

INTENSIFICAREA FITOCHIMICĂ A EMISIEI BIOHIDROGENULUI ÎN PROCESELE DE FERMENTARE ANAEROBĂ A BIOMASEI

*Dr. Victor COVALIOV**
*Acad. Gheorghe DUCA***
*Dr.hab. Valentin BOBEICĂ**
*Dr. Olga COVALIOVA**

**Universitatea de Stat din Moldova,
Centrul de Cercetări Științifice în Chimie
Industrială și Ecologică,
AȘM***

PHITOCHEMICALY INTENSIFICATION OF THE BIOHYDROGEN EMISSION IN A BIOMASSE ANAEROBIC FERMENTATION PROCESSES

Summary. The problems of hydrogen production and its using as an ecologically friendly energy agent are examined, specifically, the author's achievements related to the biohydrogen production intensification and decreasing of material and energy consumption for the agroindustrial wastes treatment by anaerobic fermentation. The original process proposed involves the re-directioning of methanogenesis towards the formation of hydrogen, using certain phytochemical microstimulators, functional and energetic optimization of bioreactor and application of ecological-economic processes for biohydrogen purification.

Keywords: biohydrogen, phitochemical stimulators, bioreactor, biohydrogen purificaton.

Rezumat. Se examinează problemele producerii și utilizării hidrogenului ca agent energetic ecologic. Se analizează, în special, realizările înregistrate în ceea ce privește intensificarea și reducerea consumurilor materiale și energetice pentru obținerea biohidrogenului în procesul purificării deșeurilor agroindustriale lichide prin metoda fermentării anaerobe, utilizându-se procedeul original de redirectionare cu ajutorul unor microstimulenți fitochimici a metanogenezei în vederea formării hidrogenului, optimizării funcționale și energetice a bioreactorului și utilizării unor procedee ecologo-economice de purificare a biohidrogenului.

Cuvinte-cheie: biohidrogen, stimulenți fitochimici, bioreactor, purificarea biohidrogenului.

Problema obținerii și utilizării gazului hidrogen (H_2) ca agent energetic regenerabil constituie o preocupare de vârf a specialiștilor din multe domenii în contextul soluționării componentei fundamentale, ecologo-economice, a dezvoltării durabile – trecerea la surse regenerabile de energie. Problema energeticii bazate pe hidrogen mai este și una controversată și foarte dificilă. Pe cât de atrăgătoare sunt perspectivele și avantajele utilizării agentului energetic respectiv, pe atât de greu de soluționat sunt posibilitățile obținerii și depozitării acestuia.

Pe de o parte, capacitatea calorică excepțională a gazului hidrogen (120,9 MDj/kg), în raport cu alți agenți energetici (cei mai apropiați: CH_4 – 50,1 MDj/kg; benzina – 44 MDj/kg), reprezintă un mare avantaj. Pe de altă parte, este și mai mare dezavantajul masei sale moleculare mici care face ca 1 kg de H_2 să ocupe un volum de 11,2 m³.

Incontestabil, faptul că hidrogenul poate fi obținut din apă, apoi la ardere este transformat din nou în apă constituie un beneficiu ecologic enorm. Însă unicul procedeu de descompunere a apei, realizabil astăzi la nivel industrial – electroliza apei – are de soluționat un șir de probleme dificile. Obținerea hidrogenului prin conversia catalitică a metanului (CH_4) și a altor hidrocarburi nu poate fi o soluție conformă principiilor dezvoltării durabile. În această situație, se caută noi procedee și posibilități pentru eficientizarea ecologo-economică a tehnologiilor de obținere a hidrogenului [1].

Direcția obținerii H_2 din apă este cea mai promițătoare din punct de vedere al energeticii ecologice și durabile. Una din elaborările noastre în domeniul dat, de exemplu, se axează pe pe utilizarea electrozilor cu corp spongios, care permit emisia hidrogenului la o supratensiune joasă [2].

Elaborarea pe care o evocam în prezentul articol, contribuie la dezvoltarea metodelor biochimice, în special de obținere a biohidrogenului prin fermentarea anaerobă a substraturilor de materii bioregenerabile, acestea din urmă fiind cunoscute mai întâi de toate ca materie primă pentru obținerea microbiologică a metanului. Însă, în cadrul primelor cercetări de la începutul sec. XX ale procesului de fermentare anaerobă a substraturilor organice, s-a observat că fermentarea metanogenă în multe cazuri nu începe cu emisia de metan, ci se reține la faza formării compușilor intermediari, inclusiv a hidrogenului [3]. După descoperirea acestui fenomen și a faptului că hidrogenul este un element însoțitor în mai multe reacții biochimice [4-5], s-au efectuat un șir de cercetări privind posibilitatea prolongării fermentării hidrogenice [6].

Viteza eliminării biogazului (litri de gaz/litri de borhot în 24 de ore) și compoziția biogazului (%) cu aplicarea biostimulenților după stabilirea regimului optim

Nr.	Caracteristicile procesului	Adaosuri biologice stimulative					Condiții standard	
		Gipsozida	Spirostanol	Limonen	Mentol	β-caroten		
1.	Emisia biogazului	2,2	1,9	2,1	2,1	2,2	0,05	
2	Compoziția biogazului, %	H ₂	67,7	58,5	62,5	65,5	67,9	3,8
		CO ₂	29,8	37,0	34,7	35,7	30,0	37,4
		CH ₄	-	-	-	-	-	58,5

În procesele metanogene hidrogenul se elimină la faza acetogenă a fermentării, când bacteriile acetogene (*Methanobacillus omelianskii* și a.) scindează alcoolii și acizii grași cu formarea acidului acetic, hidrogenului și dioxidului de carbon (CO₂). Hidrogenul eliberat în cea mai mare parte se consumă ulterior în reacția de formare a metanului: $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$. O mică parte de H₂ se acumulează, iar când acumularea depășește concentrația de 1% în biogaz, fermentarea se inhibă [7]. De viteza atingerii acestui nivel al conținutului de H₂ depinde cantitatea de CH₄ din biogaz. Prin aceasta se explică dificultățile tehnologice de depășire a conținutului de 70% metan în biogaz [8]. Inhibarea metanogenezei stopează, respectiv, și formarea de mai departe a hidrogenului. Cunoașterea acestui fenomen a stimulat extinderea cercetărilor în direcția obținerii biohidrogenului în procesele anaerobe.

La ora actuală există anumite realizări [9, 10] privind intensificarea procesului de formare a hidrogenului, însă acestea nu au depășit faza tehnologiilor experimentale, dat fiind beneficiul economic încă nesatisfăcător.

În cercetările noastre anterioare privind intensificarea procesului metanogenezei [11] s-a demonstrat că unii compuși fitochimici (squalenul, betulinolul), introduși în ape reziduale agroindustriale supuse purificării prin fermentarea anaerobă, intensifică emisia biogazului de până la 2-3 ori și ridică conținutul de CH₄ în biogaz până la peste 90%, în timp ce alți compuși reduc conținutul de biometan în biogaz [12], ridicând conținutul de hidrogen. Descoperirea acestui fenomen a determinat extinderea cercetărilor noastre în direcția intensificării emisiei hidrogenului în procesele purificării apelor reziduale și deșeurilor lichide agroindustriale prin fermentarea anaerobă [13]. Cercetările de mai departe s-au concentrat pe trei direcții ale obținerii biohidrogenului:

1) intensificarea fitochimică a formării și emisiei biohidrogenului;

2) optimizarea și eficientizarea exploatarea bioreactorului;

3) purificarea biohidrogenului prin metode ecologo-economice avantajoase.

1. Intensificarea fitochimică a formării, emisiei și acumulării biohidrogenului în procesul epurării prin fermentarea anaerobă a deșeurilor lichide agroindustriale

Esența procedurii de intensificare fitochimică a formării biohidrogenului constă în fermentarea anaerobă a deșeurilor lichide menajere, agroindustriale și agricole, cu conținut înalt de substanțe organice fermentabile în calitate de biomasă în prezența de adaosuri stimulative de natură fitochimică. În calitate de biomasă-substrat vegetal regenerabil, pot fi borhotul de la procesele de distilare a vinului, de la obținerea bioetanolului din diferite materii vegetale, apele reziduale de la procesarea fructelor și legumelor.

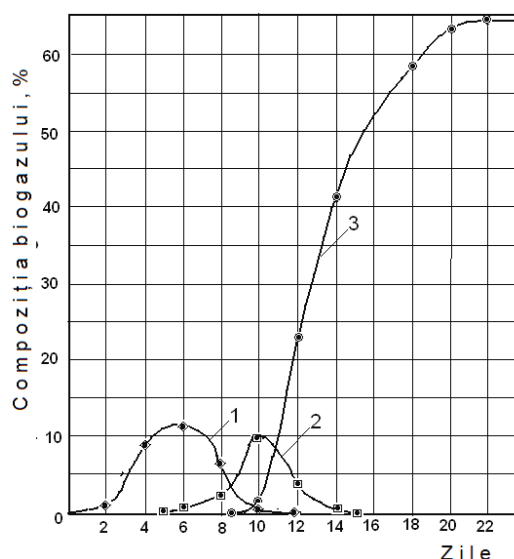


Fig. 1. Dinamica schimbării compoziției biogazului în lipsa microadaosului stimulent: 1 – hidrogen; 2 – monoxid de oxigen; 3 – metan

În calitate de adaosuri stimulative ale hidrogenozei au fost testate substanțe vegetale biologic active de natură izoprenoidică, care în experimentele privind stimularea metanogenezei au inhibat parțial

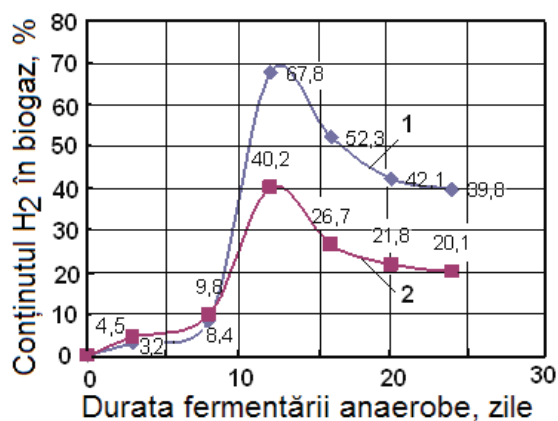


Fig. 2. Cinetica conținutului de H₂ în biogazul obținut la fermentarea cu fitostimulenți: 1 – gipsozida, 2 – neotigogenina.

formarea metanului. Curbele din fig. 1 arată clar formarea la faza inițială a H₂ și CO conținutul cărora trece prin maximumul de cca 10%. Apoi conținutul de H₂ și CO se reduce și în componența biogazului apare metanul, cantitatea căruia în biogaz crește succesiv și se stabilește la nivel de 63-64 % [14].

Acestea, introduse în amestecul de fermentare anaerobă în cantități de 1×10^{-3} - 5×10^{-4} % masice, au reorientat semnificativ procesul metanogenezei spre formarea selectivă a hidrogenului molecular. Procesul s-a dovedit a fi mai eficient în intervalul pH=5,2...7,5, în condiții termice mezofile.

Cinetica proceselor biochimice de formare a bi-

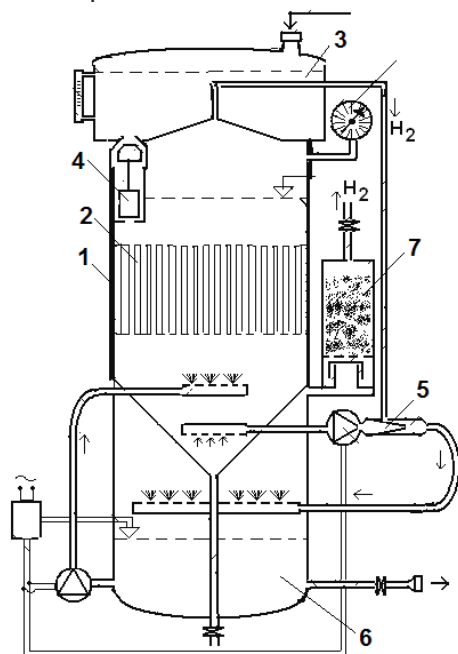


Fig. 3. Schema bioreactorului anaerob combinat pentru obținerea biohidrogenului molecular: 1 – corp cilindronic; 2 – umplutura pentru fixarea microflorei; 3 – rezervorul superior; 4 – dispozitivul compus pentru supapă; 5 – ejectorul; 6 – resiverul ermetic; 7 – bloc pentru epurarea hidrogenului [15].

ogazului, stabilită prin analiza cromatografică gaz-lichid, confirmă veridicitatea datelor (tabelul 1, fig. 1,2).

În prezența biostimulatorilor (fig. 2) conținutul de hidrogen molecular în volumul biogazului atinge la a 12-a zi cca 40 și 68%, respectiv, pentru neotigogenină și gipsozida.

2. Bioreactor combinat multifuncțional pentru obținerea intensivă a biohidrogenului

Pentru realizarea tehnologiei elaborate, s-a propus un bioreactor anaerob (fig. 3) [11] care este un complex tehnic, tehnologic și biochimic destinat obținerii biohidrogenului molecular la fermentarea anaerobă a unor substraturi organice. Drept materie primă servesc diferite produse secundare și deșeuri agricole și ale industriei prelucrătoare, în particular a borhotului de la distilarea alcoolului și divinului.

Reactorul anaerob combinat destinat obținerii biohidrogenului include, ca elemente de bază, corpul cilindro-conic cu umplură volumică pentru fixarea microflorei [12], ștuțurile de alimentare și evacuare a lichidului și nămolului cu conducta cu gardă hidraulică și conducta cu gardă hidraulică pentru evacuarea biogazului.

Bioreactorul plasat în corpul central termostatat este dotat cu un manovacuumetru de control, un indicator de nivel, un dispozitiv compus dintr-un flotator și o supapă, toate unite cu un rezervor instalat în partea superioară.

În partea inferioară a corpului este instalat un resiver închis ermetic. Acesta este dotat cu un indicator de nivel racordat la un panou de comandă și cu o pompă de recirculare care unește printr-o conductă partea inferioară a resiverului, dotat cu un distribuitor perforat al lichidului supus tratării, acesta fiind plasat în partea inferioară a bioreactorului.

3. Purificarea biohidrogenului prin metode ecologo-economice avantajoase

Biohidrogenul obținut în procesul fermentării anaerobe nu este încă un agent energetic pe deplin ecologic. Acesta e însoțit de anumite cantități de alte gaze care fac biohidrogenul nociv pentru mediu și/sau reduc din capacitatea energetică a gazului. Efectul dat este consecință a faptului că în condițiile fermentării anaerobe sunt active și alte microorganisme în paralel cu cele metanogene.

Astfel, bacteriile de sulf prezente în amestec reduc ionii de SO_4^{2-} , care practic sunt aproape întotdeauna prezenți în apă, cu formarea de hidrogen sulfurat (H_2S). Datorită acestor procese, biogazul care se formează conține până la 70% biohidrogen și până la 30% impurități de alte gaze, princi-

palele dintre care sunt: CO₂, CO și mici cantități de H₂S. Ele reduc potențialul energetic al biohidrogenului produs.

Totodată, hidrogenul sulfurat este corosiv pentru metale, provocând dezactivarea accelerată a echipamentului și mecanismelor în condițiile de funcționare. Prin urmare, biohidrogenul necesită o purificare prin separarea impurităților gazoase înainte de utilizarea acestuia pe scară largă ca agent energetic ecologic pur. Metodele cunoscute și utilajul de purificare nu sunt prea eficiente, produc deșeuri care necesită la rândul lor dezactivare. În scopul simplificării procesului de purificare a biohidrogenului de impurități, creșterii eficienței energetice a biohidrogenului, prin intermediul unui tratament integrat a fost elaborat un procedeu original și eficient [16, 13].

Esența procedurii propus de purificare a biohidrogenului de impuritățile gazoase presupune tratarea acestuia prin metoda absorbției în soluție de monoetanolamină și sarea complexă formată amoniacal de cupru monovalent cu următorul conținut al componentelor, % de masă:

monoetanolamină (NH₂CH₂CH₂OH) – 20;

complexul cupru-amoniacal al acidului formic [Cu(NH₄)_n] OOC – 3-5.

Procesul se efectuează la o temperatură de 10-20°C și o presiune de 5-10 atm., regenerarea soluției după saturarea cu impuritățile gazoase se produce prin încălzirea la 50-80°C în vid la o presiune reziduală de 75-150 mm Hg cu posibilitatea de utilizare multiplă.

Toate reacțiile de absorbție a impurităților gazoase sunt reversibile. La schimbarea condițiilor – o creștere mică de temperatură și o scădere a presiunii la formarea vidului, aceste reacții se deplasează în direcția opusă, iar complexele obținute revin la forma lor moleculară inițială eliberând gazele absorbite. Prin urmare, soluția regenerată poate fi reutilizată multiplu în procesul de curățire a biohidrogenului. Punerea în aplicare a acestei metode de curățire a biohidrogenului se poate realiza atât în reactoare adiacente cu funcționare alternativă, unul dintre care operează în modul de absorbție, altul în regimul desorbției, precum și în aparate cu acțiune continuă.

Metodele propuse de intensificare a producerii biohidrogenului din deșeuri lichide agroindustriale se deosebesc de alte abordări [13-15 14-16], atât prin eficiența ecologo-economică, cât și prin contribuția la creșterea conținutului de hidrogen în biogazul rezultat în procesul fermentării anaerobe.

Concluzii

1. S-a demonstrat că deșeurile lichide agroindustriale pot fi utilizate drept surse de biohidrogen în condițiile de redirectionare prin intervenții exogene ale procesului de fermentare metanogenă.

2. Redirectionarea fermentării metanogene spre formarea hidrogenului poate fi efectuată cu utilizarea unor stimulenți de natură fitochimică din șirul izoprenoidelor, care rețin fermentarea la stadiul acetogen în care se elimină biohidrogen.

3. S-a elaborat un model special de bioreactor combinat multifuncțional cu zonele acetogenă și metanogenă separate, care include un sistem de injectare continuă a biostimulenților în mediul reactant, sistem de purificare a biohidrogenului și funcționează în condiții termofile.

4. S-a elaborat un procedeu original de înaltă eficiență ecologo-economică de purificare a biohidrogenului de impuritățile gazoase, care include tratarea gazului cu soluție de amestec de monoetanolamină și complexul cupru-amoniacal al acidului formic în calitate de absorbant al impurităților gazoase.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului STCU #5832 „Biochemical Stimulation of Anaerobic processes and development of Multi-Functional Reactor for the Obtaining of Molecular Hydrogen and Biomethane”, precum și în cadrul Programului STCU-ASM de Cercetare - Dezvoltare 13.820.16.10 STCU.A/5832.

Bibliografie

1. Das D., Veziroglu T.N. *Hydrogen production by biological processes: a survey of literature* // International Journal of Hydrogen Energy, vol. 26, Issue 1, 2001, p.13-28.

2. Ковалев В.В., Ковалева О.В., Дука Г.Г., Иванов М.В. *Совершенствование электрохимических процессов для водородной энергетики*. В ж. „Проблемы региональной энергетики”, 2011, №1, с. 3-15.

3. Никитин Г.А. *Метановое брожение в биотехнологии*. Киев: „Выща школа”. 1990, с.15-16.

4. Добрынина О.М., Калинина Е.В. *Технологические аспекты получения биогаза*. В: Вестник Пермского государственного технического университета. Охрана окружающей среды, транспорт, безопасность жизнедеятельности, 2010, №2, с. 33-40.

5. Шеина О.А., Сысоев В.А. *Биохимия процесса производства биогаза как альтернативного источника энергии*. В: Вестник ТГУ, 2009, т.14, вып.1, с. 73-76.

6. Heckey R.F., Vanderwielen J. And M.S. Switzenbaum. *The Effect of Organic Toxicants on Methane Production and Hydrogen Gas levels During the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge*, Wat.Res., Vol.21, 1987, p.1417.

7. Speece R.E. *Anaerobic Biotechnology*. Tennessee: *Published by Archae Press*, USA. 1996. -393 p.

8. Ковалев В.В., Унгуряну Д.В., Ковалева О.В. *Теоретические и практические аспекты совершенствования процессов биогазовой технологии*. Ж. «Проблемы региональной энергетики», 2012, №1.

9. Percival Zhang Y.-H., Evans B.R., Mielenz J.R., Horkins R.C., Adams M.W.W. *High-Yield Hydrogen Production from Starch and Water by a Syntetic Enzymatic Pathway*// Internet: www.plosone.org/article/fetArticle.action?articleURI=info:doi/101371/journal.pone.0000456.

10. Цыганков Ф.Ф. *Получение водорода биологическим путем* // Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 2006, т. L, № 6. с.26-33.

11. Covaliov V., Bobeica V., Ungureanu D., Covaliova O., Duca Gh., Senicovscaia I. *Procedeu de fermentare anaerobă a deșeurilor lichide agricole*. Brevet de invenție nr. 4189 MD, Publ. BOPI nr. 1, 2013.

12. Covaliov V., Covaliova O., Ungureanu D., Nenno V., Bobeică V., Sliusarenco V., I.Ioneț. *Bioreactor anaerob combinat pentru obținerea biometanului*. Brevet de invenție nr. 4244 MD. Publ. BOPI, nr 7, 2013.

13. Covaliova O., Covaliov V., Ungureanu D., Duca Gh., Nenno V. *Instalație de epurare a biogazului cu regenerarea dioxidului de carbon*. Brevet de invenție nr.67z, Publ. BOPI, nr.12, 2009.

14. Марков С.А. *Биоводород: Возможное использование водорослей и бактерий для получения молекулярного водорода*. Int. Sc.J. for Alternative Energy and Ecology. Nr.1 (45), 2007. p.30-35.

15. Covaliov V., Bobeica V., Covaliova O., Nenno V., Duca Gh., Ungureanu D. *Procedeu de obținere anaerobă hidrogenului molecular din biomasă*. Brevet de invenție nr. 4217. Publ. BOPI, nr. 4, 2013.

16. Covaliov V., Covaliova O., Ungureanu D., Nenno V., Ioneț I. *Reactor combinat pentru obținerea anaerobă a biohidrogenului*. Brevet de invenție nr. 4204. Publ. BOPI, nr.2, 2013.



Tudor Zbârnea. *Axe totemice*, u/p, 150 ×150 cm, 2008