

Invenția se referă la tratarea microbiologică a deșeurilor organice din industria alimentară și de prelucrare a produselor agricole cu obținerea unui produs energetic curat ecologic - biogaz constituit preponderent din hidrogen. Invenția poate fi utilizată și la epurarea apelor uzate puternic poluate sau în alte domenii ale economiei, unde se formează deșeurii organice de origine vegetală și animală.

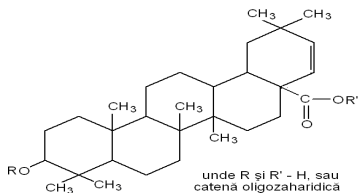
Este cunoscut procedeul anaerob de obținere a biogazului din biomasă, care cuprinde epurarea apelor uzate cu concentrații înalte de poluanți organici, prin fermentarea metanică cu adaos de substanțe nutritive-biogene [1]. În calitate de elemente biogene se utilizează microadaosuri de compuși cu liganzi mici ai metalelor, cum ar fi Mn, Fe, Zn, Co, Cu, pentru accelerarea adaptării la apele uzate a consorțiului de bacterii anaerobe. Ulterior se recurge la tratarea apelor uzate cu descărcări modulate în impulsuri de electroplasmoliză cu suprapunere suplimentară cu un câmp magnetic extern, ceea ce scumpește procesul de obținere a biogazului.

Cea mai apropiată soluție tehnică în esență și după rezultatul obținut este procedeul de obținere pe cale biochimică a biohidrogenului molecular din biomasă, care include fermentarea anaerobă a deșeurilor menajere și agricole cu conținut înalt de materie organică pentru fermentare biodegradabilă [2].

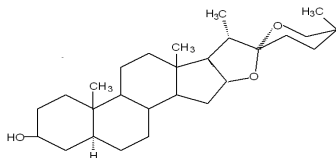
Procesul biochimic întotdeauna se caracterizează prin degajarea hidrogenului, care ulterior, în procesele anaerobe de metanogeneză, reacționează cu CO₂ formând CH₄ conform reacției generale: $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$. În acest caz degajarea fermentativă a hidrogenului este însoțită de absorbția lui pentru formarea metanului, care este produsul final al unei astfel de fermentări. Din această cauză procesul biochimic de obținere a hidrogenului este instabil și greu de dirijat, nefiind posibilă majorarea conținutului de hidrogen în biogaz, și procesul este inefficient. În afară de aceasta, numai o parte relativ mică de energie conținută în materia organică se eliberează în procesul biochimic pentru obținerea hidrogenului, rezultând un randament mic.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilizarea procesului biochimic de obținere a hidrogenului, majorarea eficienței lui și majorarea conținutului cantitativ al hidrogenului molecular în componența biogazului.

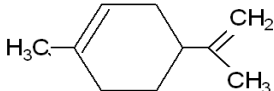
Esența invenției propuse constă în faptul că procedeul propus de obținere a biohidrogenului include fermentarea anaerobă a borhotului de la procesele de distilare a vinurilor brute și de la producerea alcoolului în prezența inhibitorilor chimici ai metanogenezei, care reprezintă substanțe vegetale biologic active de natură izoprenoidă, adăugate în cantități de 1·10⁻³±5·10⁻⁴ mas. de la masa deșeurilor. Fermentarea are loc la un pH=5,2...7,5 în condiții mezofile, la 33±2°C, la amestecarea borhotului și evacuarea continuă a hidrogenului din bioreactor. În calitate de inhibitori ai metanogenezei pot fi utilizați compușii triterpenici ghipsogenină sau glicozide ale ghipsogeninei cu următoarea formulă structurală generală:



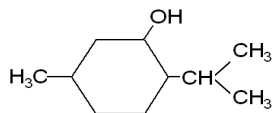
sau saponina neotigogheninei – un steroid C27-spirostanic cu următoarea formulă structurală:



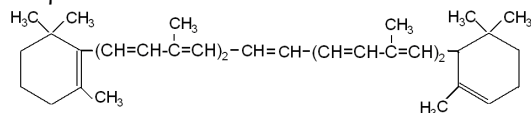
De asemenea poate fi utilizat limonenul (1-metil-4-izopropenilciclohexen-1) cu următoarea formulă de structură:



mentolul (3-metil-6-izopropilciclohexanol) cu următoarea formulă de structură:



sau β-carotena cu următoarea formulă structurală:



Procedeul asigură o viteză a formării hidrogenului în limitele 1,9...2,2 L(H₂)/L(borhot)-h, iar conținutul de hidrogen molecular în biogazul produs atinge 59...68% vol., totodată metanul practic lipsește din biogaz.

Ghipsogenina (ghipsozida) reprezintă un produs industrial cu marca "Saponinum gypsophylae" sub formă de praf alb și galben pal, care este alcătuit dintr-un amestec de glicozide triterpenice extrase din rădăcini de plante ale genurilor

botanice din familia Ghyssophila răspândite în zonele de coastă ale Mării Mediterane, în America de Sud, Zonele de Răsărit și alte regiuni. Din materia vegetală ghipsozida se extrage cu un amestec de alcool-apă și posedă o gamă variată de proprietăți fiziologice, fiind folosită în medicină.

Saponinele neotigheninei se conțin direct în anumite genuri de plante din familia Jucca, care sunt răspândite în zonele subtropicale și tropicale. Ca plante decorative ele se întâlnesc și în zonele mai nordice, inclusiv în Moldova. Saponinele neotigheninei se conțin și în alte plante, care se cultivă în toate părțile lumii. De exemplu, se conțin în tomate, din care se obțin prin extracție.

Limonenul este larg răspândit în natură, el intră în componența tuturor terebentinelor uleiurilor rășinoase și eterice obținute din diferite conifere, are miros plăcut de lămâie sau portocale.

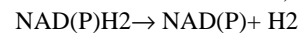
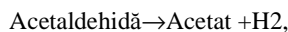
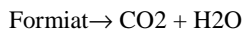
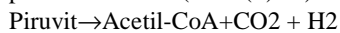
Mentolul se găsește în uleiurile eterice din izma de grădină (până la 80% din greutatea uleiului) și în uleiul de mușcată. Uleiul este puternic răcit și prin centrifugare se separă produsul cu un randament de 40...50%.

β -Carotena se conține în țesuturile multor plante sub formă de pigmenți de la culoarea galbenă până la roșie, se referă la grupul șirului de carbohidrat-terpeni puternic nesaturați cu un număr mare de legături duble conjugate. Se obține prin extracția din morcov uscat, lucernă și multe alte materiale vegetale.

Rezultatul tehnic de la realizarea acestei invenții este determinat atât de particularitățile structurale și proprietățile adaosurilor biologic active, cât și de mecanismul acțiunii acestora asupra activității vitale a bacteriilor, legat cu transferul biochimic al electronilor din molecula apei la protoni și eliminarea în urma acestei reacții a hidrogenului molecular.

Una din cele mai importante reacții biochimice, legate de eliminarea hidrogenului în urma așa-zisei reacții-shift, se bazează pe conversia CO (oxidului de carbon) format în condițiile biochimice intermediare cu molecula de apă într-o singură fază $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, care folosește această reacție pentru obținerea energiei suplimentare. Formarea de CO, de rând cu hidrogenul, în aceste condiții și în fazele incipiente ale procesului a fost confirmată de autori în baza investigațiilor cromatografice. Pe măsura desfășurării procesului biochimic cantitatea de CO degajat în componența biogazului, în conformitate cu ecuația menționată, se reduce până la dispariția lui totală ca rezultat al inițierii interacțiunii lui cu molecula de apă și începe să se elimine numai hidrogen. Eliminarea hidrogenului este catalizată totodată de fermenți: hidrogenaza și CO-hidrogenaza specifică, care acționează conjugat.

În acest proces consorțiul de microorganisme, în lipsa acceptorului final de electroni (oxigen, nitrați, nitriți etc.), are capacitatea de reducere a protonilor în timpul fermentării, evitând astfel excesul de reducător. Ca rezultat are loc eliminarea hidrogenului, atât conform reacției indicate mai sus de conversie a oxidului de carbon și apei, cât și ca urmare a descompunerii produselor intermediare formate în procesul de fermentare – piruvit, formiat, acetaldehidă, piridinnucleotizi (NAD(P)H₂) conform schemelor:



Pentru desfășurarea acestor reacții ale fermentării anaerobe consorțiul de bacterii utilizează compuși organici. Conform datelor cunoscute, între reprezentanții acestora au fost depistate 25% de genuri de bacterii, cum ar fi Escherichia coli, precum și bacteria patogenă pentru om Salmonella, prezente în catalogul lui Bergy. De rând cu eliminarea hidrogenului, o parte din energia degajată în procesul fermentării anaerobe a substanțelor organice se consumă pentru formarea altor produse secundare, printre care acidul acetic, care determină o oarecare deviere a pH-ului înspre mediul acid.

Cinetica procesului biochimic în lipsa substanțelor biologic active după incubarea lui se desfășoară în faza incipientă cu eliminarea hidrogenului, conținutul căruia în gazele de fermentare crește treptat până la maximum 7...10%. Apoi în el apare CO₂, conținutul căruia trece de asemenea prin maximum (cca. 7%). În faza a treia a procesului conținutul de CO și hidrogen se reduce și în componența biogazului apare metanul. După aceea cantitatea de metan în biogaz crește succesiv și se stabilește la nivelul de 58...62%. În același timp CBO (consumul biologic de oxigen) în bioreactoare se reduce de la 23000 până la 2800 mg/dm³ sau chiar mai jos.

Mecanismul acțiunii substanțelor biologic active cu structura moleculară izoprenoidă este legat de inhibarea activității bacteriilor metanogene, care reduc acțiunea dehidrogenazei. Concomitent hidrogenul, care în lipsa substanțelor biologic active este utilizat de către bacteriile metanogene pentru formarea metanului, este reorientat spre procesele de eliminare a lui sub formă moleculară.

Capacitatea de inhibare a compușilor izoprenoizi propuși în calitate de stabilizatori ai procesului de formare a biohidrogenului constă în nesaturația puternică a moleculelor lor, structura cărora se caracterizează prin prezența în ele a legăturilor duble (de la 2...3 în moleculele monoterpenoizilor până la 7...8 în tetraterpenoizi (carotenoizi)). O altă particularitate este varietatea structurilor ciclice: prezența până la 5...6 cicluri de mărimi diferite și în diverse combinații. De exemplu, structuri tri-, penta- sau hexaciclice, care sunt unite sau condensate între ele și, eventual, combinate cu heterocicluri de oxigen.

Încă o particularitate a structurii moleculare a izoprenoizilor este îmbinarea în una și aceeași moleculă a diferitelor grupuri funcționale și structurale, cum ar fi gruparea spirocetală în saponinele sterioide. Datorită unei astfel de diversități a elementelor structurale chimice, compușii substanțelor biologic active utilizate în procedeul revendicat din clasa substanțelor vegetale de natură izoterpenoidă joacă rolul de transportator al oxigenului și electronilor în procesele biochimice, precum și manifestă activitate membranotropă, care contribuie la schimbarea permeabilității

membranelor microorganismelor. Ca urmare, unele organele și enzime își pierd funcțiile lor, care în procesele de fermentare metanică stopează activitatea hidrogenazelor și inhibă procesul de metanogeneză, iar aceasta conduce la reorientarea procesului de formare a metanului spre conversia CO și H₂O pentru eliminarea biohidrogenului molecular. Din această cauză numai 10...20% din biomasa se utilizează în tehnologia biohidrogenului.

Deoarece sursa principală a biohidrogenului obținut este apa, până la 80% din biomasa nu se utilizează în acest proces. De aceea devine convenabil ca procesul biochimic de fermentare să fie realizat în două etape: la prima etapă, într-un bioreactor separat se efectuează procesul stabilizat de obținere a biohidrogenului, iar la a doua, în alt bioreactor, se redirecționează mecanismul lui spre un proces biochimic metanogen pentru obținerea biometanului conform tehnologiei cunoscute, în scopul utilizării complete a energiei biomasei. Obligatorietatea agitării este legată de necesitatea intensificării proceselor de schimb și transfer de masă, precum și de necesitatea evacuării continue a cantităților mari de hidrogen molecular din bioreactor pentru a evita blocarea activității microorganismelor, care generează hidrogenul molecular.

Astfel, substanțele biologice introduse în biomasa borhotului reduc selectiv activitatea dehidrogenazei, inhibă activitatea microorganismelor metanogene, exclud posibilitatea transformării procesului de fermentare în metanogeneză și suprimă desfășurarea acestuia. În aceste condiții procesul de fermentare se orientează spre reacțiile legate de interacțiunea biochimică a monoxidului de carbon format inițial cu moleculele de apă, conform reacției $CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$, precum și spre alte reacții, care condiționează eliminarea preponderentă a biohidrogenului. Concomitent are loc practic stoparea completă a eliminării metanului din cauza frânării proceselor de metanogeneză. Sursa principală a hidrogenului obținut este apa, iar într-un grad mai redus - substratul organic. În procesul biochimic sumar în aceste condiții hidrogenul neutilizat de bacteriile metanogene este molizat și se elimină în formă liberă moleculară (H₂) în cantități sporite. Mai mult decât atât, în aceste condiții se intensifică activitatea unei părți a consorțiului de microorganisme responsabile de reacțiile eliminării biochimice a hidrogenului, favorizând creșterea eficacității sumare a acestor procese.

Ca rezultat, se majorează randamentul procesului biochimic de obținere a hidrogenului și crește conținutul lui în biogaz. Utilizarea în acest scop a substratului organic sub formă de deșeuri agricole, inclusiv a borhotului de la procesele de distilare a vinului și producere a alcoolului, reduce costul procesului biochimic de obținere a acestuia. Stabilizarea procesului de eliminare a hidrogenului în acest caz poate fi obținută prin menținerea concentrației de substanțe biologice active la un nivel prestabilit. Hidrogenul obținut poate fi utilizat în diferite scopuri, inclusiv pentru pilele de combustie pentru alimentarea cu energie a complexelor locative.

Exemplu de realizare a invenției

În reactoare cu volumul util de 3,5 L cu microflora fixată pe suport, în condiții termostatiche și de agitare a biomasei, s-a efectuat fermentarea anaerobă a borhotului provenit de la producerea alcoolului, care se caracterizează printr-un grad de poluare în stare inițială de valori al CCO (consumului chimic de oxigen) egal cu 27650 mg/dm³ și CBO₅ - 23200 mg/dm³. În borhot au fost introduse substanțe biologice active din clasa substanțelor vegetale de natură izoprenoidă - ghipsogenină, saponină, limonen, mentol sau β-carotenă în cantități de 1·10⁻³ % mas., iar procesul de obținere a biohidrogenului s-a desfășurat la un pH=5,2...7,5 în condiții termice mezofile la 33±1oC. S-a determinat viteza de eliminare biochimică a hidrogenului în condițiile biochimice optime și componența biogazului a fost determinată prin metoda cromatografiei gazoase. Totodată conținutul cantitativ al biohidrogenului în componența biogazului a fost determinat în condițiile optime de eliminare a hidrogenului.

Concomitent, a fost efectuat un experiment comparativ cu experiențe de control în condițiile analogului proxim. Rezultatele încercărilor sunt prezentate în tabel.

Tabel

Nr.	Caracteristicile procesului	Adaosuri biologice stimulative 5·10 ⁻³ % mas.					În condițiile analogului proxim	
		Ghipsogenină	Saponină	Limonen	Mentol	β-carotenă	Fără adaosuri stimulative	
1	Viteza eliminării gazului, L(H ₂)/L(borhot)·h după stabilirea regimului optim	2,2	1,9	2,1	2,1	2,2	0,05	
2	Conținutul chimic al gazului format (% vol.)	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

După cum urmează din rezultatele obținute, viteza eliminării H₂, care caracterizează eficiența procesului biochimic în prezența stimulatorilor eliminării selective a biohidrogenului, se află în limitele 1,9...2,2 L(H₂)/L·h, adică este mult mai mare comparativ cu cea din condițiile analogului proxim. Corespunzător, conținutul cantitativ al hidrogenului molecular în biogaz atinge valori de 58,5...67,9% vol. sau este de 15...17 ori mai mare decât în condițiile cunoscute.

Stabilitatea procesului de regim permanent în condițiile corectării periodice a biomasei fermentate de borhot provenit din producerea alcoolului se caracterizează cu un conținut practic permanent de hidrogen în componența biogazului pe toată perioada experimentului efectuat, ceea ce demonstrează soluționarea problemei enunțate anterior.