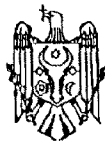




MD 4472 C1 2017.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4472** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C02F 11/04* (2006.01)
C12P 5/02 (2006.01)
C02F 103/20 (2006.01)
C02F 103/32 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2015 0026 (22) Data depozit: 2015.03.11 (41) Data publicării cererii: 2016.08.31, BOPI nr. 8/2016	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2017.03.31, BOPI nr. 3/2017
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; BOBEICĂ Valentin, MD; COVALIOVA Olga, MD; NENNO Vladimir, MD; MORARU Vasile, MD; TIMOFTE Natalia, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de obținere anaerobă a biogazului

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la biotehnologie, și anume la un procedeu de obținere anaerobă a biogazului.

Procedeul, conform invenției, prevede amestecarea borhotului de la distilarea alcoolului cu dejecții de bovine și/sau de găini, și reziduuri dispersate de la prelucrarea cărnii cu mărimea particulelor solide de 20...100 μm , într-un raport de masă de 1 : (0,2...0,7) : (0,1...0,2), respectiv, administrarea în amestec a unei suspensii de 50...70% de

2
semințe de castan *Aesculus hippocastanum* măcinate în borhot de la distilarea alcoolului, obținute prin zdrobirea și măcinarea umedă a semințelor de castan până la dispersivitatea de 0,4...1,0 μm și fermentarea anaerobă a amestecului în regim mezofil la un pH de 6,5...8,5 cu amestecare periodică, totodată suspensia se administrează în cantitate de 0,15...0,40 ml/L.

Revendicări: 1

MD 4472 C1 2017.10.31

(54) Process for anaerobic production of biogas

(57) Abstract:

1
The invention relates to biotechnology, particularly to a process for anaerobic production of biogas.

The process, according to the invention, provides for the mixing of a postalcoholic distillery waste with cattle manure and/or hen's droppings and dispersed meat-processing production waste with the solid phase particle size of 20...100 μm , in the mass ratio of 1 : (0.2...0.7) : (0.1...0.2), respectively, introduction into the mixture of a 50...70%

2
suspension of *Aesculus hippocastanum* chestnut seeds milled in postalcoholic distillery waste, obtained by crushing and wet milling of chestnut seeds to the dispersion of 0.4...1.0 μm and anaerobic fermentation of the mixture in mesophilic condition at a pH of 6.5...8.5 with periodic stirring, at the same time the suspension is administered in an amount of 0.15...0.40 ml/L.

Claims: 1

(54) Способ анаэробного получения биогаза

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к биотехнологии, а именно к способу анаэробного получения биогаза.

Способ, согласно изобретению, предусматривает перемешивание спиртовой барды с навозом крупного рогатого скота и/или куриного помета и с диспергированными отходами мясоперерабатывающих производств с размером частиц твердой фазы 20...100 мкм при массовом соотношении 1 : (0,2...0,7) : (0,1...0,2), соответственно, введение в

2
смесь 50...70%-ной суспензии семян каштана *Aesculus hippocastanum* молотых в спиртовой барде, полученной путем дробления и мокрого помола семян каштана до дисперсности 0,4...1,0 мкм и анаэробное сбраживание смеси в мезофильном режиме при pH 6,5...8,5 с периодическим перемешиванием, при этом суспензия вводится в количестве 0,15...0,40 мл/л.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la biotehnologie, și anume la un procedeu de obținere anaerobă a biogazului.

- 5 Utilizarea catalizatorilor biochimici pentru intensificarea proceselor de obținere a biogazului și creșterea randamentului de biometan în acesta ca o sursă alternativă de energie electrică și termică, vizează accelerarea procesului de digestie anaerobă a materiei prime organice, ecologice, care duce la creșterea ratei de fermentare a biomasei cu obținerea nămolurilor stabilizate, ecologic inofensive ca îngrășământ organic.
- 10 Aceștia pot fi aplicați în instalațiile locale de biogaz la fermele din zonele rurale, precum și în industria de prelucrare a producției agricole și alte obiecte economice.

- Este cunoscut catalizatorul biochimic enzimatic de tipul Novozymes BG Max TM destinat utilizării în tehnologia biogazului și epurării apelor uzate. Acest catalizator biochimic sporește rata de fermentare, dar aceasta afectează doar parțial conținutul de biometan, ca parte a biogazului [1].
- 15

Consumul acestui catalizator în procesul biochimic este destul de mare, totodată se consideră a fi o componentă scumpă.

- Cel mai apropiat după soluția tehnică și rezultatul obținut este procedeul de obținere anaerobă a biogazului, care include tratarea prealabilă a substratului organic prin aducerea lui la un conținut de umiditate de 80...90%, măcinarea substratului cu introducerea suplimentară a unui catalizator biochimic, fermentarea într-un mediu anaerob și colectarea biogazului. În acest caz procesul de măcinare se produce până la dimensiuni ale particulelor de 0,5...0,7 cm, iar în calitate de catalizator biochimic sunt folosite reziduuri organice de la prelucrarea laptelui [2].
- 20

- 25 Dezavantajul acestui procedeu este că în calitate de reziduuri organice de la procesarea laptelui sunt utilizate zerul, laptele bătut și alte produse cu valoare reziduală alimentară, care se folosesc în industria alimentară datorită compoziției organice și minerale valoroase, care include microelemente necesare și vitamine.

- Cu toate acestea, consumul produselor menționate în calitate de catalizator biochimic adăugat la fermentare este destul de mare, de 5...10% din masa substratului organic, ceea ce face procesul costisitor și insuficient de eficace. Aceste adaosuri joacă doar rolul de nutrienți suplimentari pentru bacterii și nu accelerează procesul de fermentație a biomasei, iar conținutul cantitativ de metan în compoziția biogazului produs nu depășește 58...60%.
- 30

- 35 Problema tehnică rezolvată de prezenta invenție constă în reducerea cheltuielilor la realizarea procesului biochimic de obținere a biogazului, creșterea eficienței acestuia cu o creștere simultană a conținutului de biometan în biogaz și a puterii calorice a acestuia, precum și extinderea bazei de resurse (materii prime).

- Procedeul de obținere anaerobă a biogazului prevede amestecarea borhotului de la distilarea alcoolului cu dejecții de bovine și/sau de găini, și reziduuri dispersate de la prelucrarea cărnii cu mărimea particulelor solide de 20...100 μm, într-un raport de masă de 1 : (0,2...0,7) : (0,1...0,2), respectiv, administrarea în amestec a unei suspensii de 50...70% de semințe de castan *Aesculus hippocastanum* măcinate în borhot de la distilarea alcoolului, obținută prin zdrobirea și măcinarea umedă a semințelor de castan până la dispersivitatea de 0,4...1,0 μm și fermentarea anaerobă a amestecului în regim mezofil la un pH de 6,5...8,5 cu amestecare periodică, totodată suspensia se administrează în cantitate de 0,15...0,40 ml/L.
- 40
- 45

Rezultatul tehnic al invenției propuse constă în sporirea eficienței proceselor tehnologice de obținere a biogazului.

- 50 În masa omogenizată din semințe de castan se conțin stimulenți biologic activi cu proprietăți biocatalitice în procesul metanogenezei, care prezintă un amestec de compuși ai glicozidei triterpenice - saponină cu o structură chimică complexă, escină și derivații săi cu formula elementară (C₅₅H₈₈O₂₄), și alți compuși biologic activi, precum cumarina, esculetina și glicozida acesteia – esculina, alte glicozide flavonoidice și alți compuși naturali, precum oxiflavonoide cu diferite combinații ale grupurilor OH în moleculele lor, compuși care au efect catalitic asupra dezvoltării microorganismelor și sporesc eficacitatea proceselor de fermentare metanogenă a substratului organic.
- 55

Conținutul unor asemenea substanțe bioactive în semințele de castan (în coajă și pulpă) este de până la 8...10%. Ca rezultat al măcinării lor fine în mediu umed, la o moară coloidală în prezență borhotului de la distilarea alcoolică ca fază lichidă, se obține o suspensie sub formă de pastă de 50...70%, acceptabilă pentru dozarea în biomasa supusă fermentării.

Efectul catalitic stimulator al substanțelor biologic active din semințele de castan este asociat cu caracteristicile și proprietățile grupelor funcționale din structura chimică a moleculelor care influențează dezvoltarea organismelor celulare. Se presupune că intensificarea procesului de digestie anaerobă a substratului organic și emisia biogazului în urma dozării amestecului omogenizat de particule de semințe de castan se datorează unei îmbinări de proprietăți biochimice catalitice, antioxidante, antimutagenice, antihipoxante. Astfel, se stabilizează membranele celulare ale microorganismelor, se reduce peroxidarea lipidelor și se previne deteriorarea membranelor celulare. Mecanismul proceselor energetice ale metanogenezei este destul de complicat, însă pozițiile principale și generale sunt stabilite. Astfel, procesul de obținere a energiei, prin oxidarea H_2 și reducerea CO_2 , se datorează funcționării sistemului de transport de electroni, care include reductaze și dehidrogenaze ca purtători de electroni în procesele biochimice. În special, în calitate de dehidrogenază au fost identificate hidrogenaza și format de hidrogenază.

Pentru a obține o suspensie omogenizată din semințe de castane acestea se mărunțesc mecanic, apoi se dispersează fin într-o moară coloidală. Aceasta permite măcinarea umedă a particulelor semințelor de castan într-un mediu lichid de borhot de la distilarea alcoolică până la dimensiuni medii ale particulelor de 0,4...1,0 μm . De exemplu, o moară coloidală pentru măcinare umedă de tipul «SUPRATON 85 KB» (INTERNET: ukrstroy mash.ru) include o carcasă cu un soclu conic la mijloc, în care se rotește cu mare viteză (30...125 m/s) un rotor montat pe axa verticală cu decalaj reglementat de un micrometru cu precizie de 0,05 mm. Astfel, filmul de lichid format pe suprafețele netede mobile și fixe ale rotorului și soclului creează o anumită forță într-un strat subțire de fluid plasat între aceste suprafețe, în consecință are loc dispersia fină a particulelor solide și formarea unei suspensii stabile.

Astfel, particule solide de castan zdrobit, în amestec cu faza lichidă de borhot de la distilarea alcoolică, intră în decalajul fin al morii coloidale, se mărunțesc până la stare pseudocoloidală și se elimină în stare omogenizată prin orificiul de evacuare. Sub acțiunea unei cavității direcționate și controlate, în moara coloidală se rup la nivel molecular fibrele substanțelor organice, ca rezultat se mărește substanțial gradul de dispersie al substratului, dimensiunile particulelor reducându-se până la 0,4...1,0 μm .

Acest lucru permite dozarea ușoară a suspensiei obținute, cu activitate biocatalitică, în bioreactor și asigură distribuția uniformă în volumul biomasei pentru intensificarea proceselor metanogene. În acest sens, întregul consorțiu de tulpini de bacterii implicate în toate fazele de formare a biogazului mai ușor descompune substratul deșeurilor din materii biogene și, în consecință, crește zona de contact și interacțiune a microorganismelor cu biomasa, ceea ce permite intensificarea producerii biogazului în bioreactor.

Folosirea numai a operațiunilor mecanice de concasare și omogenizare a semințelor de castan, disponibile pe scară largă în calitate de biocatalizator, reduce cheltuielile procesului de obținere a biogazului și extinde baza de resurse pentru tehnologia biogazului, înlocuind biocatalizatorii, obținuți în rezultatul unei succesiuni de extracții cu solvenți organici costisitori. Totodată, plantațiile de copaci de castan sunt răspândite la scară largă ca arbori ornamentali, fructele acestora fiind utilizate limitat în medicină și farmaceutică, cea mai mare parte este considerată un reziduu vegetal. Totodată, coaja și miezul semințelor conține până la 8...10% de substanțe biologic active, care posedă un spectru larg de efecte biochimice asupra microorganismelor, datorită prezenței grupelor funcționale active în structura moleculelor lor.

Biomasa – cea mai eficientă pentru tehnologia biogazului cu aplicarea biocatalizatorilor stimulenți propuși, este un amestec din borhot de la distilarea alcoolică și dejecții de vite sau dejecții de găini în raport optimal de 1: (0,2...0,7). Astfel, o tona de bălegar, recalculat la substanță uscată, conține 5,6 kg de azot, 3,3 kg de fosfor, 6,5 kg de potasiu, biomasa conține microorganisme metanogene cu potențial de activitate biochimică foarte activ, cota materiei organice fiind în medie 40...45%. În amestecul

de bălegar și borhot, în prezența unei suspensii de 50...70% din semințe de castan *Aesculus hippocastanum* măcinate în borhot de la distilarea alcoolului, se produce o accelerare semnificativă a procesului de digestie anaerobă a biomasei și o creștere a randamentului de biometan, conținutul căruia în compoziția biogazului se apropie de cel al gazelor naturale.

Dispersia deșeurilor de la prelucrarea cărnii se efectuează într-o moară coloidală de dispersare a particulelor până la 20...100 μm , fiind supusă emulsionării cu ape uzate înainte de a fi introduse în bioreactor. Valoarea lor cantitativă de 1...3% de masă în apa reziduală se apreciază ca o cantitate optimă în mediul substratului dispersat și supus tratării pentru procesul biochimic de metanogeneză și producerea biogazului, precum și pentru raportul real dintre valoarea efectivă a apelor uzate și a deșeurilor necomestibile la uzinele de prelucrare a cărnii, care pot fi folosite pentru dozare și dispersare în biomasa apelor uzate. Deșeurile întreprinderilor de prelucrare a cărnii reprezintă aproximativ 30% din cantitatea totală a produselor din carne. Acestea reprezintă garnituri de grăsime brută, măruntaie, resturi de alimente vegetale nedigerate și altele. Concomitent se rezolvă problema înhumării reziduurilor animalelor sacrificate, dat fiind că se creează posibilitatea de utilizare a acestora în procesul biochimic de metanogeneză și generarea de biogaz.

Dispersarea deșeurilor nealimentare până la starea coloidală poate fi realizată la mașina de tocat deșeuri de tipul RM-1 (Rubble Master) și concasorul centrifugal de mare putere de tipul ATG-245 (Машина для вытопки жира АБЖ-245). Materia primă destinată prelucrării biochimice, furnizată în amestec cu alte deșeuri nealimentare și ape reziduale, are proprietăți enzimactice, care accelerează procesul de metanogeneză datorită acțiunii sale catalitice.

Datorită prezenței microadaosurilor naturale cu efect biocatalitic din particulele fin dispersate și omogenizate din semințele de castan se reduce faza latentă, care se caracterizează prin intensificarea digestiei anaerobe, fapt care reduce perioada efectivă de fermentare a biomasei.

Rezultatul constă în posibilitatea de a reduce volumul și dimensiunile bioreactorului proiectat, ceea ce duce la o reducere semnificativă a costurilor de operare, precum și în mărirea productivității.

Moment important în procesul biochimic al metanogenezei este faptul că intensificarea condițiilor fermentării anaerobe a biomasei, concomitent cu creșterea randamentului biometanului în compoziția biogazului, contribuie la formarea de sedimente cu proprietăți îmbunătățite de fertilizare și inofensivitate ecologică totală pentru utilizarea lor mai largă în producția agricolă datorită conținutului ridicat de azot, fosfor, calciu, magneziu, potasiu și alte microelemente, care creează condiții mai bune pentru creșterea plantelor. Un alt avantaj al sedimentelor este evitarea impurificării solului cu semințe de buruieni și cu agenți patogeni, helminți ș. a. Acest lucru face posibilă utilizarea acestor sedimente, alături de combustibilul alternativ de biogaz, ca produs comercial separat, rentabil.

Astfel, utilizarea adaosurilor bioactive stimulente cu proprietăți biocatalitice, care se conțin în semințele de castan este un mod eficient de a accelera procesele metanogenezei. Acestea măresc activitatea dehidrogenazei, reduc faza latentă, activează creșterea exponențială a comunității microbiene și scurtează semnificativ faza latentă de dezvoltare staționară. Datorită măririi procentului de biometan în biogaz, crește puterea calorică a acestuia la utilizarea în centralele de cogenerare pentru obținerea de energie termică și electrică.

Exemplu

Biomasa destinată generării anaerobe de biogaz a fost pregătită prin amestecarea borhotului de la distilarea alcoolului ca fază lichidă cu bălegar de bovine, deșeuri necomestibile de abator dispersate, în raport de masă de 1: 0,3: 0,1, apoi s-a introdus suspensia omogenizată de 50% din semințe de castan genul *Aesculus hippocastanum* într-o cantitate de 3,0 ml/l, iar procesul de fermentare anaerobă a biomasei s-a efectuat la $33 \pm 1^\circ\text{C}$ într-un bioreactor de laborator cu volumul de 5 dm³.

Semințele de castan *Aesculus hippocastanum* preventiv au fost zdrobite într-un dezintegrator, apoi, în amestec cu adaosul de lichid de borhot de la distilarea alcoolului, au fost aduse la gradul preconizat de dispersie cu o moară coloidală. Gradul mediu de dispersie a particulelor în suspensia obținută de semințe de castane, determinat la

microscopul optic, a fost de 0,4...1,0 μm . Valoarea inițială CCO a amestecului a fost de 25300 mgO_2/l . S-a determinat rata medie de emisie a biogazului pe zi în condițiile optime de fermentare, iar conținutul de biometan în biogaz a fost determinat prin metoda cromatografică.

- 5 Experimentele au fost efectuate în 4 bioreactoare în condițiile procedurii propus și celei mai apropiate soluții, fiecare variantă a fost verificată în două bioreactoare. Efectuarea în paralel a experimentelor a făcut posibilă compararea indicatorilor procedurii propus cu cei din cea mai apropiată soluție.

10 Rezultatele măsurărilor sunt prezentate în tabel

№	Indicatori	Condiții	Valorile
1.	Viteza maximă de emisie a biogazului în condiții optime de fermentare, dm^3/h	Conform procedurii propus	0,492
		Conform condițiilor din cea mai apropiată soluție	0,360
2.	Conținutul de biometan în biogaz, % vol.	Conform procedurii propus	81,1
		Conform condițiilor din cea mai apropiată soluție	62
3.	Puterea calorică a combustibilului la ardere, kcal/m^3	Conform procedurii propus	6920
		Conform condițiilor din cea mai apropiată soluție	5505

- 15 După cum reiese din rezultatele experimentelor, rata de emisie a biogazului în condițiile optime de fermentare a crescut comparativ cu cea mai apropiată soluție cu 25%, iar conținutul de metan din compoziția biogazului care caracterizează eficiența fermentării materiilor organice a crescut cu 23,3%. Concomitent, corespunzător, a crescut și puterea calorică a sa cu aproape 20%. Datele comparative obținute demonstrează eficiența procedurii propus.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. More biogas, 2015.03.11, găsit Internet: < URL: <<http://www.e-pages.dk/datagraf/31/swf/11.swf>>
2. RU 2526993 C1 2014.08.27

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere anaerobă a biogazului, care prevede amestecarea borhotului de la distilarea alcoolului cu dejecții de bovine și/sau de găini, și reziduuri dispersate de la prelucrarea cărnii cu mărimea particulelor solide de 20...100 μm , într-un raport de masă de 1 : (0,2...0,7) : (0,1...0,2), respectiv, administrarea în amestec a unei suspensii de 50...70% de semințe de castan *Aesculus hippocastanum* măcinate în borhot de la distilarea alcoolului, obținute prin zdrobirea și măcinarea umedă a semințelor de castan până la dispersivitatea de 0,4...1,0 μm și fermentarea anaerobă a amestecului în regim mezofil la un pH de 6,5...8,5 cu amestecare periodică, totodată suspensia se administrează în cantitate de 0,15...0,40 ml/L .

Șef adjunct Direcție Brevete:

GUȘAN Ala

Șef Secție Examinare:

LEVIȚCHI Svetlana

Examinator:

DUBĂSARU Nina

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: a 2015 0026 (32) Data de prioritate recunoscută:
 (22) Data depozit: 2015.03.11 Raport de documentare internațională: ☐ da
 (67) Numărul cererii transformate și data transformării:
 (71) Solicitant: **UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD**
 (54) **Titlul: Procedeu de obținere anaerobă a biogazului**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** **C02F 11/04** (2006.01)
 C12P 5/02 (2006.01)
 C02F 103/20 (2006.01)
 C02F 103/32 (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): C02F 11/04

C12P 5/02
 C02F 103/20
 C02F103/32
 biocatalizator
 anaerob
 Aesculus
 biogaz

"Worldwide" (Espacenet):

C02F 11/04
 C12P 5/02
 C02F 103/20
 C02F103/32
 Aesculus
 anaerob
 biocatalyst
 biogas

EA, CIS (Eapatis):

C02F 11/04
 C12P 5/02
 C02F 103/20
 C02F103/32
 биокатализатор
 стимулятор
 анаэроб
 Aesculus

SU (nonpublic):

Alte BD –
www.google.com

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

V. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	More biogas, 2015.03.11, găsit Internet: < URL: < http://www.e-pages.dk/datagraf/31/swf/11.swf >	1, 2
A, D, C	RU 2526993 C1 2014.08.27	1, 2
A	MD 4189 B1 2012.12.31	1, 2
A	RU 2413408 C1 2011.03.10	1, 2
A	US 4316961 A 1982.02.23	1, 2
A	KR 101305458 B1 2013.09.06	1, 2
A	WO 2012152266 A2 2012.11.15	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 evidență 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 2016.09.24

Examinator DUBĂSARU Nina