

Teză de abilitare

**Utilizarea biomasei prin procese de biodegradare
pentru obținerea de energie curată. Tehnologie și
experimente.**

Sl. dr. ing. Adrian Eugen CIOABLĂ

Timișoara

2020

Rezumat

Teza de abilitare este alcătuită din patru părți principale: **I. Prezentare generală a activităților desfășurate, II. Rezultatele activității de cercetare, III. Plan de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice și IV. Bibliografie.**

Partea I prezintă activitățile profesionale și academice realizate după susținerea tezei de doctorat, în 30 octombrie 2009, la Universitatea Politehnica Timișoara și confirmată prin diploma de doctor cu numărul 6026 emisă în baza Ordinului Ministrului Educației, Cercetării și Tineretului la data de 27 noiembrie 2009. Direcțiile de cercetare abordate în timp au fost: dezvoltarea unor instalații pilot pentru producerea de biogaz din diferite surse regenerabile, realizarea de determinări de laborator pentru biocombustibili în baza normelor Europene de standardizare în domeniu, procese de fermentație anaerobă la scară de laborator și pilot, cu aplicații în procese de ardere și impactul acestora asupra mediului. Acestea se încadrează în domeniile inginerie mecanică și ingineria mediului.

Rezultatele cercetărilor au fost valorificate prin publicarea unui număr de 78 de lucrări în reviste de specialitate sau în volumele conferințelor și simpozioanelor naționale și internaționale (din care: 32 în reviste de specialitate cotate ISI, 18 în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI) și 28 în volumele unor manifestări științifice naționale și internaționale), a 5 cărți ca autor și co-autor în edituri recunoscute CNCSIS, a unui capitol de carte la o editura din străinătate, a unui îndrumător de laborator și a unui brevet de invenție național. De asemenea am participat, ca și coordonator într-un proiect de tip Tinere Echipe (PN), și în calitate de membru cercetător la realizarea a 2 proiecte internaționale, 6 proiecte naționale, și 2 proiecte POSDRU.

Partea a II-a reprezintă nucleul tezei, fiind divizată în 3 secțiuni, în care sunt descrise cele mai importante rezultate științifice: **1. Lucrări reprezentative care susțin teza, 2. Realizarea standurilor pilot și de laborator pentru realizarea studiilor de conversie a biomasei și 3. Determinări experimentale și aplicații ale acestora..**

Activitatea de cercetare în domeniul dezvoltării de piloți și instalații de laborator a fost un aspect continuu al muncii mele, dezvoltat pe toată durata carierei mele până în prezent în universitate. Aceasta stă la baza tuturor rezultatelor experimentale obținute și se regăsește în 7 din cele 10 articole alese ca fiind relevante pentru activitatea mea de cercetare.

Studiile întreprinse în domeniul energiilor regenerabile au avut ca scop dezvoltarea unor

rețete și testarea acestora la scară redusă și apoi la scară pilot în vederea deomonstrării potențialului de valorificare a deșeurilor neutilizate până în prezent într-un mod care să confere o posibilă pseudo-dependență în domeniul utilizării de energie curată la nivel local sau regional.

În acest sens am fost implicat în 2 proiecte naționale de cercetare, primul, acronim OVAPED CEEEX, care a dus la realizarea primului stand pilot pentru testarea biomaselor reziduale de natură agricolă pentru obținere de biogaz, instalație brevetată cu brevetul de invenție numărul 122047, “Procedeu și instalație pentru obținerea biogazului din biomasă”, 2008, iar cel de-al doilea, acronim EPOC, proiect în urma căruia a fost dezvoltat un al doilea pilot brevetat cu brevetul de invenție numărul 125718, “Instalație de producere a biogazului din deșeuri municipale biodegradabile”, 2012. La cel de-al doilea brevet de invenție sunt co-autor.

Rezultatele experimentale au cuprins toate aspectele legate de stabilirea cât mai exactă a materialelor produse din punct de vedere a analizelor de laborator, înainte și după procesele de fermentație anaerobă, respectiv studierea în detaliu a tuturor parametrilor de proces în timpul testelor cu stabilirea cantității și calității biogazului produs. De asemenea, a fost abordată și direcția testelor pe instalații de ardere a biogazului produs respectiv potențialul de utilizare a biomaselor utilizate în procese de ardere.

Partea a III-a prezintă planul de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice. Vor fi prezentate temele de interes actuale pe care autorul le are în considerare, elementele specifice de dezvoltare a direcțiilor existente în prezent și modul în care acestea utilizează resursele de cercetare și academice, prin implicarea tinerilor masteranzi / doctoranzi în activitatea de cercetare, respectiv dezvoltarea topicurilor pentru disciplinele pe care autorul le deservește.

Teza de abilitare se încheie cu **Partea a IV-a** în care se regăsesc referințele bibliografice asociate primelor 3 părți și **Anexa 1** care conține lista de figuri și tabele.

Summary

The habilitation thesis consists of four parts: **I. Overview of the activities carried out, II. The results of the research activity, III. Plan for the evolution and development of the professional, scientific and academic career and IV. Bibliography.**

Part I presents the professional and academic activities carried out after the defense of the doctoral thesis, on October 30, 2009, at the Politehnica University of Timisoara and confirmed by the doctoral diploma with the number 6026 issued on the basis of the Order of the Minister of Education, Research and Youth on November 27, 2009. of research addressed in time were: the development of pilot plants for the production of biogas from different renewable sources, the accomplishment of laboratory determinations for biofuels according to the European norms of standardization in the field, anaerobic fermentation processes on laboratory and pilot scale, with applications in combustion processes and their impact on the environment. They fall into the fields of mechanical engineering and environmental engineering.

The research results were capitalized by publishing a number of 78 papers in specialized journals or in the volumes of national and international conferences and symposiums (of which: 32 in ISI-listed specialty journals, 18 in journals indexed in international databases (BDI) and 28 in the volumes of national and international scientific events), of 5 books as author and co-author in CNCSIS recognized publishers, of a book chapter at a publishing house abroad, of a laboratory tutor and of a national invention patent. I also participated, as coordinator in a project of Young Teams type (PN), and as a research member in the accomplishment of 2 international projects, 6 national projects, and 2 POSDRU projects.

Part II represents the core of the thesis, being divided into 3 sections, in which the most important scientific results are described: 1. Representative works that support the thesis, 2. Pilot and laboratory stands for biomass conversion studies and 3 . Experimental determinations and their applications.

The research activity in the field of pilot and laboratory installations development has been a continuous aspect of my work, developed throughout my career so far in the university. This is the basis of all the experimental results obtained and is found in 7 of the 10 articles chosen as relevant for my research activity.

The studies undertaken in the field of renewable energies aimed at developing recipes

and testing them on a small scale and then on a pilot scale in order to demonstrate the potential of using waste so far unused in a way that gives a possible pseudo-dependence in the field. use of clean energy at local or regional level.

In this sense I was involved in 2 national research projects, the first, acronym OVAPED CEEEX, which led to the creation of the first pilot stand for testing residual biomass of agricultural nature for obtaining biogas, patented installation with the patent number 122047, "Process and plant for obtaining biogas from biomass ", 2008, and the second, acronym EPOC, project after which a second patented pilot was developed with the patent number 125718, "Biogas production plant from biodegradable municipal waste. ", 2012. In the second patent I am co-author.

The experimental results included all the aspects related to the most accurate determination of the materials produced from the point of view of the laboratory analyzes, before and after the anaerobic fermentation processes, respectively the detailed study of all the process parameters during the tests with the determination of the quantity and quality of the biogas product. Also, the direction of the tests on combustion plants of the produced biogas was approached, respectively the potential of using the biomass used in combustion processes.

Part III presents the plan for the evolution and development of the professional, scientific and academic career. The present topics of interest that the author considers, the specific elements of developing the present directions and how they use the research and academic resources, by involving young master's / PhD students in the research activity, respectively, will be presented. for the disciplines the author is in charge with.

The qualification thesis ends with Part IV which contains the bibliographic references associated with the first 3 parts and Annex 1 which contains the list of figures and tables.

Cuprins

I. Prezentare generală a activităților desfășurate	1
I.1.Activitatea didactică	1
I.2.Activitatea de cercetare	2
II. Rezultatele activității de cercetare.....	6
II.1.Lucrări reprezentative	Error! Bookmark not defined.6
II. 2. Realizarea instalațiilor pilot și de laborator	7
II.2.1. Introducere	7
II.2.2. Dezvoltarea instalației pilot pentru testarea deșeurilor agricole	7
II.2.3. Dezvoltarea instalației pilot pentru testarea deșeurilor municipale	15
II.2.4. Dezvoltarea instalațiilor de mici dimensiuni pentru testare substraturi.....	24
II. 2.5. Contribuții științifice	28
II. 3 Determinări și rezultate experimentale	29
III.3.1.Introducere	29
III.3.2.Characterizare substraturi	29
III.3.3.Determinări experimentale	42
III.3.4.Aplicații potențiale în procese de ardere.....	90
III.3.5.Contribuții științifice	102
III. Plan de dezvoltare a carierei profesionale	103
IV. Bibliografie	107
Anexa 1. Listă figuri și tabele.....	112

I PREZENTARE GENERALĂ A ACTIVITĂȚILOR DESFĂȘURATE

I.1. Activitatea didactică

Preocuparea pentru activitatea didactică s-a concretizat încă din perioada studiilor de doctorat (începute în anul 2007), ocupând prin concurs postul de Preparator Universitar începând cu anul universitar 2007 - 2008 în cadrul Departamentului Mașini Mecanice Utilaje și Transporturi, Catedra Termotehnică Mașini Termice și Autovehicule Rutiere, Facultatea de Mecanică, Universitatea Politehnica Timișoara.

Activitatea didactică am început-o în anul universitar 2007/2008 prin efectuarea de ore de aplicații la disciplinele:

- *Mașini Termice și Instalații Frigorifice;*
- *Termotehnică și Mașini Termice;*
- *Termotehnică I.*

Începând cu anul 2008 am participat activ la coordonarea activității de practică a studenților din anul III la diferite entități din Timișoara.

În perioada stagiului doctoral am fost implicat, în ultimul an de desfășurare, în cadrul Proiectului OVAPED CEEEX - OVAPED – Optimizarea valorificării potențialului energetic al deșeurilor pentru obținerea energiei curate în instalații industriale românești, nr contract 282, proiect în cadrul căruia a fost dezvoltată instalația pilot ce a fost brevetată și cu ajutorul căreia s-a realizat partea experimentală cuprinsă în teza de doctorat.

La data de 30.10.2009 a avut loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul „CONTRIBUȚII TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PRIVIND PRODUCEREA DE BIOGAZ DIN DEȘEURI DE BIOMASĂ”, coordonatori Prof.dr.ing. Mihai Jădăneanț, Prof.dr.ing.habil Ioana Ionel. Titlul de doctor a fost obținut în baza ordinului cu numărul 55247/07.12.2009.

În următoarea perioadă am fost implicat în calitate de prim autor sau co-autor la realizarea următoarelor materiale: un volum de teme experimentale „Resurse nepoluante de energie. Teme experimentale”, Editura Politehnica Timișoara, 2011 (co-autor), ISBN 978-973-625-947-0 „Transfer de căldură cu aplicații în microcanale” – carte de specialitate, Editura Politehnica Timișoara, 2012 (co-autor), ISBN 978-606-554-378-2 „Biogazul, energie pentru

viitor” – suport curs (autor principal), Editura Politehnica Timișoara, 2012, ISBN 978-606-554-388-1. În anul 2017 a fost realizat un material de specialitate, „Biogas in theoretical and experimental applications”, Editura Mirton, Timisoara la care am fost prim autor, iar în cursul anului 2018 am colaborat la realizarea unui îndrumător de laborator pentru uzul studenților în calitate de coautor, „Metoda elementului finit – aplicații practice”, Editura Politehnica Timișoara, 2018, ISBN 978-606-35-0205-7.

În februarie 2012 am ocupat prin concurs postul de Asistent universitar, iar mai apoi, în februarie 2016 am ocupat prin concurs postul de șef de lucrări la departamentul MMUT, din cadrul Facultății de Mecanică.

În perioada 2012 - 2013 am făcut parte din grupul țintă al proiectului cu titlul „Școala universitară de formare inițială și continuă a personalului didactic și a trainerilor din domeniul specializărilor tehnice și inginerești (DidaTec)”, al cărui scop științific a fost instruirea cadrelor didactice în blended-learning, tehnologii educaționale moderne și utilizarea TIC (Tehnologia Informației și a Comunicațiilor) în procesul didactic. Cursurile de formare desfășurate în această perioadă m-au ajutat să mă familiarizez cu mediul educațional on-line al UPT (Campusul Virtual). Folosirea acestor tehnici mi-au permis transformarea materialelor didactice aferente părții de aplicații pentru disciplina de licență: ”Metoda Elementului Finit” din format fizic în format electronic, pe Campusul Virtual, cu posibilități extinse de utilizare și evaluare interactivă.

O altă parte importantă a activității didactice derulate în facultate o reprezintă coordonarea studenților în elaborarea proiectelor de diplomă și lucrărilor de disertație. Până în prezent am coordonat 2 lucrări de disertație și respectiv 10 lucrări de licență.

Ultima parte ce va fi menționată este legată de coordonarea tezelor de doctorat. Până în prezent sunt membru în comisiile de îndrumare a 4 doctoranzi aflați în stagiul de realizare a tezelor de doctorat și am fost implicat în realizarea a încă două teze de doctorat realizate în perioada 2012 – 2018.

Ca o încununare a activității didactice realizate până în prezent, în anul 2017 mi s-a decernat titlul de „Profesor Bologna”, București.

I.2. Activitatea științifică

Domeniile de cercetare științifică abordate în timp se suprapun în mare măsură cu activitatea didactică desfășurată și se situează în sfera ingineriei mecanice și a ingineriei

mediului.

Direcțiile de cercetare abordate sunt:

- Dezvoltarea de standuri de test pentru procese de conversie a biomasei;
- Încercări și teste în procese de conversie și de ardere a biomasei și biogazului produs;
- Aplicații ale conversiei energiei la scară experimentală – analize de laborator și în situ / optimizare proces.

În acest context, în perioada 2009 – 2015 am fost implicat în calitate de membru în echipă în diferite proiecte naționale sau internaționale (Romanian Atmospheric Research 3D Observatory - STVES - 2008/115266, 2009-2011; RESGAS 2011 - HURO 1001/193.2.2.2, 2012 – 2013; EPOC - Energie pentru un oras curat - PNCD-II – număr contract 22131 – 2009 – 2011, Cercetarea fundamentală a fenomenelor termice și fluidodinamice din micro-dispozitive de răcire - PCE-IDEI – număr contract 670 – 2009 – 2011, SOLWATCLEAN - PN-II-PT-PCCA-2013-4-1708 – număr 50/2014 – 2014 – 2015, Analiza condițiilor existente comparativ cu cele necesare pentru implementarea și utilizarea unui sistem pe baza de risc – contract număr 73 / 2011, Parteneriat dezvoltat pentru CONSilierea și PRACTIca Studenților în vederea creșterii angajabilității lor - CONPRACTIS - POSDRU/189/2.1/G/156607 - 2015, ENVIROBANAT – contract număr 1425 / 11.07.2013 – 2013 - 2014).

În perioada 2010 – 2013 am avut calitatea de cercetător postdoctoral în cadrul proiectului cu titlul „Dezvoltarea și susținerea de programe postdoctorale multidisciplinare în domenii tehnice prioritare ale strategiei naționale de cercetare - dezvoltare – inovare”. În cadrul proiectului a fost dezvoltată o bază de date cu informații esențiale despre diferite materiale provenind din mediul agricol și posibilitățile de utilizare ale acestora în procese de fermentație anaerobă cu analize fizico-chimice realizate în cadrul diferitelor stagii de cercetare realizate de autor.

În perioada 2015 – 2017 am fost director de proiect al proiectului cu titlul „Valorificarea potențialului energetic al eșiduurilor agroindustriale prin procese de biodegradare și arderea catalitică a biogazului produs”, acronim VAPERABIOGAZ, proiect număr PN-II-RU-TE-2014-4-1043 / 65/01.10.2015.

Conex cu derularea activităților de cercetare sunt menționate și stagiile de cercetare realizate:

- în anul 2009 am fost implicat într-un proiect de training internațional de 2

- săptămâni (proiect european PHYDADES), în luna aprilie în care am fost familiarizat cu metodele și standardele europene de analiză pentru biomasă. Stagiul a fost desfășurat în cadrul companiei ofi - Österreichisches Forschungsinstitut für Chemie und Technik (Austrian Research Institute for Chemistry and Technology);
- în cadrul proiectului postdoctoral au fost realizate 2 stagii de cercetare în Viena, Austria, în cadrul companiei ofi - Österreichisches Forschungsinstitut für Chemie und Technik (Austrian Research Institute for Chemistry and Technology) – pentru realizarea de analize de laborator pentru biocombustibili solizibiomass laboratory determinations – Decembrie 2011 – Aprilie 2012;
 - Ca o continuare a activităților începute, în anii următori am fost implicat în continuare în stagii de cercetare în cadrul companiei BEA Institute for Technology în perioadele: iunie 2016, iunie 2017. Aceste stagii s-au desfășurat în cadrul proiectului cu acronim VAPERABIOGAZ pe care l-am coordonat, în vederea determinării compoziției fizico-chimice a materialelor studiate;
 - Tot în cadrul proiectului mai sus menționat a mai fost desfășurat un stagiul de cercetare în cadrul Facultății de Mecanică din Belgrad, Serbia, în perioada iunie 2017 pentru circa 1 săptămână, stagiul în care s-au realizat teste de ardere a unor compoziții de tip amestec metan – bioxid de carbon ce imită structura de bază a biogazului într-o instalație de ardere existentă în cadrul universității.
 - Am fost responsabil cu exploatarea și optimizarea de proces pentru- pilotul dezvoltat în cadrul proiectului EPOC, instalație ce a fost brevetată cu următoarele date: Instalație pentru producere de biogaz din deșeuri municipale” patent număr 125718 din 29.06.2012

În cadrul tuturor proiectelor dezvoltate la care am fost implicat s-au dezvoltat aplicații atât pentru uz didactic prin dezvoltarea de standuri experimentale, cât și s-a dezvoltat partea de cercetare prin obținerea de informații noi cu privire la materialele folosite și parametrii de influență în procese de ardere sau fermentații anaerobe.

Din anul 2009 sunt membru al Balkan Environmental Association- BENA, din anul 2010 sunt membru SIAR (Societatea Inginerilor de Automobile din România) iar din anul 2016 sunt membru AGIR (Asociația Generală a Inginerilor din România).

Activitatea de cercetare s-a concretizat în realizarea a 78 de lucrări în reviste de specialitate sau în volumele conferințelor și simpozioanelor naționale și internaționale (din care: 32 în reviste de specialitate cotate ISI, 18 în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI) și 28 în volumele unor manifestări științifice naționale și internaționale).

Pe parcursul anilor am făcut parte din comitetele de organizare ale următoarelor manifestări științifice: Al 34-Lea Congres ARA : Cercetare Științifică – Securitate – Dezvoltare Durabilă, Conexiuni, Timișoara, România, 2010, International workshop “Global and Regional Environmental Protection”, organizat sub egida BENA, Timișoara, România, 2010, conferința de deschidere din cadrul proiectului HU-RO RESGAS2011, Timișoara 2012, respectiv conferința de închidere a aceluiași proiect la Timișoara, 2013.

De asemenea, menționez că direcția de cercetare abordată, cu predilecție domeniul conversiei pentru obținere de biogaz, au fost și sunt o direcție prioritară a Universității, reprezentată în acest sens de Institutul de Cercetări pentru Energii Regenerabile ICER – TM înființat de Universitatea Politehnica Timișoara în baza unui proiect susținut financiar din fonduri europene. Astfel, rezultatele experimentale obținute, precum și partea de determinări de laborator pot fi corelate cu activități de colaborare cu membrii institutului pentru o abordare multidisciplinară a diferitelor tehnici de conversie energetică.

II. REZULTATELE ACTIVITĂȚII DE CERCETARE

II.1. Lucrări reprezentative

1. Cioabla, AE, Ionel I, Dumitrel, GA, Popescu F, (2012): Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues, *Biotechnology for Biofuels*, 1-8 (FI 2018 – 5.452).
2. Cioabla, AE , Trif-Tordai, G, Rotaru P, Socaciu M, Ionel I., (2012) Experimental approach of co-firing and anaerobic fermentation of biomass and coal, and their thermochemical properties, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 395 – 403 (FI 2018 – 2.471).
3. Cioabla, AE , Ionel, I , Popescu, F, (2012): Comparative results in biogas production using municipal biodegradable waste for green gas emissions reduction, *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, 329 – 335 (FI 2018 – 0.39).
4. Cioabla, AE , Ionel, I , Bisorca, D , Neamt, I , Dumitrel, GA , (2013): Small scale biogas production using residual sludge as substrate, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 1777 – 1784 (FI 2018 – 0.634).
5. Cioabla, AE , Ionel, I , Tenchea, A , Dumitrel, GA , Pode, V, (2013): Solid biofuel database - potential of using vegetal biomass in biogas production, *REVISTA DE CHIMIE*, 186 – 190 (FI 2018 – 1.605).
6. Adrian Cioabla, AE , Pop, N , Trif-Tordai, G , Calinoiu, DG, (2014), An experimental approach to the chemical properties and the ash melting behavior in agricultural biomass, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 421 – 427 (FI 2018 – 2.471).
7. Cioabla, AE , Pop, N , Trif-Tordai, G , Calinoiu, DG, (2017): Comparative analysis of agricultural materials influenced by anaerobic fermentation for biogas production in terms of ash melting behavior, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 515 – 523 (FI 2018 – 2.471).
8. Cioabla, AE , Djuric, A., Dumitrel, GA, Chirila D., Pode V. (2017) :Biogas production using waste waters - influence of process parameters for test rig at laboratory scale, *STUDIA UNIVERSITATIS BABES-BOLYAI CHEMIA*, 51 – 60 (FI 2018 – 0.275).

9. Cioablă A.E. , Dumitreț, GA , Ionel, I (2018) Evaluation by kinetic models of anaerobe digestion performances for various substrates and co-substrates, *REVISTA DE CHIMIE*, (2018) 2614 – 2617 (FI 2018 – 1.605).
10. Cioabla, AE , Popescu, F , Trif-Tordai, G , Dumitreț, AG , Oprisa-Stanescu, PD , Lelea, D (2018) : Sustainable development of romanian cities through biogas production from municipal wastes and application in co-combustion processes, *THERMAL SCIENCE*, 1071 – 1076 (FI 2018 – 1.541).

II.2. Realizarea instalațiilor pilot și de laborator

II.2.1. Introducere

Instalațiile dezvoltate atât cu scop didactic cât și de cercetare au avut ca scop dezvoltarea unui domeniu de interes local și regional legat de valorificarea energiei regenerabile din diverse surse neutilizate până în prezent. Această abordare vine în sprijinul inițiativelor naționale legate de utilizarea surselor biodegradabile de energie neutilizate, cum ar fi apele sau nămolurile uzate, deșeurile municipale provenite din surse casnice, precum și resturile provenite din agricultură în scopul obținerii unui biocombustibil posibil de folosit în procese de ardere cu impact direct asupra posibilității de creștere a gradului de autonomie energetică, prin raportare la tendințele existente în prezent în UE.

În cele ce urmează vor fi prezentate instalațiile dezvoltate de autor ca membru a colectivelor de cercetare cu predilecție după perioada finalizării studiilor de doctorat.

II.2.2. Dezvoltarea instalației pilot pentru testarea deșeurilor agricole

În cadrul Laboratorului Multifuncțional din Facultatea de Mecanică, Universitatea Politehnică Timișoara a fost dezvoltat în cadrul proiectului OVAPED CEEX, director proiect Ioana Ionel, instalația de producere a biogazului din deșeuri de biomasă.

Instalația pilot a fost brevetată cu următoarele date: număr brevet - 122047, denumire - "Procedeu și Instalație pentru obținerea biogazului din biomasă"[42].

Modelul initial al instalației a stat la baza experimentelor realizate în cadrul Tezei de Doctorat cu titlul "Contribuții teoretice și experimentale cu privire la producerea de biogas din deșeuri de biomasă", teză de doctorat realizată de autorul prezentei Teze de abilitare și finalizată prin prezentarea publică din data de 30.10.2009.

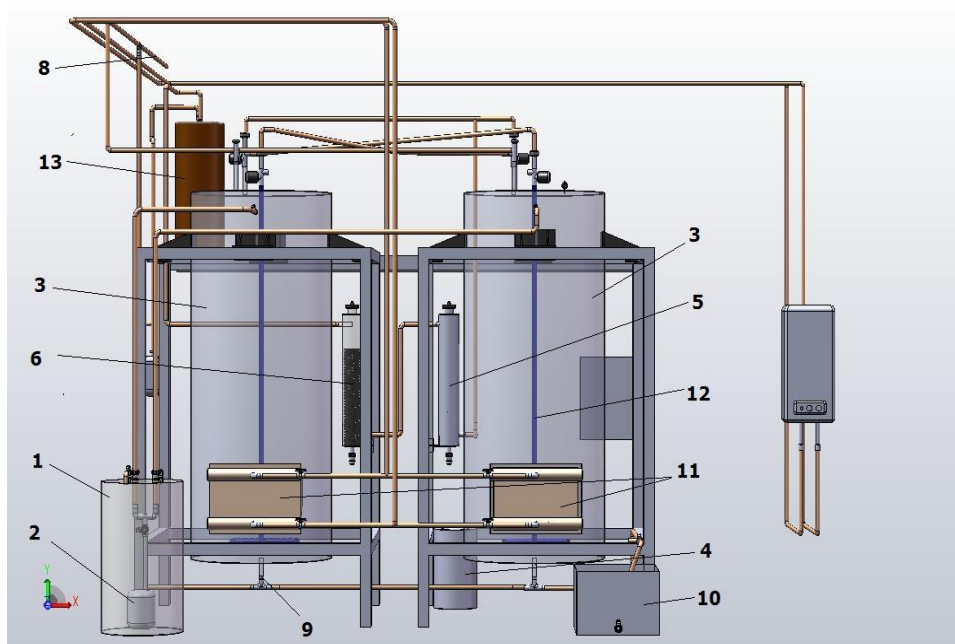


Fig.1 - Schema de principiu a instalației pilot [42]

În figura 1 se prezintă schema principială a instalației de fermentație anaerobă.

Principiul general de funcționare a instalației se prezintă în cele ce urmează.

Din depozitul de deșuri de biomasă se trece prin moară / tocător, materialul utilizat este apoi trimis în rezervorul de preparare suspensie biomasă (1). Suspensia de biomasă este preluată de pompa (2) și introdusă în reactoarele de fermentație anaerobă (3). Rezervorul de agent de corecție pH (4) asigură, prin sistemul de control, condițiile de desfășurare a procesului de fermentație metanică. Biogazul rezultat este trecut printr-un filtru (5) de reținere a hidrogenului sulfurat rezultat din proces apoi printr-un sistem de reținere a dioxidului de carbon (6), după care are loc desorbția CO_2 și comprimarea lui în sistemul adiacent, iar biogazul purificat și îmbogățit în metan este trimis la utilizare (8). Materialul uzat din reactoarele de fermentație metanică este evacuat periodic în sistem gravimetric (9) și este reținut materialul solid într-o incintă specifică iar uscarea acestuia este realizată separat, folosindu-se uscarea naturală, neforțată iar apoi este trimis într-un depozit de compost în vederea utilizării ca fertilizant pentru sol. O parte din lichidul rezultat este neutralizat, când este cazul, în sistemul (10) și trimis în rețeaua de canalizare sau este preluat de pompa de reutilizare / recirculare lichid (2) din rezervorul de preparare suspensie de biomasă (1). Reactoarele de fermentație metanică sunt încălzite termostatat cu sistemul (11). Pentru realizarea omogenizării suspensiei din rezervoarele de fermentație anaerobă se folosește un sistem de barbotare (12) realizat din conducte de

polipropilenă pentru a se evita posibila corodare a acestora. De asemenea, pentru a depozita cantități reduse de biogaz în scopul analizării acestuia, instalația este echipată cu un rezervor de mici dimensiuni (13) dispus la partea superioară.

În cele ce urmează se prezintă componentele principale ale instalației.

Sistemul de pregătire preliminară a biomasei

- Reactorul de hidroliză ce alcătuiește sistemul de pregătire preliminară a biomasei este confecționat din oțel inoxidabil, grosime 3 mm, cu următoarele caracteristici (figura 2):
- diametru : 600 mm ;
- înălțime : 1000 mm ;
- volum util : 250 l.



Fig. 2 – Sistemul de pregătire preliminară a biomasei [1]

În vasul de preparare se află o pompă submersibilă folosită pentru ape reziduale cu rol de a realiza omogenizarea materialului introdus mai apoi în reactoarele de fermentație metanogenă.

În cazul în care se folosește pentru procesul de fermentație reziduu de natură lemnoasă, datorită faptului că descompunerea lignocelulozei care formează acest material se face lent și incomplet, în această fază de preparare este necesară introducerea de acid acetic în amestecul de apă, biomasă și CaCO_3 , pentru a se realiza ruperea parțială a catenelor de lignină.

Important de menționat este faptul că în timpul preparării suspensiei este important de monitorizat variația pH-ului în rezervorul de preparare, iar acest lucru se poate face cu un pH-metru portabil. S-a folosit un pH-metru model 330 i [2].

Rezervoarele de fermentație anaerobă



Fig. 3 – Rezervoarele de fermentație anaerobă [1] [3] [4]

Caracteristic acestei instalații este sistemul de încălzire a rezervoarelor cu ajutorul unor schimbătoare de căldură montate la partea inferioară, alcătuite din 6 serpentine / schimbător de căldură și alimentate cu apă caldă de la un cazan situat în apropierea instalației (fig. 3).

Pentru a se evita pierderile de căldură traseul de legătură dintre cazan și instalație este izolat. De asemenea, rezervoarele sunt izolate termic cu folie de aluminiu termoizolantă pentru a diminua pierderile de căldură cu exteriorul.

Sistemul de evacuare a biogazului

Sistemul de evacuare a biogazului este alcătuit dintr-un sistem de conducte realizate din polipropilenă situate la partea superioară a rezervoarelor, un sistem alcătuit din patru electroventile, montate câte două pe fiecare rezervor și comandate electric de la un panou de comandă atunci când presiunea a ajuns la o anumită valoare prestabilită. În figura 4 este prezentat panoul pentru comanda și monitorizarea parametrilor caracteristici ai procesului de formare a biogazului. În figura 5 este prezentat sistemul de conducte și electroventile dispus la partea superioară a rezervoarelor de fermentație anaerobă, folosit la evacuarea biogazului produs.



Fig. 4. – Panoul de comandă și monitorizare al instalației



Fig. 5. – Sistemul de conducte și electroventile montat pe capacul instalației

De asemenea, sistemul mai este prevăzut cu un rezervor pentru stocarea de cantități mici de biogaz destinat analizei, rezervor prezentat în figura 6, respectiv un contor de gaz pentru monitorizarea cantității evacuate de biogaz și a producției obținute (figura 7).



Fig. 6. – Rezervor stocare biogaz [1]



Fig. 7. – Contor gaz

Pentru protecția instalației pe lângă sistemul automat de evacuare a biogazului a mai fost implementat un sistem decundar cu supape de siguranță pentru evacuarea de urgență (în caz de necesitate) a biogazului produs în situații extreme.

Sistemul de epurare a biogazului

Sistemul de epurare a biogazului este alcătuit din 2 filtre, unul cu rol de a reține urmele de hidrogen sulfurat (H_2S), iar celălalt cu rol de a reține CO_2 . Cele două filtre sunt poziționate, așa cum se poate observa în figura 8. între cele două rezervoare de fermentație anaerobă.



Fig. 8. - Filtrul de H₂S (în partea din spate) și filtrul de CO₂(în partea din față) a instalației. [1 - 11]

Filtrul spălător (pentru reținere CO₂) [5]

Filtrul spălător (pentru reținere CO₂) este de formă cilindrică, verticală, confecționat din oțel inoxidabil de Ø 160x 2mm cu înălțimea de 1000 mm. Până la o înălțime de 600 mm este umplut cu inele Raschig (figura 9.) pentru a realiza o suprafață de contact cât mai mare cu biogazul evacuat. La partea superioară, filtrul este prevăzut cu un ștuț conectat prin intermediul unui tub flexibil la o pompă dozatoare (figura 10.) cu rol de a pulveriza apa ce spală biogazul ce trece prin el.



Fig. 9. – Inele Raschig pentru filtru spălător



Fig. 10. – Pompă dozatoare folosită pentru spălarea biogazului [6]



Fig. 11. – Umplutură de șpan de oțel pentru filtrul de H₂S

Filtrul de hidrogen sulfurat (H₂S) [5]

Filtrul de H₂S are rolul de a reține urmele de H₂S (cu efect foarte toxic) din biogazul produs. Filtrul va fi de formă cilindrică verticală confecționat din țevă de oțel inoxidabil de Ø 160x 2mm cu înălțimea de 1000 mm este umplut cu șpan de oțel pe o înălțime de 700 mm (figura 11).

În urma realizării instalației pilot, în următoarea perioadă cuprinsă între 2009 – 2017 au avut loc mai multe modificări aduse cu scopul de a optimiza procesul de obținere a biogazului și de a crea un pilot semi-autonom din punct de vedere energetic.

Printre modificările majoră aduse instalației, în perioada 2011 - 2013 a fost modificarea treseelor de evacuare a biogazului și adăugarea unui contor secundar pentru a monitoriza cantitatea de biogaz produsă individual pe fiecare reactor de fermentație. Pentru partea de gaz s-a încercat implementarea unui sistem de monitorizare a biogazului produs cu achiziție de date în timp real, dar ideea nu a dat rezultatele scontate datorită gradului de precizie relativ scăzut al senzorilor folosiți.

De asemenea, în perioada 2015 – 2017 au fost aduse câteva modificări esențiale realizate în cadrul proiectului de tip Tinere Echipe, câștigat în cadrul competiției de tip PN, acronim VAPERABIOGAZ, director de proiect Cioablă Adrian Eugen. Modificările aduse instalației au constat în achiziționarea unui sistem cu panouri termice solare pentru realizarea părții de încălzire în mod regenerabil (solar), respective prin adăugarea unui sistem cu pompe de recirculare pentru asigurarea unei omogenizări cât mai optime a suspensiei aflate în interiorul reactoarelor de fermentație.



Fig 12 – Partea de amestec cu vas tampon pentru apă caldă



Fig 13 – Sistemul cu panouri solare montat pe acoperiș



Fig 14 – Pompe de recirculare

În figurile de mai sus sunt prezentate echipamentele enunțate mai sus.

Sistemele au fost implementate pentru optimizarea a procesului prin asigurarea unei omogenizări mai bune a substratului utilizat, împreună cu obținerea unui grad parțial de autonomie a instalației, prin eliminarea instalației de încălzire inițiale ce utiliza gaz metan.

II.2.3. Dezvoltarea instalației pilot pentru testarea deșeurilor municipale

În perioada 2010 – 2012, în cadrul unui proiect de tip PN – parteneriate, acronim EPOC – Energie pentru un oraș curat, a fost dezvoltat și realizat un pilot experimental având ca rol principal testarea posibilităților de utilizare a deșeurilor municipale în procese de fermentație anaerobă pentru identificarea posibilităților de producere cu analiză calitativă și cantitativă biogazului și utilizare a acestuia în procese de ardere.

Instalația pilot a fost brevetată cu următoarele date: număr brevet – RO125718 B1, denumire – Instalație de producere a biogazului din deșeuri municipale biodegradabile, inventatori – Savu Alexandru, Ionel Ioana, Fluturaș Monica, Savu Bogdan, Popescu Francisc, Loniș Nicolae, Cioablă Adrian Eugen, Matei Aurel, Barboni Valeriu [43].

Ca o trecere în revistă asupra elementelor generale componente ale instalației, în cele ce urmează va fi realizată o trecere în revistă a acestora.

Schema constructivă a instalației pilot este prezentată mai jos, alături de elementele constitutive.

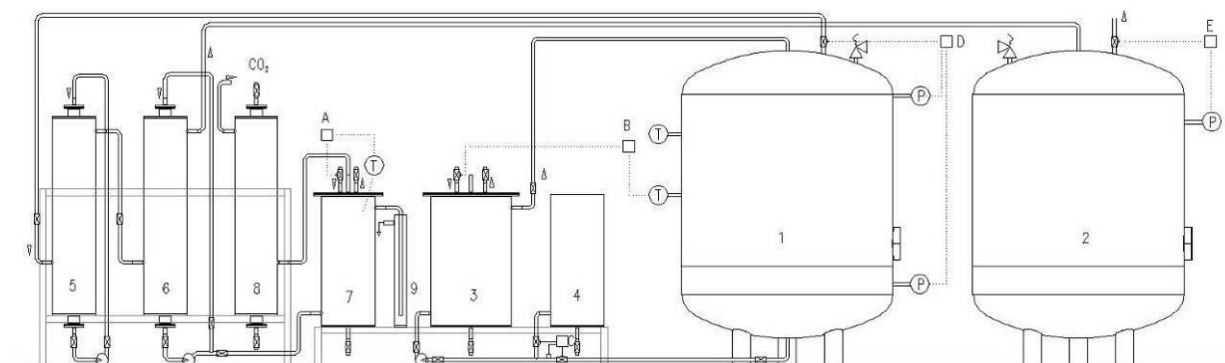


Fig. 15. – Schema tehnologică a instalației pilot [43]

1 - Reactor fermentație, 2- Vas stocare biogaz purificat, 3 – Vas recirculare soluție, 4 – Vas corecție pH, 5 – Filtru H₂S, 6 - Filtru CO₂, 7 -Vas eliminare CO₂, 8 – Vas tampon CO₂, 9 – Supapă hidraulică.

A Bucla reglare/control temperatură eliminare CO₂; cuprinde controller de temperatură racordat la termocuplul imersată în vas și acționează electroventil abur;

B Bucla reglare/control temperatură reactor; cuprinde controller, termocuplul imersata în reactor și acționează electroventil abur;

C Bucla reglare /control pH; cuprinde controller pH, electrod imersat pe traseul reactor - vas recirculare și acționează electroventil de la reactor și vas agent corecție pH;

D Bucla control presiune în reactor; cuprinde controller și senzor de presiune și acționează electroventil eliminare biogaz;

E Bucla control presiune în vasul de stocare biogaz purificat; cuprinde controller și senzor de presiune și acționează electroventil eliminare biogaz spre consumator;

Din punct de vedere constructiv, se poate observa că instalația are în dotare două rezervoare de mari dimensiuni (circa 30 m³) dintre care unul are rol de fermentator anaerob iar celălalt este un rezervor tampon în care biogazul produs este depozitat în vederea utilizării sale ulterioare în procese de ardere.

Pentru realizarea unei mai bune imagini de ansamblu a instalației în figurile 16. și 17. se vor evidenția componentele generale ale acesteia.



Fig. 16. – Vedere din față a instalației



Fig. 17. – Vedere centrală a sistemului de filtrare și control

Din cele două figuri se pot observa detaliile constructive ale instalației pilot de producere a biogazului: rezervorul de fermentație anaerobă, rezervorul tampon pentru stocarea biogazului produs (fig. 16.), respectiv camera de ardere destinată procesului de ardere a biogazului produs,

cât și detaliile aferente părții de filtrare a biogazului, respectiv panoul de comandă al instalației pilot (fig. 17).

Instalația a fost utilizată pentru realizarea mai multor șarje de material în regim de tip șarjă (staționar), rezultatele obținute fiind publicate ulterior în literatură.

Șarjele de material testate s-au desfășurat pe o perioadă de circa 70 - 75 de zile, având în componență deșeuri municipale cu un conținut mediu spre ridicat de material biodegradabil. Datorită imposibilității de realizare a unei sortări de detaliu în compoziția generală a existat și un procent mai redus de materiale ce nu au putut fi valorificate prin procesul de fermentație anaerobă.

Regimul ales din punct de vedere al temperaturii de lucru a fost unul combinat (mezofil și criofil) combinând proprietățile de generare a biogazului după o perioadă relativ mare de timp (20 – 25 de zile necesare procesului de amorsare al fermentației), cu caracteristici bune din punct de vedere al compoziției și cantităților posibil de obținut.

Pe toată durata de desfășurare a experimentelor s-au monitorizat parametrii de influență (temperatură, pH), evoluția concentrațiilor de metan și bioxid de carbon din componența biogazului produs, precum și cantitățile obținute în timp.



Fig. 18. – Aspect general șarjă deșeu

În timpul procesului de fermentație anaerobă a avut loc monitorizarea zilnică a parametrilor de influență prezentați anterior și respectiv operațiuni de mentenanță și întreținere atunci când a fost cazul.

La finele procesului de producere a biogazului, după umplerea parțială a reactorului tampon, a avut loc pregătirea instalației pentru faza deteste de ardere a biogazului produs.

Înainte de testarea biogazului în vederea posibilităților de utilizare în procese de ardere au fost necesare câteva etape de pregătire a camerei de ardere, respectiv de modificare a arzătorului utilizat (Riello, tip GS3) în scopul adaptării acestuia la utilizarea de biogaz în loc de gaz natural fosil.

În figurile următoare sunt prezentate câteva operațiuni din cadrul fazelor de pregătire a echipamentelor utilizate la procesul de ardere.



Fig. 19 – Detaliu înlocuire duză centrală arzător cu una adaptată pentru arderea biogazului

A fost necesară înlocuirea duzei centrale existente cu un de diametru mai mare în vederea arderii în bune condiții a biogazului produs.

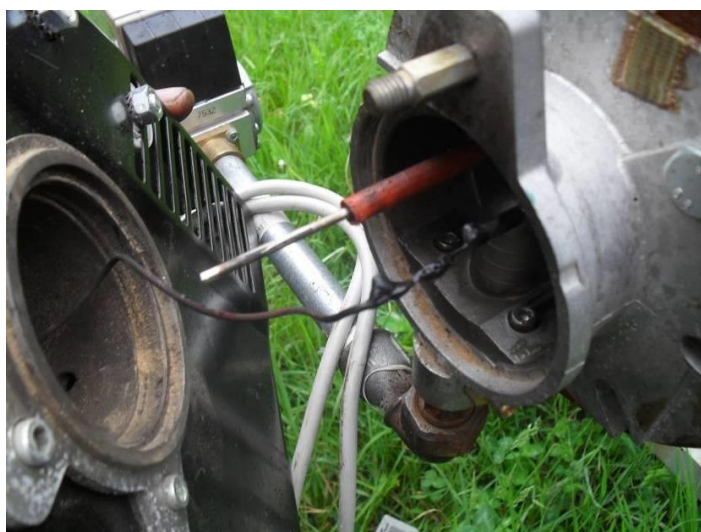


Fig. 20. – Punerea pe poziție a arzătorului

Explicația principală pentru înlocuirea duzei existente este legată de compoziția chimică a biogazului față de gazul natural și respectiv densitatea diferită a acestuia specifică procesului

de ardere care poate influența randamentul și modul de distribuție a flăcării în interiorul camerei de ardere, precum și regimul de temperatură.

Așa cum se poate observa din figura de mai sus, după realizarea adaptărilor necesare a avut loc montajul arzătorului în vederea realizării testelor de ardere.



Fig. 21 – Elementele componente din cadrul montajului arzătorului

Așa cum poate fi observat din fig. 21, sunt prezentate elementele componente din cadrul montajului arzătorului pe poziție. Acestea cuprind, în ordine de la dreapta la stânga: un robinet anti – retur pentru protecția flăcării, un regulator de gaz, un manometru de presiune în vederea determinării valorilor presiunii statice și dinamice existente în cursul procesului de ardere, respectiv o conductă flexibilă cu racordare la arzător.



Fig. 22 – Testarea preliminară a arzătorului cu punere în funcțiune

Ca o ultimă etapă înainte procesului propriu – zis de ardere, s-a realizat purjarea aerului existent pe traseul de gaz și testarea bunei funcționări a arzătorului în exterior, preliminar fixării acestuia pe poziție în varianta finală, așa cum poate fi observat din fig. 22.

Echiptamentele utilizate pentru analizele obținute atât în timpul procesului de producere a biogazului cât și pentru analiza procesului de ardere sunt prezentate în cele ce urmează.

Pentru analiza gazului obținut și pentru determinarea calității gazelor de ardere s-au folosit următoarele tipuri de analizoare de gaz:

a) Analizorul TESTO 350XL (fig. 23), care este dotat cu următoarele celule:

- Celulă chimică de oxigen 0-25%;
- Celulă chimică CO 0-10000 ppm cu modul de dilutie 1:40;
- Celulă cu infraroșii de CO2 0-50%;
- Celulă chimică NO 0-3000 ppm;
- Celulă chimică SO2 0-5000 ppm;
- H2S 0-300 ppm;
- Debit probă de gaz 0.8 l/min;
- Memorie care poate reține 250000 de citiri;

Analizorul este dotat cu o mini-imprimantă cu hârtie termică.



Fig. 23 - Analizorul TESTO 350XL

Pentru analiza gazului obținut s-au folosit următoarele tipuri de analizoare de gaz:

Detector cu senzor de hidrogen H2SCAN 0-100% H2 HY ALERTA (fig. 24);

Analizorul GA2000 (fig. 25); este un analizor destinat în mod special analizei biogazului și are următoarele caracteristici:

- Celulă cu infraroșii pentru CH₄ 0-100%;
- Celulă cu infraroșii pentru CO₂ 0-100%;
- Celulă chimică pentru O₂ 0-25%;
- Celulă chimică externă pentru H₂S 0-5000 ppm;
- Memorie 2000 citiri;
- Interfață RS232 pentru comunicația cu calculatorul;
- Software de comunicație analizor – calculator



Fig. 24 – Detector cu senzor de hidrogen HY ALERTA H2 SCAN 0-100% H2



Fig. 25 - Analizorul GA2000

Gazo – analizorul DELTA 1600 S IV

Acest gazo – analizor (fig. 26) folosește pentru măsurare principiul NDIR (Non Dispersive Infrared Absorbtion), nefiind necesare pentru analiza CO₂ și CH₄ celule galvanice.

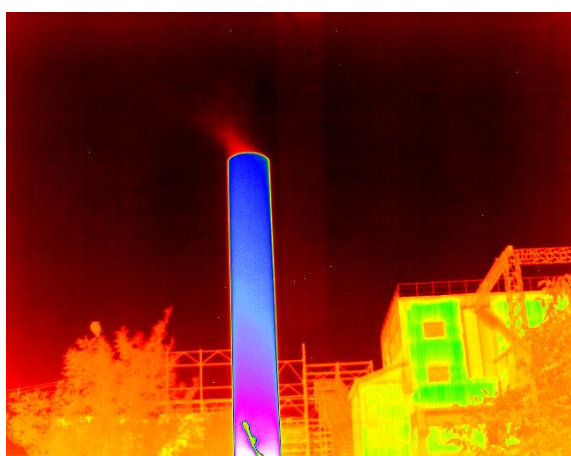
Echipamentul permite imprimarea datelor putând fi dotat cu o interfață pentru imprimantă externă, precum și conectarea la PC pentru transferul datelor pe orice suport electronic informațional.



Fig. 26– Componența analizorului Delta 1600 S IV
1 – port conectare imprimantă externă, 2 – acumulator, 3 – afișaj,
4 – sistem de operare prin deplasare cu săgeți în meniul de control,
5 – comutator on – off, 6 – filtru captare picături apă,
7 – conexiune la sonda de prelevare gaz, 8 – conexiune la PC
9 – buton iluminare afișaj

Analizorul poate măsura metan și bioxid de carbon în procente de până la 100 % părți volumice. Opțional, analizorul poate determina conținutul de CO până la un procent de 10 %, O₂ în procent de până la 25 % și NO până la 5000 ppm.

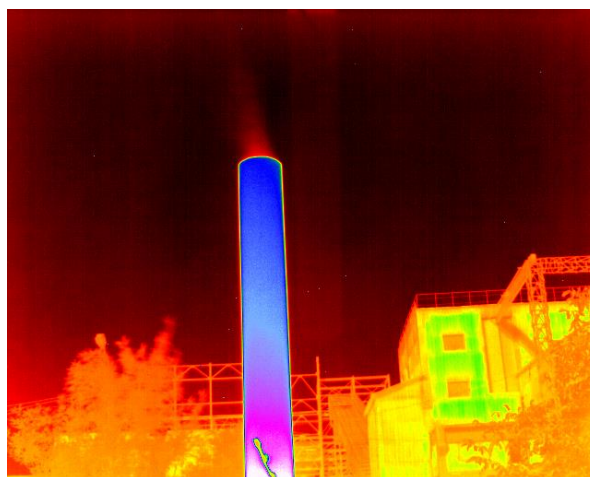
De asemenea, în timpul fazelor de monitorizare a procesului s-a încercat monitorizarea emisiilor de SO₂ și respectiv observarea penei de fum produse, cu ajutorul unor camere termice cu funcționare în spectrul UV și IR.



a)



b)



c)

Fig. 27. – Evoluția penei de fum deasupra coșului camerei de ardere

Din Fig. 27 a), b) și c) se poate observa parțial modul în care mișcarea de circulație a aerului influențează pana de fum de la nivelul coșului, respectiv gradientul de temperatură ce indică faptul că gazele de ardere sunt aproape reci în momentul evacuării.

De asemenea, datorită conținutului aproape nul de compuși pe bază de sulf din compoziția gazelor de ardere nu s-a determinat nici o valoare concretă a acestora în cursul procesului de ardere.

II.2.4. Dezvoltarea instalațiilor de mici dimensiuni pentru testare substraturi

În paralel cu munca desfășurată pentru dezvoltarea instalațiilor, s-au realizat și câteva instalații sau standuri de mici dimensiuni pentru a testa la scară mică, de maxim 5 litri, diferitele substraturi în vederea stabilirii existenței potențialului de producere a biogazului.

În acest scop, în acest paragraf se va prezenta 1 cu două posturi de lucru ce a fost dezvoltat în perioada 2010 – 2013.

Standul experimental este prezentat mai jos.

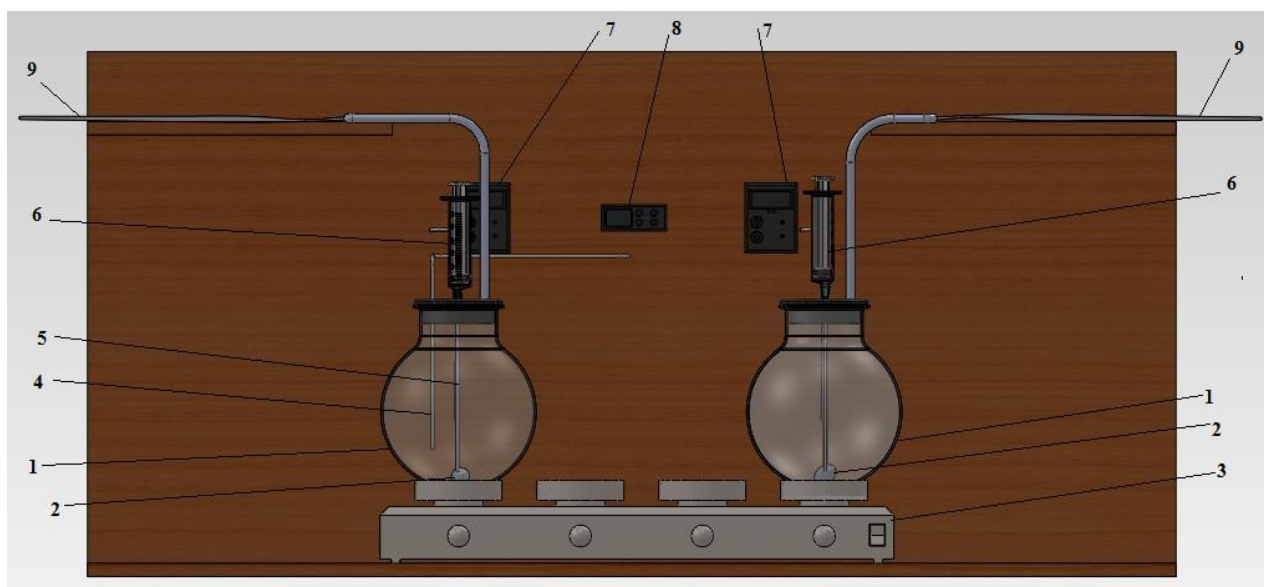


Fig. 28 – Schema de principiu a instalației experimentale

1 – recipiente din sticlă termorezistentă cu un volum total de 6 L folosite pentru fermentație anaerobă;

2 – magneți poziționați la partea inferioară a reactoarelor utilizați pentru agitarea magnetică – sistemul permite și agitarea manuală, dacă este cazul;

3 – dispozitiv de încălzire a reactoarelor;

4 – termocuplu utilizat pentru monitorizarea temperaturii în interiorul reactoarelor;

5 – sistem utilizat pentru prelevarea de mostre și corecția de pH a suspensiilor utilizate;

6 – seringă utilizată la prelevarea de mostre și corecția de pH;

7 – controler de pH conectat la un sensor de pH aflat în interiorul reactorului pentru determinarea pH-ului în timp real pentru suspensiile testate;

8 – controler de temperatură conectat la termocuplul pentru a asigura temperatura dorită în timpul fermentației anaerobe;

9 – recipient pentru înmagazinarea biogazului produs cu un volum total de 2L.

În cele ce urmează se prezintă pașii parcurși pentru pregătirea instalației:

Au fost realizate capace metalice în care au fost introduse elementele de monitorizare a procesului pentru partea de temperatură, pH, prelevare mostre și colectare biogaz.

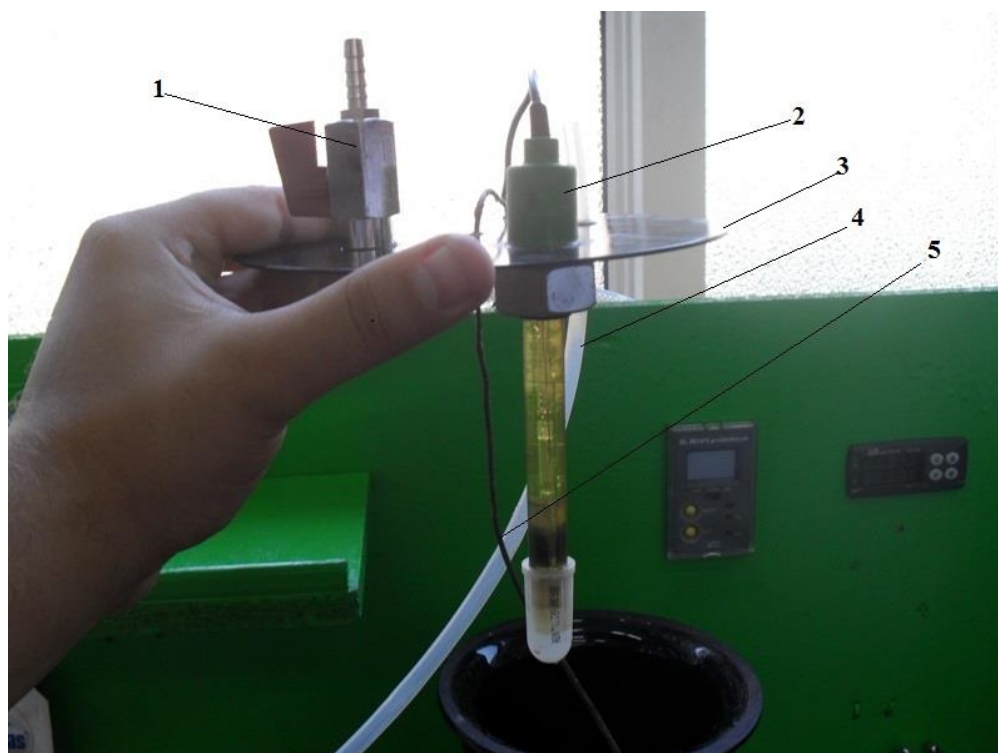


Fig. 29 – Capacul metalic realizat pentru fiecare din cele 2 reactoare

- 1 – robinet pentru conexiunea la partea de colectare biogaz;
- 2 – sensor de pH;
- 3 – capacul metalic în sine;
- 4 – conexiune pentru prelevare mostre și corecție pH;
- 5 – termocuplu.

Datorită faptului că bacteriile metanogene sunt fotosensibile, ambele reactoare au fost vopsite pentru a evita inhibarea procesului datorită luminii.

Toate conexiunile au fost montate și verificate pentru a se asigura buna funcționare în timpul procesului de fermentație anaerobă.

Montajul final permite testarea unui singur material în condiții diferite sau a două material separate utilizând condiții de test similare.



Fig. 30 – Vedere de ansamblu pentru standul de test

A fost testată atât partea termică, hidraulică cât și cea electrică pentru a asigura buna funcționare a procesului.



Fig. 31 – Detaliu – testarea părții termice și a celei de pH

După testele preliminare s-a realizat etanșarea capacelor pe corpul reactoarelor de fermentație anaerobă.



Fig. 32 – Vedere a instalației după finalizarea tuturor finisajelor – în timpul unui proces real de fermentație

În timpul testelor au fost observate câteva probleme minore (a fost necesară reorganizarea unor conexiuni electrice, respectiv s-a refăcut partea de etanșare pentru câțiva conectori), dar în final procesul a fost controlat într-un mod optim și nu au existat întreruperi pe perioada de desfășurare a acestuia.

II.2.5. Contribuții științifice

Așa cum se poate observa din cele prezentate în acest capitol, contribuțiile științifice ale autorului se evidențiază prin dezvoltarea în cadrul activităților și colectivelor de cercetare din cadrul universității a unor instalații pilot brevetate și a unui stand demonstrator pentru dezvoltarea, testarea, validarea și implementarea rezultatelor pentru diferite tipuri de substraturi cu scopul de valorificare a potențialului acestora în vederea obținerii de energie curată.

Sunt implicate aici aspecte interdisciplinare, cu predilecție pe partea de energie mecanică și ingineria mediului iar rezultatele obținute pe partea experimentală vor fi prezentate în cele ce urmează.

II.3. DETERMINĂRI ȘI REZULTATE EXPERIMENTALE

II.3.1. Introducere

În cele ce urmează vor fi prezentate partea descriptivă a metodelor de analiză pentru biomasa analizată în cadrul stagiilor de cercetare realizate de autor în străinătate, respectiv o parte relevantă din experimentele de laborator realizate pe instalațiile deja prezentate anterior cu concluzii asupra cercetărilor realizate. Rezultatele nu reprezintă întreaga activitate desfășurată de autor dar sunt cele care au avut cea mai mare vizibilitate din punct de vedere publicistic pe plan internațional, fiind în stânsă legătură cu activitatea publicistică desfășurată.

II.3.2. Caracterizare substraturi

Un pas extrem de important de realizat pentru materialele utilizate în cadrul determinărilor de laborator a fost analiza fizico-chimică a acestora.

Acest lucru a fost realizat în conformitate cu standardele europene aflate în vigoare pentru biocombustibili solizi în timpul stagiilor de cercetare realizate în perioada 2009 – 2019.

Primul pas a fost documentarea materialelor, sursa de proveniență, după care a urmat pregătirea acestora în vederea efectuării determinărilor de laborator. În acest scop, materialele au fost supuse unui proces de preuscare iar mai apoi unul de reducere a dimensiunilor până la o valoare de 0.5 mm, utilizând două tipuri diferite de mori de laborator de tip Retsch, în funcție de aspectul și duritatea fiecărui material utilizat.

De asemenea, înainte de realizarea determinărilor de laborator s-a realizat documentarea din standardele aferente, respectiv consultarea manualelor de utilizare a echipamentelor utilizate în cadrul analizelor. Standardele utilizate în vederea realizării determinărilor de laborator au fost [7-13]:

- EN 14774 – Biocombustibili solizi - determinarea conținutului de umiditate (părțile 2 și 3);
- EN 14775 - Biocombustibili solizi - determinarea conținutului de cenușă;
- EN 14918 - Biocombustibili solizi - determinarea puterii calorifice;
- EN 15290 – Biocombustibili solizi – determinarea elementelor majore;
- EN 15297 – Biocombustibili solizi – determinarea elementelor minore (metale grele);
- EN 15104 – Biocombustibili solizi – determinarea conținutului total de carbon, hidrogen și azot;

- EN 15148 – Biocombustibili solizi – determinarea conținutului de materii volatile.
- CEN/TS 15370 – 1 – Biocombustibili solizi – Determinarea comportamentului la topire a cenușii.

Metodologie

Determinarea conținutului de umiditate.

Operațiile realizate s-au făcut în conformitate cu standardul EN 14774 – părțile 2 și 3.

În figurile de mai jos sunt prezentate câteva din echipamentele specifice determinărilor.



Fig. 33 – Etuva utilizată pentru determinarea umidității mostrelor



Fig. 34 – Tulpină de porumb după proces fermentație anaerobă, 40 zile (partea stângă) și orez (partea dreaptă) după proces fermentație anaerobă, 40 zile – după determinarea conținutului de umiditate

- s-a cântărit în fiecare recipient cca. 2-3 gr (precizie balanță laborator 0.0001 g),
- pentru fiecare probă s-au realizat trei determinări în paralel,
- s-au introdus mostrele în cuptor la o temperatură de circa 105 °C până la atingerea unei mase constante,

- după finalizarea perioadei aferente menținerii în cuptor, probele au fost lăsate să se răcească (pentru circa 5 - 10 minute), apoi au fost introduse în exicator iar după aceea au fost cântărite din nou iar datele au fost introduse în protocolul specific determinării,
- pentru verificarea acurateții măsurătorilor, pentru probe cu un conținut mai ridicat de umiditate, au fost repetate măsurătorile pentru siguranță.

Determinarea conținutului de cenușă.

Operațiile realizate s-au făcut în conformitate cu standardul EN 14775.

În cele ce urmează vor fi prezentate câteva imagini conexe cu realizarea determinărilor de laborator.



Fig. 35 – Cuptor de calcinare utilizat pentru realizarea determinărilor



Fig. 36 – Pregătirea mostrelor pentru efectuarea determinărilor

- înainte de introducerea mostrelor în cuptor, mojarele sunt lăsate pentru circa 2 ore la o temperatură de 550 °C, după care sunt scoase și lăsate să se răcească pentru circa 10 – 15 minute,
- după ce mojarele sunt reci, acestea sunt scoase din exicator, cântărite iar apoi din fiecare probă de material se va cântări minim 1 g (precizia balanței de laborator fiind 0.0001)
- în paralel cu procesul de răcire al mojarelor, cuptorul este scos din funcțiune pentru a se răci la o temperatură mai mică de 200 °C,

- procesul de determinare a conținutului de cenușă pentru biomasă are două etape: în prima fază se introduc mojarile în cuptor și se lasă cel puțin 1 oră la o temperatură de 250 °C pentru a permite eliminarea volatilelor înainte de procesul propriu-zis (temperatura este mărită constant până la 250 °C de-a lungul unei perioade de 30 – 50 minute),
- după perioada inițială, temperatura din cuptor va fi crescută la 550 °C, mostrele lăsându-se la această valoare minim 2 ore – pentru creșterea acurateții măsurătorii, materialele sunt lăsate la temperatura de 550 °C până a doua zi (circa 16 - 17 ore),
- după finalizarea determinării, probele sunt scoase din cuptor, lăsate să se răcească în aer liber pentru 2 - 3 minute și apoi sunt introduse în exicator pentru circa 3 - 5 minute, după care se vor cântări, iar datele aferente măsurătorilor sunt introduse în protocolul corespunzător,
- pentru verificarea acurateții măsurătorilor, pentru probe cu un conținut mai ridicat de cenușă au fost repetate măsurătorile pentru siguranță,
- ca o observație suplimentară, datorită temperaturilor ridicate este dificil de numerotat fiecare mostră în parte, iar din această cauză trebuie notat în protocolul aferent fiecărei determinări poziția pe care o au cele 3 mostre în ansamblul mostrelor analizate,
- conținutul de cenușă a fost corectat la bază uscată utilizând conținutul de umiditate.

Determinarea puterii calorifice.

Operațiile realizate s-au făcut în conformitate cu standardul EN 14918.

În figurile 37 – 39 se vor prezenta câteva imagini aferente determinărilor realizate.



Fig. 37 – Calorimetrul utilizat pentru determinări



Fig. 38 – Presa hidraulică utilizată pentru pregătirea mostrelor



Fig. 39 – Introducerea pastilei de material în bomba calorimetrică

- înainte de realizarea determinării puterii calorifice a mostrelor, acestea sunt pregătite în vederea introducerii în bomba calorimetrică,
- pregătirea mostrelor constă în presarea la rece a unei cantități de circa 0,6 – 0,8 g material, realizându-se astfel o pastilă ce va fi introdusă în bombă; valoarea menționată este legată de faptul că puterea calorifică obținută este calculată la nivelul calibrării echipamentului,
- materialul astfel pregătit este introdus în bomba calorimetrică, ce va fi introdusă la rândul său în calorimetru (Model IKA C 5000),
- după ce sunt introduse datele aferente materialului (cantitatea cântărită, numărul de identificare al probei, respectiv al utilizatorului ce realizează determinarea), se pornește calorimetrul în vederea realizării analizei de laborator,
- pentru fiecare material au fost realizate minim 2 determinări succesive în vederea determinării puterii calorifice, pentru a se verifica dacă diferențele obținute pentru cele două măsurători sunt mai mici de 120 J /g,

- în cadrul determinărilor au fost utilizate două bombe calorimetrice, pentru fiecare material utilizându-se aceeași bombă; motivul acestei proceduri îl reprezintă eliminarea posibilelor impurități de la alte mostre analizate,
- după finalizarea analizei, s-a spălat interiorul bombei cu apă ultra pură, iar lichidul obținut a fost completat până la 100 ml și colectat în recipiente din sticlă, având numărul de identificare aferent pentru fiecare material în parte,
- valorile au fost apoi introduse în protocolul aferent determinării în vederea obținerii rezultatului final,
- în vederea obținerii puterii calorifice inferioare, în protocol sunt introduse și date cu privire la conținutul de nitrați și sulfati, conținut ce va fi determinat cu ajutorul cromatografiei cu ioni, din cei 100 ml colectați după realizarea determinării pentru mostrele de material,
- puterea calorifică a fost corectată la bază uscată utilizând conținutul de umiditate.

Pregătirea materialelor pentru analiza prin spectrometrie prin fluorescență cu raze X.

Pentru elementele chimice majore și minore nu s-au putut realiza în întregime determinările specificate conforme standardelor (EN 15290 și EN 15297), utilizându-se în acest scop spectrometria prin fluorescență cu raze X, fiecare material în parte fiind pregătit așa cum este descris mai jos.

În figura 40 este prezentată presa la cald utilizată pentru pregătirea materialelor.

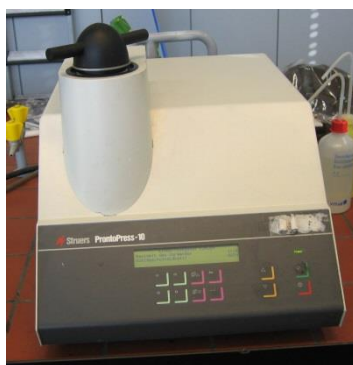


Fig. 40 a – Presa utilizată la pregătirea materialelor

b. Aspectul general al materialelor utilizate în cadrul determinărilor este prezentat în figura 40



Fig. 40 b – Aspect general materiale

Operațiile aferente procesului de pregătire al materialelor sunt următoarele:

- se va cântări o cantitate de circa 7 – 8 gr de material (precizia balanței de laborator 0,01),
- cantitatea cântărită va fi introdusă într-o presă la cald (Model Struers – PRONTO PRESS – 10),
- materialul va fi pregătit prin aplicarea unei temperaturi de 140 °C și a unei presiuni de comprimare de 50 kN,
- pastila obținută nu trebuie atinsă pe partea frontală, ci doar în zonele laterale, în vederea evitării contaminării acesteia cu impurități.

Analiza prin spectrometrie cu fluorescență cu raze X pentru determinarea elementelor chimice majore și a metalelor grele

Echipamentul utilizat la realizarea acestei determinări de laborator este prezentat mai jos.



Fig. 41 – Echipamentul utilizat în vederea realizării determinării de laborator

- s-au introdus probele de material pregătite anterior în acest scop în locașurile corespunzătoare din interiorul echipamentului de analiză,
- echipamentul utilizat este un spectrometru de tip PANalytical MagiXPro (spectrometrie cu fluorescență cu raze X prin dispersia lungimii de undă),

- utilizând softul corespunzător, s-au introdus datele legate de fiecare mostră de material în parte (numărul, poziția alocată, respectiv tipul de analiză realizată: metale grele sau elemente chimice majore),
- s-a verificat funcționarea corespunzătoare a echipamentului după care s-a inițiat procesul de analiză pentru mostre.

Cromatografia cu ioni.

- acest tip de cromatografie se folosește în general pentru analiza lichidelor.
- modelul utilizat în cadrul laboratorului este DIONEX ICS – 2100, prevăzut cu calibrare pentru ioni de Fluor, Cloruri, Nitriți, Nitrați, Bromuri, Sulfați și Fosfați,



Fig. 42 – Vedere de ansamblu a echipamentului destinat analizei prin cromatografie cu ioni

- valorile obținute în urma măsurărilor sunt prezentate sub forma unor pic-uri pe o cromatogramă din care sunt selectați timpii de retenție, conex cu standardul utilizat (reprezentat de soluții standard de referință introduse în caruselul rotativ al sistemului), iar mai apoi sunt măsurate și valorile, comparate cu etalonul existent. Pentru analiza mostrelor de biomasă, s-a impus doar determinarea conținutului de Nitrați și Sulfați în vederea corectării valorii obținute pentru puterea calorică,
- în cadrul caruselului există 50 de poziții disponibile, dintre care poziția cu numărul 1 este o proba „oarbă”, pozițiile 2 și 3 sunt soluții standard de referință conforme cu standardul utilizat, respectiv pozițiile 45 – 50 conțin soluții de spălare a acului utilizat pentru prelevarea mostrelor,
- între pozițiile 4 și 44 se introduc mostrele de lichid aferente mostrelor de material) recipiente cu volum de 5 ml), după care se verifică funcționarea corectă a procesului și elementele componente ale acestuia,

- dacă în urma diagnozei sistemul nu prezintă nici o eroare, se lansează în execuție analiza mostrelor introduse,
- după finalizarea analizei, rezultatele sunt prezente sub forma unei cromatograme, din care, prin eliminarea marcajelor realizate automat de sistem și înlocuirea acestora cu unele corespunzătoare pic – urilor existente, se determină suprafețele aferente și valorile corespunzătoare fiecărui element analizat,
- rezultatele sunt apoi introduse în protocolul aferent, corespunzător determinării puterii calorifice, în vederea realizării corecțiilor aferente (conform standardului EN 15289).

Determinarea conținutului de Carbon, Hidrogen și Azot

- Standardul utilizat pentru aceste determinări a fost EN 15104 – Biocombustibili solizi – determinarea conținutului total de carbon, hidrogen și azot.
- În vederea realizării determinărilor de laborator corespunzătoare conținutului de carbon, hidrogen și azot din compoziția materialelor, s-a utilizat un echipament dedicat, model LECO TruSpec CHN.

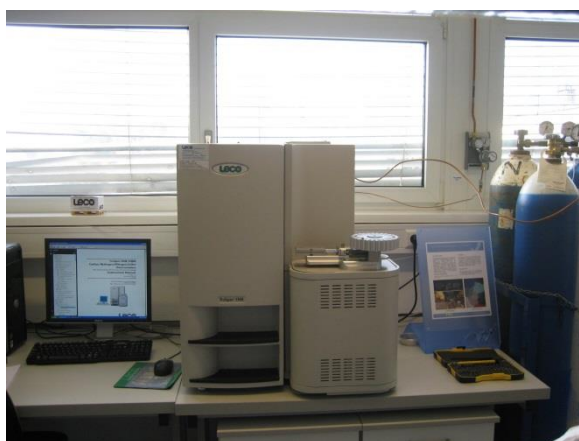


Fig. 43 – Sistemul utilizat la realizarea determinării conținutului de C, H și N

- anterior procesului de analiză a materialelor, are loc o verificare a sistemului, prin realizare unor teste „orbe”, respectiv a unor teste utilizând materiale de referință, în vederea calibrării echipamentului,
- după finalizarea verificărilor și calibrării, valoarea calibrată nou obținută se folosește la recalcularea valorii existente, după obținerea unor valori relativ constante pentru carbon, hidrogen, respectiv azot,

- mostra de material se cântărește (la o valoare maxim posibilă pentru un domeniu cuprins între 0.1 și 0.3 gr / mostră, valoare stabilită relativ la volumul ocupat de biomasă) și este introdusă într-o folie de Zn, după care se va introduce, în paralel cu notarea datelor de identificare (nume, număr, respectiv cantitate) în caruselul aferent echipamentului de analiză,
- în vederea realizării analizelor, ca și gaze consumabile se folosesc Oxigen de puritate ridicată, pentru realizarea unei combustii complete a gazelor de ardere rezultate, respectiv Helium, pentru determinarea conținutului de Azot. De asemenea, pentru antrenarea diferitelor componente în mișcare se va utiliza aer comprimat în mod continuu,
- între mostrele analizate sunt introduse materiale de referință în vederea verificării preciziei sistemului.

Determinarea conținutului de materii volatile

În vederea determinării conținutului de materii volatile, analizele s-au efectuat în concordanță cu Standardul EN 15148.

- mojarile goale sunt introduse în cuptor la o temperatură de $900\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru circa 7 minute, după care sunt scoase și lăsate să se răcească la temperatura camerei într-un exicator.



Fig. 44 – Mojarile cu capac utilizate pentru determinările de laborator

- după ce acestea se răcesc, se cântărește o cantitate minimă de $1\text{ g} \pm 0.1\text{ g}$ de material.
- se introduc mojarile în cuptor la $900\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru exact 7 minute, după care sunt scoase și lăsate să se răcească la temperatura camerei, sunt introduse în exicator și mai apoi sunt cântărite din nou, iar datele se introduc în protocolul aferent.
- prin diferența de masă se va determina conținutul de materii volatile existent pentru mostrele considerate.

- s-au realizat 3 determinări pentru fiecare material în parte,
- conținutul de materii volatile a fost corectat la bază uscată utilizând conținutul de umiditate.

Determinarea comportamentului la topire al cenușii

Pentru realizarea analizelor aferente a fost necesară pregătirea în prealabil a materialelor. În acest scop, pentru fiecare material s-a calculat necesarul aferent obținerii a minim 2 gr cenușă, utilizând aceeași metodă ca și în cazul determinării conținutului de cenușă (standardul EN 14775).

În figura de mai jos este prezentat aspectul general al cenușii obținute la o temperatură de 550 °C.



Fig. 45 – Realizarea cenușii la temperatura de 550 °C

Pentru realizarea determinărilor de laborator au fost necesare circa 1 – 2 g cenușă pentru fiecare material în parte.

După finalizarea procesului de pregătire a cenușii, s-a inițiat procesul de determinare a comportamentului la topire a acesteia.

Determinările au fost realizate conform cu standardul CEN/TS 15370 – 1 – Biocombustibili solizi – Determinarea comportamentului la topire a cenușii.

Echipamentul utilizat este un microscop de tip LECO EF 700 dedicat acestui tip de determinări.

- pentru fiecare material s-au realizat două determinări,
- în prima fază, cenușa se amestecă cu 1 – 2 picături de apă ultra pură astfel încât să se creeze o pastă semi – uscată,

- o cantitate mică din această pastă este introdusă într-un dispozitiv de presare, rezultând un cilindru de mici dimensiuni ce va fi poziționat pe o placă ceramică dedicată determinărilor,

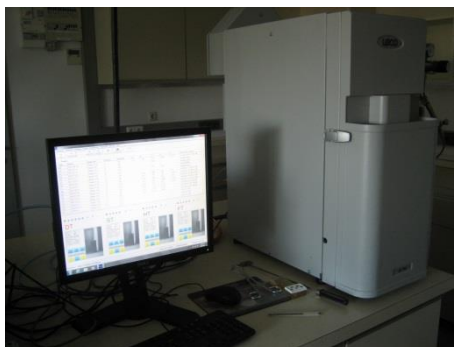


Fig. 46 – Echipamentul utilizat pentru determinarea comportamentului la topire a cenușii

- pe fiecare placă se pot așeza maxim 5 astfel de cilindri în vederea efectuării determinărilor,

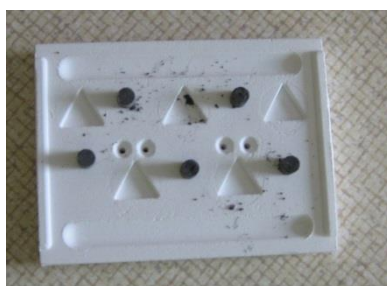


Fig. 47 – Aspect general cilindri pe placa ceramică

- placa ceramică astfel pregătită se introduce în incinta corespunzătoare a echipamentului de laborator,
- înainte de realizarea determinărilor se recomandă realizarea unei verificări a componentelor sistemului,
- utilizând softul aferent se introduc datele aferente fiecărui material așezat pe placă (număr identificare, poziție), după care se inițiază analiza de laborator,

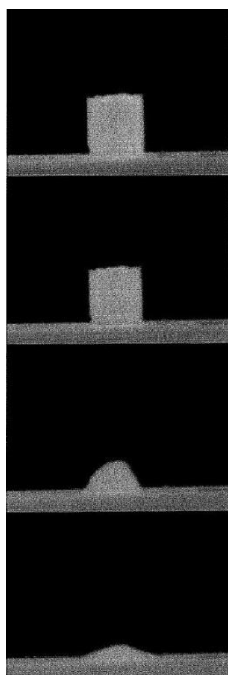


Fig. 48 – Temperaturile specifice pentru comportamentul la topire al cenușii

- după finalizarea determinării placa ceramică este scoasă din incintă, lăsată să se răcească iar rezultatele analizei sunt interpretate în conformitate cu standardul aferent,
- după această etapă, are loc vizualizarea procesului înregistrat cu ajutorul camerei încorporate în interiorul microscopului, identificându-se pe rând punctele caracteristice comportamentului la topire al cenușii (temperatura de început de micșorare (SST), temperatura de deformare (DT), temperatura de emisferă (HT) și temperatura de curgere (FT)),
- se determină valoarea medie a celor două valori obținute după vizualizare pentru fiecare sort în parte, aceasta rotunjindu-se crescător dacă unitățile sunt mai mari ca valoarea 5 sau descrescător dacă unitățile sunt mai mici ca valoarea 5.

II.3.3. Determinări experimentale

Așa cum a fost evidențiat anterior, partea analitică și experimentală au avut ca rol realizarea unei baze de date cu biocombustibili solizi ce pot fi utilizați pentru procese de ardere respectiv producere de biogaz. Toți biocombustibilii pot fi găsiți în România și experimentele au durat o perioadă îndelungată de timp, fiind și în prezent necesară desfășurarea de experimente pentru a identifica detaliile de proces pentru ambele tipuri de experimente.

Fermentațiile anaerobe au fost realizate atât la scară de pilot cât și la scară de laborator. În cele ce urmează vor fi identificate o parte din experimentele desfășurate la scară de pilot cu evidențierea literaturii în care acestea au fost incluse.

Prima instalație pilot, prezentată deja pe larg în capitolul anterior este prezentată pe scurt mai jos.

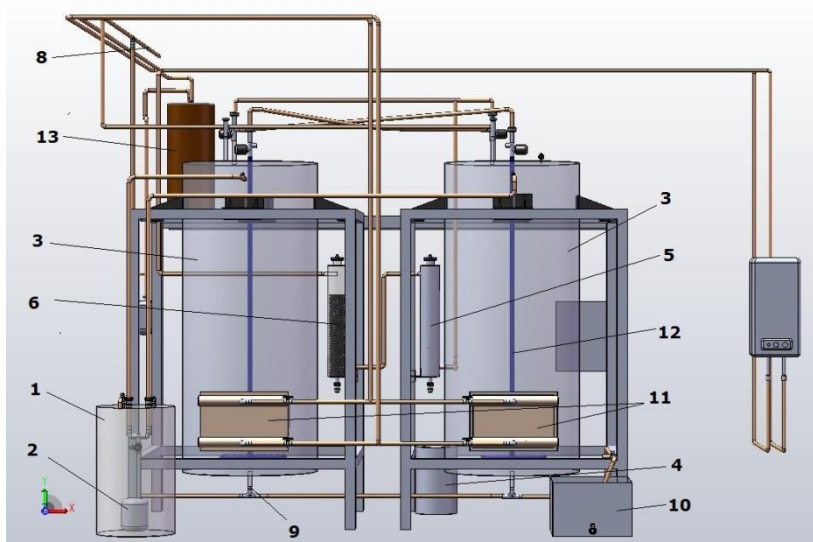


Fig. 49 – Schemă de principiu pilot obținere biogaz din deșeu agricol [42]

1 – recipient de pregătire a suspensiei; 2 – pompă; 3 – reactoare de fermentație anaerobă; 4 – traseu de descărcare; 5 – filtru pentru reținerea H₂S; 6 – filtru pentru reținerea CO₂; 7 – sistem desorbție CO₂; 8 – utilizator; 9 – sistem de descărcare; 10 – manometre; 11 – sistem de încălzire termostatat; 12 – conexiuni; 13 – rezervor prelevare mostre biogaz.

Producția de biogaz a fost măsurată zilnic, gazul produs fiind evacuat din instalație prin intermediul unui sistem semi – automat după ce în prealabil a fost cuantificată cu ajutorul unui contor dedicat. Producția de metan și de bioxid de carbon a fost măsurată în părți volumice cu ajutorul unui gaz analizor de tipul Delta 100 IV.

Materialele considerate sunt: un amestec de 75% boabe porumb degradat și 25% cocean porumb, tărațe de grâu, orzoaică, un amestec ce conține 40% boabe porumb degradat, 40% boabe grâu degradat și 20% coji semințe de floarea soarelui, coji de cartof și secară.

Analizele de laborator au fost realizate în conformitate cu standardele Europene pentru biocombustibili solizi [7 – 10, 16].

În tabelele de mai jos sunt prezentate valorile obținute pentru materialele considerate.

Tabel 1. Rezultate experimentale (partea 1) [46]

Nr.Crt.	MATERIAL	Conținut de umiditate (bază uscată) [%]	Conținut cenușă (bază uscată) [%]	Putere calorifică superioară (bază uscată) [J/g]	Putere calorifică inferioară (bază uscată) [J/g]
1.	75% BOABE PORUMB, 25% COCEAN PORUMB	9.67	1.35	18470	16904
2.	TĂRĂȚE GRĂU	9.72	5.54	19034	17520
3.	ORZOaicĂ	10.7	2.22	18354	16763
4.	REȚETĂ	10.7	1.53	18464	16820
5.	COJI CARTOF	17.1	6.58	17752	16526
6.	SECARĂ	10.0	1.67	18632	17302
7.	TĂRĂȚE GRĂU*	2.58	53.1	10765	9323
8.	ORZOaicĂ*	4.65	27.8	15198	14108
9.	REȚETĂ*	2.61	51.5	12580	11638
10.	COJI CARTOF*	6.34	56.4	9254	8551
11.	SECARĂ*	4.98	16	18103	16564
12.	75% BOABE PORUMB, 25% COCEAN PORUMB **	3.33	56.5	8637	7973
13.	TĂRĂȚE GRĂU**	3.20	54.3	9241	8506

14.	ORZOAICĂ**	0.75	56.9	9003	8338
15.	REȚETĂ**	0.93	49.8	11502	10676

* - 40 zile de fermentație anaerobă

** - 65 zile de fermentație anaerobă

Tabel 2. Rezultate experimentale (parte 2) [46]

Nr.Crt.	MATERIAL	Conținut de Carbon [%]	Conținut de Hidrogen [%]	Conținut de Azot [%]	Conținut de volatile (bază uscată) [%]
1.	75% BOABE PORUMB, 25% COCEAN PORUMB	41.3	6.4	1.29	84.9
2.	TĂRĂȚE GRÂU	41.3	6.2	2.06	78.4
3.	ORZOAICĂ	40.1	6.5	1.38	82.4
4.	REȚETĂ	40.7	6.7	1.16	84.9
5.	COJI CARTOF	25.9	4.7	1.12	76.2
6.	SECARĂ	40.4	6.3	1.44	84.4
7.	TĂRĂȚE GRÂU*	57.1	6.4	11.0	62.1
8.	ORZOAICĂ*	36.7	4.7	3.87	64.8
9.	REȚETĂ*	32.4	4.2	1.67	64.1
10.	COJI CARTOF*	25.0	3.0	1.95	50.5
11.	SECARĂ*	47.9	5.8	4.14	70.4
12.	75% BOABE PORUMB, 25% COCEAN PORUMB **	26.5	2.9	0.99	58.7
13.	TĂRĂȚE GRÂU**	27.6	3.2	1.67	58.4

14.	ORZOICĂ**	27.4	3.0	1.09	59.1
15.	REȚETĂ**	31.5	3.7	1.22	61.2

* - 40 zile de fermentație anaerobă

** - 65 zile de fermentație anaerobă

Valorile prezentate evidențiază influența directă a procesului de fermentație anaerobă asupra parametrilor chimici pentru materialele analizate (principalele modificări apar pentru puterea calorică, respectiv pentru conținutul de carbon și materii volatile).

Tabel 3. Rezultate experimentale (parte 3) [46]

Nr. Crt .	MATERIAL	Mg [mg/kg]	Al [mg/kg]	Si [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Cl [mg/kg]
1.	75% BOABE PORUMB, 25% COCEAN PORUMB	860	110	600	3180	920	360
2.	TĂRĂȚE GRÂU	1750	60	120	7700	1490	420
3.	ORZOICĂ	540	80	3790	2360	1140	970
4.	REȚETĂ	820	110	310	2610	940	470
5.	COJI CARTOF	940	710	2540	2820	1260	2650
6.	SECARĂ	640	130	300	2280	1110	750
7.	TĂRĂȚE GRÂU*	1790	750	1520	8500	1000	170
8.	ORZOICĂ*	950	530	14720	11170	2720	440
9.	REȚETĂ*	1550	890	1970	6130	1210	210
10.	COJI CARTOF*	1060	11420	27350	3290	2190	1200
11.	SECARĂ*	860	460	1380	12400	3640	480

12.	75% BOABE PORUMB, 25% COCEAN PORUMB **	610	1040	1880	5740	1190	180
13.	TĂRÂȚE GRÂU**	1190	900	1400	14580	1870	380
14.	ORZOaicĂ**	640	1000	4210	6980	1310	110
15.	REȚETĂ**	790	780	1370	8970	1610	280

* - 40 zile de fermentație anaerobă

** - 65 zile de fermentație anaerobă

Din tabelul 3 se poate observa faptul că valorile pentru S și Cl pentru materialele evaluate este în limite relativ scăzute, fapt care duce la posibilitatea utilizării acestora în procese de incinerare sau co-incinerare fără a exista probleme legate de potențiale daune în timp pentru camera de ardere.

Tabel 4. Rezultate experimentale (parte 4) [46]

Nr. Crt.	MATERIAL	Cr [ppm]	Mn [ppm]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]
1.	75% BOABE PORUMB, 25% COCEAN PORUMB	11.0	10.0	10.0	<5	440
2.	TĂRÂȚE GRÂU	<5	230	<5	10.0	440
3.	ORZOaicĂ	<5	30.0	<5	<5	450
4.	REȚETĂ	<5	30.0	<5	<5	450
5.	COJI CARTOF	<5	30.0	<5	10.0	460
6.	SECARĂ	<5	50.0	<5	<5	440
7.	TĂRÂȚE GRÂU*	10.0	210	<5	10.0	260

8.	ORZOAICĂ*	10.0	120	50.0	20.0	370
9.	REȚETĂ*	10.0	120	10.0	10.0	280
10.	COJI CARTOF*	80.0	160	20.0	30.0	270
11.	SECARĂ*	<5	190	<5	30.0	400
12.	75% BOABE PORUMB, 25% COCEAN PORUMB **	20.0	110	10.0	10.0	220
13.	TĂRĂȚE GRĂU**	10.0	250	10.0	20.0	240
14.	ORZOAICĂ**	30.0	130	10.0	10.0	230
15.	REȚETĂ**	10.0	150	10.0	10.0	260

* - 40 zile de fermentație anaerobă

** - 65 zile de fermentație anaerobă

Poate fi evidențiat faptul că procesul de fermentație anaerobă are un impact deosebit asupra tuturor materialelor studiate, prezentând un real potențial de a fi utilizat pentru diferite tipuri și rețete de biomasă în vederea obținerii de biogaz de bună calitate.

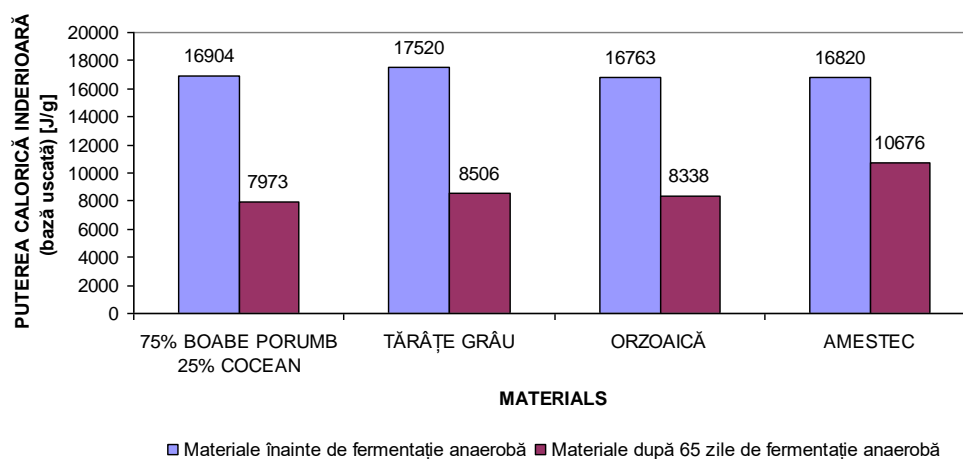


Fig. 50 Puterea calorică inferioară (bază uscată) înainte și după 65 de zile de fermentație anaerobă [46]

Din figura de mai sus se poate observa că tendința generală pentru toate materialele studiate după 65 de zile de proces de fermentație o reprezintă o descreștere cu un procent între 40% și 50% în funcție de materialul utilizat, ceea ce reprezintă un bun indicator asupra potențialului de capitalizare a energiei utilizând acest proces.

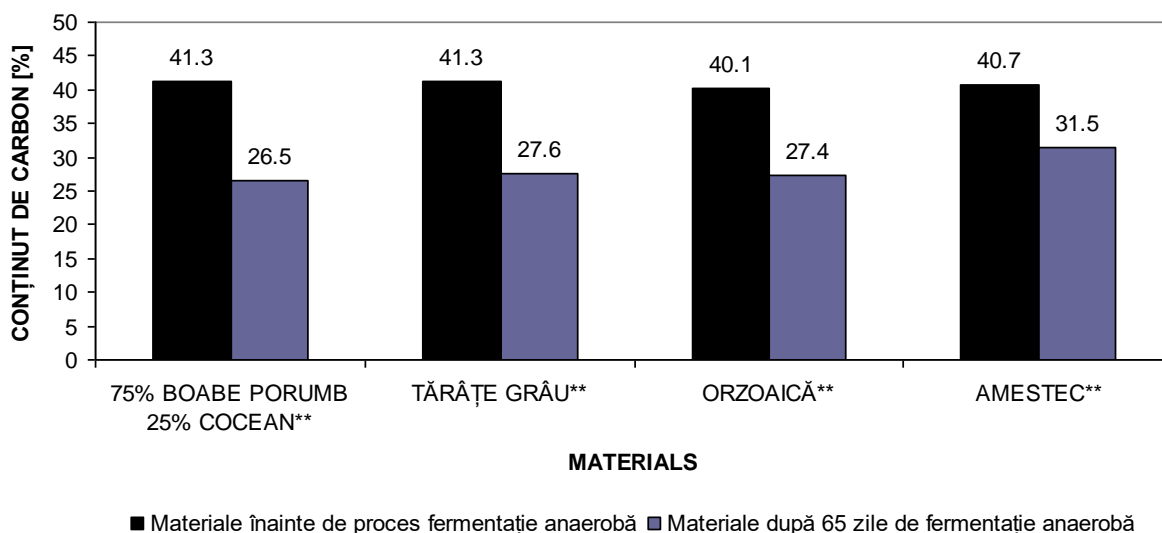


Fig.51. Variația conținutului de carbon înainte și după 65 de zile de fermentație anaerobă [46]

Figura de mai sus evidențiază variația conținutului de carbon înainte și după 65 de zile de fermentație anaerobă, indicând o descreștere între 30 – 35%, care la rândul său afectează raportul Carbon / Azot, un alt parametru important pentru producerea de biogaz.

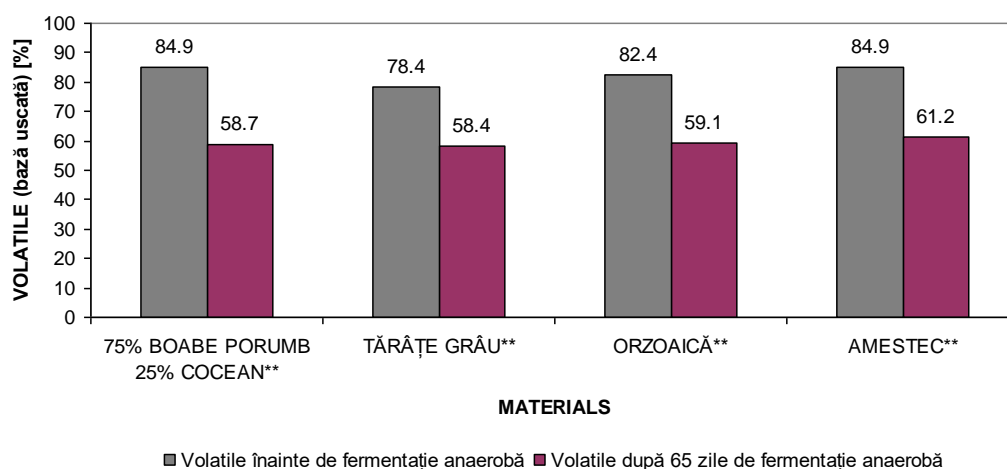


Fig. 52. Variația conținutului de materii volatile înainte și după 65 zile de fermentație anaerobă [46]

Ultima variație importantă prezentată mai sus indică o descreștere a volatilelor pentru materialele utilizate cu un procentaj între 27 – 31 % - un alt factor de influență datorat utilizării procesului de fermentație anaerobă.

Se mai poate observa și faptul că, conținutul de azot pentru materialele analizate are o tendință relativ scăzută de reducere indicând un bun potențial de utilizare a rezidurilor pentru o parte din biomasa prezentată ca și fertilizatori – acest aspect implică o cercetare ulterioară pentru a determina experimental impactul utilizării acestor fertilizatori în aplicații agricole.

În continuare se prezintă câteva aspecte legate de utilizare a două materiale și anume tărâțe de grâu și un amestec de boabe măcinate deteriorate (grâu 50% din masă și 50% boabe de porumb) ce au fost folosite ca substraturi pentru obținerea de biogaz. Prepararea substratului a fost realizată conform standardului EN 14780 - Metode de preparare a probelor de biomasă. Caracteristicile generale ale acestor substraturi înainte și după proces sunt prezentate în tabelul 1. Aceste caracteristici au fost obținute în conformitate cu standardele specifice pentru analiza bimasei. Substraturile au fost păstrate la temperatura camerei până la utilizare ulterioară.



Fig.53 – Tărâțe de grâu înainte de reducerea dimensiunilor [48]



Fig. 54.1 – Amestec 50% boabe porumb și 50% grâu deteriorat [48]

În figurile de mai sus se prezintă o vedere generală a celor două materiale utilizate.

În cele ce urmează sunt prezentate detaliile legate de compoziția chimică a celor două materiale analizate.

Tabel 5 – Compoziție generală materiale analizate [48]

Nr.Crt.	MATERIAL	Conținut de umiditate (bază uscată) [%]	Conținut cenușă (bază uscată) [%]	Putere calorifică superioară (bază uscată) [J/g]	Putere calorifică inferioară (bază uscată) [J/g]	Raport C/N
1	Tărâțe grâu	10.23	4.63	17098	15535	88.3
2	Amestec 50% grâu 50% porumb	10.98	1.64	16591	15245	59.1
3	Tărâțe grâu	0.29	15.14	6094	7356	
4	Amestec 50% grâu 50% porumb	0.93	49.89	11502	10676	

Din tabelul de mai sus se poate observa faptul că cele două materiale au o putere calorică ridicată iar raportul C/N este peste limita domeniului ideal de circa 20 – 30, specific pentru utilizarea optimă a acestora în procese de fermentație anaerobă.

Conținutul de cenușă este relativ scăzut, fapt care ar duce în cazul unui proces de ardere directă la o cantitate de materiale reziduale scăzută.

Tabel 6 – Elemente chimice majore [48]

Nr.Crt.	Element chimic	Concentrație în tărâțe grâu [mg/kg]	Concentrație în amestec 50% grâu 50% porumb [mg/kg]
1	Mg	1331	797
2	Al	71	55
3	Si	174	-
4	P	5855	2332
5	S	1165	1181
6	Cl	370	680
7	K	9697	4491
8	Ca	1209	716
9	Mn	108	31
10	Fe	177	81
11	Zn	69	23

Din tabelul de mai sus se poate determina că analizele de laborator identifică valori relativ normale pentru cele două materiale, specifice biomaselor în general.

Tabel 7 - Metale grele pentru materialele analizate [48]

Nr.Crt.	Element chimic	Concentrație în tărâțe grâu [mg/kg]	Concentrație în amestec 50% grâu 50% porumb [mg/kg]
1	Cr	0.919	0.705
2	Mn	184.127	59.158
3	Co	1.385	0.6
4	Ni	1.494	-
5	Cu	6.053	-
6	As	0.366	-
7	Se	0.833	0.289
8	Br	5.472	10.114
9	Sr	7.256	2.098
10	Cd	4.102	3.58
11	Sn	-	0.584
12	Hg	-	-
13	Pb	6.318	8.291

Analizând metalele grele determinate pentru materialele analizate se poate determina că cel mai ridicat element determinat este Mn , urmat de Br și Pb. Pragurile specifice nu identifică un risc pentru sănătatea populației sau a animalelor în caz de consum.

Reactoarele au fost alimentate la începutul experimentului cu aproximativ 75 kg de biomasă uscată și 2000 l apă. Producția de biogaz a fost măsurată zilnic, precum și diferența de presiune bazată pe o scădere a presiunii, folosind sistemul semi-automatizat și un contor de gaz. Concentrațiile de metan (CH₄) și dioxid de carbon (CO₂) (v / v) au fost măsurate utilizând un analizor de gaz Delta 1600 IV. Temperatura și pH-ul au fost de asemenea înregistrate continuu.

Variația temperaturii în timpul procesului de digestie anaerobă a două substraturi studiate este prezentată mai jos.

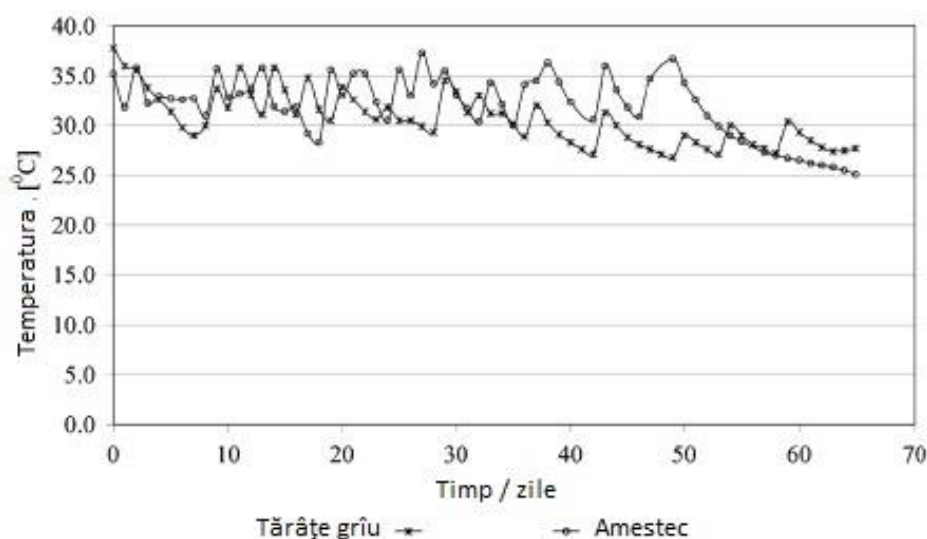


Fig.54.2 – Variația temperaturii în timpul procesului de fermentație anaerobă [48]

Se poate observa că valoarea medie a temperaturii este de aproximativ 31 - 32 °C, cu vârfuri la 36 - 37 °C. Comportamentul general este asociat cu un regim combinat: regimul mezofil pentru primele 40 de zile, pentru lotul de tărâțe de grâu și 50 de zile pentru lotul de amestec, inclusiv regimul criofil pentru ultima parte a procesului. În plus față de temperatură, pH-ul este un parametru important de proces pentru gestionarea proceselor de biogaz

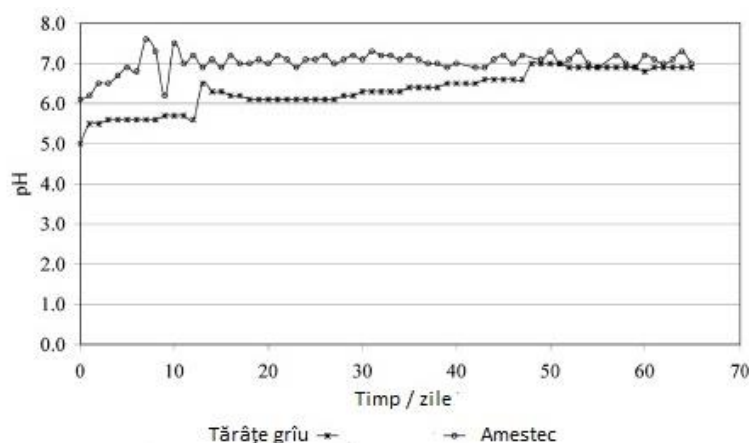


Fig.55 – Variația pH – ului în timpul procesului de fermentație anaerobă [48]

Variația pH-ului în timpul procesului de digestie anaerobă este prezentată mai sus. Pentru tărâțele de grâu, valorile inițiale ale pH-ului sunt mai mici decât pentru lotul de amestec și se confirmă o tendință generală de creștere de la valori de la 6,5 până la 7-1,1 după 40 de zile. Comparativ, comportamentul lotului de amestec este mult mai liniar, pornind de la valorile pH-ului de 6, cu vârfuri mici în primele 12 zile și stabilizând în apropierea domeniului de 6,8 - 7,1, pentru restul procesului. Aceasta indică un comportament mai bun al amestecului în timpul fermentației anaerobe și are avantajul de a fi mult mai ușor de controlat decât pentru primul lot de material.

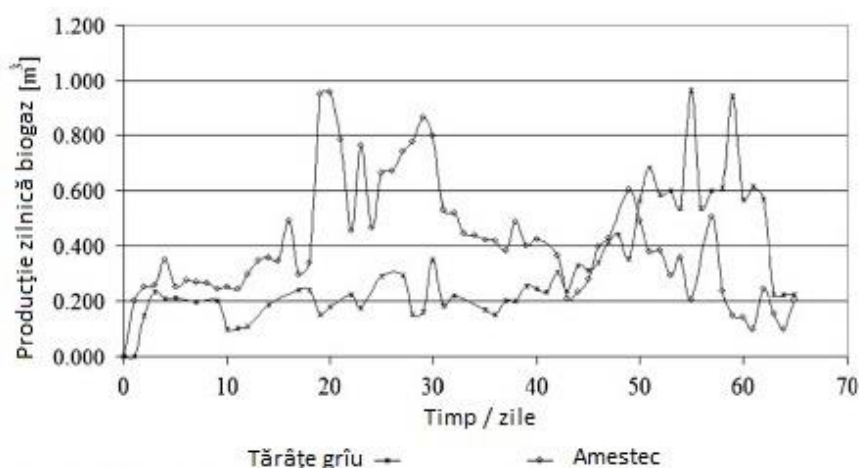


Fig. 56 - Producția zilnică de biogaz [48]

Din figura de mai sus se observă că producția zilnică de biogaz subliniază faptul că lotul de amestec este capabil să producă cantități mai mari de biogaz, cu o valoare medie de 0,405 m³ / zi, în timp ce lotul de tărâțe de grâu a avut o valoare medie mai mică de 0,323 m³ / zi.

Volumele obținute sunt considerate la presiune normală și temperatura existentă în interiorul rezervoarelor anaerobe.

Coeficientul de corelație folosit pentru analiza datelor a fost elaborat pe baza datelor reale de laborator, rezultând din cele două experimente de digestie anaerobă. Analizând setul de date experimentale, sa presupus că dependența dintre producția de biogaz și pH și temperatura substraturilor este cel mai bine să fie evaluată prin intermediul coeficientului de regresie. De asemenea, a fost propusă analiza prin intermediul histogramelor între volumele de biogaz (cantitate) generate sub diferite valori de temperatură și pH.

Prin utilizarea software-ului MATLAB, datele experimentale au fost prelucrate și analizate. Grupurile de temperatură și valori ale pH-ului pentru loturile de amestec și de tărâțe de grâu și histogramele pentru cantitățile de biogaz produse în consecință sunt prezentate în figurile următoare.

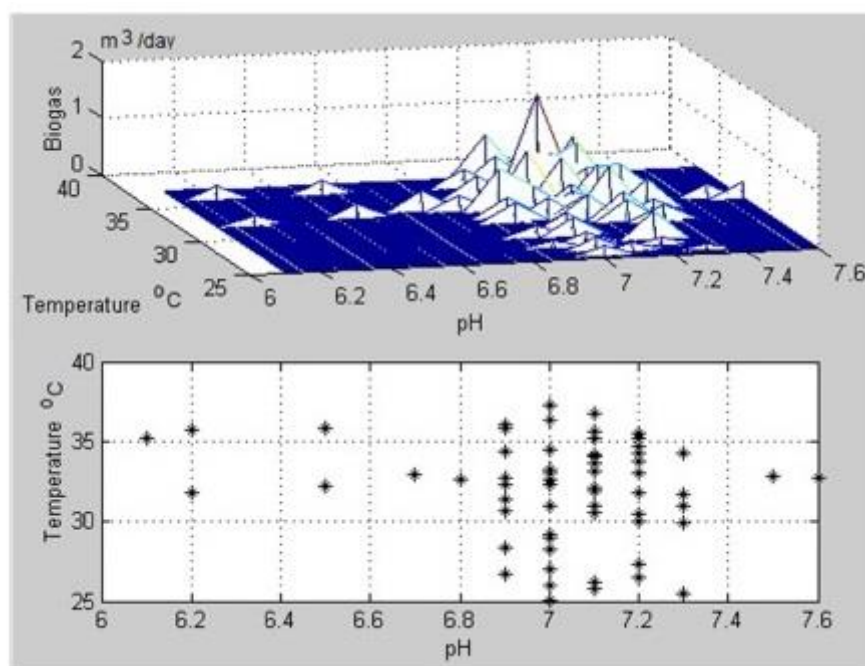


Fig. 57 - Histogramele de corelare a producției de biogaz cu temperatura și pH-ul pentru amestec [48]

Din figura de mai sus, se poate observa că valoarea mai mare a producției de biogaz în cazul unei digestive anaerobe a amestecului este de 0.955 m³ și corespunde unui pH de 7 și unei temperaturi de 33 ° C. Experimentele de amestecare s-au bazat pe valori măsurate în decurs de 65 de zile.

Coeficientul de corelație dintre T și volumul de biogaz generat în timpul digestiei anaerobe (temperatura în gradul C și Q - cantitatea de biogaz în m³) este 0,4642, ceea ce nu reprezintă o valoare foarte mare, ci una semnificativă, conform [14], unde trei domenii -1 la -0,33; -0,33 până la 0,33; și 0,33 la 1; sunt date. Coeficientul de corelație între pH și Q este 0.2737. Acest rezultat este nesemnificativ, dar este încă o valoare pozitivă. Cele două cantități sunt în continuare corelate pozitiv, ceea ce înseamnă că creșterea unei trenuri crește cu cealaltă. Aceste valori corespund bine localizării maximelor din planul clusterului pentru producția de biogaz.

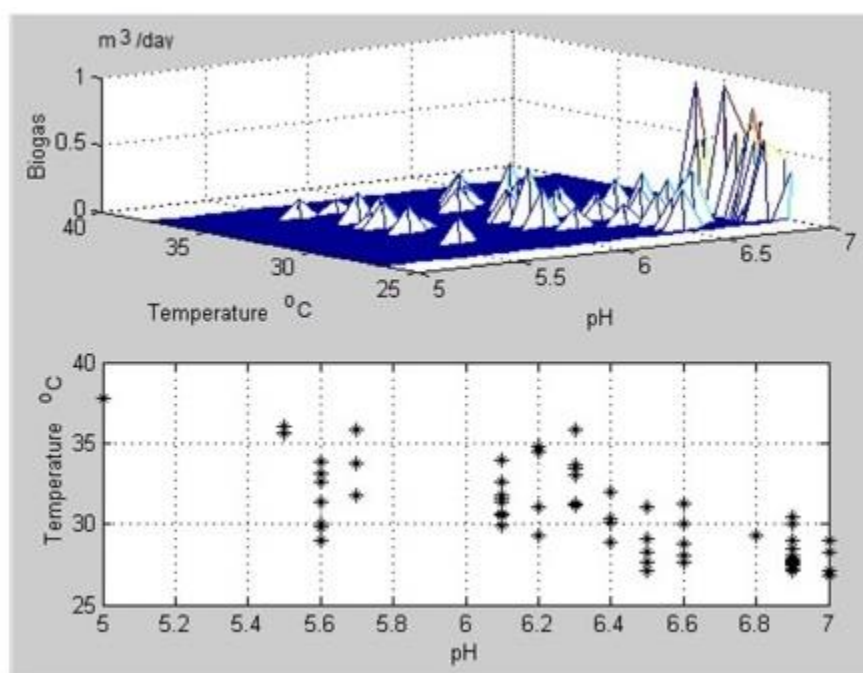


Fig 58- Histogramele de corelare a producției de biogaz cu temperatura și pH-ul pentru tărâțe grâu [48]

În corespondență, figura 58 indică faptul că cele mai mari randamente de biogaz pentru digestia anaerobă a tărâțelor de grâu sunt de 0,963 m³ / zi și corespund unui pH de 6,9 și unei temperaturi de 29 °C.

Digestia anaerobă a lotului a fost monitorizată în decurs de 65 de zile, de asemenea.

Coeficientul de corelație între T și Q (temperatura și cantitatea de biogaz) este - 0,508 și este considerat ca fiind semnificativ. Coeficientul dintre valoarea pH-ului și Q este 0,6892 și este, de asemenea, considerat semnificativ. Cele două cantități sunt corelate pozitiv, coeficienții de corelație corespunzătorii localizării maximelor în planul cluster al producției de biogaz. Cei doi parametri sunt corelați pozitiv, indicând în mod clar că creșterea unei trenuri duce la creșterea celeilalte.

Pe baza celor două serii de experimente și rezultate, amestecul de grâu și de boabe de porumb s-au dovedit a fi mai potrivite pentru producția de biogaz decât lotul de tărâțe de grâu, ambele având în vedere variația generală a parametrilor în timp și cantitățile de biogaz produse.

Volumul total de biogaz produs în timpul procesului de digestie anaerobă a fost de 17,8 m³ pentru substratul de tărâțe de grâu și respectiv 25,1 m³ pentru substratul de amestec. Concentrațiile maxime de metan și CO₂ (în volume) din biogazul produs au fost de 68% metan și 32% CO₂ pentru lotul amestecului și 69% metan și 31% CO₂ pentru lotul de tărâțe de grâu.

Valorile obținute ale coeficienților de corelație și histogramele aferente demonstrează că metoda este suficient de precisă pentru a descrie producerea biogazului prin digestie anaerobă ca funcție a pH-ului și temperaturii procesului, în timp ce valorile fizice sunt încă corelate pozitiv că creșterea unuia trenește creșterea celeilalte. Valorile (chiar diferite pentru ambele valori legate de materialele studiate) sunt în bună similitudine cu poziția locației corespunzătoare a maximelor din planul de cluster pentru producția de biogaz. Coeficienții de corelație similari au fost obținuți într-un test de reproductivitate suplimentar pe același substrat, conducând la concluzia că modelul poate fi utilizat cu succes pentru acest tip de material în digestia anaerobă fără inocule și în orice altă biomasă uscată adăugată în timpul procesului.

Următorul studiu realizat a avut ca scop modificarea apelor utilizate pentru procesul de fermentație anaerobă pentru a se investiga potențialul de producere a biogazului pentru două tipuri comune de biomasă agricolă utilizate ca și substraturi individuale și cosubstraturi în combinație cu apă uzată de la o uzină de tratament a apelor uzate.

Pe baza datelor experimentale obținute în instalația pilot utilizată, au fost dezvoltate mai multe modele cinetice pentru predicția cantității de metan produse pentru substraturile utilizate în șarjele evaluate utilizând reactoare de fermentație anaerobă în condiții mezofile de temperatură.

Au fost testate în acest sens două substraturi agricole (porumb degradat – C și grâu degradat – W) în ceea ce privește producția de biogaz, atât ca substraturi de sine stătătoare cât și ca cosubstraturi în combinație cu apă uzată de la uzina de epurare (WTP) utilizând o instalație pilot cu sistem de digestie anaerobă.

Condițiile de operare pentru temperatură sunt din domeniul mezofilic. Pentru fiecare șarjă de material sunt utilizate circa 75kg de biomasă uscată și circa 2000 L apă. Cantitatea de biogaz produsă a fost măsurată zilnic. Temperatura a fost măsurată continuu cu ajutorul unui termocuplu de tip J împreună cu un controler de temperatură (AD-025V2DS-C). În legătură cu

pH-ul analizat, acesta a fost monitorizat continuu cu ajutorul unui senzor de pH (HI 1210) și a unui controler de pH (BL 981411).

Modele matematice utilizate [53]

Modelele matematice utilizate pentru a calcula și compara producția de metan în timpul digestiei anaerobe au fost:

a) *Modelul de creștere logistică*

$$M = M_p / (1 + b * \exp(-k * t)) \quad (1)$$

unde: M este producția cumulată de metan echivalent la momentul t, (m³), M_p reprezintă potențialul de producere a metanului, (m³), b reprezintă o constantă, k este constanta ratei de reacție pentru cinetica hidrolizei (1/zile), t reprezintă timpul (zile) iar exp reprezintă exp(1)=2.7183.

b) *Modelul Gompertz modificat:*

$$M = M_p * \exp(-\exp(R_m * \exp(1)/M_p * (\lambda - t) + 1)) \quad (2)$$

unde: M este producția cumulată de metan echivalent la momentul t, (m³), M_p reprezintă potențialul de producere a metanului, (m³), R_m este rata maximă de producție a metanului (m³/zile), λ reprezintă faza perioadei de întârziere (zile), t reprezintă timpul (zile) iar exp reprezintă exp(1)=2.7183.

Parametrii au fost calculați prin metoda optimizării neconstrânse neliniare, utilizând algoritmul Nelder-Mead ce minimizează o funcție neliniară de valoare scalară de n variabile reale utilizând doar valori de tip funcție [15].

Programul utilizat pentru determinarea acestor parametri a fost Matlab R2008b (versiunea 7.7.0.741). Funcționalitatea modelului a fost evaluată mai întâi grafic iar apoi au fost calculate coeficientul de corelare Pearson (r) și deviația medie pătratică (RMSD).

Producția cumulată de biogaz în timpul procesului de fermentație anaerobă pentru

substraturile investigate este prezentată în figura de mai jos.

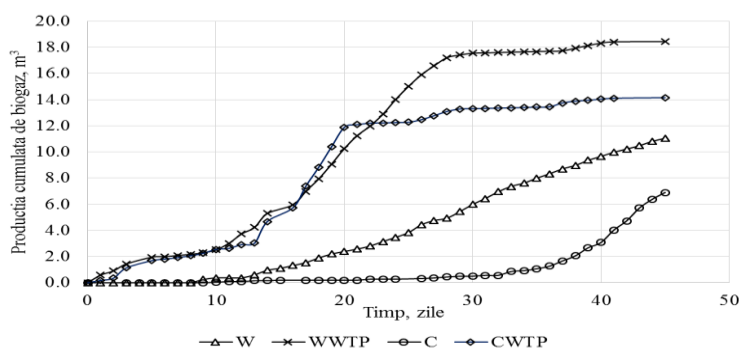


Fig. 59-. Producția cumulată de biogaz în timpul digestiei anaerobe [53]

Conform cu datele prezentate, producția de biogaz pentru porumbul degradat în amestec cu apă uzată de la uzina de epurare (CWTP), respectiv pentru șarja de grâu degradat cu apă uzată de la uzina de epurare a început foarte rapid în cea de a doua zi de digestie. Șarjele CWTP și WWTP a avut o producție redusă de biogaz până în ziua 9, atunci când ambele șarje au atins o valoare de circa 2 m^3 pentru biogazul produs. După această zi, producția de biogaz pentru șarjele prezentate mai sus a crescut cu o rată medie, atingând în ziua 45 de proces valoarea de 14.5 m^3 pentru CWTP și 18.5 m^3 pentru WWTP. În ceea ce privește procesul de digestie anaerobă pentru porumbul degradat (C) și grâul degradat (W), producția de biogaz a început mult mai târziu, în cea de a 9-a zi de proces. Șarja ce conține grâul degradat a produs 2 m^3 de biogaz până în ziua 19 în timp ce șarja ce conține porumb degradat a necesitat 38 zile pentru a produce circa 2 m^3 de biogaz.

Ordinea substraturilor investigate în ceea ce privește cantitatea de biogaz generată după 45 de zile a fost: WWTP – grâu degradat și apă de la uzina de epurare > CWTP – porumb degradat și apă de la uzina de epurare > W - grâu degradat > C - porumb degradat.

Conținutul de biogaz produs în timpul digestiei anaerobe pentru substraturile investigate este prezentat în figura de mai jos.

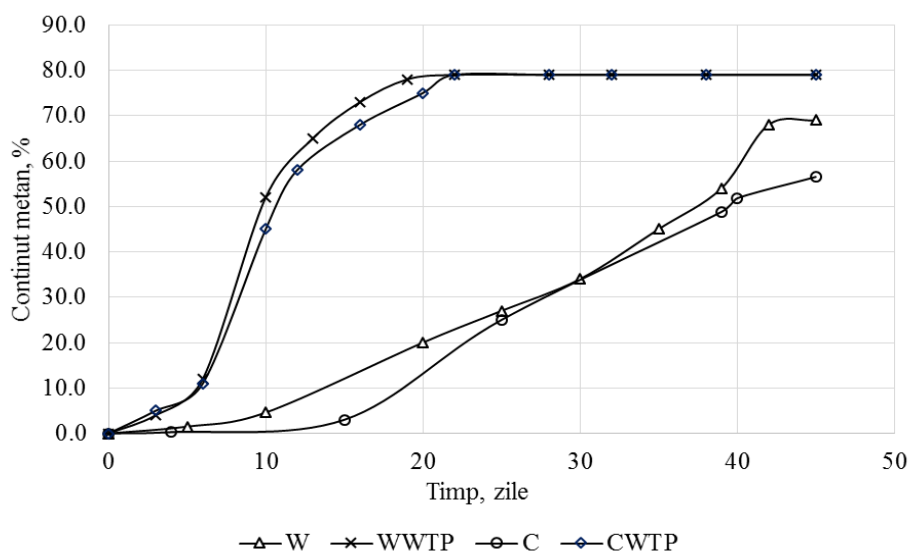


Fig. 60-. Conținutul de metan din biogazul produs în timpul digestiei anaerobe [53]

Conținutul de metan din biogaz a crescut rapid pentru CWTP și WWTP până în ziua 22 când a atins un maxim de 79%. Legat de celelalte două materiale, C și W, conținutul de metan din biogaz a avut o evoluție încetă. Cea mai redusă concentrație de metan a fost găsită în cazul șarjei cu porumb degradat. Pentru șarja cu grâu degradat, concentrația de metan din biogaz a fost ceva mai ridicată.

Pentru a calcula și compara producția de metan pentru substraturile investigate au fost folosite 2 modele, așa cum deja a fost menționat mai sus: modelul pentru creștere logisitică și modelul Gompertz modificat.

Rezultatele modelului de creștere logisitică împreună cu rezultatele experimentale sunt prezentate în continuare. Parametrii de model și valorile performanțelor modelului sunt prezentate în tabelul următor.

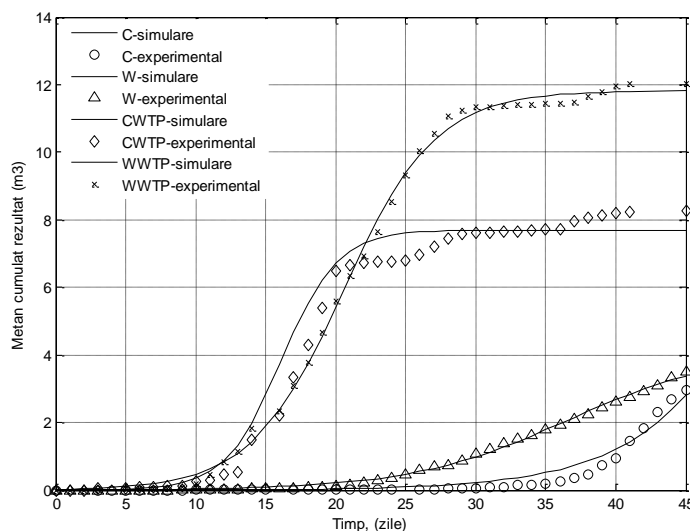


Fig.61 - . Date experimentale (linii punctate) și modelele de creștere logistică (linii continue) pentru producția de metan în timpul digestiei anaerobe pentru substraturile investigate [53]

Tabel .8 - Parametrii modelului de creștere logistică și valorile performanțelor modelului [53]

Substrat utilizat	Parametri model			r^a	RMSD ^b
	M_P (m ³)	b	k (1/zile)		
Porumb degradat	24834	$1.8216 \cdot 10^7$	0.1696	0.9806	0.0285
Grâu degradat	4.1262	657.5424	0.1776	0.9987	0.0034
Porumb degradat + apă uzată uzina epurare	7.7000	3184.3000	0.5000	0.9898	0.2874
Grâu degradat + apă uzată uzina epurare	11.8170	506.0154	0.3031	0.9993	0.0342

^a coeficientul de corelație Pearson; ^b deviația medie pătratică

Din figura și tabelul de mai sus se poate observa că modelul de creștere logistică descrie foarte bine procesul de producție a metanului în timpul digestiei anaerobe pentru grâul degradat și amestecul acestuia cu apă uzată de la uzina de epurare. Potențialul de producție a metanului

pentru aceste șarje este apropiat de cantitatea produsă pe cale experimentală. Constanta ratei de reacție pentru cinetica hidrolizei este mai mare pentru WWTP decât pentru W. Legat de celelalte două materiale (C și CWTP), datele experimentale au fost corelate într-o măsură mai mică cu cele descrise de model.

Rezultatele modelului Gompertz modificat împreună cu datele experimentale sunt prezentate în figura de mai jos. Parametrii de model și valorile performanțelor modelului sunt prezentate în tabelul următor.

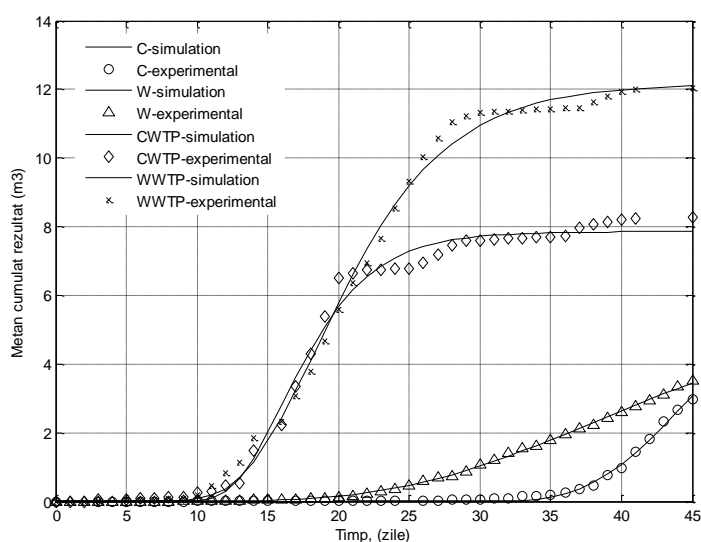


Fig. 62- Date experimentale (linii punctate) și modelele Gompertz modificate (linii întregi) pentru producția de metan în timpul digestiei anaerobe pentru substraturile investigate [53]

Tabel 9 - . Parametrii modelului matematic Gompertz modificat și valorile performanțelor modelului [53]

Substrate used	Parametri model			r^a	RMSD ^b
	M_P (m ³)	R_m (m ³ /days)	λ (days)		
Porumb degradat	3.0891	0.4343	37.9495	0.9980	0.0024

Grâu degradat	4.4748	0.1699	24.4987	0.9996	0.0008
Porumb degradat + apă uzată uzina epurare	7.8577	0.8405	12.6843	0.9967	0.0765
Grâu degradat + apă uzată uzina epurare	12.1759	0.8683	13.3293	0.9983	0.0858

^a coeficientul de corelație Pearson; ^b deviația medie pătratică

Din figura și tabelul de mai sus este clar că cel mai ridicat potențial pentru producerea metanului este dezvoltat de șarja cu grâu edgradat și apă uzată de la uzina de epurare (WWTP), urmat de șarja cu porumb degradat și apă uzată de la uzina de epurare (CWTP), grâu degradat (W) și porumb degradat (C). Rata maximă de producere a metanului (R_m) este prezentă pentru șarja WWTP. Cea mai mare fază a perioadei de întârziere (λ) a fost observată pentru șarja C, fapt care sugerează că materialele degradabile solubile nu sunt disponibile și compoziția microbiologică inițială a mostrei nu este potrivită pentru fermentația anaerobă. Utilizarea apelor uzate de la uzina de apurare au modificat această situație iar cea mai scurtă fază de întârziere a fost evidențiată de CWTP. Aceste rezultate sunt în acord cu datele experimentale.

Pe baza rezultatelor cinetice și a valorilor indicatorilor statistici se poate indica că modelul Gompertz modificat este cel mai bun model care caracterizeaza cantitățile de metan produse din substraturile testate.

Rezultatele acestui studiu au determinat că pentru cofermentarea porumbului și grâului degradat cu apă uzată de la uzina de epurare se îmbunătățesc rezultatele procesului de digestie anaerobă și producția de biogaz. De departe, cel mai potrivit pentru procesul de fermentație este cosubstratul compus din grâul degradat și apă uzată de la uzina de epurare. După 45 de zile de cofermentare producția de biogaz a fost îmbunătățită cu 68% prin comparație cu fermentarea de sine stătătoare a substratului analizat. Compoziția de metan din biogaz a fost clar superioară, arătând un potențial pentru utilizarea în continuare a acestui tip de combustibil pentru producerea

de energie electrică și termică.

Studiile cinetice asupra producției de metan arată că există diferite modele de evoluție pentru procesul de digestie datorate caracteristicilor substraturilor utilizate. Între cele modele utilizate, Gompertz modificat este determinat ca fiind cel mai bun model pentru predicția potențialului de producere a metanului din substraturile investigate.

Ultima abordare a influenței procesului de fermentație anaerobă pentru diferite materiale analizate a constat în determinarea comportamentului la topire a cenușii pentru materiale înainte și după procesul de fermentație anaerobă, corelat cu partea de analiză chimică pentru identificarea elementelor ce pot influența pozitiv sau negativ posibilitatea reziduului rezultat din proces de a fi utilizat în ultimă fază în procese de co-incinerare.

Tabelele următoare subliniază rezultatele obținute pentru determinările de laborator.

Tabel 10 - Rezultate analize chimice pentru materialele analizate (parte 1) [44]

Nr.Crt.	MATERIAL	Conținut de umiditate (bază uscată) [%]	Conținut cenușă (bază uscată) [%]	Putere calorifică superioară (bază uscată) [J/g]	Putere calorifică inferioară (bază uscată) [J/g]
1	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	10.7	1.53	18464	16820
2.	AMESTEC CEREALE**	0.93	49.8	11502	10676
3.	TĂRĂȚE GRÂU	9.72	5.54	19034	17520
4	TĂRĂȚE GRÂU**	3.20	54.3	9241	8506
5	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%	9.67	1.35	18470	16904
6.	75% PORUMB; 25% COCEAN**	3.33	56.5	8637	7973
7.	ORZOICĂ	10.7	2.22	18354	16763
8.	ORZOICĂ **	0.75	56.9	9003	8338

** - material după proces fermentație anaerobă la 65 zile

Tabelul prezentat mai sus indică faptul că, din punct de vedere al puterii calorifice, biomasa agricolă analizată este adecvată pentru a fi utilizată în procesele de ardere. Comparația bazei calorice nete între cele patru substraturi agricole reziduale diferite înainte și după procesul de fermentare anaerobă arată că eșantioanele prezintă diferențe majore deoarece valorile calorifice brute sau nete ale probelor scad cu aproximativ 50% după procesul de fermentație anaerobă. Conținutul de cenușă este scăzut pentru materialele analizate înainte de procesul de fermentație anaerobă și crește după. Conținutul de umiditate este factorul cheie care determină conținutul net de energie al materialului de biomasă. Biomasa uscată are o valoare calorică mai mare (sau potențialul energetic net), deoarece utilizează puțin din energia sa pentru a evapora orice umiditate.

Tabel 11 - Rezultate analize chimice pentru materialele analizate (parte 2) [44]

Nr.Crt.	MATERIAL	Conținut de Carbon [%]	Conținut de Hidrogen [%]	Conținut de Azot [%]	Conținut de volatile (bază uscată) [%]
1	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	40.7	6.7	1.16	84.9
2.	AMESTEC CEREALE**	31.5	3.7	1.22	61.2
3.	TĂRÂȚE GRÂU	41.3	6.2	2.06	78.4
4	TĂRÂȚE GRÂU**	27.6	3.2	1.67	58.4
5	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%	41.3	6.4	1.29	84.9
6.	75% PORUMB; 25% COCEAN**	26.5	2.9	0.99	58.7
7.	ORZOICĂ	40.1	6.5	1.38	82.4
8.	ORZOICĂ **	27.4	3.0	1.09	59.1

** - material după proces fermentație anaerobă la 65 zile

S-a demonstrat că valorile de încălzire sunt în mod negativ legate de conținutul de cenușă, cu o creștere de 1% a concentrației de cenușă, scăzând valoarea de încălzire cu 0,2 MJ kg-1 [16]. Analiza elementară a materialelor utilizate este prezentată mai sus, în ceea ce privește conținutul de carbon, hidrogen, azot și materii volatile. Legat de conținutul de azot, reziduul de

porumb după fermentația anaerobă prezintă o valoare mai mică decât media materialelor investigate.

În comparație cu mai multe referințe, conținutul de carbon, hidrogen și materii volatile din biomasa selectată arată similaritate cu valorile găsite în literatură [17]. Din rezultatele rezumate în tabelul 3, există o valoare de aprox. 30% reducere a conținutului de carbon, 50% pentru hidrogen și 28% substanțe volatile mai mici în reziduurile fermentate.

Tabel 12 - Elemente chimice majore (parte 1) [44]

Nr.Crt.	MATERIAL	Mg [mg/kg]	Al [mg/kg]	Si [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Cl [mg/kg]
1	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	820	110	310	2610	940	470
2.	AMESTEC CEREALE**	790	780	1370	8970	1610	280
3.	TĂRÂȚE GRÂU	1750	60	120	7700	1490	420
4	TĂRÂȚE GRÂU**	1190	900	1400	14580	1870	380
5	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%	860	110	600	3180	920	360
6.	75% PORUMB; 25% COCEAN**	610	1040	1880	5740	1190	180
7.	ORZOICĂ	540	80	3790	2360	1140	970
8.	ORZOICĂ **	640	1000	4210	6980	1310	110

** - material după proces fermentație anaerobă la 65 zile

Tabel 13 - Elemente chimice majore (parte 2) [44]

Nr.Crt.	MATERIAL	K [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
1	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	4280	20	90	20
2.	AMESTEC CEREALE**	810	80	600	90
3.	TĂRÂȚE GRÂU	11300	140	160	70
4	TĂRÂȚE GRÂU**	1530	10	1140	130
5	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%	4110	10	130	20
6.	75% PORUMB; 25% COCEAN**	810	80	600	90
7.	ORZOICĂ	4590	20	70	30

8.	ORZOaicĂ **	430	70	700	70
----	-------------	-----	----	-----	----

** - material după proces fermentație anaerobă la 65 zile

Interpretând datele din tabelele de mai sus, se poate observa că materialele analizate sunt adecvate pentru arderea în centralele electrice datorită scăderii conținutului de clor după procesul de fermentare anaerobă [18]. Raportul Cl / S este pentru 75% porumb cu 25% cocean de porumb este 0,391 mg/kg înainte de procesul de fermentație anaerobă și devine 0,151 mg/kg după procesul de fermentare. În general, orzoaica prezintă cel mai ridicat conținut de Cl înainte de fermentația anaerobă și cea mai mică valoare după proces, cu aproape 89%. Fosforul a variat considerabil între materialele selectate, ceea ce a dus la cel mai scăzut nivel în amestecul de cereale și orz în două rânduri și cel mai ridicat în tărațele de grâu înainte și după fermentația anaerobă. Elementele majore și minore, împreună cu S și Cl, sunt relevante pentru comportamentul de topire a cenușii, formarea depunerilor și a aerosolilor, cenușa zburătoare, precum și pentru coroziunea și utilizarea cenușii. Magneziul (Mg) crește în mod normal temperatura de topire a cenușii, în timp ce potasiul (K) și clorul (Cl) scad. Oxidul de siliciu (Si) în combinație cu potasiu (K) poate conduce la formarea silicatelor scăzute în particulele de cenușă. Cu toate acestea, datorită interacțiunilor complexe dintre K, Cl, S, Si, fiecare element nu poate fi evaluat individual [19].

Tabel 14 - Metale grele determinate pentru materialele studiate [44]

Nr.Crt.	MATERIAL	Cr [ppm]	Mn [ppm]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]
1	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	<5	30.0	<5	<5	450
2.	AMESTEC CEREALE**	10.0	150	10.0	10.0	260
3.	TĂRĂȚE GRÂU	<5	230	<5	10.0	440
4	TĂRĂȚE GRÂU**	10.0	250	10.0	20.0	240
5	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%	11.0	10.0	10.0	<5	440
6.	75% PORUMB; 25% COCEAN**	20.0	110	10.0	10.0	220
7.	ORZOaicĂ	<5	30.0	<5	<5	450
8.	ORZOaicĂ **	30.0	130	10.0	10.0	230

** - material după proces fermentație anaerobă la 65 zile

Încă o dată, tărâțele de grâu au prezentat cel mai mare conținut de K, urmat de orzoaică și amestecul de cereale. Celelalte materiale nu diferă semnificativ în Mn și Zn, care variază între 10 și 30 mg / kg (materie uscată). Cel mai scăzut Cr, Ni și Cu s-au găsit în orzoaică și amestecul de cereale, în timp ce tărâțele de grâu prezintă cea mai mare concentrație de Mn așa cum se poate vedea din Tabelul 6. Valorile Pb au arătat similaritate în materialele selectate, 440 și 450 ppm înainte de fermentația anaerobă și 220 -260 ppm după fermentația anaerobă. Concentrațiile de metale grele din biomasă, prezentate în tabelul 6, prezintă o importanță considerabilă pentru utilizarea durabilă a cenușelor. Cu toate acestea, cenușa din arderea biomasei agricole conține concentrații de metale grele de 3 până la 20 ori mai mici decât cenușa din biomasa lemnoasă [20].

Tabel 15 – Punctele specifice pentru comportamentul la topire al cenușii [44]

No.	MATERIAL	SST[°C] Temperatura de început de micșorare	DT [°C]– Temperatura de deformare	HT [°C] Temperatura de emisferă	FT [°C] Temperatura de curgere
1	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINTE FLOARE)	730	760	1090	1210
2	AMESTEC CEREALE**	1220	1380	1450	1460
3	TĂRÂȚE GRÂU	640	670	730	740
4	TĂRÂȚE GRÂU**	1150	1340	>1500	>1500
5	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%	760	790	960	1000
6	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%**	1180	1260	1445	1470
7	ORZOAICĂ	830	1120	1300	1350
8	ORZOAICĂ**	1120	1360	1450	1475

Comportamentul la topire al cenușii este puternic influențat de compoziția sa chimică și are loc într-un interval de temperatură mare. Din materialele analizate după 65 de zile fermentarea anaerobă rezultă că acestea au cea mai mare temperatură de curgere, făcându-le dificil de utilizat în incineratoare ca substraturi de sine stătătoare.

Procesul de fermentație anaerobă combinat cu utilizarea unei suspensii de carbonat de calciu pentru corecția de pH a dus la creșterea concentrației de calciu din materialele studiate,

astfel că reziduul rezultat după proces are o concentrație extrem de mare de cenușă făcându-l inadecvat pentru a fi utilizat de sine stătător în procese de ardere și doar în cantități limitate în procese de co-incinerare.

De asemenea, această parte a influențat punctele specifice comportamentului la topire al cenușii, ridicând temperaturile inițiale. Acest aspect este negativ datorită cantității crescute de material rezidual după procesul de ardere, care poate fi o problemă în raport cu găsirea de soluții pentru aplicații la scară largă în ceea ce privește depunerea cenușii rămase.

Procesul de fermentație anaerobă a avut un impact bun asupra consumului energetic al materialelor, valoarea puterii calorice fiind cu aproximativ 50% mai mică pentru material după proces, dar încă suficient de mare pentru ca acesta să poată fi folosit în continuare pentru procesele de co-incinerare.

Concentrația de metale grele este scăzută, aproape zero, ceea ce reprezintă un bun indicator că toate materialele rămase după proces ar putea fi folosite ca îngrășământ în agricultură. Singura excepție este pentru plumb, cu valori ridicate ale concentrațiilor și acest fapt ar putea fi ca rezultat al solului contaminat.

Valoarea puterii calorice inferioare pentru materialele caracterizate le face potrivite pentru a fi utilizate în procesele de ardere sau co-ardere. Procentul de cenușă are valori scăzute, ceea ce înseamnă că materialul rezidual nu afectează camera de ardere după perioade lungi de utilizare.

O altă direcție aleasă pentru cercetarea proceselor de fermentație anaerobă a constituit-o studiul producerii de biogaz din deșeuri municipale.

Aceasta direcție a dus la realizarea celui de-al doilea pilot aflat sub egida SC COLTERM SA Timișoara. Acest pilot a fost brevetat, așa cum a fost deja menționat în capitolul anterior și cu ajutorul său a fost studiat modul în care s-au comportat șarjele de material pentru deșeu municipal produs în timpul perioadei mai – octombrie într-un regim de temperatură ales în intervalul 20 - 39°C. Acest regim îmbină atât domeniul crioofil cât și domeniul mezofil de temperatură.

pH-ul, temperatura, precum și cantitatea și calitatea biogazului produs au fost monitorizate permanent, iar la finele perioadei de producere a biogazului au fost realizate teste de ardere pentru a determina potențialul de utilizare al acestuia.

Corecția de pH a fost realizată doar în partea de început a procesului, folosind o suspensie de var stins și pH-ul atins a fost în domeniul neutru (6.5 – 7.5) până la finalul fermentației anaerobe.

Biogazul produs are următoarele date generale (Tabel 16).

Tabel 16 – Date generale biogaz

Metan	55 – 70 % conc. Volumică
Dioxid de carbon	30 + 45 % conc. Volumică
Hidrogen sulfurat	200 + 4000 ppm
Conținut energetic (putere calorică superioară)	20 + 25 MJ / mc

Valoarea puterii calorice a biogazului este astfel de aproximativ 6 kWh / m³.

Biogazul cu 1 m³ N generează prin combustie un echivalent energetic de ulei de 0,5 l și astfel o eliberare de 1,6 kg de CO₂ poate fi considerată ca având origine neutră.

Conform statisticilor, în România, cantitatea totală de deșeuri generate a scăzut cu aproximativ 13% în perioada 2003-2006, de la 369,8 milioane tone la 320,6 milioane tone de deșeuri. În 2006, cantitatea de deșeuri generate a fost: deșeuri generate de industria extractivă, 199,2 milioane tone, deșeuri generate de alte activități economice, 112,4 milioane de tone și deșeuri municipale, 8,8 milioane tone. Recuperarea deșeurilor industriale, periculoase și periculoase, a fost de aproximativ 12,5 Mt, ceea ce reprezintă doar 4% din totalul deșeurilor generate, restul fiind eliminat. Din totalul deșeurilor municipale generate au fost colectate numai 6,8 Mt, ceea ce înseamnă 76,8%. Deșeurile menajere și cele similare reprezintă 78,8% din cantitatea de deșeuri municipale colectate, iar aproximativ 47% din aceste deșeuri sunt biodegradabile, aproximativ 11% sunt hârtie și carton, respectiv sticlă. Numai 0,6% din deșeurile municipale colectate au fost recuperate, 99,4% au fost eliminate prin spațiile organizate de depozitare (depozitele de deșeuri). Din deșeurile menajere, colectate separat și recuperate, aproape 42% sunt deșeuri de hârtie și carton și 27% deșeuri de sticlă [21].

Pentru orașul Timișoara, recuperarea energiei din deșeurile municipale ar putea fi o soluție tehnică pentru o dezvoltare economică și socială pe termen lung. Colectarea și transportul deșeurilor pot fi asigurate de către operatorul de sănătate local, iar instalația de incinerare poate fi amplasată și operată de la o centrală termoelectrică (fabrica de energie electrică de la sud Timișoara). Conform datelor pentru anul 2008, cantitatea totală de deșeuri colectate, transportate și depozitate a fost de aproximativ 130,7 mii tone. Aceasta este o cantitate anuală de deșeuri pe cap de locuitor de 425,2 kg. Analiza dezvoltării compoziției și caracteristicilor deșeurilor

Timișoarei arată că până în anul 2030, cantitatea totală de deșeuri municipale va fi de ~ 144,6 mii tone / an cu o valoare calorică medie scăzută de 3500 kcal / kg.

Calculul instalației sunt furnizate SC COLTERM SA din Primăria Timișoara - Divizia municipală - Serviciul de salubritate - Biroul de gestionare a deșeurilor. Potrivit datelor din baza de date a Primăriei Timișoara, cantitatea reziduurilor municipale colectate, transportate și depozitate în anul 2008 a fost de 130.689 tone (870.420 m³), cu o variație lunară de la 8995 tone (februarie) la 12.778 tone (iulie) . Aceasta reprezintă o cantitate de 425,2 kg / locuitor / an (1,165 kg / locuitor / zi) cu o densitate de 150,14 kg / m³. Analiza compoziției și a caracteristicilor de evoluție ale DSM a fost efectuată cu datele disponibile în studiu de către ADEME în anul 2000 și studiu realizat de Universitatea din Stuttgart în anul 2008.

Instalația-pilot care utilizează fermentarea anaerobă a deșeurilor biodegradabile din depozitele de deșeuri este prezentată mai jos [22].

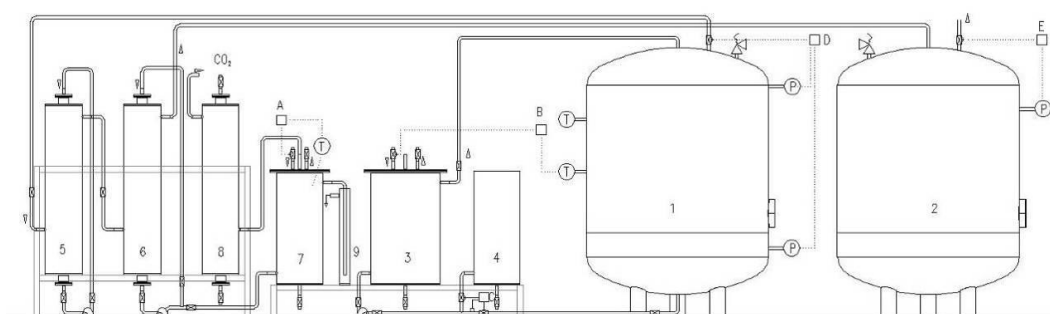


Fig. 63 – Schema de principiu a instalației pilot [43]



Fig. 64 – Vedere de ansamblu a instalației pilot realizate [52]

Instalația pilot demonstrativă utilizează un reactor cilindric, vertical, pentru fermentarea metanului. Pe capacul reactorului de fermentație de metan sunt amplasate conexiuni pentru:

senzori de presiune, manometru, evacuarea biogazului din reactor până la un nivel de presiune minim stabilit, supapa de siguranță pentru evacuare în cazul creșterii presiunii accidentale a biogazului. Pe partea cilindrică a reactorului sunt localizate următoarele conexiuni: senzori de presiune, manta termostat pentru măsurarea și controlul temperaturii reactorului. La partea inferioară a reactorului există conectori de pre-descărcare (recirculare) pentru evacuarea lichidului fermentat. Din reactor, biogazul obținut va trece prin sistemul de purificare pentru partea de CO₂ și H₂S și după aceea va intra în rezervorul de stocare pentru gazul purificat. Din acest punct poate fi utilizat pentru diferite tipuri de consumatori în funcție de nevoile implicate.

Pentru primul lot, măsurătorile au fost realizate pe o perioadă de 73 de zile, iar pH-ul și temperatura au fost observate și ajustate, pe întreaga perioadă. Lotul a fost format din aproximativ 4 până la 5 m³ de deșeuri municipale cu o cantitate mare de părți biodegradabile, practic un amestec de material biodegradabil și nedegradabil, cu un conținut determinat de apă de aproximativ 40,9% și un conținut de cenușă de aproximativ 30,5% masa), pentru probele analizate primite de la sit [7,8]. În figurile următoare sunt prezentate variațiile temperaturii și pH-ului în timpul lotului de material. Deoarece materialul utilizat este un amestec de reziduuri organice cu reziduuri anorganice, a fost dificil să se stabilească compoziția exactă a șarjei.

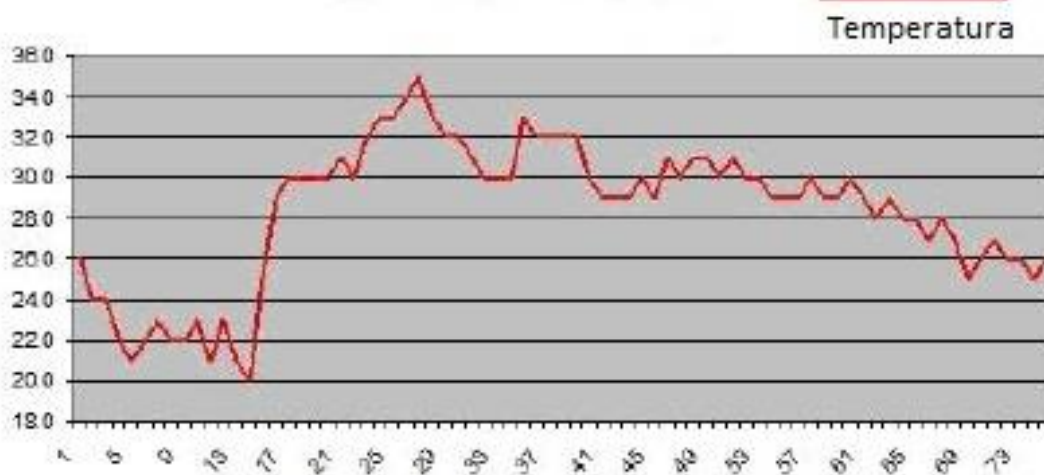


Fig. 65 – Variația temperaturii [52]

Profilul de temperatură prezintă un regim cu două domenii (criofilă și mezofilă), cu variații între 20 ° C și 35 ° C, ceea ce înseamnă un comportament relativ diferit în funcție de suspensia utilizată în lot. Deoarece în prima perioadă de timp valoarea temperaturii a fost scăzută, procesul din interiorul rezervorului de fermentație a fost dezvoltat cu o viteză relativ scăzută, producția de biogaz pornind aproximativ după 25 - 30 de zile.

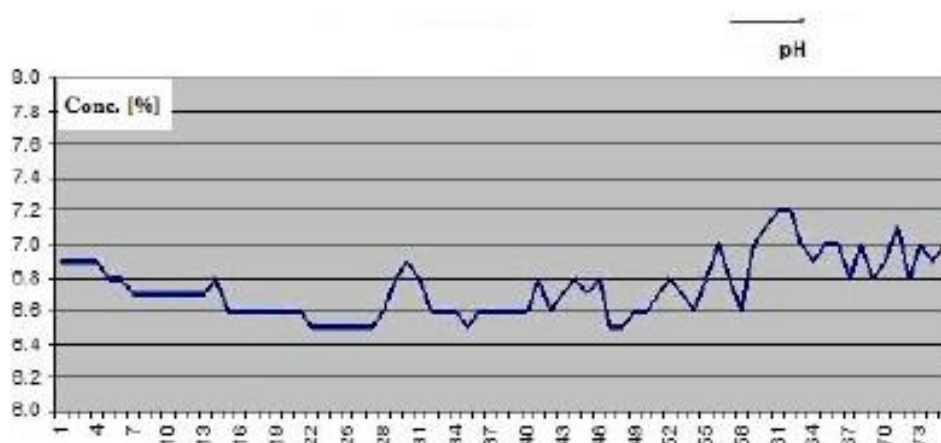


Fig. 66 – Variație pH [52]

Influența generală a temperaturii asupra valorii pH-ului este foarte scăzută și se poate observa că variațiile de timp sunt mici; valorile generale se situează între 6,4 și 7,2, domeniu care se potrivește producției de biogaz în cantități relativ mari.

În figura de mai jos se prezintă variația de timp a metanului și a dioxidului de carbon de-a lungul procesului de producere a biogazului având în vedere faptul că procesul a început după circa 25-30 de zile.

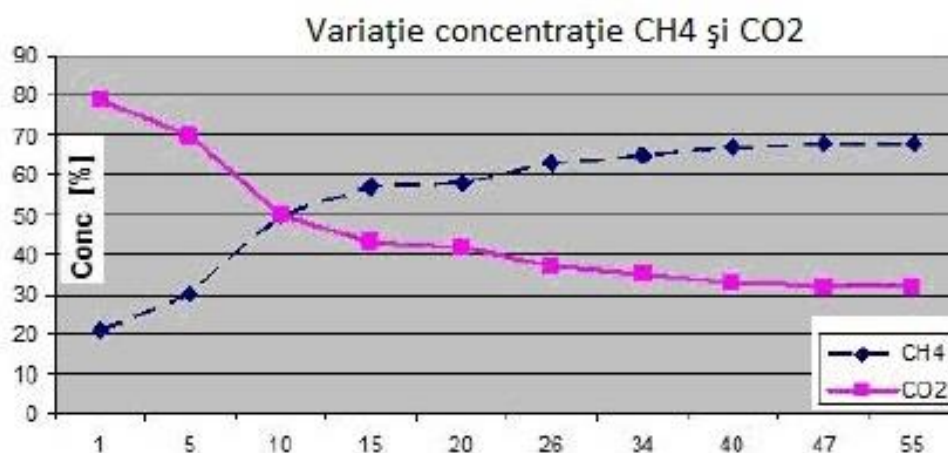


Fig. 67 – Variație concentrație metan și dioxid de carbon [52]

Având în vedere regimul de temperatură și timpul necesar pentru începerea procesului, concentrația inițială de CH_4 în biogazul produs a fost de aproximativ 21% în volum, cu o concentrație relativă de 78% de CO_2 . De asemenea, din figură se poate observa că, după aproximativ 10 zile de proces, concentrațiile de CH_4 și CO_2 reprezintă aproximativ 50%, iar valoarea maximă a metanului la sfârșitul procesului este aproape de o valoare de 68% în

interiorul reactorului de fermentație , care reprezintă un bun indicator al posibilităților de utilizare a biogazului produs în procesele de incinerare sau co-incinerare.

Al doilea lot de material a fost studiat pe o perioadă de 78 de zile, iar regimul de temperatură ales a fost cel mezofil, cu valori cuprinse între 30-39 °C. În ceea ce privește primul lot, cantitatea aleasă de reziduuri a fost de aproximativ 4 - 5 m³, iar compoziția generală este cuprinsă în cantități mari de material degradabil cu un potențial ridicat de producție de biogaz din punct de vedere al compoziției metanului. Pentru probele analizate, conținutul de apă a fost de aproximativ 40% din masă și conținutul de cenușă corespondent aproximativ 30% din masă, așa cum a fost obținut din sit [7,8].



Fig. 68 – Variația temperaturii [52]

Din figura de mai sus se poate observa că al doilea lot are ca principală caracteristică regimul de temperatură mezofil, ideal pentru obținerea unor cantități mari de biogaz cu o calitate ridicată în perioade de 60-90 de zile.

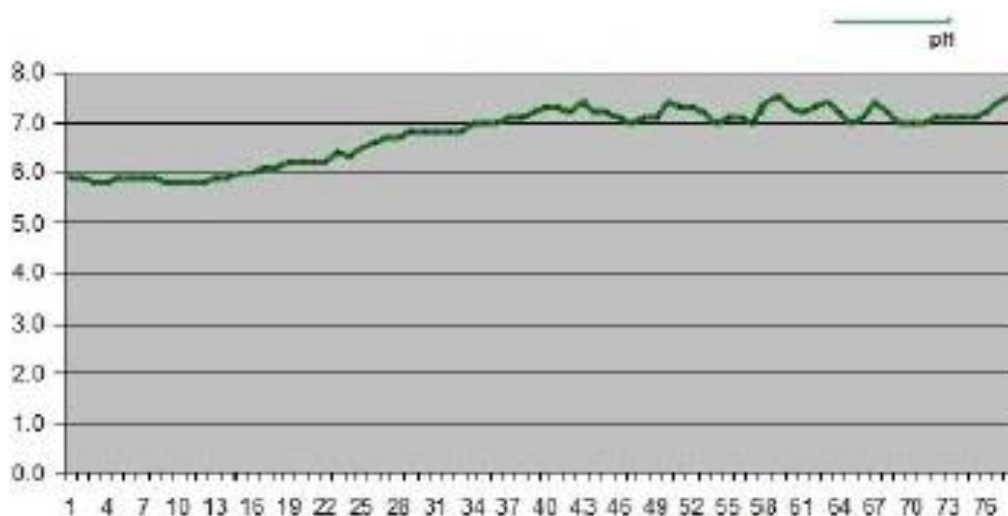


Fig. 69 - Variația pH-ului [52]

În figura de mai sus este subliniată evoluția pH-ului corelată cu transformările din interiorul reactorului în condițiile trecerii de la faza acidă inițială printr-o fază neutră cu tendințe alcaline (valori peste 7,5) în ultima parte a procesului. PH-ul corespunde unui comportament bun al materialului în timpul procesului de fermentare anaerobă, reprezentând un alt indicator pozitiv pentru producția de biogaz.

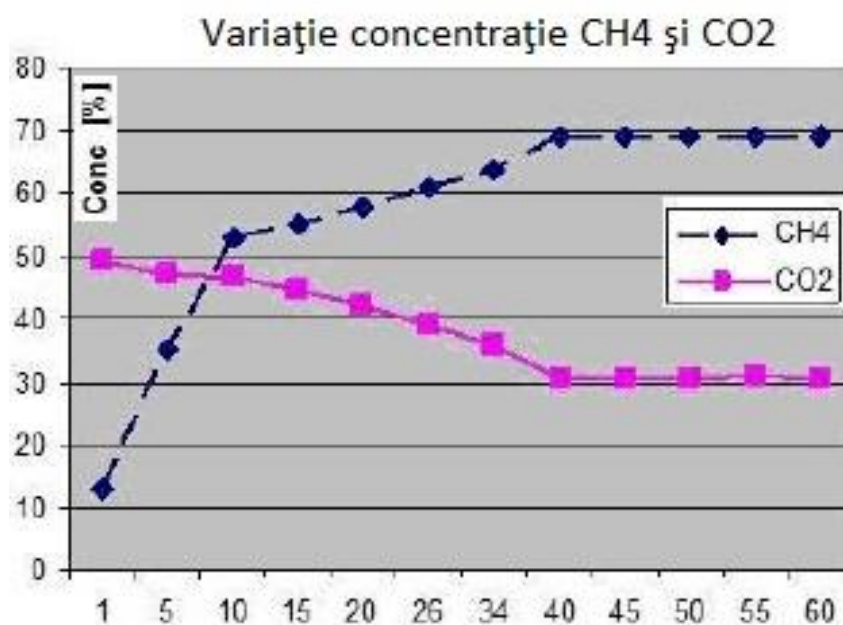


Fig. 70 - Variația concentrației de metan și bioxid de carbon din biogaz [52]

Din figura de mai sus se poate observa că procesul se dezvoltă în timp până la valori cuprinse între 69 și 70% în concentrația de CH₄ și la valori cuprinse între 30% și 50% pentru

CO₂. Pentru a determina implicațiile legate de utilizarea biogazului în procesele de incinerare, o parte din biogazul produs a fost testat în ceea ce privește caracteristicile generale în timpul arderii. Pentru determinări s-a utilizat un arzător NO_x redus Riello GS3, iar compoziția gazelor de ardere a fost analizată utilizând un analizor de gaz Testo 300 XXL.

În continuare se vor prezenta elementele specifice pentru partea de teste de ardere realizate pe biogazul produs.

Pentru primul lot, cu privire la concentrațiile de CO, CO₂, NO și NO_x, sunt prezentate și valorile obținute.

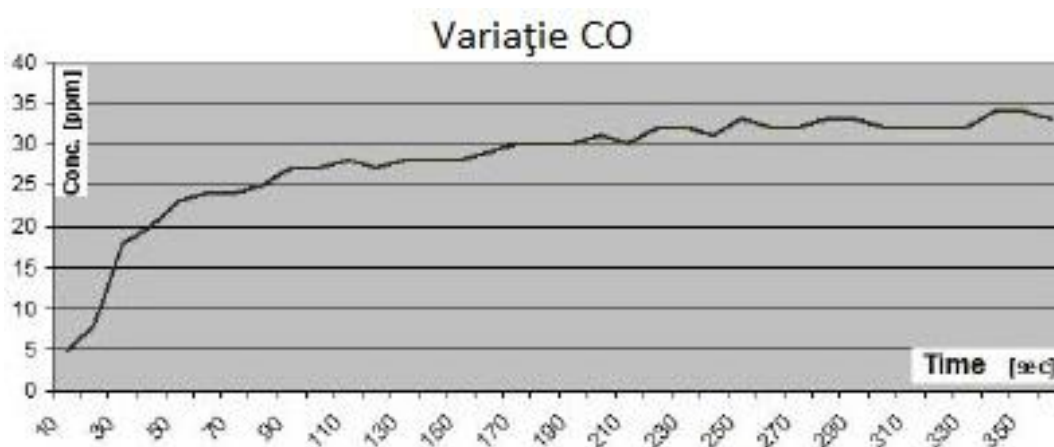


Fig. 71 - Variația CO în gazele de ardere [52]

Volumul total de biogaz obținut în cadrul procesului a fost de aproximativ 156 m³, raportat la o perioadă de aproximativ 50 de zile, cu o medie de 3 m³ / zi și aproximativ 30 m³ de biogaz / m³ de reziduuri municipale. Emisiile de CO sunt la un nivel de aproximativ 35 ppm, ceea ce indică un proces de incinerare aproape complet.

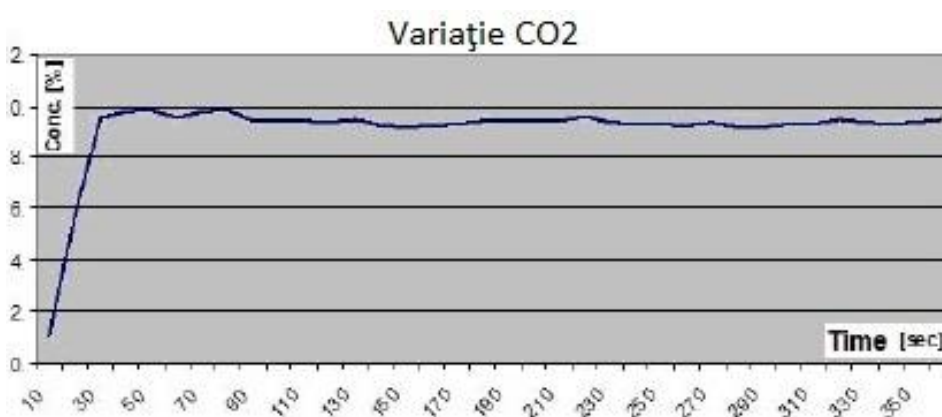


Fig. 72 – Variația CO₂ în gazele de ardere [52]

Se poate constata că conținutul de CO₂ este de aproximativ 8,5 - 9,5% în volum, ceea ce reflectă o concentrație relativ crescută în interiorul gazelor de ardere, dar și un procent ridicat de reducere posibilă (aproximativ 72%), prin incinerarea directă a biogazului produs.

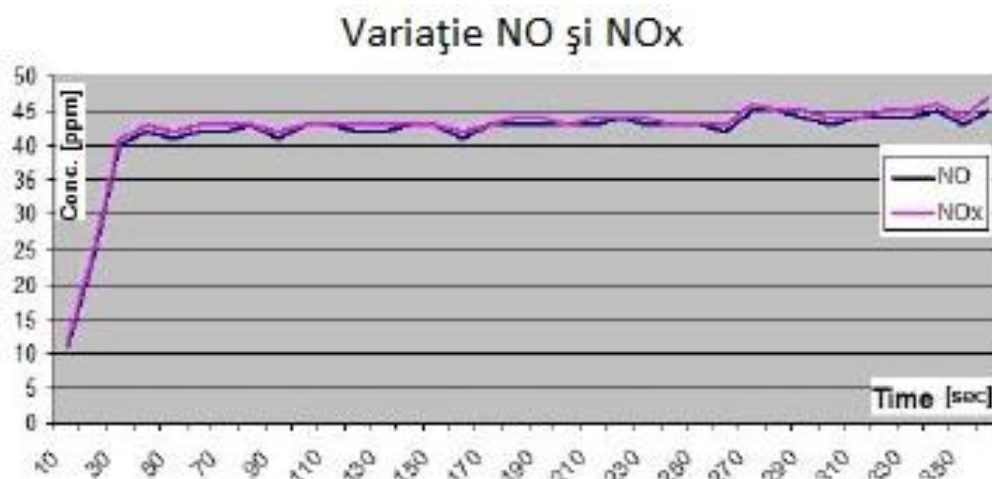


Fig. 73 – Variație NO și Nox în gazele de ardere [52]

Din figura de mai sus se observă că concentrațiile NO și NOx ating, respectiv, valori de 40 - 43 ppm, ceea ce indică faptul că prin proces se produc bune caracteristici de ardere a biogazului produs.

Pentru al doilea lot, măsurătorile au fost efectuate în același mod ca și pentru primul lot, rezultatele fiind prezentate mai jos.

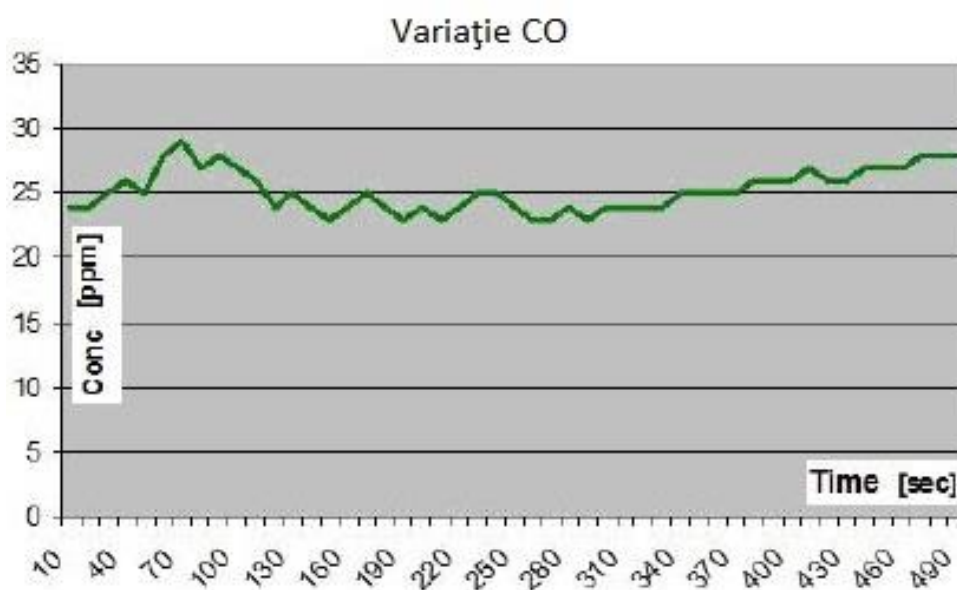


Fig. 74 – Variație CO în gazele de ardere [52]

Volumul total obținut pentru al doilea lot este de aproximativ 350 m³, o valoare mai mare decât cea obținută în lotul precedent, indicând un proces de fermentare optimizat anaerob utilizând aceeași tehnologie, dar sub parametri de exploatare diferiți. Se poate observa faptul că concentrația de CO din gazele de ardere este extrem de redusă, de aproximativ 18-27 ppm, ceea ce este, de asemenea, un bun indicator pentru un proces de incinerare aproape complet.

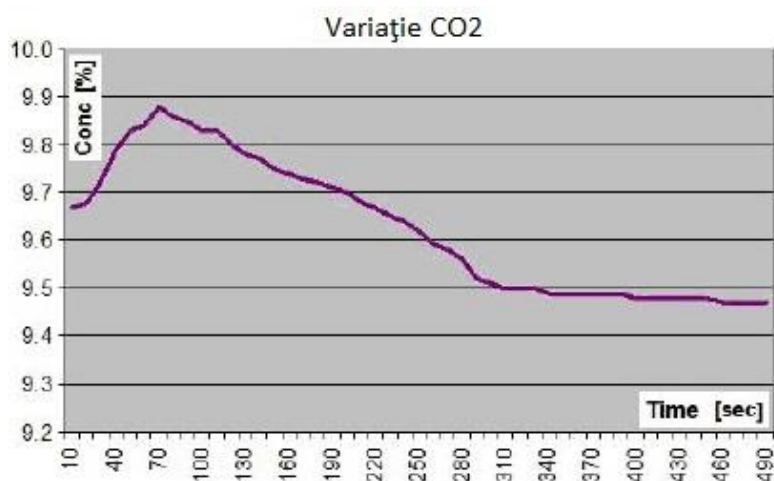


Fig. 75 – Variație CO₂ în gazele de ardere [52]

Componenta de CO₂ este prezentă în cea mai mare cantitate din elementele produse care au fost găsite în gazele de ardere, dar este totuși redusă la o valoare de aproximativ 25% față de valoarea existentă prezentă în faza inițială înainte de procesul de incinerare. Această valoare este, de asemenea, un bun indicator al optimizării potențiale a procesului pentru a îmbunătăți caracteristicile principale pentru a reduce în continuare concentrațiile existente.

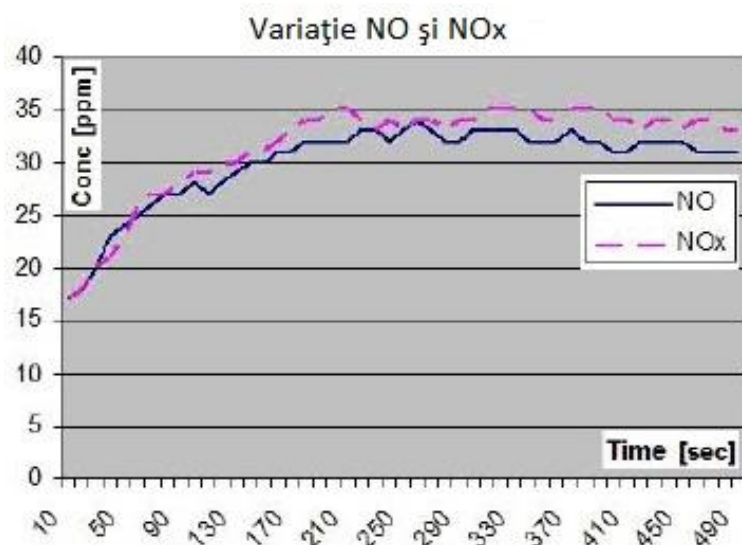


Fig. 76 – Variația NO și Nox în gazele de ardere [52]

Concentrațiile existente de NO și NO_x din gazele de ardere sunt reduse la un nivel de 15 - 35 ppm, ceea ce indică aproape nicio influență din partea compușilor bazați pe N în procesul de incinerare.

Ca o observație generală se poate menționa că în timpul experimentelor, a fost determinată disponibilitatea reală a biogazului produs pentru procesele de incinerare sau co-incinerare cu rezultate bune în ceea ce privește compoziția generală a gazelor de ardere. Printre cauzele privind diferențele dintre cantitățile generate în comparație cu loturile se pot menționa următoarele: (i) calitatea materiei prime (depinde de compușii degradabili din interiorul acesteia, cu cât sunt mai mari cantitățile, cu atât cantitatea este mai bună și calitatea biogazului produs va fi), (ii) temperatura exterioară, în funcție de sezon, care poate afecta procesul de fermentație anaerobă și (iii) influența pH-ului care este necesară ajustării pe întreaga durată a procesului, frecvența corecției în funcție de evoluția timpului de la faza acidogenică la cea metanogenă. Cu toate acestea, problema de sortare a reziduurilor municipale nu este rezolvată în întregime, însă eforturile implicite sunt semnificative. Aceste eforturi implică utilizarea de tehnologii și instalații adecvate. Avantajele majore sunt deschise prin curățarea biogazului, în ceea ce privește generarea unui purtător de energie regenerabil, creșterea valorii puterii calorifice scăzute (prin captarea CO₂) și a emisiilor de sulf (prin retenția H₂S). Utilizând acest tip de tehnologie cu aplicații pentru o mare varietate de reziduuri vegetale, se poate îmbunătăți recuperarea potențialului energetic din deșeurile care, de regulă, nu sunt folosite pentru niciun fel de scopuri economice, simultan cu obținerea unui combustibil regenerabil curat, fără pericol impact asupra mediului.

Ultimul aspect abordat în procesul de fermentație anaerobă pentru partea de deșeuri municipale a fost acela de a încerca simularea modului în care se comportă profilul de temperaturi în camera de ardere în funcție de biogazul produs.

În acest sens au fost alese datele obținute în cadrul unuia din testele realizate pe instalația pilot.

Scopul acestei cercetări este de a găsi și propune o metodă rentabilă de reducere a impactului deșeurilor urbane, biodegradabile, asupra depozitelor de deșeuri din România, o problemă locală imensă.

Deșeurile municipale (4 m³ de biodegradabile selectate cu adaos de apă de 20 m³) au fost preluate din centrul de reciclare al orașului Timișoara înainte ca acestea să fie trimise la depozitul de deșeuri și introduse în reactorul principal de 30 m³. Cel de-al doilea vas de 30 m³

este folosit doar ca rezervor / depozitare pentru biogazul curat. În timpul procesului de pornire și fermentare, soluția de corecție a pH-ului este transferată automat din vasul corespunzător.

Corecția pH-ului (cu apă pe bază de var) se face indirect prin transferarea unei părți a substratului în vasul tampon, unde se amestecă cu pH și transferat înapoi în reactorul principal. În acest fel nu numai că pH-ul substratului este menținut continuu la valoarea de 6,5-7,5, dar și riscul de sedimentare este evitat prin recirculare. Filtrele de CO₂ și H₂S nu au fost utilizate în timpul acestui studiu.

Parametrii substratului și metoda folosită pentru analiză sunt prezentați mai jos.

Tabel. 17 – Parametrii măsurăți pentru deșeu municipal [50]

Nr crt	Probe	Indicatori							
		%	%	%	%	%	%	Kcal/kg	Kcal/kg
		W _h ⁱ	W _t ⁱ	H ⁱ	N ⁱ	S _t ⁱ	C ⁱ	Q _s ⁱ	Q _i ⁱ
1	Deșeu municipal	2.66	2.66	3.69	0.96	0.65	27.38	3018	2809
Metodă pentru determinarea parametrilor									
	Metoda uscării în cuptor EN 14774 - 2009	Ardere dinamică utilizând un detector pentru conductivitate termică (FLASH EA 1112)			Calorimetrie			STAS 398:1992	

Substratul folosit și descris anterior a fost supus procesului mezofil pentru o perioadă de 80 de zile, fără inocul la temperaturi între 30-39 °C, în fermentație anaerobă. Faza inițială, cu corecția pH-ului, a fost de aproximativ 20 de zile. După această perioadă nu a mai fost necesară corectarea pH-ului.

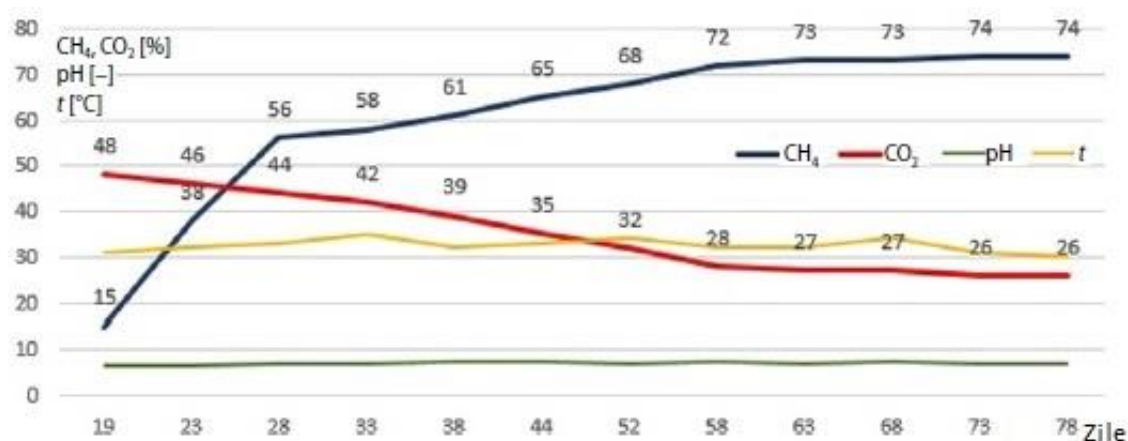


Fig. 77 – Parametrii de proces în timpul fermentației anaerobe [50]

În figura de mai sus, evoluția producției de CH₄ și CO₂ este prezentată, după faza acidogenică inițială, după stabilizarea pH-ului substratului și pornirea producției de CH₄. Au fost observate urme de CO <0,02% și o concentrație semnificativă de H₂S, variind între 400 și 450 ppm, cu o rată de producție constantă începând cu ziua 28. Biogazul total produs în instalație în perioada de testare de 60 de zile a fost de 320 m³. Substratul utilizat a fost format din 20 mc 50-60% fracție organică.

În timpul perioadei de producere a biogazului, în patru zile (58, 63, 73 și 77), biogazul a fost ars într-o cameră circulară de ardere foarte simplă. Arzătorul folosit a fost un tip Riello GS3 cu o duză modificată (în sens ascendent) pentru combustia optimă a biogazului. Rezultatele sunt prezentate în tabelul de mai jos. Camera de combustie are o stivă de 4 metri și nu a fost echipată cu schimbătoare de căldură / sisteme de recuperare.

Tabel 18 - Parametrii monitorizați – valori medii [50]

Zi	Temperatură [°C]	O ₂ [°C]	CO [ppm]	NO [ppm]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	H ₂ [ppm]	CO ₂ [%]	Λ [-]
58	284.8	3.56	29	26	27	0	6	9.88	1.2
63	292.9	3.86	23	32	34	3	3	9.71	1.23
73	294	4.24	24	33	35	3	2	9.5	1.25
77	302.8	4.28	28	31	33	4	1	9.47	1.26

După construirea instalației pilot și alegerea arzătorului pentru camera de ardere s-au efectuat mai multe simulări CFD, pentru a evalua și a optimiza cantitatea de aer necesară pentru camera de ardere proiectată. De asemenea, interesul este modul în care flacăra acționează în starea unei compoziții de biogaz 70% CH₄ și 30% CO₂. În acest sens, a fost utilizat software-ul FLUENT, iar geometria camerei de ardere a fost considerată a fi cu montarea arzătorului într-o

poziție simetrică axială. Dimensiunea deplasării de proiectare și de cuplare este de $2,4 \times 0,1$ m (jumătate de plan). Conturul de geometrie a fost realizat cu elemente circulare într-o secțiune dreptunghiulară, geometrie definită în GAMBIT 2. Pentru solver, modelul de combustie PDF a fost ales cu modelul standard de vâscozitate k- ε .

Ecuțiile folosite sunt prezentate în cele ce urmează [54].

Ecuția de continuitate:

$$\frac{\partial(\rho \cdot u_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (3)$$

Ecuția de conservare a momentului

$$\frac{\partial(u_i \cdot \rho \cdot u_j)}{\partial x_i} = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left((\mu + \mu_t) \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (4)$$

Ecuția de conservare a energiei

$$\frac{\partial(\rho \cdot c_p \cdot u_i \cdot T)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(k + \frac{c_p \cdot \mu_t}{Pr_t} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) \quad (5)$$

unde μ_t este vâscozitatea turbulentă definită ca:

$$\mu_t = \frac{C_\mu \cdot \rho \cdot k^2}{\varepsilon} \quad (6)$$

Ecuția pentru energie cinetică turbulentă:

$$\frac{\partial(\rho \cdot u_i \cdot k)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(k + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + G - \rho \cdot \varepsilon \quad (7)$$

unde producerea de energie turbulentă este definită ca:

$$G = -\rho u_i u_j \frac{\partial u_j}{\partial u_i} \quad (8)$$

Rata de disipare a energiei cinetice turbulente:

$$\frac{\partial(\rho \cdot u_i \cdot \varepsilon)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(k + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) + C_1 \cdot G \cdot \frac{\varepsilon}{k} - C_2 \cdot \rho \cdot \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (9)$$

Constantele utilizate în ecuațiile de mai sus au următoarele valori: $C_1 = 1.44$, $C_2 = 1.92$, $C_\mu = 0.09$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\varepsilon = 1.3$ and $Pr_t = 0.85$.

Ecuția folosită pentru reacția chimică este [54]:



Reacția va fi definită în coeficienți stoechiometrici, formarea entalpiilor corespunzătoare și a parametrilor ce vor controla rata de realizare a reacției. Aceasta va fi determinată considerând că amestecarea turbulentă este un proces limitativ în care interacțiunea turbulentă – compoziție chimică este modelată folosind un model de disipare de tip eddy.

Zona de intrare a aerului de ardere este considerată o intrare de viteză, iar ieșirea gazelor de ardere este considerată o ieșire de masă. Schimbul de căldură cu pereții camerei de ardere a fost considerat transfer de radiație și de convecție.

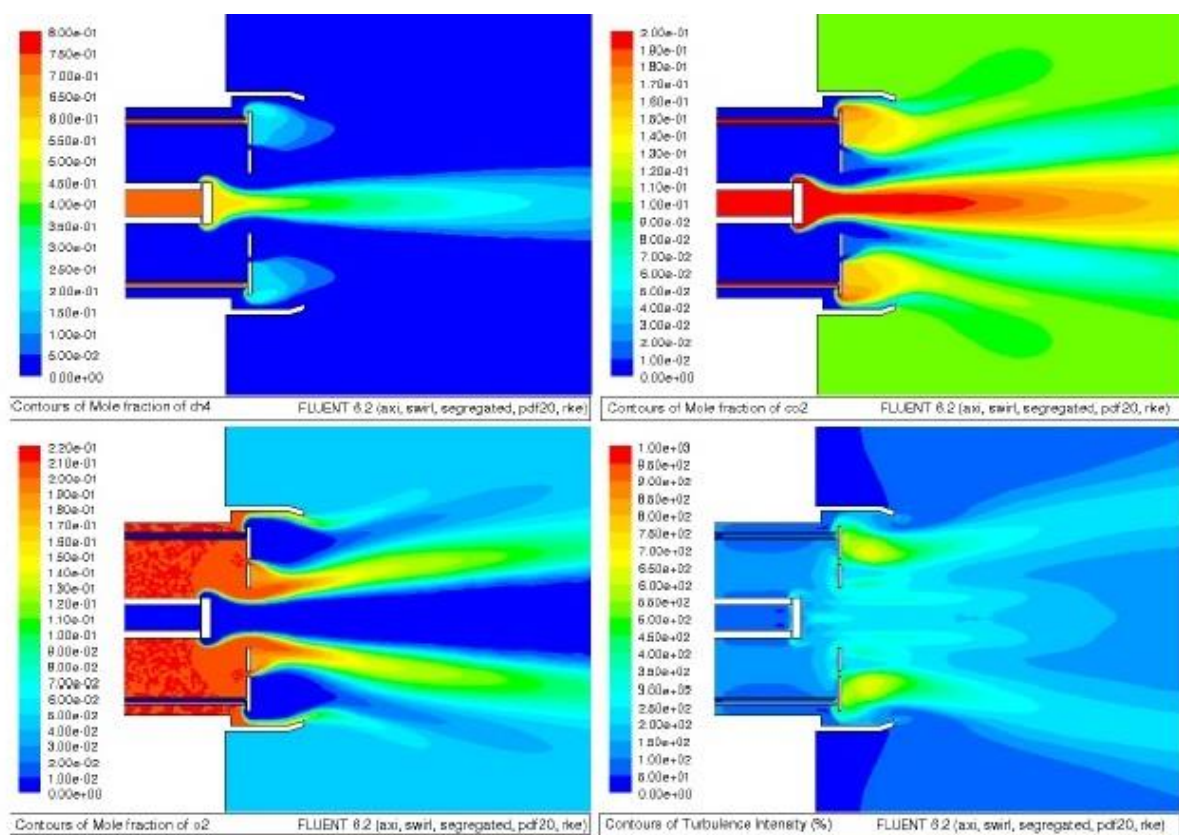


Fig. 78 - contururile fracțiilor moleculare de CH_4 , CO_2 , O_2 și conturul intensității turbulențelor în zona arzătorului [50]

În figura de mai sus sunt prezentate contururile fracțiilor moleculare de CH_4 , CO_2 , O_2 și conturul intensității turbulențelor în zona arzătorului. Se poate observa că, chiar dacă raportul $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ al biogazului este de 70/30 și în condiții de debit de aer corespunzător aerului în exces $\lambda = 1,2$ în condițiile de intrare ale software-ului FLUENT, comportarea formării și a flăcării este mai mult decât satisfăcătoare pentru arderea optimă.

Desigur, calitatea biogazului și cantitățile obținute depind de compoziția organică a substratului (de exemplu, deșeurile municipale organice de vară au o compoziție organică mai mare decât deșeurile municipale sau de primăvară din cauza conținutului ridicat de legume). Prin sistemele de filtrare, compoziția finală de biogaz poate fi îmbunătățită la procente mai mari, maximizând procesul de ardere prin reducerea procentului de CO₂.

Timisoara Centrala CET SUD furnizeaza energie termică și apă caldă (sistem centralizat de oras) și utilizeaza carbune (lignit) drept combustibil principal și gaz natural pentru sprijinirea arderii de cărbune. În aceste condiții, utilizarea biogazului produs din deșeurile municipale din Timișoara ar putea fi o soluție fezabilă, atât pentru rezolvarea problemelor de depozitare a deșeurilor menajere, cât și a dependenței costisitoare de gazele naturale importate.

Pe lângă experimentele deja prezentate și realizate pe instalații pilot brevetate, au mai existat și o serie de experimente la scară mică realizate în laborator. Acestea au fost realizate pe 2 standuri de testare diferite, dar în acest paragraf vor fi prezentate doar o parte din cele realizate pe unul din cele două standuri.

Un aspect important de luat în considerare este acela că acest paragraf tratează abordarea apelor uzate provenite din siferite surse ca substraturi potențiale de producere a biogazului. Aceasta este o abordare ce vine în întâmpinarea nevoii de a valorifica o sursă de substraturi parțial nevalorificată la nivel național și care prezintă un potențial de utilizare deosebit de ridicat.

Din analizele realizate pentru astfel de materiale, din punct de vedere chimic, puterea calorică identificată este una ridicată, ce le face posibil de utilizat și ca material de adaos pentru procese de co-incinerare.

Stand experimental prezentat în detaliu mai devreme este prezentat mai jos.

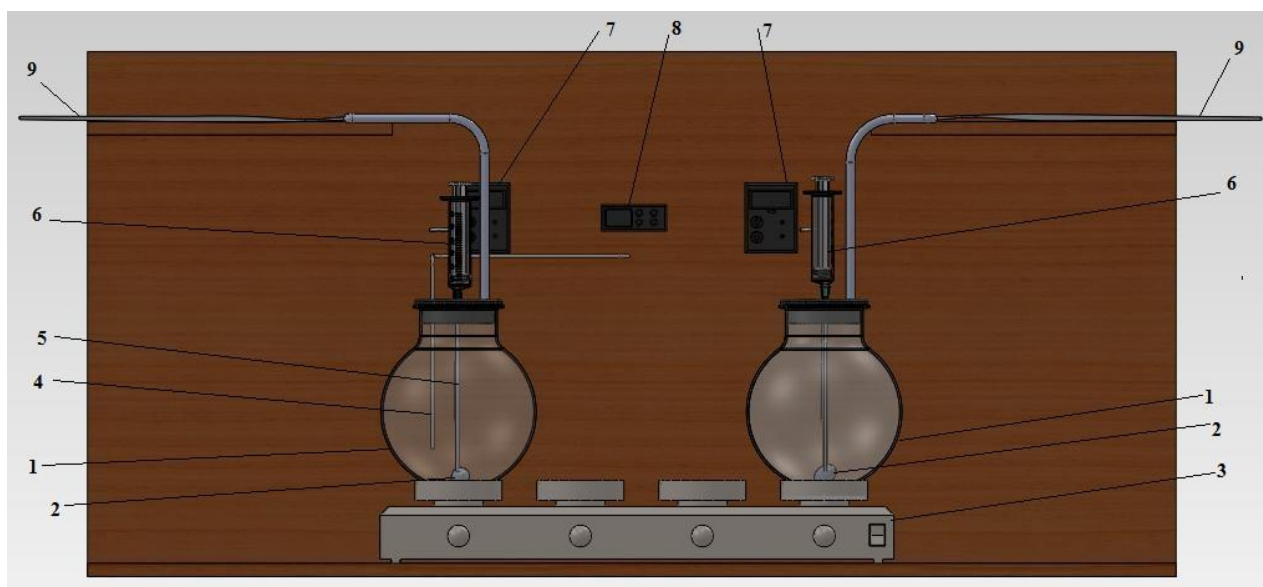


Fig. 79 – Schema de principiu a instalației experimentale [49]

Componentele instalației de mici dimensiuni sunt: 1 - recipiente din sticlă termică cu un volum total de 6 l utilizate pentru fermentația întunecată; 2 - magneți poziționați la baza vaselor de sticlă utilizate pentru agitarea magnetică a suspensiilor de materiale utilizate; acest sistem permite și agitarea magnetică / agitarea manuală; 3 - dispozitivul utilizat pentru încălzirea suspensiei în interiorul vaselor de sticlă; 4 - termocuplu folosit pentru controlul temperaturii în interiorul vaselor de fermentație; 5 - sistem de prelevare de probe și corectarea pH-ului suspensiilor din interiorul vaselor; 6 - seringă utilizată pentru eșantionare și sistem de corectare a pH-ului; - reglatoarele de pH conectate la senzori de pH din interiorul vaselor de sticlă pentru a determina în timp real valoarea pH-ului suspensiei; 8 - controler de temperatură conectat cu termocuplul din interiorul vasului de sticlă pentru controlul temperaturii la un anumit interval; 9 - pungi de gaz cu un volum total de 2 l, destinate prelevării probelor de biogaz obținute din procesul de fermentare.

Proprietățile generale ale materialelor studiate sunt prezentate mai jos.

Tabel 19 – Proprietățile generale ale materialelor (partea 1) [49]

Nr	Material	Umiditate higroscopică [%]	Conținut cenușă (bază uscată) [%]	Putere calorică inferioară (bază uscată) [MJ/kg]
1	Apă uzată	5.85	36.2	15.2

	stație epurare municipal			
2	Apă uzată fabrica de bere	5.1	26,7	17.4

Tabel 20 - Proprietățile generale ale materialelor (partea 2) [49]

Nr	Material	Conținut carbon [%]	Conținut sulf [%]	Conținut clor [mg/kg]	Conținut volatile (bază uscată) [%]
1	Apă uzată stație epurare municipal	32	5.1	1.1	37.9
2	Apă uzată fabrica de bere	36.4	4.4	2.7	42.3

Se poate observa că conținutul de cenușă din cele două materiale este ridicat, fapt care poate duce la apariția unei cantități ridicate de material rezidual din proces în cazul arderii. Cu toate acestea puterea calorică este una ridicată, fapt care le face posibil de folosit în cantități limitate pentru procese de co-incinerare. Trebuie ținut seama și de conținutul de S și Cl care este ridicat și care poate duce, în cazul utilizării unor mase mari de material, la corodarea focarului.

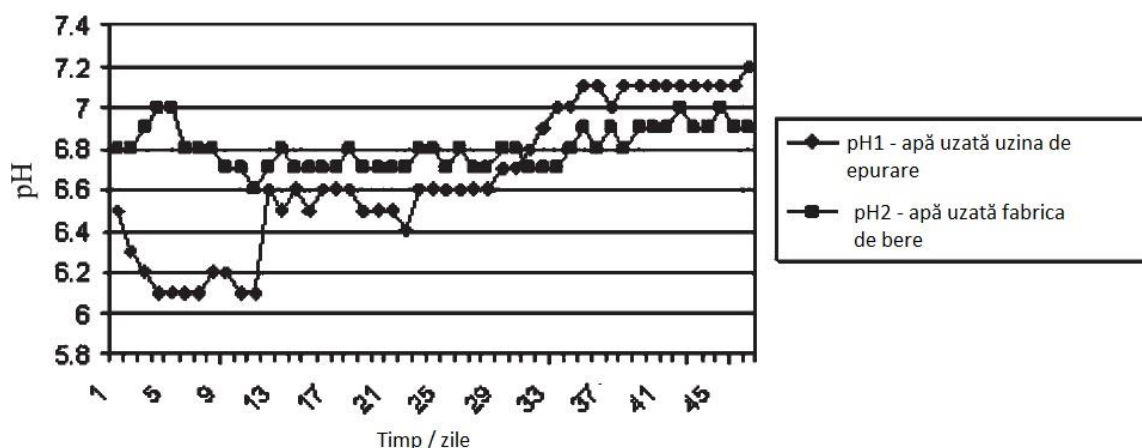


Fig. 80 – Variația pH – ului în timpul procesului [49]

Figura de mai sus prezintă valorile pH-ului pentru materialele analizate. Pentru apele reziduale aparținând instalației de tratare, primele valori corespund fazei acidogene, chiar dacă pH-ul este aproape de domeniul neutru, ceea ce demonstrează că materialul este relativ stabilizat

înainte de a intra în fermentația anaerobă. După corectarea pH-ului utilizând soluția NH_3 concentrație de 10%, valorile introduse în intervalul optim pentru producția de biogaz (6,5-7,5). PH-ul apei uzate din fabricile de bere este mai stabil, fiind tot timpul în intervalul optim pentru producția de biogaz.

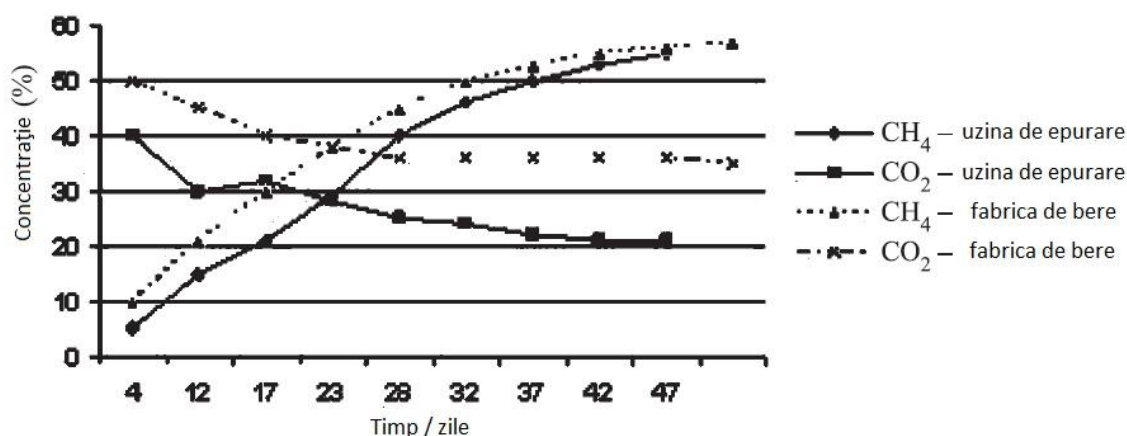


Fig. 81 - Variația concentrației de CH_4 și CO_2 [49]

Din figura de mai sus se poate observa că concentrația de CH_4 pentru apele uzate din fabricile de bere atinge valori de circa 57-58% în volum, în timp ce concentrațiile pentru CO_2 scad de la 50 la aproximativ 35%, iar pentru apele reziduale din stația de epurare, biogazul conține circa 55% CH_4 , iar concentrația de CO_2 în volum scade de la 40 la 21%. Aceste valori demonstrează faptul că numai materialele produc biogaz de calitate scăzută, dar acest aspect poate fi modificat prin utilizarea diferitelor cofermentări pentru stimularea calității biogazului în ceea ce privește concentrația de CH_4 . În ceea ce privește biogazul produs, cantitățile obținute au fost de aproximativ 12 l pentru apele reziduale de la stația de epurare și circa 9 l pentru apa uzată din fabricile de bere.

Valorile obținute pentru analiza preliminară a materialului înainte de proces și datele monitorizate în timpul procesului indică faptul că acest tip de materiale au potențialul real de a fi utilizat în procesele de fermentare anaerobă atât la scară mică cât și la scară mai mare pentru teste suplimentare, - fermentarea cu alte tipuri de material pentru optimizarea parametrilor procesului și parametrii principali ai biogazului (calitate și cantitate).

Chiar dacă valoarea calorică obținută din analizele de laborator indică faptul că apa uzată din fabricile de bere are un potențial mai mare de a fi utilizată în acest tip de procese, valorile obținute au arătat, de asemenea, că apele uzate de la stația de epurare au putut produce biogaz cu

o valoare apropiată termeni de concentrație de metan și în cantități și mai mari, ceea ce a fost neașteptat.

Ultimul experiment ce va fi prezentat evaluează fezabilitatea digestiei anaerobe a două tipuri de ape uzate de la o stație de epurare și de la o fabrică de bere. În acest scop au fost efectuate experimente de laborator. Performanța reactorului a fost monitorizată și evaluată în ceea ce privește pH-ul, conținutul de metan, conținutul de dioxid de carbon și producția de biogaz. În plus, a fost evaluată și eficiența anaerobă de fermentare a apelor reziduale co-fermentate cu zerul de vacă.

Instalația anaerobă la scară mică a fost utilizată pentru a testa performanțele de digestie ale apelor reziduale din instalația de tratare a apei și a fabricii de bere și, de asemenea, combinația dintre cele două materii și zerul de vaca (90% ape reziduale și 10% zer de vacă(CW)).

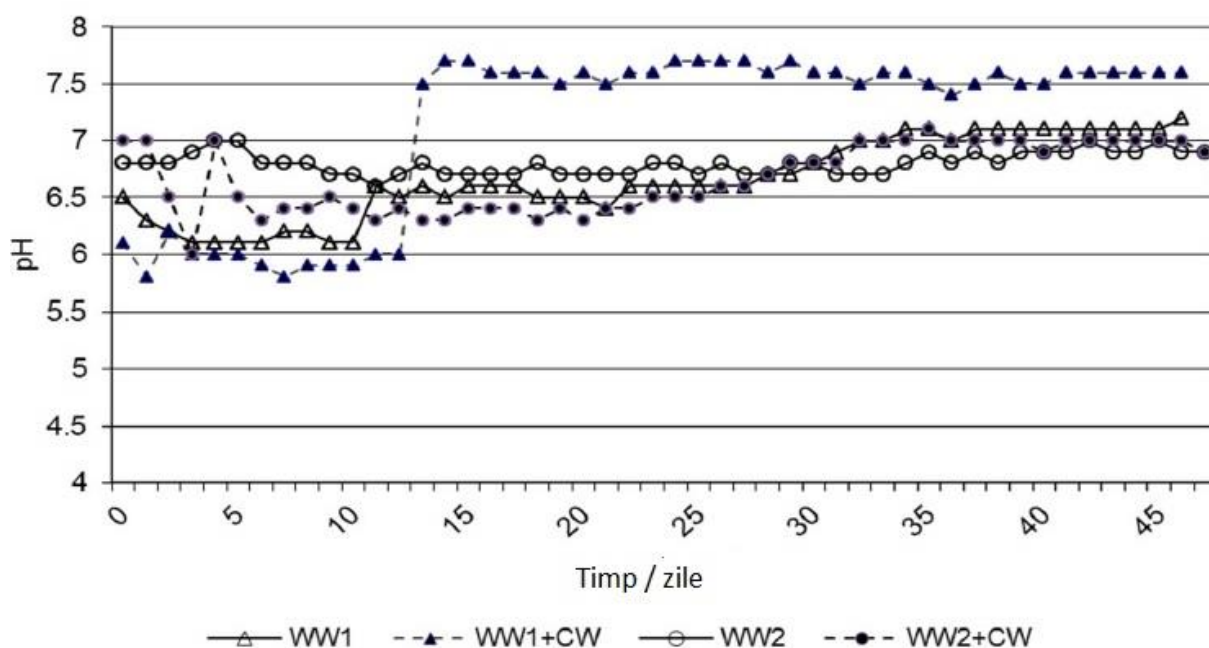


Fig. 82 - Variația pH în timpul procesului [51]

În figură se poate observa că în timpul procesului de fermentare, pH-ul din reactorul care conține doar apa reziduală din fabrica de bere (WW2) a fost relativ stabil cu valori cuprinse între 6,5 - 7. Materialul co-fermentat (WW2 + CW) a prezentat o variație a pH-ului între 6 și 6,8 datorită influențelor acide ale zerului de vacă în prima perioadă a procesului. PH-ul în timpul procesului de fermentare a apelor reziduale din stația de epurare (WW1) a avut o tendință inițială a acidului, dar după corecții valorile au crescut lent de la 6,1 la 7,1 la sfârșitul procesului. Lotul

co-fermentat (WW1 + CW) a avut la începutul procesului un pH oscilat în jurul valorii de 6. După corectare a fost crescut la 7,5 - 7,7 și a rămas constantă de-a lungul studiului.

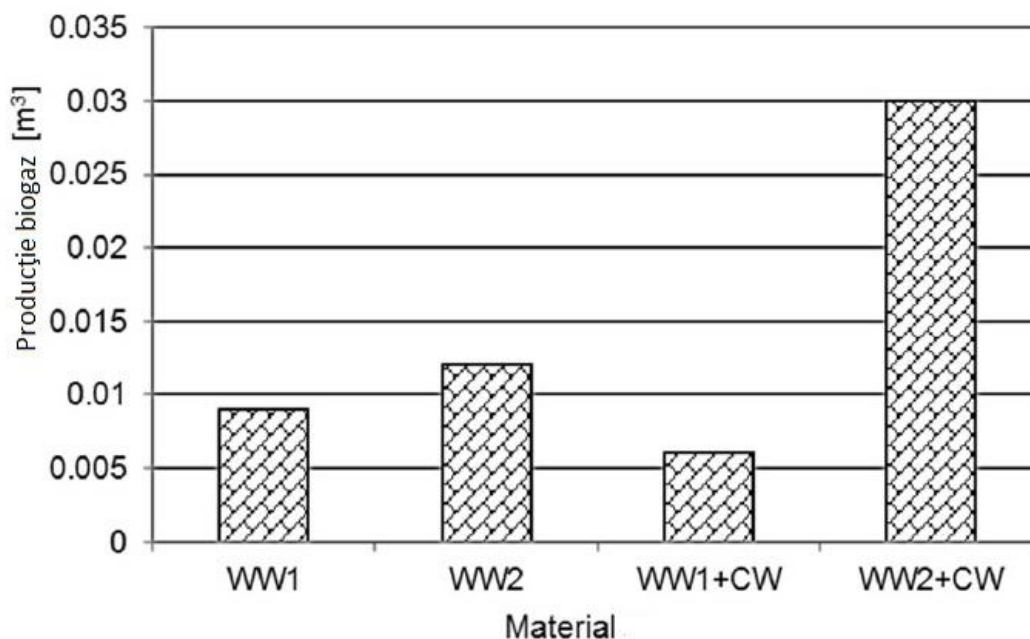


Fig. 83 – Producție biogaz pentru materialele utilizate [51]

Figura a arătat că adăugarea zerului de vacă la apa uzată din fabricile de bere a crescut producția de biogaz de 2,5 ori, în timp ce aceeași adăugare la apele reziduale din stația de epurare a inhibat parțial procesul de digestie anaerobă. Producția totală de biogaz a fost găsită în comanda: 90% apă reziduală din fabrică de bere + 10% zer de vacă (0,03 m³) apă uzată din fabrică de bere 0,012 m³ apă uzată din stația de epurare 0,009 m³ 90% apă reziduală de la stația de epurare + 10% zer de vacă (0,006 m³). Eficiența producției de biogaz și metan este influențată și de conținutul total de solide (TS) al substratului utilizat în procesul de digestie anaerobă. În studiul prezentat, conținutul TS al substraturilor investigate este de aproximativ 2% pentru WW1, 2,4% pentru WW1 + CW, 3% pentru WW2 și 3,5% pentru WW2 + CW. Cantitatea de biogaz produsă prin digestie anaerobă crește odată cu creșterea conținutului TS. Excepție au fost apele reziduale de la stațiile de tratare și zerul de vacă care au generat o cantitate neobișnuită de biogaz. Anomalia poate rezulta din faptul că, în această situație, zerul de vaci a inhibat parțial procesul de producție a biogazului din cauza lipsei unui mediu anterior adaptat pentru co-fermentarea apei reziduale cu zerul de vacă.

În etapa următoare a studiului, a fost evaluată calitatea biogazului. În acest scop, a fost evaluată compoziția metanului și dioxidului de carbon. Compoziția CH_4 a biogazului pentru cele patru substraturi studiate este prezentată în figura de mai jos.

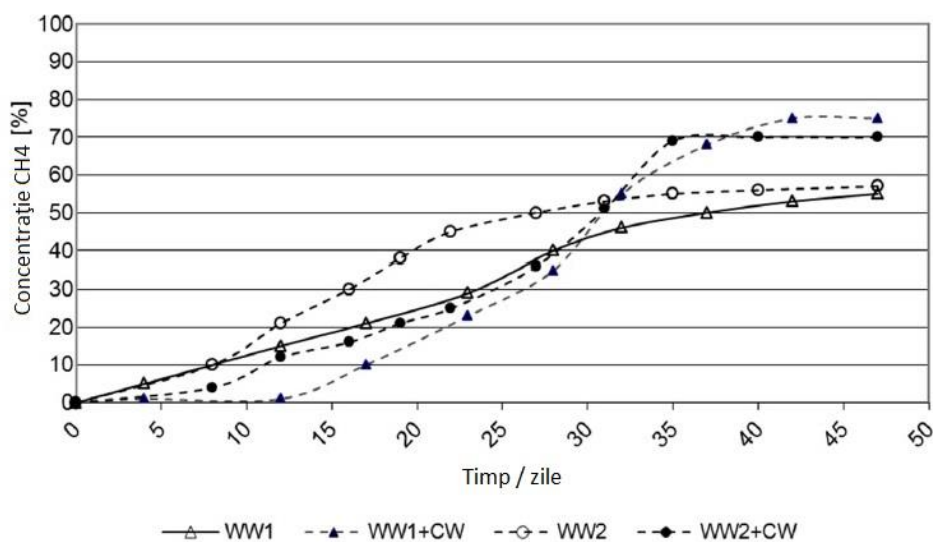


Fig. 84 – Concentrația de metan – evoluție în timp [51]

Concentrația de metan a arătat o tendință crescătoare în timp pentru toate situațiile studiate. În primele 30 de zile ale procesului, cantitatea de metan este mai mare în biogazul produs de WW1 și WW2. După 30 de zile, concentrația de metan a devenit mai mare în biogazul generat de digestia anaerobă a apelor reziduale co-fermentate cu zerul de vacă. În timpul fermentației WW1 și WW2 au fost atinse maxim 55% și 57% metan, în timp ce producția maximă de metan pentru materialul cofermentat WW1 + CW a fost de 75%, iar pentru WW2 + CW a fost de 70%.

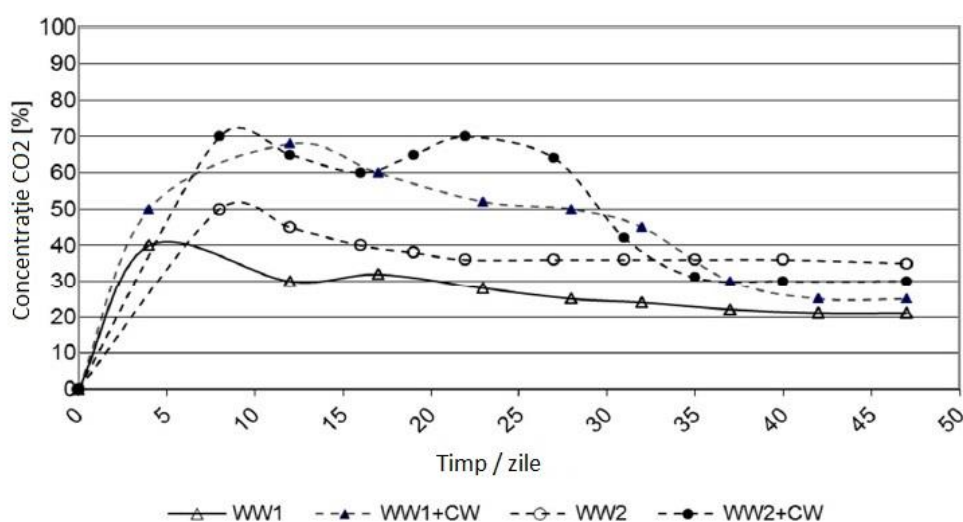


Fig. 85 – Conentrația de CO_2 – evoluție în timp [51]

Compoziția CO₂ a biogazului pentru cele patru substraturi studiate este prezentată în figura de mai sus. Concentrația CO₂ în biogaz variază între 40% și 20% pentru apele uzate WW1 și între 50% și 35% pentru apele uzate WW2. Loturile co-fermentate prezintă concentrații mai mari de CO₂ în primele 30 de zile și, la sfârșitul procesului, concentrația scade în intervalul 25-30%.

În ceea ce privește timpul de rezidență al materialelor din interiorul fermentatoarelor anaerobe, experimentul a fost realizat utilizând un reactor tip șarjă staționară, în acest caz timpul de rezidență totală pentru materialele folosite fiind egal cu perioada de timp a experimentului (aproximativ 47 zile). Loturile WW1 și WW2 au început să producă metan după 24-48 de ore de proces, în concentrații mici, în timp ce procesul de producție de metan a fost lent pentru celelalte două loturi - între 5 și 12 zile.

Eficiența globală a procesului a fost relativ scăzută pentru loturile WW1 și WW2 în ceea ce privește calitatea biogazului obținut și relativ ridicată pentru celelalte două loturi studiate, indicând o îmbunătățire a calității biogazului - procent ridicat în metan. Acest aspect este un factor cheie în ceea ce privește utilizarea în continuare a biocombustibilului produs în interiorul proceselor de ardere. Cea mai mare cantitate de biogaz a fost prezentată de amestecul de 90% apă reziduală din fabrica de bere și zerul de vacă de 10%, dar apa uzată din fabrica de bere a avut rezultate mai bune în ceea ce privește calitatea biogazului în timp.

II.3.4. Aplicații potențiale în procese de ardere

În diferite lucrări se poate observa că arderea biomasei, fără combustibili fosili, a condus la probleme tehnice precum coroziunea și murdărirea suprafețelor fierbinți [23, 24]. Biomasa amestecată cu cărbune în timpul arderii este mai avantajoasă pentru a rezolva problemele întâmpinate atunci când este arsă singură. Cu o planificare atentă, cazanele proiectate pentru utilizarea cu mai multe combustibili pot accepta fără probleme orice combustibil nou. Cazanele cu pat fluidizat concepute pentru coincinerarea cărbunelui pot fi transformate în instalații pentru arderea amestecurilor de combustibili de tip biomasă / cărbune cu o investiție relativ mică [25].

Arderea biomasei agricole este puternic influențată de proprietățile fizico-chimice. Numeroase studii [26 - 29] au investigat impactul acestora asupra performanțelor cazanului și / sau asupra nivelurilor de emisii.

În tabelul 21 sunt identificate materialele folosite pentru determinarea caracteristicilor fizico-chimice

Tabel 21 – Materiale utilizate pentru studiu [45]

Nr.Crt.	MATERIAL	OBSERVAȚII	SURSA DE PROVENIENȚĂ ȘI DETALII
1	TULPINĂ PORUMB		Planta întreagă, mai puțin cocean și boabe, zona Măru, Banat
2	BOABE PORUMB		Zona adiacentă Timișoara - Șag
3	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)		Zona adiacentă Timișoara - Șag
4	BOABE GRÂU		Zona adiacentă Timișoara - Șag
5	OVĂZ		Doar boabe - zona adiacentă Timișoara - Șag
6	TĂRÂȚE GRÂU		Zona adiacenta Timisoara - Șag
7	ORZ		Doar boabe - zona adiacentă Timișoara - Șag
8	COCEAN PORUMB		Doar cocean fără boabe, zona Măru, Banat
9	SECARĂ		Doar boabe - zona adiacentă Timișoara - Șag
10	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%		Zona adiacentă Timișoara - Șag
11	ORZOICĂ		Doar boabe - zona adiacentă Timișoara - Șag

Tabelul 22 prezintă analiza elementară și conținutul de substanțe volatile.

Tabel 22 – Proprietăți generale ale materialelor – partea 1[45]

Nr.Crt.	MATERIAL	Conținut de Carbon [%]	Conținut de Hidrogen [%]	Conținut de Azot [%]	Conținut de volatile (bază uscată) [%]
1	TULPINĂ PORUMB	42.8	6.0	0.51	75.7
2	BOABE PORUMB	40.35	6.5	1.29	85.5
3	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	40.7	6.7	1.16	84.9
4	BOABE GRÂU	40.1	6.4	1.35	84.1
5	OVĂZ	42.53	6.5	1.66	82.4
6	TĂRÂȚE GRÂU	41.3	6.2	2.06	78.4
7	ORZ	40.2	6.2	1.44	82.5
8	COCEAN PORUMB	45.2	5.8	0.31	80.4
9	SECARĂ	40.4	6.3	1.44	84.4
10	PORUMB75%;	41.3			84.9

	COCEAN PORUMB 25%		6.4	1.29	
11	ORZOAICĂ	40.1	6.5	1.38	82.4

S-a constatat că materialul selectat nu prezintă diferențe mari între ele. În ceea ce privește conținutul de azot, tulpina de porumb și boabele de porumb prezintă o valoare mai mică decât media materialelor investigate.

Tabel 23 – Proprietăți generale ale materialelor – partea 2 [45]

Nr.Crt.	MATERIAL	Conținut de umiditate (bază uscată) [%]	Conținut cenușă (bază uscată) [%]	Putere calorifică superioară (bază uscată) [J/g]	Putere calorifică inferioară (bază uscată) [J/g]
1	TULPINĂ PORUMB	10.7	1.53	18464	16820
2	BOABE PORUMB	9.92	1.63	18125	16566
3	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	9.03	3.19	19547	17984
4	BOABE GRÂU	9.72	5.54	19034	17520
5	OVĂZ	10.6	2.52	18667	17291
6	TĂRÂȚE GRÂU	3.48	1.58	18859	17530
7	ORZ	10.0	1.67	18632	17302
8	COCEAN PORUMB	9.67	1.35	18470	16904
9	SECARĂ	10.7	1.53	18464	16820
10	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%	9.92	1.63	18125	16566
11	ORZOAICĂ	10.7	2.22	18354	16763

Din valoarea puterii calorifice, tabelul 23 indică faptul că biomasa agricolă analizată este adecvată pentru a fi utilizată în procesele de combustie. Comparația privind valoarea puterii calorice inferioare se poate observa că arată faptul că eșantioanele prezintă similitudine, comparabilă cu alte lucrări publicate [20, 31]. Valoarea NCV este cuprinsă între 16,566 kJ/kg (grâu) și 17,984 kJ/kg (fulgi de ovăz). Conținutul de cenușă este scăzut pentru materialele analizate, cu excepția tulpinii de porumb. Conținutul de umiditate este factorul cheie care determină conținutul net de energie al materialului de biomasă. Biomasa uscată are o valoare

calorică mai mare (sau potențialul energetic net), deoarece utilizează puțin din energia sa pentru a evapora orice umiditate.

Procentul de cenușă are valori mai scăzute pentru proba analizată, ceea ce înseamnă că materialul rezidual nu afectează camera de ardere pentru perioade lungi de utilizare. Conținutul de sulf (S) și clor (Cl) din combustibil sugerează posibilitatea formării de SO₂ și HCl și o posibilă coroziune a elementelor structurale ale cazanelor.

Tabel 24 – Elemente chimice majore pentru materialele analizate – parte 1 [45]

Nr.Crt.	MATERIAL	Mg [mg/kg]	Al [mg/kg]	Si [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Cl [mg/kg]
1	TULPINĂ PORUMB	700	280	6980	2410	850	610
2	BOABE PORUMB	890	140	580	3510	1030	340
3	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	820	110	310	2610	940	470
4	BOABE GRÂU	740	70	220	2930	1010	490
5	OVĂZ	650	80	6120	2500	1440	490
6	TĂRÂȚE GRÂU	1750	60	120	7700	1490	420
7	ORZ	600	70	3490	2600	1140	1040
8	COCEAN PORUMB	320	80	2520	630	330	960
9	SECARĂ	640	130	300	2280	1110	750
10	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%	860	110	600	3180	920	360
11	ORZOaicĂ	540	80	3790	2360	1140	970

Normele practice pentru selectarea biocombustibililor sunt legate de raportul Cl / S care se recomandă să fie mai mic decât 0,454. Interpretând datele din tabelul de mai sus, se poate observa că materialele analizate nu sunt pe deplin adecvate pentru arderea în centralele electrice datorită conținutului de clor. Raportul Cl / S inferior, sub limita, este pentru porumbul 0.330, pentru făina de ovăz 0.340 și pentru ameste de boabe porumb 75% cu 25% cocean porumb 0.391. Restul biomasei agricole investigate pot fi procesate prin piroliză sau gazeificare.

Tabel 25 – Elemente chimice majore pentru materialele analizate – parte 2 [45]

Nr.Crt.	MATERIAL	K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
1	TULPINĂ PORUMB	15380	3900	30	430	40

2	BOABE PORUMB	3950	1260	10	100	20
3	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	4280	940	20	90	20
4	BOABE GRÂU	3400	620	40	70	20
5	OVĂZ	3000	1010	50	180	20
6	TĂRĂȚE GRÂU	11300	950	140	160	70
7	ORZ	5100	680	20	100	30
8	COCEAN PORUMB	6250	910	10	320	20
9	SECARĂ	5230	620	30	80	40
10	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%	4110	660	10	130	20
11	ORZOaicĂ	4590	1150	20	70	30

Elementele majore și minore, împreună cu S și Cl, sunt relevante pentru comportamentul de topire a cenușii, formarea depunerilor și aerosolilor și a cenușii în suspensie, precum și pentru procesul de coroziune și utilizarea cenușii. Calciu (Ca) și magneziu (Mg) crește în mod normal temperatura de topire a cenușii, în timp ce potasiul (K) și clorul (Cl) scad. Siliciul (Si) în combinație cu potasiul (K) poate conduce la formarea silicatelor cu punct de topire scăzut în particulele de cenușă zburătoare.

Cu toate acestea, datorită interacțiunilor complexe dintre K, Cl, S, Si și Ca, fiecare element nu poate fi evaluat individual [20].

Tabel 26 – Concentrația de metale grele din materialele analizate [45]

Nr.Crt.	MATERIAL	Cr [ppm]	Mn [ppm]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]
1	TULPINĂ PORUMB	13.0	60.0	10.0	<5	420
2	BOABE PORUMB	<5	10.0	<5	<5	450
3	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	<5	30.0	<5	<5	450
4	BOABE GRÂU	<5	70.0	<5	<5	450
5	OVĂZ	11.0	80.0	10.0	<5	450
6	TĂRĂȚE GRÂU	<5	230	<5	10.0	440
7	ORZ	<5	30.0	<5	<5	440
8	COCEAN PORUMB	50.0	20.0	20.0	<5	440
9	SECARĂ	<5	50.0	<5	<5	440
10	PORUMB75%; COCEAN PORUMB	11.0	10.0	10.0	<5	440

	25%					
11	ORZOAICĂ	<5	30.0	<5	<5	450

Concentrațiile de metale grele din biomasă, prezentate în tabelul 5, prezintă o importanță considerabilă pentru utilizarea durabilă a cenușii. În acest sens, cenușa din arderea biomasei agricole conține concentrații de metale grele de 3-20 ori mai mici decât cenușa din biomasa lemnoasă [31].

Procesul de topire a cenușii este puternic influențat de compoziția sa chimică și are loc într-o gamă largă de temperatură, așa cum este prezentat în Tabelul 7.

Tabel 27 – Punctele specifice pentru comportamentul la topire al cenușii [45]

No.	MATERIAL	SST[°C] Temperatura de început de micșorare	DT [°C]– Temperatura de deformare	HT [°C] Temperatura de emisferă	FT [°C] Temperatura de curgere
1	TULPINĂ PORUMB	1110	1150	1420	1480
2	BOABE PORUMB	670	720	1240	1080
3	AMESTEC (GRÂU;PORUMB; SEMINȚE FLOARE)	730	760	1090	1210
4	BOABE GRÂU	700	710	770	880
5	OVĂZ	1150	1200	1410	1440
6	TĂRĂȚE GRÂU	640	670	740	730
7	ORZ	1060	1170	1420	1480
8	COCEAN PORUMB	680	1030	1270	1290
9	SECARĂ	580	740	1000	1310
10	PORUMB75%; COCEAN PORUMB 25%	760	790	960	1000
11	ORZOAICĂ	830	1120	1300	1350

Formarea depunerilor de cenușă pe suprafețele schimbătorului de căldură are loc la temperaturi ale gazelor de ardere mai mici de 1000 ° C și, în general, este un proces mult mai lent decât cel al formării zgurii.

Pe de altă parte, în cazul temperaturii de curgere, valoarea pentru grâu, care este de 880 °C, este mai mică decât valoarea medie, 1212 °C din referințe, în timp ce pentru proba de orz valoarea 1480 °C este mai mare decât valoarea medie 1185 °C .

Proprietățile chimice ale biomasei agricole și a cenușii reziduale pot afecta arderea și compoziția generală a gazelor de ardere. Studiul prezentat a subliniat faptul că în ceea ce privește proprietățile fizice și chimice, materialele analizate nu prezintă diferențe semnificative.

Concentrația de Potasiu, clor și sulf în combustibilii pe bază de biomasă reprezintă cele mai problematice elemente în timpul arderii, ceea ce ar putea duce la probleme legate de depunerea de cenușă și de coroziunea la temperaturi înalte. Se poate observa că concentrațiile de plumb (Pb) sunt ridicate pentru materialul analizat cu impact asupra emisiilor de aerosoli, datorită volatilității ridicate.

Din materialele analizate, tulpina de porumb, ovăzul și orzul au cea mai mare temperatură de curgere, făcându-le dificil de utilizat în incineratoare ca substraturi individuale.

Valoarea puterii calorice inferioare pentru materialele caracterizate le face potrivite pentru a fi utilizate în procesele de ardere sau co-incinerare. Procentul de cenușă are valori scăzute, ceea ce înseamnă că materialul rezidual nu afectează camera de ardere pentru perioade lungi de utilizare.

Conținutul de metale grele și de sulf este scăzut, ceea ce are un impact nesemnificativ asupra integrității structurale a cuptorului.

În continuare a fost realizat studiul termic al două tipuri de cărbune românesc (cărbune bituminos din Valea Jiului și lignit din bazinul Olteniei) și biomasă (rumeguș de fag și de fag) pentru a înțelege caracteristicile și comportamentul materialelor utilizate în continuare în procesele de co-incinerare.

Tehnicile de analiză termică sunt frecvent utilizate pentru caracterizarea termică a combustibililor [32 – 37], pentru identificarea caracteristicilor de combustie [38 – 41] și pentru crearea unui design mai eficient al reactoarelor de ardere. Pentru analiza termică, probele de combustibil au fost preparate prin măcinare, urmată de zdrobire timp de 10 minute. Stabilitatea termică a rumegușului bituminos, a lignitului, a porumbului de fag și a fagului, determinată prin măsurători de analiză termică, precum și prin efecte termice, poate fi observată în curbele TG, DTG și DSC din figura 86 (cărbune bituminos), figura 87 (lignit), figura 88 (porumb) și, respectiv, figura 89 (rumeguș).

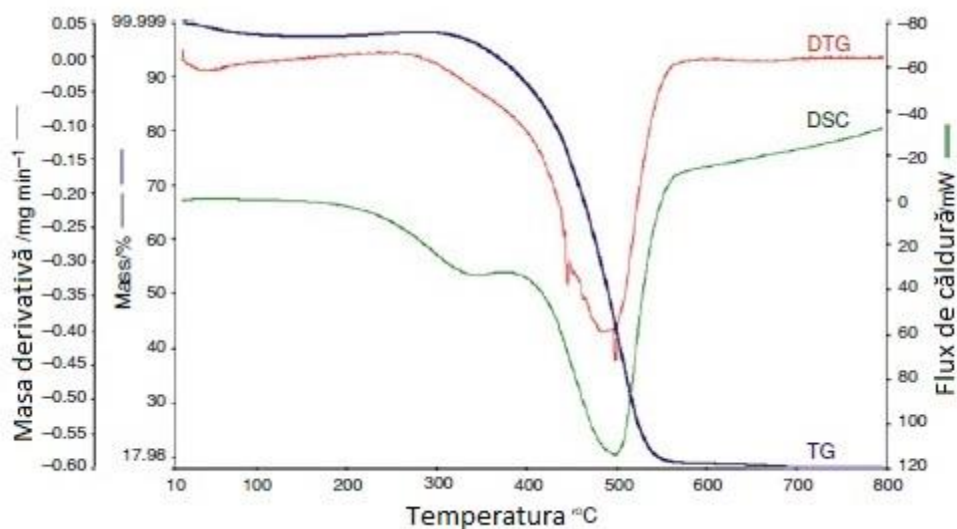


Fig. 86 – Curbe termoanalitice pentru cărbune bituminos [47]

Analiza termică a cărbunelui bituminos în atmosferă dinamică a aerului a evidențiat, de asemenea, un proces distinctiv față de cele din tabelul 2; aceasta este pierderea de 2,4% umiditate până la 120 ° C, urmată de un platou de până la 200 ° C. Între 200 și 260 ° C poate fi observat un câștig în masă de 0,8% datorită chimisorbției de oxigen, însoțită de oxidarea suprafeței cărbunelui și formarea unor specii de oxigen de suprafață - mai puțin sau mai stabil: eteri, carbonil, carboxil, etc. [35, 39].

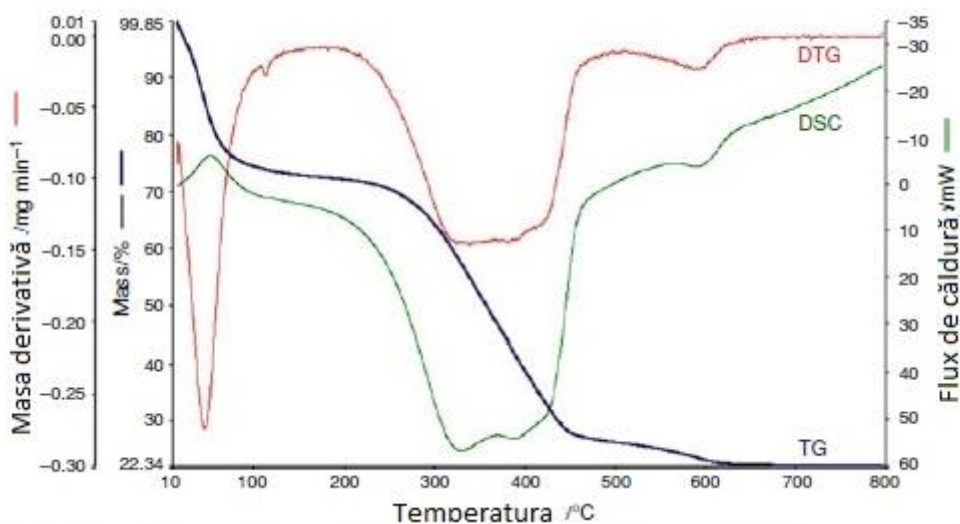


Fig. 87 - Curbe termoanalitice pentru lignit [47]

Analiza termică a arătat, pentru lignit, un conținut relativ ridicat de apă (27,4%). Cocsul de ardere se termină la o temperatură comparabilă cu cea a cărbunelui bituminos, așa cum se

arată în figurile 88 și 89. Efectele exoterme ale cărbunelui de cocsificare și combustia de cocs sunt simultan cu efectele pierderii de masă.

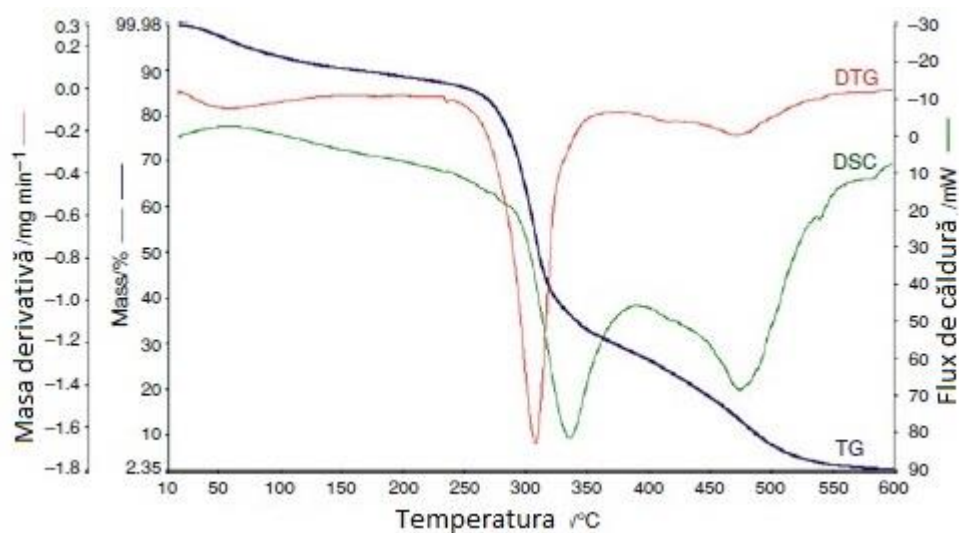


Fig 88 - Curbe termoanalitice pentru porumb [47]

Din figura de mai sus principalul aspect observant este pierderea majoră de masă din porumb ce precede efectul exotermic.

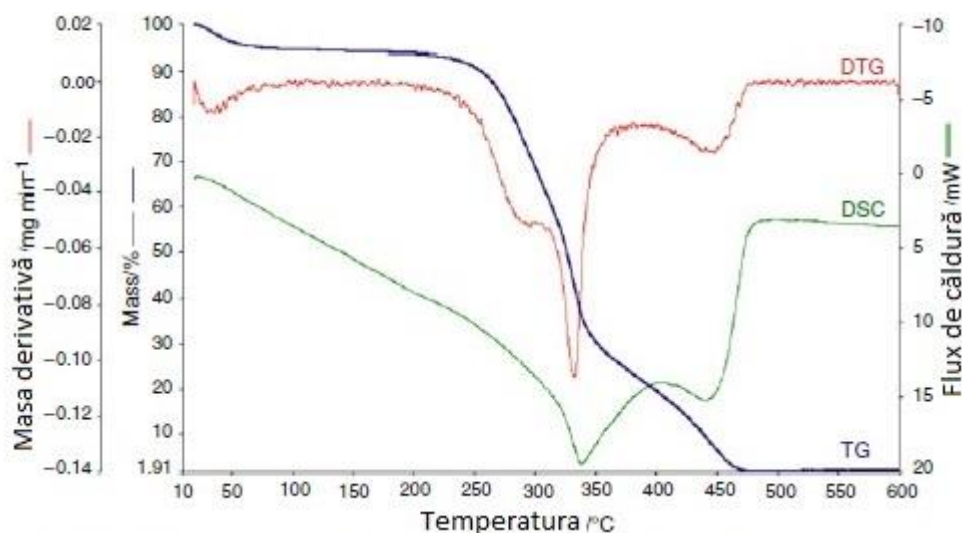


Fig 89 - Curbe termoanalitice pentru rumeguș [47]

Pentru rumeguș efectul termogravimetric și efectul exotermic sunt simultane .

De la co-incinerarea biomasei cu cărbune, contribuția majoră la energie se va datora cărbunelui.

Procesul de co-incinerare

După uscare și măcinare (granulare 1-4 mm), biomasa a fost amestecată extern cu combustibilul fosil, înainte de a fi alimentată în sistemul de combustie. Testele de co-incinerare

au fost obținute la un raport de biomasă de 15% din masă, restul fiind cărbunele. Temperaturile și presiunile au fost înregistrate în timpul testelor cu un sistem de colectare a datelor, in situ, în mai multe puncte importante. Toate valorile au fost în intervalul de relevanță preconizat: în cuptorul 800-1200 ° C, în partea convectivă 300-1200 ° C, în cicloul 150-300 ° C, în epuratorul 90-150 ° C și în reactorul de neutralizare 70-90 C. Compoziția gazelor arse a fost măsurată cu analizoare de gaz Testo 350XL montate după ciclon, dotate cu senzori O₂, CO, NO, NO₂, SO₂, HC.

Softul analizorului de gaze calculează conținutul de CO₂ și raportul de aer în exces și convertește concentrația poluanților gazoși de la ppm (concentrația de volum) la mg Nm⁻³ (concentrație de masă). Pentru concentrația de praf, un dispozitiv Strohlein STE4 a fost montat înaintea cicloului. Rezultatele principale reprezentând valorile medii obținute după obținerea unei stații de echilibru, corectate în funcție de conținutul de referință al oxigenului (O_{2ref} = 11% pentru biomasă și 6% pentru cărbune).

Pentru comparația de bază, a fost utilizat experimentul fără adăugare de biomasă.

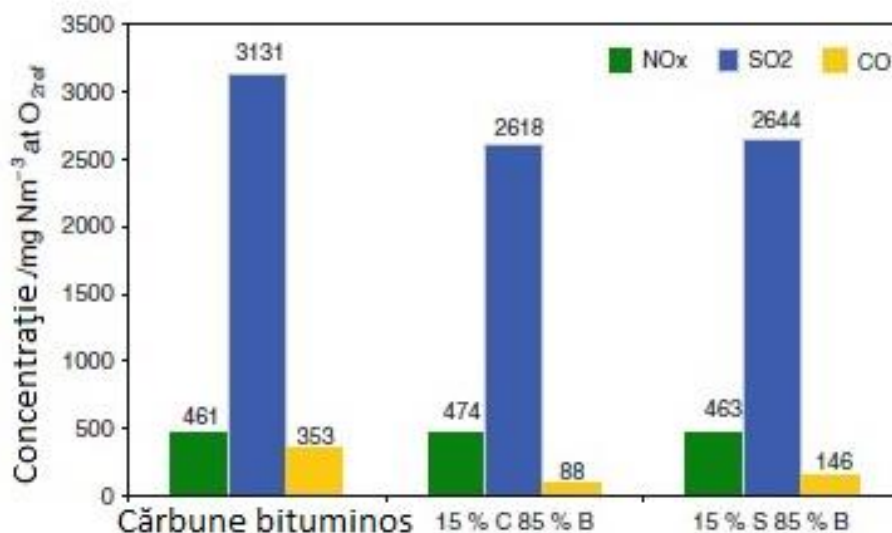


Fig 90 – Emisiile de Nox, SO₂ și CO pentru co-incinerarea cu 15% participare masică pentru biomasă (C – porumb, B – cărbune bituminos, S rumeș fag) [47]

Rezultatele privind emisiile de NOx de la co-ardere sunt comparabile cu cele rezultate din arderea cărbunelui singur, ca combustibil unic. Conținutul de azot al biomasei este mai mic comparativ cu cărbunele, ceea ce presupune reducerea formării de NOx. Cu toate acestea, formarea de NOx termic sau apropiat este direct legată de tehnicile de operare, de asemenea, în principal gama de niveluri de temperatură acoperite și conținutul de oxigen în zonele de reacție. Mecanismul termic al formării NOx nu este activat așa cum era de așteptat, datorită arderii

sistemului fluidizat care limitează nivelele de temperatură și influențează, de asemenea, timpul de rezidență și conținutul de oxigen.

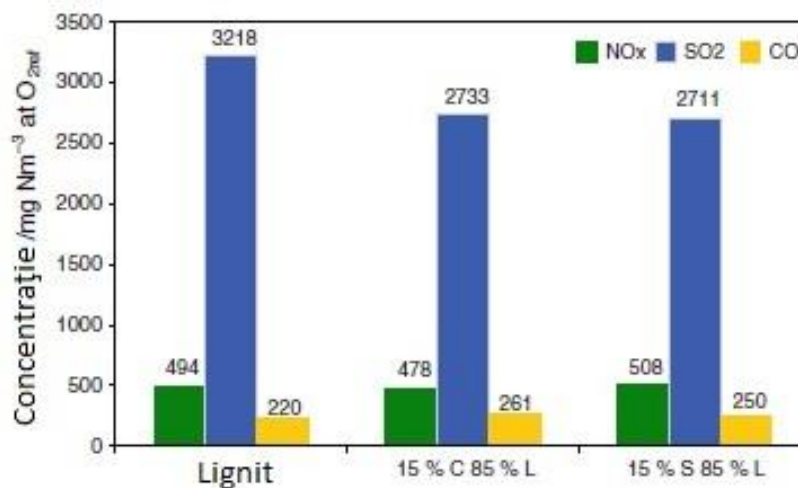


Fig 91 – Valorile concentrațiilor de NO_x, SO₂ și CO pentru co-incinerarea cu 15% participare masică pentru biomasă în amestec cu lignit (C – porumb, L - lignit, S – rumeguș fag) [47]

În cazul co-incinerării de cărbune de biomasă, concentrația de SO₂ din gazele de ardere este mai scăzută. Explicația constă în conținutul redus de S din tipurile de biomasă utilizate. Eficiența desulfurizării realizată numai prin adăugarea de biomasă (rumeguș și porumb) este de aproximativ 15%, comparativ cu referința, când nu a fost adăugată nici o biomasă.

O reducere suplimentară dincolo de cantitatea anticipată pe baza conținutului de sulf de combustibil este uneori observată; acest lucru se datorează reținerii sulfurului în cărbune prin compuși bazați pe alcali în cenușă de biomasă.

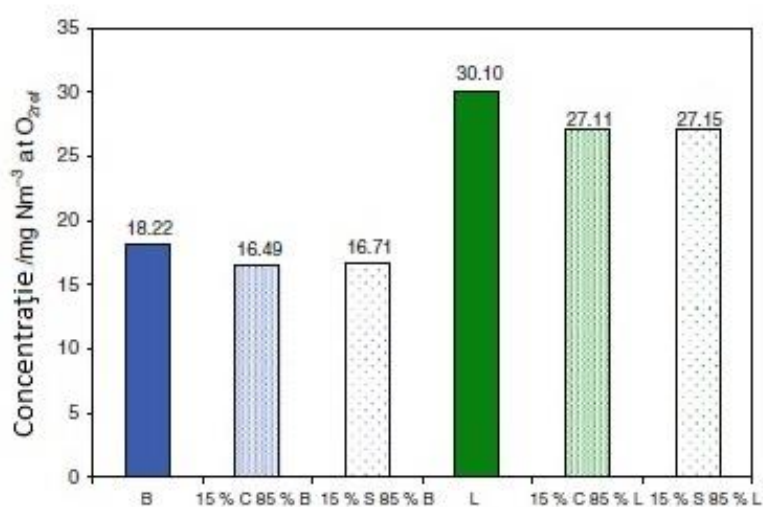


Fig 92 – Concentrația masică de cenușă zburătoare rezultată din co-incinerarea a 15% masic porumb respectiv rumeguș cu cărbune bituminos și lignit (C – porumb, B – cărbune bituminos, L – lignit, S – rumeguș fag) [47]

Analizând concentrația cenușii zburătoare în gazele de ardere a gazelor de eșapament, se observă că co-arderea determină o reducere a cantității de particule, explicabilă de conținutul de cenușă mai scăzut al biomasei și de condiții mai bune de combustie, datorită conținutului volatil mai mare al biomasei susține stabilitatea procesului de aprindere și ardere.

În ceea ce privește concentrația de CO, cantitățile sunt considerabile (între 220 și 270 mg Nm⁻³ la O_{2ref} pentru lignit) și, prin urmare, eficiența datorată materiei nespumoase a procesului de co-ardere globală este redusă, în comparație cu cazul de bază. Acest fenomen sugerează că adăugarea de biomasă poate spori aprinderea cărbunelui, deoarece materia volatilă din biomasă poate fi ușor dezvoltată chiar și la temperaturi relativ scăzute, iar datorită lipsei de oxigen, CO este generat mai intens ca și cum nu ar fi adăugat biomasă. Pentru arderea cărbunelui bituminos, concentrația de CO a fost ridicată (* 350 mg Nm⁻³ la O_{2ref}), ceea ce indică o combustie mai puțin eficientă; menținerea temperaturii în jurul valorii prestabilite nu a fost posibilă din cauza imposibilității de a reduce debitul de combustibil și de a controla amestecul de aer-combustibil.

Dacă ponderea biomasei este mai mică de 5% din masă, s-a demonstrat că nu există valori relevante ale emisiilor de CO în gazele de ardere [41]. Unul dintre avantajele co+incinerării este beneficiul privind emisiile de CO₂, știind că emisiile de CO₂ generate de combustibilii fosili sunt reduse cu aceeași cantitate ca și raportul biomasă. În ciuda faptului că, în mod normal, CO₂ total rezultat din cota biomasei ar putea fi considerată verde, neutră, deoarece, în conformitate cu lipsa diferențelor relevante - în termeni de rezultate experimentale - în ceea ce privește cele două calități de biomasă utilizate, atestă faptul că este posibilă flexibilitatea combustibilului

II.3.5. Contribuții științifice

Așa cum se poate observa din elementele prezentate mai sus, contribuțiile științifice ale autorului îmbracă o sferă largă de influență, abordând interdisciplinar probleme legate de utilizarea biocombustibililor la scară de laborator sau pilot, implicând aspecte de mediu și calitatea aerului, valorificarea de substraturi care în prezent sunt foarte puțin utilizate în scopul obținerii de energie curată, respectiv dezvoltarea de modele experimentale cu scopul de a putea identifica și controla cât mai precis procesele de fermentație anaerobă.

De asemenea, materialele au fost analizate înainte și după procesul de fermentație anaerobă în vederea determinării modului în care procesul acționează asupra proprietăților energetice și chimice ale acestora.

Direcțiile principale de cercetare se pot grupa după următoarele elemente principale de interes:

- Realizarea și dezvoltarea de instalații experimentale pentru testarea diferitelor substraturi în scopul obținerii de bioenergie cu ajutorul unui purtător de energie neutru din punct de vedere al influenței asupra mediului;
- Optimizarea de proces în vederea determinării celor mai bune combinații de materiale ce pot fi utilizate pentru obținerea de biogaz cu calități optime de utilizare în procese de ardere;
- Determinarea proprietăților specifice din punct de vedere fizico-chimic ale materialelor utilizate și a rezidului rezultat din proces în vederea utilizării acestora în procese de ardere ca și combustibil de sine stătător sau în co-incinerare cu alți combustibili de bună calitate în vederea închiderii lanțului de valorificare energetică a biomasei;
- Realizarea de modele experimentale pentru estimarea celor mai bune scenarii pentru procesele de ardere ale substraturilor folosite;
- Aducerea unui aport științific în ceea ce privește mărirea volumului de informații cu privire la modul de valorificare a apelor uzate, nămolurilor active sau deșeurilor municipale provenite din diferite surse prin procese de biodegradare sau incinerare.

Cea mai mare parte a datelor obținute până în prezent sunt regăsite într-o bază de date dezvoltată de autor începând cu anul 2010 și până în prezent, bază de date cu un valoros conținut ce demonstrează potențialul de utilizare a diferitelor surse provenite din zona de Vest a țării în procese de conversie și valorificare energetică.

III. Plan de dezvoltare a carierei profesionale

În ceea ce privește perspectivele pe plan de cercetare, doresc să extind domeniul de aplicare început în ceea ce privește obținerea de biogaz din diverse tipuri de rețete, îmbunătățind atât proprietățile substratului utilizat cât și parametrii constructivi și de proces, respectiv extinderea cercetărilor atât prin aplicarea modelării de proces, cât și prin extinderea domeniului de aplicare a utilizării biogazului produs, atât pentru domeniul casnic cât și industrial, respectiv posibilități de utilizare a acestuia și în motoare cu ardere internă. În contextul prezentat mai sus, respectiv conex cu programul de cercetare în care am fost implicat doresc să colaborez în continuare în vederea validării rezultatelor experimentale obținute utilizând instalații pilot și de laborator cu ajutorul diferiților colaboratori din domeniul industrial, respectiv să realizez o bază de date cu diferiți biocombustibili solizi ce pot fi utilizați în procese de fermentație anaerobă ce va cuprinde informații detaliate cu privire la proprietățile fizico – chimice ale acestora atât înainte cât și după desfășurarea proceselor de fermentație, cu impact asupra potențialului de creștere a utilizării acestui tip de tehnologie la nivel local și regional. De asemenea se vor intensifica activitățile publicistice prin realizarea de articole și materiale cuprinzătoare din punct de vedere al caracteristicilor de proces, corelărilor matematice ale parametrilor de proces și caracteristicilor biogazului produs, cât și modelări de proces în ceea ce privește producția sau comportamentul biogazului produs în procese de ardere.

Până în prezent am reușit să optimizez parțial instalația pilot brevetată din cadrul Laboratorului de Energii Regenerabile aferent Facultății de Mecanică, Departament MMUT prin modificarea traseelor de evacuare a biogazului, respectiv adăugarea unui echipament dotat cu sistem de achiziție date și senzori pentru prelevarea de mostre în timp real și analiza acestora. De asemenea s-au făcut câteva determinări preliminare în vederea reducerii emisiilor de hidrogen sulfurat și compuși pe bază de azot. Alte optimizări ce urmează a fi făcute implică implementarea unui sistem fotovoltaic pe lângă cel termic solar existent deja, astfel încât rezultatul final să fie o instalație pilot autonomă din punct de vedere energetic.

Un alt aspect important îl reprezintă repunerea în funcțiune a pilotului dezvoltat împreună cu partenerul local COLTERM SA Timișoara și prezentat în capitolele anterioare. Pilotul a fi folosit pentru validarea studiilor deja făcute la scară de laborator pentru determinarea potențialului de scară a diferitelor biomateriale în procese obținere a biogazului.

De asemenea, la scară de laborator se lucrează la dezvoltarea unor piloți de mici dimensiuni ce vor fi utilizați pentru determinarea potențialului de valorificare a diferitelor rețete de materiale biodegradabile în procese de fermentație anaerobă.

În figura de mai jos se poate observa o vedere de principiu a unuia dintre piloți.

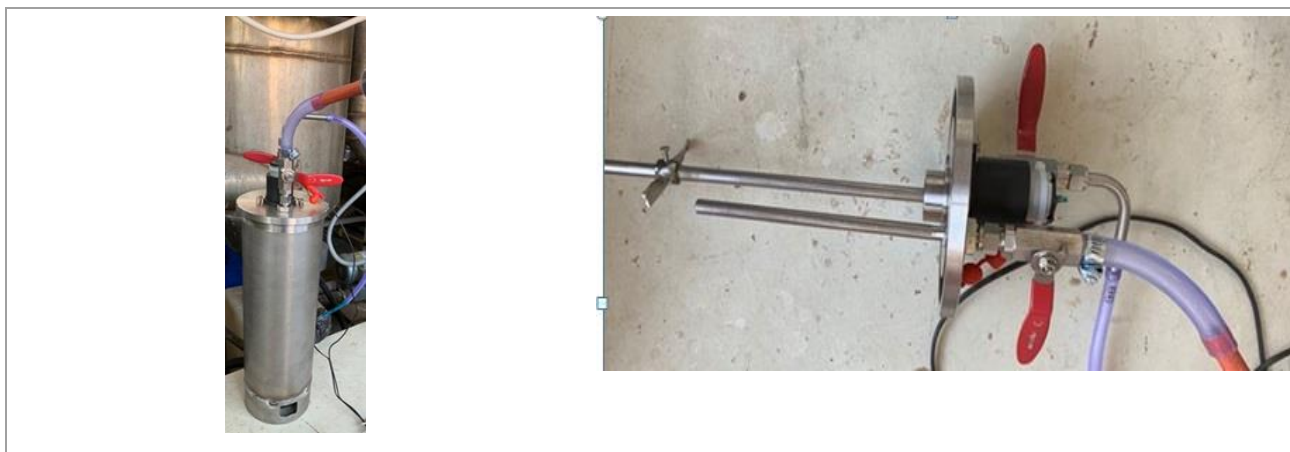


Fig 93 – Vedere de ansamblu demonstrator

În prezent se lucrează la modificarea părții de agitare și de control a temperaturii pentru a controla cât mai bine procesul de fermentație anaerobă.

Piloții experimentali vor fi utilizați pentru partea experimentală ce va fi inclusă în cadrul unei teze de doctorat la care se lucrează în prezent în colaborare cu colegi de la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

De asemenea se va continua colaborarea deja începută cu colegii de la Universitatea din Belgrad, Facultatea de Mecanică, în vederea optimizării procesului de ardere a biogazului cu ajutorul utilizării de catalizatori. Și această direcție de cercetare va fi deschisă pentru realizarea unor studii și o potențială abordare pentru o posibilă teză de doctorat.



Fig 94 - Vedere frontală a incintei de test pentru arderea catalitică a biogazului

Anual sunt implicat în stagii de cercetare în Austria în cadrul laboratoarelor private ale BEA Institut für Bioenergie GmbH, Viena, aspect extrem de benefic pentru dezvoltarea de abilități pe partea de analize de laborator pentru potențiali doctoranzi în domeniul biocombustibililor cu predilecție solizi.

În prezent se lucrează la dezvoltarea standului cu motor monocilindric deja existent ce va fi dedicat studiului părții de ardere a biogazului în motoare cu ardere internă.



Fig 95 - Vedere de ansamblu motogenerator

Rezultatele obținute fiind folosite atât în scop publicistic cât și de dezvoltare a unei direcții de cercetare conexe cu cea deja existentă de testare / producere a biogazului din diverse rețete. De asemenea standul va fi optimizat și folosit și pentru arderea altor tipuri de combustibili (gaz natural, bioetanol sau amestecuri).

Conex cu activitatea didactică, disciplinele prevăzute în cadrul activităților aplicative sunt în principal legate de Combustibili, Lubrifianți și Materiale pentru Autovehicule, Încercarea și Omologarea Autovehiculelor, respectiv Confort și Ergonomie. În cadrul aplicațiilor aferente disciplinelor menționate mai sus, dorința principală este aceea de a oferi studenților uneltele necesare înțelegerii proceselor termice elementare, elementelor fundamentale de confort și ergonomie, aplicații ale combustibililor și biocombustibililor, respectiv identificarea elementelor studiate la utilizatori utilizând atât dotarea aferentă laboratoarelor, cât și prin stimularea studiului individual prin asignarea de mini proiecte care să completeze activitatea de curs, respectiv cea de seminar sau laborator, respectiv prin vizite la parteneri implicați în industrie pentru corelarea activităților de laborator cu cele utilizate în mediul privat. De asemenea se dorește aprofundarea cunoștințelor conexe cu sursele de energie regenerabilă dezvoltarea abilităților de lucru cu diverse tipuri de echipamente de monitorizare și analiză (prezentarea detaliată a echipamentelor, realizarea de teste de măsurare sau analiză, precum și implicarea activă a studenților în activități experimentale de testare a echipamentelor prezentate – ca și exemple reprezentative se pot menționa diverse tipuri de gaze – analizoare dedicate monitorizării în timp real a diferitelor componente (metan, dioxid de carbon, compuși organici volatili, particule, etc). În acest sens, se dorește îmbunătățirea continuă a nivelului materialelor didactice utilizate, respectiv a modului de transmitere al informațiilor, cu implicații directe asupra feedbackului din partea studenților.

Adiacent elementelor prezentate mai sus, doresc de asemenea să mă implic în diferitele aspecte conexe cu problematica studentescă (ex: tutoriat, sau implicarea activă a studenților în diferite activități tehnico-științifice organizate în cadrul Facultății, respectiv al Universității), precum și în partea de activitate de practică specifică anului III de studiu, precum și să continui să ajut la promovarea imaginii facultății și a universității în mediul liceal în măsura posibilităților, respectiv să cresc gradul de vizibilitate a universității prin articole de nivel științific ridicat, precum și prin realizarea de proiecte și colaborări cu mediul academic și economic în vederea creșterii bazei materiale deja existente și dezvoltării de colaborări interdisciplinare pentru aducerea nivelului științific local la standardele cerute la nivel european.

IV. Bibliografie

[1] Cioablă Adrian Eugen, Ionel Ioana, Jădăneanț Mihai, Popescu Francisc, Savu Alexandru, - State of the art on biogas from biomass residues at the unconventional energies laboratory at Politehnica University of Timisoara, Buletinul științific al UPT, seria Mecanică, Tom 52 (66), 2007, Fascicola 7, 2007, ISSN 1224-6077.

[2] *** - www.WTW.com, pH 330i, Manual de utilizare.

[3] Cioablă Adrian Eugen, Ionel Ioana, Jădăneanț Mihai, Țenchea Adrian, Popescu Francisc, Savu Alexandru, - Preliminary data regarding the production of biogas from agricultural residues, Conferința internațională COFRET'08, Nantes, Franța, 11-13 iunie 2008, ISBN: 2.6905267.61.5.

[4] Ionel Ioana, Popescu Francisc, Trif-Tordai Gavrilă, Cebrucean Dumitru, Cioablă Adrian Eugen, Savu Alex., - Experimental results concerning the co-combustion of biomass in a stationary fluidised bed pilot with biogas support and CO₂ capture, Proceedings of the 16th European Biomass Conference & Exhibition 2-6 June 2008, Feria Valencia, ISBN: 978-88-89407-58-1.

[5] - Optimizarea valorificării potențialului energetic al deșeurilor pentru obținerea de energie curată în instalațiile industriale românești – OVAPED, Contract Nr. 282/2006.

[6] *** - www.hannainst.com, Pompe dozatoare BL3, Manual de utilizare.

[7] EN 14774 – Biocombustibili solizi - determinarea conținutului de umiditate.

[8] EN 14775 - Biocombustibili solizi - determinarea conținutului de cenușă

[9] EN 14918 - Biocombustibili solizi - determinarea puterii calorifice.

[10] EN 15290 – Biocombustibili solizi – determinarea elementelor majore.

[11] EN 15297 – Biocombustibili solizi – determinarea elementelor minore (metale grele).

[12] EN 15104 – Biocombustibili solizi – determinarea conținutului total de carbon, hidrogen și azot.

[13] EN 15148 – Biocombustibili solizi – determinarea conținutului de materii volatile.

[14] Ionel I, Ionel S, Nicole D: Correlative comparison of two optoelectronic carbon monoxide measuring instruments. JI Optoelectron Adv Ms 2007, 9(11):3541–3545.

[15] LAGARIAS J. C., REEDS J. A., WRIGHT M. H., WRIGHT P. E., SIAM J. Optimiz., 9, 1998, p. 112.

- [16] Energy research Centre of the Netherlands, Phyllis2 database for biomass and waste, www.ecn.nl/phyllis2. Accesat în 2015.
- [17] Monti A, Di Virgilio N, Venturia G. Mineral composition and ash content of six major energy crops. *Biomass Bioenergy*. 2008;32(3):216–23.
- [18] Ren Q. NO_x and N₂O precursors from biomass pyrolysis. *Therm Anal Calorim*. 2014;115:881–5.
- [19] Van Loo S, Koppejan J. *The handbook of biomass combustion & co-firing*. London: Earthscan Publishing House; 2007.
- [20] Delcarte J, Delcarte E, Maesen P, Schenkel Y. Heavy metals, PAH and PCB emissions from short rotation crop combustion. *Proceedings of the International Conference Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*. Victoria, Canada: CPL Press; 2006; 967–974.
- [21] I. Paunescu, A. Tudorei, *The management of municipal residues (translation from Romanian language)*, Matrix ROM, Bucharest, 2002.
- [22] V. Barboni a.o., *Process and installation for producing biogas from biodegradable municipal waste, with CO₂ capture*, Patent application No. A/00446/2010. accepted and under progress.
- [23] Tas S, Yurum Y. Co-firing of biomass with coals – Part 2. Thermogravimetric kinetic analysis of co-combustion of fire wood with Beypazari lignite. *J Therm Anal Calorim*. 2012;107(1):293–8.
- [24] Baxter L. Biomass-coal cofiring: an overview of technical issues. In: Grammelis P, editor. *Solid Biofuels for Energy*. London: Springer; 2011. p. 43–73.
- [25] Trif-Tordai G, Ionel I. Waste biomass as alternative bio-fuel-cofiring versus direct combustion. In: Manzanera M, editor. *Alternative fuel*. Croatia: InTech; 2011. p. 285–306.
- [26] Zhoua C, Liu G, Cheng S, Fang T, Lam PKS. Thermochemical and trace element behavior of coal gangue, agricultural biomass and their blends during co-combustion. *Bioresour Technol*. 2014;166:243–51.
- [27] Carvalho L, Wopienka E, Pointner C, Lundgren J, Verma VK, Haslinger W, Schmidl C. Performance of a pellet boiler fired with agricultural fuels. *Appl Energy*. 2013;104:286–96.
- [28] Forbes EGA, Easson DL, Lyons GA, McRoberts WC. Physicochemical characteristics of eight different biomass fuels and comparison of combustion and emission results in a small scale multi-fuel boiler. *Energy Convers Manag*. 2014;87:1162–9.

- [29] Sahu SG, Chakraborty N, Sarkar P. Coal-biomass co-combustion: an overview. *Renew Sustain Energy Rev.* 2014;39:575–86.
- [30] Van Loo Sjaak, Koppejan J. *The handbook of biomass combustion & co-firing.* London: Earthscan Publishing House; 2007.
- [31] Konttinen J, Backman R, Hupa M, Moilanen A, Kurkela E. Trace element behavior in the fluidized bed gasification of solid recovered fuels—A thermodynamic study. *Fuel.* 2013;106:621–31.
- [32] Kok M, Keskin C. Calorific value determination of coals by DTA and ASTM methods. Comparative study. *J Therm Anal Calorim.* 2001;64:1265–70.
- [33] Dziejowski J, Bialobrzewski I. Calorimetric studies of solid wastes, sewage sludge, wastewaters and their effects on soil biodegradation processes. *J Therm Anal Calorim.* 2010;104:161–8.
- [34] Kok M, Pokol G, Keskin C, Madarasz J, Bagci S. Combustion characteristics of lignite and oil shale samples by thermal analysis techniques. *J Therm Anal Calorim.* 2004;76:247–54.
- [35] Rotaru A. Thermal analysis and kinetic study of Petrosani bituminous coal from Romania in comparison with a sample of Ural bituminous coal. *J Therm Anal Calorim.* 2011. doi:10.1007/s10973-011-2022-7.
- [36] Kok M. Recent developments in the application of thermal analysis techniques in fossil fuels. *J Therm Anal Calorim.* 2008; 91:763–73.
- [37] Rotaru A, Nicolaescu I, Rotaru P, Neaga C. Thermal characterization of humic acids and other components of raw coal. *J Therm Anal Calorim.* 2008;92:297–300.
- [38] Kok M. An investigation into the combustion curves of lignites. *J Therm Anal Calorim.* 2001;64:1319–23.
- [39] Slovak V, Taraba B. Effect of experimental conditions on parameters derived from TG-DSC measurements of low-temperature oxidation of coal. *J Therm Anal Calorim.* 2010;101:641–6.
- [40] Sis H. Evaluation of combustion characteristics of different size elbistan lignite by using TG/DTG and DTA. *J Therm Anal Calorim.* 2007;88:863–70.
- [41] Chen Q, He R, Xu X, Liang Z, Chen C. Experimental study on pore structure and apparent kinetic parameters of char combustion in kinetics-controlled regime. *Energy Fuels.* 2004;18:1562–8.

[42] Brevet invenție "Procedeu și Instalație pentru obținerea biogazului din biomasă", inventatori: Ionel Ioana, Savu Alexandru, Savu Bogdan, Savu Monica, Goleșteanu Catinca, nr 122047, 08.08.2008.

[43] Brevet invenție „Instalație de producere a biogazului din deșeuri municipale biodegradabile”, inventatori – Savu Alexandru, Ionel Ioana, Fluturaș Monica, Savu Bogdan, Popescu Francisc, Loniș Nicolae, Cioablă Adrian Eugen, Matei Aurel, Barboni Valeriu, nr. 125718 / 2012.

[44] Cioabla, AE, Ionel I, Dumitrel, GA, Popescu F, (2012): Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues, *Biotechnology for Biofuels*, 1-8 (FI 2018 – 5.452).

[45] Cioabla, AE , Trif-Tordai, G, Rotaru P, Socaciu M, Ionel I., (2012) Experimental approach of co-firing and anaerobic fermentation of biomass and coal, and their thermochemical properties, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 395 – 403 (FI 2018 – 2.471).

[46] Cioabla, AE , Ionel, I , Popescu, F, (2012): Comparative results in biogas production using municipal biodegradable waste for green gas emissions reduction, *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, 329 – 335 (FI 2018 – 0.39).

[47] Cioabla, AE , Ionel, I , Bisorca, D , Neamt, I , Dumitrel, GA , (2013): Small scale biogas production using residual sludge as substrate, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 1777 – 1784 (FI 2018 – 0.634).

[48] Cioabla, AE , Ionel, I , Tenchea, A , Dumitrel, GA , Pode, V, (2013): Solid biofuel database - potential of using vegetal biomass in biogas production, *REVISTA DE CHIMIE*, 186 – 190 (FI 2018 – 1.605).

[49] Cioabla, AE , Pop, N , Trif-Tordai, G , Calinoiu, DG, (2014), An experimental approach to the chemical properties and the ash melting behavior in agricultural biomass, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 421 – 427 (FI 2018 – 2.471).

[50] Cioabla, AE , Pop, N , Trif-Tordai, G , Calinoiu, DG, (2017): Comparative analysis of agricultural materials influenced by anaerobic fermentation for biogas production in terms of ash melting behavior, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 515 – 523 (FI 2018 – 2.471).

[51] Cioabla, AE , Djuric, A., Dumitrel, GA, Chirila D., Pode V. (2017) :Biogas production using waste waters - influence of process parameters for test rig at laboratory scale, *STUDIA UNIVERSITATIS BABES-BOLYAI CHEMIA*, 51 – 60 (FI 2018 – 0.275).

[52] Cioablă A.E. , Dumitrel, GA , Ionel, I (2018) Evaluation by kinetic models of anaerobe digestion performances for various substrates and co-substrates, REVISTA DE CHIMIE, (2018) 2614 – 2617 (FI 2018 – 1.605).

[53] Cioabla, AE , Popescu, F , Trif-Tordai, G , Dumitrel, AG , Oprisa-Stanescu, PD , Lelea, D (2018) : Sustainable development of romanian cities through biogas production from municipal wastes and application in co-combustion processes, THERMAL SCIENCE, 1071 – 1076 (FI 2018 – 1.541).

[54] Ansys 14.0, Documentație tehnică, Ansys Inc. 2011.

Anexa 1. Lista figurilor și a tabelelor

Lista de figuri / List of figures

Fig .1 - Schema de principiu a instalației pilot	pag 8
Fig .2 – Sistemul de pregătire preliminară a biomasei	pag 9
Fig. 3 – Rezervoarele de fermentație anaerobă	pag 10
Fig. 4. – Panoul de comandă și monitorizare al instalației	pag 11
Fig. 5. – Sistemul de conducte și electroventile montat pe capacul instalației	pag 11
Fig. 6. – Rezervor stocare biogaz	pag 11
Fig. 7. – Contor gaz	pag 11
Fig. 8. - Filtrul de H ₂ S și filtrul de CO ₂	pag 12
Fig. 9. – Inele Raschig pentru filtru spălător	pag 12
Fig. 10. – Pompă dozatoare folosită pentru spălarea biogazului	pag 12
Fig. 11. – Umplutură de șpan de oțel pentru filtrul de H ₂ S	pag 13
Fig 12 – Partea de amestec cu vas tampon pentru apă caldă	pag 14
Fig 13 – Sistemul cu panouri solare montat pe acoperiș	pag 14
Fig 14 – Pompe de recirculare	pag 15
Fig. 15. – Schema tehnologică a instalației pilot	pag 16
Fig. 16. – Vedere din față a instalației	pag 17
Fig. 17. – Vedere centrală a sistemului de filtrare și control	pag 17
Fig. 18. – Aspect general șarjă deșeu	pag 18
Fig. 19 – Detaliu înlocuire duză centrală arzător cu una adaptată pentru arderea biogazului	pag 19
Fig. 20. – Punerea pe poziție a arzătorului	pag 19
Fig. 21 – Elementele componente din cadrul montajului arzătorului	pag 20
Fig. 22 – Testarea preliminară a arzătorului cu punere în funcțiune	pag 20
Fig. 23 - Analizorul TESTO 350XL	pag 21
Fig. 24 – Detector cu senzor de hidrogen HY ALERTA H2 SCAN 0-100% H2	pag 22
Fig. 25 - Analizorul GA2000	pag 22
Fig. 26– Componenta analizorului Delta 1600 S IV	pag 23
Fig. 27. – Evoluția penei de fum deasupra coșului camerei de ardere	pag 24
Fig. 28 – Schema de principiu a instalației experimentale	pag 25
Fig. 29 – Capacul metalic realizat pentru fiecare din cele 2 reactoare	pag 26
Fig. 30 – Vedere de ansamblu pentru standul de test	pag 27
Fig. 31 – Detaliu – testarea părții termice și a celei de pH	pag 27
Fig. 32 – Vedere a instalației după finalizarea tuturor finisajelor – în timpul unui process real de fermentație	pag 28
Fig. 33 – Etuva utilizată pentru determinarea umidității mostrelor	pag 30

Fig. 34 – Tulpină de porumb după proces fermentație anaerobă, 40 zile (partea stângă) și orez (partea dreaptă) după proces fermentație anaerobă, 40 zile – după determinarea conținutului de umiditate	pag 30
Fig. 35 – Cuptor de calcinare utilizat pentru realizarea determinărilor	pag 31
Fig. 36 – Pregătirea mostrelor pentru efectuarea determinărilor	pag 31
Fig. 37 – Calorimetrul utilizat pentru determinări	pag 32
Fig. 38 – Presa hidraulică utilizată pentru pregătirea mostrelor	pag 33
Fig. 39 – Introducerea pastilei de material în bomba calorimetrică	pag 33
Fig. 40 a – Presa utilizată la pregătirea materialelor	pag 34
Fig. 40 b – Aspect general material	pag 35
Fig. 41 – Echipamentul utilizat în vederea realizării determinării de laborator	pag 35
Fig. 42 – Vedere de ansamblu a echipamentului destinat analizei prin cromatografie cu ioni	pag 36
Fig. 43 – Sistemul utilizat la realizarea determinării conținutului de C, H și N	pag 37
Fig. 44 – Mojare cu capac utilizate pentru determinările de laborator	pag 38
Fig. 45 – Realizarea cenușii la temperatura de 550 °C	pag 39
Fig. 46 – Echipamentul utilizat pentru determinarea comportamentului la topire a cenușii	pag 40
Fig. 47 – Aspect general cilindri pe placa ceramic	pag 40
Fig. 48 – Temperaturile specifice pentru comportamentul la topire al cenușii	pag 41
Fig. 49 – Schemă de principiu pilot obținere biogaz din deșeu agricol	pag 42
Fig. 50 Puterea calorică inferioară (bază uscată) înainte și după 65 de zile de fermentație anaerobă	pag 47
Fig.51. Variația conținutului de carbon înainte și după 65 de zile de fermentație anaerobă	pag 48
Fig. 52. Variația conținutului de materii volatile înainte și după 65 zile de fermentație anaerobă	pag 48
Fig.53 – Tărâțe de grâu înainte de reducerea dimensiunilor	pag 49
Fig. 54.1 – Amestec 50% boabe porumb și 50% grâu deteriorat	pag 50
Fig.54.2 – Variația temperaturii în timpul procesului de fermentație anaerobă	pag 52
Fig.55 – Variația pH – ului în timpul procesului de fermentație anaerobă	pag 53
Fig. 56 - Producția zilnică de biogaz	pag 53
Fig. 57 - Histogramele de corelare a producției de biogaz cu temperatura și pH-ul pentru amestec	pag 54
Fig 58- Histogramele de corelare a producției de biogaz cu temperatura și pH-ul pentru tărâțe grâu	pag 55
Fig. 59-. Producția cumulată de biogaz în timpul digestiei anaerobe	pag 58
Fig. 60-. Conținutul de metan din biogazul produs în timpul digestiei anaerobe	pag 59
Fig.61 - . Date experimentale (linii punctate) și modelele de creștere logistică (linii continue) pentru producția de metan în timpul digestiei anaerobe pentru substraturile investigate	pag 60
Fig. 62- . Date experimentale (linii punctate) și modelele Gompertz modificate (linii întregi) pentru producția de metan în timpul digestiei anaerobe pentru substraturile investigate	pag 61

Fig. 63 – Schema de principiu a instalației pilot	pag 70
Fig. 64 – Vedere de ansamblu a instalației pilot realizate	pag 70
Fig. 65 – Variația temperaturii	pag 71
Fig. 66 – Variație pH	pag 72
Fig. 67 – Variație concentrație metan și dioxid de carbon	pag 72
Fig. 68 – Variația temperaturii	pag 73
Fig. 69 - Variația pH-ului	pag 74
Fig. 70 - Variația concentrației de metan și bioxid de carbon din biogas	pag 74
Fig. 71 - Variația CO în gazele de ardere	pag 75
Fig. 72 – Variația CO ₂ în gazele de ardere	pag 75
Fig. 73 – Variație NO și Nox în gazele de ardere	pag 76
Fig. 74 – Variație CO în gazele de ardere	pag 76
Fig. 75 – Variație CO ₂ în gazele de ardere	pag 77
Fig. 76 – Variația NO și Nox în gazele de ardere	pag 78
Fig. 77 – Parametrii de proces în timpul fermentației anaerobe	pag 80
Fig. 78 - contururile fracțiilor moleculare de CH ₄ , CO ₂ , O ₂ și conturul intensității turbulențelor în zona arzătorului	pag 81
Fig. 79 – Schema de principiu a instalației experimentale	pag 83
Fig. 80 – Variația pH – ului în timpul procesului	pag 84
Fig. 81 - Variația concentrației de CH ₄ și CO ₂	pag 85
Fig. 82 - Variația pH în timpul procesului	pag 86
Fig. 83 – Producție biogaz pentru materialele utilizate	pag 87
Fig. 84 – Concentrația de metan – evoluție în timp	pag 88
Fig. 85 – Conetrația de CO ₂ – evoluție în timp	pag 88
Fig. 86 – Curbe termoanalitice pentru cărbune bituminos	pag 95
Fig. 87 - Curbe termoanalitice pentru lignit	pag 96
Fig 88 - Curbe termoanalitice pentru porumb	pag 97
Fig 89 - Curbe termoanalitice pentru rumeguș	pag 97
Fig 90 – Emisiile de Nox, SO ₂ și CO pentru co-incinerarea cu 15% participare masică pentru biomasă (C – porumb, B – cărbune bituminos, S rumeguș fag)	pag 98
Fig 91 – Valorile concentrațiilor de NO _x , SO ₂ și CO pentru co-incinerarea cu 15% participare masică pentru biomasă în amestec cu lignit (C – porumb, L - lignit, S – rumeguș fag)	pag 99
Fig 92 – Concentrația masică de cenușă zburătoare rezultată din co-incinerarea a 15% masic porumb respectiv rumeguș cu cărbune bituminos și lignit (C – porumb, B – cărbune bituminos, L – lignit, S – rumeguș fag)	pag 99

Lista de tabele / List of tables

Tabel 1. Rezultate experimentale (partea 1)	pag 43
Tabel 2. Rezultate experimentale (parte 2)	pag 44
Tabel 3. Rezultate experimentale (parte 3)	pag 45
Tabel 4. Rezultate experimentale (parte 4)	pag 46
Tabel 5 – Compoziție generală materiale analizate	pag 50
Tabel 6 – Elemente chimice majore	pag 51
Tabel 7 - Metale grele pentru materialele analizate	pag 51
Tabel.8 - . Parametrii modelului de creștere logistică și valorile performanțelor Modelului	pag 60
Tabel 9 - . Parametrii modelului matematic Gompertz modificat și valorile performanțelor modelului	pag 61
Tabel 10 - Rezultate analize chimice pentru materialele analizate (parte 1)	pag 63
Tabel 11 - Rezultate analize chimice pentru materialele analizate (parte 2)	pag 64
Tabel 12 - Elemente chimice majore (parte 1)	pag 65
Tabel 13 - Elemente chimice majore (parte 2)	pag 65
Tabel 14 - Metale grele determinate pentru materialele studiate	pag 66
Tabel 15 – Punctele specifice pentru comportamentul la topire al cenușii	pag 67
Tabel 16 – Componente biogaz	pag 69
Tabel. 17 – Parametrii mășurați pentru deșeurile municipale	pag 79
Tabel 18 - Parametrii monitorizați – valori medii	pag 80
Tabel 19 – Proprietățile generale ale materialelor . partea 1	pag 83
Tabel 20 - Proprietățile generale ale materialelor . partea 2	pag 84
Tabel 21 – Materiale utilizate pentru studiu	pag 90
Tabel 22 – Proprietăți generale ale materialelor – partea 1	pag 90
Tabel 23 – Proprietăți generale ale materialelor – partea 2	pag 91
Tabel 24 – Elemente chimice majore pentru materialele analizate – parte 1	pag 92
Tabel 25 – Elemente chimice majore pentru materialele analizate – parte 2	pag 92
Tabel 26 – Concentrația de metale grele din materialele analizate	pag 93
Tabel 27 – Punctele specifice pentru comportamentul la topire al cenușii	pag 94