suurema S/I suhte puhul.

Kasutades substraadi ja inokulumi suhet  $S/I \gg 1$ , on mõlema inokulumiga võimalik pilliroost saada rohkem metaani (lenduvaine ühiku kohta) kui suhte  $S/I = 1$  korral. Suurema kuivainesisaldusega proovide metaanisaagis on suurem, maksimaalne väärtus  $293 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t LA}$ . Et katsete teostamise aeg on pikk  $> 100$  päeva, võiks biometaani potentsiaali maksimaalse väärtuse leidmiseks kasutada Gompertzi mudelit. Substraadi hindamiseks on soovitatav kasutada samasugust  $S/I$  suhte väärtust, mida kasutatakse ka tulevases protsessis.

## ABSTRACT

Since Estonia has a commitment to increase the share of biofuels from the present 0.2% to 10% by 2020, one of the objectives of this thesis was to provide an overview showing the possibility of reed usage as raw material for bioenergy. The second objective was to study the reed usage for biogas production experimentally in order to determine the effects of various factors on the yield of biogas. In 2013 the total consumption of liquid fuels in Estonia was 865 thousand tons, therefore the increased biofuel target could potentially necessitate annual biomethane production reaching 86.6 million Nm<sup>3</sup> of biomethane. Given the experimentally determined average methane yield of common reed (*Phragmites australis*) ( $211 \pm 47$  m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub> / VS t) it is possible to produce annually 4.3 million Nm<sup>3</sup> of biomethane, of which 2.6 million Nm<sup>3</sup> can be used as a transport fuel, ie 4% – 14% of the necessary quantity can be produced by biogasification of reed.

In previous studies attempts have been made to associate the methane yield of reed with the reed nutrients (N, P, K) content resulting from the growth location. The present work shows that the location of reed bed does not significantly affect the amount of methane generated by the reed. The reed methane production from year to year did not differ either. Material pretreatment (drying and grinding), particularly the choice of a suitable inoculum, as well as the ratio of substrate and inoculum have a much greater impact on the production of biogas.

Methane yields from dried and fresh reed samples were comparable, but the initiation of methanogenesis from dried samples was slower. To compensate for the slow start up of methanogenesis dried reed could be digested in the fed-batch reactor with reservoir option or the hydrolysis could be facilitated by aerobic pretreatment, e.g. composting. Most of available other biomass substrates could be also digested with reed.

The inoculum from AS Salutaguse Yeast factory WWTP increased the biomethane yield from common reed up to 140%, compared to the inoculum from Tallinn WWTP. The difference was shown in experiments with the ratio S/I = 1 in contrast with the ratio of substrate and inoculum of S/I = 7. With higher S/I ratio the start-up process was relatively slow, and with both inoculae a similar methane yield was reached. More intense CH<sub>4</sub> production with Salutaguse inoculum was due to the abundance of hydrogenotrophic methanogens providing an advantage to start the process at a lower S/I ratio. The sludge inoculum from Tallinn WWTP contained more hydrolytic



and acid-forming microorganisms (eg, *Clostridia* spp), which gives an advantage to start up the process at a higher S/I ratio.

Using a substrate and inoculum ratio of  $S/I \gg 1$  enables to obtain more methane (per unit of VS) than the ratio of  $S/I = 1$ . Methane yield of samples with higher content of dry matter is higher with the maximum of  $293 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{VS}$ . As experiment duration  $s$  was  $> 100$  days, the ultimate value of biomethane potential could be found using the Gompertz model. It is advisable to evaluate substrates at the same S/I value, which will be used in the future process.

## KASUTATUD KIRJANDUS

Angelidaki, I., Karakashev, D., Batstone, D. J., Plugge, C. M., Starns, A. J. M. Biomethanation and its potential. – *Methods in Enzymology*, 2011, 494, 327-351.

Balti Biometaan OÜ [www], <http://baltibiometaan.ee/arendus/> (külastatud 13.05.2015).

Bauer, F., Hulteberg, C., Persson, T., Tamm, D. Biogas upgrading – Review of commercial technologies. SGC Rapport 2013:270. Malmö: Swedish Gas Technology Centre, 2012. 82 lk.

Benbelkacem, H., Bollon, J., Bayard, R., Escudié, R., Buffière, P. Towards optimization of the total solid content in high-solid (dry) municipal solid waste digestion. – *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273, 261–267.

Bioenergibaltic [www], <http://www.bioenergybaltic.ee/> (külastatud 30.04.2015).

Bonanno, G., Pavone, P. Leaves of *Phragmites Australis* as potential atmospheric biomonitors of platinum group elements. – *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 114, 31-37.

Boulord, A., Zhang, M., Wang, T.-H., Wang, X.-M., Jiguet, F. Reproductive success of the threatened Reed Parrotbill *Paradoxornis heudei* in non-harvested and harvested reedbeds in the Yangtze River estuary, China. – *Bird Conservation International*, 2012, 22, 339–347.

Braun, R., Drosig, B., Bochmann, G., S. Weiß, S., Kirchmayr, R. Recent Developments in bioenergy recovery through fermentation. In: H. Insam et al. (eds.), *Microbes at Work*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2010, 35-58.

Brock, T.D., Gustafson J. Ferric iron reduction by sulfur- and iron-oxidizing bacteria. – *Applied and Environmental Microbiology*, 1976, 32:567–571.

Brownea, J., Nizami, A.S., Thamsiriroj, T., Murphy, J.D. Assessing the cost of biofuel production with increasing penetration of the transport fuel market: A case study of gaseous biomethane in Ireland. – *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15, 4537–4547.

De Vrieze, J., Hennebel, T., Boon, N., Verstraete, W. *Methanosarcina*: The rediscovered methanogen for heavy duty biomethanation. – *Bioresource Technology*, 2012, 112, 1-9.

Deublein, D., Steinhauser, A. Biogas from Waste and Renewable Resources, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

Eesti Biogaasi Assotsiatsioon [www], <http://www.eestibiogaas.ee/> (külastatud: 29.03.2015).

Eesti riikliku keskkonnaseire allprogrammi “Eesti maastike kaugseire” 2009. aasta aruanne. Leping nr. 18-20/308. Tartu Observatoorium. Tartu-Tõravere 2009-2010, 29 lk.

Fernandes, J.P., Almeida, C.M.R., Pereira, A.C., Ribeiro, I.L., Reis, I., Carvalho, P., Basto, M.C.P., Mucha, A.P. Microbial community dynamics associated with veterinary antibiotics removal in constructed wetlands microcosms. – *Bioresource Technology*, 2015, 182, 26–33.

Hansson, P.A., Fredriksson, H. Use of summer harvested common reed (*Phragmites australis*) as nutrient source for organic crop production in Sweden. – *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2004, 102, 365–375.

Helbig, S. Biogas Production from Common Reed in Mariental. A Pre-Feasibility Study. Germany: Technical University Munich, 2009. 46 lk.

Huhta, A. To cut or not to cut? The relationship between Common Reed mowing and water quality. – Read up on reed! Turku: Southwest Finland Regional Environmental Centre, 2007, 30-37.

IEA Bioenergy Task 37 Country Reports Summary 2014 [www], <http://www.ieabioenergy.com/> (külastatud: 15.04.2015)

Insam, H., Franke-Whittle, I., Goberna, M. Microbes in Aerobic and Anaerobic Waste Treatment. – In: H. Insam et al. (eds.), *Microbes at Work*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2010, 2-34.

Jagadabhi, P.S., Kaparaju, P., Rintala, J. Two-stage anaerobic digestion of tomato, cucumber, common reed and grass silage in leach-bed reactors and upflow anaerobic sludge blanket reactors. – *Bioresource Technology*, 2011, 102, 4726-4733.

Kaljumets, T. Pilliroost biogaasi saamise uurimine. Bakalaureusetöö, juh. A. Menert, Tallinna Tehnikaülikool, 2011, 82 lk.

Kask, Ü. Biogaas rohtsest biomassist ja biometaanis ressursid. – Eesti biometaanis programm – majanduse kasvumootor. 2014, 9-11.

[http://www.energiatalgud.ee/img\\_auth.php/8/8d/Eesti\\_Arengufond\\_Eesti\\_biometaanis\\_programm - maakasutus. Vaheraport.pdf](http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/8/8d/Eesti_Arengufond_Eesti_biometaanis_programm_-_maakasutus_Vaheraport.pdf) (külastatud 18.05.2015)

Kask, Ü., Kask, L. Pilliroog ja selle ressursid. – Pilliroog ja selle kasutamise võimalused. Tartu, 2013, 6-9.

Kask, Ü., Kask, L. Pilliroog ja selle kasutus. – *Eesti Loodus*, 2013, 02, 48-51.

Kask, Ü., Kask, L., Paist, A. Reed as energy resource in Estonia. – Read up on reed! Turku: Southwest Finland Regional Environmental Centre, 2007, 102-114.

Kask, Ü., Soosaar, S., Kask, L., Pachel, K., Kallaste, T., Menert, A., Saaliste, M., Vohu, V. Eesti tingimustes sobivate biogaasi metaaniks puhastamise tehnoloogiate rakendatavus ning keskkonna ja majanduslikud mõjud. Laiendatud kokkuvõte. Tallinn: TTÜ Soojustehnika Instituut, 2014. 29 lk.

Kinnunen, M. Identifying Archaea In Anaerobic Digester / Magistritöö, juh. A. Menert, Tallinna Tehnikaülikool, 2013, 61 lk..

Koor, M. Biogaasi saamise tehnoloogia rohtsest biomassist hariliku pilliroo (*Phragmites australis*) näitel. Magistritöö, juh. A. Menert, Ü. Kask, R. Vilu, Tallinna Tehnikaülikool, 2008, 104 lk.

Koplimaa, M., Menert, A., Blonskaja V., Kurissoo, T., Zub, S., Saareleht, M., Vaarmets, E., Menert, T. Liquid and gas chromatographic studies of anaerobic degradation of baker's yeast wastewater. – *Procedia Chemistry*, 2010, 2(S1): 120-129.

Lindeboom, R.E.F., Weijma, J., van Lier, J.B. High-calorific biogas production by selective CO<sub>2</sub> retention at autogenerated biogas pressures up to 20 bar. – *Environmental Science and Technology*, 2012, 46, 1895–1902.

Li, Y., Park, S.Y., iying Zhu, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. – *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15, 821–826.

- Liu, G., Zhang, R., El-Mashad, H.M., Dong, R. Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes. – *Bioresource Technology*, 2009, 100, 5103-5108.
- Lotman, K., Lotman, A. Eeldused ja tingimused pilliroo lõikamiseks. – Pilliroog ja selle kasutamise võimalused. Tartu, 2013, 10-11.
- Lu, S.-G., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M. Start-up performances of dry anaerobic mesophilic and thermophilic digestions of organic solid wastes. – *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19, 416-420.
- Lv, W., Schanbacher, F.L., Yu, Z., Putting microbes to work in sequence: Recent advances in temperature-phased anaerobic digestion processes. – *Bioresource Technology*, 2010, 101, 9409–9414.
- Madigan M., Martinko J., Stahl D., Clark D. Brock Biology of Microorganisms. Thirteenth Edition, Pearson. 2010, 1150 lk.
- Magrí, A., Béline, F., Dabert, P. Feasibility and interest of the anammox process as treatment alternative for anaerobic digester supernatants in manure processing. An overview. – *Journal of Environmental Management*, 2013, 131, 170-184.
- Maizonnasse, M., Plante, J.S., Oh, D., Laflamme, C.B. Investigation of the degradation of a low-cost untreated biogas engine using preheated biogas with phase separation for electric power. – *Renewable Energy*, 2013, 501-513.
- Menert, A., Kallaste, T., Laur, A., Vaalu, T. Tehnoloogilised võimalused biogaasi tootmiseks Eestis. – *Keskkonnatehnika*, 2011, 6, 28-32.
- Menert, A., Michelis, M., Kallaste, T., Vaalu, T. reoveesete kui taastuva energia allikas üks kliimamuutuste pidurdamise võimalusi. – *Keskkonnatehnika*, 2005, 5, 6-10.
- Merlin Christy, P., Gopinath, L.R., Divya, D. A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. – *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 34, 167-173.

Michelis, M. Biolagunevate jäätmete anaeroobne käitlemine. Magistritöö, juh. A. Menert, Tallinna Tehnikaülikool, 2009, 77 lk.

Montoya, A., Sendt, K., Haynes, B.S. Gas-phase interaction of H<sub>2</sub>S with O<sub>2</sub>: A Kinetic and quantum chemistry study of the potential energy surface. – *Journal of Physical Chemistry A* 2005, 109, 1057-1062.

Myllyniemi, J., Virtanen, M. Harilik pilliroog. – Juhised pillirooäri alustamiseks. 2013, 9-15.

Nielsen, A.M., Feilberg, A. Anaerobic digestion of energy crops in batch. – *Biosystems Engineering*, 2013, 112, 248-251.

Normak, A., Vollmer, E., Orupõld, K., Kask, Ü. Biogaasi tootmine ja kasutamine. Käsiraamat. Tartu: Eesti Põllumeeste Keskliit, 2009. 157 lk.

Oja, A. The Estonian biogas sector – developed or undeveloped? [www], <http://www.lammc.lt/wp-content/uploads/2015/03/Oja.pdf> (külastatud 17.05.2015).

Palacios, M.A., Moldovan, M., Gómez, M.M. The automobile catalyst as an important source of PGE in the environment. – *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions*. Berlin Heidelberg: Springer, 2000, 3-14.

Petkovšek, M., Mlakar, M., Levstek, M., Stražar, M., Širok, B., Dular, M. A novel rotation generator of hydrodynamic cavitation for waste-activated sludge disintegration. – *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 26, 408–414.

Plugge, C.M., van Lier, J.B., Stams, A.J.M. Syntrophic communities in methane formation from high strength wastewaters. In: H. Insam et al. (eds.), *Microbes at Work*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010, 59-77.

Poggi-Varaldo, H.M. & Oleszkiewicz, J.A., Anaerobic co-composting of municipal solid waste and waste sludge at high total solid levels. – *Environmental Technology*, 1992, 13, 409–421.

Projekt COFREEN. Pilliroo kui kohaliku ehitusmaterjali ja bioenergia allika kasutamise kontseptsioon [www], <http://www.roostik.ee/> (külastatud 10.04.2015).

Riggio, V.A., Elena Comino, E., Rosso, M. Above ground part of common reed to enhance anaerobic co-digestion of farm biomasses: Potential, monitoring and efficiency. – *Ecological Engineering*, (2015, 79, 35–41.

Riikliku keskkonnaseire allprogrammi “Eesti maastike kaugseire 2014.a.“ aastaaruanne. Leping nr. 3-8/97. Tartu Observatoorium. Tartu-Tõravere 2015, 28 p.

Risén, E., Gregeby, E., Tatarchenko, O., Blidberg, E., Malmström, M.E., Welander, U., Gröndahl, F. Assessment of biomethane production from maritime common reed. – *Journal of Cleaner Production*, 2013, 53, 186-194.

Rivard, C.J., Nagle, N.J., Adney, W.S., Himmel, M.E. Anaerobic bioconversion of municipal solid wastes: effect of total solids levels on microbial numbers and hydrolytic activities. – *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 1993, 39-40, 107–117.

Rodríguez, M., Brisson, J. Pollutant removal efficiency of native versus exotic common reed (*Phragmites australis*) in North American treatment wetlands. – *Ecological Engineering*, 2015, 74, 364-370.

Roosaluste, E. The reed itself - *Phragmites australis*. – Read up on Reed! Turku: Southwest Finland Regional Environmental Centre, 2007, 8-10.

Roostike strateegia Väinamere piirkonnas 2008-2018. Tallinna Tehnikaülikool, Riiklik Looduskaitsekeskus, Tartu Ülikool, TTÜ Kirjastus, 2008. 55 lk.

Rohwerder, T., Gehrke, T., Kinzler, K., Sand, W. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: Fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2003, 63, 239-248.

Rudrappa, T., Choi, Y.S., Levia, D.F., Legates, D.R., Lee, K.H., Bais, H.P. *Phragmites australis* root secreted phytotoxin undergoes photo-degradation to execute severe phytotoxicity. – *Plant Signaling & Behavior*, 2009, 4:6, 506-513.

Ruul, M. Biogaasi transpordikütusena kasutamise majanduslike, tehnoloogiliste ja keskkonnaaspektide analüüs. Magistritöö, Tartu Ülikool, 2013, 66 lk.

Shah, F.A., Mahmood, Q., Shah, M.M., Pervez, A., Asad, S.A. Microbial ecology of anaerobic digesters: The key players of anaerobiosis. *The Scientific World Journal*, volume 2014, article ID 183752, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/183752>

Souto, T.F., Aquino, S.F., Silvana Q. Silva, S.Q., Chernicharo, C.A.L. Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test. – *Biodegradation*, 2010, 21, 411–424.

Thauer, R.K., Kaster, A.K., Seedorf, H., Buckel, W., Hedderich, R. Methanogenic archaea – ecologically relevant differences in energy conservation. – *Nature Reviews. Microbiology*, 2008, 6, 579-590.

Toomik, E. Puidujäätmete komposti mikroobikoosluse kirjeldamine. Bakalaureusetöö, juh. A. Menert, S. Viggor, Tartu Ülikool, 2015, 91 lk.

Trnka, A., Peterková, V., Pavol Prokop, P., Batáry, P. Management of reedbeds: mosaic reed cutting does not affect prey abundance and nest predation rate of reed passerine birds. – *Wetlands Ecology Management*, 2014, 22, 227–234.

United States Environmental Protection Agency [www], <http://www.epa.gov/> (külastatud 1.05.2015)

Vanamb, A. Bioetanooli tootmisjäätmete biogaasi tootlikkuse uurimine. Bakalaureusetöö, juh. K. Orupõld, M. Mitt, Eesti Maaülikool, 2015, 19 lk.

Vinkel, T. Anaeroobse lagundamisega seotud mikroorganismide identifitseerimine reoveepuhasti settes. Bakalaureusetöö, juh. A. Menert, J. Suurväli, Tallinna Tehnikaülikool, 2011, 56 lk.

Wang, X., Zhang, L., Xi, B., Sun, W., Xia, X., Zhu, C., He, X., Li, M., Yang, T., Wang, P., Zhang, Z. Biogas production improvement and C/N control by natural clinoptilolite addition into anaerobic co-digestion of *Phragmites australis*, feces and kitchen waste. – *Bioresource Technology*, 2015, 180, 192–199.

Wett, B. & Insam, H. Biogas Technology – controlled gas flow for enhanced mixing, heating, and desulfurization. – In: H. Insam et al. (eds.), *Microbes at Work*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2010, 79-91.



Zhang, C.S., Su, H.J., Baeyens, J., Tan, T.W. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. – *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38, 383–392.

Zhao, Q., Leonhardt, E., MacConnell, C., Frear, C., Chen, S. Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion. [www],  
<http://csanr.wsu.edu/publications/researchreports/CFF%20Report/CSANR2010-001.Ch09.pdf>  
(külastatud 21.05.2015)

Ziemiński, K. & Fraç, M. Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. Review. – *African Journal of Biotechnolog*, 2012 11(18), 4127-4139.

Zub, S., Kurisoo, T., Menert, A., Blonskaja, V. Combined biological treatment of high-sulphate wastewater from yeast production. – *Water and Environment Journal*, 2008, 22, 4, 274-286.

## LISAD

**LISA 1.** Eesti roostike pindala 1986. ja 2014. aastal ning roostike aastane juurdekasv (Eesti riikliku..., 2009; Riikliku keskkonnaseire..., 2015).

Piirkond	Roostike pindala 1986.a, ha	Roostike pindala 2014.a, ha	Juurdekasv aastas, ha
Mererand	2432	5200	99
Peipsi järv (Eesti rannik)	904	929	1
Võrtsjärv	1142	1343	7
Väikejärved	380	440	2
<b>KOKKU</b>	4858	7912	109

**LISA 2.** 10% taastuenergia kohustuse täitmiseks pilliroost toodetava biometaan arvutused. Arvestatud on, et ühelt hektarilt kogutud pilliroo märgmass on 19,98 t (Kask jt, 2007) ja 40% toodetavast biometaanist kulub protsessi enda tarbeks (Risén jt, 2013) ning katsetes määratud keskmine metaani tootmine märgmassi kohta on  $79 \pm 15 \text{ m}^3/\text{t MM}$  (tabelid 5 ja 6).

	Ü. Kask ja L. Kask, 2013b	Eesti riikliku..., 2009; Riikliku keskkonnaseire..., 2015
<b>Roostike kogupindala, ha</b>	27 746	7 912
<b>Niidetav roostike pindala, ha</b>	13 000	3 707
<b>Saadav pilliroo märgmass, t</b>	259 740	74 067
<b>Saadav biometaan kogus, mln Nm<sup>3</sup></b>	20,5	5,9
<b>Kasutatav biometaan kogus, mln Nm<sup>3</sup></b>	12,3	3,5
<b>10% taastuenergia kohustuse täitmiseks vajalik biometaan kogus, mln Nm<sup>3</sup> (pt. 1.3.2.)</b>	86,5	86,5
<b>Vajalikust biometaan kogusest pilliroost toodetud biogaasiga võimalik asendatav osa, %</b>	14,2	4,1

Roostike kogupindala erinevus tuleneb määramismetoodikate erinevusest. Ü. Kask ja L. Kask avaldatud roostike pindala on arvatud, kasutades Eesti põhikaarti, ortofotosid ja Corine maakattetüüpide kaarti (Tambet Kikas) (Ü. Kask ja L. Kask, 2013b). Maastike kaugseire puhul on roostike pindala arvatud Landsat-satelliidipiltidelt (Eesti riikliku..., 2009; Riikliku keskkonnaseire..., 2015).