



A XII-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2012

CARBONIFICAREA HIDROTERMALĂ – O NOUĂ METODĂ DE VALORIFICARE A NĂMOLURILOR DE LA STAȚIILE DE EPURARE

Dragoș PETRUȚIU, Cristina Daniela DEAC

HIDROTHERMAL CARBONIZATION – A NEW METHOD FOR WASTE WATER TREATMENT PLANTS SLUDGE EXPLOATATION

Sludge management is costly and energy consuming. In this paper it is discussed the possibility of producing two types of fuels from the excess sludge. One possibility is to transform it into bio ethanol from sludge and the other is to use hydrothermal carbonization in order to produce a bio-coal. Hydrothermal carbonization is a new technology that can use humid waste and transform it into bio coal. It has low greenhouse gases emission because almost the entire carbon is kept in the biomass.

Cuvinte cheie: nămol, epurare ape, celuloză, carbonizare hidrotermală, bio-etanol, bio-cărbune

Keywords: sludge, water treatment, cellulose, hydrothermal carbonization, bio-ethanol, bio-coal

1. Procesul de carbonificare hidrotermală

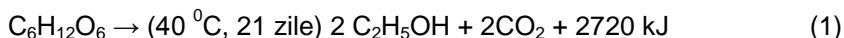
Carbonizarea hidrotermală - HTC - este un proces promițător pentru a produce cărbune folosind biomasa. Imitând carbonificarea naturală printr-un proces chimic, aceasta are numeroase avantaje. Unul dintre acestea este faptul că nu se obține nici un produs secundar

nedorit. În mod special, CO₂ nu apare ca produs secundar, aceasta fiind stocat într-un nou material - "bio-cărbunele". Apare astfel o nouă posibilitate de reducere a emisiilor de CO₂ în atmosferă.

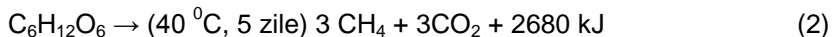
Există, de asemenea, modalități foarte promițătoare de a utiliza HTC drept sursă de energie. Este posibilă obținerea a 200 de litri de alcool dintr-un metru cub de biomasă, sau obținerea de energie electrică cu o eficiență de aproximativ 60 % într-o pilă de combustie care folosește acest "cărbune" ca și combustibil [5].

Există o serie de diferențe între principalele tipuri de degradare a materiei organice. Acestea sunt prezentate în reacțiile (1) - (3). Procesele sunt exoterme, dar inițial necesită căldură pentru a porni reacția.

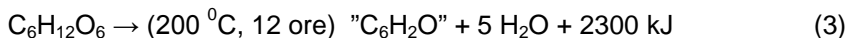
Fermentația aerobă/alcoolică de destructurare a substanțelor organice are loc în condițiile reacției:



Fermentația metanogenă (obținerea biogazului) se face în condiții anaerobe, conform reacției:



Procesul de carbonificare hidrotermală are loc conform reacției



Modul de producere al carbonificării hidrotemale este următorul: încălzirea unei biomase oarecare (iarbă, frunze etc.) în apă la o temperatură de aproximativ 200 °C și presiune între 20-35 bar, într-un vas închis timp de 12 ore și cu adăugare de acid citric, cu rol de catalizator, determină obținerea unui "cărbune".

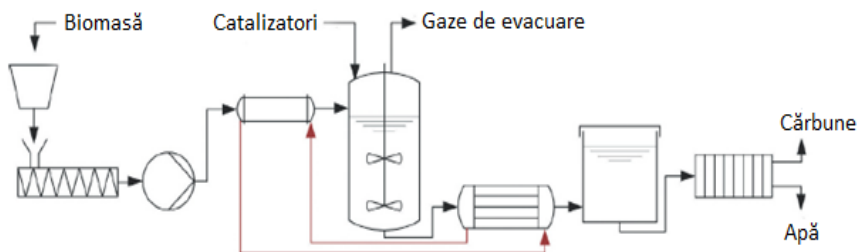


Fig. 2 Schema instalației pilot pentru prod. a bio-cărbunelui [3]

Procesul poate fi oprit după câteva ore, obținându-se ca produse sol fertilizant, turbă sau lignit. După filtrarea acestui material bogat în carbon, se obține un fel de cărbune. Subprodusele rezultate sunt un lichid netoxic și căldura degajată în cadrul procesului datorită reacției chimice exotermice.

Structura unei instalații de producere a bio-cărbunelui, proiectată de către firma germană Terranova Energy, este prezentată în figura 2. Biomasa care urmează a fi prelucrată este amplasată într-o cuvă de recepție și apoi pompată spre un reactor cu agitare continuă, cu ajutorul unei pompe de înaltă presiune printr-o valvă, într-un schimbător de căldură. Schimbătorul de căldură folosește căldura din produsul finit. Catalizatori și aditivi atent selecționați pentru biomasa respectivă sunt introduși în reactor, pentru a accelera carbonizarea la aproximativ 4 ore. Schimbătorul de căldură și dispozitivul de descărcare răcesc și eliberează presiunea din biomasa, înainte să fie alimentată către un rezervor de recepție. Echipamentele pentru deshidratare și uscare încheie procesul.

2. Cercetări privind degradarea enzimatică a fibrelor celulozice din nămolul primar

Altă metodă de valorificare a nămolurilor din stațiile de epurare constă în fermentarea aerobă pentru obținerea de bioetanol.

Prezența numeroasă a fibrelor în nămol a stat la baza cercetării posibilității de a obține bioetanol. Teoretic, acele fibre sunt fibre celulozice ce pot fi degradate în glucoză și apoi fermentate în alcool. Pentru a verifica dacă acele fibre sunt într-adevăr fibre de celuloză, s-a adaptat analiza indicată de compania de produse chimice Sigma-Aldrich pentru determinarea activității enzimaticе.

Celuloza este un compus organic cu formula $(C_6H_{10}O_5)_n$, un polizaharid format dintr-o catenă liniar de câteva sute la peste zece mii de unități de D-glucoză legate în poziția β (1 \rightarrow 4). Celuloza este componenta structurală a peretelui celular al plantelor verzi. Aproximativ 33 % din toată materia de plante este celuloză (conținutul de celuloză în bumbac este de 90 % și în lemn este de 40-50 %). Conversia celulozei din culturi energetice în combustibili bio, cum ar fi etanolul celulozic este în curs de cercetare în vederea intensificării procesului.

Găsirea unei metode adecvate și sigure pentru determinarea concentrației de celuloză s-a dovedit a fi mult mai dificilă decât se preconiza. Datorită catenei sale lungi, concentrația de celuloza nu

poate fi măsurată direct. Astfel cu ajutorul enzimelor celuloza poate fi degradată în glucoză și apoi se poate măsura cu ușurință conținutul de glucoză. Cunoașterea activității enzimelor și testarea pe diferite concentrații standard de celuloză a făcut posibilă trasarea unei curbe cu conținutul de glucoză. Folosind această curbă, este posibil să se determine concentrația reală de celuloză.

După stabilirea metodei adecvate de analiză se trece la determinarea concentrației de celuloză în nămol. Testul a fost realizat folosind enzima provenită de la *Trichoderma longibrachium* la o concentrație de 6 %. Nămolul primar a fost amestecat cu acetat de sodiu, acid sulfuric și hidroxid de potasiu (pentru ajustarea pH-ului) și apoi s-a încălzit la 100 °C, agitându-se continuu. A fost adăugată apă pentru a oferi un mediu mai bun de reacție pentru enzime [6].

Construind graficul diferenței de absorbantă a glucozei la 340 nm (A340) – concentrație de celuloză (figura 3), se poate determina concentrația de celuloză. Pentru nămolul primar tratat cu acid sulfuric, s-a obținut o absorbantă inițială de 0,334 nm iar după degradare de 0,442. Diferența de 0,0785 corespunde unei concentrații de 2-4 % celuloză.

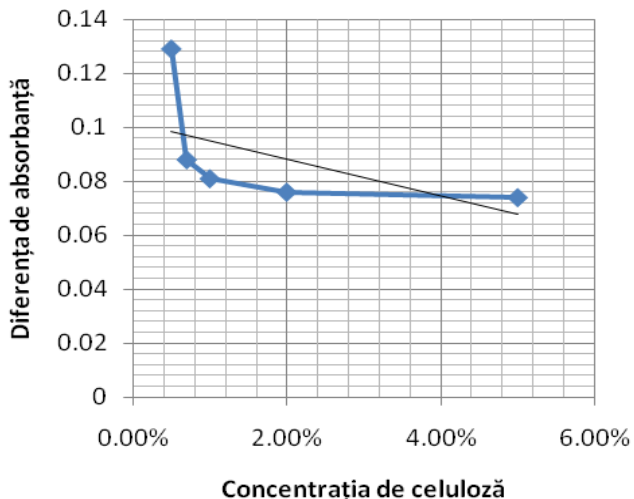


Fig. 3 Variația concentrației celulozei în funcție de absorbantă

3. Evaluarea eficienței energetice a HTC

Transformarea nămolului de la stațiile de epurare în bio-cărbune are următoarele avantaje:

- nămolul primar și nămolul activat pot fi transformate direct într-un combustibil solid, fără stabilizare costisitoare și fără a modifica structura stației de epurare.
- datorită temperaturilor ridicate, în jur de 200 °C, nămolul de la epurare este igienizat în siguranță, permițând folosirea lui ca amendament pentru sol chiar și în zone sensibile.
- metalele grele pot fi extrase din proces și eliminate în siguranță, în cazul în care nămolul este foarte contaminat.

Efectele care sunt așteptate în cazul stațiilor de epurare sunt legate de reducerea capacității pentru depozitarea nămolului și reducerea costurilor asociate cu transportul acestuia

Tabelul următor prezintă un scurt calcul de predicție a producției de bio-cărbune, a energiei asigurate de bio-cărbune și cât de multă energie se poate economisi dacă acest cărbune este ars în mod convențional [2].

Tabelul 1 prezintă evaluarea eficienței HTC pentru stația de epurare a apei Ameland, Olanda.

Tabelul 1

Denumirea mărimii	Simbol	U.M.	Valoare	Obs.
Producția de nămol	P_N	t s.u./an	172	
Producția de bio-cărbune	P_{HTC}	t/an	43	$\eta_{HTC} = 25\%$
Echivalent energetic	E_{HTC}	MWh/an	266,6	$H_i = 6,2$ MWh/t
Producția de energie electrică suplimentară cu bio-cărbune	ΔE_{HTC}	MWh/an	79,98	$\eta_{EE} = 30\%$
Consumul de energie electrică a stației	E_E	MWh/an	425	
Eficiență energetică	$\frac{\Delta E_{HTC}}{E_E}$	%	18,82	

Din tabelul 1 se observă că folosirea unei instalații de producere a bio-cărbunelui, pentru stația de epurare Ameland, conduce la reducerea consumului de energie electrică, cu până la 20 %.

Transformarea întregii mase de nămol elimină transportul și depozitarea acestuia.

4. Concluzii

■ Dintre cele două metode analizate (carbonificare și obținere de bioetanol) de refolosire a nămolului de la stațiile de epurare, carbonificarea hidrotermală poate fi folosită cu succes în mod comercial.

■ Puterea calorifică ridicată a bio-cărbunelui și versatilitatea instalației sunt principalele avantaje oferite de această tehnologie. Sub aspect energetic se estimează o creștere a eficienței energetice cu circa 20 % - cu posibilitatea de valorificare autonomă în stațiile de epurare.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Antonietti, M., *Hydrothermal Carbonization of Biomass: Black Carbons with refined Structure without Charing*, Posdam, 2009.
- [2] Petruțiu, D., *Sustainable water cycle and waste water treatment plant improvement design for the island of Ameland* – Raport de practică, Wetterskip Fryslan, Leeuwarden, Olanda, 2011.
- [3] * * * Terranova-Energy brochure – <http://terranova-energy.com>
- [4] * * * <http://ro.wikipedia.org/wiki/Celuloz%C4%83>
- [5] * * * <http://twist.physik.uni-oldenburg.de/en/35911.html>
- [6] ***<http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/technical/documents/protocols/biology/enzymatic-assay-of-cellulase.html>

Stud. Dragoș PETRUȚIU
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
e-mail: dragos.petrutiu@gmail.com

Șef lucr. Dr.Ing. Cristina Daniela DEAC
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, membru AGIR
e-mail: ddcristina@hotmail.com