MD 4189 C1 2013.07.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4189** (13) **C1**

(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 INVENŢIE

(21) Nr. depozit: a 2011 0075 **(22) Data depozit:** 2011.07.15	**(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:** 2012.12.31, BOPI nr. 12/2012

(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

(54) Procedeu de fermentare anaerobă a deşeurilor organice lichide

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la procedee de fermentare anaerobă a deşeurilor organice lichide cu obţinerea biogazului.

Procedeul, conform invenţiei, include amestecarea deşeurilor organice lichide cu ulei din materie primă vegetală cu conţinut de scualenă, precum şi cu betulinol şi/sau derivaţii acestuia şi fermentarea anaerobă în condiţii mezofile la temperatura de 32±2°C in decurs de 1…2 zile cu obţinerea biogazului, totodată

2

componentele sunt luate reieşind din următorul calcul, in % de la masa deşeurilor:

scualenă	0,0001…0,0010,
betulinol şi/sau derivaţii acestuia	0,0005…0,0015.

Rezultatul constă în intensificarea fermentării anaerobe a deşeurilor şi sporirea eficienţei procesului de metanogeneză.

Revendicări: 3

MD 4189 C1 2013.07.31

(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±2°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:

squalene 0.0001…0.0010,

betulinol and/or its

derivatives 0.0005…0.0015.

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

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±2°С в течение 1…2 суток с получением биогаза, при этом

2

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

сквален 0,0001…0,0010,

бетулинол и/или

его производные 0,0005…0,0015.

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

П. формулы: 3

Descriere:

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

Este cunoscut procedeul de tratare biochimică şi epurare a apelor uzate, care include tratarea preventivă mecanică, chimică şi/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 şi 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 şi eficient, pentru faptul că include operațiuni separate şi de durată.

Cel mai apropiat procedeu după esența tehnică şi rezultatul obținut include tratarea prealabilă şi amestecarea deşeurilor 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 şi presiune în exces de 15 psi (1,05 kg/cm^2), timp de 5 ore, in 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 şi necesită volum mare de muncă, deoarece procesul este ciclic, ca urmare a separării operațiunilor de hidroliză şi biochimice. În plus, procedeul cunoscut nu oferă tratament biologic suficient de efectiv al deşeurilor agricole pentru obținerea de biogaz cu un conținut ridicat de metan.

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

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

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

Conform procedeului, 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.

Totodată, betulinolul şi/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 deşeurilor şi sporirea eficienței procesului de metanogeneză.

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

Astfel, adaosul amestecului de scualenă din ulei vegetal şi a compuşilor triterpenici din coajă de mesteacăn cu conţinut de betulinol şi derivaţii acestuia în procesul biochimic al fermentării anaerobe produce un efect sinergic, care contribuie la intensificarea procesului de fermentare anaerobă a substratului organic şi stimulează un ciclu mai complet al procesului de metanogeneză, ceea ce face să crească în mare măsură randamentul de biogaz şi conţinutul de metan în acesta.

In acelaşi timp, se asigură reducerea intensităţii energetice şi a volumului de muncă, creşte gradul de epurare a apelor uzate în urma asimilării biochimice mai complete a materiei organice de către microorganisme.

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

In molecula acestui compus nu ajung 12 atomi de hidrogen pentru a realiza o stare stabilă de moleculă saturată. Astfel în procesele biochimice scualena atrage şi adiţionează aceşti atomi din orice sursă disponibilă. Dat fiind că în reacţiile biochimice apa este cea mai accesibilă sursă de hidrogen, scualena în cadrul acestor reacţii adiţionează atomi de hidrogen din apă, eliberând oxigen, care saturează ţesuturile microorganismelor. Astfel, ca ingredient activ al uleiului de amarant oferă un flux mai bun al procesului de metanogeneză şi asigură o creştere a productivităţii de biogaz şi a conţinutului de metan în acesta.

Uleiul de amarant cu conţinut de scualenă a fost obţinut prin metoda generală acceptată de extragere a componentelor fitochimice din materie primă vegetală cu solvenţi 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 condiţiile prezentei lucrări.

Obţinerea uleiului de amarant. La 100 g seminţe mărunţite de amarant introduse într-un balon sferic cu volumul de 1 L dotat cu un refrigerent cu reflux s-au adăugat 400 ml cloroform. Extracţia 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 hartie de filtru, apoi a fost îndepărtat cloroformul din tot volumul extractului prin distilare la un distilator-rotor cu vid în porţii mici într-un balonaş sferic cu volumul de 250 ml la temperatura de 40…45°C. Cantitatea de ulei, cu un conţinut de 10% de scualenă, rămasă după îndepărtarea solventului a constituit 12,l g (12,1% din masa materiei prime).

Compuşii din coajă de mesteacăn, cu conţinut de betulinol şi derivaţi ai acestuia sunt un supliment biologic activ de compuşi triterpenici pentaciclici, care conţin în cea mai mare parte (cca 70%) alcool triterpenic – betulinol ($C_{30}H_{50}O_2$), substanţă 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]. In 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 scoarţei de mesteacăn, conferindu-i acesteia culoarea albă. Datorită activităţilor sale antioxidante, antimutagenice, antihipoxante contribuie la stabilizarea membranelor celulare ale micro-organismelor, ceea ce contribuie la creşterea rezistenţei celulelor faţă de factorii ce duc la deteriorarea membranelor celulare în lipsa de oxigen, şi în acelaşi timp previn peroxidarea lipidelor. Această asociere de efecte benefice accelerează procesele biochimice metanogene şi contribuie la creşterea randamentului de biogaz.

Compuşii triterpenici cu conţinut de betulinol din scoarţă de mesteacăn au fost extraşi similar cazului obţinerii uleiului de amarant: extragerea cu cloroform la temperatura de fierbere a extragentului din materialul vegetal – coajă de mesteacăn uscată şi mărunţită.

Obţinerea compuşilor triterpenici din coajă de mesteacăn.

La 100 g de coajă de mesteacăn uscată şi mărunţită introdusă într-un balon sferic cu volumul de 1 litru, dotat cu un refrigerent cu reflux, s-au adăugat 500 ml de cloroform. Extracţia 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 porţii mici într-un balonaş sferic cu volumul de 250 ml la temperatura de 40…45°C. Cantitatea totală de substanţă uscată (un praf microcristalin de culoare albă cu nuanţă slab gălbuie), care este suma compuşilor triterpenici cu conţinut de betulinol şi derivaţii acestuia din coajă de mesteacăn, obţinută în urma a trei extrageri a constituit 32 g (32% din masa materiei prime).

Produsele obţinute prin procedeele descrise mai sus (uleiul vegetal din seminţe de amarant cu conţinut de scualenă şi suma compuşilor triterpenici din coajă de mesteacăn cu conţinut de betulinol şi derivaţii săi) au fost utilizate pentru intensificarea procesului de fermentare a apelor uzate în condiţii anaerobe cu formarea biogazului.

Exemplu de realizare

In 10 litri de vinasă (borhot) cu indicii CCO de 25350 mg O_2/l şi CBO_5 de 17650 mgO_2/l, rămasă după distilarea alcoolului, s-au injectat componentele biologic active: 1,05 ml de ulei din seminţe de amarant cu conţinut de 10% scualenă (ceea ce constituie 0,001% scualenă din masa borhotului supus fermentării) în amestec cu 150 mg de compuşi cu conţinut de betulinol şi derivaţii acestuia (ceea ce în conţinutul cantitativ al masei borhotului in fermentare constituie 0,0015%). Amestecul a fost supus fermentării anaerobe în condiţii 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 şi CBO_5, analizate prin metode standard, precum şi conţinutul metanului in biogaz, determinat prin metoda gaz-cromatografică. În acelaşi timp, s-a efectuat şi un experiment comparativ în condiţiile celei mai apropiate soluţii. Rezultatele experimentale sunt prezentate in tabel.

Tabel

№	Condiţiile procedeului	Rezultatele experimentelor	
		conform invenţiei propuse	conform celei mai apropiate soluţii
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.	Conţinutul de metan în biogaz, %	94,8	69,2

După cum reiese din datele obţinute, prezentate în tabel, timpul fermentării anaerobe a vinasei în condiţiile propuse s-a redus de aproape 2,5 ori faţă de condiţiile celei mai apropiate soluţii, valorile CCO şi CBO_5 au scăzut cu 1,2 şi, respectiv, 1,3 ori. Acestea caracterizează o mai mare intensitate şi eficienţă a procesului, care contribuie la reducerea consumului de energie şi de muncă. A scăzut şi raportul dintre valorile CBO_5 şi CCO în comparaţie cu acelaşi raport obţinut în condiţiile celei mai apropiate soluţii, ceea ce indică o mai mare eficienţă a procesului de fermentare anaerobă, care contribuie la îmbunătăţirea condiţiilor de purificare secundară anaerobă a deşeurilor organice şi a apelor uzate. Aceasta, în condiţiile cunoscute ale tehnologiei biochimice asigură un tratament mai calitativ al apelor uzate.

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

Astfel se asigură realizarea obiectivelor preconizate care vizează intensificarea fermentării biochimice a deşeurilor agricole, creşterea eficienţei prelucrării acestora, reducerea intensităţii energetice şi a volumului de muncă, precum şi creşterea randamentului biogazului şi a conţinutului de metan în acesta.

(56) Referinţe 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, v. 4, №4, p. 230-232
2. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. Москва. Стройиздат, 1980, p. 200

(57) Revendicări:

1. Procedeu de fermentare anaerobă a deşeurilor organice lichide, care include amestecarea lor cu ulei din materie primă vegetală cu conţinut de scualenă, precum şi cu betulinol şi/sau derivaţii acestuia şi fermentarea anaerobă în condiţii mezofile la temperatura de 32±2°C in decurs de 1…2 zile cu obţinerea biogazului, totodată componentele sunt luate reieşind din următorul calcul, în % de la masa deşeurilor:

scualenă	0,0001…0,0010,
betulinol şi/sau derivaţii acestuia	0,0005…0,0015.

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

3. Procedeu conform revendicării 1, în care se utilizează betulinol şi/sau derivaţii acestuia obţinuţi prin extragerea cojii de mesteacăn cu solvenţi organici nepolari – cloroform sau acetonă, sau hexan, sau eter de petrol.

Şef Secţie: COLESNIC Inesa

Examinator: DUBĂSARU Nina

Redactor: LOZOVANU Maria