



BABEŞ - BOLYAI UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND CHEMICAL
ENGINEERING



Department of Chemical Engineering

11 Arany János, Cluj – Napoca, Romania, 400028

MODELAREA SI SIMULAREA DIGESTOARELOR
ANAEROBE MEZOFILE IN PRODUCTIA DE BIOGAZ LA
STATIA DE TRATARE A APELOR UZATE CLUJ-NAPOCA

REZUMAT

ALEXANDRINA ZUZA

Scientific supervisor

Prof. Dr. Eng. Paul Şerban Agachi

Cluj – Napoca, 2015

COMISIE

PRESEDINTE:

Prof. Dr. Ing. Petru ILEA

REFERENTI:

Conf. Dr. Ing. Călin-Cristian CORMOȘ – Facultatea de Chimie și
Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

Prof. Dr. Ing. Valentin PLEȘU – Universitatea Politehnică din
București

Prof. Dr. Ing. Grigore BOZGA – Universitatea Politehnică din
București

Data susținerii publice: 30 Octombrie 2015

Cuprins

Partea I – Prezentare generala si considerente teoretice	3
Capitolul 1. Aspecte generale.....	3
1.1. Motivatia tezei.....	5
1.2. Obiectivele tezei	7
1.3. Structura si continut.....	8
1.4. Rezumat.....	10
1.5. Introducere in piata biogazului.....	11
Capitolul 2. Datele de dimensionare la Statia de epurare Cluj-Napoca	19
2.1. Dimensionare	19
Capitolul 3. Procesul tehnologic	25
3.1. Linie namol	25
3.2. Linie biogaz.....	37
3.3. Desulfurizarea biogazului	42
Capitolul 4. Caracterizarea digestoarelor anaerobe mezofile	48
4.1. Digestia anaeroba	48
Capitolul 5. Monitorizarea parametrilor de proces.....	59
Capitolul 6. Spumarea namolului.....	69
6.1. Control pe termen scurt.....	71
6.1. Control pe termen lung.....	71
Partea II – Modelul ADM1	78
Capitolul 7. Modelul Teoretic	78
7.1. Introducere	78

7.2. Descrierea procesului ADM 1	92
Partea III – Simulari	120
Capitolul 8. Modelul ADM1 adaptat la Statia de epurare Cluj-Napoca	120
8.1. Redimensionare	120
8.2. Integrarea schimbatoarelor de caldura	120
8.3. Recircularea biogazului.....	125
Capitolul 9. Analiza de senzitivitate	128
Capitolul 10. Simulari ADM1	141
Capitolul 11. Studiu de eficienta energetica	159
11.1. Analiza tehnno-economica a sistemului de co-generare la Statia de epurare Cluj-Napoca	159
Capitolul 12. Solutii pentru augmentarea biogazului	167
12.1. Studiu de co-digestie la Statia de epurare Pest-Sud Budapesta	167
Partea IV –Concluzii generale	185
Concluzii si perspective viitoare.....	185
Contributii personale.....	186
Lista de publicatii.....	188
Abreviatii & Nomenclatura.....	189
Lista de figuri.....	193
Lista de tabele	196
Referinte bibliografice	197
Apendix A.	205
Apendix B.	207

Partea I – Prezentare generala si considerente teoretice

Capitolul 1. Aspecte generale

Cererea de energie la nivel mondial este în creștere rapidă și, în același timp, concentrațiile de gaze cu efect de seră (GES) în atmosferă sunt în creștere rapidă, emisiile de CO₂ din combustibili fiind cel mai important contributor. O altă provocare importantă la nivel mondial este legată de securitatea aprovizionării cu energie, pentru că cele mai multe rezerve de petrol și gaze conventionale cunoscute sunt concentrate în regiuni instabile politic.

În acest context, biogazul din deseuri, reziduuri, și culturi energetice vor juca un rol vital în viitor. Biogazul este o sursă de energie regenerabilă versatilă, care poate fi folosit pentru înlocuirea combustibililor fosili în generearea de energie electrică, producerea de energie termică, și poate fi folosit, de asemenea, ca și combustibil gazos pentru vehicule. Biogazul bogat în metan (biometan) poate înlocui, de asemenea, gazele naturale ca materie primă pentru producerea de produse chimice și materiale.

Pentru producerea de biogaz, se aplică diferite tipuri de procese care pot fi clasificate în sisteme de fermentare umede și uscate. Cel mai adesea aplicate sunt sisteme de fermentare umedă folosind rezervor de fermentare vertical cu diferite tipuri de agitare în funcție de originea materiei prime. Biogazul este utilizat în principal în sisteme de co-generare de energie electrică și termică în timp ce micro-turbinele cu gaz și pilele de combustie sunt alternative costisitoare care au nevoie de o dezvoltare în continuare pentru reducerea costurilor și creșterea fiabilității lor.

Modernizarea și utilizarea gazului drept combustibil pentru autovehicule din surse regenerabile sau injectarea rețeaua de gaz natural detine un interes crescut deoarece gazul poate fi utilizat într-un mod mai eficient.

Digestatul de la fermentația anaerobă este un îngrășământ valoros datorat în principal creșterii disponibilității de azot și a efectului de fertilizare pe termen scurt. Tratatamentul anaerob minimizează supraviețuirea patogenilor, care este importantă pentru utilizarea de reziduri digerate ca îngrășământ (Weiland, 2009).

Producerea de biogaz prin digestie anaerobă oferă avantaje semnificative față de alte forme de producție de bioenergie. Acesta a fost evaluat ca fiind tehnologia cea mai eficientă energetic și ecologic pentru producția de bioenergie (Fehrenbach et al. 2008).

Biogazul este o sursă de energie extrem de fiabilă. Până în prezent, biogazul este singura sursă tehnologică complet de energie regenerabilă, care este capabilă de a produce căldură, aburi, energie electrică și combustibili pentru autovehicule. Este, în adevăratul sens al cuvântului, o sursă de energie versatilă, cu emisii reduse de CO₂ (A.Wellinger, 2011)

Digestia anaerobă a fost la nivel mondial utilizată pentru tratamentul a numeroase tipuri de deșeurile organice (Mata Alvares et al, 2000). Digestia anaerobă a deșeurilor municipale de nămol în condiții mezofile sau termofile pot contribui în mod eficient la reducerea deșeurilor organice și producerea de biogaz (Bolzonella D., 2003).

Procesele anaerobe au fost utilizate pe scară largă pentru tratarea apelor uzate municipale și industriale, nămolurilor și deșeurilor agricole. Comparativ cu metodele aerobe, ele sunt adesea mai rentabile, acestea au o producție mai mică de nămol excedent, și reactoarele poate fi rulate astfel cu încărcări mai mari și volume mai mici. (Wichern M., et al, 2009).

1.1. Motivatia tezei

Digestia anaerobă este modul cel mai convențional pentru producerea de gaz bogat în metan, care are un mare potențial pentru a înlocui combustibilii fosili utilizați în mai multe aplicații. Multe țări și companii sunt implicate în proiectarea și construcția de sisteme de digestie anaeroba. Ambele sunt extrem de importante pentru a promova adoptarea la nivel mondial a acestei tehnologii. Metodele empirice au fost utilizate în mod tradițional pentru a facilita intensificarea digestiei anaerobe, dar acestea au nevoie de construcții scumpe a sistemelor prototip și studii consumatoare de timp. Alternativ, proiectarea și optimizarea proceselor de digestie anaeroba pentru producerea de biogaz poate fi îmbunătățită prin modele matematice validate elaborate de studii mecaniciste care conduc la înțelegerea mai aprofundată a fenomenelor complexe de transport, cinetica, biochimie microbienă, și relațiile stoechiometrice asociate cu digestia anaeroba.

Epurarea apelor uzate a devenit un proces industrial ce în ce mai important. Digestia anaeroba este o tehnologie verde care implică generarea de gaz bogat în metan prin degradarea biologică a biomasei disponibile la nivel regional, precum apele uzate, agricole și deșeurile municipale solide. Procesele de fermentare anaeroba au fost utilizate de mai mulți ani pentru a trata și igieniza apele reziduale a deșeurilor de nămol din apele uzate aerobice și gunoiul de grajd, pentru a reduce mirosul, volumul, precum și de a produce biogaz util (Yu L. et al, 2013). De asemenea, este o primă generație, de biocombustibili din surse regenerabile care oferă perspectiva de a înlocui combustibilii fosili din sectorul transporturilor și limitarea emisiilor nete de gaze cu efect de seră implicate în schimbările climatice.

Conversiile anaerobe sunt printre cele mai vechi tehnologii care utilizează procesele biologice, folosite de omenire, inițial în principal pentru producția de alimente și băuturi. Acestea au fost aplicate și dezvoltate pe parcursul multor secole, deși avansările cele mai mari au fost realizate în ultimele decenii cu introducerea diferitelor forme de procese de tratare cu încărcare mare, în special pentru apele uzate industriale. Încărcarea organică mare și producția redusă de nămol sunt printre multele avantaje ale proceselor anaerobe asupra celorlalte operațiuni biologice unitare. Dar o caracteristică în curs de dezvoltare ca un factor major pentru aplicarea digestiei anaerobe este producerea de energie.

Există mai multe avantaje așteptate pentru punerea în aplicare a modelului ADM1 (un model generalizat de digestie anaerobă) la stația de epurare Cluj-Napoca:

- aplicarea la scară largă în stațiile de epurare, operare și optimizare;
- optimizarea și controlul proceselor de lucru, dezvoltarea în continuare ce vizează punerea în aplicare directă în instalații pe scară largă;
- bază comună pentru dezvoltarea și validarea ulterioară a studiilor pentru a face rezultatele mai comparabile și compatibile;
- Asistarea transferului de tehnologie de la cercetare la industrie.

O eficiență energetică și o analiză tehnico-economică a tehnologiei de digestie anaerobă pentru unitatea de cogenerare CHP la Stația de tratare a apelor uzate Cluj-Napoca, este de asemenea necesară pentru a detecta concentrațiile maxime în producția de biogaz, ceea ce ajută la minimizarea costurilor de la stație.

Co-digestia este o metodă eficientă pentru a îmbunătăți beneficiile și eficiența într-o stație de tratare a apelor uzate, astfel încât un studiu de caz pe procesul de co-digestie precum și tehnologiile și echipamentele inovatoare de la Stația de epurare a apelor uzate Budapesta de Sud-Pest au fost investigate în cursul mobilității internaționale din Budapesta.

1.2. Obiectivele tezei

Teza de față a fost propusă pentru a cerceta procesul complex de digestie anaerobă în producția de biogaz de la instalațiile convenționale de epurare.

Primul obiectiv al tezei este de a modela și simula procesul de digestie anaerobă, utilizând Matlab / Simulink, bazat pe modelul ADM1 Batstone 2001 și de a-l adapta la parametrii de proiectare și liniile procesului tehnologic de la Stația de epurare Cluj-Napoca. Datele specifice de design ale stației au fost modificate și integrate în modelul original și, de asemenea, aspectele privind amestecarea și temperatura internă a nămolului din digestoare. O analiză de sensibilitate a fost efectuată în scopul de a stabili parametrii de proces cei mai influenți asupra modelului.

Al doilea obiectiv este de a oferi un ghid cu informații valoroase cu privire la parametrii procesului de digestie anaerobă, în interiorul digestoarelor pentru optimizarea în continuare a producției de biogaz, minimizarea costurilor, maximizarea beneficiilor și cel mai important pentru conducerea procesului. Aceasta rezolvă problema "black-box" a digestoarelor anaerobe cu privire la componența nămolului și la transformările bio-chimice în faza mezofila.

Având în vedere importanța majoră a rentabilității durabile a statei, s-a realizat un studiu techno-economic al sistemului CHP, fiind identificat ca un al treilea obiectiv, care a generat mai multe idei pentru o producție mai eficientă de biogaz.

Al patrulea obiectiv a fost propus pentru un studiu de caz, cu privire la procesul de co-digestie la Stația de epurare Sud-Pest Budapesta, în scopul de a cerceta beneficiile procesului de co-digestie adăugat la tratamentul mezofil al nămolului activ într-o stație de tratare a apelor uzate municipale. Eficiența digestoare de nămol activat mezofile în comparative cu co-digestia sunt prezentate împreună cu tehnologia și echipamentele cele mai moderne la ora actuală.

1.3. Structura si continut

Structura actuală tezei este după cum urmează: Partea I – Presentare generală și considerente teoretice, Partea II – Modelul ADM1, Partea a III – Simulari, Partea a IV – Concluzii generale.

Partea I a tezei cuprinde cinci capitole.

În capitolul 1 intitulat, "Aspecte generale", sunt prezentate motivația tezei, obiectivele, structura și un rezumat. O scurtă introducere oferă descrierea generală a situației actuale a producției de biogaz și prezintă avantajele și provocările tehnologiei biogazului prin digestia anaerobă, pe piața de biogazului de astăzi.

Capitolul 2 intitulat "Datele de dimensionare la Statia de epurare Cluj-Napoca" prezintă caracteristicile și parametrii de proiectare a statiei, date care sunt utilizate în continuare în procesul de integrare a modelului ADM1 și al simulărilor.

Capitolul 3 "Procesul tehnologic" descrie procesele de tratare pentru liniile de nămol și de biogaz. Tehnologic up-grade a biogazului este prezentat prin procedura de desulfurare.

Capitolul 4, intitulat "Caracterizarea digestoarelor anaerobe mezofile", oferă o descriere a procesului de digestie anaerobă în condiții mezofile.

În capitolul 5, "Monitorizarea parametrilor de proces" este discutată monitorizarea procesului referitor la principalii parametri măsurați la Statia de epurare Cluj-Napoca pentru linia de nămol, în producerea de biogaz. Sunt propuse diverse metode pentru determinarea compoziției de nămol, care au o influență semnificativă asupra digestiei anaerobe, respectiv, ADM1.

În capitolul 6 problemele de spumare a nămolului sunt abordate, deoarece acestea sunt foarte frecvente la stațiile de epurare, astfel sunt prezentate metodele de control pe termen scurt și pe termen lung.

În partea a II-a a tezei, începând cu capitolul 7 "Modelule theoretic ADM1", se concentrează pe aspectele teoretice ale modelului, procesele de conversie, procesele biochimice și fizico-chimice, variabile de stare dinamice, cinetică și ecuațiile algebrice și diferențiale în evaluarea procesului de digestie anaerobă.

Partea a III-a constă în capitolul 8 " Modelul ADM1 adaptat la Statia de epurare Cluj-Napoca", Capitolul 9 "Analiza de sensibilitate", Capitolul 10 " Simulări ADM1 " și Capitolul 11 "Studiu de eficiență energetică" în care sunt prezinte rezultatele obținute în partea experimentală a acestei teze, folosind limbajul MATLAB / Simulink.

Ultimul capitol, capitolul 12 intitulat "Soluții pentru augumentarea biogazului" prezintă lucrarea realizată de autor în timpul celor patru luni de stagiul de cercetare la Statia de epurare Sud-Pest Budapesta, pentru investigarea co-digestiei cu ajutorul digestoarelor termofile și prin filtrarea biologică desfășurată în două etape de către reactorul FCR Organica® (Organica® Food Chain Reactor (FCR)) pentru a crește eficiența tratării. Co-digestia a fost propusă pentru implementare în continuare la Statia de epurare Cluj-Napoca, datorită beneficiilor evidente.

Ultima parte, Partea a IV-"Concluzii generale", pune accentul pe concluziile generale desprinse din teza cele mai importante rezultate din această cercetare și, de asemenea prezintă perspectivele viitoare, contribuțiile personale și publicațiile autorului.

Partea a III-a și Capitolul 6 reprezintă contribuția personală a autorului la prezenta teza.

1.4. Rezumat

Tratarea apelor uzate a devenit un proces tot mai important la nivel industrial. Digestia anaeroba reprezinta o tehnologie verde, care implica generarea unui gaz bogat in metan prin degradarea biologica a biomasei regionale disponibile, precum sunt apele uzate si deseurile municipale solide.

Procesul digestiei anaerobe a fost folosit de multi ani pentru a trata si asana deseurile de namol din canalizari, reducandu-le volumul si mirosul, si producand biogaz util. Lucrarea prezenta a fost propusa pentru adaptarea modelului de digestie anaeroba (ADM1), dezvoltata de Batstone in 2001, la Statia de Tratare a Apelor Uzate Cluj-Napoca, folosind date industriale. Datele de dimensionare a statiei au fost introduse si integrate in modelul matematic original cu ajutorul limbajului MATLAB/Simulink. O analiza de senzitivitate s-a efectuat pentru a determina parametrii care influenteaza cel mai mult procesul. Datorita importantei profitabilitatii durabile a statiei, s-a realizat o investigatie techno-economica a sistemului de co - generare CHP (generare combinata de energie termica si energie electrica) pentru minimizarea costurilor si maximizarea beneficiilor de la Statia de Epurare Cluj-Napoca. Au fost propuse solutii de augmentare a biogazului prin procesul de co- digestie din studiul de caz la Statia de Epurare Pest-Sud, Budapesta.

Cuvinte cheie: ADM1, modelare, simulare, digestie anaeroba, namol activ, biogaz

Partea a III-a – Simulari

Capitolul 8. Modelul ADM1 adaptat la Statia de epurare Cluj-Napoca

8.1. Redimensionare

Pentru redimensionarea modelului au fost făcute următoarele ipoteze:

- Toate cele 4 digestoare sunt reprezentate printr-un singur digestor
- Compozitia nămolului este complet amestecata
- Toate proprietățile fizico-chimice ale nămolului rămân aceleasi în întregul volum al metantancurilor
- Temperatura de iesire a nămolului din schimbătorul de căldură este același ca și temperatura nămolului din interiorul metantancurilor
- Nu există reacții chimice sau biologice în interiorul conductelor, numai în interiorul metantancurilor

Două scenarii au fost făcute pentru fiecare integrare ale celor două componente, integrarea schimbătoarelor de căldură la modelul ADM1 original și integrarea recirculării biogazului pentru amestecare, care sunt cercetate în următoarele 2 subcapitole.

8.2. Integrarea schimbătoarelor de caldura

Unitatea schimbătorului de caldura constă dintr-un fascicul de țevi de nămol care sunt concentrice cu interiorul tuburilor de apă, care au diametre mai mari. Apă caldă este de obicei pompata de la un boiler (sau un alt tip de generator de apă caldă). Nămol este pompat la schimbătorul de caldura către unitățile de pompare dedicate. Pentru a se ajunge la transferul de căldură dorit, pompa de apă caldă este alimentata pentru a produce circulația contracurent a apei la fluxul de nămol.

Nămolul curge prin tubul central cel mai mic, în timp ce apa curge în spațiul inelar format de partea exterioară a conductei mici și în interiorul țevii mai mare. Cu aranjarea de conducte în contracurent, diferența medie de temperatură între cele două fluide este maximizată, ceea ce duce la cel mai eficient transfer de căldură de la apa în nămol.

Turbulența ridicată a fluxului dintr-un schimbător continuu tub-in-tub îmbunătățește caracteristicile de transfer prin reducerea coeficienților de film dintre fluide și tuburile schimbătoarelor. Schimbătorul de căldură tub-in-tub funcționează ca echipament "static" și, prin urmare, nu este necesară nici o setare făcută de către operator.

Sistemul de încălzire prin centrala termică are rolul de a preîncălzi nămolul din metantancuri și de producerea de energie termică suficientă pentru încălzirea nămolului, dar și pentru clădirile stației, cu următoarele componente:

- Schimbător de căldură apă-nămol
- Pompe de recirculare nămol pentru fermentare
- Pompe de recirculare apă caldă
- Cazane de biogaz
- Panouri de control linie de nămol.

Nămolul este încălzit prin apă caldă produsă de cazanele de biogaz și / sau metan produs de rețeaua publică locală.

Ea are următoarele instrumente de măsurare și strategii de control:

- supape la intrarea nămolului primar și secundar motorizate și unități de măsură și control a debitelor de nămol
- Dispozitiv de măsurare a temperaturii de intrare și ieșire din schimbătorul de căldură
- Senzori de gaz
- Ventilatoare pentru schimbul de aer în camera sistemului de încălzire pe centrala termică
- Electrovalve pentru închiderea liniei de gaz

Caracteristicile echipamentului sunt prezentate în Tabelul 31.

Tabelul 1 Dimensionarea centralei termice

COMPONENT	CHARACTERISTICI	UNIT. DE MASURA	DIMENSIUNI
Schimbator de caldura apa/namol	Unitate	Nr.	2
	Tip		Tub-in-tub
	Capacitate	kcal/h	750.000
	Material	-	Inox
	Unitate	Nr.	4+4 rezerva
Pompe de recirculare a namolului preincalzit	Tip	-	Mono-surub
	Debit		50
	Inaltime manometrica	bar	1
	Putere instalata	kW	7,5
Cazan	Unitate	Nr.	4
	Tip	-	Biogaz/metan
	Capacitate	kcal/h	750.000
Pompe de recirculare apa calda a schimbatorului de caldura	Unitate	Nr.	4+1 rezerva
	Tip	-	Centrifuga
	Debit	m ³ /h	60
	Inaltime manometrica	m	10
	Putere instalata	kW	3

În momentul în care sistemul de încălzire este pornit, se presupune că nu există suficient biogaz necesar pentru încălzirea nămolului. Ca o consecință, este utilizat gazul metan natural de la rețeaua națională, până când sistemul este auto-sustenabil pe biogaz produs din proces. Nămolul pompat din schimbătorul de căldură în metantancuri, este introdus cu ajutorul pompelor (pompe de nămol primar, pompe de nămol secundar, pompe de recirculare nămol), astfel încât sunt evitate șocurile termice.

Schimbătoarele de căldură sunt utilizate pentru încălzirea nămolului pentru a fi reciclat în fermentatoarele anaerobe. Modulul de functionare este realizat cu o pereche de tuburi concentrice: nămolul curge prin țeava interioară, în timp ce apa circulă prin spațiul gol dintre cele două conducte (Figura 43). Dacă sunt cuplate în serie mai multe module de bază, schimbătoarele de căldură pot obține puterea totală dorită. Coturile de 180 ° și cuplarile de flansa asigură conexiunile hidraulice ale celor două circuite. Fiecare schimbător de căldură este prevăzut cu cadru support și izolatia conductelor în exterior cu vată minerală.



Figura 1 Schimbator de caldura la Statia de epurare Cluj-Napoca

În general, acest sistem a fost conceput pentru următoarele diviziuni:

- nămol primar - 13%
- nămol secundar - 25%
- recirculare nămol - 62%

Pompele de recirculare sunt în funcțiune numai în faza de încălzire/amestecare sau atunci când nu există nămol proaspăt la intrare.

Rolul acestor pompe este de a amesteca, de jos în sus, întregul conținut al nămolului în fermentatoare pentru a asigura o temperatură constantă în metantancuri (35°C - 38°C) și pentru a înlocui pierderea de temperatură care are loc prin peretii digestoarelor.

Sistemul de încălzire este controlat de cantitatea de căldură necesară detectată de senzorii de temperatură, situați la intrarea și evacuarea din schimbătoarele de căldură.

Parametrii de funcționare sunt următorii:

- Temperatura de intrare în schimbătorul de căldură (variază între $10-37^{\circ}\text{C}$)
- Temperatura de ieșire din schimbător de căldură (37°C în timpul iernii)

Cazanul funcționează aproape constant, ca urmare a temperaturii de intrare/ieșire:

- Temperatura de ieșire: 80°C
- Temperatura de intrare: 60°C

Pentru a proteja cazanul de șocurile termice asupra liniilor de alimentare, în cazul în care există la intrare o temperatură ridicată, cazanul modulează inferior sau se dezactivează, ori cele 3 valve, direcționează fluxul de intrare la fluxului de ieșire, fără a trece prin zona de încălzire.

De asemenea, unitatea de încălzire este susținută, de asemenea, de apă caldă, care vine de la co-generare, care are un rol prioritar la cazan. Cu alte cuvinte, cu excepția cazului în care apa încălzită din co-generare nu este suficientă pentru energia termică necesară, cazanele sunt oprite atunci când nu mai fac fata necesarului de caldura. Acest lucru este posibil datorită celor 2 colectori de apă caldă, în care sunt colectate fluxurile atât de intrare și de ieșire. Următoarele ecuații au fost introduse cu scopul de a integra influența schimbătoarelor de căldură față de modelul ADM1 original:

$$\frac{dT_{ne}}{dt} = \frac{F_n}{v_i} \cdot (T_{ni} - T_{ne}) + \frac{K_t \cdot A_t}{v_i \cdot \rho_n \cdot c_{pn}} \cdot (T_{ae} - T_{ne}) \quad (131)$$

$$\frac{dT_{ae}}{dt} = \frac{F_a}{v_m} \cdot (T_{ai} - T_{ae}) + \frac{K_t \cdot A_t}{v_m \cdot \rho_a \cdot c_{pa}} \cdot (T_{ae} - T_{ne}) \quad (132)$$

unde,

$F_n = 67 \cdot 24$; debit namol [m^3/day]

$F_a = 60 \cdot 24$; debit apa [m^3/day]

$v_n = 0.049$; volumul interiorului tevii de namol [m^3]

$v_a = 0.076$; volumul interiorului tevii de apa [m^3]

$T_{ni} = 25 + 273.15$; [K]

$T_{ai} = 75 + 273.15$; [K]

$K_t = 16$; coeficientul de transfer al inoxului [$W/(m^2 \cdot K)$]

$A_t = 1.57$; suprafata de transfer [m^2]

$\rho_n = 1100$; densitatea namolului [kg/m^3]

$\rho_a = 1000$; densitatea apei [kg/m^3]

$c_{pn} = 3000$; caldura specifica a namolului [$J/(kg \cdot K)$]

$c_{pa} = 4185$; caldura specifica a apei [$J/(kg \cdot K)$]

Programul in MATLAB® cu un cod in limbaj C++ pentru integrarea schimbatorului de caldura poate fi gasit in Apendixul B.

8.3. Recircularea biogazului

Pentru recircularea biogazului in Cazul Nr.1, următorii parametri de intrare au fost utilizati in model:

- Volumul metantarurilor: 4 digestoare * 3500 m^3
- Intrare debit nămol (nămol primar + secundar): 4 digestoare * 500 m^3 / zi
- Temperatura de operare: 35 ° C / 308 K

- Recircularea biogazului: 25%

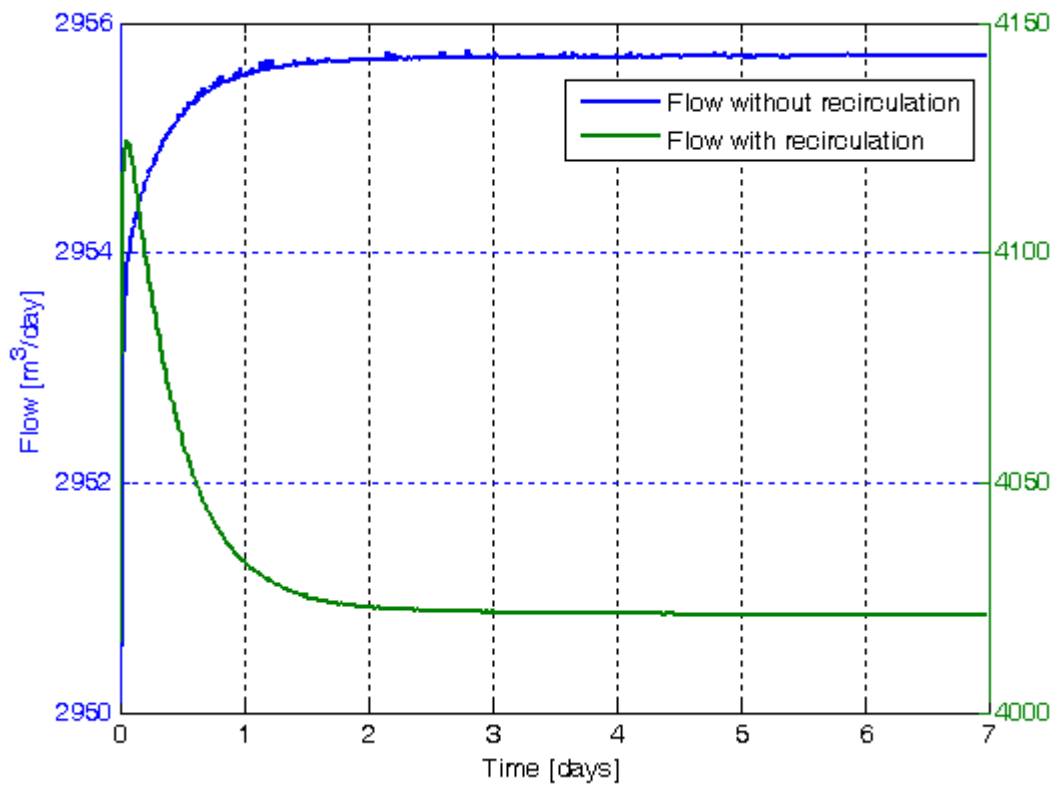


Figura 2 Integrarea recircularii in modelul matematic modificat ADM1

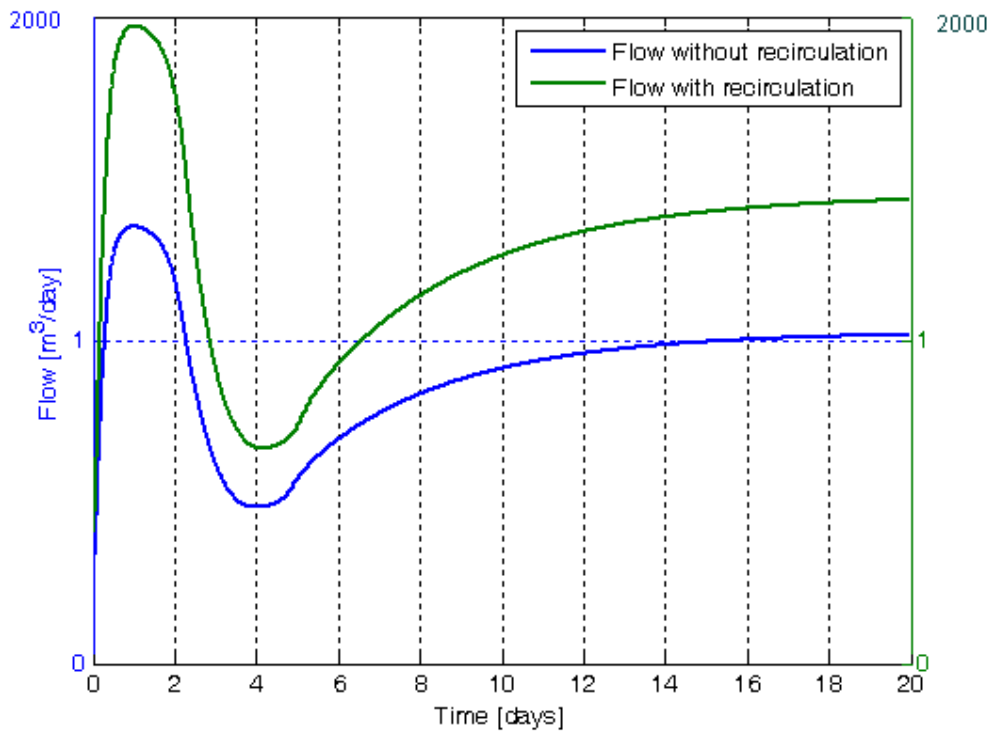


Figura 3 Recircularea debitelor de biogaz

În Figura 44 și Figura 45, se poate observa o creștere de aproximativ 30% a fluxului de biogaz, cu integrarea recirculării biogazului cu scopul de amestecare. Recircularea biogazului cu scopul de amestecare este, prin urmare un parametru important în procesul digestiei anaerobe pentru fluxul de ieșire al biogazului.

În figura 46, este reprezentat modelul construit în Simulink pentru recirculare.

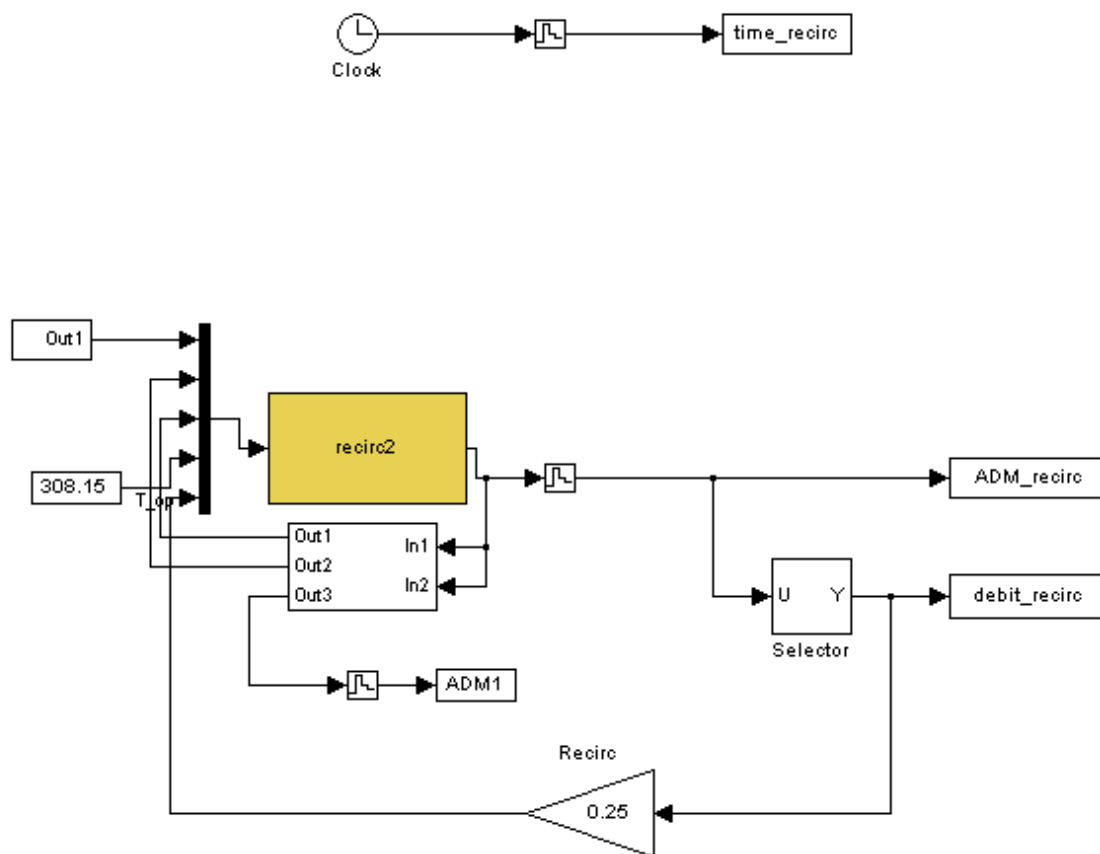


Figura 4 Cazul Nr.1 pentru recircularea biogazului în programul MATLAB/Simulink®

Capitolul 9. Analiza de senzitivitate

Zuza și colab 2014, au discutat despre parametrii cinetici în modelul ADM1 care au fost obținuți prin experimente la scară de laborator; aceștia au fost, de asemenea, testați pentru a da rezultate acceptabile pentru operarea la scară pilot. Modelul poate fi de asemenea aplicat la scară industrială, cu modificări minore, fie prin parametrii cinetici, fie parametrii stoichiometrici. Este important să se efectueze o analiză de senzitivitate a acestor parametrii asupra producției de biogaz, precum și a concentrației de metan. Parametrii cinetici au arătat modificări de o importanță minoră a concentrației de producere a biogazului și metanului, parametrii stoichiometrici sunt considerați a varia în mare măsură în funcție de scara de producție și diferența de compoziție a materiei prime. Prin urmare, aceste valori trebuie să fie ajustate pentru a se potrivi la scară industrială.

Fiecare parametru stoichiometric se clasifică în trei grupe, pentru a identifica senzitivitatea acestor parametrii la variații în proces și la tipurile de substraturi. Grupul cu cea mai mare sensibilitate este preluat mai întâi, iar parametrii sunt sortati în ordinea descrescătoare a senzitivității parametrilor stoichiometrici. Fiecare parametru este variat într-un interval acceptabil și se înregistrează debitul de biogaz și concentrația de metan din biogaz (Tabelul 32).

Tabelul 2 Lista parametrilor stoichiometrici

Descrierea parametrului	Simbol	Hidroliza	Acid
Particule inerte solubile din amestec	$f_{sL,xc}$	0.1	0.7-1.2
Carbohidrați din amestec	$f_{ch,xc}$	0.2	0.16-0.23
Proteine din amestec	$f_{pr,xc}$	0.2	0.16-0.23
Lipide din amestec	$f_{li,xc}$	0.25	0.20-0.30
Continut de azot din amestec	N_{xc}	0.002	0.0015-0.0023

Cele mai multe dintre digestoarele anaerobe industriale lucrează la modul continuu. Reactorul cu amestecare continuă (CSTR) este cea mai bună configurație

pentru model. Un model matematic a fost dezvoltat în Simulink pentru a modela reactorul CSTR. Modificarea procentuală a concentrațiilor de metan și debitul total de biogaz este prezentat pentru a analiza sensibilitatea fiecărui parametru.

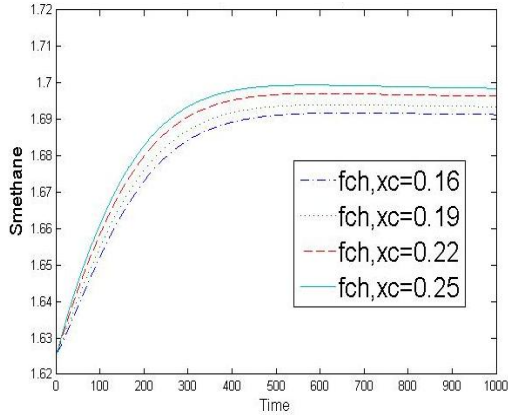


Figura 5 Carbohidrati din amestec

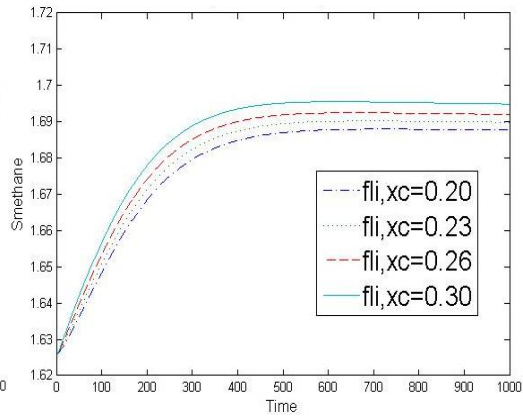


Figura 6 Lipide din amestec

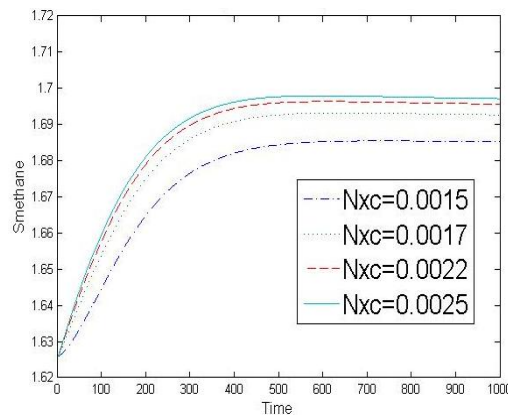


Figura 7 Continut de azot din amestec

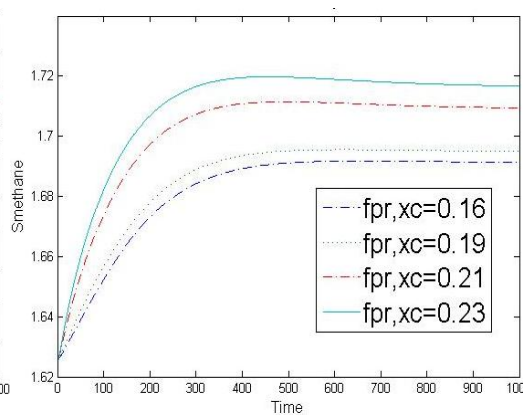


Figura 8 Proteine din amestec

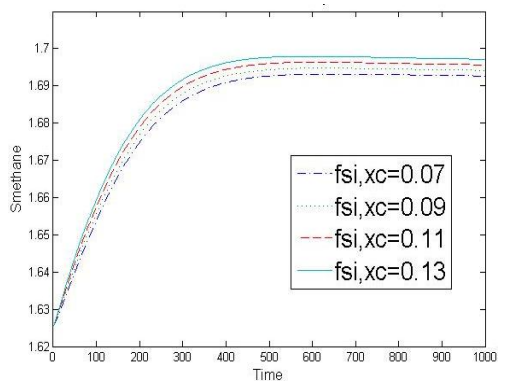


Figura 9 Inhibitori din amestec

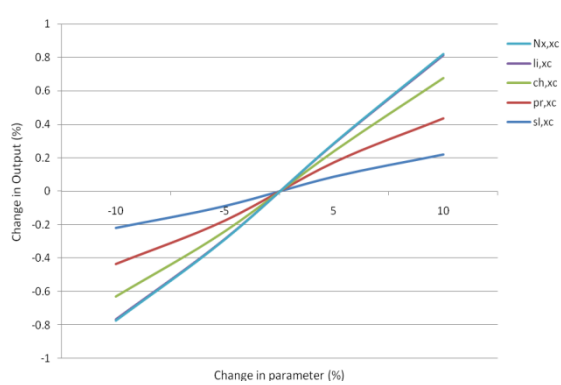


Figura 10 Diagrama parametrilor de sensibilitate

Simulările au arătat că nu este o diferență mare între rata de generare a biogazului și schimbarea parametrilor stoichiometrici selectați, în schimb concentrația de gaz metan a arătat o

variație semnificativă odata cu schimbarea parametrilor stoichiometrici. Figura 47 pana la Figura 51 arată în mod clar această variație în timp. Pentru a avea o mai bună înțelegere a acestei variații valorile finale a starii de echilibru au fost înregistrate și prezentate în Figura 52. Panta fiecărei linii prevede valoarea cantitativă a parametrului de senzitivitate. Graficul indică în mod clar faptul că fiecare dintre acești parametri are o variație procentuală diferita pentru aceeași modificare procentuală a concentrației de intrare. Procentul exact al modificării este prezentat în Figura 52.

Din rezultatele simulărilor, este clar că deviația maximă în valoarea de iesire este reprezentată prin variația stoichiometrica in raporturile de azot și proteine, urmata de carbohidrați și lipide, iar în ultimul rând concentrația inhibitorului. Acesta ordine de prioritate poate ajuta în obținerea unei imagini importante în ordinea modificarilor facute pentru a se potrivi cu modelul ADM1 la nivel industrial.

Optimizarea procesului industrial și furnizarea unei strategii de control eficiente este factorul-cheie de generare economica a biogazului. Modelul ADM1 se poate potrivi cu precizie la datele industriale cu o modificare minoră în parametrii. Prin generarea graficului de senzitivitate a variației parametrilor stoichiometrici, avem o înțelegere clară a efectelor sale în concentrațiile de metan. Rezultatele simulării oferă o ordine secvențială pentru parametrii care trebuie modificați pentru a se potrivi modelul cu date industriale. Analiza de senzitivitate prezinta urmatoarea ordine de prioritate: $f_{li,xc}$, N_{xc} , $f_{ch,xc}$, $f_{pr,xc}$, $f_{sI,xc}$. După generarea cu succes a unui model matematic, este posibil de a trece la pasul următor în optimizarea procesului și de a dezvolta, de asemenea o strategie de conducere a procesului pentru digestoare.

Analiza ulterioara a sensibilității a fost extinsa pentru a înțelege efectele diferiților parametri stoechiometrici și cinetici, compoziția de intrare, compoziția de carbon și azot din Modelul de digestie anaerobă Nr 1 (ADM1), (Nair A. și A. Zuza, 2015).

Modelul matematic ADM1 a fost modificat pe baza datelor de proiectare de la Statia de epurare Cluj-Napoca. Acesta trebuie să fie calibrat în continuare pentru a simula descompunerea anaerobă a nămolului activat provenit de la apele municipale uzate la starea de echilibru. În acest scop, este extrem de important să se înțeleagă efectul diferitelor parametrii necunoscuti ai modelului asupra variabilelor de ieșire. Modelul modificat este

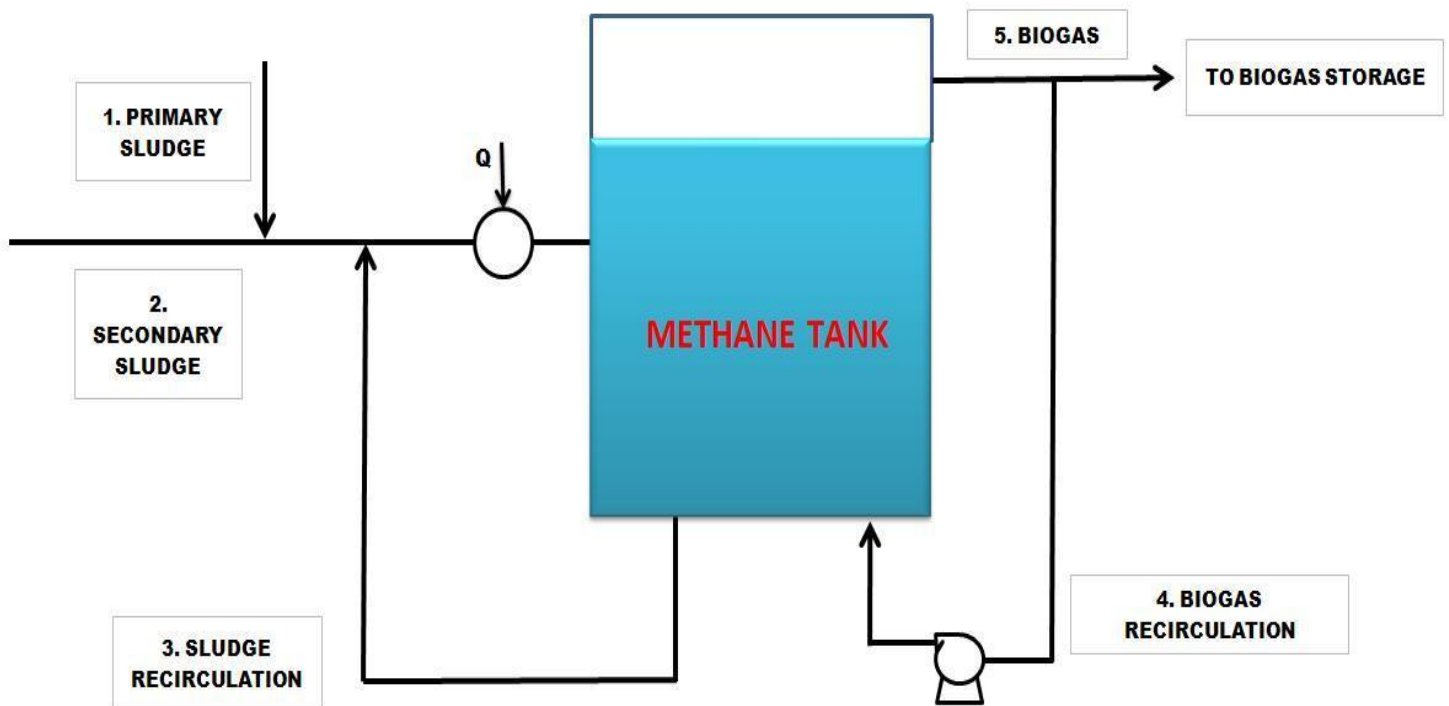
capabil de a prezice rezultate cu o eroare de 2%, în debit de biogaz și 10% eroare în presiunea digestoarelor. Analiza de senzitivitate efectuată, identifică parametrii care au un impact major asupra producției de biogaz. Această analiză prezintă, de asemenea, o listă de parametri care trebuie să fie modificați pentru a calibra modelul ADM1.

Modelul ADM 1 (Batstone et al., 2002) a fost utilizat pentru simularea matematică a fermentării diferitelor substraturi (Batstone et al., 2006.). În dezvoltarea sa din 2002 și până în prezent, ADM1 a fost testat și folosit pe diferite substraturi fiind raportate un număr mare de lucrări de cercetare în literatura de specialitate. Printre altele, s-au făcut cercetări pe simulări matematice pe diferite substraturi speciale de interes internațional, cum ar fi amidonul (Sanders et al., 2000), apa uzată (Feng et al., 2006), sau pulpa de măslină (Kalfas et al., 2006). Boubaker și Cheikh Ridha (2008) au investigat co-digestia mezofilă anaerobă a apelor uzate de la moara de măslină cu deșeurile solide din procesul prelucrării maslinelor. Pagina, DI. și colab. 2008, a modificat parametrii cinetici ai ADM1 în scopul de a simula digestia anaerobă a gunoierului de grajd în co-digestie cu digestia anaerobă termofila a apelor uzate de la moara de măslină și a deșeurilor solide din procesul de prelucrare a maslinelor. Zaher, U. și colab., 2009, a dezvoltat un model integrat general de co-digestie a deșeurilor solide, pentru optimizarea și evaluarea co-digestiei prin orice combinație de fluxuri de deșeuri solide. Acest instrument foarte important estimează fracțiunile de carbohidrați, proteine, lipide și materie inertă din deșeuri și, prin urmare, generează intrări pentru ADM1, care prezice ulterior generarea de biogaz. De fapt, digestia anaerobă a fracțiunii organice a deșeurilor solide municipale singură sau în combinație cu nămolul activ poate contribui în mod eficient la producția de biogaz și reducerea deșeurilor solide, așa cum este descris de către mulți cercetători: Zuza et al. 2015, Bolzonella et al. 2005, Mace și colab. 2003, și Bolzonella și colab. 2003 pentru tratarea deșeurilor solide în condiții mezofile sau termofile.

De la introducerea de modele de nămol activat (ASM) prin Henze et al., 1987, procesele de nămol activat au fost studiate cu ajutorul simulărilor dinamice în scopul de a proiecta, moderniza și optimiza o serie de configurații ale unităților de nămol activ din stațiile de epurare a apelor uzate. Ulterior, introducerea modelului digestiei anaerobe (Batstone et al., 2002) a extins modelarea în continuare a liniei de nămol.

Nămolul primar din rezervorul de decantare primară și secundară nămolului din sunt tratate uscate și amestecate cu polielectrolit și clorură ferică (Q), care sunt pompate ulterior în digestoare pentru digestia anaerobă și producerea de biogaz. Pentru a menține o temperatură interioară constantă a procesului în digestoare, nămolul este recirculat prin schimbătoarele de

căldură. După producerea unui biogaz suficient, 20-25% din biogaz este recirculat in digestor in scopul amestecarii (Figura 53).



Legend:

- 1. Primary sludge
- 2. Secondary sludge
- 3. Heat Exchanger
- 4. Amount of recirculated biogas for mixing purposes
- 5. Biogas flow output
- Q- Polyelectrolyte + ferric chloride

Figura 11 Linia de proces a namolului si a biogazului

Modelul ADM No.1 in Simulink (Rosen C. și colab., 2006), a fost modificat în funcție de condițiile de proces prezentate în Tabelul 33. Ecuțiile de echilibru prezentate (Batstone et al. 2002) au fost ușor modificate pentru a include nămolul și gazul recirculat în digestor. Eq. 133 și ecuația. 134 prezintă modificarea în condițiile de proces care sunt încorporate în modelul ADM1. Având în vedere că digestorul a fost modelat ca un reactor cu amestecare perfectă, influența acestor recirculări asupra condițiilor fizice ale amestecului și alte efecte hidrodinamice pot fi ignorate. Un model Simulink s-a construit pentru a studia secțiunea de fermentare a stației de epurare. Modelul cu 4 digestoare a fost transformat într-un sistem cu un singur digestor, pentru a produce un model echivalent; acest lucru poate fi realizat prin

simplică adăugare a tuturor condițiilor de proces, deoarece în situația reală toate 4 digestoare lucrează în paralel, în condiții de curgere uniformă.

Pentru fluxul de lichid:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{q_{in} S_{in,i}}{V_{liq}} + \frac{q_{rec,s} S_i}{V_{liq}} - \frac{q_{out} S_i}{V_{liq}} - \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j} \quad (133)$$

S_i ($i=1:24$) – Variabile de stare

ρ_j – Rate cinetice

$v_{i,j}$ – Coeficienți stoichiometrici

$q_{rec,s}$ – Debit de recirculare a namolului

Pentru fluxul de gaz:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{q_{rec,g} S_i}{V_{gas}} - \frac{q_{out} S_i}{V_{gas}} + k_L a_{gas} (S_{gas,liq} - K_{H,gas} P_{gas}) \quad (134)$$

Gas – S_{CO_2} , S_{CH_4} , S_{H_2}

k_L – Coeficientul de transfer gaz-lichid

$K_{H,gas}$ – Constanta lui Henry pentru gazul corespunzător

$q_{rec,g}$ – Debit de recirculare a gazului

P_{gas} – Presiunea parțială a gazului

Modelul ADM No.1 este adesea conectat la un convertor ASM-ADM (NOPENS et al. 2009), care prevede un algoritm detaliat pentru a converti parametrii din modelul ASM1 la modelul ADM1. Atașarea un convertor la ADM No. 1 are două avantaje majore. În primul rând acest prevede necesitatea de a avea mai puține variabile complexe ASM față de variabilele ADM1 la intrare, care are aproximativ 25 de variabile de stare la intrare. În al doilea rând, de asemenea, ar fi convenabil să fie legat la modelul tratare a apelor reziduale pentru a crea un etalon pentru o stație completă de tratare a apelor reziduale (BSM nr.2).

Chiar și după punerea în aplicare a interfeței ASM-ADM în digestorul model, variabilele de intrare utilizate sunt complet diferite de valorile care sunt monitorizate în mod regulat în industrie. Nu există metode disponibile pentru măsurarea directă a acestor variabile de intrare. Valorile parametrilor compoziției namolurilor prevăzute în literatură (Gernaey et al.2006) nu pot fi utilizate în mod direct într-un model de digeste anaeroba, din cauza variațiilor mari ale compoziției nămolurilor din apele

reziduale. În afară de parametrii de intrare nemasurabili, există, de asemenea o posibilitate de diverși parametri care pot fi diferiti de cei utilizati în ADM Nr.1 după Batstone și colab. 2,002.

Valorile implicite ale compoziției nămolului influent, parametrii de conversie a convertorului ASM-ADM, parametrii stoichiometrici și cinetici prezentati în ADM1 nu redau producția de presiune necesara și de metan, din digestoare. Prin urmare, există o nevoie pentru calibrarea acestor valori pentru a se potrivi cu valorile obținute din stația de epurare.

Înainte ca și parametrii modelului să fie reglati pentru a obține rezultatul dorit, este necesar să se înțeleagă efectul diferiților parametri asupra acestor variabile de ieșire.

Tabelul 3 Compoziția de intrare

DESCRIERE	ABREVIEREA PARAMETRULUI
Materie organica solubila, inerta	S_I
Substrat usor biodegradabil	S_S
Materie inerta de materie organica	X_I
Substrat greu biodegradabil	X_S
Biomasa activa heterotrofica	$X_{B,H}$
Biomasa activa autotrofica	$X_{B,A}$
Substante sedimentabile din descompunerea biomasei	X_P
Azot organic biodegradabil solubil	S_{ND}
Azot organic biodegradabil solubil sedimentabil	X_{ND}

Acești parametri utilizați pentru a descrie modelul, au fost obținuți prin experimente și au fost implementati cu succes în diverse statii de tratare, dar după cum s-a menționat mai înainte, unii din ei mai pot fi modificati. Cu o astfel de listă foarte mare de variabile care ar putea fi modificate pentru a se potrivi cu datele de la stație, trebuie să se facă o alegere potrivita pentru a-i selecta pe cei care au o influență semnificativă în variabilele de ieșire. Trebuie de asemenea, o atentie sporita pentru alegerea parametrilor care sunt cei mai susceptibili de a fi afectati de schimbarea compoziției la intrare. Tabelul 33 prezintă lista de variabile care sunt cele mai susceptibile de a reprezenta parametrii care depind de tipul de nămol. Parametrii, cum ar fi coeficienții legii lui Henry, constanta de echilibru acid-baza, constanta cinetica acid-baza sunt considerate dependente complet de temperatură și, prin urmare rămân constante. La fel este cazul cu constanta specifică de absorbție maximă Monod, în

primul rând pentru constanta de descompunere a biomasei, constanta Monod de saturație, care sunt menținute la fel ca valorile implicite datorită funcției sale de dependență extrem de complexa asupra variabilelor de ieșire.

Fiecare dintre acești parametri prezentați în tabelul 34 sunt variați de până la 10 ori față de valorile reale și se observă efectele lor asupra constantei de producere a biogazului și a presiunii de fermentare.

Tabelul 4 Parametrii cinetici și stoichiometrici

Parametru	Descriere	Unitate de masura
C_i	Conținut de carbon al componentului i	kmoleC/kgCOD
$k_L a$	Coefficient de transfer gaz-lichid	d^{-1}
N_i	Conținut de azot al componentului i	kmoleN/kg COD
$Y_{substrate}$	randament de biomasă pe substrat	kgCOD_X/kgCOD_S
$f_{product,substrate}$	randament de biomasă pe substrat	kgCOD/kgCOD $^{-1}$

unde,

i - Componenti/variabile de stare folosite în ADM1 (Batstone *et al.* 2002)

Compararea variabilelor simulate cu datele industriale sunt prezentate în Tabelul 35. Tabelul arată clar faptul că concentrația de metan se potrivește cu valorile parametrilor de proiectare, însă debitul și presiunea de fermentare variază ușor față de valorile de proiectare. Prin urmare, este necesară o calibrare de parametric, pentru a se potrivi cu valorile de la stație.

Table 5 Parametrii de ieșire

Variabila de ieșire	Unitate de masura	VALOARE SIMULATA	VALOARE INDUSTRIALA
Presiunea la starea de echilibru	Mbarg	49.42	25
Concentrația metanului	-	69.37	70%
Debit biogaz	m^3/zo	3312	3000

Rezultatele analizei de senzitivitate, care a fost efectuată, sunt prezentate în Tabelul 35 și care au o influență pozitivă asupra presiunii și debitului biogazului.

Parametrii prezentați în Tabelul 36 au o influență negativă asupra parametrilor de ieșire. Acești parametri sunt prezentați în ordinea descrescătoare a sensibilității lor pentru a avea o idee despre ordinea în care aceștia trebuie să fie variați pentru a obține un fit al modelului ADM1 la nivel industrial.

Tabelul 6 Parametrii care au efecte negative asupra presiunii și producerii de biogaz

Valoare initiala	Parametru	Descriere	mbarg	m ³ /zi	%P	%q
0.41	f_ac_su	Productie (acetati din zaharuri)	24.17	1631.8	-2.36	-50.87
0.08	Y_aa	Productie biomasa din amino acizi	24.44	1649.4	-2.33	-50.34
0.007	N_aa	Continut azot din amino acizi	24.67	1665.5	-2.31	-49.86
0.13	f_bu_su	Productie (butirat din zaharuri)	33.18	2239.4	-1.51	-32.58
0.27	f_pro_su	Productie (propionat din zaharuri)	34.50	2328.8	-1.38	-29.88
0.05	f_pro_aa	Productie (Propionat din amino acizi)	36.71	2477.6	-1.18	-25.40
0.0217	C_fa	Continut carbon din acizi grasi	42.26	2852.7	-0.65	-14.11
0.03	C_sl	Continut carbon din inerte solubile	42.29	2854.9	-0.65	-14.04
0.1	Y_su	Productie biomasa din zaharuri	43.10	2909.3	-0.57	-12.41
0.02786	C_xc	Continut carbon din compusi	44.24	2986.5	-0.47	-10.08
0.06	Y_fa	Productie biomasa in acizi grasi	44.25	2986.9	-0.47	-10.07
0.04	Y_pro	Productie biomasa din propoinat	44.83	3026.3	-0.41	-8.88

Tabelul 37 prezintă efectul asupra modificărilor care au fost prezentate în compoziția namolului la intrare. S-au observat că inserțiile nu au nici un efect asupra variabilelor de ieșire, dar restul compusilor își arată efectul său.

Tabelul 7 Efectul asupra schimbării în compoziția de la intrare

Valoare initiala	Parametru	Descriere	mbarg	m ³ /zi	%P	%q
0.03	C_pr	Continut carbon din proteine	865.4	58412.2	76.8	1658.7
0.022	C_li	Continut carbon din lipide	222.9	15045.1	16.3	353.0
0.0313	C_ch	Continut carbon din carbohidrati	196.4	13258.6	13.9	299.2
0.95	f_fa_li	Productie (acizi grasi din lipide)	120.1	8109.1	6.7	144.2
0.0313	C_ac	Continut carbon din acid acetic	77.7	5248.1	2.7	58.0
0.4	f_ac_aa	Productie (acid acetic din amino acizi)	71.3	4813.9	2.1	44.9
0.26	f_bu_aa	Productie (acid butiric din amino acizi)	61.6	4158.4	1.2	25.2

Efectul celor mai importante 6 variabile sunt prezentate in Table 38.

Tabelul 8 Efectul celor mai importante 6 variabile

Valoare initiala	Parametru	Descriere	mbarg	m ³ /day	%P	%q
14024	X _S	Substrat greu biodegradabil	140.1	7102.2	184.7	113.8
30315.3	X _{BH}	Biomasa activa Heterotrofica	210	8904.7	326.7	168.1
744.6	X _{ND}	Azot organic biodegradabil sedimentabil	63	3489.4	28.0	5.0
1643.7	X _{BA}	Biomasa activa Autotrofica	52	3364.8	5.6	1.3
33.3	S _S	Substrat usor biodegradabil	50.1	3321.9	1.8	0.2
3.6	S _{ND}	Azot organic biodegradabil solubil	49.99	3315.5	1.5	0.1

Variabilele de iesire ale simularilor: debitul de productie a biogazului, presiunea digesterului si concentratia metanului sunt prezentate in Figurile 54-56.

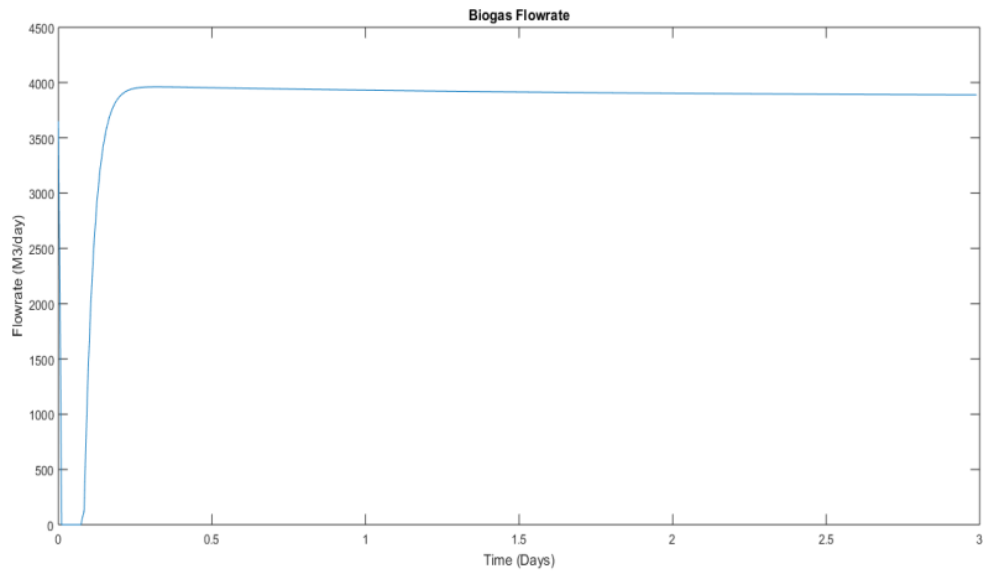


Figura 12 Debitul de biogaz in timp

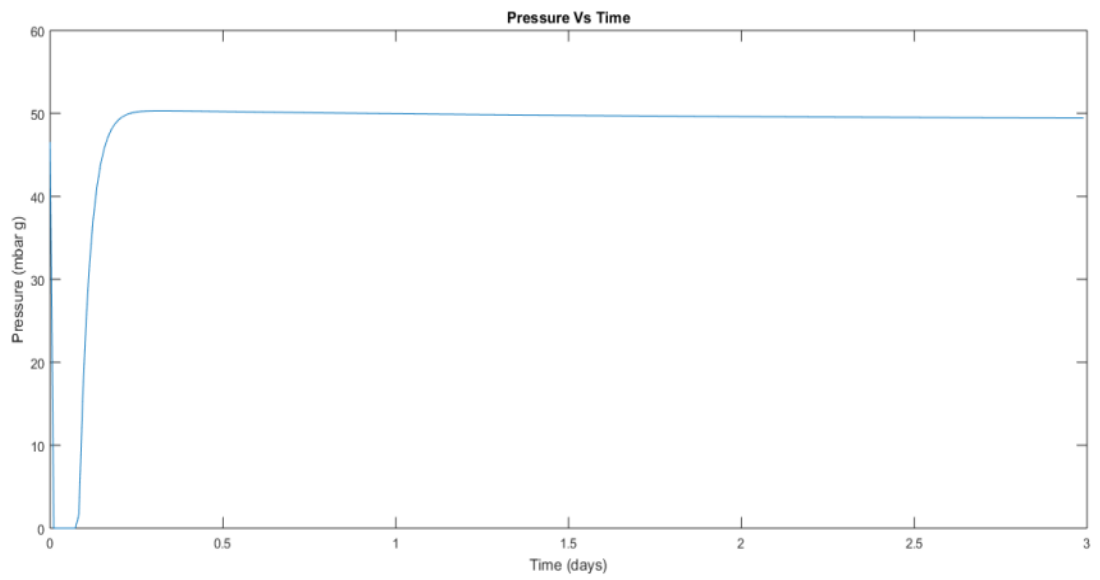


Figura 13 Presiunea in timp

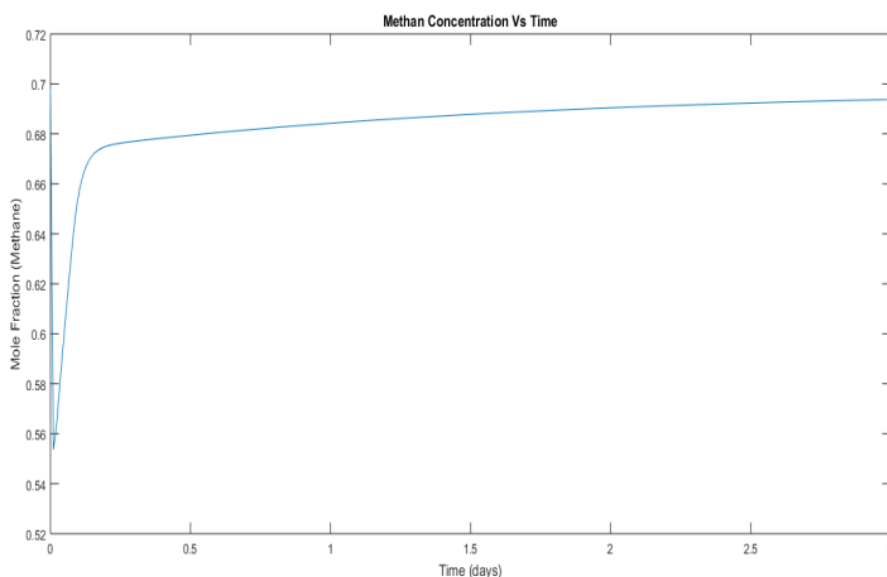


Figura 14 Concentratia de metan in timp

Parametrul k_p care este factorul de corelație între presiunea digestoarelor și debitul de biogaz are o influență unică în model. De obicei se observa o creștere a presiunii digesterului ca rezultat a creșterii debitului de biogaz, inși la acest parametru, creșterea presiunii de fermentare duce la scderea simultana a debitului de biogaz. Aceste rezultate sunt prezentate în Figura 57. Având în vedere această proprietate unica, acest parametru ar putea fi de folos în reglarea modelul ADM1.

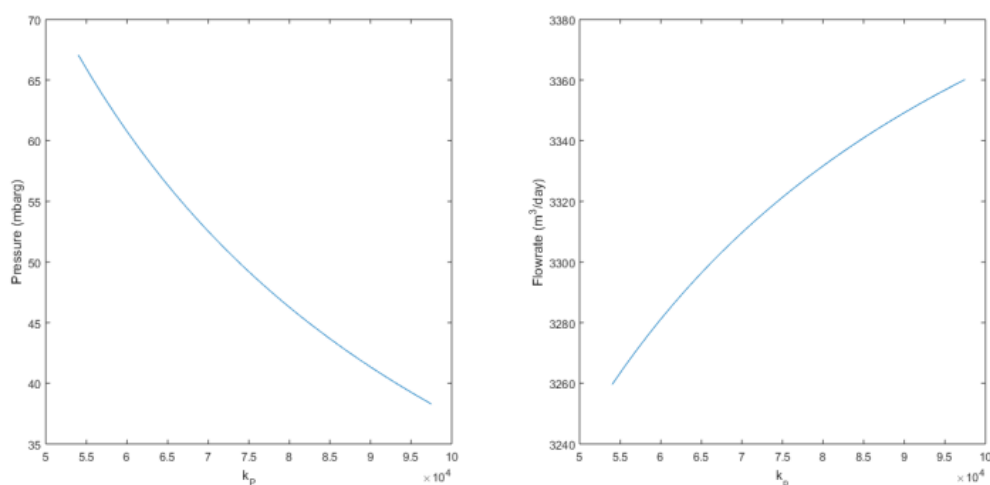


Figure 15 k_p in functie ode presiune si debit

Modelul matematic ADM1 a fost modificat pe baza parametrilor de proiectare de la Stația de epurare Cluj-Napoca și trebuie să fie calibrat în continuare pentru a simula descompunerea anaerobă la starea de echilibru a nămolului activ a apelor uzate municipale, în producția de biogaz.

Analiza de sensibilitate efectuată identifică parametrii care au un impact major asupra producției de biogaz.

Ieșirile simulării: rata de producere a biogazului, presiunea de fermentare și concentrația de metan se potrivesc cu datele industriale. Concentrația metanului (69.37) se potrivește în mod clar cu valoarea parametrului de proiectare (70%), dar debitul de biogaz ($3312 \text{ m}^3/\text{zi}$) și presiunea de fermentare (presiunea digesterului 49.42 mbarg -milibari) variază ușor față de valorile de proiectare ($3000 \text{ m}^3/\text{zi}$ și, respectiv, 25 mbarg).

Parametrul k_p care este factorul de corelație între presiunea de fermentare și debitul biogazului are o influență unică în model, pentru că odată cu creșterea presiunii de fermentare aduce o scădere simultană a debitului de biogaz.

Calibrarea în continuare trebuie făcută pentru a se potrivi cu modelul ADM1 la Stația de epurare Cluj-Napoca pentru digestoarele anaerobe mezofile, în producerea de biogaz.

Capitolul 10. Simulari ADM1

Pentru Cazul Nr. 2 a simularilor ADM1 s-au folosit urmatoorii parametrii pentru interfata ASM2ADM (Tabelul 39):

Tabelul 9 Valori utilizate pentru interfata ASM2ADM

Parametru ASM2ADM	Valoare
S_I	30
S_S	33.3
X_I	16235.7
X_S	14024.1
$X_{B,H}$	30315.3
$X_{B,A}$	1643.7
X_P	5038.9
S_{ND}	3.6
X_{ND}	744.6

Fluxul de intrare a nămolului utilizat este de $540 \text{ m}^3 / \text{zi}$ (nămol primar $260 \text{ m}^3 / \text{zi}$ + nămol secundar $280 \text{ m}^3 / \text{zi}$), temperatura de intrare de 35°C (308.15 K), temperatura internă de 38°C (311.15 K), pH-ul la intrare de 7 , volumul de digestoare $3.500 * 4 \text{ m}^3$ și recircularea de 10 % gaz și 30 % recirculare lichid în interiorul digestoarelor . În Figura 58 , este reprezentat modelul Simulink.

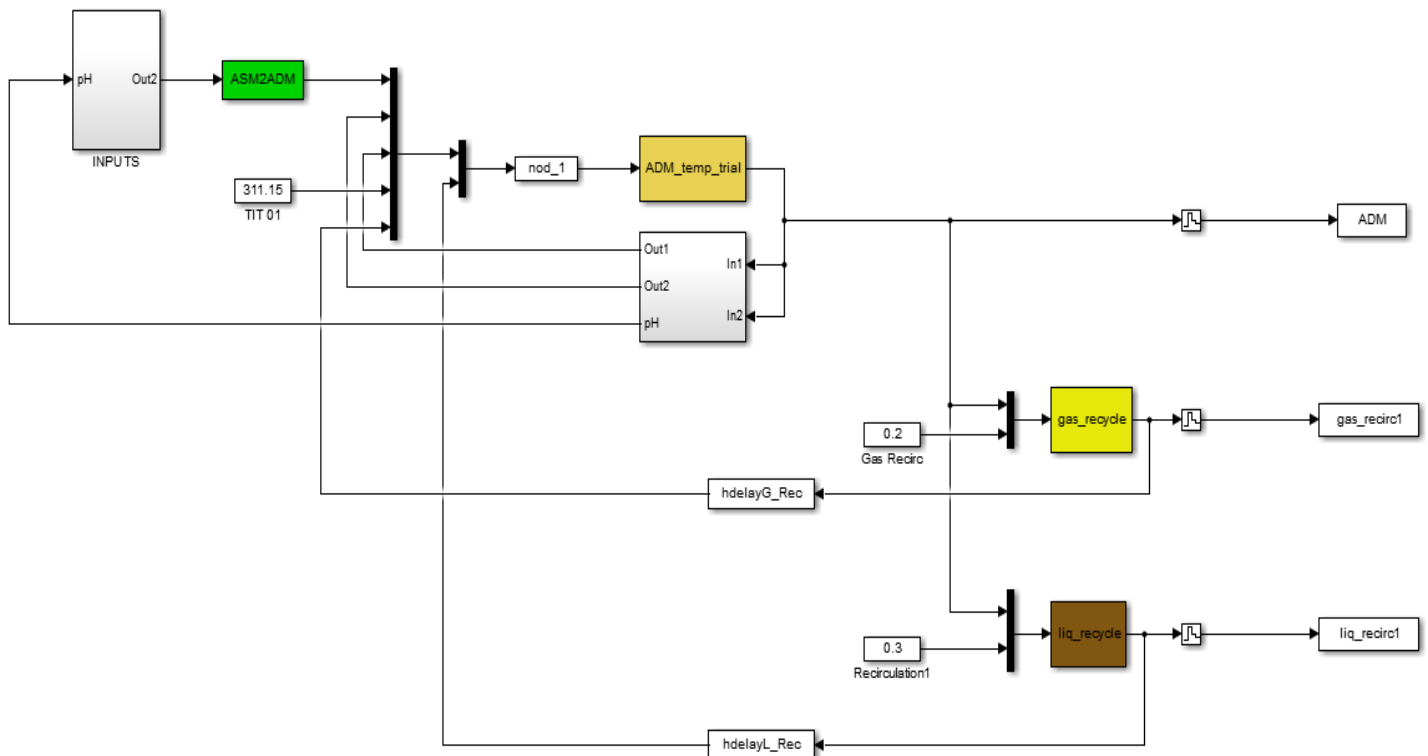


Figura 16 Recircularea gazului si lichidului in MATLAB/Simulink® in Cazul Nr. 2

Cel mai simplu mod de a calcula debitul de biogaz este de a=1 egaliza cu transferul total de gaz, corectat pentru vaporii de apa Ecuatia 135:

$$q_{gas} = \frac{R \cdot T}{P_{gas} - p_{gas,H_2O}} \cdot V_{liq} \left(\frac{\rho_{T,H_2}}{16} + \frac{\rho_{T,CH_4}}{64} + \rho_{T,CO_2} \right) \quad (135)$$

unde,

P_{gas} – presiunea totala a gazului (normala 1.013)

ρ_{T,H_2} – coeficientul de transfer pentru H_2

ρ_{T,CH_4} – coeficientul de transfer pentru CH_4

ρ_{T,CO_2} – coeficientul de transfer pentru CO_2

p_{gas,H_2O} – presiunea partiala a vaporilor de apa

În cazul în care presiunea este variabilă, sau există o prelucrare în aval a gazului, fluxul de gaz poate fi calculat printr-o buclă de control a presiunii. Presiunea în faza gazoasă trebuie să fie calculata de la presiunia partiala (Ecuatia 136), iar fluxul calculat pentru un debit limitat printr-un orificiu (Ecuatia 137).

$$P_{gas} = p_{gas,H_2} + p_{gas,CH_4} + p_{gas,CO_2} + p_{gas,H_2O} \quad (136)$$

$$q_{gas} = k_p (P_{gas} - P_{atm}) \quad (137)$$

unde,

k_p – coeficientul de rezistenta a tevii ($m^3/d \cdot bar$)

P_{atm} – presiune atmosferica

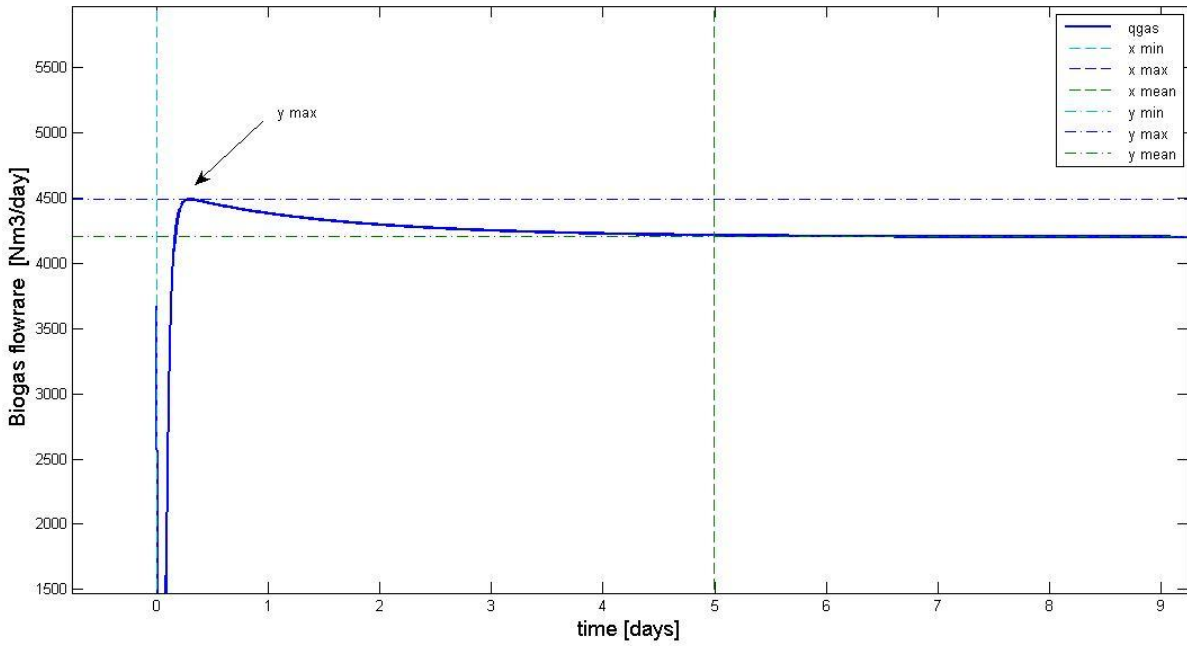


Figura 17 Debitul de biogaz simulat (q_{gas})

În Figura 59 se poate observa debitul de biogaz simulat. Debitul maxim de biogaz atinge o valoare de $4,500 \text{ Nm}^3 / \text{zi}$ în prima zi și, după aproximativ 4-5 zile se stabilizează la o valoare constantă de $4,202 \text{ Nm}^3 / \text{zi}$.

În Figura 60 se poate observa presiunea simulata de biogaz [bar], care atinge un maxim de 1.07 bari, în prima zi. După 4-5 zile presiunea de biogaz este aproape constantă la 1.06 bari.

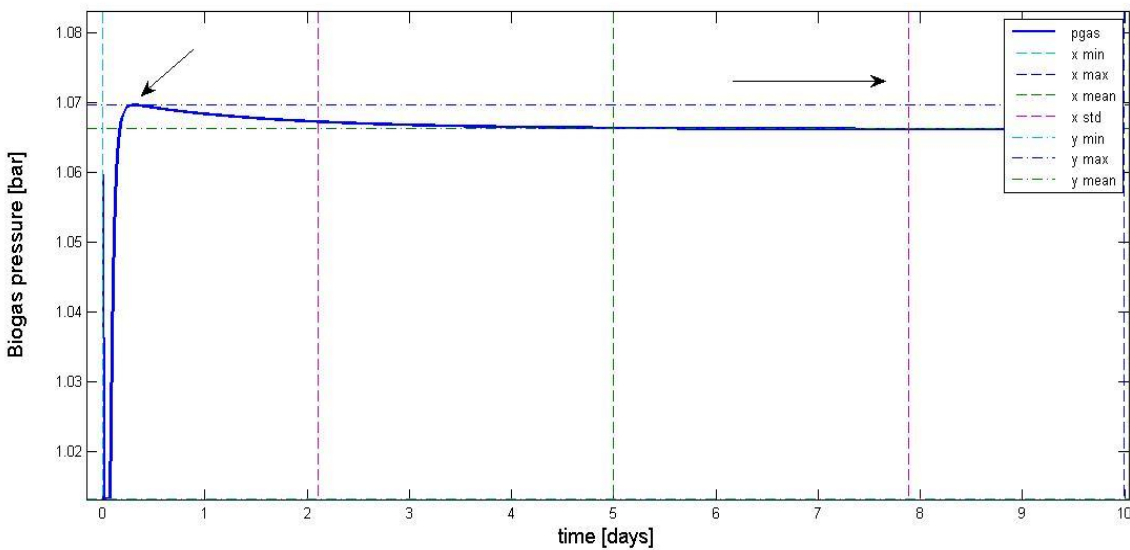


Figura 18 Presiunea de biogaz simulata (p_{gas})

În Figura 61 este simulata presiunea parțială CO₂. Presiunea parțială a CO₂ ajunge la 0.525 bar și apoi scade la 0.48 bar și după 5-6 zile începe să se stabilizeze la o valoare constantă de 0.47 bar.

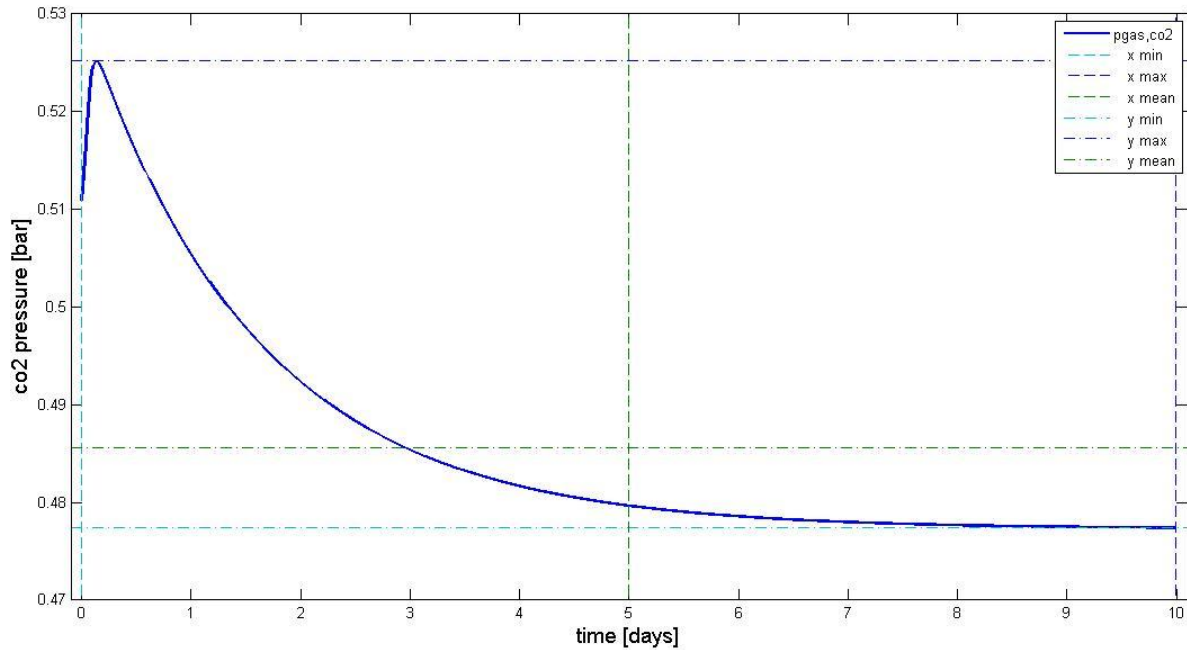


Figura 19 Pretiunea partiala CO₂ simulata (pgas,co2)

In Figura 62 este simulata presiunea parțială a metanului. Aceasta crește în prima zi și în zilele următoare, până când ajunge la o valoare constantă de 1.2 bar, după aproximativ 5 zile.

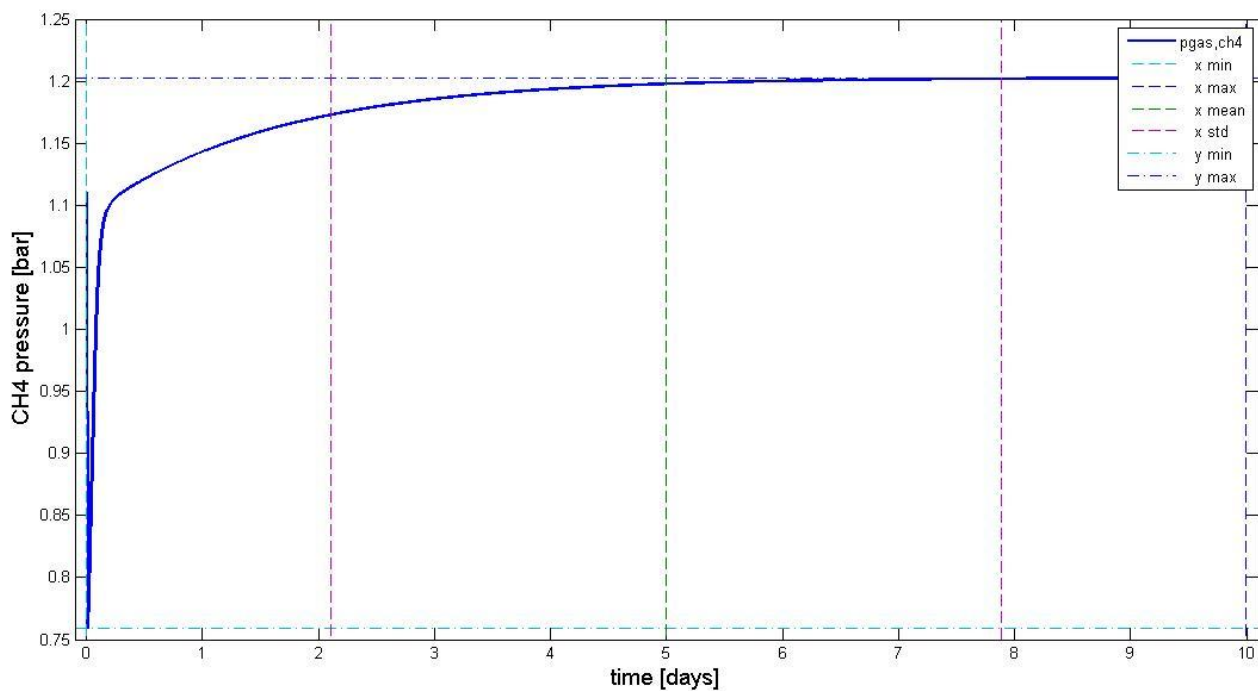


Figura 20 Presiunea partiala simulata a metanului (pgas,CH4)

In Figura 63 presiunea parțială simulata a H₂ este reprezentată. Valorile sunt destul de mici; de la 0.0259 bar scade la $2.8 \cdot 10^{-4}$, rămânând constantă după primele ore.

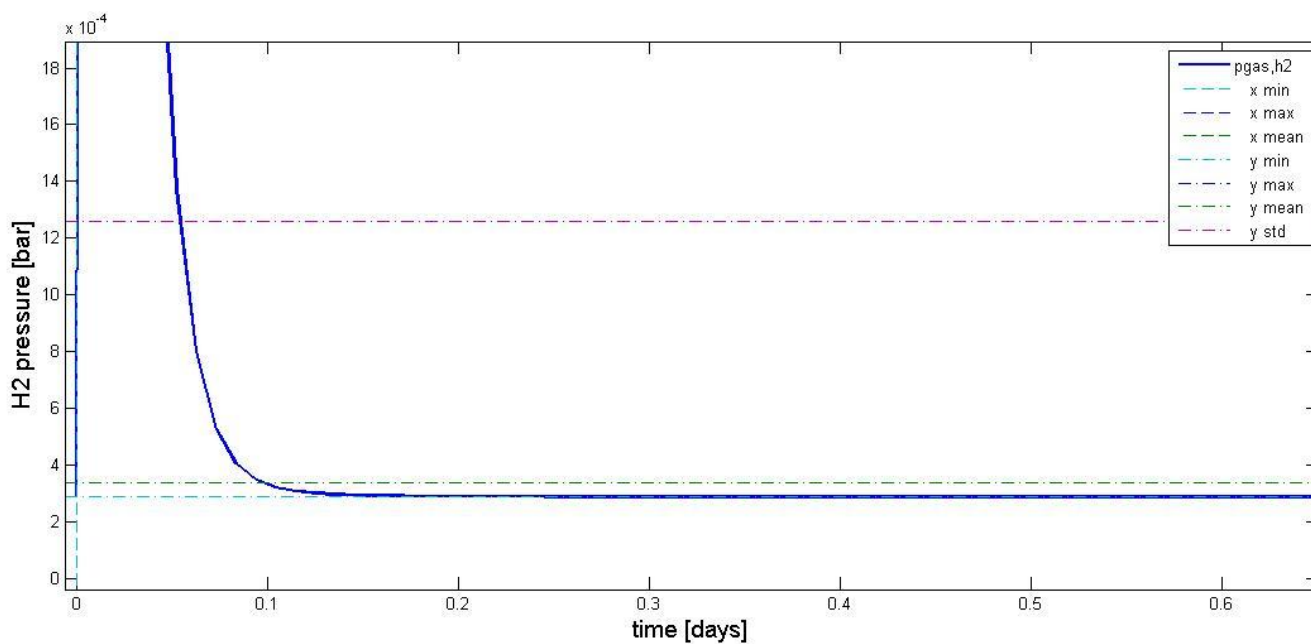


Figura 21 Presiunea partiala simulata a H₂ (pgas,H2)

S_{gas,CO_2} poate fi dedusa cu urmatoarea ecuatie algebrica Ecuatia 138:

$$S_{gas,CO_2} = \frac{R \cdot T}{P_{gas,CO_2}} \quad (138)$$

In Figura 64, concentrația de CO_2 este simulata și o valoare de 0.0203 [kmoleC / m³] este atinsa ca maxim în prima zi, după care scade la o valoare constantă de 0.0185 [kmoleC / m³] după 5-6 zile.

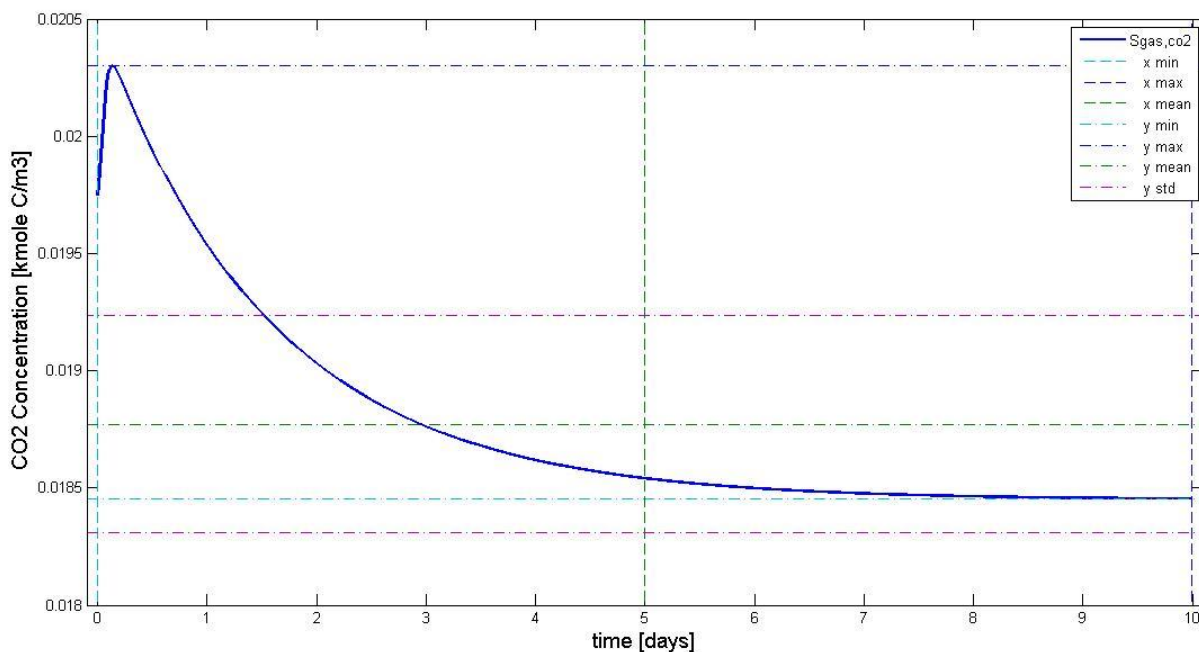


Figura 22 Concentratia de CO_2 simulata (S_{gas,CO_2})

In figura 65, concentrația de CH_4 este simulata, care are cel mai mare impact în calitatea biogazului și în consecință, la producerea energiei electrice. Cantitatea de CH_4 crește la 2.83 [kgCOD / m³] în prima zi, dupa care se ajunge la o valoare constantă de 2.975 [kgCOD / m³].

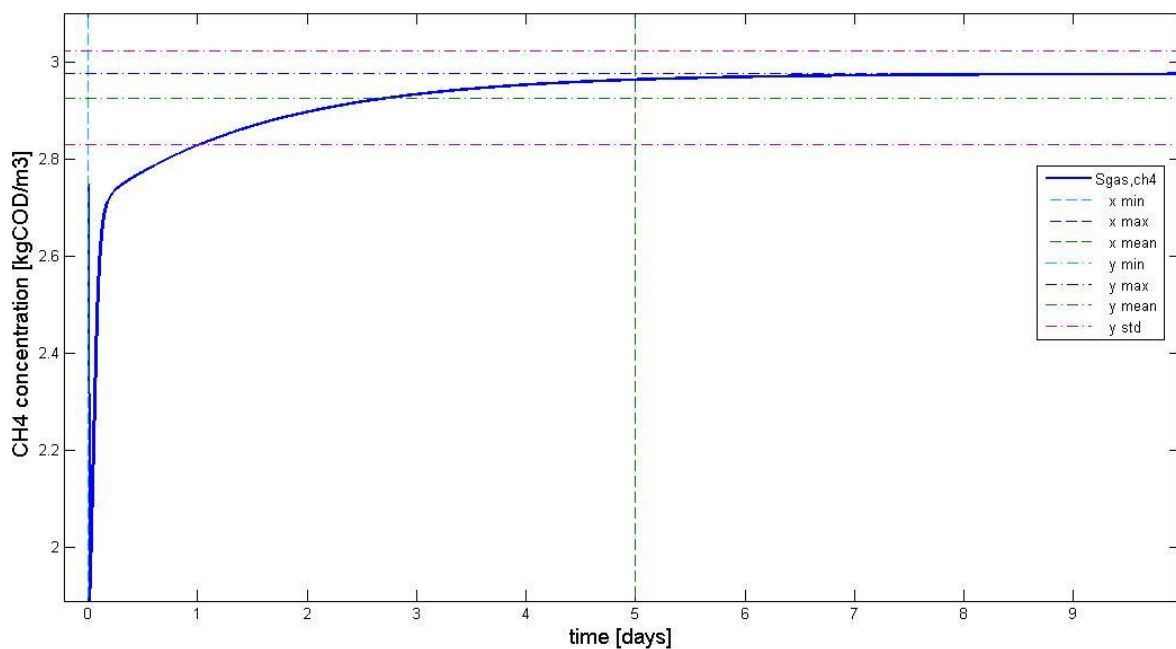


Figura 23 Concentratia de metan simulata ($S_{gas,CH4}$)

În figura 66, concentrația de hidrogen este simulată. $S_{GAS, H2}$ atinge un maxim de 0.016 [kgCOD / m³] și scade în aceeași zi la 0.0001 [kgCOD / m³], rămânând constantă. Concentrația scăzută de H₂ indică o calitate bună a biogazului în termeni de putere calorică.

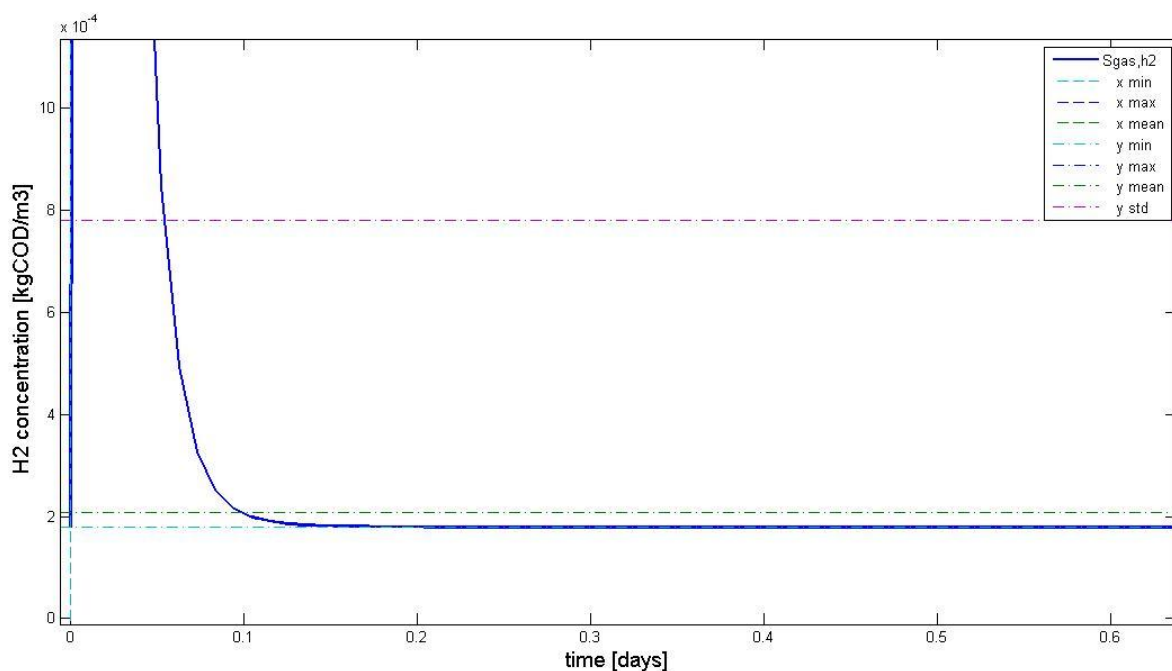


Figura 24 Concentratia de H₂ simulata ($S_{gas,H2}$)

În faza de gaz, pentru fluxul de biogaz, componentele sale și presiunile parțiale, în comparație cu datele industriale sunt aproape de ceea ce se întâmplă la stație, în interiorul digestoarelor, însă este nevoie de o calibrare în continuare. Simulările arată că, în prima zi biogazul produs, presiunea biogazului, concentrația de metan, presiunea metanului, acestea cresc și apoi se stabilizează la o valoare constantă după aproximativ 4-5 zile.

În schimb, presiunea gazului CO₂, concentrația și presiunea gazului H₂, atinge un maxim și scade la o valoare constantă după aproximativ 4-5 zile.

Acesta reprezintă niste informații foarte importante pentru controlul procesului și pentru operatorii de stații de epurare. Orice ajustare în procesul tehnologic, va primi un feedback numai după 4-5 zile.

Simulările arată o bună calitate a biogazului, cu concentrație mare de metan și concentrație scăzută de CO₂ și H₂. Acest lucru este important pentru puterea calorică. Cu cât puterea calorică crește, cantitatea mare de energie electrică produsă prin sistemul de co-generare CHP va fi mai mare. Energia electrică + energia termică produsă de sistemul de co-generare CHP sunt utilizate pentru consumul intern de energie și reduc costurile operaționale, ceea ce face ca stația să fie auto-sustenabilă.

În ceea ce privește simulările de compoziție de nămol din digestia anaerobă, următoarele rezultate sunt prezentate mai jos. Cele mai importante componente găsite în nămolul fermentat sunt prezentate în ordine descrescătoare:

1. X_I particule inerte sedimentabile (kg COD / m³)
2. S_{ac} acetat total (kg COD / m³)
3. X_{aa} degradatori ai aminoacizilor (kg COD / m³)
4. X_{c4} degradatori ai valeratului și butiratului (kg COD / m³)
5. X_{H2} degradatori ai hidrogenului (kg COD / m³)
6. X_{SU} degradatori ai zaharurilor (kg COD / m³)
7. X_{FA} degradatori ai acizilor grași cu catena lungă - LCFA (kg COD / m³)
8. S_{FA} acizi grași cu lanț lung - LCFA (kg COD / m³) (solubil / formă lichidă)
9. X_{pro} degradatori ai propionatului (kg COD / m³)
10. X_{pr} proteine (kg COD / m³)
11. X_{xc} compusi (kg COD / m³)
12. S_{cat + cationi} (ioni metalici, baze puternice) (kmole / m³)
13. S_{ch4} metan (kg COD / m³)

14. S_{pro} propionat total (kg COD / m³)

15. X_{CH} carbohidrati (kg COD / m³)

S_{aa} , S_{va} , S_{bu} , S_{in} , S_{ic} , X_{li} , X_{ac} , S_{an} au foarte mici variații și cele mai mici valori. Datele de compoziție nămol nu pot fi comparate cu datele de la stație și calibrate.

În comparație cu datele din literatură (în special Batstone, 2002), simularea compoziției nămol este aproape cu datele din literatură. Este nevoie totuși de o calibrare suplimentară.

Cu toate acestea, aceste simulări oferă informații valoroase pentru operatorii de stație cu privire la procesul "black-box" a digestiei anaerobe cu privire la digestoarele mezofile.

În Figura 67 de particulele inerte sedimentabile, X_I sunt reprezentate. Ele au o valoare constantă semnificativă de 31.775 kgCOD/m³. Variațiile sunt aproape de neglijat. Potrivit Schon M., 2010, X_I este un singur compus care cuprinde atât produse inerte ale procesului de dezintegrare cât și produse inerte ale procesului de dezintegrare cu substanțe inerte din descompunere, deși aceste procese nu sunt cuplate și produc particule sedimentabile cu conținut diferit de azot. X_I trebuie să fie calibrat la concentrația de amoniac finală în digestor (azot liber). Acest parametru oferă, de asemenea, informații despre sedimentarea nămolului.

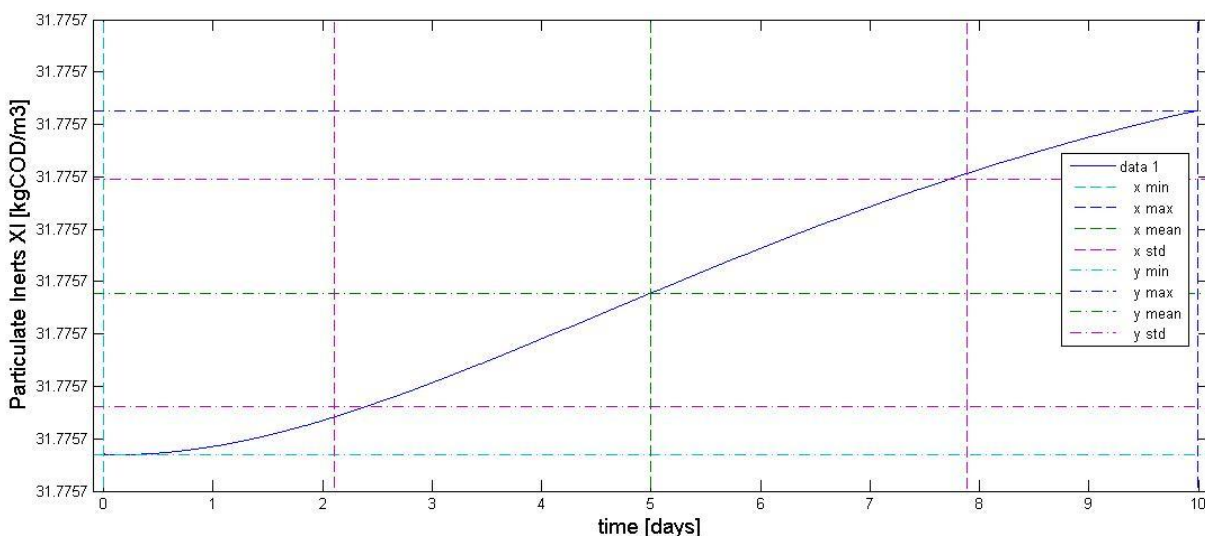


Figura 25 Simularea particulelor inerte sedimentabile in timp

În figura 68 acetatul total este simulat la o valoare minimă de 24.6405 kgCOD / m³, în prima zi și crește ușor până la o valoare constantă de 24.6425 kgCOD / m³, după aproximativ 6 zile.

Valoarea ridicată a acetatului total în faza lichidă, redă informații despre faza acetogenezei în butirat și valerat, care are un efect de inhibare, din cauza valorii mai mici a degradatorilor acetatului (X_{ac}). Acetatul are influență asupra pH-ului în interiorul digestoarele, pe care le acidifica.

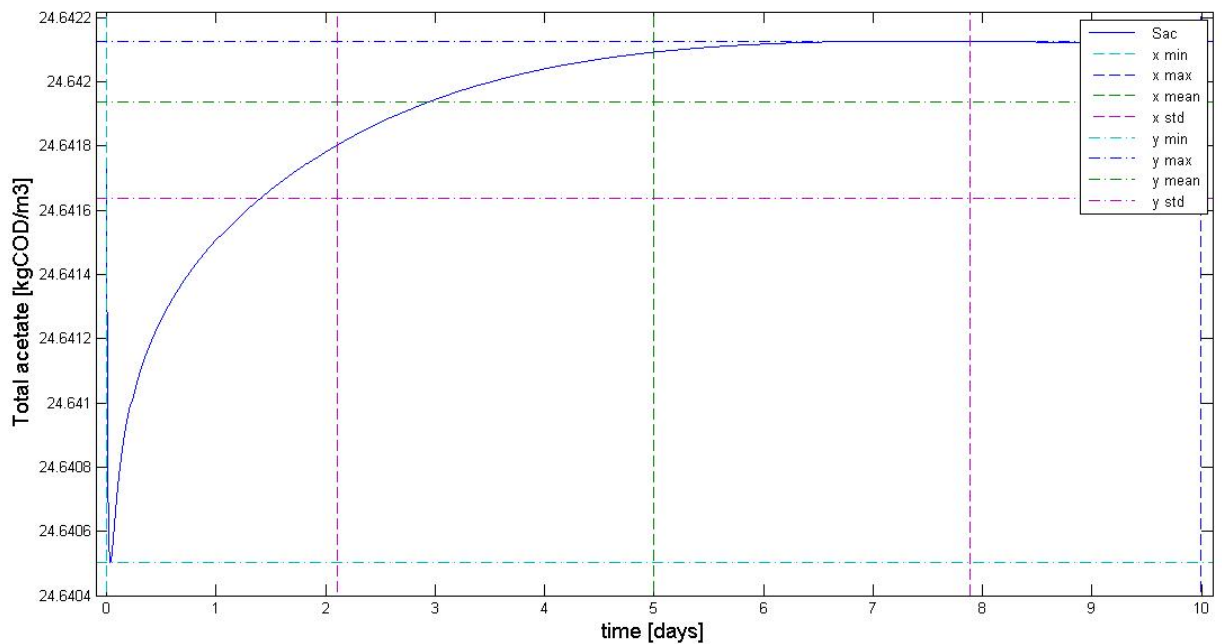


Figure 26 Simularea acetatului total in timp

În Figura 69 sunt prezentate degradatorii aminoacizilor. Variațiile sunt foarte mici; X_{aa} este la o valoare constantă de 1.455 kgCOD/m³. Proteinele sunt bine dezintegrate de degradatorii aminoacizilor din etapa de acidogeneză, deoarece aminoacizii (S_{aa}) au valori mai scăzute.

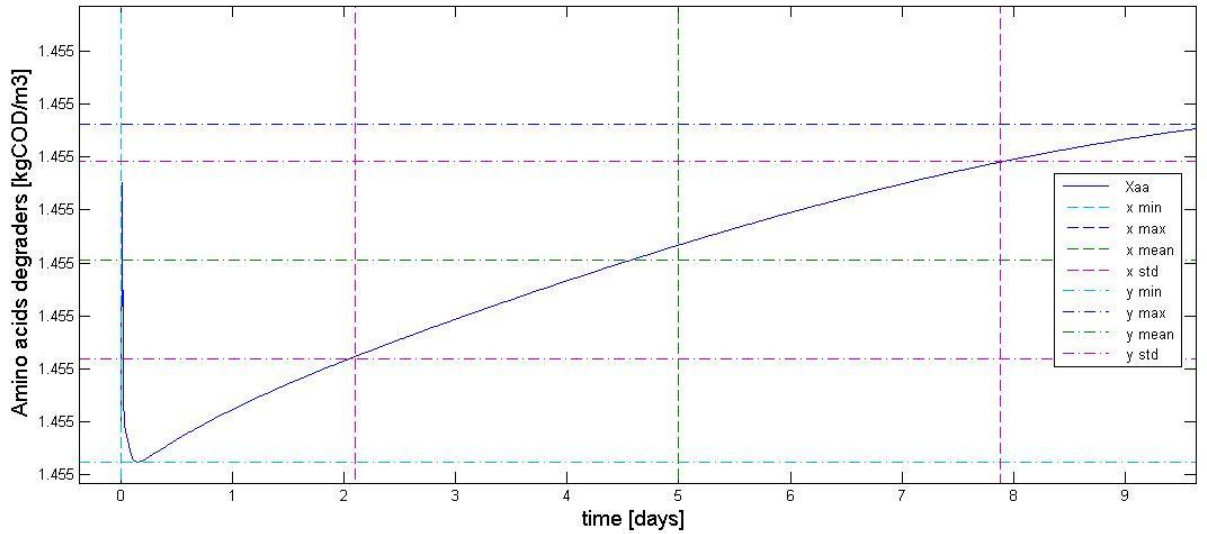


Figura 27 Simularea degradatorilor amino acizilor in timp

În Figura 70, degradatorii valeratului și butiratului sunt reprezentați. X_{c4} variază ușor și ajunge la o valoare constantă de 0.5073 kgCOD/m^3 . Valeratul și butiratul în faza lichidă (S_{va} și S_{bu}), au valori mai mici și arată astfel o transformare bună în acetat și hidrogen din faza acetogenezei.

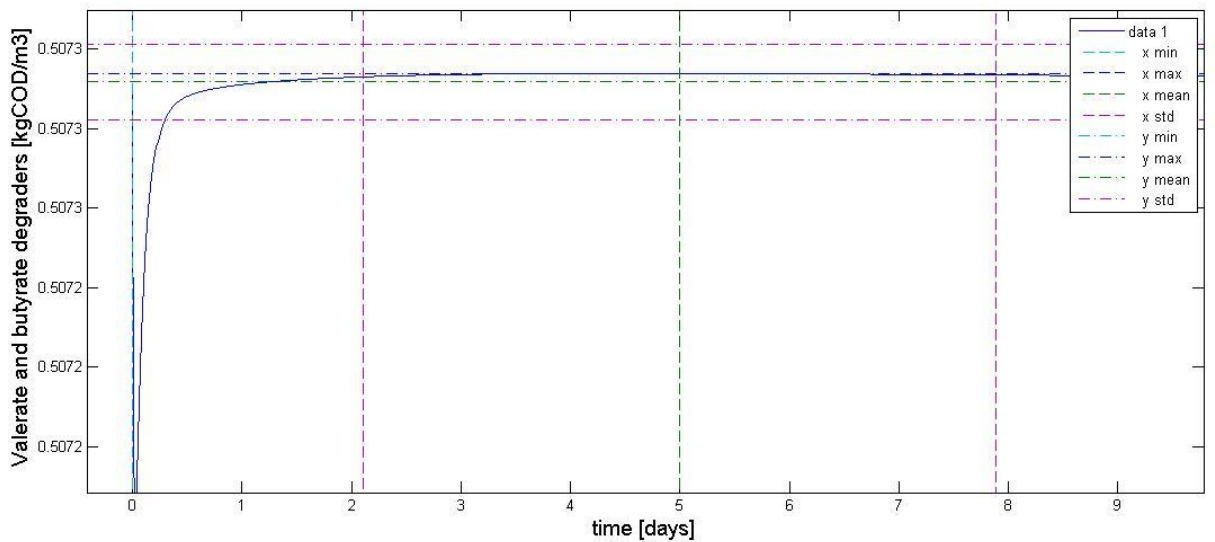


Figura 28 Simularea degradatorilor valeratului și butiratului

În figura 71 degradatorii hidrogenului sunt reprezentați. Valorile variază ușor, de asemenea. Aceștia ating un maxim 0.3114 kgCOD/m^3 după aceea scad la 0.3112 kgCOD/m^3 . Valoarea mai mare înseamnă că metanogeneza hidrogenotrofică are loc în condiții bune, ceea ce înseamnă o producție bună de metan dar și de dioxid de carbon.

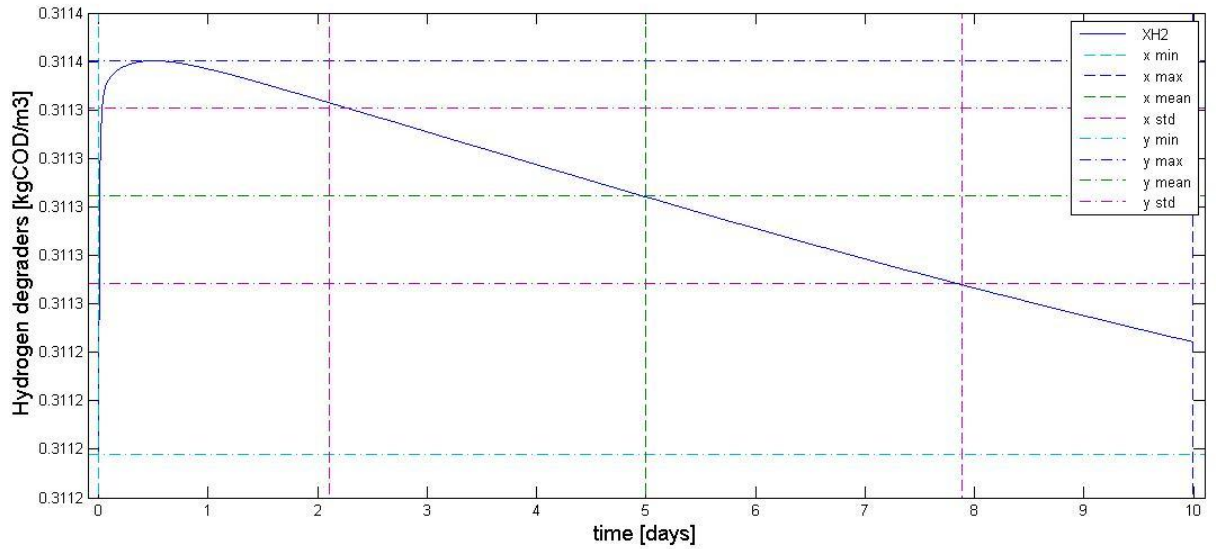


Figura 29 Simularea degradatorilor hidrogenului in timp

În Figura 72 degradatorii zaharurilor sunt reprezentati. X_{su} variaza puțin. Se observa o ușoara scadere și apoi crește până la o valoare de $0.2373 \text{ kgCOD} / \text{m}^3$. X_{su} oferă informații despre acidogeneza din zaharuri. În acest caz, zaharurile sunt bine dezintegrate în propionat datorită valorii S_{pro} mai mică.

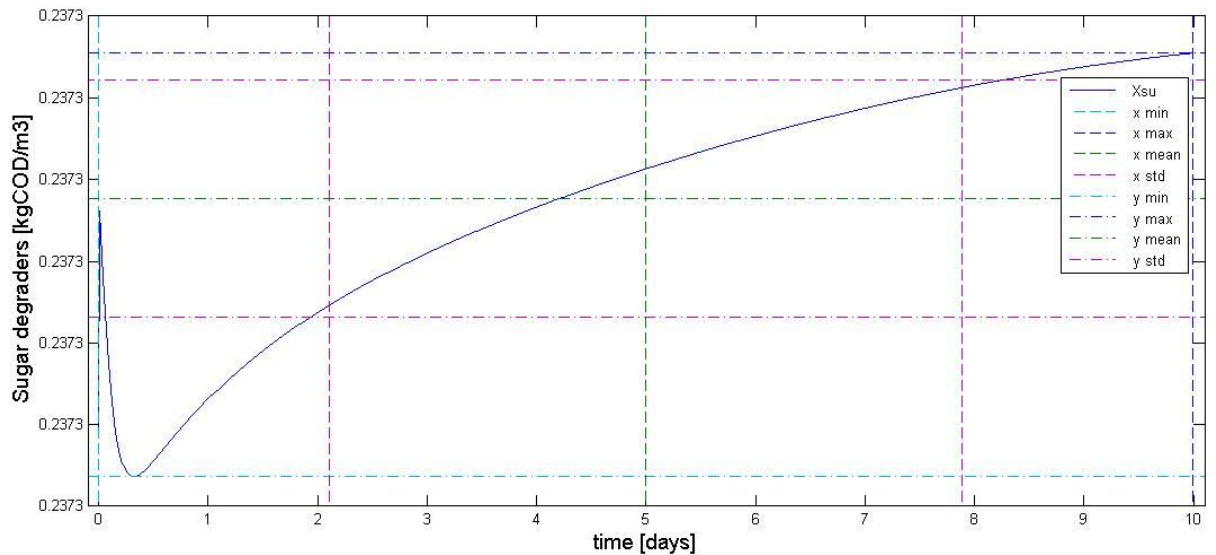


Figura 30 Simularea degradatorilor zaharurilor in timp

In Figure 73 the LCFA degraders are represented. There is a slight variation. The constant value of X_{fa} reaches $0.2045 \text{ kgCOD}/\text{m}^3$. This shows a good, or normal acetogenesis from LCFA and lipid disintegration, because lower value of S_{fa} .

În Figura 73 degradatorii LCFA sunt reprezentați. Există o ușoară variație. Valoarea constantă a X_{fa} ajunge $0.2045 \text{ kgCOD} / \text{m}^3$. Acest lucru arată etapa acetogenezei buna, sau normală din LCFA și dezintegrarea lipidelor, deoarece valoarea S_{fa} este mai mică.

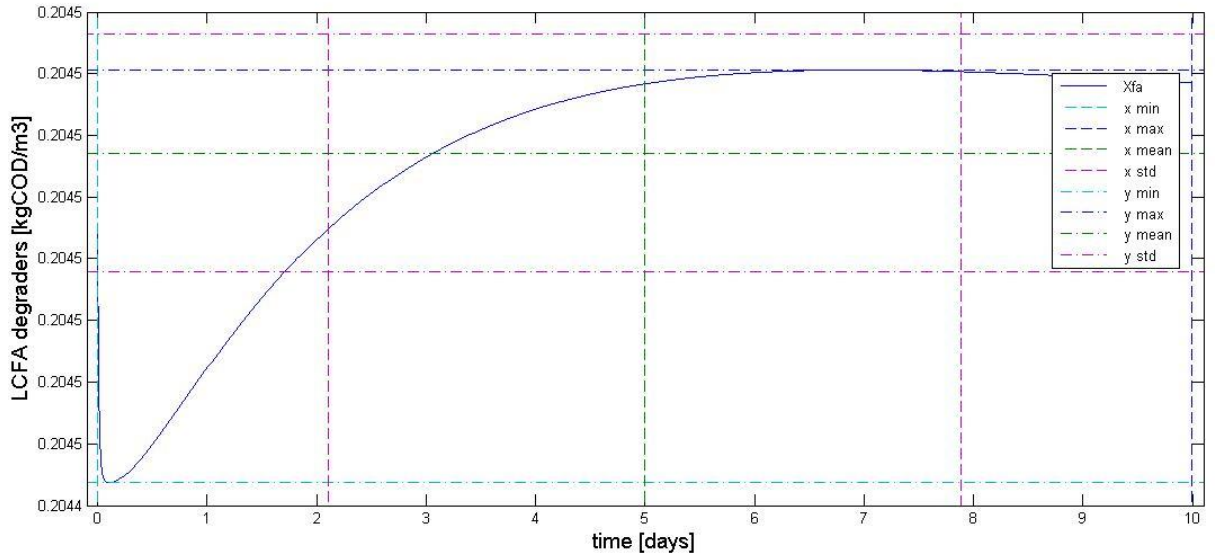


Figura 31 Simularea degradatorilor LCFA in timp

În Figura 74, acizii grași cu catenă lungă din faza lichidă, sunt prezentați. Valoarea inferioară a S_{fa} decât a X_{fa} înseamnă o acetogeneza din LCFA și o hidroliza a lipidelor normală.

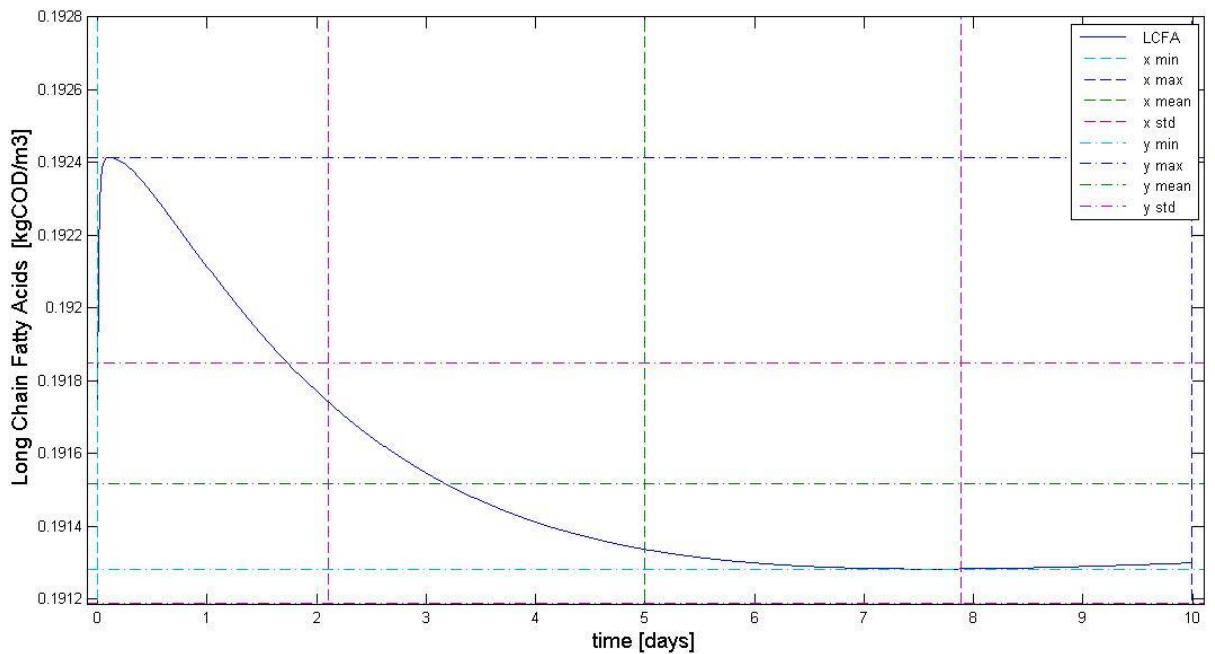


Figura 32 Simularea acizilor grași cu catena lungă in timp

În Figura 75 degradatorii propionatului sunt reprezentati. Există variații ușoare. Valorile constante ajung $0.1335 \text{ kgCOD} / \text{m}^3$. Valoarea mai mare de X_{pro} decât S_{pro} înseamnă o acetogeneză bună sau normală din propionat.

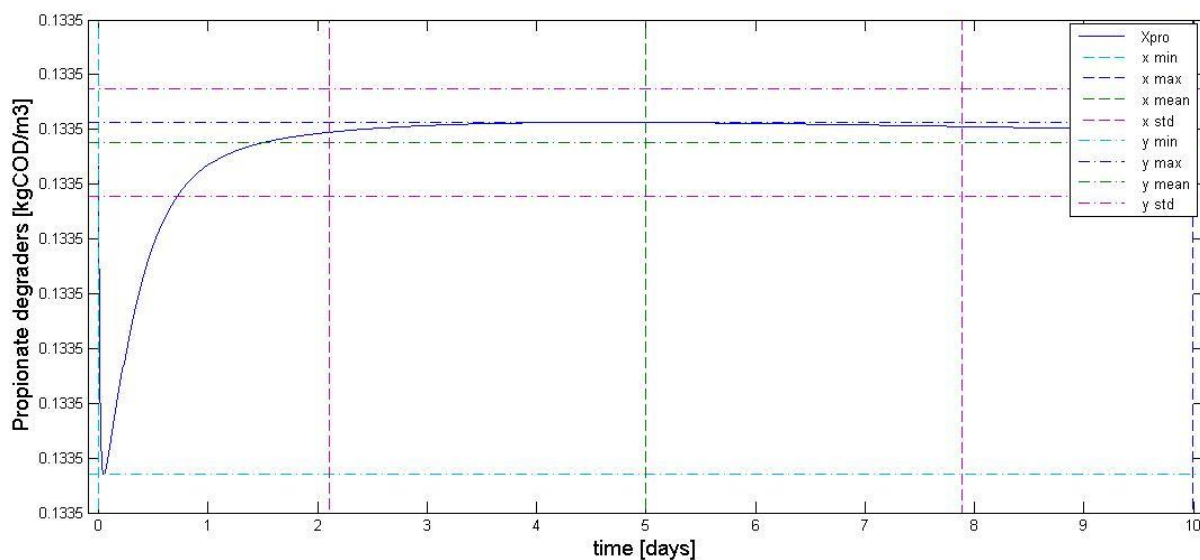


Figura 33 Simularea degradatorilor din propionat

În Figura 76 degradatorii proteinelor sunt reprezentati. Au o valoare constantă de $0.1064 \text{ kgCOD} / \text{m}^3$. Valoarea mai mare a X_{pr} decât S_{aa} înseamnă o fază normală a acidogenezei din aminoacizi.

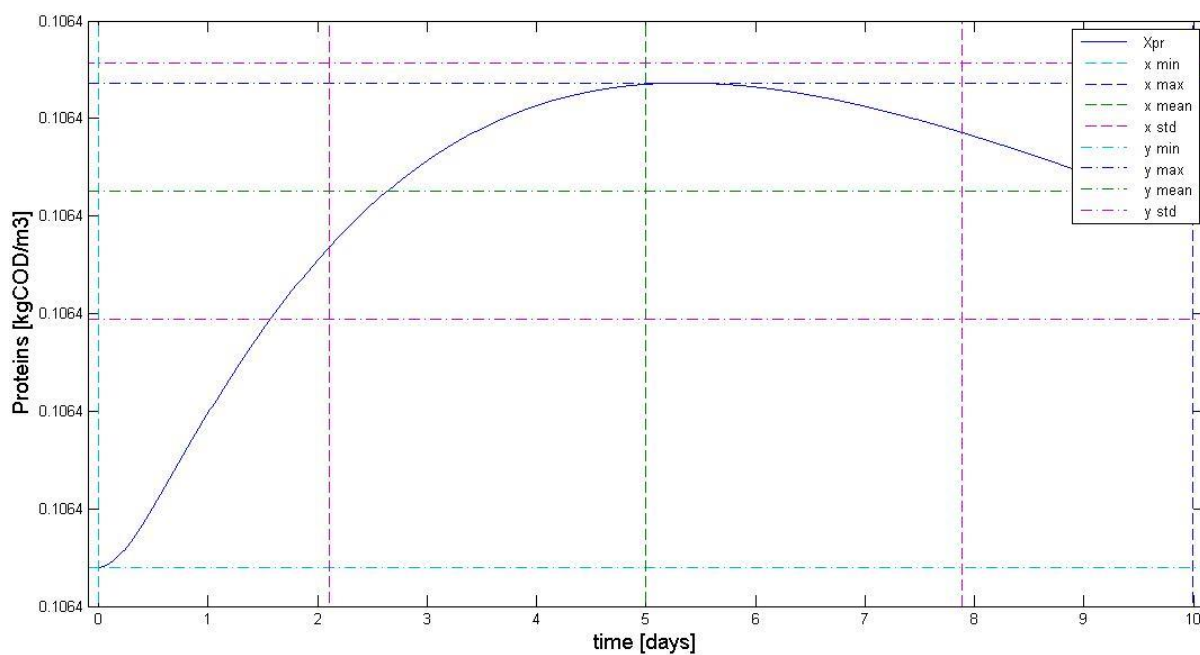


Figura 34 Simularea proteinelor in timp

În Figura 77 sunt reprezentate de amestecul de compusi. X_{xc} are o valoare constantă de $0.1058 \text{ kgCOD} / \text{m}^3$. X_{xc} este supusă unui proces de dezintegrare înainte de a hidroliza. Se compune din particule de dezintegrare și compusi de degradare a biomasei.

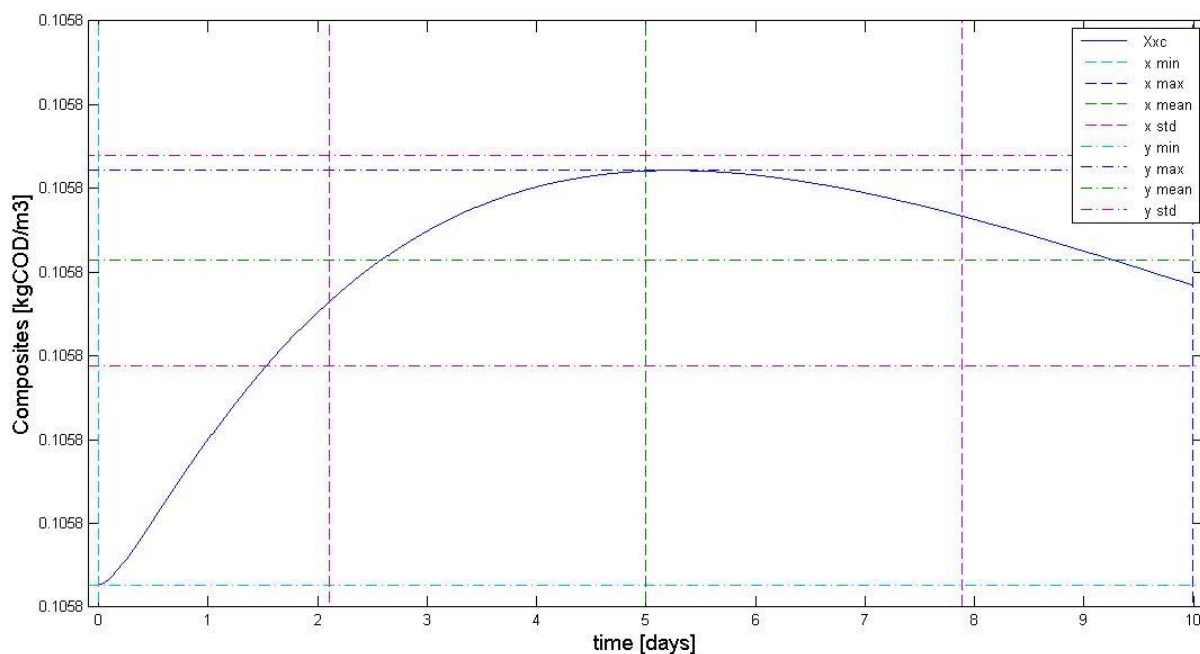


Figura 35 Simularea amestecului de compusi in timp

În Figura 78 cationii sunt reprezentati. S_{cat}^+ are o valoare constantă de $0.1019 \text{ kgCOD} / \text{m}^3$. S_{cat}^+ include ioni metalici cum ar fi Na^+ și este inclus pentru a reprezenta baze puternice. S_{cat}^+ este de 12 ori mai mic decât S_{an}^- ceea ce înseamnă că compoziția nămolului în interiorul digesterului are o tendință acida.

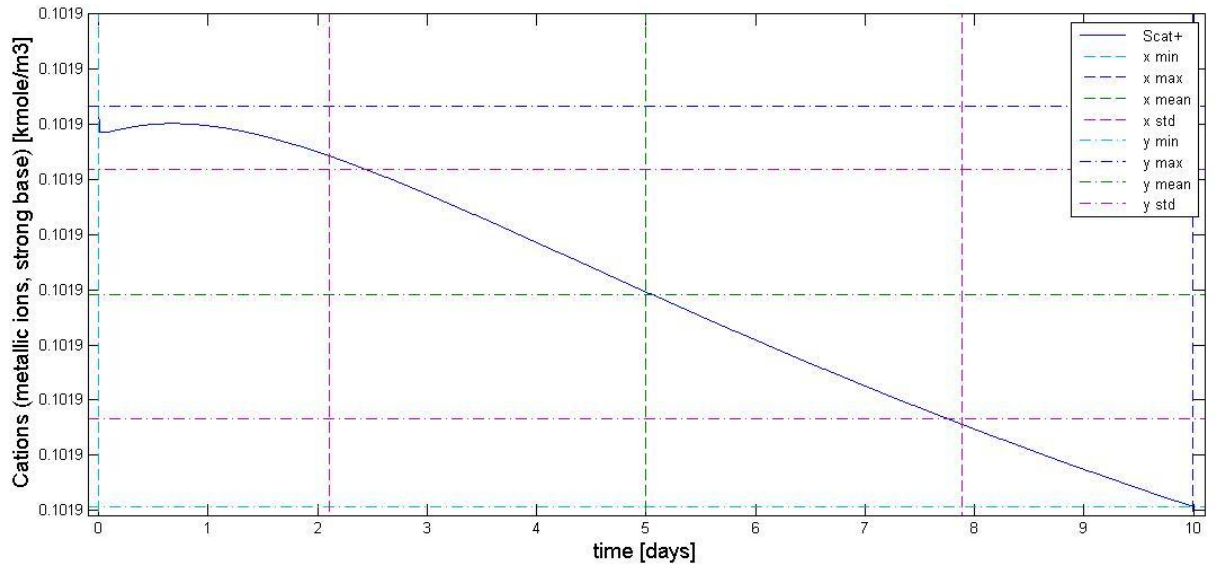


Figura 36 Simularea cationilor (ioni metalici, baze puternice) in timp

In Figura 79 este prezentat metanul solubil sub formă lichidă. S_{ch4} variază ușor. Ea are o valoare constantă de $0.03827 \text{ kgCOD} / \text{m}^3$. Transferul in fază lichidă a CH_4 are următoarea rata de reacție lichid-gaz (Ecuția 139):

$$k_L a (S_{\text{liq,CH}_4} - 64 \cdot K_{\text{H,CH}_4} \cdot p_{\text{gas,CH}_4}) \quad (139)$$

unde:

$k_L a$ - coeficientul de transfer gaz-lichid [d^{-1}]

$K_{\text{H,CH}_4}$ – coeficientul lui Henry [M bar^{-1}]

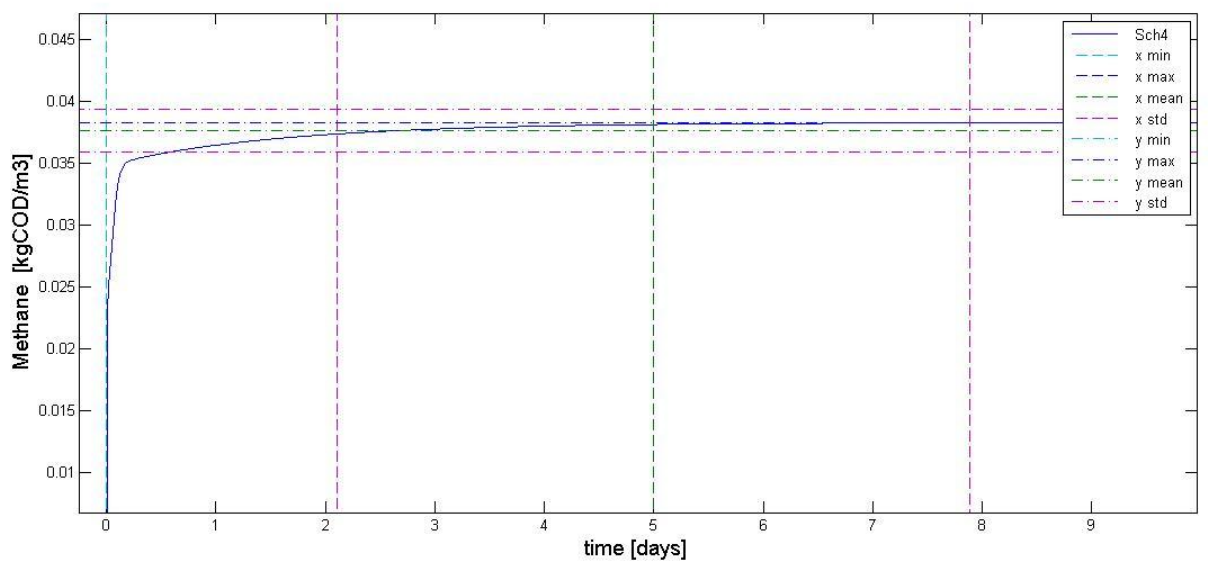


Figura 37 Simularea metanului (solubil/lichid) in timp

În Figura 80 propionatul total este reprezentat. S_{pro} crește până la $0.0365 \text{ kgCOD} / \text{m}^3$ și apoi scade după aproximativ 2 zile de la $0.0358 \text{ kgCOD} / \text{m}^3$. S_{pro} este de 4 ori mai mic decât X_{pro} , ceea ce înseamnă acetogeneza buna din propionat. Propionatul este o componentă intermediară a acetatului.

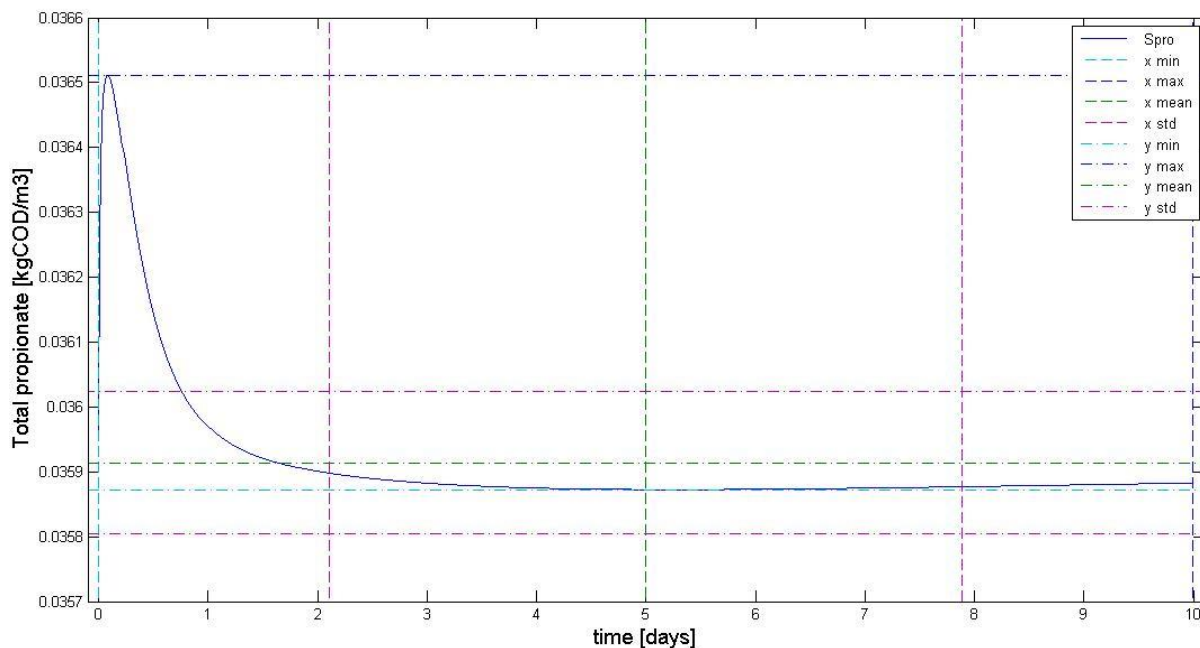


Figura 38 Simularea propionatului total in timp

În Figura 81 degradatorii carbohidratilor sunt reprezentati. X_{ch} are o valoare constantă de $0.0129 \text{ kgCOD} / \text{m}^3$. X_{ch} degradeaza carbohidrații în zaharuri (S_{su}) prin hidroliză.

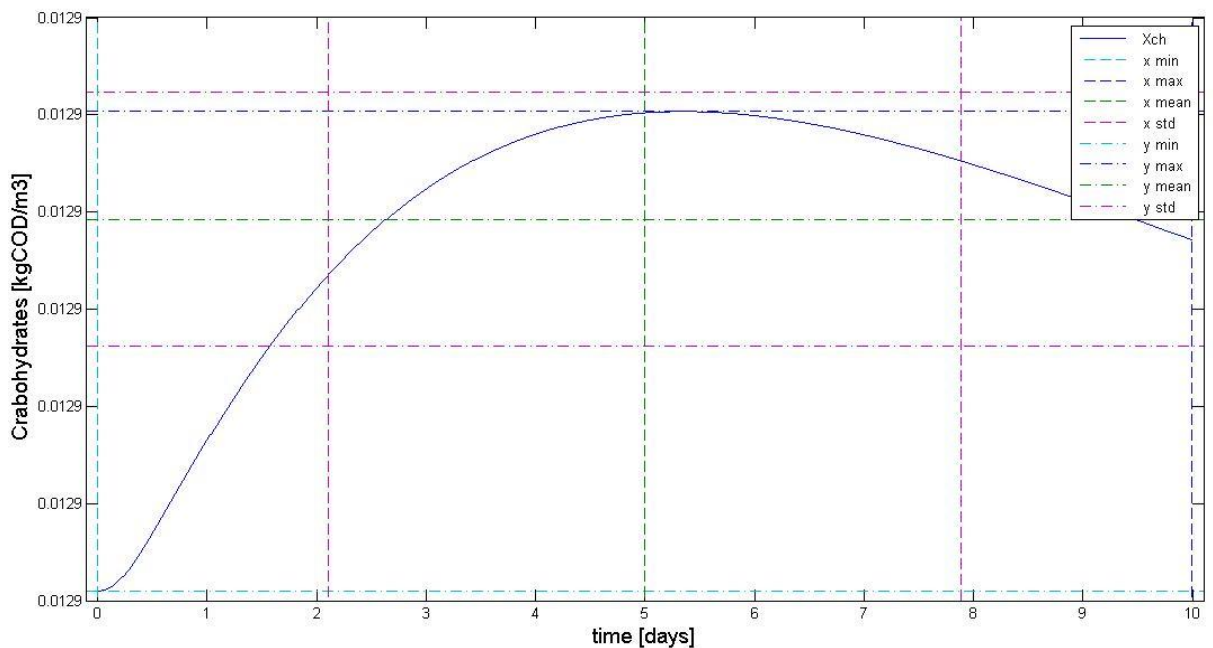


Figura 39 Simularea carbohidratilor in timp

Concluzii

Simulările arată că parametrii importanți din fază gazoasă sunt: q_{gas} (Nm^3 / zi), $S_{\text{GAS,CH}_4}$ ($\text{kgCOD} / \text{m}^3$), $S_{\text{GAS,CO}_2}$ ($\text{kmole C} / \text{m}^3$), $S_{\text{GAS, H}_2}$ ($\text{kgCOD} / \text{m}^3$), p_{gas} (bar), p_{CH_4} (bar), p_{CO_2} (bar), și pH (bar) sunt foarte aproape de datele de la Stația de epurare Cluj-Napoca.

Toți parametrii compoziției de ieșire a nămolului, în ordine descrescătoare sunt: X_I particule inerte sedimentabile ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), S_{ac} acetat total ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), X_{aa} degradatori ai aminoacizilor ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), X_{c_4} degradatori ai valeratului și butiratului ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), X_{H_2} degradatori ai hidrogenului ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), X_{SU} degradatori ai zaharurilor ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), X_{FA} degradatori ai acizilor grași cu catena lungă - LCFA ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), S_{FA} acizi grași cu lanț lung - LCFA ($\text{kg COD} / \text{m}^3$) (solubil / formă lichidă), X_{pro} degradatori ai propionatului ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), X_{pr} proteine ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), X_{xc} compusi ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), $S_{\text{cat} + \text{cations}}$ (ioni metalici, baze puternice) ($\text{kmole} / \text{m}^3$), S_{ch_4} metan ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), S_{pro} propionat total ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), X_{CH} carbohidrați ($\text{kg COD} / \text{m}^3$), se potrivesc cu datele din literatură.

Simulările arată valori ridicate de particule inerte sedimentabile, degradatori ai acetatului total și ai aminoacizilor, care arată o tendință acidă în compoziția nămolului.

ADM1 se bazează în principal pe parametrii de compoziție ai nămolului, astfel încât, introducerea unei monitorizări corespunzătoare a acizilor grași volatili (spectrul de acizi) ar fi foarte util pentru coerența datelor, astfel încât să poate fi calibrat cu datele de la Stația de epurare Cluj. Cu toate acestea, parametrii din fază gazoasă cu privire la producerea de biogaz și de asemenea, la compoziția nămolului în parametrii de ieșire trebuie să fie calibrați, astfel încât modelul să poată fi optimizat în continuare. Modelul optimizat ar putea fi un instrument valoros în controlul procesului de digestie anaerobă, pentru tratarea liniei de nămol și în producerea de biogaz.

Concluzii și perspective viitoare

Obiectivul tezei este de a crește nivelul de înțelegere a procesului de digestie anaerobă și aplicarea unui model structurat de digestie anaerobă la Stația de epurare Cluj-Napoca. Modelul ADM1 a fost adaptat la Stația de epurare Cluj-Napoca pe linia de nămol, ca și linie secundară de tratare pentru digestia anaerobă, folosind date industriale.

După reabilitarea recentă a stației, conducerii procesului este încă în curs de optimizare până la data de față. Toate ajustările efectuate momentan, în principal pentru îmbunătățirea liniei apelor uzate, care este scopul principal al stației au dus la unele fluctuații pe linia nămolului, care este un proces tehnologic secundar.

Simulările au arătat o potrivire relativ bună cu datele de la stație, în ceea ce privește fluxul de biogaz și a compoziției sale, a presiunii de biogaz cu presiunile parțiale aferente. Principalii parametri de simulare privind compoziția nămolului sunt în acord cu parametrii de compoziție a nămolului din literatură. Monitorizarea procesului al spectrului de acizi din punct de vedere al VFA, posibilele metode de analiză și instrumentația necesară a fost propusă pentru un control mai bun al procesului. Calibrarea, validarea și optimizarea modelului pot fi efectuate în continuare pentru a dezvolta un instrument practic pentru operatorii de la Stația de epurare Cluj-Napoca.

Cercetarea efectuată servește ca un ghid pentru operatorii de stații pe linia de nămol în controlul procesului de digestie anaerobă. Simulările au relevat informații valoroase despre structura reacțiilor bio-chimice, cinetica și interacțiunile fizico-chimice. Referitor la controlul procesului, s-a descoperit că pentru orice ajustare efectuată asupra procesului de digestie anaerobă, se va primi un feedback relevant și consistent doar după aproximativ 4-5

zile după ce procesul începe să se stabilizeze la valori constante. Cercetatorii și practicienii pot folosi rezultatele pentru proiectare, analiză și optimizare a digestiei anaerobă.

Pentru a obține auto-sustenabilitatea la Stația de epurare Cluj-Napoca, o eficiență energetică și analiza tehnico-economică a digestiei anaerobe pentru sistemul de co-generare CHP, a fost efectuată, pentru a detecta concentrații maxime de metan în producerea de biogaz și pentru a minimiza costurile la Stația de epurare Cluj-Napoca.

S-au propus metode de augmentare a biogazului, precum și pentru compoziția de intrare în procesul de co-digestie. Un studiu de caz de succes a fost investigat pentru procesul de co-digestie la Stația de epurare Sud-Pest Budapesta. Co-digestia ar putea fi considerată ca o opțiune de viitor pentru Stația de epurare Cluj-Napoca pentru mărirea debitelor de biogaz și durabilitate stației.

Sper că această teză va fi de folos pentru comunitatea de ingineri și cercetători care lucrează în procesele de digestie și de degradare anaerobă și că modelul de față se va optimiza în continuare și va oferi o perspectivă de control a procesului.

Contribuții personale

Pornind de la obiectivul tezei de a modela și simula digestoarele anaerobe mezofile pentru producerea de biogaz, modelul matematic cel mai frecvent utilizat, ADM1, a fost adaptat la datele de la Stația de epurare Cluj-Napoca. Schimbătoarele de căldură pentru încălzirea nămolului la digestia anaerobă mezofilă și recircularea biogazului în scopuri de amestecare au fost integrate în model. Rezultatele simularilor arată interacțiuni biochimice și fizico-chimice complexe și reprezintă un ghid util în optimizarea proceselor și control pentru operatorii de stații de epurare pe linie de namol. Monitorizarea procesului pe linia nămolului, care este un proces tehnologic secundar la Stația de epurare Cluj-Napoca s-a studiat și diverse metode de identificare a spectrului acizi din namol, a fost sugerat pentru calibrarea ulterioară a datelor privind compoziția de namol.

Metodele pe termen scurt și pe termen lung, de eliminare a spumării, metode care au fost testate și analizate pentru Stația de epurare Sofia Kubratovo, în re-crearea unui nămol sănătos pentru digestie, aduc contribuții la alți specialiști în domeniu, care se confruntă cu astfel de probleme.

O analiză de sensibilitate a fost efectuată pentru a determina parametrii importanți ai

procesului care influențează formarea biogazului și a arăta corelația între parametrii compoziției nămolului.

O analiză tehnico-economică a sistemului de co-generare CHP a fost efectuată pentru eficiența energetică a instalației, pentru a determina concentrațiile maxime de metan și costurile minime de exploatare, pentru a se realiza auto-sustenabilitatea la Statia de epurare Cluj-Napoca.

Soluții pentru augmentarea biogazului au fost discutate și co-digestia a fost propusa pentru a crește producția de biogaz, datorită modificărilor în compoziția materiei prime. Un studiu de caz de co-digestie a fost investigată în timpul mobilității internaționale la Statia de epurare Sud-Pest Budapesta, pentru beneficiile demonstrate ale descompunerii anaerobe termofile a deșeurilor organice solide, adăugata la digestia anaerobă mezofila, în producția de biogaz. Teza prezenta, reprezintă un prim pas în intelegerea interaciunilor complexe biochimice și fizico-chimice în digestoare anaerobe mezofile din timpul digestiei anaerobe și aduce o contribuție valoroasă în optimizarea proceselor și control, atât pentru operatorii de statii de epurare cat și pentru comunitatea de cercetare. Rezultatele obtinute sunt aproape de datele industriale disponibile pe linie de nămol și sunt parțial corelate cu datele de literatura și cele industriale de la Statia de epurare Cluj-Napoca, însă calibrarea și validarea în continuare a modelului este necesar, cu scopul de a crea un instrument universal, de încredere și puternic în conducerea procesului.

Referinte bibliografice:

1. A.Wellinger, *Biogas-Simply the best*, EBA, Belgium, **2011**, page 14-16
2. Agachi P.S., Cristea V.M., Roman C., Nair A., Zuza A., Brehar M., “ Mathematical modeling of anaerobic digestors for biogas production plants”, *Romanian Chemical Engineering Society Bulletin, Vol 1, Nr 1*, **2014**
3. Andrews J, Graef S., Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process, *Advanced Chemistry, Issue 105, 45*, **1971**, page 126-162
4. Andrews J, Pearson E.A., Kinetics and characteristics of volatile fatty acid production in anaerobic fermentation processes, *International Journal of Air and Water Pollution, Issue 9*, **1965**, page 439-461
5. Andrews J., Dynamic model of the anaerobic digestion model, *Journal of Sanitary Engineering Division Process of the American Society of Civil Engineering, Issue 1*, **1969**, page 95-116
6. ANRE, (2014), Romanian National Authority for Energy Reglementation, online at: www.anre.ro.
7. Bastian R., Cuttica J., Fillmore L., Hedman B., Hornback C., Levy D., Moskal J., *Opportunities for Combined Heat and Power at Wastewater Treatment Facilities: Market Analysis and Lessons from the Field*, EPA (Environmental Protection Agency), Combined Heat and Power Partnership, USA, **2011**, page 6-12.
8. Batstone D, Keller J, Newell B, Newland M., Anaerobic degradation of complex wastewater: parameter estimation and validation using slaughterhouse effluent, *Bioresources Technology, Volume 75*, **2000**, page 75-85
9. Batstone D, Keller J, Newell B, Newland M., Modelling anaerobic degradation of complex wastewater : model development, *Bioresources Technology, Volume 75, Issue 1*, **2000**, page 67-74
10. Batstone D., Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: rational criteria for model use, *Review Environmental Science Biotechnology, Volume 5*, **2006**, page 57-61
11. Batstone D.J et al, The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1), *Water Science & Technology*, **2002**
12. Batstone, D.J., Keller J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlovstathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A., **2002**, *Anaerobic Digestion Model No. 1*. IWA Task Group on Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. IWA Scientific and Technical Report No. 13, ISBN-1900222787
13. Batstone, D.J., Keller, J., Steyer, J.P., A review of ADM1 extensions, applications and analysis 2002–2005. *Wat. Sci. Tech 54 (4)*, **2006**, 1–10.
14. Beil M, Heetkamp J, Klaas U, et al. *Aufbereitung von Biogas - Merkblatt DWA-M 361*. Biogaseinspeisungsstrategie. Bundestagsfraktion Bündnis 90 / Die Grünen BMBF-Verbundprojekt Beseit. Tech. Rechtl. Ökon. Hemmnisse Bei Einspeisung Biog, **2011**
15. Blumensaft F., Keller J., Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), *Water Research, Issue 39*, **2005**, 171-183

16. Bolzonella D., Fatone, F., Pavan, P. and Cecchi, F., “Anaerobic Fermentation of Organic Municipal Solid Wastes for the Production of Soluble Organic Compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, **2005**, 3412-3418
17. Bolzonella D., Innocenti, L., Pavan, P., Traverso, P. and Cecchi, F., “Semi-Dry Thermophilic digestion of the organic fraction of municipal solid wastes: focusing on the Start-Up Phase”, *Bioresource Technology*, 86, **2003**, 123-129
18. Boubaker F., Cheikh Ridha, B., Modelling of the mesophilic anaerobic codigestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste using anaerobic digestion model No. 1 (ADM1), *Biores. Tech.* 99 (14), **2008**, 9004–9008.
19. Brown R., and A. Wellinger, *Potential of Co-digestion*, IEA Bioenergy Brochure, Austria, **2003**, page 4-6
20. Buchauer K., Titrationsverfahren in der Abwasser- und Schlammanalytik zur Bestimmung von flüchtigen organischen Säuren. *Das Gas- und Wasserfach (gwf) Wasser Abwasser*, 138 (6), **1997**, page 313–320.
21. Buchauer K., A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment processes. In: *Water S. A. Vol. 24(1)*, **1998**, page 49-56.
22. Budiyo B., Syaichurrozi I., Sumardiono S., (2014), Effect of total solid content to biogas production rate from vinasse, *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications* 27, **2014**, page 177-178.
23. *Catalog of CHP Technologies, Appendix A: Expressing CHP Efficiency*, EPA (Environmental Protection Agency), Combined Heat and Power Partnership, USA, page 1-3.
24. Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, Vol. 99(10), **2008**, page 4044-4064.
25. Costello D, Greenfield P, Lee P., Dynamic modeling of a single-stage high-rate anaerobic reactor : model derivation, *Water Resources, Volume 25, Issue 7*, **1991**, page 847-858
26. Crites, R.; Tchobanoglous, G., *Small and Decentralized Wastewater Management Systems*, New York: The McGraw-Hill Companies Inc., **1998**
27. Darrow K., Tidball R., Wang J., Hampson A., *Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfälle e.V.*, Hennef Drosg B., Process monitoring in biogas plants, IEA Bioenergy, ISBN 978-1-910154-03-8, **2014**
28. Denac M, Miguel A, Dunn I., Modeling dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses wastewater, *Biotechnology Bioengineering, Volume 31, Issue 1*, **1988**, page 1-10
29. Deublein D, Steihauser A., *Biogas from waste and renewable resources. An introduction*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., **2009**
30. Duarte A, Anderson G., Inhibition modelling in anaerobic digestion, *Water Science Technology, Volume 7, Issue 14*, **1982**, page 746-763
31. Eastman J, Ferguson J., Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *Journal of Water Pollution, Volume 53, Issue 3*, **1981**, page 352-366

32. Eikelboom D. H., Van Buijsen H.J.J, *Handbuch für die Mikroskopische Schlamm-Untersuchung-F.Hirhammer Verlag, München, 1999*, 5-10
33. EPA, *Efficiency Metrics for CHP Systems: Total System and Effective Electric Efficiencies*, Combined Heat and Power Partnership, **2013**, USA, On line at: http://www.arb.ca.gov/cc/ccei/presentations/CHPEfficiencyMetrics_EPA.pdf.
34. EPA, (2014), *Catalog of CHP Technologies*, CHP Combined Heat and Power Partnership, **2014**, USA, On line at: http://www.epa.gov/chp/documents/catalog_chptech_full.pdf.
35. EU Directive, Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC, **2009**
36. Fehrenbach H, Giegrich J, Reinhardt G, Sayer U, Gretz M, Lanje K, Schmitz, *Kriterien einer nachhaltigen Bioenergienutzung im globalen Maßstab*. UBA-Forschungsbericht 206, **2008**, 41–112
37. Feng, Y., Behrendt, J., Wendland, C., Otterpohl, R., Parameter analysis and discussion of the IWA ADM 1 for the anaerobic digestion of blackwater. *Wat. Sci. Tech.* 54 (4), **2006**, 139–148.
38. Ficara E., et al, Anaerobic Digestion Models: a Comparative Study, *Mathematical Modelling, Volume 7, Issue 1*, **2012**, page 1052-1057
39. Gase Erdgasnetz Zur Reduzierung Klimarelevanter Emiss. Durch Aufbau Anwend.
40. Gerardi M.H., *Settleability problems and loss of solids in the activated sludge process*, John Wiley & Sons Inc: 21, **2002**
41. Girault/Zak et al., *Influent fractionation and parameter calibration for ADM1: Lab-scale and full-scale experiments*, WWTmod2010 Conference Proceedings, session 7, **2010**
42. Gossett, J.M, and Belser, R.L, Anaerobic digestion of waste activated sludge, *J. Environ. Eng, ASCE, Volume 108*, **1982**, page 1101-1120
43. Grady R.M. et al, Role of alpha-dystrobrevin muscukar dustrophies, *Nat. Cell. Biol.*, Volume 1, **1999**, page 215-220
44. HEI Biogas Netzeinspeisung; Modellanlage. Hornbachner Energie Innovation, **2006**, Wien
45. Henze M. et al, Activated sludge Model No. 1, IAWPRC Scientific Technical Report, **1987**, London <http://dx.doi.org/10.4172/2155-6199.S4-003>
46. <http://www.rec-energy.com/>, accessed 08.09.2015
47. IEA World Energy Outlook, International Energy Agency, Paris implementation of the UNEP/GPA "*Guidelines on Municipal Wastewater Management*". The Hague: United Nations Environment, **2012**
48. Ionescu M., *Sludge digesters for municipal waste water treatment plants*, Romanian Standard, STAS 12278-91, **1991**

49. J Poinapen and GA Ekama, Biological sulphate reduction with primary sewage sludge in an upflow anaerobic sludge bed reactor – Part 6: Development of a kinetic model for BSR, *Water SA Vol. 36, No. 3*, April **2010**
50. J. Mata Alvares, S. Macé, and P. Libres, “Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives” *Bioresour. Technol.*, vol. **74**, **2000**, page 3–16
51. Jenkins D. et al., Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming, Water Research Commission and USEPA, **1986**, 7-8
52. Jenkins, S.R., Morgan, J.M. and Sawyer, Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. *Water Pollut. Control Fed.* **55**(5), **1983**, 448-453.
53. Kaden M., NRCS *Agricultural Waste Management Field Handbook*, USDA, Part 651, **1992**, USA
54. Kalfas, H., Skiadas, I., Gavala, H., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., Application of ADM 1 for the simulation of anaerobic digestion of olive pulp under mesophilic and thermophilic condition. *Wat. Sci. Tech.* **54** (4), **2006**, 149–156.
55. KAPP, H., *Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Bd. 86, Oldenbourg Verlag, **1984**, München.
56. Khanal S. H., *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production*, Wiley-Blackwell, **2009**
57. Kleerebezem R, and Fedorovich V., Kinetics of syntrophic cultures: A theoretical treatise on butyrate fermentation, *Biotech. Bioeng.* *Volume 67*, **2000**, page 529-543
58. Kroiss H., Rechberger H., Egle L., Phosphorus in Water Quality and Waste Management, *Integrated Waste Management - Volume II*, **2011**
59. Laaber, M., Gütesiegel Biogas – Evaluierung der technischen, ökologischen und sozioökonomischen Rahmenbedingungen für eine Ökostromproduktion aus Biogas. PhD thesis at the University of Natural Resources and Life Sciences, **2011**, Vienna
60. Langerak E., and Hamelers H, Influent calcium removal by crystallization reusing anaerobic effluent alkalinity, *Wat.Sci.Tech.*, *Volume 36*, **1997**, page 341-348
61. Lauwers J., et al, Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: *Power and Progress in Energy and Combustion Science*, **39**, **2013**, 383-402.
62. Liebetrau, J., Pfeiffer, D. And Thran, D. *Messmethodensammlung Biogas – Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich*. Schriftenreihe des BMU-Förderprogrammes „Energetische Biomassenutzung“ – Band 7, DBFZ, **2012**, Leipzig, Germany.
63. Lier J., High-rate anaerobic wastewater treatment: diversifying from end-of-the-pipe treatment to resource-oriented conversion techniques. *Water Science Technology Volume 57, Issue 8*, **2008**, page 1137-1138
64. Lyberatos G, Skiadas I., Modelling of anaerobic digestion, *Global Nest Journal*, *Volume 18 Issue 1*, **1999** page 63-76

65. Mace S., Bolzonella D., Cecchi F. and Mata Alvarez J., “Comparison of the Biodegradability of the Grey Fraction of Municipal Solid Waste of Barcelona in Mesophilic and Thermophilic Conditions”, *Water Science and Technology*, 48, **2003**, page 21-28.
66. Marchaim U. and Krause, C. Propionic to Acetic Acid Ratios in Overloaded Anaerobic Digestion. *Bioresource Technology* 43 (3), **1993**, 195-203.
67. Maurer, M.; Schwegler, T.; Schwegler, P.; Larsen, T.A. (2003): Nutrients in urine: energetic aspects of removal and recovery. In: *Water Science and Technology*, 81, **2003**, 37-46
68. MC Ghee, T.J. (1968). A method for approximation of the volatile acid concentrations in anaerobic digesters. *Water and Sewage Works, Vol 115*, **1968**, 162-166.
69. Nordmann, W. *Die Überwachung der Schlammfäulung. KAI nformationen für das Betriebspersonal*, Beilage zur Korrespondenz Abwasser 3/77, **1977**
70. Mihic S., Biogas fuel for internal combustion engines, *Annals of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering*, 2, **2004**, 184-187.
71. Nair A., Zuza A., Agachi P.S, Das A., Brehar M., Barabás F.G., „Sensitivity analysis using ADM1 model for biogas production”, *Studia Chimica*, October, **2015**-accepted for publication
72. Nopens I., et al, An ASM/ADM model interface for dynamic plant-wide simulation, *Water research* 43, **2009**, 1913–1923
73. Official Journal of the European Union, L140, 16-62. Kumar S., (2012), *Biogas*, InTech, Rieka, Croatia. Kwanyong L., Evaluation of methane production and biomass degradation in anaerobic co-digestion of organic residuals, *International Journal of Biological, Ecological and Environmental Sciences (IJBEES)*, **2013**, 2,1-3.
74. OPCOM, (**2014**), Electric Energy and Natural Gas Market Operator in Romania, On line at: www.opcom.ro.
page 1-6
75. Page, D.I.; Hickey, K.L.; Narula, R.; Main, A.L.; Grimberg, S.J. Modeling anaerobic digestion of dairy manure using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Sci. Technol.* 58, **2008**, page 689–695.
76. Pavlostathis S, Giraldo-Gomez E., Kinetics of anaerobic treatment, *Water ScienceTechnology, Volume 24, Issue 8*, **1991**, page 35-39
77. Pavlostathis, S.G., and Gossett, J.M., A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge, *Biotech. Bioeng.*, Volume 28, **1986**, page 1519-1530
78. Peng G., *A method for removing the contamination of C, N utilizing heterotrophic ammonia-oxidizing bacteria*, EP Patent 2,172,430, page 1-2, **2011**
79. Richard M., Brown S., Collins F., *Activated sludge problems and their control*, **2003**, page 6
80. Rieger, C.H. AND Weiland, P. Prozessstörungen frühzeitig erkennen. *Biogas Journal* 4/**2006**, 18-20.

81. Ripley, L.E., Boyle, J.C. and Converse, J.C. , Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high strength wastes. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, vol. 58, no. 5, **1986**, 406-411.
82. Rosen C. And Jeppson U., *Aspects on ADMI implementation within the BSM2 framework*, **2006**, Lund University
83. Sanders W, Geerink M, Zeeman G, Lettinga G., Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates, *Water Science Technology*, Volume 41, Issue 3, **2000**, page 17-24
84. Sanimas (Editor) (**2005**): Informed Choice Catalogue. pdf presentation. BORDA and USAID
85. Seviour R., J. Mino T., Onuki M., The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems, *FEMS Microbiology Reviews* 27, **2003**, page 2-4
86. Shimizu T, Kudo K, Nasu Y., Anaerobic waste-activated sludge digestion and abioconversion mechanism and kinetic model, *Biotechnology Bioengineering*, Volume 41, Issue 11, **1993**, page 1082-1091
87. Speece, R.E. , Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Archae Press, Nashville, Tennessee, **1996**, USA.
88. Steffen, R., Szolar, O. and Braun, R., *Feedstocks for Anaerobic Digestion*, Vienna, **1998**
89. Talbot G, Topp E, Palina M, Massé D., Evaluation of molecular methods used for establishing the interactions and functions of microorganisms in anaerobic bioreactors, *Water Resources*, Volume 42, Issue 3, **2008**, page 513-537
90. Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D.; Metcalf & Eddy Inc. (Editor) (**2003**): Wastewater Engineering, Treatment and Reuse. (= Fourth Edition). New York: McGraw-Hill Companies, Inc.
91. Thrän et al. *Biomethane – status and factors affecting market development and trade*, IEA Task 40 and Task 37 Joint Study. page 9-15, September **2014**.
92. Thrän, D., Seiffert, M., Müller-Langer, F., et al. , *Möglichkeiten einer europäischen und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung* , **2007**
93. Tilley, E.; Luetchi, C.; Morel, A.; Zurbrugg, C.; Scheterleib, R. (**2008**): Compendium of Sanitation Systems and Technologies. Duebendorf, Switzerland: Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (EAWAG) and Water Supply and Sanitation Collaborative Council (WSSCC). URL [Accessed: 08.10.2015]
94. Transelectrica, (**2014**), Romanian National Electric Grid, On line at: www.transelectrica.ro.
95. UNEP (Editor); Murdoch University (Editor) (**2004**): Environmentally sound technologies in wastewater treatment for the Programme Global Programme of Action (UNEP/GPA), Coordination Office
96. Urban, W., Lohmann, H., Girod, K. , *Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung*, **2009**
97. Vavilin V, Fernandez B, Palatsi J, Flotats X., Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview, *Waste Management*, Volume 28, Issue 6, **2008**, page 939-951

98. Voss, E., Weichgrebe, D. and Rosenwinkel, K.H. (2009). FOS/TAC-Deduction, Methods, Application and Significance, Internationale Wissenschaftskonferenz. Biogas Science **2009** – Science meets Practice”, LfL-Bayern, 2-4. 12.09, Erding.

Web links:

99. WEILAND, P., *Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis*. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. – FNR (eds.), Gülzower Fachgespräche, Band 27, Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, **2008**, 17-31.
100. Weinland P., “Biogas production: current state and perspectives”, *Appl Microbiol Biotechnol*, **2010**, 85:849–855
101. Wichern M. et al, Monofermentation of grass silage under mesophilic conditions: Measurements and mathematical modeling with ADM 1, *Bioresource Technology* 100, **2009**, page 1675-1676
102. Wiser J.R., Schettler J.W., Willis J.L., *Evaluation of Combined Heat and Power Technologies for Wastewater Facilities*, EPA (Environmental Protection Agency), Columbus Water Works, **2012**, USA, 18-19.
103. WSP (Editor) (**2008**): Technology Options for Urban Sanitation in India. A Guide to Decision-Making. pdf presentation. New Delhi: Water and Sanitation Program (WSP). URL [Accessed: 08.10.2015]
104. Yingyu L., Liu Y., Yuting P., Zhiguo Y., Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes, *Phil. Trans. R. Soc. B*, Issue 367, **2012**, page 1265–1266
105. Yu L, Wensel PC, Ma J, Chen S, Mathematical Modeling in Anaerobic Digestion (AD), *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, Volume 4, Issue 3, **2013**, page 1-4
106. Yusuf M.O.L., Debora A., Ogheneruona D.E., Ambient temperature kinetic assessment of biogas production from co-digestion of horse and cow dung, *Research in Agricultural Engineering*, 57, **2011**, 97–104.
107. Zaher, U.; Li, R.; Jeppsson, U.; Steyer, J.; Chen, S. Giscod: General integrated solid waste co-digestion model. *Water Res.* **2009**, 43, 2717–2727.
108. Zosel, J., Oelsner, W., Guth, U., Zimmermann, P., Petersson, E. and Sensel, K. *Entwicklung eines WasserstoffSensors für die Flüssigphase von Biogasanlagen*. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. – FNR (eds.), Gülzower Fachgespräche, Band 27, Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, **2008**, 58-71.
109. Zuza A., Agachi P.S, Barabás F.G., Gyarmati I., Bezsényi A., „Technological procedures for the elimination of filamentous bacteria foams from activated sludge at wastewater treatment plant”, *WASTEnet2015 Conference Proceedings*, Kavala 19-21 June **2015**
110. Zuza A., Agachi P.S, Cristea V.M, Nair A, Tue N.N., Deac C., “Case study of energy efficiency of biogas production in industrial anaerobic digesters at municipal wastewater treatment plants”, *Environmental Engineering Management Journal*, Vol. 14, No.2, **2015**, page 357-360.
111. Zwietering M. H., Jongenburger I., Rombouts F. M., Van T Riet K., Modeling of the bacterial growth curve, *Applied and Environmental Microbiology*, 56, **1990**, 2-3.

