



MD 4176 C1 2013.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4176** (13) **C1**
(51) Int.Cl.: *A23K 1/06* (2006.01)
A23L 1/302 (2006.01)
C12F 3/10 (2006.01)
C07F 15/06 (2006.01)
C12P 5/02 (2006.01)
C12P 19/42 (2006.01)
C07H 23/00 (2006.01)
C07C 9/04 (2006.01)
A61K 36/21 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2011 0061 (22) Data depozit: 2011.06.02</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2012.07.31, BOPI nr. 7/2012</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; DUCA Gheorghe, MD; BOBEICĂ Valentin, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Procedeu de obținere a adaosului furajer, conținând vitamina B₁₂, și a metanului**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un procedeu de obținere a adaosului furajer, conținând vitamina B₁₂, și a metanului.

Procedeu include fermentarea vinasei cu adaos de ulei de amarant, complex tartrat-amoniacal de cobalt și ferocianură de potasiu în următorul raport al componentelor, mg/l:

ulei de amarant	30...50
complex tartrat- amoniacal de cobalt	50...60
ferocianură de potasiu	40...50,

în prezența bacteriilor metanogene în condiții mezofile la pH 7,5...8,5 într-o instalație, care

2
constă dintr-un bioreactor, divizat în zone acetogenă și metanogenă, și un electrolizor, totodată dioxidul de carbon, format în zona acetogenă, se amestecă cu hidrogenul electro-litic în raport de volum de 1:(3,5...4,5) și se dozează în zona metanogenă pentru obținerea metanului, în vinasa fermentată se introduce diatomit dispersat din calculul de 20...30 g/l, după care adaosul furajer se deshidratează pe un filtru cu vid printr-un strat de diatomit și se usucă.

15 Revendicări: 1

MD 4176 C1 2013.02.28

(54) Process for obtaining feed supplement, containing vitamin B₁₂, and methane

(57) Abstract:

1 The invention relates to a process for obtaining feed supplement, containing vitamin B₁₂, and methane.

The process includes fermentation of 5 vinasse with addition of amaranth oil, tartrate-ammonium complex of cobalt and potassium ferrocyanide, in the following component ratio, mg/l:

amaranth oil	30...50
tartrate-ammonium complex of cobalt	50...60
potassium ferrocyanide	40...50,

10 in the presence of methanogenic bacteria in mesophilic conditions at pH 7.5...8.5 in an

2 installation, consisting of a bioreactor, divided into acetogenic and methanogenic zones, and an electrolyzer, at the same time the carbon dioxide, formed in the acetogenic zone, is mixed with electrolytic hydrogen in a volume ratio of 1:(3.5...4.5) and dosed in the methanogenic zone for obtaining methane, in the 5 fermented vinasse is introduced dispersed diatomite at a rate of 20...30 g/l, after which the feed supplement is dehydrated on a vacuum filter through a diatomite layer and dried.

15 Claims: 1

(54) Способ получения кормовой добавки, содержащей витамин B₁₂, и метана

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к способу получения кормовой добавки, содержащей витамин B₁₂, и метана.

Способ включает сбраживание коньячной барды с добавлением масла амаранта, 5 тартратно-аммиачного комплекса кобальта и ферроцианида калия, в следующем соотношении компонентов, мг/л:

масло амаранта	30...50
тартратно-аммиачный комплекс кобальта	50...60
ферроцианид калия	40...50,

10 в присутствии метанообразующих бактерий в мезофильных условиях при pH 7,5...8,5 в

2 установке, состоящей из биореактора, разделенного на ацетогенную и метано- 5 генную зоны, и электролизера, при этом углекислый газ, образующийся в ацетогенной зоне, смешивают с электролитическим водородом в объемном соотношении 1:(3,5...4,5) и дозируют в метано- 10 генную зону для получения метана, в сброженную барду вводят диспергированный диатомит из расчета 20...30 г/л, после чего кормовую добавку обезвоживают на вакуумном фильтре через слой диатомита и сушат.

15 П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a adaosului furajer, conținând vitamina B₁₂, și a metanului.

5 Este cunoscut procedeu de obținere a adaosului nutritiv vitamino-proteic pentru animalele domestice, care include utilizarea borhotului obținut la distilarea alcoolului din vin cu adaos de săruri de cobalt, fermentarea anaerobă a amestecului, condensarea sedimentului format și uscarea termică a acestuia [1]. Suplimentar borhotul se expune unui tratament prealabil de hidroliză fotocatalitică. Cu toate acestea, randamentul de vitamina B₁₂ în aceste condiții este insuficient.

10 Cea mai apropiată soluție după esența tehnică și rezultatul realizat este procedeu de producere biochimică a concentratului furajer cu vitamina B₁₂ și a metanului prin fermentarea metanogenă a borhotului obținut la distilarea alcoolului, care include fermentarea cu bacterii metanogene, acidificarea lichidului fermentat, evaporarea și uscarea [2].

15 Procesul se desfășoară în condiții termofile la 53...55 °C. Pe parcursul realizării acestui proces se formează vitamina B₁₂ (ciancobalamina), a cărei valoare în concentrat este de 25...30 mg/kg. În același timp, gazele formate în urma fermentării conțin până la 65...70% metan, restul sunt dioxid de carbon (CO₂) și alte gaze. Acest amestec gazos are o valoare energetică de 6200...6500 kkal/m³.

20 Cu toate acestea, eficacitatea procesului este nesatisfăcătoare datorită conținutului scăzut de vitamina B₁₂, realizarea lui este de lungă durată, iar din cauza conținutului ridicat de CO₂ în biogaz, valoarea calorică a acestuia este mult mai mică față de gazul natural. Totodată, procesul menționat este energofag, datorită faptului că se realizează în condiții termofile, care necesită menținerea temperaturii ridicate, iar uscarea se efectuează într-o instalație de evaporare la temperaturi de până la 125°C în camera de pulverizare.

25 Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în intensificarea fermentării biochimice anaerobe și reducerea corespunzătoare a consumului de energie și a volumului de muncă, sporirea eficienței procesului de sinteză a vitaminei B₁₂ și a conținutului acesteia în produsul final, precum și a procesului de metanogeneză, care contribuie la o transformare mai completă a CO₂ în CH₄ și la creșterea corespunzătoare a valorii calorice a biogazului din contul măririi concentrației metanului în componența sa.

30 Problema se soluționează prin aceea că procedeu include fermentarea vinasei cu adaos de ulei de amarant, complex tartrat-amoniacal de cobalt și ferrocianură de potasiu în următorul raport al componentelor, mg/l:

ulei de amarant	30...50
complex tartrat-amoniacal de cobalt	50...60
ferrocianură de potasiu	40...50,

35 în prezența bacteriilor metanogene în condiții mezofile la pH 7,5...8,5 într-o instalație, care constă dintr-un bioreactor, divizat în zone acetogenă și metanogenă, și un electrolizor, totodată dioxidul de carbon, format în zona acetogenă, se amestecă cu hidrogenul electrolitic în raport de volum de 1:(3,5...4,5) și se dozează în zona metanogenă pentru obținerea metanului, în vinasă fermentată se introduce diatomit dispersat din calculul de 20...30 g/l, după care adaosul furajer se deshidratează pe un filtru cu vid printr-un strat de diatomit și se usucă.

40 Rezultatul tehnic se obține din contul următorilor factori:

1. Este cunoscut faptul că fermentarea anaerobă a biomasei decurge în mai multe etape, cele principale fiind hidroliza, fermentarea acetogenă și metanogenă, mecanismul fiecăreia este destul de complex. Printre diferitele forme de compuși intermediari care se formează în primele două dintre acestea se enumeră dioxid de carbon și o anumită cantitate de hidrogen în diferite forme. Cu toate acestea, pentru procesul vital al bacteriilor metanogene este nevoie de oxigen liber, care în condițiile anaerobe este practic absent, o sursă de oxigen în cazul dat fiind prezența acestuia în molecula de CO₂, care la etapa metanogenă a procesului biochimic se formează prin interacțiunea cu hidrogen prin reacția biochimică generală: CO₂ + 2H₂ → CH₄ + 2O⁻. Oxigenul format în acest mod este sursa de viață a microorganismelor, iar metanul (CH₄) este rezultatul acestui proces biochimic.

55 Prezența unor cantități reziduale de dioxid de carbon în biogazul obținut prin tehnologia cunoscută, care, de obicei, constituie 30...35% față de metan, este cauzată de decurgerea incompletă a reacției de mai sus, din lipsă de hidrogen liber pentru transformarea biochimică completă a CO₂, care se formează în primele două etape ale

fermentației biochimice, în CH_4 . În acest sens, concentrația mărită de CO_2 în biogaz este rezultatul transformării metanogene incomplete a acestuia ca urmare a emisiilor dezechilibrate de produse gazoase din reacțiile biochimice, în pofida faptului că la etapa acetogenă a procesului, pe lângă CO_2 se degajă și hidrogen în diverse stări, acesta însă este insuficient pentru decurgerea completă a reacției cu CO_2 și reducerea conținutului acestuia în biogaz. Prin urmare, dozarea suplimentară a hidrogenului 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 la creșterea simultană a randamentului de metan în biogaz.

2. Hidrogenul electrolitic se obține printr-o metodă cunoscută într-un electrolizor cu compartimentul catodului separat de cel al anodului printr-o diafragmă, prin electroliza soluției apoase de hidroxid de potasiu de 15...17%, la trecerea acesteia prin electrodul volumic poros, executat dintr-un nou tip de material – nichel spongios cu grosimea de 10...12 mm și o porozitate de 45...50 ppm (ppm – un simbol comun de porozitate, care caracterizează numărul de pori per inch), la o densitate de volum a curentului la catod de 0,3...0,8 A/dm², ceea ce asigură sporirea randamentului de hidrogen la o unitate a suprafeței sale active și reducerea consumului specific de energie pentru producerea acestuia.

La introducerea de gaze în mediul lichid de fermentare și libera circulație a microbulelor acestora în zona superioară a bioreactorului se intensifică procesele schimbului și transferului de masă, procese foarte importante care contribuie la intensificarea interacțiunii și transformării biochimice a CO_2 în CH_4 , sporind eficiența și majorând randamentul produselor finite.

3. Introducerea în componența vinasei supuse fermentării a uleiului de amarant, care este un stimulent al proceselor biochimice în condiții anaerobe, contribuie la intensificarea acestora, ceea ce reduce timpul de fermentare biochimică. Aceasta, la rândul său, reduce volumul de muncă necesar deservirii procesului și, în același timp, consumul de energie necesar pentru a menține temperatura în condițiile termo- și mezofile ale procesului tehnologic. Astfel este posibil ca procesul să se efectueze la temperaturi mai scăzute, în condiții mezofile față de condițiile termofile solicitate în cea mai apropiată soluție. Prin aceasta se obține nu doar reducerea generală a timpului de expunere și a volumului de lucru necesar întregului proces, dar și a consumului de energie.

Amarantul (*Amaranthus cruentus*) – o plantă din familia *Amaranthaceae* cu conținut ridicat de compuși proteici în masa verde și semințe, conține un număr mare de substanțe biologice active (rutină, amarantină, vitaminele C și E, squalen, care este reprezentant al triterpenelor), unele oligoelemente, ce manifestă proprietăți antioxidante. Datorită combinației de proprietăți, uleiul de amarant accelerează procesele biochimice și sporește eficiența acestora.

De rând cu proprietățile de stimulare uleiul de amarant și compușii cu conținut de fier (Fe) și cobalt (Co) manifestă proprietăți catalitice în procesele biochimice primare, sporind eficacitatea acestora.

Concomitent cu dezvoltarea procesului de metanogeneză și posibilitatea de a ridica randamentul de biogaz și conținutul de metan în acesta, se asigură și condițiile pentru formarea metanogenă a vitaminei B₁₂, – un produs al interacțiunii dintre proteine și compușii cobaltului care se găsesc în cantități minuscule în componența vinasei. Adaosul compusului complex tartrat-amoniacal de cobalt și a ferocianurii de potasiu creează condiții pentru o reacție mai completă și eficientă a acestora cu proteinele care fac parte din vinasa în fermentare, contribuind în cele din urmă la o creștere semnificativă a randamentului de ciancobalamină, numită și vitamina B₁₂.

Fermentarea metanogenă a vinasei se efectuează printr-o simbioză de bacterii în condiții mezofile (32...34°C) sau în condiții termofile (53...55°C). Aceste procese se produc în prezența unei culturi mixte de bacterii, atunci când produsele activității vitale ale unui grup sunt imediat utilizate ca mediu nutritiv pentru alt grup. Procesul de fermentare metanogenă este controlat de valoarea pH-ului, conținutul de acizi volatili și vitamină B₁₂ în braga metanică. Cultura trebuie să aibă un pH cu valoarea între 7,5...8,5. Dacă acest indice este sub 7,5 și conținutul de acizi volatili depășește valoarea de 4,5 g / l se recurge la reducerea fluxului de vinasă. În cele din urmă partea organică a vinasei se descompune în dioxid de carbon și metan. Conform tehnologiei cunoscute, în 1 m³ de bragă metanică se acumulează 1,0...2,0 g de vitamina B₁₂. Adăugarea în vinasa inițială a

compușilor de cobalt și a celor care conțin cianură (componente ale moleculei de vitamina B₁₂) contribuie la acumularea vitaminei B₁₂ în cantități mai mari.

In procesul de fermentare metanogenă din 1 m³ de vinasă se degajă aproximativ 16 m³ de biogaz, care conține 60% metan. La producerea a 10000 litri de divin se obțin 140 m³ de vinasă, volumul corespunzător de metan pur (B) este de 1344 m³ (140 x 16 x 0,6), care transferat în combustibil convențional, corespunde: B conv. = B x Qn / 29 400 = 1344 x 35 832 / 29 400 = 1685 kg, unde B – volumul de metan pur, m³; Qn – puterea calorică a metanului, care este egală cu 35832 kJ/m³; 29400 – puterea calorică a combustibilului convențional, kJ/kg. Cu introducerea suplimentară în procesul de fermentare anaerobă a hidrogenului electrolitic pentru a compensa insuficiența lui în procesul metanogen, randamentul de metan, ca gaz combustibil, va crește substanțial și teoretic poate atinge valori apropiate de 100%. În consecință, corespunzător va crește valoarea calorică a biogazului format drept combustibil pentru funcționarea centralelor de cogenerare de energie termică, parțial utilizată pentru a menține echilibrul termic în bioreactor, și de energie electrică, care poate fi parțial utilizată pentru alimentarea electrolizorului destinat generării de hidrogen pentru a fi distribuit în procesul biochimic.

In cazul fermentării metanice a vinasei, bacteriile utilizează nu numai compuși organici, dar și unii radicali de acizi ai sărurilor. Astfel, bacteriile sulf-reducătoare transformă ionii SO₄⁻² în H₂S. Prezența fierului în ferocianura de potasiu contribuie la micșorarea cantității de hidrogen sulfurat în biogaz. H₂S are un miros neplăcut și este un component coroziv pentru utilaj, însă datorită legării sale cu fierul și formării de sulfuri (FeS și Fe₂S₃) trece în stare insolubilă. Acest lucru în mod indirect duce la sporirea fiabilității utilajului tehnologic.

Reducerea intensității energetice a procesului de producție a concentratului furajer cu vitamina B₁₂ se realizează, de asemenea, și prin introducerea suplimentară în produsul fermentat a diatomitului dispersat în cantitate de 20...30 mg /l, iar deshidratarea se produce pe un filtru cu vid cu un strat de diatomit în calitate de sită moleculară pentru a înlocui procesul energo-intensiv de evaporare urmat de uscarea produsului finit. În aceste condiții, prezența reziduală a diatomitului în concentratul furajer majorează valoarea nutritivă și proprietățile digestive ale acestuia.

Astfel, acțiunea complexă asupra proceselor biochimice și proceselor fizico-mecanice ale producerii adaosului furajer asigură realizarea obiectivelor propuse privind punerea în aplicare a tehnologiei biochimice de producere a adaosului furajer cu un conținut mărit de vitamina B₁₂ și o creștere a emisiei de metan, intensificarea procesului de fermentare anaerobă a vinasei, mărirea eficienței sintezei vitaminei B₁₂ și creșterea conținutului acesteia în adaosul furajer, sporirea eficienței procesului de formare a metanului printr-o transformare mai completă a CO₂ în CH₄, realizată prin introducerea echilibrată a hidrogenului de electroliză, precum și reducerea consumului de energie și a volumului de muncă necesar pentru deservirea acestor procese.

40 *Exemplu*

În vinasă formată la distilarea alcoolului pentru divin, cu pH-ul inițial de 5,2 și valoarea CCO egală cu 28250 mg O₂/l, CBO₅ egală cu 19125 mg O₂/l, neutralizat cu soluție de var de 5% până la pH = 8,0, au fost introduși prin amestecare microaditivii: ulei de amarant – 50 mg/l, compusul complex tartrat-amoniacal de cobalt – 50 mg/l, ferocianura de potasiu – 40 mg/l, apoi a fost supus fermentării anaerobe în condiții mezofile, la o temperatură de 32°C cu încărcarea coardelor de vită-de-vie subțiri pentru fixarea microflorei. Procesul s-a desfășurat în condiții de flux într-un bioreactor cu zonele acetogenă și metanogenă separate. În aceste condiții CO₂ eliminat la etapa acetogenezei s-a amestecat cu hidrogen electrolitic în proporție de 1:4 părți de volum și transmis dozat în zona metanogenă. Hidrogenul (H₂) a fost obținut în electrolizorul cu diafragmă cu utilizarea electrozilor poroși de nichel spongios, care posedă supratensiune redusă de degajare a acestuia, ce asigură diminuarea cheltuielilor energetice pentru producerea hidrogenului.

55 Apoi în vinasă fermentată suplimentar s-a dispersat diatomit în cantitate de 25 mg/l, iar deshidratarea s-a efectuat pe un filtru cu vid printr-un strat de diatomit cu uscarea ulterioară.

Valorile CCO și CBO₅ ale vinasei tratate s-au determinat prin metode și tehnici standard. Conținutul de metan și CO₂ în biogazul eliberat după fermentarea metanogenă s-a determinat la un gaz-cromatograf, iar conținutul de vitamina B₁₂ a fost determinat spectrofotometric după valorile coeficientului de absorbție la 548 nm.

5 Totodată, datele obținute au fost supuse unui test comparativ cu produsul uscat format în procesul realizat în condițiile celei mai apropiate soluții.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabel.

Tabel

Nr d/o	Caracteristicile proceselor	Condițiile experimentelor		
		Conform invenției propuse	Conform celei mai apropiate soluții	
1	Timpul tratamentului biochimic, ore	6	12	
2	CCO, mg O ₂ /l	725	975	
3	CBO ₅ , mg O ₂ /l	424	539	
4	Cantitatea specifică de biogaz eliminat, m ³ /1kg CCO	0,68	0,49	
5	Componenta biogazului, % vol.	Conținutul de CO ₂	3,8	34,5
		Conținutul de metan (CH ₄)	94,5	62,3
6	Conținutul de vitamină în concentratul vitamino-proteic furajer, mg B ₁₂ /kg	784	27	

10

Din datele obținute este evident că timpul fermentării anaerobe a vinasei în condițiile propuse s-a redus de 2 ori, totodată conținutul de vitamina B₁₂ în compoziția adaosului furajer a crescut cu mai mult de două ordine în comparație cu condițiile cunoscute, moment ce contribuie la îmbunătățirea calității aditivului pentru hrana animalelor. Aceasta este o consecință a acțiunii suplimentului stimulent de ulei de amarant, cât și a îmbogățirii mediului tratat cu complex de ferocianură de potasiu și cobalt pentru hrana bacteriilor care produc vitamina B₁₂. Acest lucru este evidențiat și prin reducerea valorilor CCO și CBO₅, precum și printr-un randament mai mare de metan, în comparație cu condițiile cunoscute. Important în acest proces este conținutul ridicat de metan în biogaz, care rezultă dintr-un conținut echilibrat de hidrogen și dioxid de carbon, care asigură interacțiunea lor biochimică mai efektivă, în condiții metanogene cu formarea de metan.

15

20

Descrescerea valorilor CBO₅, comparativ cu cea mai apropiată soluție, este rezultatul dezintegrării biologice complete a substanțelor organice din borhotul prelucrat, ceea ce de asemenea contribuie la mărirea cantității de biogaz emis, care în condițiile propuse este de 1,2 ori mai mare față de cea mai apropiată soluție. Totodată, în aceste condiții consumul de energie a scăzut de 3,2 ori. Timpul total de prelucrare, luând în considerare și timpul de evaporare la temperaturi ridicate, s-a redus de aproape 5 ori.

25

Astfel, tehnologia propusă asigură atingerea obiectivelor care vizează intensificarea fermentării biochimice anaerobe și reducerea corespunzătoare a consumului de energie și a volumului de lucru necesar, îmbunătățirea eficienței sintezei vitaminei B₁₂ și sporirea conținutului acesteia în produsul final, precum și a eficienței procesului de metanogeneză, contribuind la o transformare mai completă a CO₂ în CH₄ și la o creștere corespunzătoare a valorii calorice a biogazului din contul creșterii concentrației metanului în compoziția sa.

30

5

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. MD 3716 F1 2008.10.31
2. Осетров С. Производство кормового концентрата витамина B12 и метана метановым брожением послеспиртовой барды, 2010, găsit Internet: URL <<http://www.sergey-osetrov.narod.ru/>>

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a adaosului furajer, conținând vitamina B₁₂, și a metanului, care include fermentarea vinasei cu adaos de ulei de amarant, complex tartrat-amoniacal de cobalt și ferocianură de potasiu în următorul raport al componentelor, mg/l:

ulei de amarant	30...50
complex tartrat-amoniacal de cobalt	50...60
ferocianură de potasiu	40...50,

în prezența bacteriilor metanogene în condiții mezofile la pH 7,5...8,5 într-o instalație, care constă dintr-un bioreactor, divizat în zone acetogenă și metanogenă, și un electrolizor, totodată dioxidul de carbon, format în zona acetogenă, se amestecă cu hidrogenul electrolitic în raport de volum de 1:(3,5...4,5) și se dozează în zona metanogenă pentru obținerea metanului, în vinasa fermentată se introduce diatomit dispersat din calculul de 20...30 g/l, după care adaosul furajer se deshidratează pe un filtru cu vid printr-un strat de diatomit și se usucă.

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