

DEPOLUAREA EFLUENTILOR DIN INDUSTRIA ALIMENTARA SI BIOTEHNOLOGII

Prof.univ.dr.ing. Lucian Gavrilă
2010 - 2011

BIOCONVERSIA ENERGETICĂ A DEȘEURILOR INDUSTRIEI ALIMENTARE

Producerea biocombustibililor:
biogaz, bioetanol, biodiesel,
biohidrogen

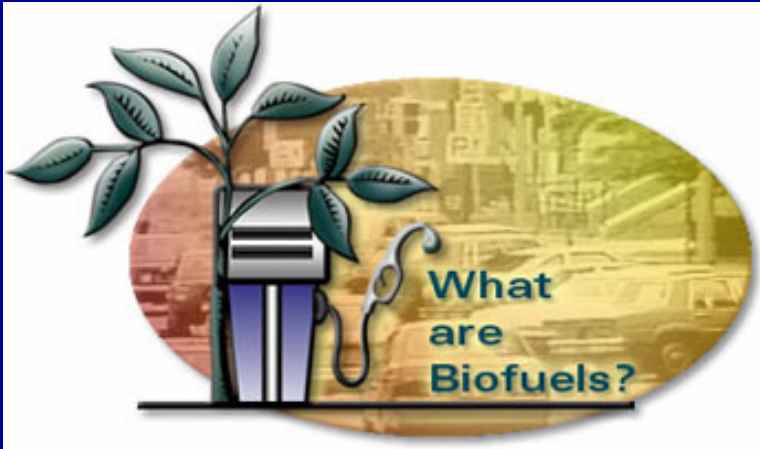
RECICLAREA prin BIOCONVERSIE

- Reciclarea deșeurilor - metodă curentă pt.:
 - prevenirea declinului factorilor de mediu
 - satisfacerea cererilor marite de materii prime.
- Bioconversia (bioreciclarea) = reutilizarea deșeurilor organice în vederea obținerii de noi produse, prin intermediul utilizării proceselor microbiene.
- Bioconversia deșeurilor industriei alimentare:
 - producerea de energie,
 - transformarea deșeurilor în materii prime pentru obținerea de produse cu valoare de piață.

BIOENERGIE

- Producerea de bioenergie = producerea combustibililor (metan, hidrogen, etanol) prin fermentare, din materii prime regenerabile.
- **Biocombustibili:**
 - Biogaz (biometan)
 - Bioetanol
 - Biodiesel
 - Biohidrogen

CE SUNT BIOCOMBUSTIBILII ?



- Combustibili obtinuti din materii prime de natura biologica
- Combustibili obtinuti din materii prime regenerabile

Harta emisiilor mondiale de CO₂

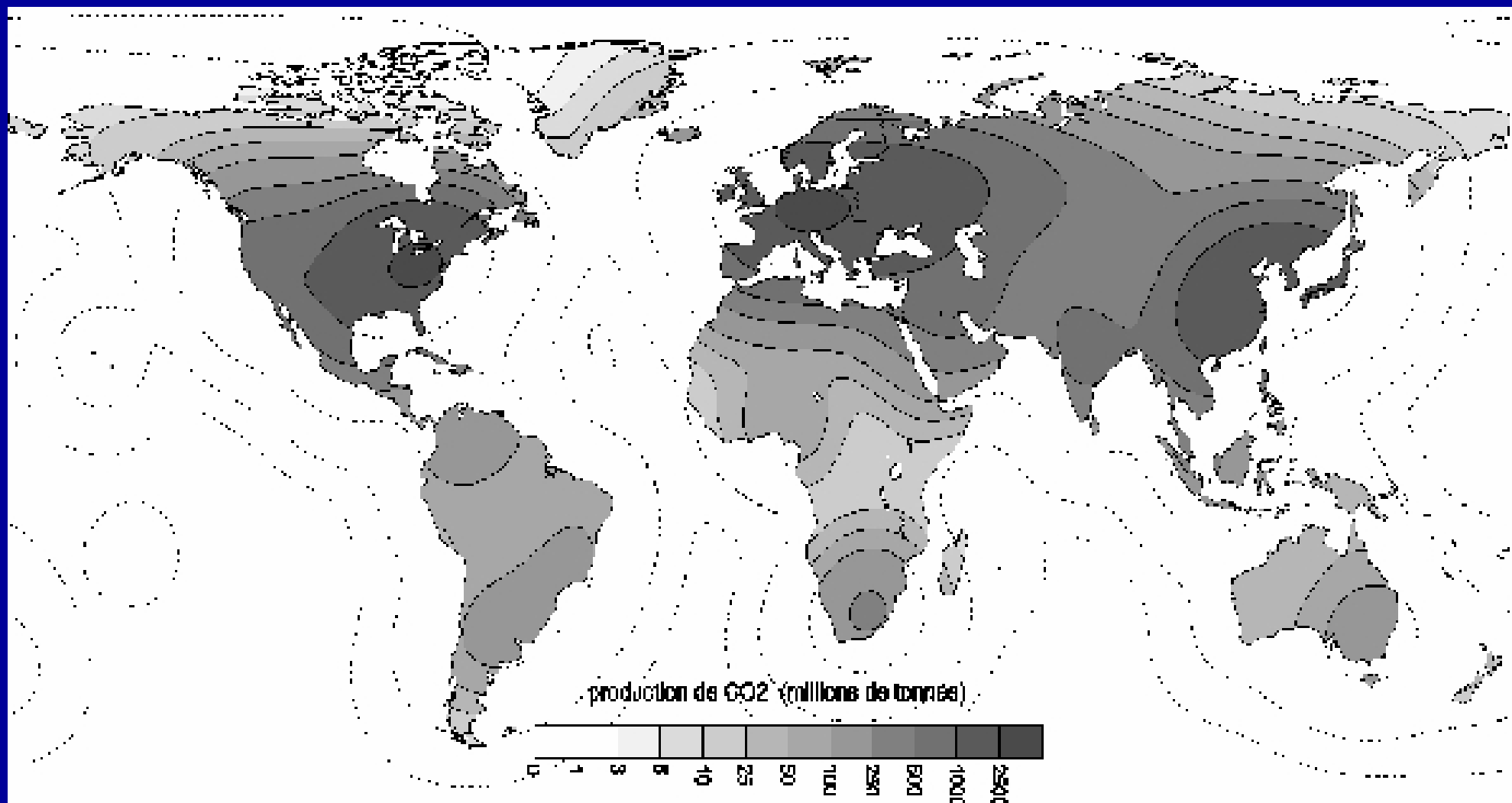
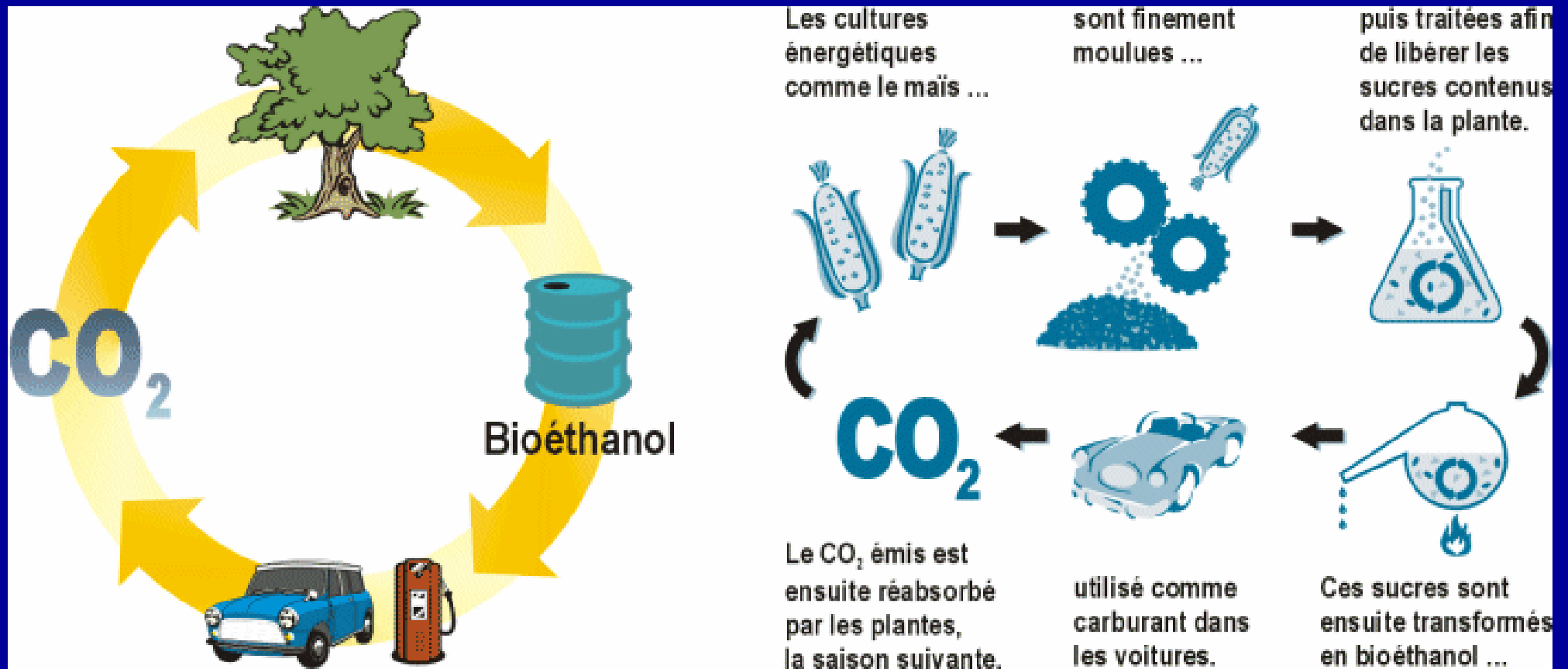


Fig. 2 World CO₂ emission map

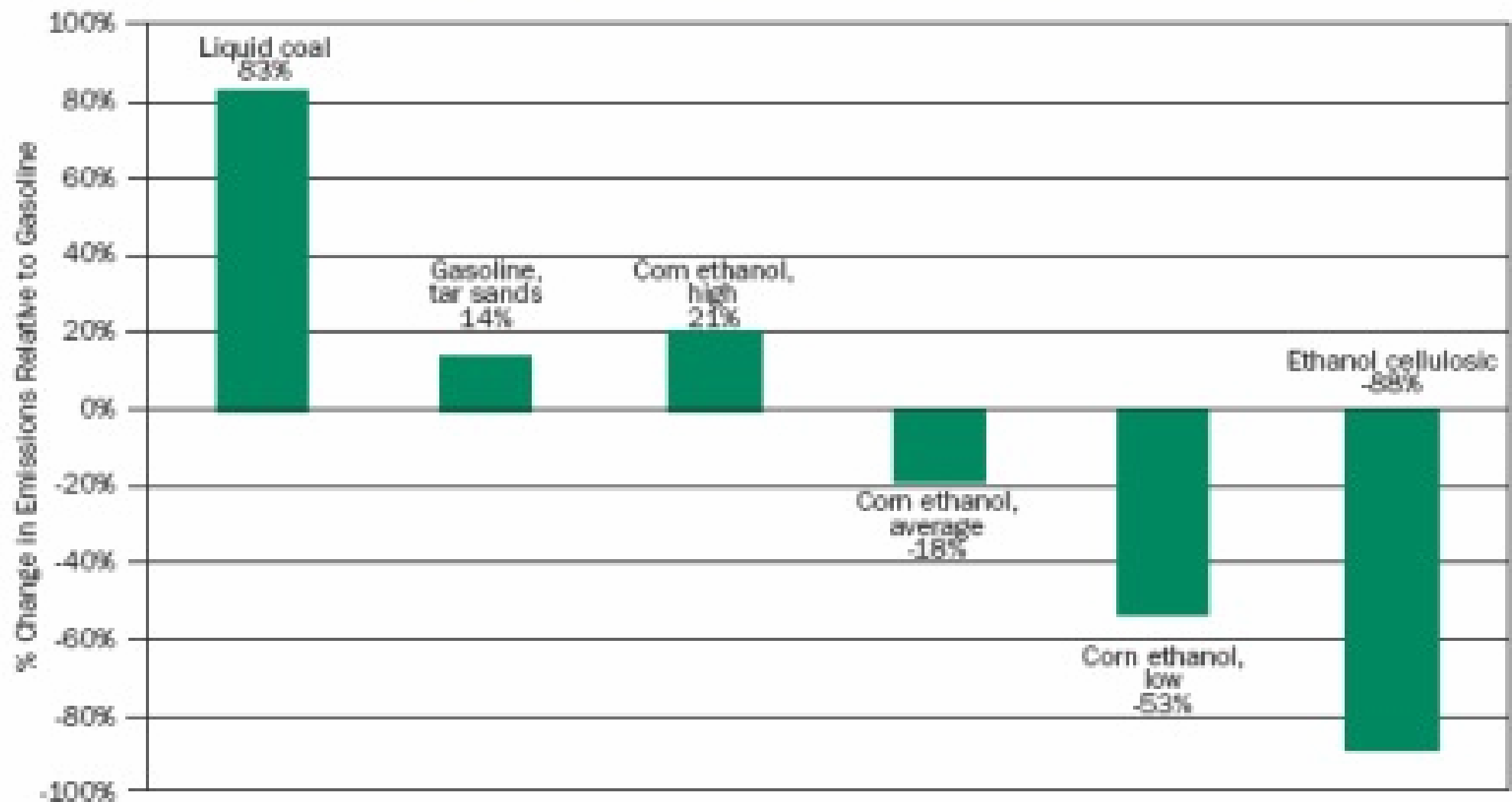
Ciclul CO_2 in biocombustibili



Ciclul CO_2 in biocombustibili



FIGURE ES-1 Life Cycle Global Warming Pollution Relative to Gasoline



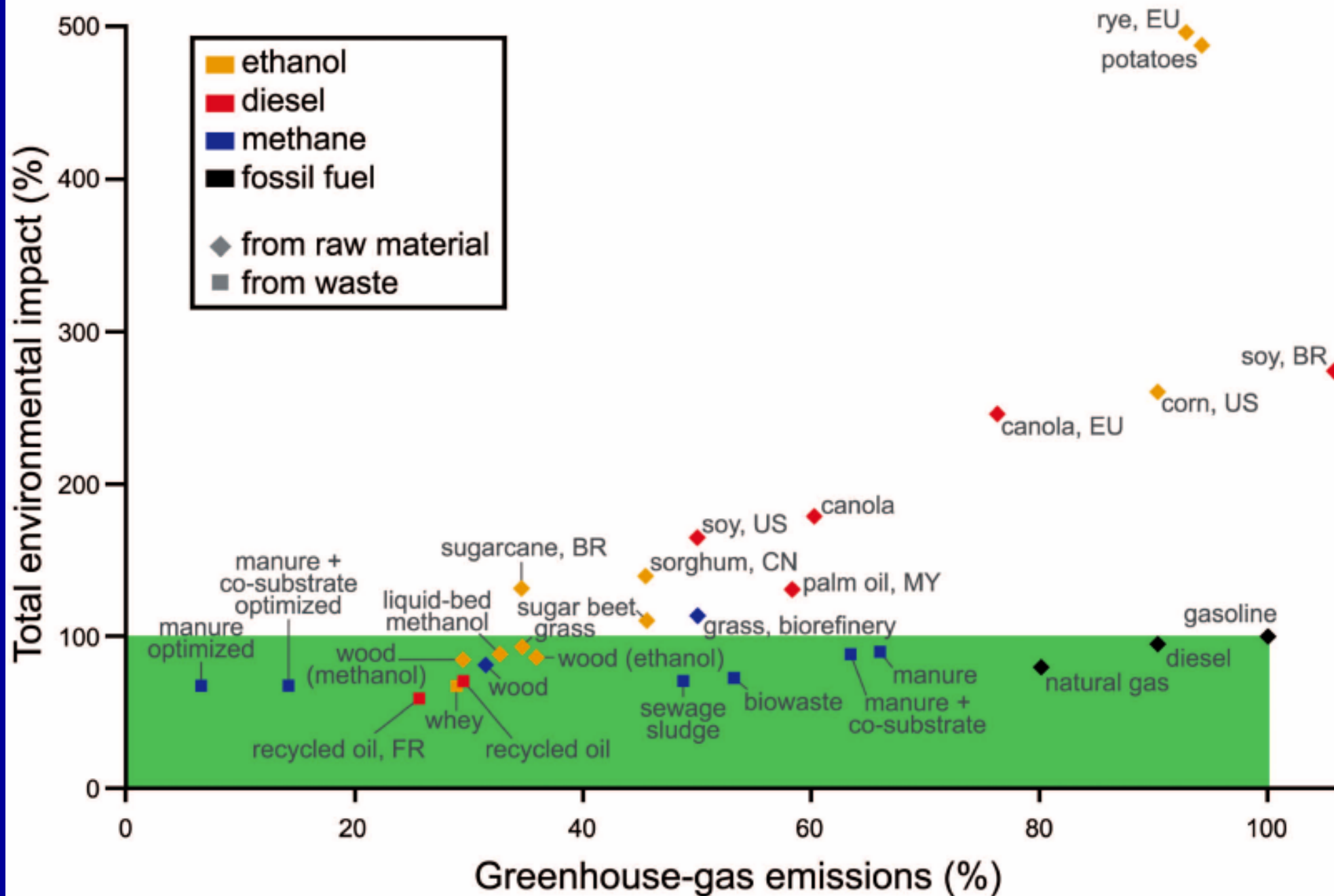
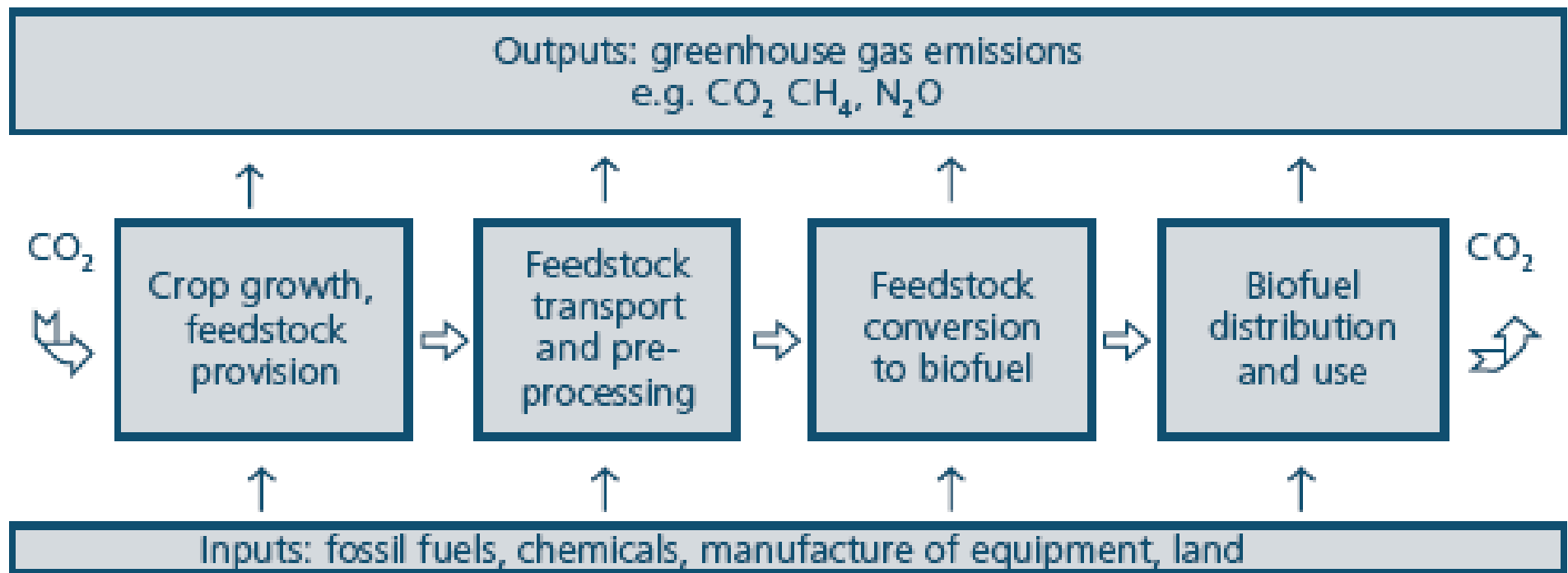


Figure 1.1 Greenhouse gas emissions from production and utilisation of biofuels.



Randamente ale biocombustibililor

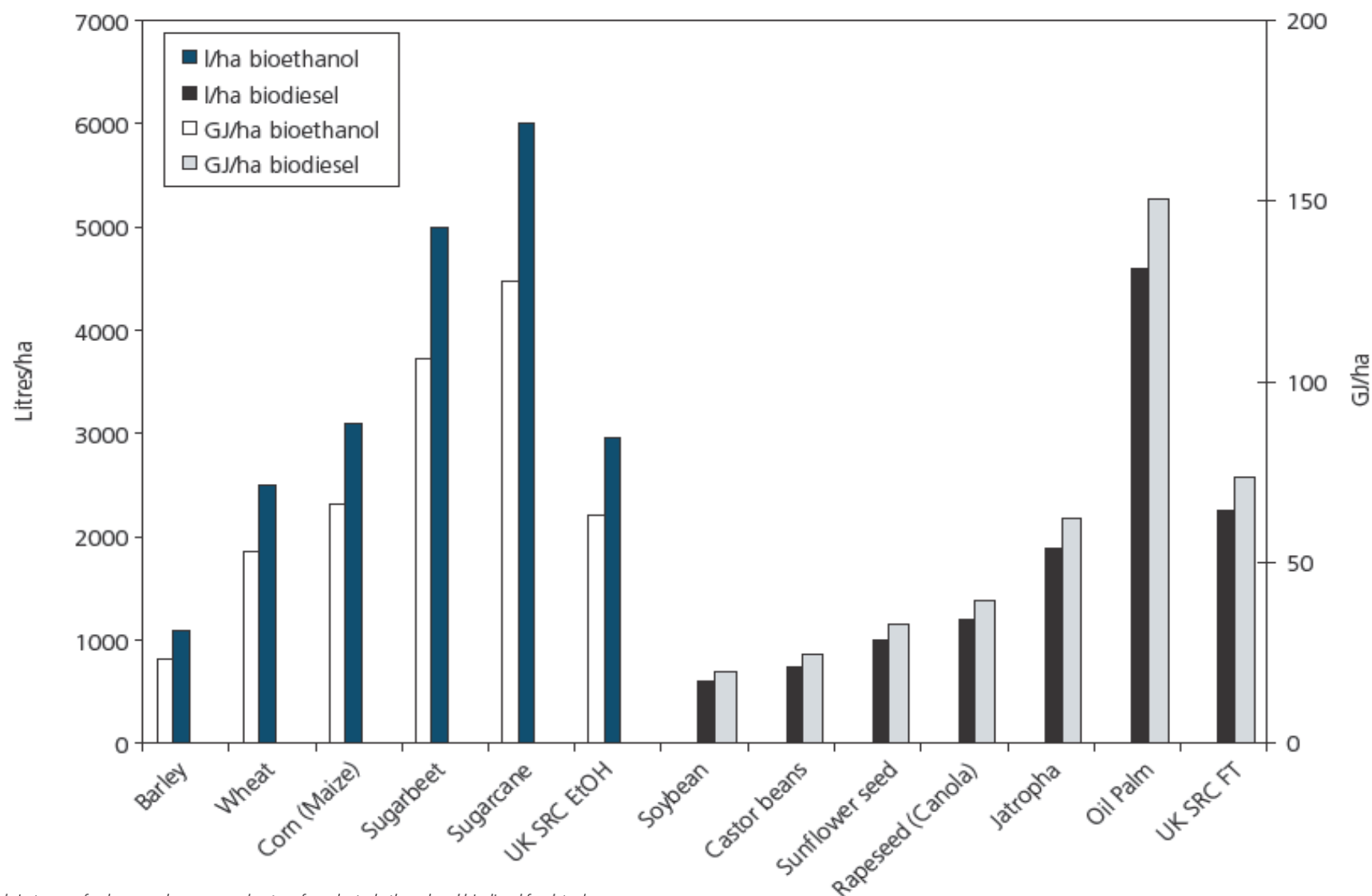


Figure 2.1 Biofuel yields in terms of volume and energy per hectare for selected ethanol and biodiesel feedstock. The data are based on currently available sugar, starch and oil feedstocks converted into liquid fuels using conventional technology and show basic gross output (ie without energy costs for production). For comparison, data have been included for lignocellulose feedstocks: short rotation coppice (SRC) converted to bioethanol (UK SRC EtOH) and also to synthetic diesel converted by Fischer-Tropsch (UK SRC FT) (see Section 3.5.2 for details of process). (Adapted from IEA 2004).

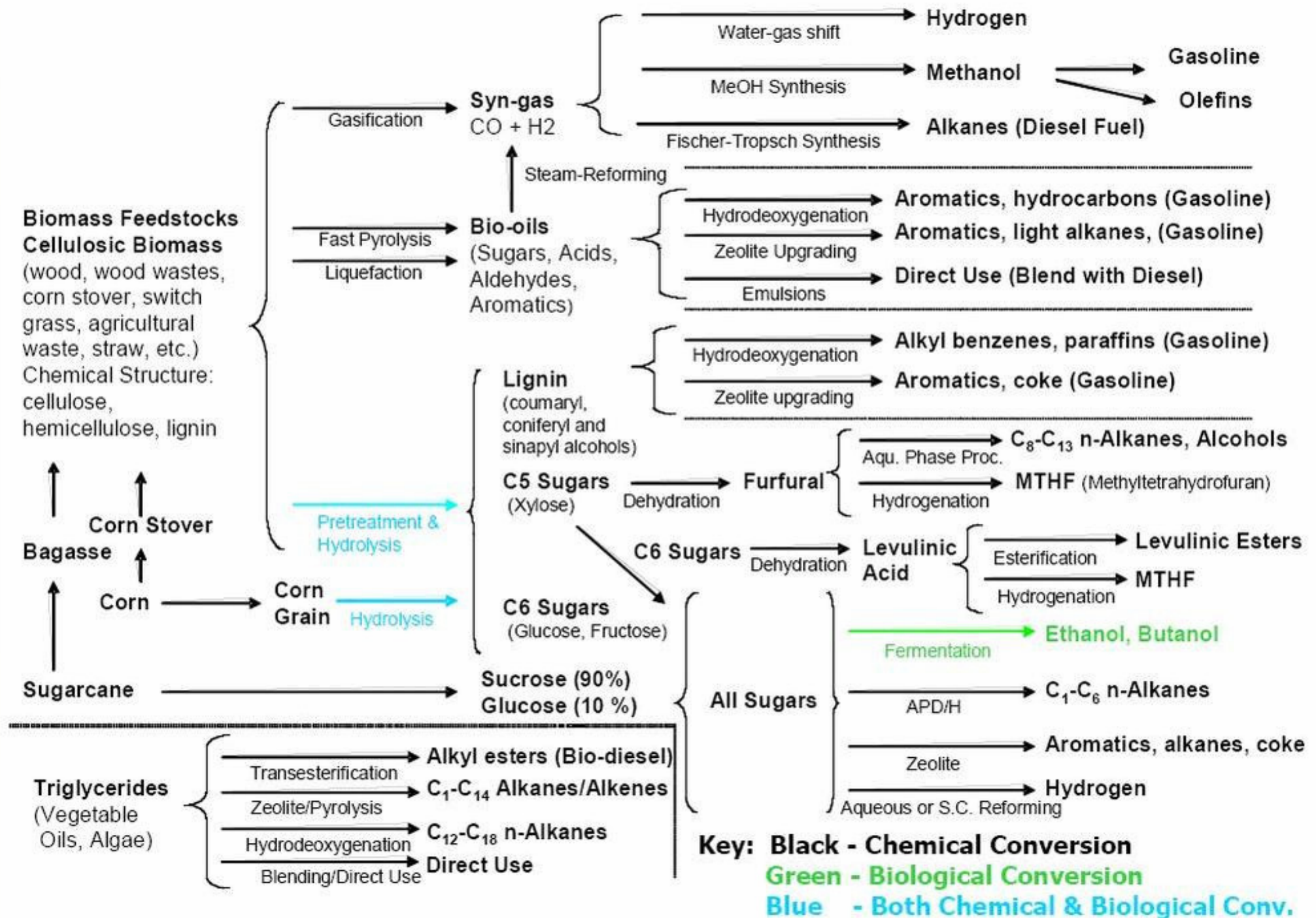
Biocombustibili convenzionali (Generatia I)

First generation (conventional) biofuels			
Biofuel type	Specific names	Biomass feedstock	Production process
Bioethanol	Conventional bioethanol	Sugar beet, grains	Hydrolysis & fermentation
Vagetable oil	Pure plant oil (PPO)	Oil crops (rape, soia, sunflower)	Cold pressing/extraction
Biodiesel	Biodiesel from energy crops	Oil crops (rape, soia, sunflower)	Cold pressing/extraction & transesterification
Biodiesel	Biodiesel from waste (FAME/FAEE)	Waste/cooking/frying oil/animal fat	Transesterification
Biogas	Upgraded biogas	(Wet) biomass	Digestion
Bio-ETBE		Bioethanol	Chemical synthesis

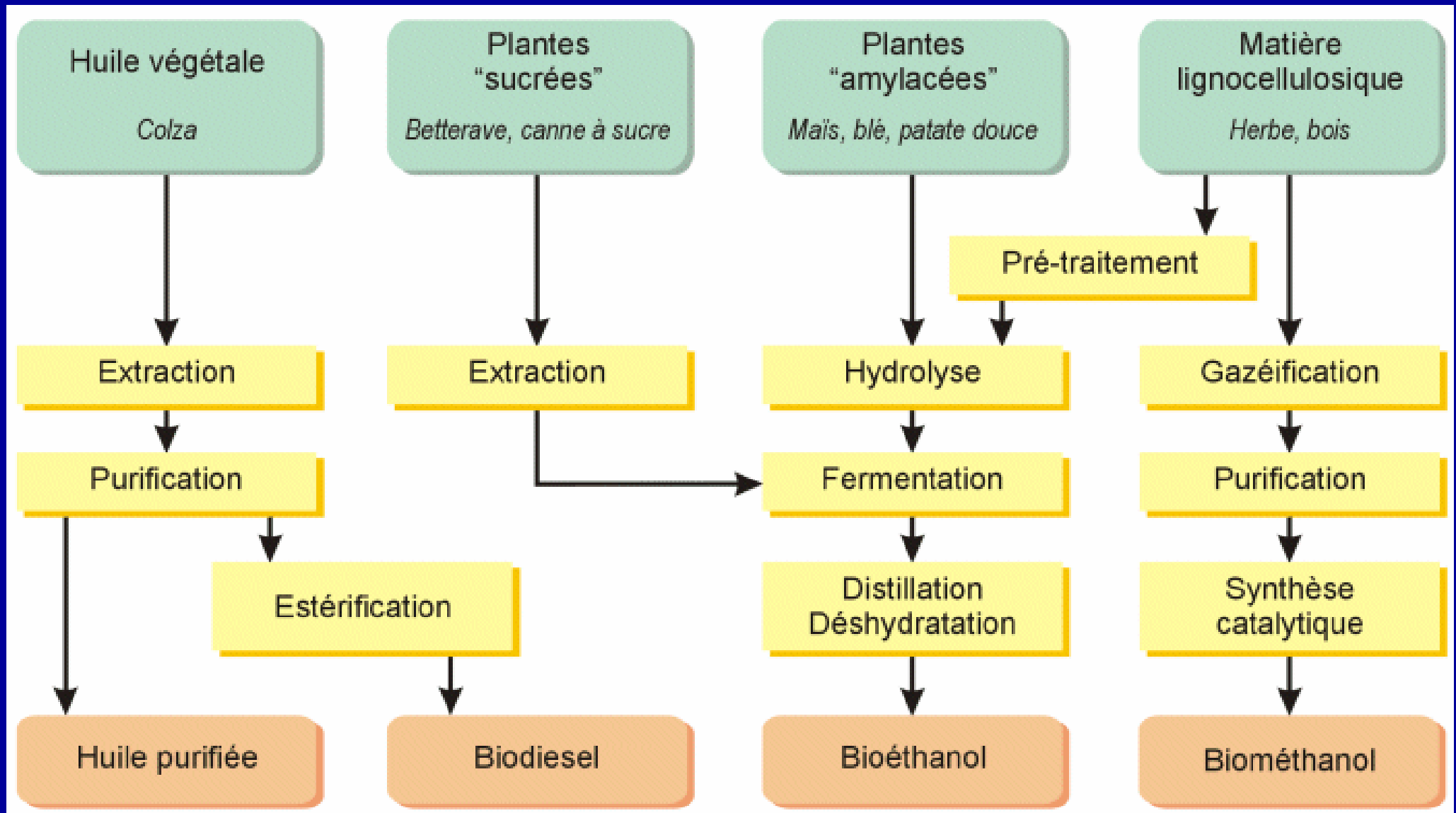
Biocombustibili de generatia a II-a

Second generation biofuels			
Biofuel type	Specific names	Biomass feedstock	Production process
Bioethanol	Cellulosic bioethanol	Lignocellulosic material	Advanced hydrolysis & fermentation
Synthetic biofuels	Biomass-to-liquids (BTL) Fischer-Tropsch (FT) diesel Synthetic biodiesel Biomethanol Heavier (mixed) alcohols Biodimethylether (Bio-DME)	Lignocellulosic material	Gasification & synthesis
Biodiesel	Hydro-treated biodiesel	Vegetable oils and animal fat	Hydro-treatment
Biogas	SNG (Synthetic Natural Gas)	Lignocellulosic material	Gasification & synthesis
Biohydrogen		Lignocellulosic material	Gasification & synthesis or biological process

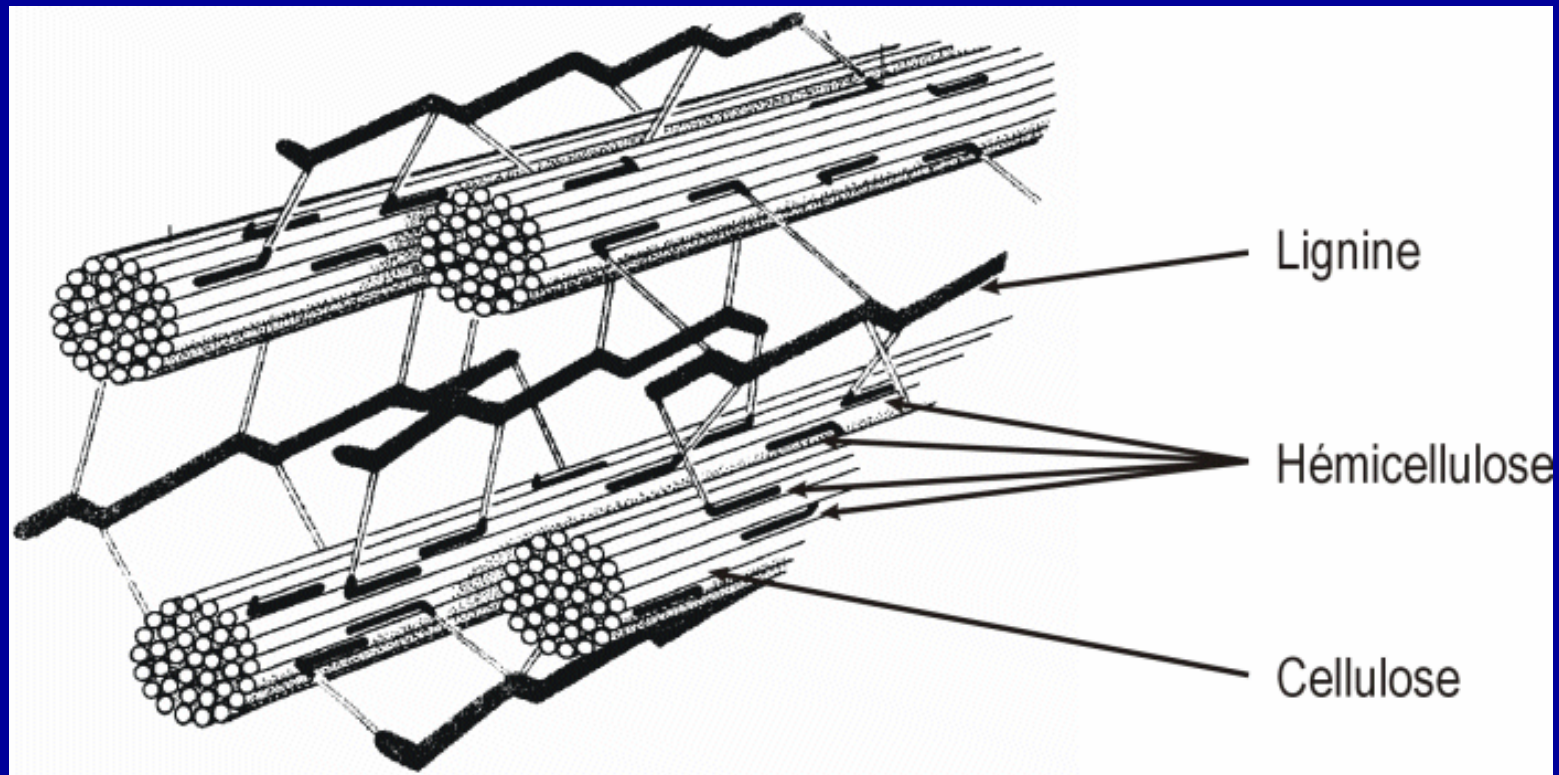
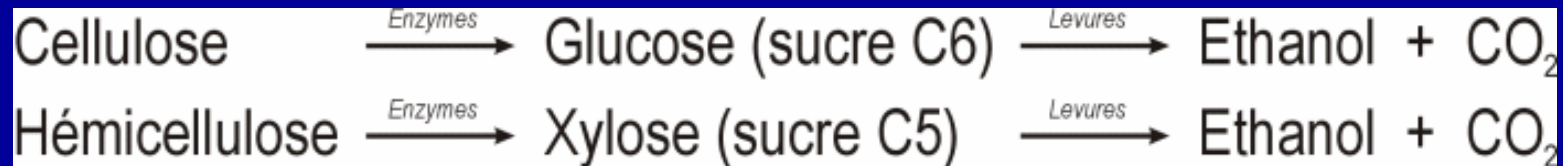
Routes to Make a Biofuel, adapted from Huber et al. [2006].



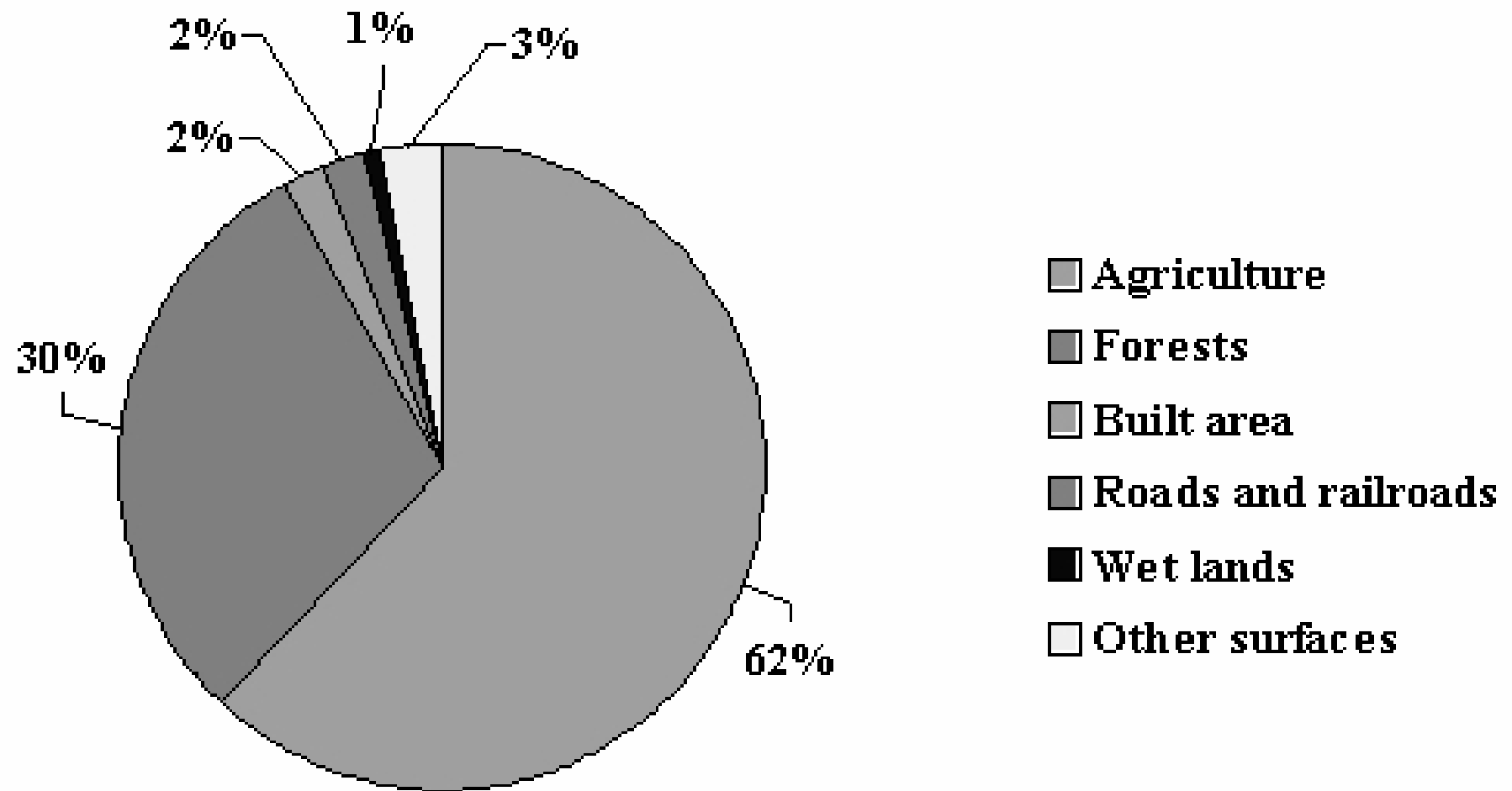
Biocombustibili - scheme generale de obtinere



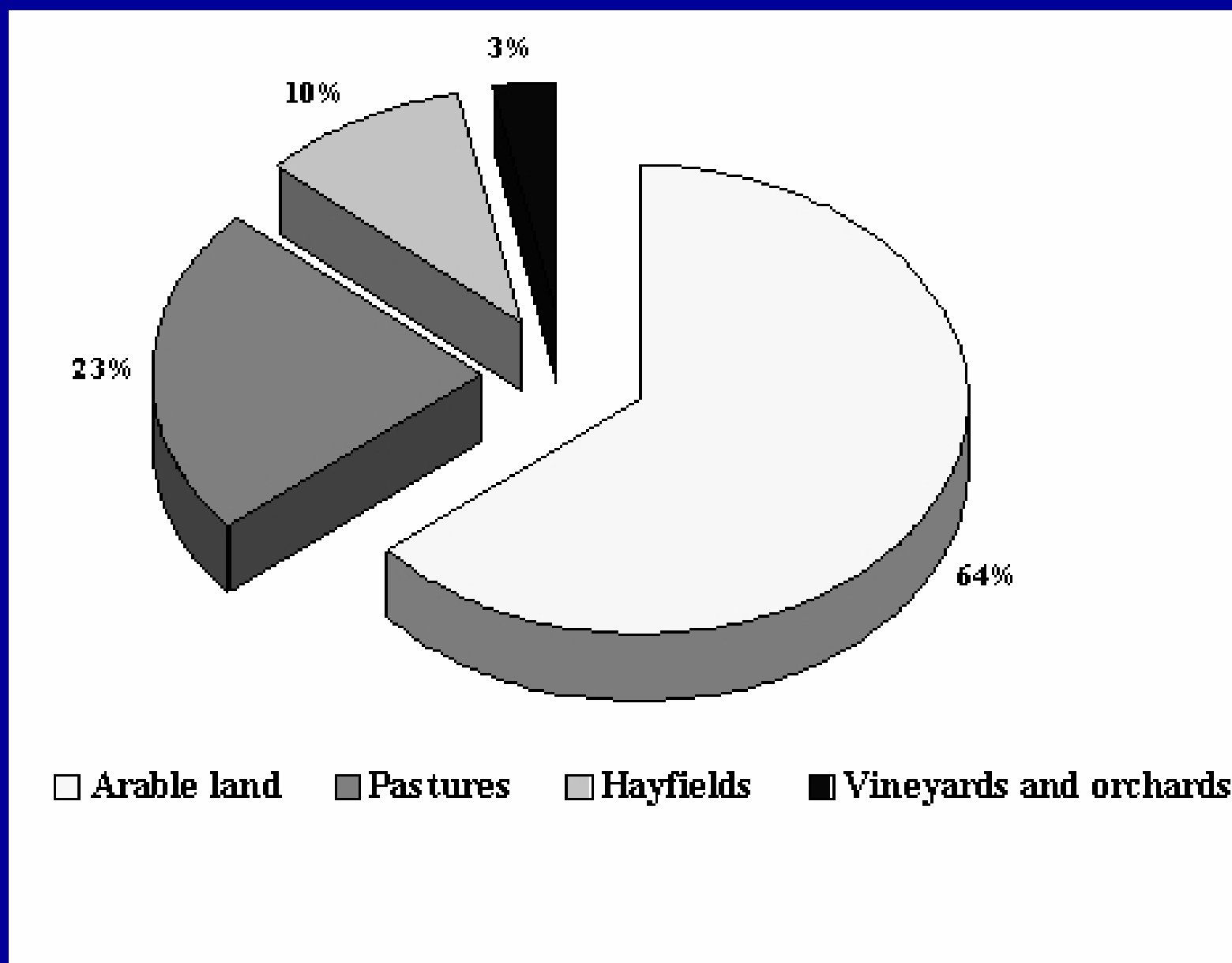
Bioetanol - generatia a II-a



Romania - distributia terenurilor



Romania - distributia terenurilor agricole



Country	Needed area (ha)	Arable land (1000 ha)	Needed share of arable land	Set aside land (1000 ha)	Needed share of set aside land
AT	130	1400	9%	107	120%
BE	130	820	16%	24	537%
DE	1500	11800	13%	1137	133%
DK	80	2300	4%	213	38%
EL	40	2700	1%	30	119%
ES	2100	13300	16%	1329	159%
FI	120	2200	5%	177	65%
FR	1200	18400	6%	1489	78%
IE	30	1100	3%	29	101%
IT	80	8000	1%	231	33%
NL	150	910	16%	16	910%
PT	450	2000	23%	80	567%
SE	240	2700	9%	264	90%
UK	190	5900	3%	567	34%
BG	1	3500	0%	293	0%
CZ	160	3100	5%	70	224%
EE	18	1100	2%	220	8%
HU	0	4900	0%	215	0%
LT	12	2900	0%	300	4%
LV	10	2900	0%	443	2%
PL	520	14100	4%	130	402%
RO	130	9900	1%	500	27%
SK	120	1500	8%	29	408%
SI	14	170	8%	10	137%
EU15	6400	73500	8.7%	5693	113%
EU+10+2	1000	44100	2.2%	2210	45%
EU15+10+2	7400	118000	6.3%	7903	94%

BIOGAZ

Tabelul 6.1. Substraturi utilizabile pentru digestia anaerobă [49]

Substratul	SU* [%]	SOU** [%SU]	Raport C/N	Randament în biogaz [m ³ CH ₄ /kg SOU]
Dejecții de păsări	15	77	7	0,2 – 0,4
Dejecții de porcine	5 – 7	77 – 85	5 – 10	0,2 – 0,3
Glicerină brută (biodiesel)	> 98	90 – 93	-	0,69 – 0,72
Cartofi putreziți	25	79	25	0,5 – 0,6
Trifoi	20	80	12	0,4 – 0,5
Șrot de mere	25	86	30	0,3 – 0,4
Grăunțe epuizate	20 – 22	87 – 90	10	0,6 0,7
Pâine (resturi)	90	96 – 98	42	0,7 – 0,75
Melasă	80	95	14 – 27	0,3
Zer	95	-	27	0,5 – 0,6
Șrot de semințe de rapiță	92	97	9 – 12	0,58 – 0,62
Resturi verzi	60 – 75	30 – 70	40 – 80	0,2 – 0,6
Nămoluri flotante (grăsime)	5 – 24	83 – 98	-	0,6 – 0,8
Conținut intestinal	12 – 15	80 – 84	17 – 21	0,2 – 0,3
Conținut stomacal de rumegătoare (presat)	20 – 45	90	11 – 20	0,6 – 0,7
Măcinătură animală	8 – 25	90	-	0,5 – 0,8
Grăsime (de la separatoare)	35 – 70	96	-	0,7 (1,0)
Iarbă	21 – 23	76 – 80	22 – 24	0,45 – 0,5

* - substanță uscată; ** - substanță organică uscată

BIOGAZ

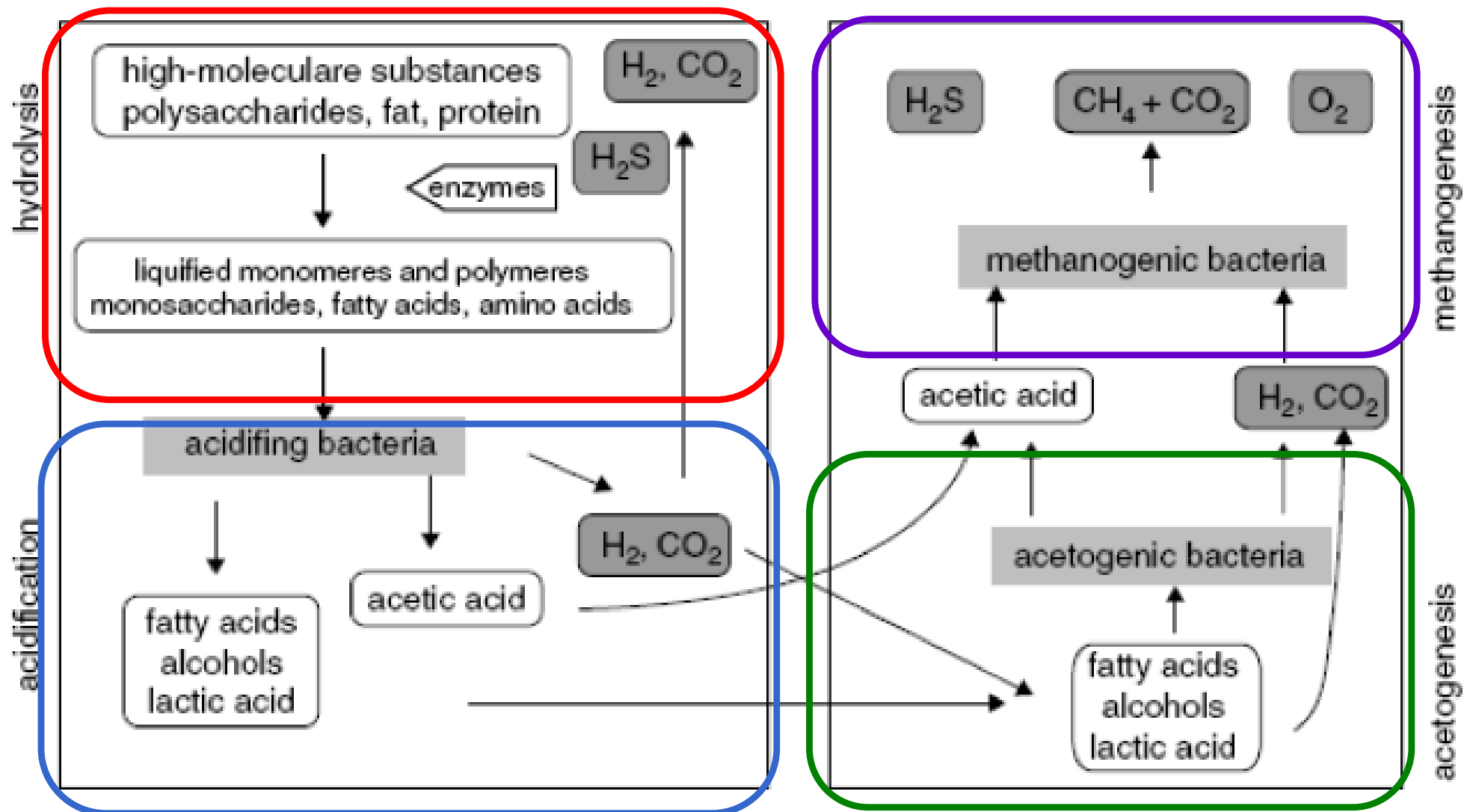


Figura 6.1. Etapele degradării anaerobe a deșeurilor organice [51]

BIOGAZ

Tabelul 6.2. Randamentul specific în biogaz al principalelor componente ale substratului [53]

	Randament în gaz [L/kg SOU]	CH ₄ [% vol]	CO ₂ [% vol]	Putere calorică [kWh/kg SOU]
Glucide	790	50	50	4,0
Lipide	1250	68	32	4,9
Proteine	700	71	29	8,0

Tabelul 6.3. Evaluarea reziduurilor organice și subproduselor în vederea utilizării lor în digestia anaerobă [54]

Material	Comportare			Observații
	excelentă	bună	slabă	
Materiale de origine vegetală provenite din agricultură				
Paie și alte reziduuri fibroase			x	necesită tocare sau măcinare
Material verde, recolte, siloz		x		necesită tocare; pot conține nisip, pietriș; pot spuma
Scurgeri de la însilozare	x			pot rezulta încărcări mari de CCO
Resturi de la recoltare		x		necesită tocare; pot conține nisip, pietriș;
Deșeuri din industria alimentară				
Hrană expirată		x		necesită dezambalare costisitoare
Aluat, resturi din panificație		x		necesită lichefiere (diluare)
Zer	x			nu necesită pretratare
Reziduuri de la conserve și hrană congelată		x		necesită dezambalare costisitoare
Reziduuri de la fabricarea sucurilor de fructe		x		se recomandă tocare

BIOGAZ

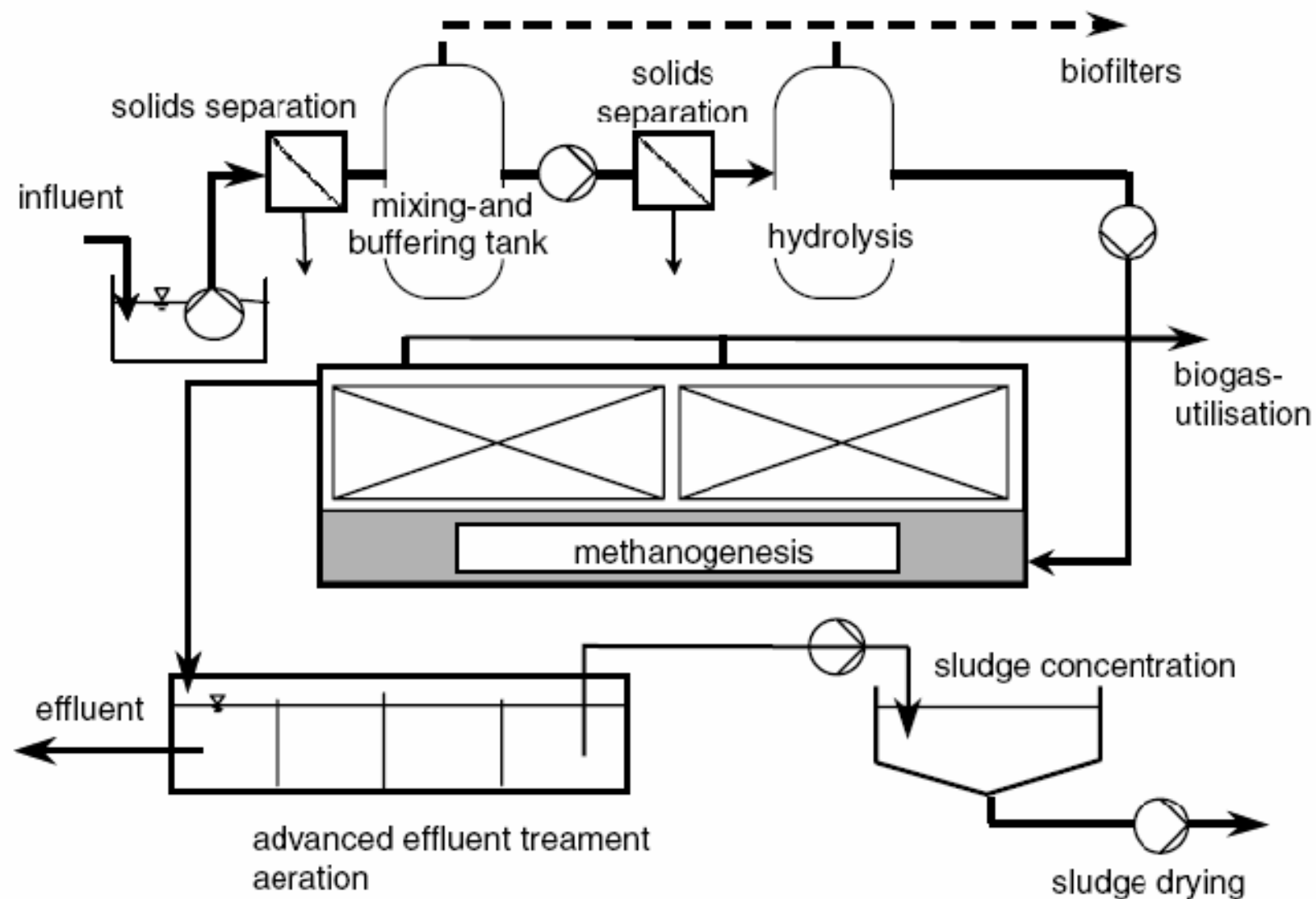
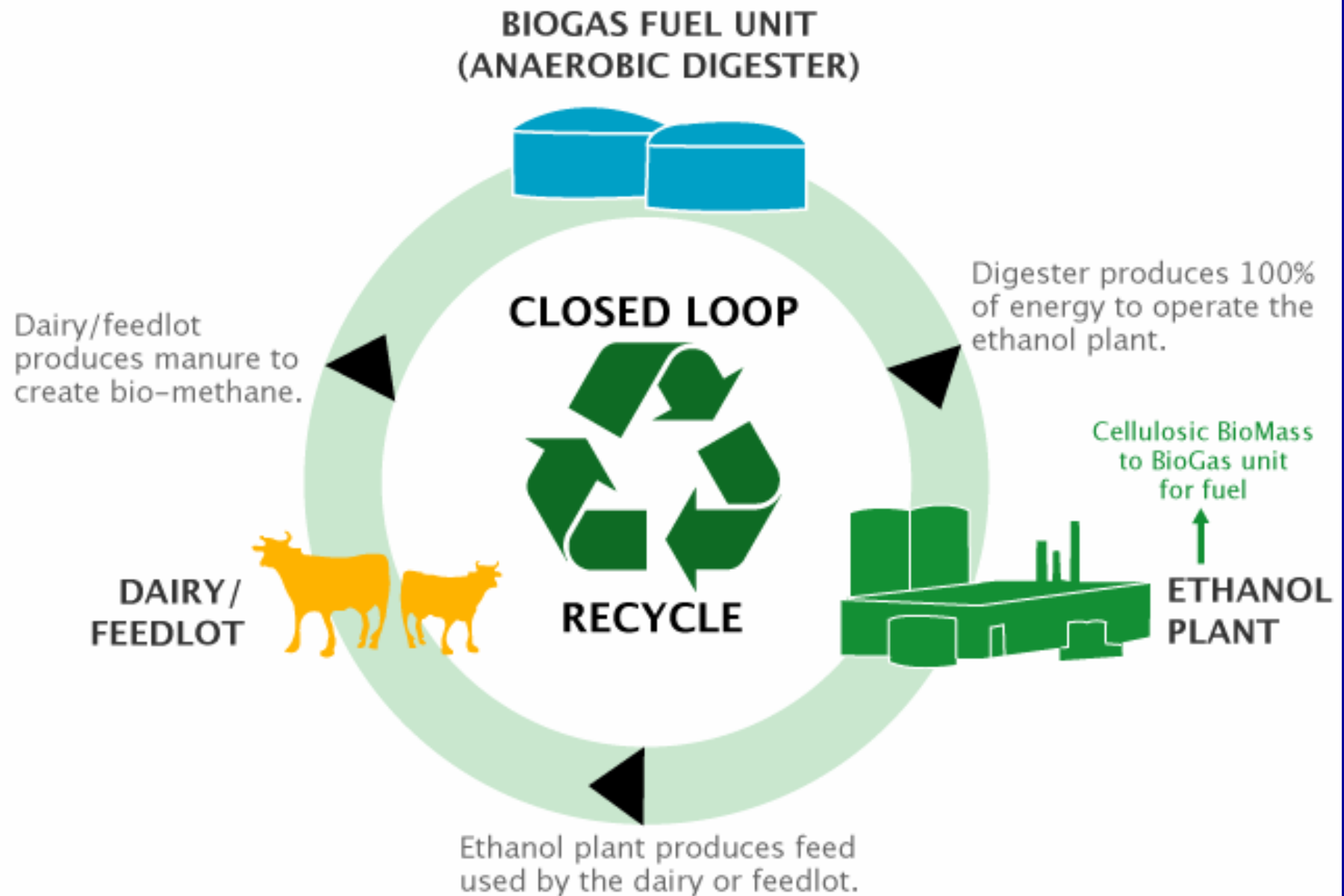


Figura 6.4. Instalație de digestie anaerobă în două trepte [53]

INTEGRARE BIOGAZ - BIOETANOL

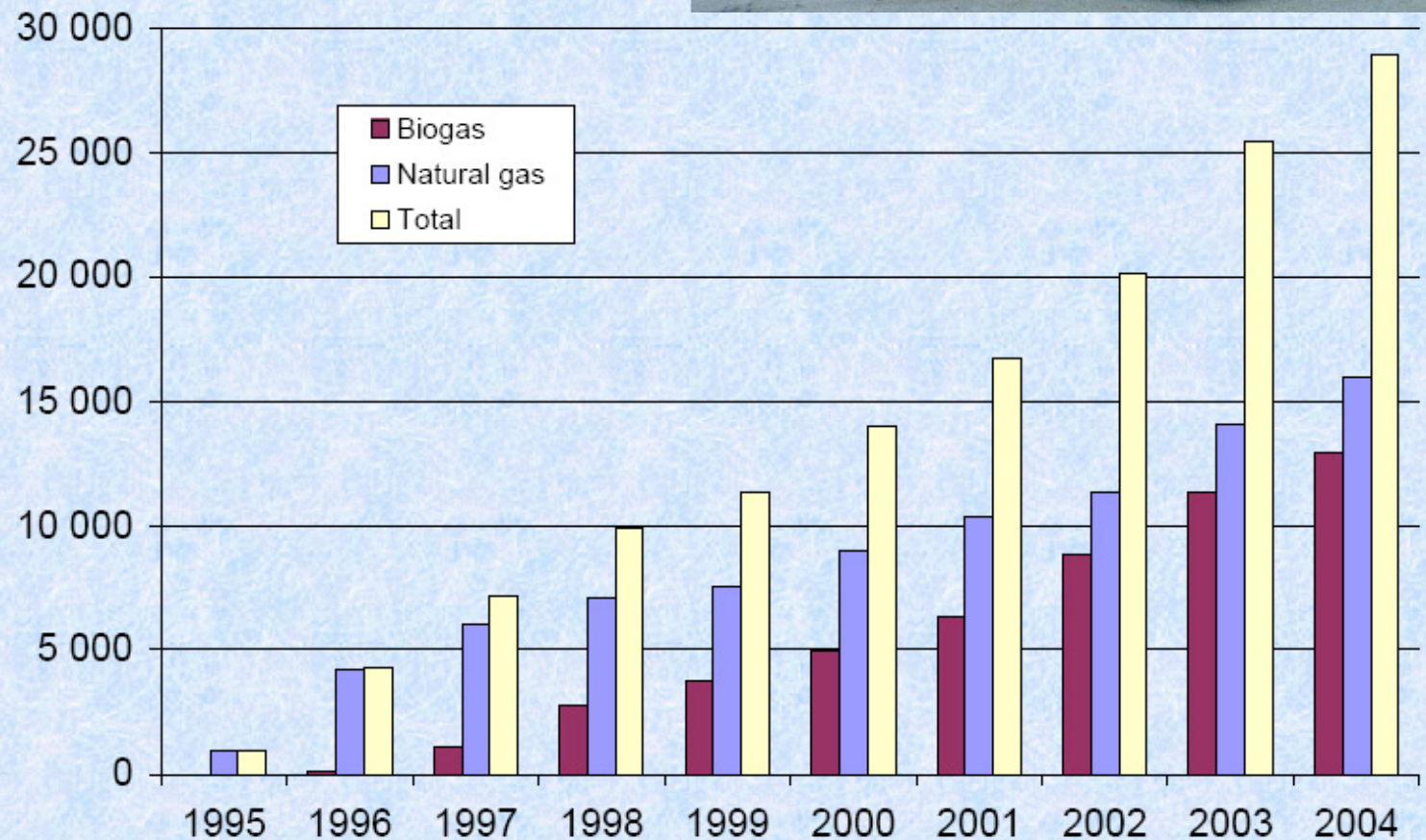




BIOGAZ

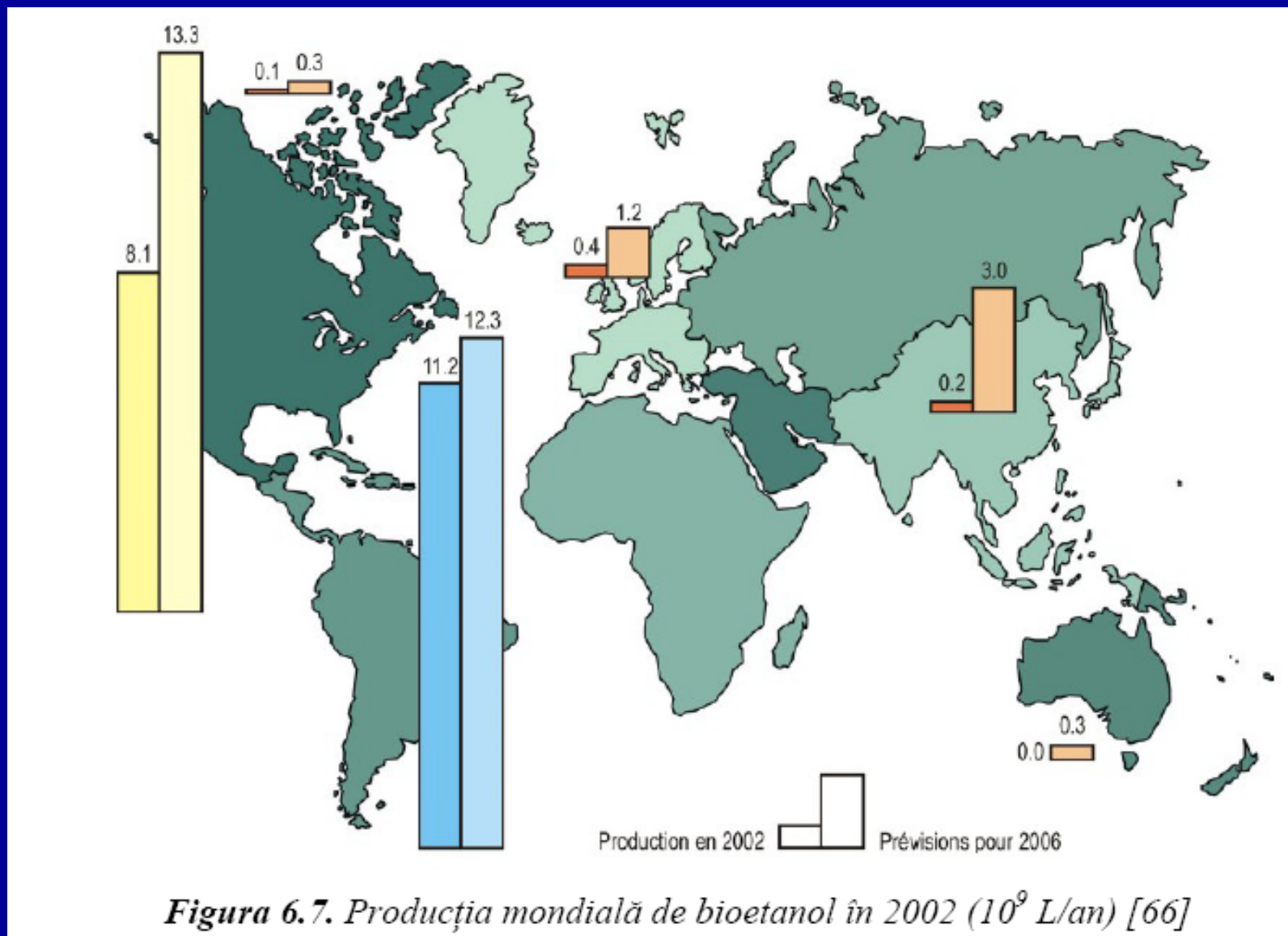


kNm3



Consumul de metan pentru propulsia vehiculelor în Suedia

BIOETANOL



BIOETANOL

- Bioetanol din trestie de zahăr, porumb și cereale: Brazilia, SUA, Franța.
- Producția de etanol din porumb și cereale - încă necompetitivă raportat la prețurile actuale ale benzinei și motorinei.

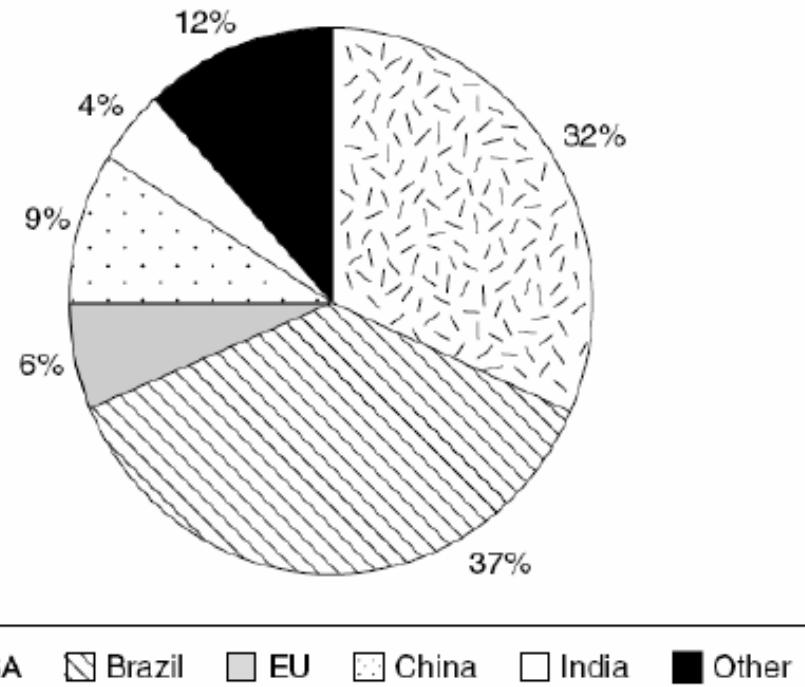


Figura 6.8. Repartizarea producției mondiale de bioetanol în 2004 [67, 68]

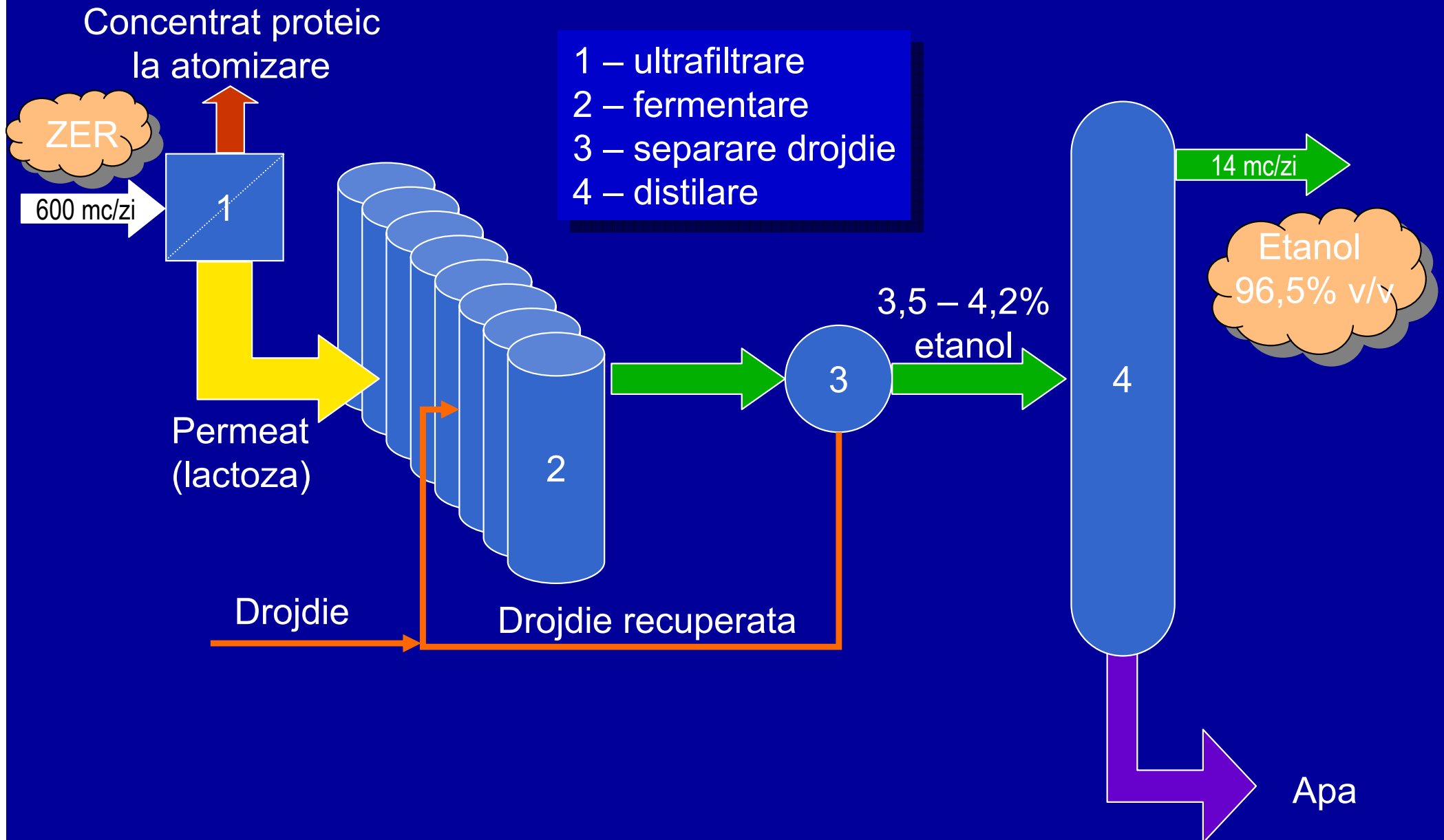
BIOETANOL

- Factorii care dezavantajează valorificarea deșeurilor ind. alimentare la bioetanol:
 - dispersia ridicată a punctelor de generare;
 - caracterul sezonier al producției;
 - variabilitate ridicată a compoziției și a caracteristicilor deșeurilor;
 - necesitatea unor surse suplimentare de azot și de nutrienți (costuri suplimentare);
 - conc. redusă în zaharuri (~4%), insuficientă pentru recuperarea economică a bioetanolului;
 - concurența puternică cu piața stabilă a subproduselor care asigură un profit mai ridicat în valorificarea deșeurilor.

BIOETANOL

- **Zerul** - materia primă acceptabilă pentru producerea pe scară largă a bioetanolului.
- Producția totală de zer rezultată prin prelucrarea laptelui = $82 \cdot 10^6$ tone/an.
- Princ. comp. al zerului = lactoza (peste 70% din conținutul de SU a zerului)
- Producerea bioetanolului din zer:
 - fermentație cu pretratare enzimatică.
 - fermentație fără pretratare enzimatică.

BIOETANOL - procedeul Carbery



BIOETANOL IRLANDA

Carbery - Maxol

Etanol
96,5% v/v

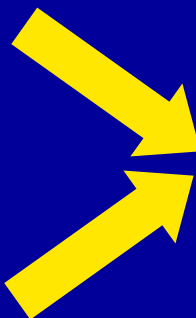


DESHIDRATARE
pe site moleculare



85%

Etanol
99,9% v/v



Benzina

15%



BIODIESEL

- **RME** (rapeseed methyl ester - ester metilic al uleiului de rapiță);
- **PME** (purely [vegetable] methyl ester - ester metilic al uleiurilor vegetale pure);
- **FME** (fat methyl ester - ester metilic al grăsimilor din produse vegetale și animale).

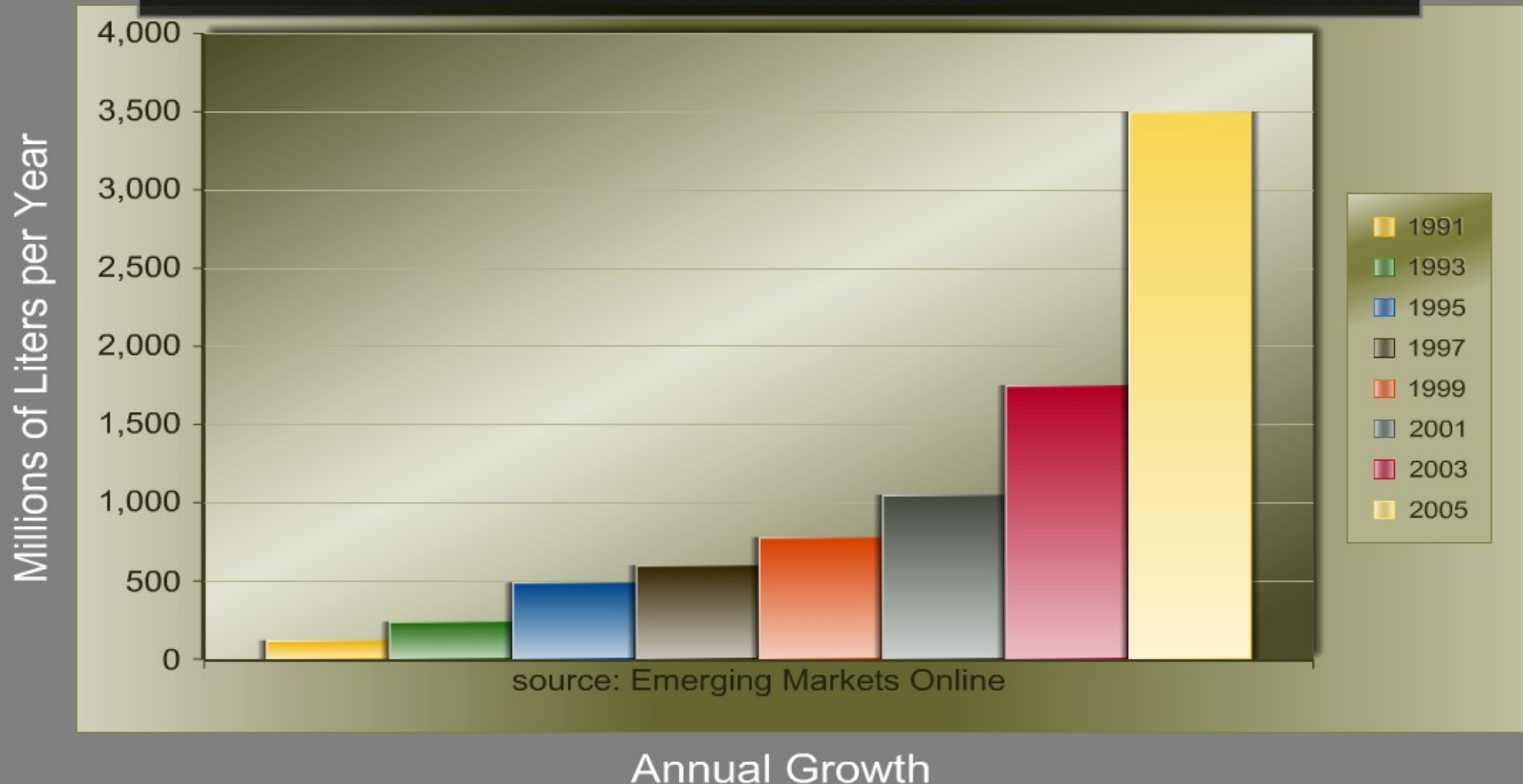
[EN 14214; DIN E 51606]

Tipuri curente:

- B100 - necesita modificari la motor
- B20 - standard comun - utilizabil in motoarele Diesel obisnuite
- B2 - marketing de imagine

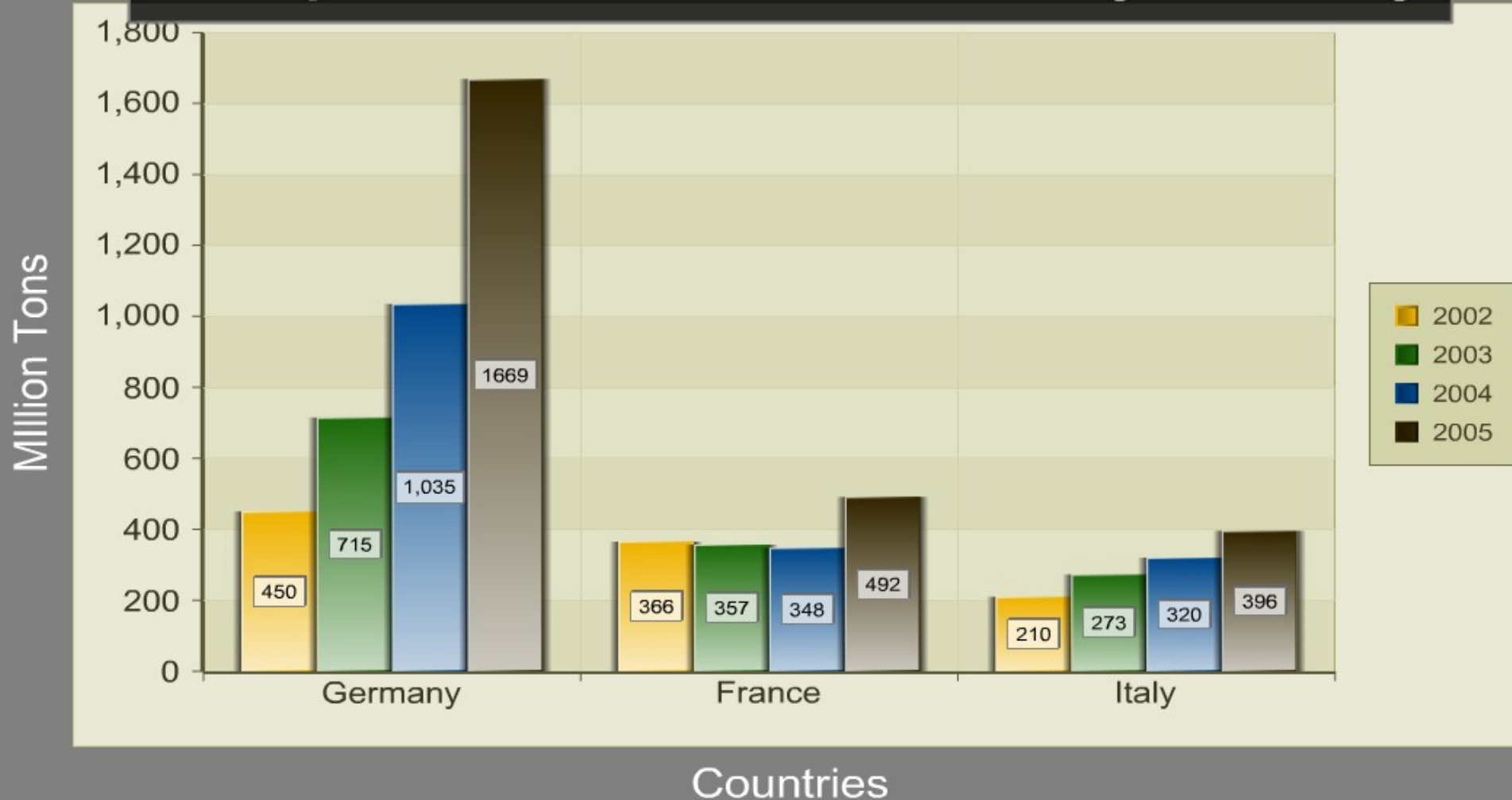
BIODIESEL

World Biodiesel Production 1991-2005



BIODIESEL

European Biodiesel Growth by Country

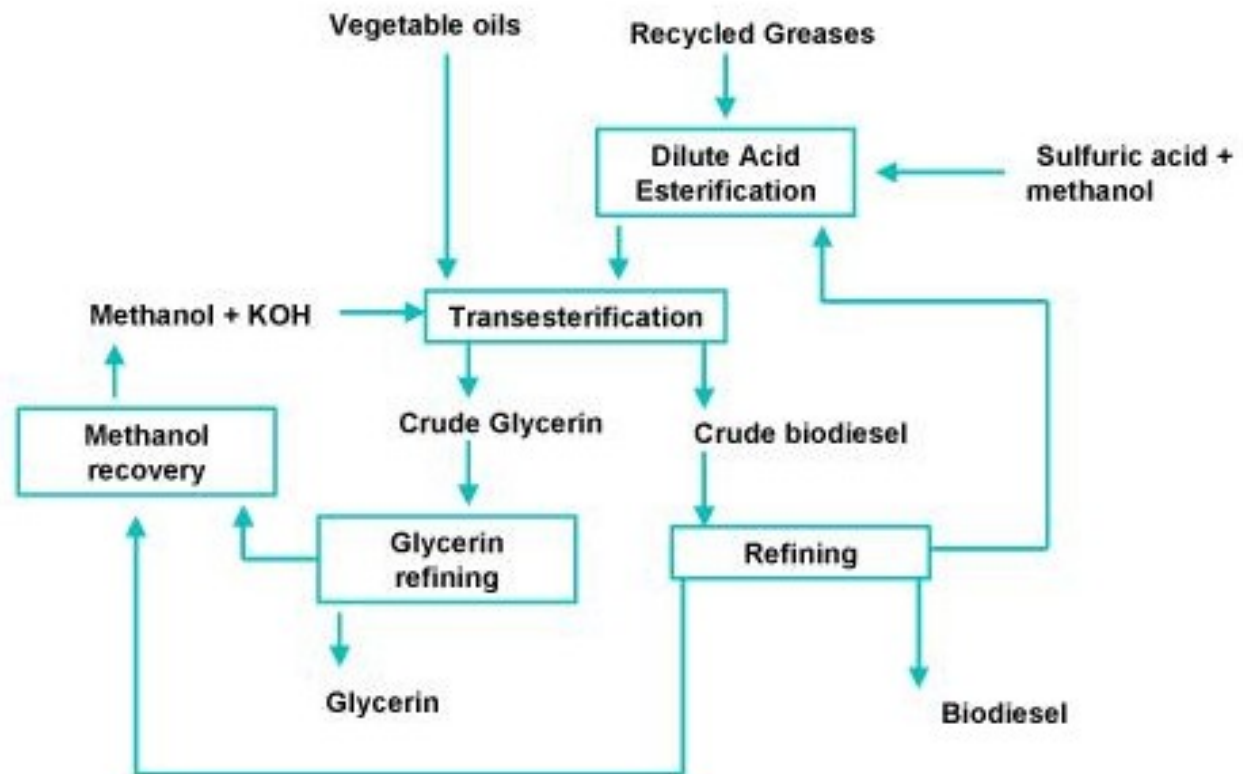
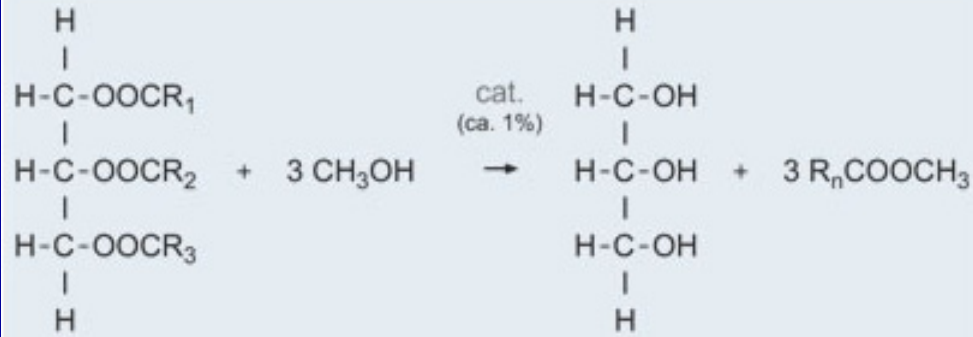


BIODIESEL

U.S. Biodiesel Consumption 2004-2010



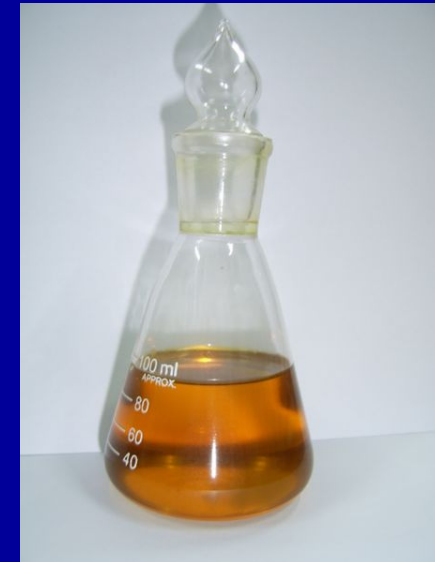
BIODIESEL



BIODIESEL

MATERII PRIME:

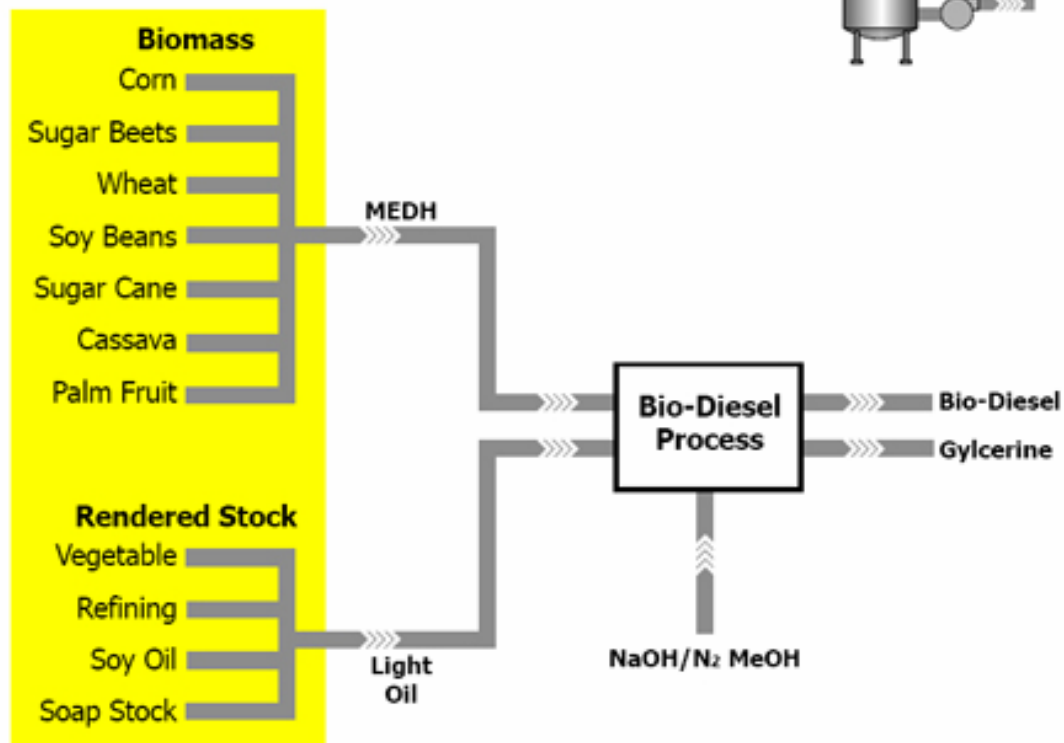
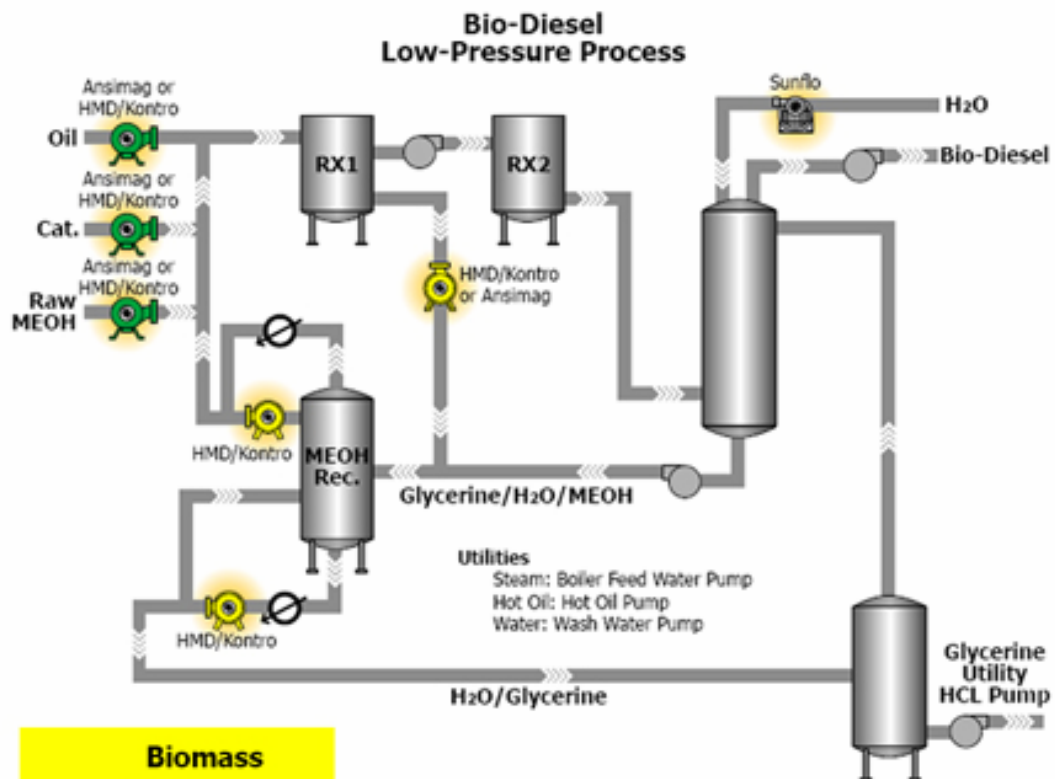
- Uleiuri virgine
- Uleiuri vegetale uzate
- Grasimi animale
- Namoluri municipale
- Depolimerizare termica deseuri



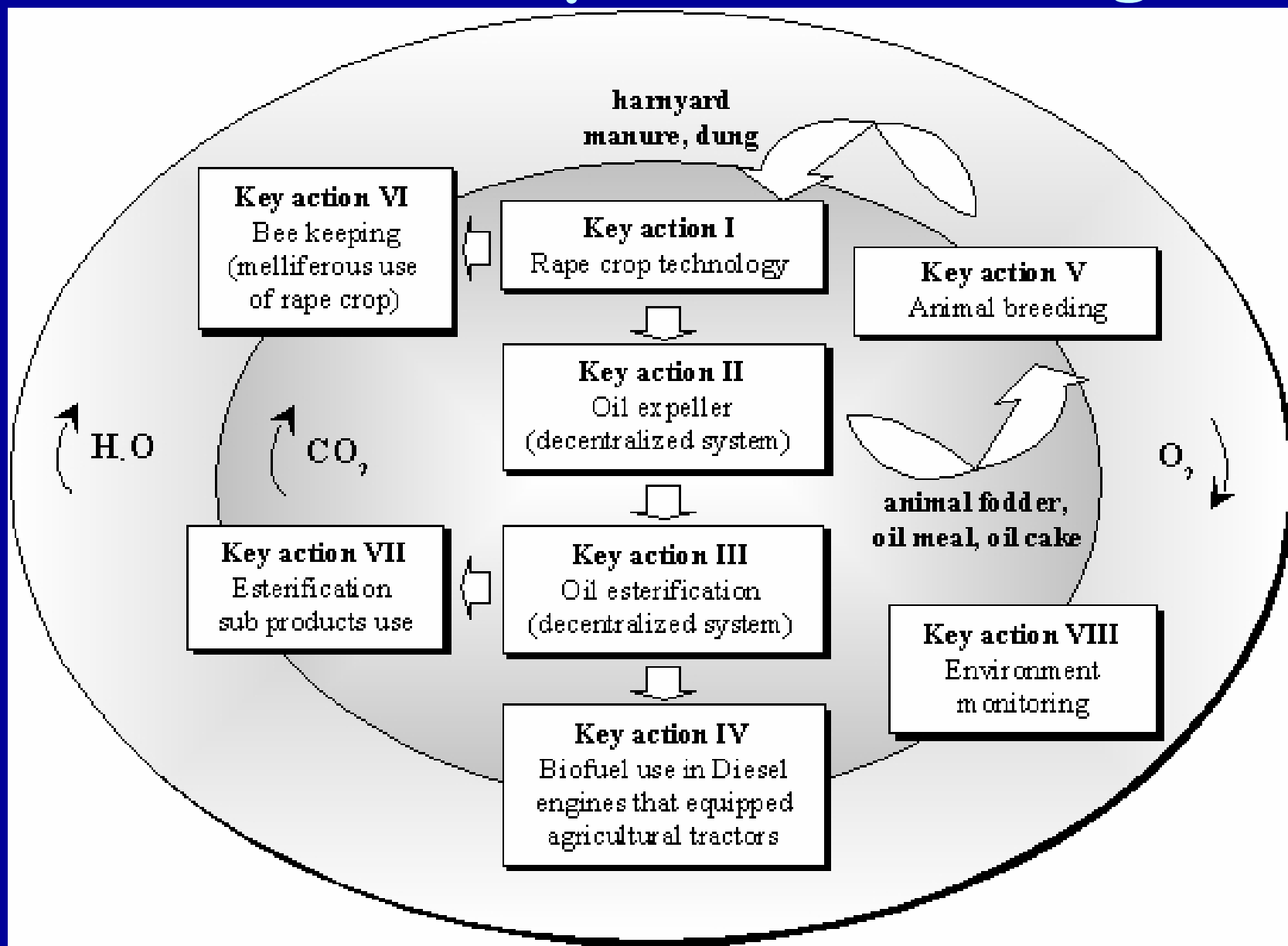
Tabelul 6.10. Materii prime, producție posibilă și prețuri pentru biodiesel în Canada [99]

Materia primă	Producție potențială de biodiesel în 2007 – 2010 [10 ⁶ L]	Cost materie primă [c/lb]	Cost previzionat biodiesel [c/L]
Seu	160	16,5	48
Unsoare galbenă	80	23,0	61
Canola	220	34,0	80
Soia	40	-	-

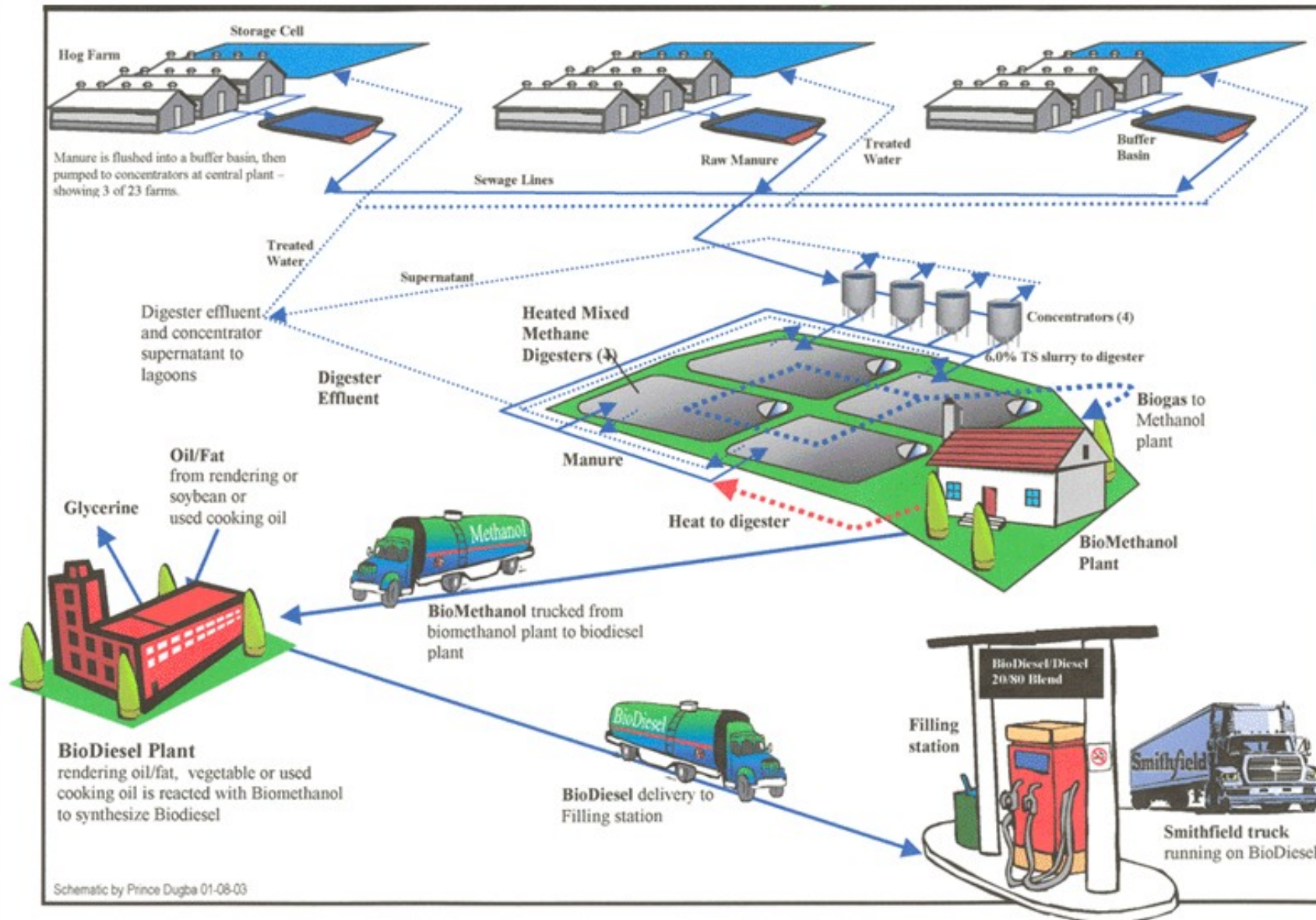
Biodiesel - procedeu la joasa presiune



BIODIESEL - productie integrata



BIODIESEL - productie integrata



BIODIESEL - perfectionarea procesului

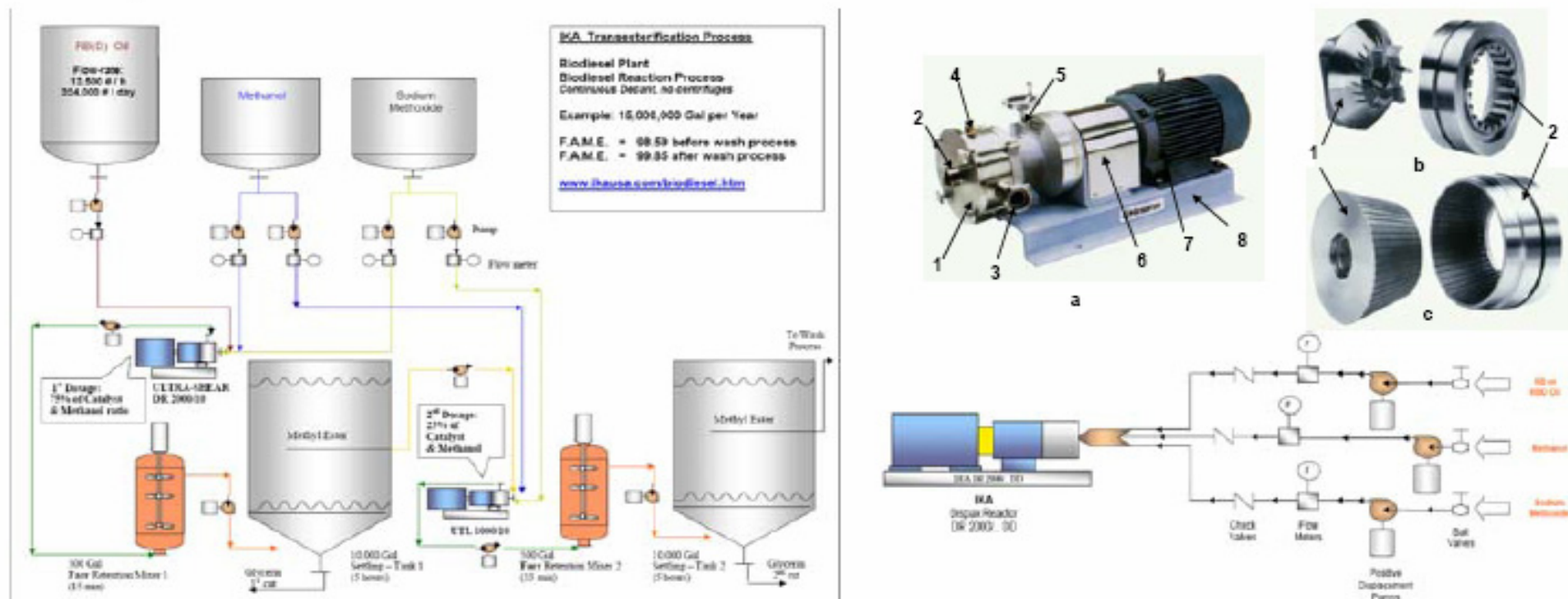
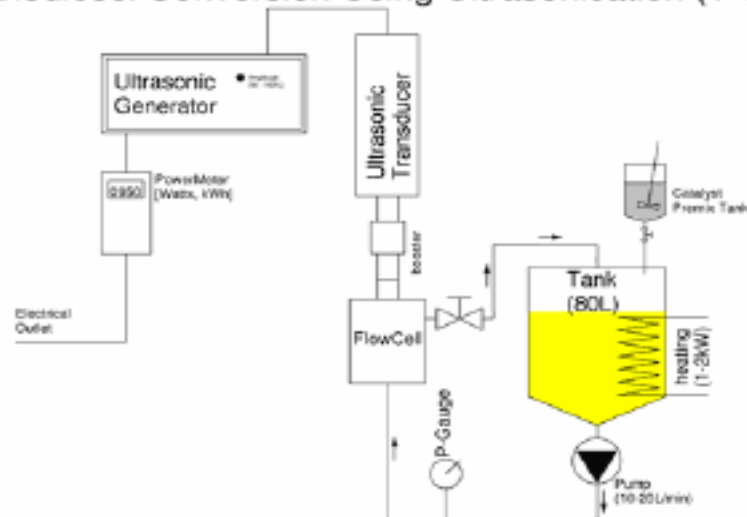


Figura 6.15. Instalație de transesterificare a grăsimilor echipată cu amestecătoare cu forfecare ridicată montate in-line [36, 106]

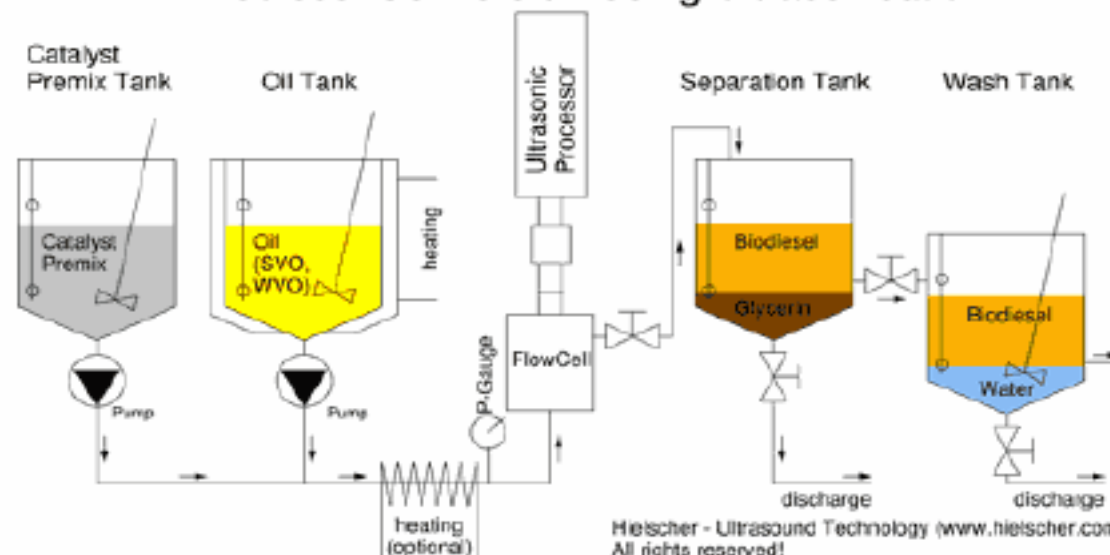
BIODIESEL - perfectionarea procesului

Biodiesel Conversion Using Ultrasonication (1 Tank)



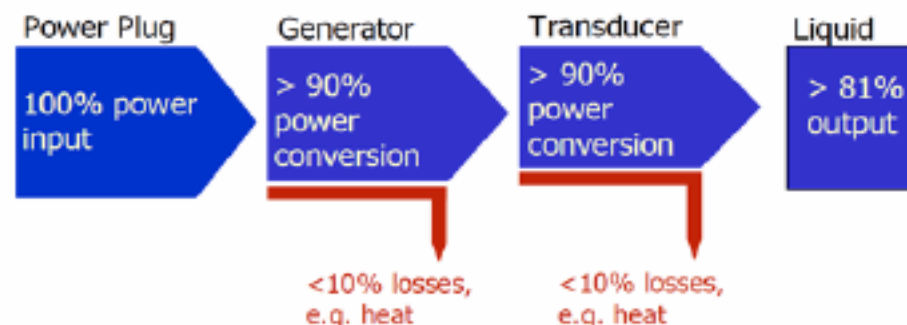
Hielscher - Ultrasound Technology (www.hielscher.com)
All rights reserved!

Biodiesel Conversion Using Ultrasonication



Hielscher - Ultrasound Technology (www.hielscher.com)
All rights reserved!

Debit [L/h]	Putere necesară [kW]
50 – 200	1
200 – 800	4
800 – 3 200	16
5 000 – 20 000	96
50 000 – 200 000	992



Overall Efficiency approx. 80 - 90%

www.hielscher.com

Figura 6.16. Utilizarea ultrasunetelor în procesul de obținere a biodieselului [107]

BIODIESEL - perfectionarea procesului

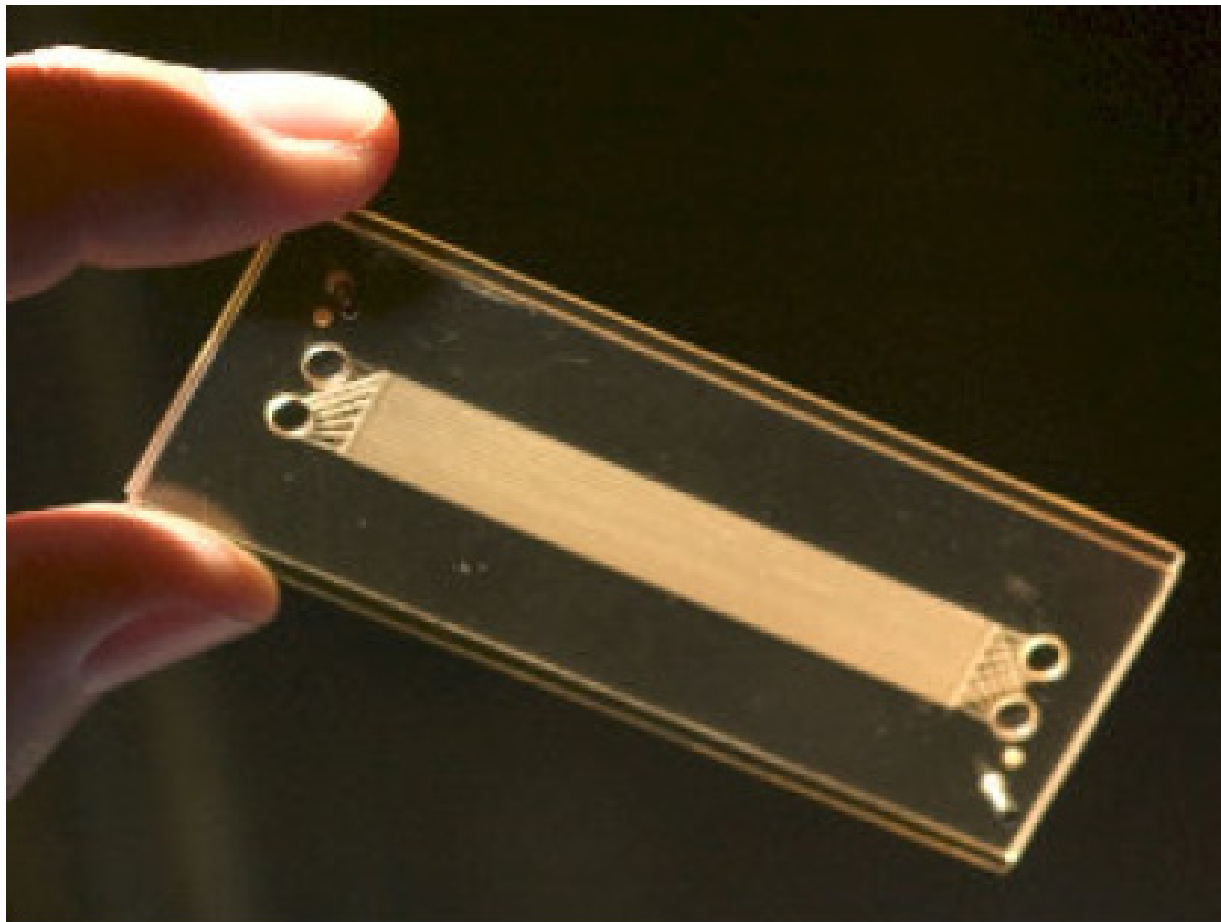


Figura 6.17. Microreactor cu canale pentru producerea biodieselului [111]

BIOHIDROGENUL

- METODE DE OBTINERE:
 - fermentarea anaerobă a deșeurilor organice cu obținere directă de hidrogen;
 - fermentarea anaerobă a deșeurilor organice cu obținere de metan, urmată de conversia catalitică a acesuia cu vapori de apă cu formare de hidrogen și dioxid de carbon;
 - fotosinteza.

BIOHIDROGENUL

Tabelul 6.11. Costuri comparative la producerea hidrogenului în instalații la scară mică ($100 - 1000 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{h}$) [115]

Tehnologia	Cost [€/m ³ H ₂]	Emisii de CO ₂ [kg/m ³ H ₂]
Reformarea cu abur a gazului natural	0,32	0,8
Electroliza apei cu electricitate convențională	0,23	1,8
Electroliza cu electricitate „săracă” în CO ₂	0,27 – 0,36	0
Producție biologică din biomasă (estimare)	0,21	0
Reformarea cu abur a biometanului	0,32	0
Electroliza apei cu energie eoliană	0,25	0
Electroliza apei cu celule fotovoltaice	2,95	0

BIOHIDROGENUL

- Reacția globală de conversie a glucozei:



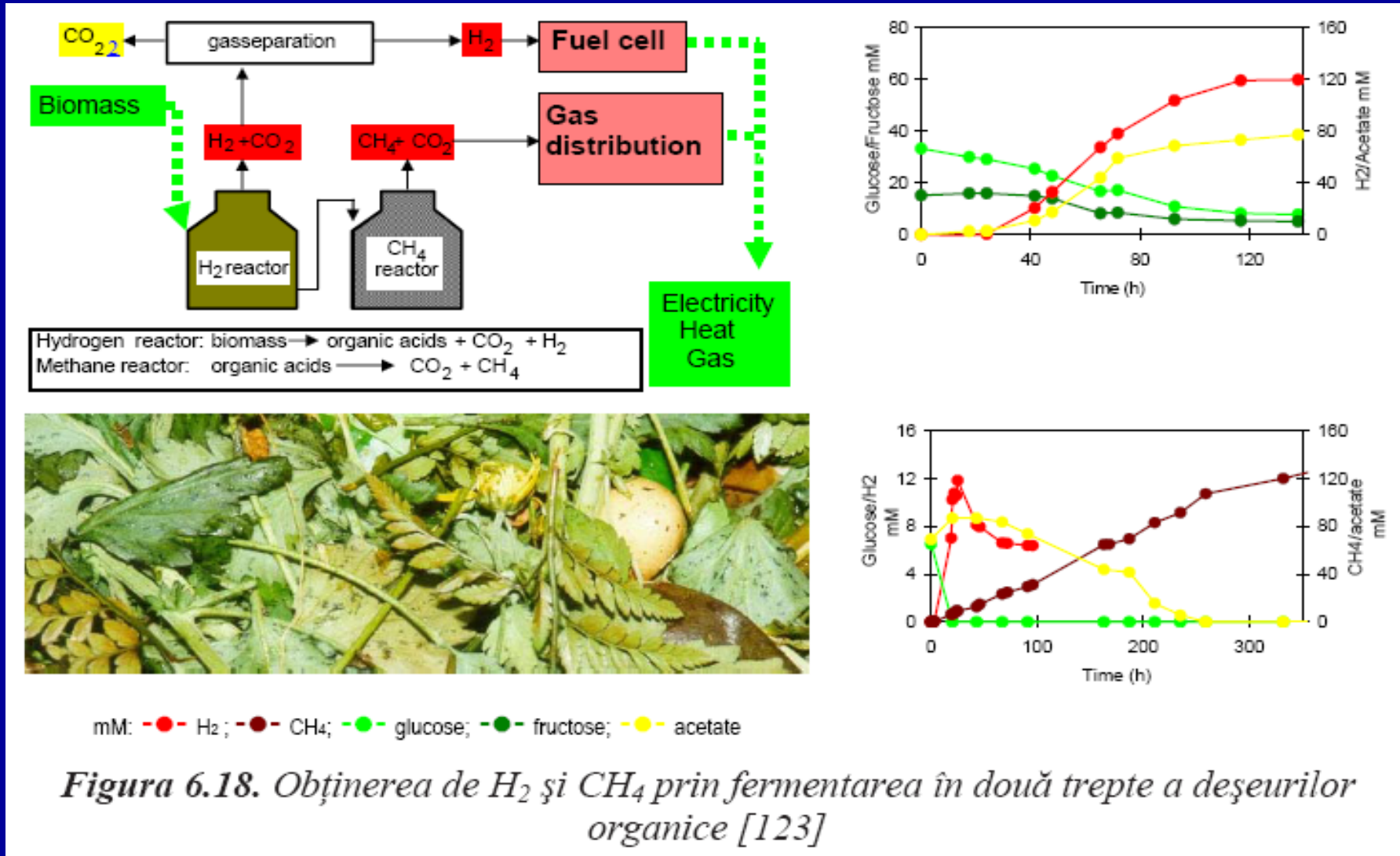
- Microorganismele termofile sunt capabile să utilizeze o gamă largă de deșeuri organice:
 - sucul de trestie de zahăr,
 - pulpa pe porumb,
 - reziduurile de la fabricarea brânzei tofu,
 - zerul și zara,
 - paiele de orez,
 - reziduurile de la prepararea cheagului.

BIOHIDROGENUL - probleme

- Laborator - culturi pure
- Industrial - culturi mixte stabilizate
- Bacteriile metanogene consuma rapid H_2 convertindu-l la CH_4
- Degradarea se opreste la acetat si H_2 (din considerente termodinamice)
- Sunt generate cantitati importante de acetat care trebuiesc valorificate

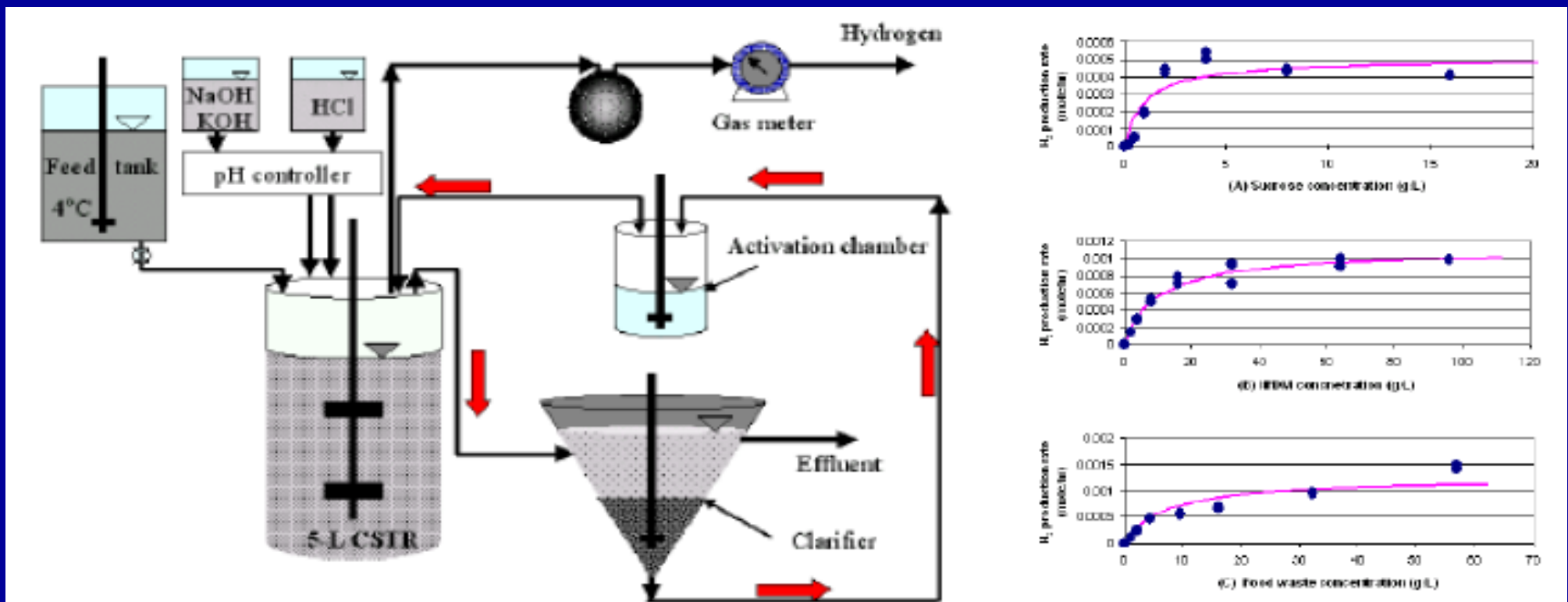
BIOHIDROGENUL - solutii

- Decuplarea proceselor de fermentare:



BIOHIDROGENUL - solutii

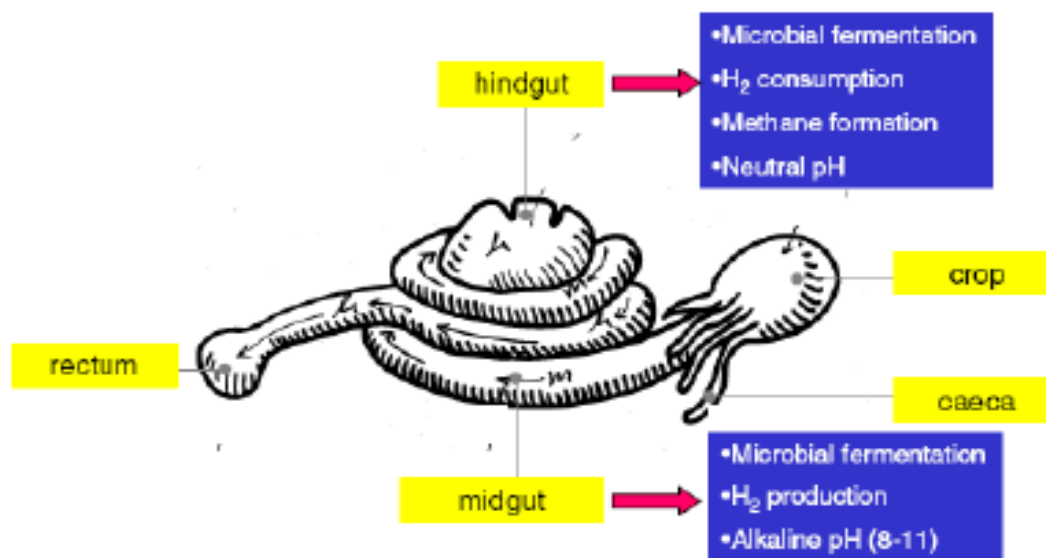
- Imbogatirea in situ a bacteriilor generatoare de H_2 (tratament termic discontinuu)



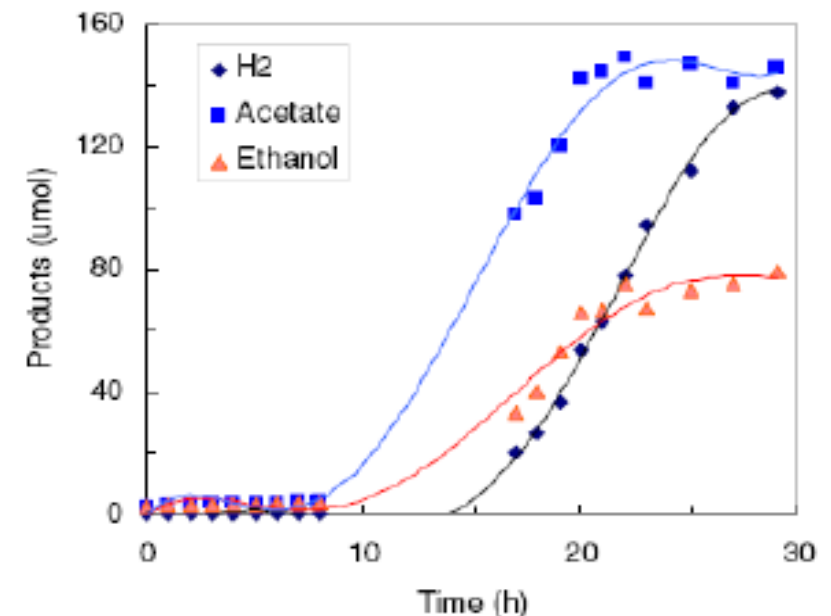
*Figura 6.19. Instalație experimentală pentru producerea hidrogenului [125]
a – schema instalației; b – producția de hidrogen [mol/h] în funcție de concentrația inițială a substratului: A – zaharoză; B – lapte degresat uscat; C – deșeuri alimentare*

BIOHIDROGENUL - solutii

- Fermentarea alcalina (pH = 7,5 - 11)



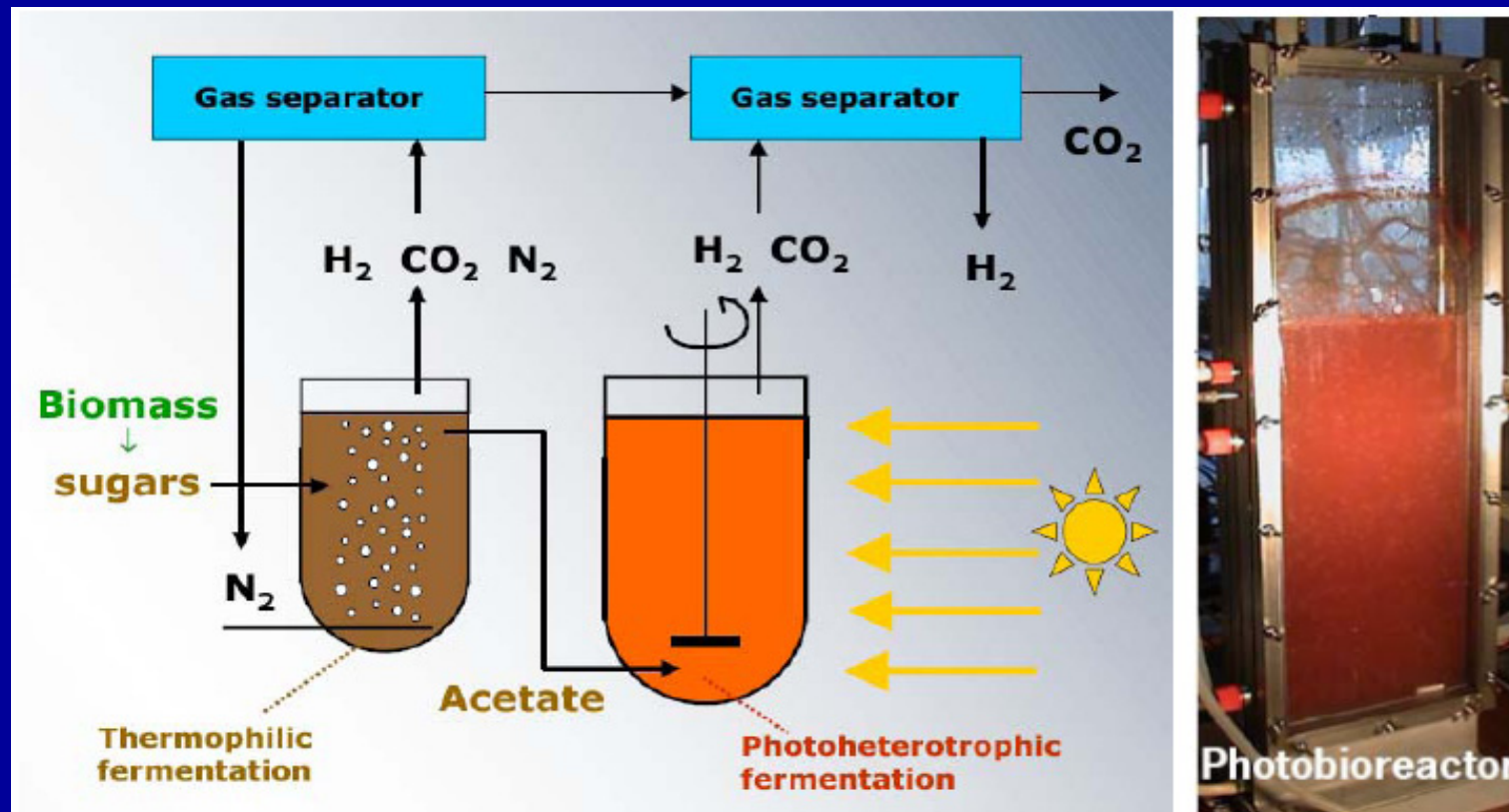
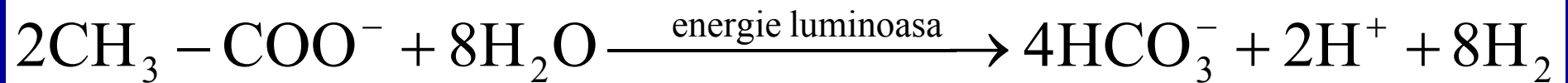
*Figura 6.20. Reprezentarea schematică a tractului intestinal al gândacului **Blaberus fuscus***



*Figura 6.21. Fermentarea alcalină a glucozei cu extract de **Periplenata americana***

BIOHIDROGENUL - solutii

- Cuplarea fermentarii termofile cu fermentarea fotoheterotrofa (bacterii purpurii):



BIOHIDROGENUL - solutii

- Cuplarea fermentarii termofile cu fermentarea fotoheterotrofa (bacterii purpurii):

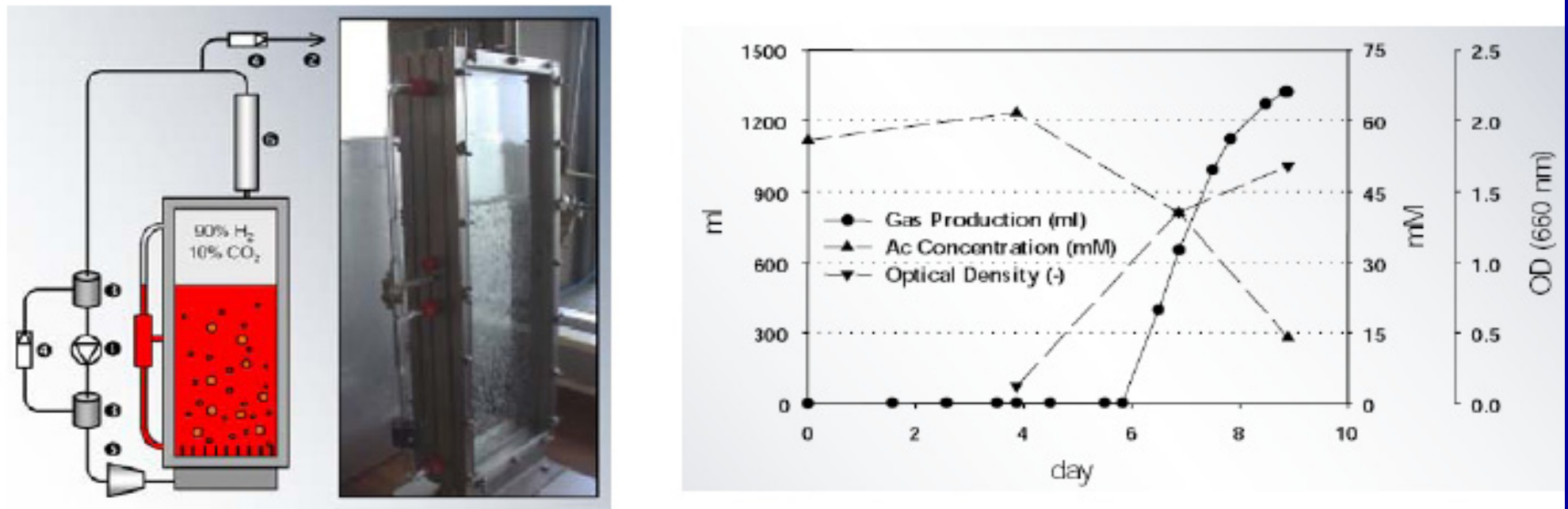


Figura 6.23. Obținerea hidrogenului prin fermentare fotoheterotrofă [128, 129]

a – Fotobioreactor continuu; b – Evoluția în timp a parametrilor în sistem;

1 – pompă recirculare gaz; 2 – colector gaz; 3 – vase de presiune; 4 – valvă de suprapresiune; controler de debit; 6 – condensator de vapori de apă.

BIOCONVERSIA DESEURILOR LA ACIZI ORGANICI

- **ACIDUL ACETIC**

- Productie SUA 1995: $2,12 \cdot 10^9$ kg
- Pret de piata: 0,84 \$/kg
- Utilizare - agent ecologic si necoroziv de dezghetare pentru:
 - Piste aeroport
 - Poduri
 - Sosele strategice
- Pret agent de dezghetare obtinut prin sinteza chimica din mat. prime petroliere: > 1 \$/kg

BIOCONVERSIA DESEURILOR LA ACIZI ORGANICI

- **ACIDUL PROPIONIC**

- Conservant pentru alimente si furaje
- Preturi:
 - Obtinut petrochimic: 1,0 \$/kg
 - Obtinut prin fermentare: 4,4 \$/kg
- Creste cerinta consumatorilor pentru aditivi naturali in produsele alimentare

BIOCONVERSIA DESEURILOR LA ACIZI ORGANICI

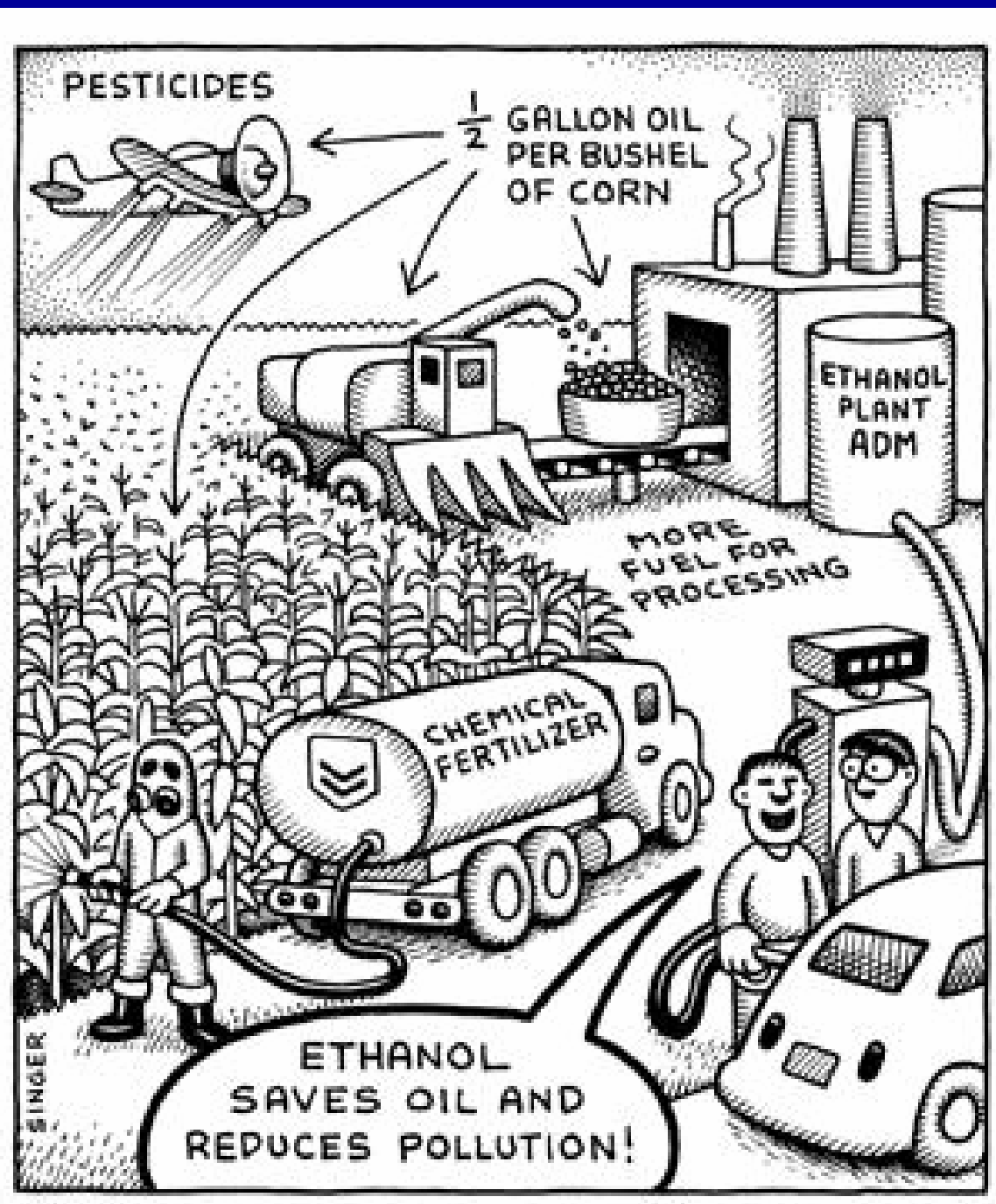
- **ACIDUL BUTIRIC**

- Utilizat in sinteza medicamentelor pentru
 - Cancer colorectal
 - Hemoglobinopatii
- Pretul acidului obtinut petrochimic: 1,21 \$/kg

BIOCONVERSIA DESEURILOR LA ACIZI ORGANICI

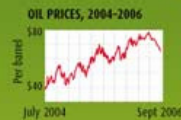
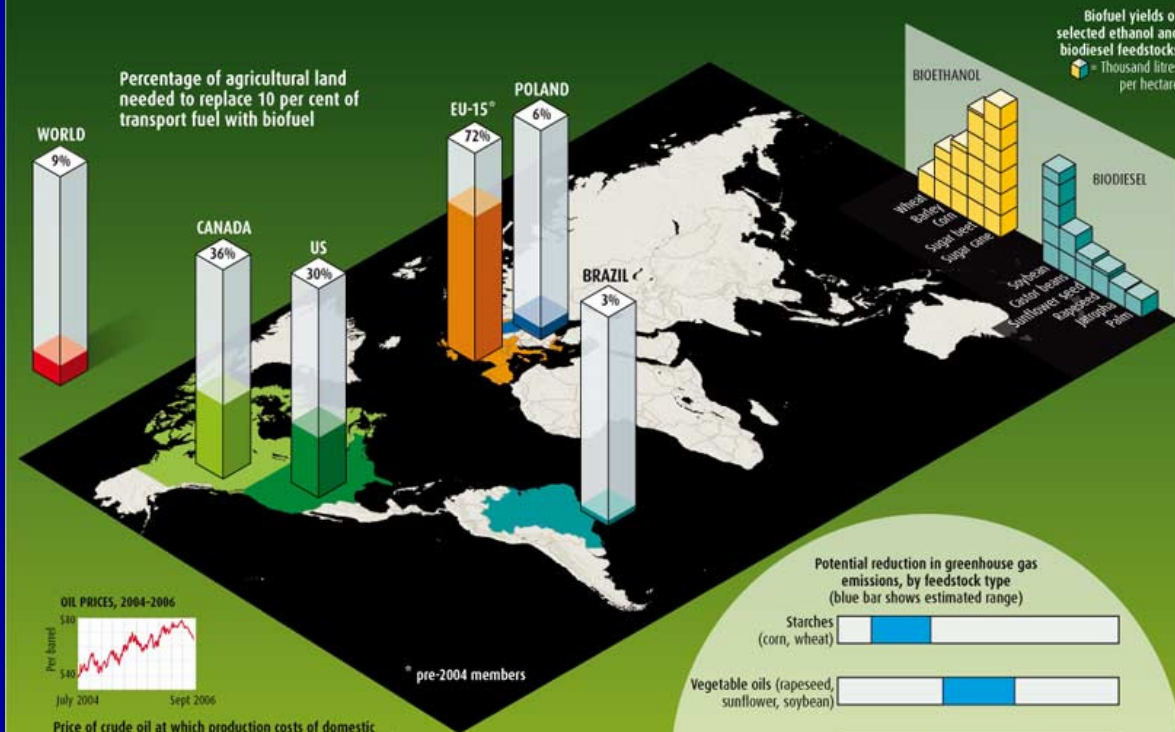
- Directii prioritare de cercetare:
 - Valorificarea biomasei lignocelulozice rezultata la prelucrarea primara a produselor agricole si in industria alimentara ($\sim 10^9$ t/an)
 - Procedee de biodegradare cu microorganisme / fungii immobilizate pe suport de hidrogeluri polimerice:
 - Viabilitate crescuta a microorganismelor
 - Eficienta mai ridicata a bioprocесelor.

				
	Gasoline	Biodiesel	Corn-derived Ethanol	Cellulosic Ethanol
	Bad	Good	Transitional	Potentially Great
	A non-renewable fossil fuel produced by refining crude oil; emits large quantities of CO ₂ upon combustion.	A renewable alternative to petroleum diesel produced from animal fat or vegetable oil.	The main source of ethanol in the U.S. But growing corn is energy-intensive and requires large amounts of fertilizer made with fossil fuel.	Production results in the same ethanol that corn produces, but the feedstocks, especially switchgrass, are inexpensive and easy to grow and the process of refining them is environmentally friendly.
Net Energy Balance *	N/A	3.20	1.34	2.62
Reduction in Greenhouse Gas Emissions	None (1 gallon produces 19 lbs of CO ₂)	67.7%	21.8%	91%
Cost (per gallon)	\$3.10	\$2.90 average	\$2.55 (E85)	\$2.55 (E85)
Gallons/Acre	n/a	Varies by feedstock Rapeseed: 127	328	Varies by feedstock Switchgrass: 1000
Current U.S. Production (gallons/year)	79 billion	75 million	4.9 billion	(no current production at commercial scale)
Availability	114,974 stations	1,485 Stations	1,133 E-85	1,133 (E85)

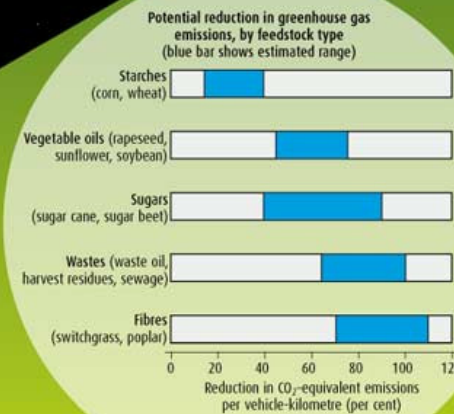
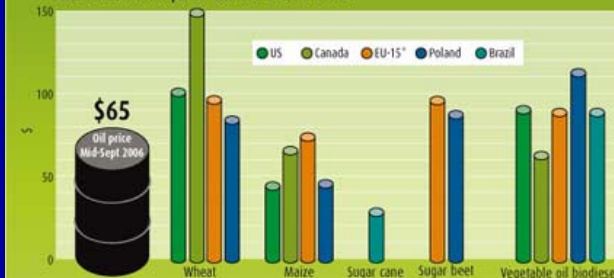


HOW BIOFUELS MEASURE UP

The case for biofuels isn't cut and dried. Their appetite for agricultural land and the modest savings on greenhouse gas emissions they offer call their benefits into question



Price of crude oil at which production costs of domestic petrol and diesel are equal to the costs for bioethanol and biodiesel (adjusted for differences in energy content). Calculations assume production costs at 2004 levels



WORLD GASOLINE CONSUMPTION

1236
 billion litres per year

WORLD DIESEL CONSUMPTION

1087
 billion litres per year

WORLD BIOETHANOL PRODUCTION

36.5
 billion litres per year

WORLD BIODIESEL PRODUCTION

3.5
 billion litres per year

