



MD 4189 B1 2012.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4189** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *C02F 11/04* (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)
C07C 11/21 (2006.01)
C07C 13/28 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
<p>(21) Nr. depozit: a 2011 0075 (22) Data depozit: 2011.07.15</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2012.12.31, BOPI nr. 12/2012</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; BOBEICĂ Valentin, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; COVALIOVA Olga, MD; DUCA Gheorghe, MD; NENNO Vladimir, MD; SENICOVSCAIA Irina, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Procedeu de fermentare anaerobă a deșeurilor organice lichide**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la procedee de fermentare anaerobă a deșeurilor organice lichide cu obținerea biogazului.

Procedeeul, conform invenției, include amestecarea deșeurilor organice lichide cu ulei din materie primă vegetală cu conținut de scuolenă, precum și cu betulinol și/sau derivații acestuia și fermentarea anaerobă în condiții mezofile la temperatura de 32±2°C in decurs de 1...2 zile cu obținerea biogazului, totodată

2
componentele sunt luate reieșind din următorul calcul, în % de la masa deșeurilor:

5 scuolenă 0,0001...0,0010,

betulinol și/sau

10 derivații acestuia 0,0005...0,0015.

15 Rezultatul constă în intensificarea fermentării anaerobe a deșeurilor și sporirea eficienței procesului de metanogeneză.

Revendicări: 3

MD 4189 B1 2012.12.31

(54) Process for anaerobic fermentation of liquid organic waste

(57) Abstract:

1 The invention relates to processes for anaerobic fermentation of liquid organic waste to produce biogas.

The process, according to the invention, comprises mixing of liquid organic waste with oil from plant material containing squalene, as well as with betulinol and/or its derivatives, and anaerobic fermentation in mesophilic conditions at the temperature of $32\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 1...2 days to produce biogas, at the same time the components are taken based on the

2 following calculation, in % by weight of the waste:

5 squalene 0.0001...0.0010,
betulinol and/or its
derivatives 0.0005...0.0015.

10 The result consists in the intensification of the anaerobic fermentation of waste and improvement of methanogenesis process efficiency.

15 Claims: 3

(54) Способ анаэробного сбраживания жидких органических отходов

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к способам анаэробного сбраживания жидких органических отходов с получением биогаза.

Способ, согласно изобретению, включает перемешивание жидких органических отходов с маслом из растительного сырья содержащим сквален, а также с бетулинолом и/или его производными и анаэробное сбраживание в мезофильных условиях при температуре $32\pm 2^{\circ}\text{C}$ в течение 1...2 суток с получением биогаза, при этом

2 компоненты взяты исходя из следующего расчета, в % от массы отходов:

5 сквален 0,0001...0,0010,
бетулинол и/или
его производные 0,0005...0,0015.

10 Результат состоит в интенсификации анаэробного сбраживания отходов и повышении эффективности процесса метаногенеза.

15 П. формулы: 3

Descriere:

Invenția se referă la procedee de fermentare anaerobă a deșeurilor organice lichide cu obținerea biogazului, și poate fi aplicată la întreprinderile de prelucrare a produselor agricole, la fabricile vinicole, fermele de animale și alte întreprinderi industriale asociate cu formarea de deșeuri organice lichide, pentru transformarea biochimică a acestora în biogaz.

Este cunoscut procedeul de tratare biochimică și epurare a apelor uzate, care include tratarea preventivă mecanică, chimică și/sau tratamentul cu radiații al apelor uzate înainte de procesarea biochimică pentru transformarea impurităților în biogaz. Prelucrarea mecanică a componentelor solide efectuată într-o moară cu bile, prelucrarea chimică cu soluție de 1% de hidroxid de sodiu la 100°C timp de 1 oră și tratarea radioactivă cu γ iradiere au făcut să crească gradul de conversie a materiei organice în biogaz [1].

Cu toate acestea, procedeul solicită muncă intensivă, nu este suficient de sigur și eficient, pentru faptul că include operațiuni separate și de durată.

Cel mai apropiat procedeu după esența tehnică și rezultatul obținut include tratarea prealabilă și amestecarea deșeurilor cu reactivi, urmată de fermentare pentru producerea de biogaz. În acest caz, în calitate de reactivi se utilizează acizi minerali, iar procesul prelucrării componentelor polifenolice, biochimic greu degradabile, ale borhotului se efectuează în autoclavă la 121°C și presiune în exces de 15 psi (1,05 kg/cm²), timp de 5 ore, în mediu acid la valoarea pH-ului de 1...2. După etapa de hidroliză se efectuează neutralizarea, apoi se efectuează debitarea în rezervorul de aerare, unde se finalizează purificarea [2].

Acest procedeu de tratare a borhotului se asociază cu un consum mare de energie pentru încălzirea lui până la temperatură ridicată, este de lungă durată și necesită volum mare de muncă, deoarece procesul este ciclic, ca urmare a separării operațiilor de hidroliză și biochimice. În plus, procedeul cunoscut nu oferă tratament biologic suficient de efektiv al deșeurilor agricole pentru obținerea de biogaz cu un conținut ridicat de metan.

Problema pe care o soluționează invenția propusă constă în intensificarea fermentării biochimice a deșeurilor agricole și sporirea eficienței tratamentului acestora, reducerea intensității energetice și a volumului necesar de muncă, sporirea randamentului de biogaz și a conținutului de metan în acesta.

Problema se soluționează prin aceea că procedeul de fermentare anaerobă a deșeurilor organice lichide include amestecarea lor cu ulei din materie primă vegetală cu conținut de scualenă, precum și cu betulinol și/sau derivații acestuia și fermentarea anaerobă în condiții mezofile la temperatura de 32±2°C în decurs de 1...2 zile cu obținerea biogazului, totodată componentele sunt luate reieșind din următorul calcul, în % de la masa deșeurilor:

scualenă	0,0001...0,0010,
betulinol și/sau derivații acestuia	0,0005...0,0015.

Conform procedurii, în calitate de ulei din materie primă vegetală cu conținut de scualenă se utilizează ulei din semințe de amarant sau măsline, sau bumbac, sau în, obținut prin extragere cu solvenți organici nepolari – cloroform sau acetonă, sau hexan, sau eter de petrol.

Totodată, betulinolul și/sau derivații acestuia sunt obținuți prin extragerea cojii de mesteacăn cu solvenți organici nepolari – cloroform sau acetonă, sau hexan, sau eter de petrol.

Rezultatul constă în intensificarea fermentării anaerobe a deșeurilor și sporirea eficienței procesului de metanogeneză.

Rezultatul se datorează activităților biochimice antioxidante, antihipoxante, antimutagene ale aditivului care este suma compușilor triterpenici din coajă de mesteacăn cu conținut de betulinol și derivații acestuia, adaosul cărora stabilizează membranele celulare ale microorganismelor, ridică rezistența celulelor la hipoxie (deficit de oxigen), reduce peroxidarea lipidelor și previne deteriorarea membranelor celulare. Această asociere de activități contribuie la accelerarea proceselor biochimice metanogene și duce la creșterea randamentului de biogaz. Concomitent, adăugarea uleiului de amarant cu conținut de scualenă – substanță biochimic activă, care are

proprietatea de a captura oxigen și satura cu acesta țesuturile microorganismelor la interacțiunea biochimică cu apa, asigură un ciclu mai complet al procesului de metanogeneză, care, la rândul său, contribuie la creșterea randamentului de biogaz și a cantității de metan în conținutul acestuia.

5 Astfel, adaosul amestecului de scualenă din ulei vegetal și a compușilor triterpenici din coajă de mesteacăn cu conținut de betulinol și derivații acestuia în procesul biochimic al fermentării anaerobe produce un efect sinergic, care contribuie la intensificarea procesului de fermentare anaerobă a substratului organic și stimulează un ciclu mai complet al procesului de metanogeneză, ceea ce face să crească în mare

10 măsură randamentul de biogaz și conținutul de metan în acesta. În același timp, se asigură reducerea intensității energetice și a volumului de muncă, crește gradul de epurare a apelor uzate în urma asimilării biochimice mai complete a materiei organice de către microorganisme.

15 Scualena (2,6,10,15,19,23-hexametiltebracoza, 6,10,14,18,22 2-hexaen), ca principiu activ al uleiului vegetal utilizat în calitate de adaos metanogen, este o substanță naturală cu masa moleculară – 410,73, – triterpenă nesaturată aciclică, pretutindeni răspândită în organismele vii și diferite componente biochimice ale acestora, inclusiv se găsește în uleiurile vegetale de măsline, bumbac, in și altele, în semințele de amarant conținutul de scualenă atinge 8...15%. Din punct de vedere biochimic și fiziologic scualena este o

20 substanță biologic activă naturală. În molecula acestui compus nu ajung 12 atomi de hidrogen pentru a realiza o stare stabilă de moleculă saturată. Astfel în procesele biochimice scualena atrage și adăunează acești atomi din orice sursă disponibilă. Dat fiind că în reacțiile biochimice apa este cea mai accesibilă sursă de hidrogen, scualena în cadrul acestor reacții adăunează atomi de hidrogen din apă, eliberând oxigen, care saturează țesuturile

25 microorganismelor. Astfel, ca ingredient activ al uleiului de amarant oferă un flux mai bun al procesului de metanogeneză și asigură o creștere a productivității de biogaz și a conținutului de metan în acesta. Uleiul de amarant cu conținut de scualenă a fost obținut prin metoda generală acceptată de extragere a componentelor fitochimice din materie primă vegetală cu

30 solvenți organici [Тихонов А. В. и др. Получение и применение амарантового масла и сквалена из семян амаранта. Биотех-95. Международная Научно-техническая Конференция. Днепропетровск, 1995, с. 44-45], adaptată la condițiile prezentei lucrări. Obținerea uleiului de amarant. La 100 g semințe mărunțite de amarant introduse într-un balon sferic cu volumul de 1 L dotat cu un refrigerent cu reflux s-au adăugat 400 ml cloroform. Extracția s-a efectuat pe baia de apă la temperatura de 70...80 °C timp de 1 oră. După răcirea până la temperatura camerei extractul a fost filtrat prin hârtie de filtru, apoi a fost îndepărtat cloroformul din tot volumul extractului prin distilare la un

40 distilator-rotor cu vid în porții mici într-un balonaș sferic cu volumul de 250 ml la temperatura de 40...45°C. Cantitatea de ulei, cu un conținut de 10% de scualenă, rămasă după îndepărtarea solventului a constituit 12,1 g (12,1% din masa materiei prime). Compușii din coajă de mesteacăn, cu conținut de betulinol și derivați ai acestuia sunt un supliment biologic activ de compuși triterpenici pentaciclici, care conțin în cea mai mare parte (cca 70%) alcool triterpenic – betulinol ($C_{30}H_{50}O_2$), substanță cu o gamă largă de efecte biologice asupra organismelor [Толстиков Г. А. и др. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность. Химия в интересах устойчивого развития. 13, 2005, с. 1-30]. În stare pură este o pulbere fină din microcristale prismatice, insolubilă în apă, dar relativ bine solubilă în alcool. Se acumulează în celulele de plută ale scoarței de mesteacăn, conferindu-i acesteia culoarea albă. Datorită activităților sale antioxidante, antimutagenice, antihipoxante contribuie la stabilizarea membranelor celulare ale microorganismelor, ceea ce contribuie la creșterea rezistenței celulelor față de factorii ce duc la deteriorarea membranelor celulare în lipsa

55 de oxigen, și în același timp previn peroxidarea lipidelor. Această asociere de efecte benefice accelerează procesele biochimice metanogene și contribuie la creșterea randamentului de biogaz. Compușii triterpenici cu conținut de betulinol din scoarță de mesteacăn au fost extrași similar cazului obținerii uleiului de amarant: extragerea cu cloroform la

temperatura de fierbere a extragentului din materialul vegetal – coajă de mesteacăn uscată și mărunțită.

Obținerea compușilor triterpenici din coajă de mesteacăn.

La 100 g de coajă de mesteacăn uscată și mărunțită introdusă într-un balon sferic cu volumul de 1 litru, dotat cu un refrigerent cu reflux, s-au adăugat 500 ml de cloroform. Extractia s-a efectuat pe baie de apă la temperatura de 70...80°C timp de 1 oră în trei repetări. După răcirea până la temperatura camerei extractul a fost filtrat printr-un filtru de hârtie, apoi cloroformul a fost îndepărtat din tot volumul extractului prin distilare la un distilator-rotor cu vid în porții mici într-un balonaș sferic cu volumul de 250 ml la temperatura de 40...45°C. Cantitatea totală de substanță uscată (un praf microcristalin de culoare albă cu nuanță slab gălbuie), care este suma compușilor triterpenici cu conținut de betulinol și derivații acestuia din coajă de mesteacăn, obținută în urma a trei extrageri a constituit 32 g (32% din masa materiei prime).

Produsele obținute prin procedeele descrise mai sus (uleiul vegetal din semințe de amarant cu conținut de scualenă și suma compușilor triterpenici din coajă de mesteacăn cu conținut de betulinol și derivații săi) au fost utilizate pentru intensificarea procesului de fermentare a apelor uzate în condiții anaerobe cu formarea biogazului.

Exemplu de realizare

În 10 litri de vinasă (borhot) cu indicii CCO de 25350 mg O₂/l și CBO₅ de 17650 mgO₂/l, rămasă după distilarea alcoolului, s-au injectat componentele biologic active: 1,05 ml de ulei din semințe de amarant cu conținut de 10% scualenă (ceea ce constituie 0,001% scualenă din masa borhotului supus fermentării) în amestec cu 150 mg de compuși cu conținut de betulinol și derivații acestuia (ceea ce în conținutul cantitativ al masei borhotului în fermentare constituie 0,0015%). Amestecul a fost supus fermentării anaerobe în condiții mezofile în termostat la temperatura de 32 ± 2°C. S-a evaluat timpul procesului de fermentare anaerobă până la finalizarea procesului de eliminare a biogazului, modificarea valorilor CCO și CBO₅, analizate prin metode standard, precum și conținutul metanului în biogaz, determinat prin metoda gaz-cromatografică. În același timp, s-a efectuat și un experiment comparativ în condițiile celei mai apropiate soluții.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabel.

Tabel

№	Condițiile procedeeului	Rezultatele experimentelor	
		conform invenției propuse	conform celei mai apropiate soluții
1.	Timpul fermentării anaerobe, ore	15	36
2.	CCO după fermentarea anaerobă, mg O ₂ /l	560	680
3.	CBO ₅ după fermentarea anaerobă, mg O ₂ /l	195	255
4.	Raportul CBO ₅ : CCO după fermentarea anaerobă	0,348	0,375
5.	Cantitatea specifică de biogaz eliminat, dm ³ /kg CCO	0,59	0,51
6.	Conținutul de metan în biogaz, %	94,8	69,2

După cum reiese din datele obținute, prezentate în tabel, timpul fermentării anaerobe a vinasii în condițiile propuse s-a redus de aproape 2,5 ori față de condițiile celei mai apropiate soluții, valorile CCO și CBO₅ au scăzut cu 1,2 și, respectiv, 1,3 ori. Acestea caracterizează o mai mare intensitate și eficiență a procesului, care contribuie la reducerea consumului de energie și de muncă. A scăzut și raportul dintre valorile CBO₅ și CCO în comparație cu același raport obținut în condițiile celei mai apropiate soluții, ceea ce indică o mai mare eficiență a procesului de fermentare anaerobă, care contribuie la îmbunătățirea condițiilor de purificare secundară anaerobă a deșeurilor organice și a apelor uzate. Aceasta, în condițiile cunoscute ale tehnologiei biochimice asigură un tratament mai calitativ al apelor uzate.

Important în acest proces este cantitatea specifică de biogaz eliminat, care este cu 16% mai mare decât în cazul procedeeului cunoscut, și conținutul mai ridicat, cu 25%, de metan în biogaz, care este semnificativ mai mare decât în cazul altor procedee cunoscute. Acest lucru va contribui la utilizarea mai largă a procedeeului pentru generarea energiilor termică și electrică.

Astfel se asigură realizarea obiectivelor preconizate care vizează intensificarea fermentării biochimice a deșeurilor agricole, creșterea eficienței prelucrării acestora, reducerea intensității energetice și a volumului de muncă, precum și creșterea randamentului biogazului și a conținutului de metan în acesta.

5

10

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Калюжный С.В. Ковалев Г.В., Михантьева Т.В. и др. Влияние на процесс метаногенеза предварительной обработки исходного сырья. Биотехнология. 1988, в. 4, №4, р. 230-232
2. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. Москва. Стройиздат, 1980, р. 200

(57) Revendicări:

1. Procedeu de fermentare anaerobă a deșeurilor organice lichide, care include amestecarea lor cu ulei din materie primă vegetală cu conținut de scualenă, precum și cu betulinol și/sau derivații acestuia și fermentarea anaerobă în condiții mezofile la temperatura de $32\pm 2^{\circ}\text{C}$ în decurs de 1...2 zile cu obținerea biogazului, totodată componentele sunt luate reieșind din următorul calcul, în % de la masa deșeurilor:

scualenă	0,0001...0,0010,
betulinol și/sau derivații acestuia	0,0005...0,0015.

2. Procedeu conform revendicării 1, în care în calitate de ulei din materie primă vegetală cu conținut de scualenă se utilizează ulei din semințe de amarant sau măsline, sau bumbac, sau in, obținut prin extragere cu solvenți organici nepolari – cloroform sau acetonă, sau hexan, sau eter de petrol.

3. Procedeu conform revendicării 1, în care se utilizează betulinol și/sau derivații acestuia obținuți prin extragerea cojii de mesteacăn cu solvenți organici nepolari – cloroform sau acetonă, sau hexan, sau eter de petrol.

Șef Secție:	COLESNIC Inesa
Examinator:	DUBĂSARU Nina
Redactor:	LOZOVANU Maria