



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00870**

(22) Data de depozit: **25/10/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**28/02/2018** BOPI nr. **2/2018**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
ECOLOGIE INDUSTRIALĂ - ECOIND,  
DRUMUL PODU DÂMBOVIȚEI NR. 71-73,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• ȘTEFĂNESCU MIHAI,  
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR.68, BL.U 25,  
SC.1, ET.6, AP.60, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• BUMBAC COSTEL, STR.BÂRSĂNEȘTI  
NR.6, BL.154, SC.2, ET.6, AP.68,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• DINU LAURENTIU RĂZVAN,  
STR.CERNIȘOARA 21-25, BL.60, AP.19,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• COSMA CRISTIANA,  
STR.SERG. LĂȚEA GHEORGHE NR.18,  
BL.C 37, SC.A, ET.6, AP.40, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• PĂTROESCU ION VIOREL,  
STR. FOCĂNAȘI NR.6, BL.M 196, AP.50,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

### (54) PROCEDEU COMBINAT DE PRETRATARE ULTRASONICĂ ȘI HIDROLIZĂ ALCALINĂ A NĂMOLURILOR BIOLOGICE DIN STAȚIILE DE EPURARE, PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA RANDAMENTELOR DE OBȚINERE BIOGAZ PRIN FERMENTARE ANAEROBĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu combinat fizico-chimic, de pretratare ultrasonică și hidroliză alcalină a nămolurilor biologice din stațiile de epurare, pentru îmbunătățirea randamentelor de obținere a biogazului prin fermentare anaerobă. Procedeul conform inventiei folosește fenomenul de cavitatie generat de aplicarea câmpului ultrasonic pentru pretratarea nămolului biologic, alcanizat cu NaOH, la un pH = 10,5, ceea ce conduce la obținerea unor grade de solubilizare și dezintegrare nămol de 3...4 ori mai mari decât în cazul

sonicării la un pH = 6...6,5 la un timp redus de sonicare, de 10 min, durata declanșării producției de biogaz fiind de 6 zile în condiții de fermentare anaerobă la 37,5°C, inclusiv pentru un nămol fermentat vechi, depozitat în condiții aerobe, cantitatea de biogaz obținut fiind dublă față de cea obținută în cazul nămolului tratat ultrasonic fără alcanizare suplimentară.

Revendicări: 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările continute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## PROCEDEU COMBINAT DE PRETRATARE ULTRASONICĂ ȘI HIDROLIZĂ ALCALINĂ A NĂMOLURILOR BIOLOGICE DIN STAȚIILE DE EPURARE PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA RANDAMENTELOR DE OBȚINERE BIOGAZ PRIN FERMENTARE ANAEROBĂ

Invenția se referă la un procedeu combinat de tratare ultrasonică în mediu alcalin a nămolorilor biologice din stațiile de epurare ape uzate orășenești, înainte de etapa de fermentare anaerobă pentru producerea de biogaz.

Reducerea acestor cantități de nămol și valorificarea în scop energetic încep la nivelul stației de epurare în cadrul etapelor de fermentare anaerobă (cea mai răspândită metodă în cadrul stațiilor de dimensiuni medii și mari) și de deshidratare a nămolului fermentat.

Îmbunătățirea randamentului de generare a biogazului necesită utilizarea unui nămol cu conținut ridicat de materie organică în fază solubilă care se poate obține prin introducerea unei trepte de pretratare. Cele mai cunoscute metode de pretratare a nămolului biologic sunt [1,2]:

- metode mecanice care includ și aplicațiile fenomenului de cavitație: crește capacitatea de deshidratare a nămolului, crește încărcarea organică exprimată prin indicatorul CCOCr, în fază solubilă, reduce conținutul de substanțe volatile din fază solidă și crește capacitatea de generare biogaz prin fermentare anaerobă;
- metode termice: încălzirea timp de o oră a nămolului la 90 °C și răcirea lui la temperatură de fermentare duce la creșterea de 20 de ori a producției de biogaz (este o metodă costisitoare din punct de vedere energetic);
- metode chimice și electrochimice (ex. oxidare Fenton);
- metode combinate: digestie alcalină + metode termice, cavitație etc.

Invenția face parte din categoria metodelor combinate și anume utilizarea fenomenului de cavitație produs prin ultrasonicarea nămolului activ biologic împreună cu digestia alcalină în condiții specifice de operare: pH, timp digestie alcalină, timp ultrasonicare, energie ultrasunete, alternare metode de pretratare prin ultrasonicare și prin ultrasonicare alcalină etc.

Digestia alcalină a nămolorilor biologice este una dintre cele mai vechi metode de creștere a gradului de dezintegrare și de solubilizare a materiei organice în scopul creșterii cantității de metan generat în etapa de fermentare anaerobă [3]. Cuplarea acesteia cu utilizarea ultrasunetelor în etapa de pretratare a nămolului activ în condiții variabile de pH și alternanța ultrasonică simple cu cea alcalină fac obiectul acestei invenții.

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII ȘI MARCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. .... 2017 00870	
Data depozit ... 25 -10- 2017	



Aplicarea acesteia conduce la diminuarea principalelor dezavantaje ale etapei de fermentare anaerobă care sunt reprezentate de timpii mari de degradare 20-50 zile, eficiența mică de conversie a încărcării organice inițiale (20 - 50%) precum și consumul de energie pentru menținerea temperaturii adecvate proceselor biologice [4].

Evaluarea cantitativă a efectelor câmpului ultrasonic asupra nămolului activ se poate realiza cu ajutorul indicatorilor fizici, chimici și biologici. Datorită variabilelor numeroase care influențează randamentele de dezintegrare ultrasonică: frecvența de operare a câmpului ultrasonic, conținutul de substanță uscată, încărcarea organică, temperatura de operare etc. este dificilă aprecierea și compararea randamentelor fazei de pretratare ultrasonică a nămolului activ din stațiile de epurare [5].

Aplicarea ultrasonică simple și a celei alcaline ca etape de pretratare, funcție de calitatea nămolului biologic și de condițiile de temperatură, prezintă următoarele avantaje:

- utilizarea ultrasunetelor la pretratarea nămolurilor biologice conduce la degajarea de căldură reducând astfel semnificativ energia consumată pentru încălzirea nămolului introdus în etapa de fermentare anaerobă;
- datorită solubilizării încărcării organice sub acțiunea ultrasunetelor și a digestiei alcaline se creează condiții favorabile digestiei anaerobe - măririi productiei de biogaz și în cazul nămolurilor mai sărace în materie organică (datorită valorilor mici ale CCOCr, CBO<sub>5</sub> din apa uzată care intra în stație - comunități locale mici);
- timpul de consumare/transformare a încărcării organice în biogaz este mai scurt permitând tratarea într-un timp mai scurt a nămolului activ cu efect asupra eficienței economice de exploatare;
- întregul proces de pretratare incluzând reglarea ciclurilor de tratare prin ultrasonicare simplă și ultrasonicare + digestie alcalină poate fi automatizat și integrat în fluxul curent de operare al stației de epurare ape uzate orașenești.

În continuare se prezintă un **exemplu de tratare ultrasonică prin proceful combinat**, conform invenției, a unei probe de nămol biologic activ dintr-o stație de epurare ape uzate orașenești. Experimentul a fost realizat în condiții de laborator.

Pentru evaluarea rezultatelor invenției au fost calculate valorile indicatorilor grad de solubilizare (GS) și grad de dezintegrare (GD) pentru noile condiții operaționale după următoarele formule:



- GS = (CCOCr dizolvat după ultrasunete - CCOCr dizolvat în proba nefiltrată) x 100 / CCOCr omogen proba nefiltrată
- GD = (CCOCr dizolvat după ultrasunete - CCOCr dizolvat în proba nefiltrată) x 100 / (CCOCr omogen proba nefiltrată - CCOCr dizolvat proba nefiltrată)

De asemenea, a fost evidențiată evoluția încărcării organice globale (CCOCr), după centrifugarea probelor ultrasonicate pentru fiecare set experimental. *Valorile încărcării organice în probele centrifugate sunt considerate reprezentative pentru studiul evoluției compozitiei nămolului tratat deoarece dezvoltarea bacteriilor în etapa de fermentare anaerobă, pentru producerea de biogaz, se face mai întâi pe baza nutrienților din faza solubilă.*

Nămolul biologic nefermentat în prima zi de experimentare a avut pH-ul initial 5,14 iar încărcarea organică a fost CCOCr = 54560 mg O<sub>2</sub>/l proba omogenă și 11616 mg O<sub>2</sub>/l faza lichidă după centrifugare.

Pentru calculul gradelor de solubilizare, de dezintegrare și a creșterii încărcării organice după ultrasonicare au fost luate în considerare valorile specifice ale nămolului inițial din ziua în care au fost realizate respectivele teste.

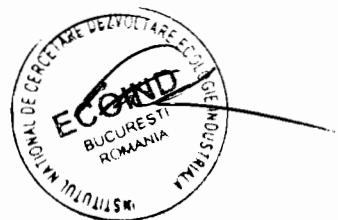
Experimentele de dezintegrare ultrasonică s-au realizat într-un reactor ultrasonic tip SONICS VIBRACELL 500, frecvența ultrasunetelor a fost constantă - 20 kHz. Sonicarea alcalină s-a realizat în domeniul 8,5 - 10,5. Corecțiile de pH pentru etapa de ultrasonicare alcalină au fost realizate cu NaOH 50%.

În tabelul 1 se prezintă rezultatele testelor de ultrasonicare funcție de timpul de acționare a câmpului ultrasonic și de pH -ul de reacție.

Tabel 1 Rezultate experimentale comparative

Nr. crt.	Conditii experimentale			Indicatori caracterizare probe tratate ultrasonic	
	pH US	Timp US, min.	Energie US, kJ	GS, %	GD, %
1	6,0	45	9000	6,8	7,7
2	6,5	45		7,3	9,2
3	8,5	10		11	13,9
4	10,5	10		23,5	28,3

Analiza evoluției gradelor de solubilizare și dezintegrare la cele patru valori de pH (6; 6,5; 8,5; 10,5) a condus la următoarele concluzii:



- la valori scăzute ale pH-ului de reacție  $pH = 6 - 6,5$  cele mai mari grade de solubilizare și dezintegrare au fost: GS = 6,8 – 7,3 %, GD = 7,7 – 9,2% la timp mare de iradiere ultrasonică – 45 min.;
- creșterea pH-ului de reacție în domeniul slab alcalin ( $pH = 8,5$ ) a dus la creșterea valorilor indicatorilor GS și GD la 11% respectiv 13,9% pentru un timp scăzut de sonicare – 10 min.; rezultatele au fost obținute pentru aceeași parametri ai câmpului ultrasonic aplicat probelor de namol ( $E = 9000 \text{ kJ}$ );
- pretratarea ultrasonică alcalină ( $pH = 10,5$ ) a condus la cele mai bune rezultate experimentale. Gradele de solubilizare și dezintegrare au fost de 3 – 4 ori mai mari decât în cazul sonicării la  $pH = 6 - 6,5$ , pentru valorile maxime experimentate ale energiei și amplitudinii undelor ultrasonice, la un timp redus de reacție - 10 min.;
- toate probele de namol au avut pH -ul după tratarea ultrasonică în domeniul 7 – 7,5 – favorabil proceselor de fermentare anaeroba și producerii de biogaz.

Verificarea eficienței treptei de tratare prin ultrasonicare s-a realizat prin determinarea cantității și calității biogazului generat în etapa de fermentare anaeroba ( $37,5^{\circ}\text{C}$ ) în bioreactoare cu capacitatea maximă de 5 l nămol (3 l nămol supus fermentării). A fost determinată periodic concentrația de acizi grași volatili pentru monitorizarea etapelor specifice fermentării anaerobe.

Etapele fluxului de tratare nămol biologic au fost:

**Omogenizare mecanică → Corectie pH cu NaOH → Ultrasonicare → Fermentare anaerobă**

Operarea bioreactoarelor a fost discontinuă, în șarje. După epuizarea capacitații de generare biogaz a primei sarje (durata însămânțare + fermentare = 21 zile) a fost extras din bioreactor 1/3 din nămol (1 l) și înlocuit cu nămol proaspăt nefermentat și ultrasonicat în mediu alcalin. După 7 zile de fermentare a fost măsurată cantitatea de biogaz obținut precum și valoarea încărcării organice și s-a procedat la extragerea unei noi cantități de nămol (1 l) și înlocuirea cu nămol nefermentat tratat doar cu ultrasunete. Aceste cicluri de pretratare ultrasonică cu și fără digestie alcalină sunt stabilite funcție de calitatea nămolului introdus.

Principalele rezultate obținute după trei săptămâni de functionare a bioreactorului martor B1 (fermentare anaerobă fără pretratare ultrasonică) și a celui pentru testare tehnologie de pretratare ultrasonică (B2) se pot concretiza astfel:



- Reactorul martor B1 nu a produs biogaz fiind nevoie de o perioada lungă de însămânțare datorită încărcării inițiale cu nămol vechi (fermentat și nefermentat);
- Reactorul B2, în care nămolul nefermentat (încărcat și în reactorul B1) a fost pretratat ultrasonic, a început să producă biogaz după 6 zile;
- Producția de biogaz a continuat timp de două săptămâni volumul colectat fiind de ~ 25 litri;
- Cantitatea de biogaz din bioreactorul de testare este dublă față de cea obținută în cazul altelor șarje de nămol tratată ultrasonic dar la pH = 6,5.

În figura 1 este prezentată evoluția conținutului de acizi grași și încărcarea organică din reactorul B2, pentru o șarja de nămol biologic care a parcurs fluxul de tratare menționat anterior.

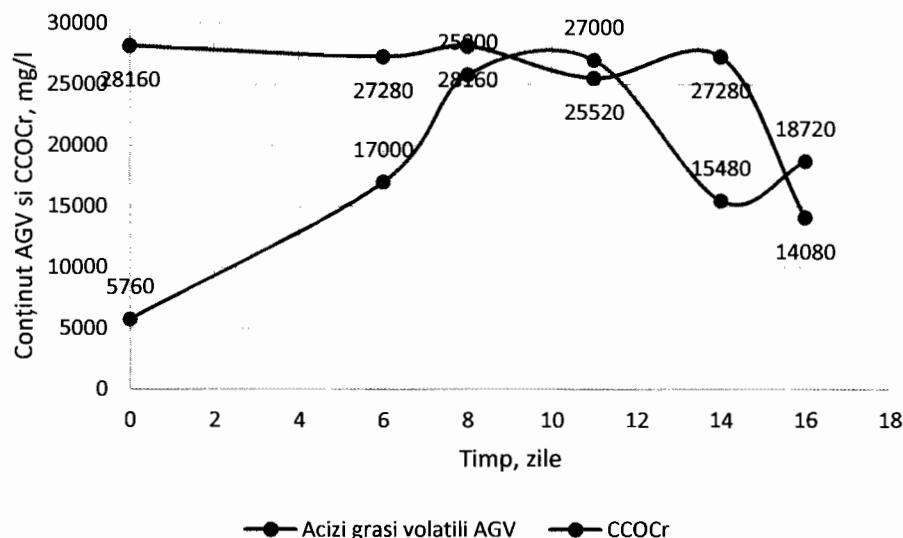


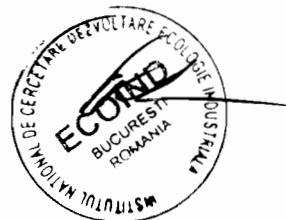
Fig.1 Evoluția în timp a conținutului de acizi grași volatili - AGV și a încărcării organice globale - CCOCr

Se poate observa creșterea conținutului de acizi grași volatili timp de 11 zile (4,5 litri biogaz generat) urmată de o scădere a acestuia concomitent cu creșterea volumului de biogaz generat (~ 20 litri) în următoarele zece zile. După 16 zile de funcționare se constată o ușoară creștere a concentrației de AGV. După 16 zile încărcarea organică globală scade de la 28160 mg O<sub>2</sub>/l la 14080 mg O<sub>2</sub>/l (50%) fiind transformată în biogaz (69% gaz metan).



**BIBLIOGRAFIE**

1. Kari F. Brisolara, Yinan Qi, Biosolids and sludge management, *Water environment Research*, 83, nr. 10, 2011
2. Ahmad Reza Mohammadi, Nasser Mehrdadi, Gholamreza Nabi Bidhendi, Ali Torabian, Excess sludge reduction using ultrasonic waves in biological wastewater treatment, *Desalination*, 275, 2011
3. Dong-Hoon Kim, Emma Jeong, Sae-Eun Oh, Hang-Sik Shin, Combined (alkaline + ultrasonic) pretreatment effect on sewage sludge disintegration, *Water Research*, 44, 2010
4. Panyue Zhang, Guangming Zhang, Wei Wang, Ultrasonic treatment of biological sludge: floc disintegration, cell lysis and inactivation, *Bioresource Technology*, 98, 2007
5. Chang Liu, Bo Xiao, Alain Dauta, Gnifen Peng, Shiming Liu, Zhiqian Hu, Effect of low power ultrasonic radiation on anaerobic biodegradability of sewage sludge, *Bioresource Technology*, 100, 2009



## REVENDICĂRI

1. Procedeu combinat fizico-chimic de pretratare nămoluri biologice din stațiile de epurare ape uzate orășenești **caracterizat prin aceea că** pentru îmbunătățirea randamentelor de obținere biogaz prin fermentare anaerobă este utilizat fenomenul de cavitație generat de aplicarea câmpului ultrasonic de frecvență mică (20 kHz) și digestia alcalină, în cicluri succesive: ultrasonicare alcalină - ultrasonicare simplă în combinații specifice calității nămolurilor și condițiilor de tratare din stația de epurare ape uzate.
2. Procedeu de tratare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** aplicarea campului ultrasonic la pretratarea nămolului biologic, alcalinizat cu NaOH la pH = 10,5, conduce la obținerea unor gradele de solubilizare și dezintegrare namol de 3 – 4 ori mai mari decât în cazul sonicării la pH = 6 – 6,5 la un timp redus de ultrasonicare - 10 min, favorabile creșterii eficienței treptei de fermentare anaeroba și generării de biogaz;
3. Procedeu de tratare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** aplicarea câmpului ultrasonic la pretratarea nămolului biologic alcalinizat cu NaOH la pH = 10,5 conduce la o durată a declanșării producției de biogaz după 6 zile în condiții de fermentare anaerobă la 37,5 °C și pentru cazul unui nămol fermentat vechi, depozitat în condiții aerobe;
4. Procedeu de tratare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** aplicarea câmpului ultrasonic la pretratarea nămolului biologic alcalinizat cu NaOH la pH = 10,5 conduce la dublarea cantității de biogaz obținut, față de cea realizată în cazul namolului tratat ultrasonic fără alcalinizare suplimentară;
5. Procedeu de tratare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** aplicarea câmpului ultrasonic la pretratarea nămolului biologic, alcalinizat și nealcalinizat, în cicluri succesive (ex. o săptămână pretratare ultrasonică simplă urmata de două săptămâni de pretratare ultrasonică alcalină funcție de condițiile specifice instalațiilor industriale cu funcționare continuă), conduce la menținerea producției de biogaz constant la nivelele maxime tehnologice (grad de transformare încărcare organică în biogaz de min. 50%).

