

## PROCEDEE ȘI UTILAJE PENTRU INTENSIFICAREA FERMENTĂRII METANOGENE A APELOR UZATE ALE PRODUCERII OENOLOGICE ȘI DISTILĂRII SPIRTULUI

Victor COVALIOV<sup>1</sup>, Valentin BOBEICĂ<sup>1</sup>, Olga COVALIOVA<sup>1</sup>, Vladimir NENO<sup>1</sup>,  
Dumitru UNGUREANU<sup>2</sup>, Irina SENICOVSCAIA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea Chimie și Tehnologie Chimică, Catedra Chimie Industrială și Ecologică; <sup>2</sup>Universitatea Tehnică a Moldovei;

<sup>3</sup>Institutul de Pedologie, Agrochimie și Protecție a Solului "Nicolae Dimo" din Moldova

**Abstract: Proceedings and equipments for the intensification of methanogenous fermentation of waste waters from wine making and distillation processes.** In order to improve the efficiency of biochemical fermentation of the organic compound from waste waters, to increase the quantity of the resulted biogas and, finally, to increase the methane content in the biogas, several methods are suggested: hydrogen addition, the introduction of some extra CO<sub>2</sub> in the bioreactor mixed with hydrogen, the acceleration of methanogenesis with biochemical stimulants.

**Key words:** waste waters, biogas, fermentation, biostimulent.

### Introducere

Apele uzate ale industriilor de prelucrare a producției agricole sunt o sursă potențială de poluare a apelor de suprafață cu diferiți compuși organici, toxici pentru hidrobionți și agenți de eutroficare a apelor. Prevenirea poluării se realizează fie prin epurarea biologică [1], fie prin diluarea prealabilă a apelor uzate, înainte de a fi deversate în mediul înconjurător. Aceste metode țin de principiul „controlului la capătul conductei”, ambele fiind costisitoare pentru întreprinderile industriilor în cauză și nu exclud totalmente pericolul poluării. În cadrul noilor concepte de protecție a mediului se propun și alte abordări, cum ar fi supunerea acestor ape fermentării anaerobe în scopul obținerii biogazului ca agent energetic, astfel aprofundând gradul de purificare a deșeurilor cu obținerea de dividende economice provenite de la utilizarea biogazului. Însă soluțiile din cadrul acestei abordări, încă nu sunt întru totul efective. Astfel, procesul de fermentare metanogenă a vinasei, apă reziduală de la producerea vinului și distilarea spiritului din acesta, conform tehnologiilor existente, durează relativ mult, între 4-6 zile, în proces se antrenează numai o parte din substratul organic al vinasei, conținutul metanului în biogaz este relativ mic (circa 60%). În majoritatea cazurilor procesul decurge în condiții termofile (40-50°C), fapt care necesită suplimentarea acestuia cu energie termică exogenă.

Pornind de la aceste premise scopul prezentei lucrări este sporirea eficacității fermentării biochimice a substratului organic din apele uzate ale producerii de vin și distilării spiritului, majorarea cantității de biogaz format și a conținutului de metan în acesta, obținând ca rezultat ecologic final sporirea gradului de epurare a apei cu efect economic pozitiv ca urmare a utilizării biogazului drept agent energetic din sursă regenerabilă.

Sunt posibile diferite abordări care pot duce la realizarea scopului propus. În viziunea noastră, acestea țin de două direcții magistrale de activități: îmbunătățirea permanentă a parametrilor de producere (reducerea consumurilor de energie și materiale, mărirea randamentului etc.) ai utilajului și schemelor tehnologice, și implementarea celor mai Bune Tehnici Accesibile (inclusiv tehnologii) și Practici de Mediu conform principiilor BAT (Best Available Technics) și BEP (Best Environmental Practics) în cadrul promovării conceptului eficienței duble: ecologice și economice, numit și conceptul „eco-eco” [2].

### Materiale și metode

În calitate de electrolit pentru electroliză s-a utilizat apă distilată. Ridicarea conductivității electrolitului s-a efectuat prin prepararea soluțiilor de KOH cu concentrația între 10-30 %.

În calitate de anozii insolubili s-au utilizat aliaje slab aliate ale fierului, precum și titanul placat cu dioxid de ruteniu, materiale care posedă valori înalte ale supratensiunii de degajare a oxigenului.

În calitate de diafragmă între electrozi s-au utilizat plăci din material inert (ceramică), cu rezistență electrică relativ joasă.

În calitate de stimulenți ai metanogenezei au fost testați compuși vegetali din clasele terpenoizilor, steroizilor și flavonoizilor, extracte sumare din semințele de castan și amarant.

Fermentarea anaerobă s-a realizat în modul următor: în probe a câte 10 litri de vinasă (borhot) oenologică, cu indicatorii CCO = 25350 mgO<sub>2</sub>/l și CBO<sub>5</sub> = 17650 mgO<sub>2</sub>/l, rămasă după distilarea alcoolului pentru cogniac s-a injectat adaosul biologic activ respectiv, în conținutul cantitativ între 0,001 și 0.015% din masa lichidului destinat fermentării. Amestecul a fost supus tratării anaerobe în vase cu microorganismele anaerobe fixate pe crengi de viță de vie, în regim mezofil, în termostat, la 32 ± 2°C. Gazul evacuat din vasele de fermentare s-a colectat prin tuburi speciale în alte vase, umplute cu apă, fixate cu gura în jos într-o cuvă cu apă. S-a evaluat timpul procesului fermentării anaerobe până la finalizarea procesului de eliminare a biogazului, valorile CCO și CBO care au fost determinate prin metode standard, conținutul metanului în biogaz s-a determinat prin metoda gaz-cromatografică.

Pentru obținerea efectivă a amestecului de CO<sub>2</sub> cu H<sub>2</sub> exogen a fost elaborat un bioreactor cu spațiile acetogen și metanogen separate pentru a separa dioxidul de carbon de produsele fazei acetogene și a-l colecta în stare maximum posibil pură.

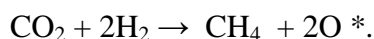
În paralel, s-a efectuat și un experiment comparativ fără adaosurile respective.

## Rezultate și discuții

În cadrul prezentei cercetări, pentru atingerea scopului propus au fost elaborate câteva procedee noi: adaosul de hidrogen exogen pentru transformarea în metan cât mai completă a bioxidului de carbon ce se formează la etapa acetogenă a fermentării anaerobe, reintroducerea în procesul de fermentare a dioxidului de carbon eliminat în bioreactor în amestec cu hidrogen, accelerarea și aprofundarea procesului de fermentare și formare a metanului cu ajutorul stimulenților chimici și biochimici prin introducerea acestora în lichidul supus fermentării anaerobe.

Pentru obținerea hidrogenului necesar mării randamentului transformării bioxidului de carbon în metan a fost elaborat un electrolizor special cu spațiile anodic și catodic separate și suprafața mărită a electrozilor, utilizând în această calitate plăci spongioase de aliaje metalice. În rezultatul multiplelor încercări de laborator a fost identificată o serie de compuși fitochimici, izolați din deșeuri vegetale, cu proprietăți puternice de stimulare a procesului de fermentare anaerobă a vinasei și altor deșeuri lichide, apoase, cu conținut de impurități organice.

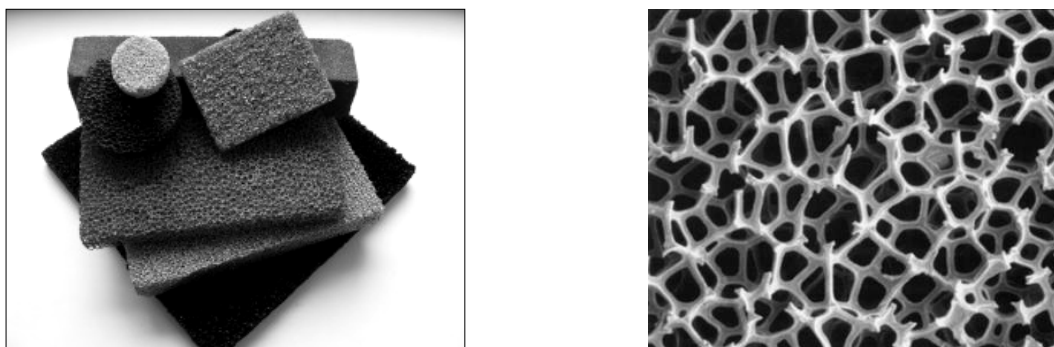
Este cunoscut faptul că fermentarea anaerobă a biomasei decurge printr-o serie de faze, cele principale fiind hidroliza, fermentarea acetogenă și în final, fermentarea metanogenă [3]. Mecanismul fiecăruia dintre aceste procese este destul de complex. Printre diferiți compuși intermediari care se formează în primele două dintre acestea se formează și dioxid de carbon și o anumită cantitate de hidrogen în diferite forme. Cu toate acestea, pentru procesul vital al bacteriilor metanogene este nevoie și de oxigen liber, care în condițiile anaerobe este practic absent. În această situație, o sursă de oxigen este prezența acestuia în molecula de CO<sub>2</sub>, care la etapa metanogenă a procesului biochimic se eliberează în urma interacțiunii dioxidului de carbon cu hidrogenul prin reacția biochimică generală:



Oxigenul format în acest mod este sursa de viață a microorganismelor, iar metanul (CH<sub>4</sub>) este un rezultat al acestui proces biochimic. În pofida faptului că la etapa acetogenă a procesului, alături de CO<sub>2</sub> se degajă și hidrogen în diverse stări, acesta este insuficient pentru decurgerea completă a reacției cu CO<sub>2</sub> și reducerea conținutului acestuia în biogaz. Prezența cantităților reziduale de dioxid de carbon în biogazul obținut prin tehnologia cunoscută poate constitui până la 40% din volumul biogazului. Prin urmare, dozarea suplimentară de hidrogen electrolitic în procesul de metanogeneză compensează lipsa acestuia, contribuind la o reacție biochimică mai completă de formare a metanului, la reducerea conținutului de dioxid de carbon liber în biogaz și creșterea simultană a randamentului de metan în biogaz.

Acest aspect cantitativ/calitativ al producerii biogazului prin metoda fermentării anaerobe a servit drept premisă pentru cercetarea și identificarea unor condiții de generare electrochimică și dozare a hidrogenului în procesul fermentării metanogene a apelor uzate. A fost propusă o nouă instalație pentru realizarea acestui proces. Electrolizorul propus pentru obținerea electrochimică a hidrogenului include o cuvă cu catodi dubli, conectați la polul negativ al sursei de curent electric, diafragma care separă anozii conectați la polul pozitiv al sursei de curent, imersați în electrolit și care formează, respectiv, spațiul catodic și spațiul anodic, capacele în formă de cupolă deasupra anozilor și catozilor, cu racordurile pentru emisia separată a hidrogenului și oxigenului și dispozitivul de alimentare și menținere a nivelului electrolitului în electrolizor.

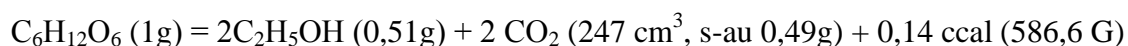
Catozii, pentru a mări suprafața de contact cu electrolitul, sunt executați din noi materiale spongioase (fig. 1) de metale, în spațiul dintre aceștia, precum și în spațiul anodic din partea de jos, sunt trasate racordurile pentru admisia electrolitului și pentru emisia acestuia din partea de sus prin racorduri verticale în partea de jos, care este conectată, respectiv, cu conductele de admisie și de emisie cu o pompă de recirculare, iar alimentatorul, fixat deasupra electrolizorului, este confecționat în formă de capacitate ajutătoare cu un obturator deasupra, precum și dotat cu ventilul conductei, coborât la nivelul de sus al nivelmetrului, conectat cu capacitatea de jos pentru completare până la nivelul normal a electrolitului din electrolizor pe măsura scăderii nivelului lichidului în el în urma electrolizei apei, iar anozii sunt confecționați perforați din grafit electrodic plan sau din titan puțin uzurabil, placat cu dioxid de ruteniu și/sau dioxid de iridiu, iar în calitate de material carbonic fibros sunt utilizate mate poroase cu grosimea stratului de 1,0/1,2 cm.



**Fig. 1.** Vedere la exterior (A) și structura celulară a materialului spongios (B)

Un alt procedeu elaborat pentru mărirea eficienței fermentării metanogene este invers primului: introducerea în lichidul ce fermentează a hidrogenului suplimentar, poate fi însoțită și de introducerea de dioxid de carbon suplimentar. În acest scop poate fi captat și reîntors în bioreactor chiar bioxidul de carbon care în procesul de fermentare se elimină în atmosferă. În calitate de sursă externă de bioxid de carbon pot servi și alte produceri legate de fermentarea unor materii prime vegetale și pentru care CO<sub>2</sub> este un produs secundar neutilizabil.

Spre exemplu este cunoscut că fermentarea alcoolică a zaharozei, glucozei, fructozei sub acțiunea catalitică a fermenților celulelor de drojdie decurge cu emisia de dioxid de carbon cu un grad de puritate de 99-99,5%, conform ecuației:



Astfel CO<sub>2</sub> constituie 95,5% din masa alcoolului format, 51,3% din masa zaharozei și 54,2% din masa amidonului fermentat.

Volumul calculat de CO<sub>2</sub> produs de o uzină de vin care anual procesează 500,0 tone struguri cu conținutul de zahăr de 20% este de 206,6 mii m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>. Reieșind din aceste date, și având la dispoziție electrolizorul cu productivitate înaltă de hidrogen, a fost elaborat procedeu de introducere în amestecul lichid supus fermentării a hidrogenului suplimentar în amestec cu CO<sub>2</sub> captat din procesele menționate mai sus.

În altă ordine de idei, în scopul eficientizării procesului de epurare a apei uzate prin fermentarea anaerobă și, respectiv, creșterii cantității de metan obținut s-a recurs la stimularea metanogenezei prin procedeul introducerii în lichidul aflat în fermentare a unor microadausuri de substanțe bioactive vegetale, în special din categoria celor caracterizate ca stimulenți exogeni ai creșterii și dezvoltării plantelor. Scopul aplicării acestui procedeu este intensificarea procesului de fermentare anaerobă a substratului organic al borhotului. Posibil efectul stimulării procesului de fermentare în general și a fazei metanogene în special se datoratează activităților biochimice antioxidante, antihipocante, stimuloare ale creșterii aditivilor selectați. Efectul acestor proprietăți ale adausurilor unor asemenea compuși ar putea fi stabilizarea membranelor celulare ale microorganismelor, ridicarea rezistenței celulelor la hipoxie (deficit de oxigen), reducerea peroxidării lipidelor și, respectiv, prevenirea deteriorării membranelor celulare. Această asociere de activități contribuie la accelerarea proceselor biochimice metanogene și duce la creșterea randamentului de biogaz. Concomitent, unele substanțe biochimic active ar putea participa la saturarea țesuturilor microorganismelor cu oxigen, fapt care asigură un ciclu mai complet al procesului de metanogeneză, și ca urmare contribuie la creșterea randamentului de biometan în componența biogazului.

Raționamentele expuse, privind mecanismele manifestării activității de stimulare a procesului fermentării metanogene au caracter ipotetic, stabilirea concretă a acestora rămânând o sarcină de viitor. Existența fenomenului a fost însă demonstrată prin mai multe experimente. Astfel, în exemplul de mai jos (tabelul 1) adausul unui compus bioactiv din clasa terpenoizilor, în concentrația optimă, găsită experimental, a redus timpul de fermentare cu circa 60%, indicatorii CCO și CBO<sub>5</sub> cu 20% fiecare, emisia specifică de biogaz a crescut cu 20% și conținutul de metan în biogaz cu 35% față de experimentul în condițiile obișnuite.

Totodată au fost experimental identificate condițiile reducerii consumului de energie necesară asigurării temperaturii optime pentru decurgerea procesului fermentării anaerobe stimulat de substanțe bioactive. În prezența stimulenților în cauză procesul decurge în condiții mezofile, 32-34°C, evitând astfel necesitatea menținerii condițiilor termofile, adică 40-50°C.

**Tabelul 1**

Indicatorii cantitativi ai fermentării vinasei cu adaus bioactiv și în lipsa acestuia

Nr	Indicatorii	Rezultatele experimentelor	
		Adaos de substanțe stimulente	Fără substanțe stimulente
1	Timpul fermentării anaerobe (ore)	15	36
2	CCO la finele fermentării anaerobe (mgO <sub>2</sub> /l)	560	680
3	CBO <sub>5</sub> la finele fermentării anaerobe (mgO <sub>2</sub> /l)	195	255
4	Raportul CBO <sub>5</sub> /CCO la finele fermentării anaerobe	0,348	0,375
5	Formarea specifică a biogazului (dm <sup>3</sup> /kgCCO)	0,59	0,51
6	Conținutul de metan în biogaz (%)	94,8	69,2

Experimental, au fost supuse fermentării anaerobe în condiții mezofile cu adaus prealabil de microaditivi bioactivi și cu introducerea în lichidul de fermentare a unor volume suplimentare de amestec gazos de CO<sub>2</sub> cu H<sub>2</sub> probe de vinasă cu valori inițiale mari ale indicatorilor CCO și CBO.

Astfel, în experimentele cu introducerea unor cantități suplimentare de amestec de CO<sub>2</sub> cu H<sub>2</sub> în amestecul de fermentare a vinasei oenologice în cuplu cu substanțe bioactive - stimulente ale fermentolizei anaerobe metanogene, volumul specific de biogaz eliminat a crescut cu 12% în comparație cu condițiile obișnuite, iar conținutul de metan în biogaz a crescut cu circa 50%. Concomitent au scăzut de aproape 1,5 ori valorile CCO și CBO. Ca urmare a condițiilor mezofile de fermentare și reducerii substanțiale a conținutului de poluanți organici în lichidul fermentat, consumul specific de energie s-a redus de mai bine de două ori.

## Concluzii

Utilizarea, în condiții experimentale, în diferite combinații, a noilor procedee, care constau în adaosul suplimentar de hidrogen în bioreactor, utilizarea biochimică a dioxidului de carbon format în procesul fermentării, prin introducerea acestuia în bioreactor în amestec cu hidrogen și adaosul de compuși bioactivi în lichidul supus fermentării s-a obținut reducerea timpului de fermentare de circa 2 ori, sporirea volumului total de biogaz format cu circa 20% și ridicarea conținutului de metan în biogaz până la peste 90%.

Pentru obținerea electrolitică a hidrogenului din soluții de NaOH și KOH a fost elaborat un electrolizor modificat, dotat cu catod poros cu suprafața placată cu aliaje speciale, cu spațiile anodului și catodului separate printr-o diafragmă specială, cu productivitate mare de hidrogen și consum specific de energie mic.

Procedeele elaborate de sporire a eficienței purificării apelor uzate ale industriei vinicole și de distilare a spirtului prin metoda fermentării anaerobe cu formarea de biogaz a ridicat în experimente gradul de epurare biologică a acestor ape cu circa 20% față de epurarea cu microorganisme aerobe, reducând din potențialul de poluare a mediului înconjurător al acestora, precum și, urmare a substituirii combustibilului fosil cu biogaz din surse regenerabile, obținând astfel și beneficiu economic, conform conceptului „eco-eco”.

## Bibliografie

1. Ungureanu D., 2007 - *Considerații privind conservarea energiei la epurarea biologică a apelor uzate*. În: *Instalații pentru construcții și economia de energie*, Iași, pp. 250-257
2. Negucioiu A., Petrescu Dacia Crina, 2006 - *Introducere în eco-economie*, Editura EFES, Cluj-Napoca, 258 p.
3. Covaliov V., Covaliova Olga, Duca Gh., Găină B., 2007 - *Osnovî proțessov obiezvrevivania ecologhiceschi vrednâh othodov vinodelia (Bazele proceselor de neutralizare a deșeurilor ecologic toxce ale industriri vinicole)*, Editura A. Ș. M., Chișinău, 344 p.

## Date de contact

Victor COVALIOV, Valentin BOBEICĂ, Olga COVALIOVA, Vladimir NENO: Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea Chimie și Tehnologie Chimică, Catedra Chimie Industrială și Ecologică, Str. Mateevici, 60, Chișinău-MD 2009, Republica Moldova, e-mail: viktor136cov@yahoo.com, valentinbobeica@rambler.ru

Dumitru UNGUREANU: Universitatea Tehnică a Moldovei, Bul. Ștefan cel Mare, 168, Chișinău-MD 2012, Republica Moldova, e-mail: dumitru42@yahoo.com

Irina SENICOVSCAIA: Institutul de Pedologie, Agrochimie și Protecție a Solului “Nicolae Dimo” din Moldova, Str. Ialoveni, 100, Chișinău –MD 2070, e-mail: irina\_sen@mail.ru