



MD 4750 B1 2021.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4750** (13) **B1**

(51) Int.Cl: *C02F 11/00* (2006.01)
C02F 11/06 (2006.01)
C02F 11/148 (2019.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
A61L 11/00 (2006.01)
A61L 101/28 (2006.01)
A61L 101/22 (2006.01)
A61L 101/34 (2006.01)
A61L 101/56 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2020 0014 (22) Data depozit: 2020.02.18	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2021.03.31, BOPI nr. 3/2021
(71) Solicitant: COVALIOV Victor, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; SACHEVICI Veaceslav, UA; COVALIOVA Olga, MD; RUSNAC Arcadii, MD; POLESHCHUK Georgiy, MD (73) Titular: COVALIOV Victor, MD	

(54) Procedeu de deodorizare a deșeurilor organice fermentate

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la procesele de epurare a apelor uzate municipale și poate fi aplicată pentru tratarea deșeurilor organice provenite din fermentarea anaerobă a apelor uzate, precum și pentru deodorizarea deșeurilor agricole și animaliere și altor deșeuri cu miros urat.

Procedeu de deodorizare a deșeurilor organice fermentate include tratarea deșeurilor organice fermentate cu umiditatea de cel puțin 35% cu 50-100 g/m³ de 2,4-dinitrofenol, 70-

2
150 g/m³ de sulfat de fier FeSO₄·7H₂O și 580-1200 ml/m³ de peroxid de hidrogen de 35%, amestecarea, expoziția amestecului obținut timp de 5-10 ore, adăugarea a 100-120 ml/m³ de decoct ce conține fitoinhibitori naturali ai fermentării, obținut din pulbere de frunze de tutun și/sau coajă de ceapă, și/sau coajă și frunze de nuci și deshidratarea deșeurilor deodorizate până la umiditatea de 15-20%.

Revendicări: 3

MD 4750 B1 2021.03.31

(54) Process for deodorization of fermented organic waste**(57) Abstract:**

1
The invention relates to processes for treating municipal wastewaters and can be used for treating organic waste resulted from anaerobic fermentation of wastewaters, as well as for deodorizing foul-smelling agricultural, livestock and other waste.

The process for deodorization of fermented organic waste comprises treating fermented organic waste with a humidity of at least 35% with 50-100 g/m³ of 2,4-dinitrophenol, 70-150 g/m³ of iron sulfate

2
FeSO₄·7H₂O and 580-1200 mL/m³ of 35% hydrogen peroxide, stirring, exposing the resulting mixture for 5-10 hours, adding 100-120 mL/m³ of a decoction containing natural phytoinhibitors of fermentation, obtained from powder of tobacco leaves and/or onion skin, and/or walnut peel and leaves, and dehydrating the deodorized waste to a humidity of 15-20%.

Claims: 3

(54) Способ дезодорирования сброженных органических отходов**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к процессам обработки муниципальных сточных вод, и может быть применено для обработки органических отходов, образуемых после анаэробного сбраживания сточных вод, а также для дезодорирования дурнопахнущих сельскохозяйственных, животноводческих и других отходов.

Способ дезодорирования сброженных органических отходов включает обработку сброженных органических отходов с влажностью не менее 35% 50-100 г/м³ 2,4-динитрофенола,

2
70-150 г/м³ сульфата железа FeSO₄·7H₂O, 580-1200 мл/м³ 35%-ного пероксида водорода, перемешивание, экспозицию полученной смеси в течение 5-10 часов, добавление 100-120 мл/м³ отвара, содержащего природные фитоингибиторы брожения, полученного из порошка табачных листьев и/или луковой шелухи, и/или кожуры и листьев грецкого ореха, и обезвоживание дезодорированных отходов до влажности 15-20%.

П. формулы: 3

Descriere:

Invenția se referă la procesele de epurare a apelor uzate municipale și poate fi aplicată pentru tratarea deșeurilor organice provenite din fermentarea anaerobă a apelor uzate, precum și pentru deodorizarea deșeurilor agricole și animaliere și altor deșeuri, care intoxică atmosfera.

Procedeul propus poate fi aplicat în mod special la stațiile municipale de epurare a apelor uzate la utilizarea geotuburilor pentru depozitarea și deshidratarea deșeurilor organice, îndeosebi în condiții climaterice calde, când se creează condiții favorabile pentru dezvoltarea proceselor biochimice. Aceste procese conduc la interacțiunea compușilor organici biodegradabili cu hidrogenul sulfurat care este prezent practic întotdeauna în conținutul digestatului, cu formarea compușilor organosulfurici urât mirositori, care este depistat în aer la concentrații de ordinul $10^{-7} \pm 10^{-8}$ mg/dm³. Concentrațiile menționate sunt inaccesibile pentru multe metode instrumentale de control analitic.

Actual, practic nu există procedee eficiente și accesibile pentru combaterea mirosului urât al deșeurilor organice indicate, păstrate în geotuburi. Datorită porozității pereților geotuburilor, gazele formate cu miros urât sunt ușor eliminate în aer.

Este cunoscut procedeul de deodorizare a uleiurilor și grăsimilor, care include dezaerare, încălzire, distilare și răcire, caracterizat prin aceea că înainte de distilare, uleiurile și grăsimile sunt prelucrate într-un câmp magnetic constant cu inducția magnetică de 0,8-1,2 Tesla la viteza de curgere liniară de 1,5-2,0 m/s [1]. Procesarea în câmpul magnetic duce la creșterea polarității compușilor clororganici, la reducerea solubilității lor în uleiuri și grăsimi, precum și în apă, ceea ce contribuie la distilare efectivă cu abur la dezodorare. Totuși, procedeul dat are un domeniu limitat de utilizare, cere echipament sofisticat, determinând cheltuieli mari pentru realizarea lui.

De asemenea, este cunoscut procedeul de deodorizare a deșeurilor lichide cu conținut de sulf, bazat pe utilizarea preparatului-catalizator, care asigură descompunerea catalitică a polisulfurilor de hidrogen și a hidrogenului sulfurat. În calitate de catalizator este utilizat amestecul reziduurilor de la producerea monoetanolaminelor cu soluția de aldehydă formică [2]. Însă, acest procedeu are rata scăzută de producere a preparatului-catalizator, este complicat în realizare, insuficient de eficient și se caracterizează printr-un spectru îngust de aplicare, în legătură cu ce nu poate fi folosit pentru rezolvarea problemelor de deodorizare a emisiilor aeriene a stațiilor de epurare de canalizare.

Cel mai apropiat după rezultatul scontat este procedeul de deodorizare a deșeurilor organice lichide fermentate, care include amestecarea lor cu preparatul-catalizator și expoziția ulterioară a amestecului pentru realizarea procesului de deodorizare. În calitate de preparat-catalizator se utilizează o compoziție de hidrați hidroaminoacidici ai cuprului (Cu^{2+}), cu o formulă generală CuLOH , unde L este un ligand introdus în deseuri în cantitate de 0,03-10% din masa amestecului sau se utilizează soluție apoasă a amestecului de oxidanți cu conținut de clor, ce include clor molecular - 90-95%, dioxidul de clor - 3-7% și ozon - 3% [3].

Dar utilizarea preparatului cu conținut de cupru, care este scump și insuficient de eficient, și utilizarea oxidanților cu conținut de clor în aceste scopuri conduce la formarea compușilor stabili clororganici, periculoși ecologic, care fac imposibilă utilizarea ulterioară a deșeurilor tratate în calitate de îngrășăminte organo-minerale ale solurilor pentru culturi agricole.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în majorarea eficienței procesului de deodorizare a deșeurilor organice ale stațiilor de epurare a apelor uzate, precum și ieftinirea și simplificarea lui.

Procedeul propus de deodorizare a deșeurilor organice fermentate include tratarea deșeurilor organice fermentate cu umiditatea de cel puțin 35% cu 50-100 g/m³ de 2,4-dinitrofenol, 70-150 g/m³ de sulfat de fier $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și 580-1200 ml/m³ de peroxid de hidrogen de 35%, amestecarea, expoziția amestecului obținut, adăugarea a 100-120 ml/m³ de decoct ce conține fitoinhibitori naturali ai fermentării și deshidratarea deșeurilor deodorizate până la umiditatea de 15-20%.

Procesul de tratare se efectuează la pH 2,7-3,5, timpul expoziției pentru efectuarea procesului de deodorizare a deșeurilor este de 5-10 ore, iar decoctul ce conține fitoinhibitori naturali ai fermentării este obținut din pulbere de frunze de tutun și/sau coajă de ceapă, și/sau coajă și frunze de nuci.

Rezultatul tehnic al procedurii propuse constă în eliminarea eficientă și completă a mirosului într-o gama largă de deșeuri organice, inclusiv nămol (digestat) din stațiile de epurare, caracterizate printr-un miros urât datorită prezenței mercaptanilor, precum și a hidrogenului sulfurat ș.a.

Rezultatul indicat se atinge prin folosirea 2,4-dinitrofenolului în calitate de inhibitor al fermentării, sulfatului de fier (Fe^{2+}) în calitate de catalizatorul oxidării, peroxidului de hidrogen pentru asigurarea oxidării catalitice profunde a substanțelor mirositoare urât, iar pentru a preveni reapariția mirosului urât în componența compoziției se introduce decoctul ce conține fitoinhibitori naturali de fermentare. Combinația componentelor propuse asigură acțiunea multifuncțională în procesele de deodorizare a deșeurilor organice fermentate cu miros urât.

Componentele utilizate sunt produse comerciale necostisitoare. Dinitrofenolul se produce conform standardului GOST P 51636-2000, sulfatul de fier se produce conform standardului GOST 06981-94, iar peroxidul de hidrogen cu o concentrație de până la 33 - 35% este produs conform standardului GOST 177-88.

Apariția mirosului urât al deșeurilor organice fermentate în geotuburi la stații de epurare a apelor uzate este asociată cu formarea mercaptanilor - unor substanțe cu formula generală RSH. Cele mai urate mirositoare din mercaptanele gazoase sunt metilmercaptan CH_3SH și etilmercaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. Altele tipuri de mercaptani în forma negazoasă, insolubili în apă, fac parte din componența deșeurilor organice. Acestea sunt formate în biomasa fermentată datorită interacțiunii hidrogenului sulfurat cu fragmentele moleculelor organice care apar în urma degradării microbiologice a substanțelor organice din biomasa fermentată.

Hidrogenul sulfurat practic întotdeauna este prezent în formă gazoasă în deșeurile organice menționate în cantități până la 1-2%, precum și în forme dizolvate: $\text{H}_2\text{S}_{\text{após}}$, HS^- și S^{2-} . În procesul de deodorizare, interacționând cu hidroxizii fierului (II) și (III), ei formează sulfurile de fier greu solubile FeS_2 și Fe_2S_3 .

Procesul de disociere și hidroliză a sulfatului de fier (II) în mediul apos se desfășoară cu formarea ionilor de fier (Fe^{2+}) și a hidrox-formelor acestora FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ în formă coloidală, precum și a particulelor $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$, contribuind la modificarea acidității soluției spre domeniul acid. Aceasta contribuie la sporirea capacității catalitice a peroxidului de hidrogen și ridicarea eficacității proceselor de eliminare a mirosului urât, datorită distrugerii oxidative a moleculelor mercaptanilor.

Așadar, rolul compușilor de fier în combinație cu peroxidul de hidrogen se manifestă nu numai în acțiunea în procesele de transformare a hidrogenului sulfurat și mercaptanilor în compuși greu solubili cu conținut de sulf (FeS_2 și Fe_2S_3), dar și ca catalizator, ce contribuie la distrugerea catalitică a moleculelor mercaptanilor și hidrogenului sulfurat, cu eliminarea mirosului urât. Hidroxi-hidroxidul de fier (II) se află în stare microcoloidală, ceea ce permite tratarea deodorizantă la temperaturi scăzute.

Rolul peroxidului de hidrogen în procedeul propus pentru deodorizarea deșeurilor organice cu miros urât este asociat cu proprietățile puternic oxidative ale acestuia. Procedeul este ecologic inofensiv și confortabil la utilizare. Proprietățile de oxido-reducere cresc semnificativ odată cu prezența ionilor de fier Fe^{2+} și Fe^{3+} datorită desfășurării procesului de oxidare catalitică și distrugerii moleculelor compușilor organici prezenți în deșeuri.

Datorită utilizării peroxidului de hidrogen în procedeul propus, în urma descompunerii acestuia, sunt create condițiile de saturare a deșeurilor organice tratate cu oxigen într-un mediu umed, cu formarea sistemelor oxidative $\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ și $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$. În aceste sisteme, în urma activării moleculelor peroxidului de oxigen, are loc formarea moleculelor de ozon (O_3) și unui șir de radicali liberi (OH^\bullet , O^\bullet , HO_2^\bullet) cu potențial redox înalt, ceea ce asigură oxidarea catalitică efectivă a compușilor organici. Respectiv, se asigură distrugerea efectivă a mercaptanilor și altor molecule organice, care în condițiile de mediu puternic oxidativ și sub acțiunea radicalilor liberi se supun distrugerii moleculare și pierd proprietățile de miros urât.

Rolul peroxidului de hidrogen, la rand cu rolul dinitrofenolului, mai constă și în dezinfectarea mai completă a deșeurilor organice. Mediul puternic oxidativ, creat datorită introducerii acestor substanțe, contribuie nu numai la deodorizarea deșeurilor organice, dar și la realizarea procesului secundar de nimicire a helminților în ele.

Rolul dinitrofenolului (NO_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ în calitate de inhibitor al fermentării deșeurilor organice este asociat cu acțiunea decontaminantă și dezactivarea proceselor biochimice cu suprimarea dezvoltării bacteriilor care elimină sulful, care și ele sunt sursele de miros urât. Dinitrofenol se referă la pesticide ce posedă proprietăți insecticide și biocide. Solubilitatea lui în apă este de 0,56 g în 100 ml de apă, de aceea la excesul substanței solide (cristaline) în mediul apos al produsului solid, odată cu consumul lui pentru procese de inhibiție a fermentării, sorbție, etc., cantitatea acestei substanțe în forma dizolvată este reumplută (autoreglată) datorită dizolvării porțiunilor noi de substanța solidă.

La sfârșitul ciclului de tratare a deșeurilor organice, dinitrofenolul de descompune ușor la stadiul de tratare cu peroxidul de hidrogen în prezența ionilor de fier Fe^{2+} , Fe^{3+} și a radicalilor liberi formați.

5 Pentru suprimarea recidivului eventual de fermentare microbiologică repetată a deșeurilor organice, după expoziția amestecului în el se introduce adăugător decoct ce conține fitoinhibitori cu acțiune puternică - nicotina din clasa alcaloidelor, quercetina din clasa flavonoidelor, juglona din clasa chinonilor, extrase la decoctia, respectiv, a pulberii din frunze de tutun, cojii de ceapă, cojii și frunzelor de nuci. Pentru pregătirea decoctului pot fi folosite toate trei tipuri de materii prime menționate mai sus, sau unele din ele, în diferite combinații.

10 Procedeu se realizează în modul următor.

Masa deșeurilor organice care urmează a fi deodorizate este adusă la un conținut de umiditate de cel puțin 35% și este plasată într-un mixer de tip standard, unde, în prima etapă, este introdus 2,4-dinitrofenol și sulfat de fier, cu scopul distribuției uniforme a acestora în volumul deșeurilor organice prelucrate. După aceasta în componența amestecului este introdus peroxidul de hidrogen, pentru a reduce cheltuielile neproductive legate cu descompunerea spontană a peroxidului de hidrogen la prima etapa a procesului. Doza componentelor introduse în mixer, în funcție de umiditatea și tipul deșeurilor este de la 0,07% până la 0,15% din masa amestecului.

15 Amestecarea se efectuează până când se obține o distribuție uniformă a componentelor în amestec, iar dozarea acestora în biomasa deșeurilor se realizează într-un tambur rotativ standard de amestecare cu acțiune continuă. Tamburul rotativ conține o cameră de încărcare, unelte interne cu palete și un șurub (șnecc) pentru îndepărtarea deșeurilor deodorizate.

20 După amestecare, amestecul este expus pentru desfășurarea reacției volumetrică pentru a reduce sau distruge mirosul urât al deșeurilor, timp de 5-10 ore, în funcție de tipul și umiditatea deșeurilor. După terminarea expunerii, pentru a preveni reapariția mirosului urât, se adaugă decoct ce conține fitoinhibitori naturali ai fermentării și deșeurile deodorizate sunt supuse unei deshidratări ulterioare mai adânci, utilizând echipamentele standard (centrifugă, filtre de vid tambur, filtre-press, etc.), până la umiditatea de 15-20% și sunt trimise, de exemplu, la compostare pentru utilizarea ulterioară în calitate de îngrășămintă organo-minerale pentru culturi de camp tehnice.

30 O altă variantă de realizare a acestei metode poate fi dispersarea fină în aer a amestecului de componente, diluat într-un raport de 1:(50-100), deasupra zonei deșeurilor cu miros urât, folosind un aparat de pulverizare staționar cu duze fixate pe furtun, sau folosind un pulverizator mobil standard.

35 Astfel, se ating obiectivele invenției care vizează reducerea costurilor și simplificarea deodorizării deșeurilor organice fermentate, precum și creșterea eficienței acestui proces datorită următorilor factori: 1) capacitate ridicată de oxidare a componentelor utilizate, cu distrugerea moleculelor mercaptanilor și a altor compuși cu miros urât datorită generării catalitice de radicali liberi activi; 2) inhibiția proceselor de fermentare a biomasei prin utilizarea substanțelor vegetale naturale capabile să suprimă activitatea vitală a bacteriilor; 3) proprietăți ecologic prietenoase ridicate ale componentelor utilizate, care mai asigură dezinfectarea deșeurilor organice cu nimicirea helminților și altei microflore patogene, în conformitate cu cerințele compostării deșeurilor pentru utilizare ulterioară.

Exemplu de realizare a invenției

45 Testările procedurii propus de deodorizare a deșeurilor organice de la tratarea apelor reziduale au fost efectuate în condiții de laborator, care simulează geotuburi reale, cu utilizarea a patru reactoare din masă plastică (polipropilenă), cu volumul de 5 dm³ fiecare, umplute cu deșeuri organice obținute de la Stația de tratare a apelor reziduale din mun. Chișinău cu umiditate de 94,5%. Unul din reactoare a fost reactorul control, testat fără introducerea componentelor pentru deodorizare, iar în alte trei reactoare au fost introduse componentele propuse, și anume 2,4-dinitrofenol (DNF), sulfat de fier (Fe^{2+}) și peroxidul de hidrogen, amestecate cu deșeuri în diferite proporții. În partea superioară a fiecărui reactor a fost instalat un furtun de evacuare conectat la un rezervor tampon cu un obturator de apă. Rezervorul tampon a fost umplut cu apă pentru a colecta gazele de fermentare eliberate. Toate 4 reactoare au fost plasate într-un termostat pentru menținerea condițiilor mezofile de fermentare (32±2°C). Timpul de tratare a fost de 5 ore. După finalizarea tratării, în componența amestecului tratat s-a mai introdus decoctul de pulbere din frunze de tutun, coajă de ceapă, coajă și frunze de nuci.

55 Decoctul a fost pregătit în modul următor: la un litru de apă fierbinte (95-97°C) s-au adăugat câte 30 g de pulbere din frunze de tutun, coajă de ceapă și coajă și frunze de nuci, uscate și mărunțite până la mărimea medie a particulelor de 200 μm. Amestecul s-a fiert timp de 10 min,

după care s-a răcit până la temperatura camerei (20-25°C). După aceasta decoctul a fost introdus cu amestecare, în cantități stabilite, în componența deșeurii tratate.

Apoi deșeu a fost deshidratat, folosind centrifuga, până la umiditatea de 15-20%, pentru a preveni/reduce apariția mirosului urât în continuare.

5 Eficacitatea de deodorizare a fost estimată prin analiza gazelor, colectate în rezervoarele tampon cu obturator de apă.

Rezultatele testărilor procedurii propuse de deodorizare a deșeurilor organice sunt prezentate în tabel.

Tabel

10 Rezultatele experimentale de testare a amestecurilor de deodorizare

Reactor 1 Control	Reactor 2				Reactor 3				Reactor 4			
	DNF, g/dm ³	FeSO ₄ , g/dm ³	H ₂ O ₂ ml/dm ³	Decoct, ml/dm ³	DNF, g/dm ³	FeSO ₄ , g/dm ³	H ₂ O ₂ ml/ dm ³	Decoct, ml/dm ³	DNF, g/dm ³	FeSO ₄ , g/dm ³	H ₂ O ₂ ml/ dm ³	Decoct, ml/dm ³
Deșeu fără componenți de deodorizare	0,05	0,15	0,6	0,1	0,1	0,07	1,2	0,12	0,1	0,07	0,4	0,1
Miros puternic urât	Amestec fără miros				Amestec fără miros				Amestec cu un miros subtil			

15 Datele obținute în urma testărilor de eliminare a mirosurilor urâte din deșeurile organice fermentate, au arătat eficacitatea procedurii propuse. În reactorul nr. 1, în absența componentelor pentru deodorizarea deșeurilor organice din instalațiile de tratare a apelor reziduale, a fost simțit un miros neplăcut. În același timp, în reactorul nr. 4, în care cantitatea dozată de peroxid de hidrogen a fost insuficientă în raport cu cantitatea revendicată, a fost fixat un miros subtil neplăcut. În general, compoziția revendicată a componentelor și concentrațiile acestora sunt optime pentru a asigura deodorizarea deșeurilor organice de la instalațiile de tratare a apelor uzate municipale.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. RU 2100427 C1 1997.12.27
2. RU 2210535 C2 2003.08.20
3. RU 2401128 C1 2010.10.10

(57) Revendicări:

1. Procedeu de deodorizare a deșeurilor organice fermentate, care include tratarea deșeurilor organice fermentate cu umiditatea de cel puțin 35% cu 50-100 g/m³ de 2,4-dinitrofenol, 70-150 g/m³ de sulfat de fier FeSO₄·7H₂O și 580-1200 ml/m³ de peroxid de hidrogen de 35%, amestecarea, expoziția amestecului obținut, adăugarea a 100-120 ml/m³ de decoct ce conține fitoinhibitori naturali ai fermentării și deshidratarea deșeurilor deodorizate până la umiditatea de 15-20%.

2. Procedeu conform revendicării 1, în care tratarea se efectuează la pH 2,7-3,5, iar timpul de expoziție a amestecului este de 5-10 ore.

3. Procedeu conform revendicării 1, în care se utilizează decoct ce conține fitoinhibitori naturali ai fermentării, obținut din pulbere de frunze de tutun și/sau coajă de ceapă, și/sau coajă și frunze de nuci.