



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2021** BOPI nr. **9/2021**

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

(73) Titular:
• **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 LAURENȚIU 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. FOCȘANI NR.6, BL.M 196, AP.50,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**YIYING JIN, HUAN LI, RASOOL BUX
MAHAR, ZHIYU WANG, YONGFENG NIE,
"COMBINED ALKALINE AND
ULTRASONIC PRETREATMENT OF
SLUDGE BEFOR AEROBIC DIGESTION",
JOURNAL OF ENVIRONMENTAL
SCIENCES, ISSUE 3, VOL. 21, ABSTRACT,
2009; IWONA ZAWIEJA, LIDIA WOLNY,
PAWEL WOLSKI, "INFLUENCE OF
EXCESSIVE SLUDGE CONDITIONING ON
EFFICIENCY OF ANAEROBIC
STABILIZATION PROCESS AND BIOGAS
GENERATION", DESALINATION, ISSUES
1-3, VOL. 222, ABSTRACT, 2008;
CN 103435238**

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



RO 132382 B1

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

Reducerea acestor cantități de nămol și valorificarea în scop energetic încep la nive-
5 lul 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.

7 Îmbunătățirea randamentului de generare a biogazului necesită utilizarea unui nămol
cu conținut ridicat de materie organică în faza solubilă care se poate obține prin introducerea
9 unei trepte de pretratare. Cele mai cunoscute metode de pretratare a nămolului biologic sunt
11 **[Kari F. Brisolară, Yinan Qi, *Biosolids and sludge management, Water environment
Research, 83, nr. 10, 2011; Ahmad Reza Mohammadi, Nasser Mehrdadi, Gholamreza
Nabi Bidhendi, Aii Torabian, *Excess sludge reduction using ultrasonic waves in
13 biological wastewater treatment, Desalination, 275, 2011]*:***

- metode mecanice care includ și aplicațiile fenomenului de cavitație: crește capa-
15 citatea de deshidratare a nămolului, crește încărcarea organică exprimată prin indicatorul
CCOCr, în faza solubilă, reduce conținutul de substanțe volatile din faza solidă și crește
17 capacitatea de generare biogaz prin fermentare anaerobă;

- metode termice: încălzirea timp de o oră a nămolului la 90°C și răcirea lui la tempe-
19 ratura 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 (exemplu: oxidare Fenton);

- metode combinate: digestie alcalină + metode termice, cavitație etc.

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

Digestia alcalină a nămolurilor biologice este una dintre cele mai vechi metode de
29 creștere a gradului de dezintegrare și de solubilizare a materiei organice în scopul creșterii
cantității de metan generat în etapa de fermentare anaerobă **[Dong-Hoon Kim, Emma
31 Jeong, Sae-Eun Oh, Hang-Sik Shin, *Combined (alkaline + ultrasonic) pretreatment
effect on sewage sludge disintegration, Water Research, 44, 2010]*. Cuplarea acesteia
33 cu utilizarea ultrasunetelor în etapa de pretratare a nămolului activ în condiții variabile de pH
și alternanța ultrasonicării simple cu cea alcalină fac obiectul acestei invenții.**

35 Aplicarea acesteia conduce la diminuarea principalelor dezavantaje ale etapei de
fermentare anaerobă care sunt reprezentate de timpii mari de degradare 20-50 zile, eficiența
37 mică de conversie a încărcării organice inițiale (20-50%) precum și consumul de energie
pentru menținerea temperaturii adecvate proceselor biologice **[Panyue Zhang, Guangming
39 Zhang, Wei Wang, *Ultrasonic treatment of biological sludge: floc disintegration, cell
lysis and inactivation, Bioresource Technology, 98, 2007]*.**

41 Evaluarea cantitativă a efectelor câmpului ultrasonic asupra nămolului activ se poate
realiza cu ajutorul indicatorilor fizici, chimici și biologici. Datorită variabilelor numeroase care
43 influențează randamentele de dezintegrare ultrasonică: frecvența de operare a câmpului
ultrasonic, conținutul de substanța uscată, încărcarea organică, temperatura de operare etc.
45 este dificilă aprecierea și compararea randamentelor fazei de pretratare ultrasonică a
nămolului activ din stațiile de epurare **[Chang Liu, Bo Xiao, Alain Dauta, Gnifen Peng,
47 Shiming Liu, Zhiquan Hu, *Effect of low power ultrasonic radiation on anaerobic
biodegradability of sewage sludge, Bioresource Technology, 100, 2009]*.**

RO 132382 B1

Aplicarea ultrasonicării simple și a celei alcaline ca etape de pretratere, funcție de calitatea nămolului biologic și de condițiile de temperatură, prezintă următoarele avantaje:	1
- utilizarea ultrasunetelor la pretraterea nămolurilor biologice conduce la degajarea de căldură reducând astfel semnificativ energia consumată pentru încălzirea nămolului introdus în etapa de fermentare anaerobă;	3
- datorită solubilizării încărcării organice sub acțiunea ultrasunetelor și a digestiei alcaline se creează condiții favorabile digestiei anaerobe - mării producției de biogaz și în cazul nămolurilor mai sărace în materie organică (datorită valorilor mici ale CCOCr, CBOs din apa uzată care intră în stație - comunități locale mici);	5
- timpul de consumare/transformare a încărcării organice în biogaz este mai scurt permițând tratarea într-un timp mai scurt a nămolului activ cu efect asupra eficienței economice de exploatare;	7
- întregul proces de pretratere 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 orășenești.	9
În continuare se prezintă un exemplu de tratare ultrasonică prin procedeul combinat, conform invenției, a unei probe de nămol biologic activ dintr-o stație de epurare ape uzate orășenești. Experimentul a fost realizat în condiții de laborator.	11
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:	13
$GS = \frac{(CCOCr \text{ dizolvat după ultrasunete} - CCOCr \text{ dizolvat în proba netratată}) \times 100}{CCOCr \text{ omogen proba netratată}}$ $GD = \frac{(CCOCr \text{ dizolvat după ultrasunete} - CCOCr \text{ dizolvat în proba netratată}) \times 100}{(CCOCr \text{ omogen proba netratată} - CCOCr \text{ dizolvat proba netratată})}$	15
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 compoziției nămolului tratat deoarece dezvoltarea bacteriilor în etapa de fermentare anaerobă, pentru producerea de biogaz, se face mai întâi pe baza nutrienților din faza solubilă.	17
Nămolul biologic nefermentat în prima zi de experimentări a avut pH-ul inițial 5,14 iar încărcarea organică a fost CCOCr = 54560 mg O ₂ /l proba omogenă și 11616 mg O ₂ /l faza lichidă după centrifugare.	19
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.	21
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%.	23
În tabelul 1 se prezintă rezultatele testelor de ultrasonicare funcție de timpul de acționare a câmpului ultrasonic și de pH-ul de reacție.	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43

RO 132382 B1

Rezultate experimentale comparative

Tabelul 1

Nr. crt.	Condiții 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 nămol (E = 9000 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 nămol au avut pH-ul după tratarea ultrasonică în domeniul 7-1,5 - favorabil proceselor de fermentare anaerobă 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 anaerobă (37,5°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 → Corecție pH cu NaOH → Ultrasonicare → Fermentare anaerobă

Operarea bioreactoarelor a fost discontinuă, în șarje. După epuizarea capacității de generare biogaz a primei șarje (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 funcționare 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 perioadă lungă de însămânțare datorită încărcării inițiale cu nămol vechi (fermentat și nefermentat);

RO 132382 B1

- reactorul B2, în care nămolul nefermentat (încărcat și în reactorul B1) a fost pretratată ultrasonic, a început să producă biogaz după 6 zile; 1
- producția de biogaz a continuat timp de două săptămâni volumul colectat fiind de ~ 25 L; 3
- Cantitatea de biogaz din bioreactorul de testare este dublă față de cea obținută în cazul altei șarje de nămol tratată ultrasonic dar la $pH = 6,5$. 5
- În fig. 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. 7
- Se poate observa creșterea conținutului de acizi grași volatili timp de 11 zile (4,5 L biogaz generat) urmată de o scădere a acestuia concomitent cu creșterea volumului de biogaz generat (~ 20 L) 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_2/L la 14080 mg O_2/L (50%) fiind transformată în biogaz (69% gaz metan). 9
- 11
- 13

1

Revendicări

3

1. Procedeu de pretratere a nămolurilor biologice din stațiile de epurare a apelor uzate orășenești prin sonicare, **caracterizat prin aceea că**, se utilizează atât ultrasonicarea simplă a amestecului de nămol din stația de epurare cât și ultrasonicarea alcalină, separat sau în cicluri alternative, obținându-se un biocombustibil cu un conținut în metan de minimum 70%.

7

9

2. Procedeu de pretratere a nămolului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, alcalinizarea nămolului pentru etapa de ultrasonicare alcalină se face cu NaOH până la $pH = 10,5$.

11

13

15

3. Procedeu de tratare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, aplicarea câmpului ultrasonic la pretraterea nămolului biologic, alcalinizat și nealcalinizat, are loc în cicluri succesive, de exemplu, o săptămână pretratere ultrasonică simplă urmată de două săptămâni de pretratere ultrasonică alcalină funcție de condițiile specifice instalațiilor industriale cu funcționare continuă, ceea ce conduce la menținerea constatată a producției de biogaz cu un grad de transformare a încărcării organice în biogaz de minimum 50%.

