



MD 723 Y 2014.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **723** (13) **Y**
(51) Int.Cl: *C02F 1/66* (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)
C02F 1/38 (2006.01)
C02F 3/28 (2006.01)
C02F 11/04 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)
C12F 3/10 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului

<p>(21) Nr. depozit: s 2013 0184 (22) Data depozit: 2012.06.11</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2014.01.31, BOPI nr. 1/2014</p> <p>(67)* Nr. și data transformării cererii: a 2012 0051; 2013.10.31</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; NENNO Vladimir, MD; COVALIOVA Olga, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; STOEVA Svetlana, MD; IONETȚ Ion, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Procedeu de fermentare anaerobă a borhotului**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la un procedeu de fermentare anaerobă a borhotului.

Procedeu, conform invenției, include neutralizarea preliminară a borhotului prin amestecarea cu un reactiv alcalin și fermentarea anaerobă ulterioară cu obținerea biogazului, totodată în calitate de reactiv alcalin pentru neutralizarea borhotului se utilizează făină calcaroasă, obținută ca deșeu de la tăierea calcarului organogen, care se amestecă cu borhotul fierbinte cu temperatura

de 70...90°C până la pH=6...7 în cantitate de 5...20 kg, recalculat la CaO, la 1 m³ de borhot. Procesul de amestecare se efectuează în regim cavitațional la agitare continuă, cu separarea ulterioară a materiilor în suspensie prin sedimentare și/sau centrifugare. Faza lichidă limpezită și răcită până la temperatura de 33°C se supune fermentării anaerobe, care se efectuează în strat expandat și/sau fluidizat de particule granulate.
Revendicări: 2

(54) **Process for anaerobic fermentation of distillery waste**

MD 723 Y 2014.01.31

(57) Abstract:

1 The invention relates to a process for anaerobic fermentation of distillery waste.

The process, according to the invention, includes the preliminary neutralization of distillery waste by mixing with an alkaline reagent and subsequent anaerobic fermentation with the production of biogas, at the same time as alkaline reagent for neutralization of distillery waste is used limestone flour, obtained as natural limestone cutting waste, which is mixed with the hot distillery waste with the temperature of 70...90°C up to

2
5 pH=6...7 in a quantity of 5...20 kg, recalculated to CaO, per 1 m³ of distillery waste. The mixing process is carried out in cavitation mode with continuous agitation, with the subsequent separation of the suspended solids by settling and/or centrifugation. The liquid phase decanted and cooled to the temperature of 33°C is subjected to anaerobic fermentation, which is carried out in expanded and/or fluidized bed of granular particles.

15 Claims: 2

(54) Способ анаэробного сбраживания барды**(57) Реферат:**

1 Изобретение относится к способу анаэробного сбраживания барды.

Способ, согласно изобретению, включает предварительную нейтрализацию барды путем смешивания с щелочным реагентом и последующее анаэробное сбраживание с получением биогаза, при этом в качестве щелочного реагента для нейтрализации барды используют муку известняковую, полученную как отход от резки природного ракушечника, которую смешивают с горячей бардой с температурой 70...90°C до pH=6...7 в

2
5 количестве 5...20 кг, в пересчете на CaO, на 1 м³ барды. Процесс смешивания проводят в кавитационном режиме при непрерывном перемешивании, с последующей сепарацией взвешенных веществ отстаиванием и/или центрифугированием. Осветленную и охлажденную до температуры 33°C жидкую фазу подвергают анаэробному сбраживанию, которое производят в расширительном и/или псевдоожиженном слое гранулированных частиц.

15 П. формулы: 2

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de fermentare anaerobă a borhotului.

5 Este cunoscut un procedeu de tratare biochimică a apelor uzate în scopul eliminării poluanților organici la concentrații mari ale acestora, care include neutralizarea preliminară a apelor uzate prin amestecarea cu un reactiv alcalin obținut electrochimic și fermentarea anaerobă-aerobă. Corecția pH se efectuează prin proces electrochimic efectuat în sistem de blocuri de electrozi cu diafragmă. Alcalinizarea apei tratate are loc ca rezultat al procesului de electroliză în camera catodică a electrolizorului. La catod, ca urmare a electrolizei apei, se degajă hidrogenul gazos și se eliberează grupe hidroxil (OH), ceea ce duce la deplasarea pH-ului apei tratate spre mediu alcalin [1].

10 Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că este energofag și are o utilizare limitată pentru bioreactoarele de capacitate mică.

În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeu de fermentare anaerobă a apelor uzate, care include neutralizarea preliminară a borhotului prin amestecarea cu un reactiv alcalin și fermentarea anaerobă ulterioară cu obținerea biogazului. În calitate de reactiv alcalin pentru neutralizarea borhotului se utilizează hidroxidul de sodiu, în cantitate de 120 g la 10 l [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că hidroxidul de sodiu nu asigură o limpezire deplină a borhotului tratat, sedimentarea și deshidratarea nămolului, ceea ce influențează negativ asupra eficienței procesului de fermentare anaerobă, în afară de aceasta, utilizarea procedurii este costisitoare.

20 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în majorarea eficienței limpezirii și a fermentării anaerobe a borhotului, precum și ieftinirea procesului de tratare biochimică a acestuia prin utilizarea deșeurilor unor producții conexe.

Problema se rezolvă prin aceea că procedeu de fermentare anaerobă a borhotului include neutralizarea preliminară a borhotului prin amestecarea cu un reactiv alcalin și fermentarea anaerobă ulterioară cu obținerea biogazului, totodată în calitate de reactiv alcalin pentru neutralizarea borhotului se utilizează făină calcaroasă, obținută ca deșeu de la tăierea calcarului organogen, care se amestecă cu borhotul fierbinte cu temperatura de 70...90°C până la pH=6...7 în cantitate de 5...20 kg, recalculat la CaO, la 1 m³ de borhot, procesul de amestecare se efectuează în regim cavitațional la agitare continuă, cu separarea ulterioară a materiilor în suspensie prin sedimentare și/sau centrifugare, apoi faza lichidă limpezită și răcită până la temperatura de 33°C se supune fermentării anaerobe, care se efectuează în strat expandat și/sau fluidizat de particule granulate.

30 Rezultatul tehnic de la realizarea invenției revendicate constă în următoarele:

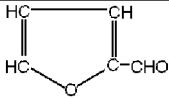
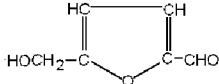
1. Componentele de bază ale făinii calcaroase utilizate pentru neutralizarea borhotului tratat prezintă carbonați și oxizi de calciu și magneziu, care, intrând în reacție cu acizii organici cu degajarea de CO₂ gazos, formează compuși respectivi cu metalele alcalino-pământoase. Ținând cont de faptul că făina calcaroasă inițială și compușii formați la neutralizare sunt greu solubili, echilibrul reacției se deplasează datorită degajării de CO₂ gazos. Eficiența reacțiilor este determinată de viteza de eliminare a acestuia din volumul de reacție, ceea ce se realizează în condițiile agitării intensive a amestecului în regim cavitațional.

40 2. Impuritățile netoxice (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃), care se conțin în făina calcaroasă, sunt inerte în raport cu radicalii acizi, însă în procesele de tratare a apelor uzate, în particular a borhotului, îndeplinesc funcții importante ale elementelor de adaos în condiționarea suspensiilor, ceea ce ameliorează procesul de sedimentare a nămolului și de limpezire a borhotului, îmbunătățesc proprietățile de separare a acestuia în aparatele de deshidratare.

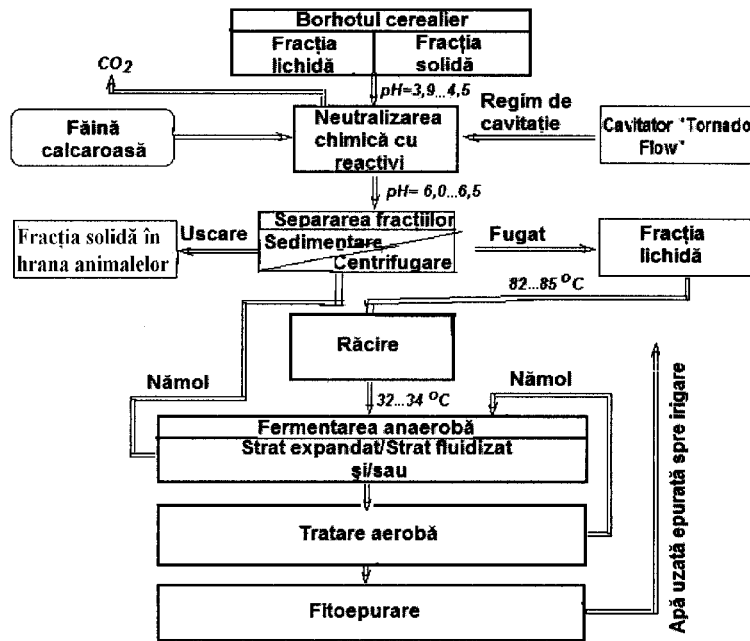
45 3. În procesele de tratare biochimică a apelor uzate particulele inerte fin dispersate servesc drept substrat pentru fixarea microflorei și formarea unui mediu granulat în volumul lichidului supus tratării, ceea ce asigură valori mari ale transferului și schimbului de masă, intensificând astfel procesele biochimice.

50 Borhotul alcoolice prezintă un deșeu al producției de alcool, în componența căruia intră surse de carbon organic (ale pentozelor și acizilor organici), produsele descompunerii monozaharidelor, precum și deșeurile lichide ale produselor de rectificare a alcoolului și de furfurool. În funcție de materia primă prelucrată în componența borhotului intră componenții prezentați în tab. 1.

Compoziția chimică a borhotului alcoolic cerealier, % mas.

Compoziții	Structura chimică a compușilor	Fibre lemnoase și melasă	Fibre lemnoase și deșeuri cerealiere
Substanțe solubile (SS)		0,49...0,65	0,51...0,53
Furfurol		0,0005...0,002	0,0005...0,001
Oximetil-furfurol		0,059...0,080	0,064...0,066
Acid levulinic	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	0,301...0,384	0,302...0,391
Substanțe lignofuranice		0,286...0,304	0,302...0,311
Acizi organici		0,38...0,57	0,63...0,68
Substanțe absolut uscate		1,60...1,81	1,46...1,49
Monozaharide		0,47±0,12	0,405±0,06
Arabinoză		0,071±0,014	0,063±0,013
Xiloză		0,40±0,10	0,388±0,08
CCO, mg O ₂ /dm ³		21569...23137	22333...23040
pH inițial		3,9...4,5	3,7...4,3

- 5 Făina calcaroasă (moloș) este o pilitură a calcarului organogen, înrudit cu creta, care reprezintă o rocă sedimentară compusă din cochilii ale moluștelor antice de mare și rămășițele lor. Ea este produsul tăierii pietrei calcaroase în minele de calcar și este utilizată, în particular, în calitate de umplutură, sub formă măcinată, la producerea materialelor de construcție, se mai folosește la producerea varului și dezacidifierea solurilor. Ea prezintă un material cu porozitate înaltă de 22...60% și cu o capacitate mare de adsorbție, având o greutate specifică de 1100...2240 kg/m³. Compoziția chimică a făinii calcaroase de la tăierea calcarului organogen este destul de stabilă, indiferent de proveniența zăcămintului, inclusiv din Moldova, și constituie, în % mas.:
- 10 carbonat de calciu – 94,20...94,70,
oxid de siliciu – 2,16...2,50,
- 15 carbonat de magneziu – 1,66...2,73,
oxid de magneziu – 0,79...1,30.
- Fracția masică a impurităților netoxice (oxizi de fier, de aluminiu etc.) constituie cel mult 8%.
- Făina calcaroasă este un reactiv pur ecologic pentru neutralizarea lichidelor cu mediu acid, se mai utilizează în particular pentru hrănirea minerală suplimentară a animalelor și păsărilor, ca adaos la producerea nutrețurilor combinate (GOST 26826-86). Gradul de dispersie a ei constituie 100...400 μm.
- 20 Procesul de amestecare a borhotului cu reactivul alcalin și neutralizarea se poate efectua, de exemplu, cu utilizarea cavitorului industrial de tipul „Tornado-Flow”(Germania).
- 25 Procedul de tratare biochimică a borhotului se efectuează în următoarea consecutivitate, prezentată în schemă:



Neutralizarea borhotului fierbinte se efectuează prin amestecarea acestuia cu o cantitate determinată de făină calcaroasă la agitare continuă în regim cavitațional cu recirculare, de exemplu, cu utilizarea cavitatorului „Tornado-Flow”, asigurându-se degajarea completă a CO₂ ca produs al reacției, astfel încât să fie atins pH = 6...7.

Separarea materiilor în suspensie se efectuează prin sedimentare și/sau centrifugare. După uscarea fazei solide aceasta poate fi utilizată în calitate de adaos în hrana animalelor. Faza lichidă limpezită după răcirea ei până la temperatura optimă de fermentare este îndreptată spre fermentarea anaerobă, care se efectuează în strat expandat și/sau fluidizat de particule granulate.

10 *Exemplu de realizare a invenției*

Borhotul alcoolic cerealiilor fierbinte format la distilarea fracției de alcool în cantitate de 10 l având temperatura de 89°C, pH=3,9 și CCO de 35670 mgO₂/l, a fost supus neutralizării prin amestecarea cu 0,2 kg de făină calcaroasă (GOST 26826-86) în calitate de reactiv alcalin. Agitarea s-a efectuat cu ajutorul cavitatorului „Tornado-Flow” la o recirculare de 5 ori a suspensiei, după care amestecul a fost decantat și centrifugat, controlându-se concomitent aciditatea și CCO al fazei lichide.

Apoi faza lichidă răcită până la temperatura de 33°C a fost supusă fermentării anaerobe prin intermediul microflorei granulate, care periodic era fluidizată. În acest timp au fost determinate CCO, producția de biogaz prin metoda volumetrică, iar conținutul de biometan cu ajutorul cromatografului ЦБЕТ-31-01. Concomitent s-au efectuat încercările experimentale conform condițiilor celei mai apropiate soluții.

Rezultatele încercărilor experimentale sunt prezentate în tab. 2.

Tabelul 2

25 Rezultatele încercărilor experimentale ale proceselor de tratare biochimică a borhotului

Condițiile tratării borhotului	Neutralizarea		Fermentarea anaerobă		
	pH	CCO inițial, mgO ₂ /dm ³	CCO final, mgO ₂ /dm ³	Cantitatea de biogaz, l	Conținutul de CH ₄ , % vol.
Conform condițiilor propuse	6,7	18800	1350	70,6	67,5
Conform condițiilor celei mai apropiate soluții	7,0	18800	1520	69,1	65,3

Consumul hidroxidului de sodiu pentru neutralizarea borhotului a fost de 120 g la 10 l, având costul de 7,8 lei/kg, în timp ce costul făinii calcaroase a constituit 200 g la prețul ei de 0,07 lei/kg. Respectiv, costul de producție al neutralizării borhotului cu ajutorul hidroxidului de sodiu constituie 0,936 lei, iar cu făină calcaroasă 0,014 lei. Prin recalculare la 1000 l de borhot tratat, eficiența economică conform acestui indicator este de $0,922 \times 100 = 92,2$ lei.

10

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. MD 2017 F1 2002.10.31
2. Speece R. Anaerobic Biotechnology for Industrial wastewaters. Archae Press. Tennessee, USA, 1996, p. 58-59, 94

(57) Revendicări:

1. Procedeu de fermentare anaerobă a borhotului, care include neutralizarea preliminară a borhotului prin amestecarea cu un reactiv alcalin și fermentarea anaerobă ulterioară cu obținerea biogazului, **caracterizat prin aceea că** în calitate de reactiv alcalin pentru neutralizarea borhotului se utilizează făină calcaroasă, obținută ca deșeu de la tăierea calcarului organogen, care se amestecă cu borhotul fierbinte cu temperatura de 70..90°C până la pH=6..7 în cantitate de 5...20 kg, recalculat la CaO, la 1 m³ de borhot, procesul de amestecare se efectuează în regim cavitațional la agitare continuă, cu separarea ulterioară a materiilor în suspensie prin sedimentare și/sau centrifugare, apoi faza lichidă limpezită și răcită până la temperatura de 33°C se supune fermentării anaerobe.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** fermentarea anaerobă se efectuează în strat expandat și/sau fluidizat de particule granulate.

Șef secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: s 2013 0184 (32) Data de prioritate recunoscută:		
(22) Data depozit: 2012.06.11 Raport de documentare internațională: <input type="checkbox"/> da		
(67)* Nr. și data transformării cererii: a 2012 0051, 2013.10.31		
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
(54) Titlul: Procedeu de fermentare anaerobă a borhotului		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) Int.Cl: <i>C02F 1/66</i> (2006.01) <i>C02F 11/04</i> (2006.01) <i>C02F 1/52</i> (2006.01) <i>C02F 101/30</i> (2006.01) <i>C02F 1/38</i> (2006.01) <i>C12F 3/10</i> (2006.01) <i>C02F 3/28</i> (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)		
MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta):		
a) <i>C02F 1/66 C02F 11/04 C02F 1/52 C02F 101/30 C02F 1/38 C12F 3/10 C02F 3/28</i>		
b) termeni caracteristici în limba română: borhot, neutralizar, „fermentar anaerob”, calcar, „carbonat calciu”		
EA, CIS (Eapatis), SU:		
a) <i>C02F 1/66 C02F 11/04 C02F 1/52 C02F 101/30 C02F 1/38 C12F 3/10 C02F 3/28</i>		
b) termeni caracteristici în limba rusă: «нейтрализац* бард*», «бард* ракушечник*», «бард* известняк*», «бард* карбонат*», «анаэробн* сбразиван*»		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
Speece R. Anaerobic Biotechnology for Industrial wastewaters. Archae Press. Tennessee, USA, 1996, p. 58-59, 94		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate

A	MD 188 Y 2010.04.30	1, 2
A	MD 3078 F1 2006.06.30	1, 2
A	MD 3994 F1 2009.12.31	1, 2
A, D	MD 2017 F1 2002.10.31	1, 2
A, D, C	Speece R. Anaerobic Biotechnology for Industrial wastewaters. Archae Press. Tennessee, USA, 1996, p. 58-59, 94	1, 2

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării 2013.11.18

Examinator

LEVIȚCHI Svetlana