

CZU: 661.1: 157.164

EFICIENTIZAREA OBȚINERII SEDIMENTELOR FURAJERE B₁₂-VITAMINIZATE DIN APE REZIDUALE AGROINDUSTRIALE: 2. MODIFICĂRI ALE UTILAJULUI

*Victor COVALIOV, Valentin BOBEICĂ,
Olga COVALIOVA, Vladimir NENNO*

Universitatea de Stat din Moldova

Prin modificări constructive ale dispozitivelor bioreactorului și soluții noi: separarea zonelor acetogenă și metanogenă în interiorul bioreactorului, recircularea CO₂ și suplimentarea acestuia cu H₂ exogen, adsorbția vitaminei B₁₂ din lichidul postfermentare cu diatomită s-a obținut ridicarea conținutului de vitamina B₁₂ în sedimentele epurării fermentativ-metanogene (anaerobe) a borhotului postalcoolic până la calitatea de concentrat furajer B₁₂-vitaminizat, concomitent cu intensificarea producerii biometanului, ca elemente ale ridicării eficienței ecologo-economice a epurării anaerobe a borhotului.

Cuvinte-cheie: bioreactor, producerea biometanului, vitamina B₁₂, concentrat furajer B₁₂-vitaminizat, H₂ exogen, metanogeneză, recircularea CO₂.

MORE EFFICIENT PRODUCITON OF VITAMINIZED FORAGE SLUDGE CONTAINING B₁₂ FROM AGRO-INDUSTRIAL WASTES: 2. EQUIPMENT MODIFICAITON

The increase in vitamin B₁₂ contents in the sludge was obtained resulted from the methanogenic (anaerobic) digestion of post-distillery vinasse, through the design modifications of bioreactor interior, CO₂ re-circulation and its interaction with additionally dosed exogenic hydrogen. Vitamin B₁₂ was further adsorbed on diatomite surface from the post-digestion liquid, which made it possible to produce the cattle forage concentrate enriched with vitamin B₁₂. At the same time, biomethane production was intensified, being the element of ecologically-economic efficiency of anaerobic treatment of vinasse (agro-industrial waste).

Keywords: bioreactor, biomethane production, vitamin B₁₂, forage concentrate vitaminized with B₁₂, exogenic H₂, methanogenesis, CO₂ re-circulation.

Introducere

Importanța aplicativă a producerii preparatelor B₁₂-vitaminizate. Vitamina B₁₂ este un cuplu de cobalamine, compuși biochimici naturali, esențiali pentru organismele uman și animal, dintre care cel mai activ compus este ciancobalamina. Vitamina B₁₂ este deosebit de importantă ca factor activ al hematopoezei și dezvoltării speciilor de mamifere și a multor specii de microorganisme. Aceasta stimulează schimbul de proteine, participă la optimizarea conținutului de aminoacizi (metionină, valină, treonină, leicină) în organismul animal și uman. Datorită acestor funcții, preparatele de vitamina B₁₂ se utilizează atât în medicina umană, pentru tratarea diferitelor maladii, inclusiv a diferitelor forme de anemie și cancer al sângelui, bolilor ficatului și al., cât și pentru prevenirea și tratarea unui șir de maladii la animale, care scad cantitatea și calitatea produselor animaliere. Diferite adaosuri nutritive, îmbogățite cu vitamina B₁₂, introduse în hrana acestora sunt factor important al formării productivității vităritului și aviculturii. Asemenea preparate sunt un ingredient indispensabil al hranei vitelor și păsărilor crescute în mod industrial, obligatoriu pentru prevenirea unui șir de maladii ale acestora și pentru menținerea productivității și calității produselor animaliere și avicole, în special produse la nivelul industrial.

În scopul asigurării vităritului în lume, se produc, prin procedee microbiologice, preparate furajere cu diferite conținuturi de vitamina B₁₂, de la câteva zeci până la câteva sute de mg vitamină la kg preparat. Este răspândită producerea industrială a unor asemenea preparate pe baza utilizării în calitate de substrat pentru microorganismele metanogene a borhotului postalcoolic de la distilarea vinului [1-4]. În urma tratării anaerobe a acestuia cu biocenoze de bacterii anaerobe, metanogene, care includ microorganisme glucidfermentatoare, metanproducătoare, amonificatoare, sulfatreducătoare, se produce metan, alte gaze și o cantitate anumită de ciancobalamina.

Procedeele cunoscute și aplicate de obținere a adaosurilor nutritive vitamino-proteice în calitate de concentrat furajer de vitamina B₁₂ din borhot postalcoolic au la bază fermentarea metanogenă a borhotului în condiții

termofile la 53-55°C, evaporarea și uscarea produsului [5]. Concentrația de vitamina B₁₂ (ciancobalamina și alte cobalamine) în produsul obținut este de 20-30 mg/kg. În același timp, gazele formate în urma fermentării conțin până la 60-70% metan, având o valoare energetică de 6200 - 6500 kkal/m³. Epurarea biologică prin fermentare microbiologică poate fi aerobă și anaerobă. Ultima variantă deschide și perspectivele de a obține biogaz cu conținut de metan și produse (nămol, faza lichidă) cu conținut de vitamina B₁₂. Aceste perspective potențiale transformă deșeurile în cauză în sursă energetică regenerabilă și în materie primă pentru diferite produse cu destinație agricolă: nămol – fertilizant pentru sol, adaos furajer vitaminizat, apă pentru irigare. Astfel, utilizând acest procedeu de epurare a deșeurilor lichide, industria bioalcoolului poate deveni o producere conformă principiilor dezvoltării durabile, fără deșeuri, cu funcționare în ciclul închis. Însă, pentru sporirea eficienței procesului, dezvoltarea domeniului pe o astfel de direcție are de depășit câteva bariere, asociate atât cu viteza în timp, cât și cu ridicarea conținutului de metan în biogaz, ceea ce concomitent ridică și conținutul vitaminei B₁₂ în sedimentul format și în lichidul epurat. Există diferite abordări privind depășirea acestor bariere. În lucrarea noastră anterioară [6] au fost prezentate anumite abordări tehnologice cu elemente principial noi. În prezenta lucrare propunem anumite modificări ale utilajului liniei tehnologice, care conduc la eficientizarea procesului de formare a vitaminei B₁₂ concomitent cu creșterea conținutului de metan în biogazul care se formează la epurarea borhotului în condițiile intensificării procesului de fermentare.

Rezultate și discuții

1. Descrierea generală a cercetării

Urmând scopul propus, ridicarea conținutului de vitamina B₁₂ în sedimentul fermentării anaerobe a borhotului cu transformarea acestuia din deșeu în concentrat furajer B₁₂-vitaminizat este privită ca una dintre modificările procesului, care pot transforma distilarea industrială a bioetanolului într-un ciclu tehnologic închis, fără deșeuri, de înaltă eficacitate energetică, cu impact minim asupra mediului înconjurător în corespundere cu principiile ecologiei industriale. În prezenta lucrare examinării sunt supuse elaborarea, modificarea și combinarea optimă a unor utilaje noi de epurare a apelor reziduale postdistilare alcoolică în scopul conjugării activităților de intensificare a metanogenezei, ca condiție fundamentală a formării vitaminei B₁₂ în procesul tratării anaerobe a borhotului postdistilare alcoolică. Astfel, sedimentul de la epurarea lichidului se transformă într-un produs B₁₂-vitaminizat, care poate fi utilizat în calitate de concentrat furajer vitaminizat. Totodată, asemenea abordare are și avantaje de mediu – prevenirea eliminării în mediu a unui deșeu, și avantaje economice – asigurarea sectorului zootehnic cu adaos B₁₂ - vitaminic ieftin.

Sarcina reiese din premisa că prin anumite modifi cări ale bioreactorului și utilajului auxiliar pot fi îmbunătățite condițiile optime pentru fermentarea metanogenă la maximum a substratului organic din borhot, condiție care poate conduce real la creșterea cantității de compuși cu activitate B₁₂-vitaminică în produsele epurării anaerobe a borhotului postalcoolic.

În cadrul prezentei cercetări s-a recurs la cuplarea a două abordări privind obținerea sedimentului cu nivel ridicat al conținutului de compuși cu activitate B₁₂-vitaminică ca produs al procesului de epurare a apelor postdistilare a bioetanolului: optimizarea constructiv-funcțională a bioreactorului și reducerea pierderilor de vitamină în procesul de izolare a produselor fermentării. În cazul fiecărei abordări au fost elaborate soluții noi cu eficiență economico-ecologică ridicată.

În calitate de substrat supus epurării a fost utilizat lichidul rezidual de la distilarea bioetanolului din material oenologic, numit în cele ce urmează borhot. Înainte de a fi deversat în mediul natural acesta este supus epurării. Una dintre caracteristicile acestui deșeu este aciditatea. Datorită conținutului de acizi organici, aciditatea borhotului variază între valorile pH = 3,5–5,5, mediu în care bacteriile metanogene nu funcționează, ceea ce solicită neutralizarea prealabilă a borhotului. La ora actuală sunt propuse diferite procedee de neutralizare electrochimică cu adaos de substanțe bazice, în special hidroxid de sodiu. Acestea ridică substanțial cheltuielile de energie (tot aici trebuie luate în considerare și costurile producerii de NaOH), materiale și volumul de muncă. În cadrul prezentei cercetări a fost elaborat un procedeu nou, mai avantajos, de neutralizare prealabilă a borhotului până la valorile pH = 6-7, bazat pe tratarea borhotului fierbinte, la ieșirea de la distilare, cu meluză măcinată, un reziduu de la carierele de piatră calcaroasă. După neutralizare urmează sedimentarea produsului solid, care poate fi utilizat în scopuri agricole: tratarea solurilor acide, adaos în hrana păsărilor, vitelor. Făina calcaroasă este un reactiv ecologic pur, se utilizează pentru neutralizarea diferitelor lichide cu mediu acid și ca supliment mineral în hrana animalelor și păsărilor agricole, ca adaos la producerea nutrețurilor combinate (GOST 26826-86).

2. Modificări constructive ale utilajului pentru stimularea fermentării anaerobe a borhotului cu acumularea vitaminei B₁₂

Modificările propuse în acest compartiment țin de prima abordare, din cele două preconizate de scopul lucrării, și anume: de optimizările constructiv-funcționale ale bioreactorului. Aici sunt prevăzute, în special, modificări ale bioreactorului propriu-zis și ale conectării la bioreactor a unui electrolizor special pentru saturarea mediului cu hidrogen, necesar aprofundării procesului de metanogeneză.

a. Bioreactorul combinat pentru obținerea adaosului nutritiv B₁₂-vitaminizat

Sarcina elaborării unui bioreactor modificat pentru fermentarea anaerobă a fost pusă în scopul îmbunătățirii unor caracteristici ale eficienței joase a bioreactoarelor cunoscute, cum ar fi: funcționarea în regim ciclic, gabaritele mari, condițiile termofile de funcționare, posibilități reduse de reglare a calității produsului finit.

Noua soluție constructivă a bioreactorului [7] a fost concepută astfel, încât să asigure compactitatea construcției, reducerea energointensității, ridicarea productivității procesului din contul trecerii funcționării bioreactorului în regim continuu cu sporirea concomitentă a calității și cantității sedimentului finit cu conținut de vitamina B₁₂, decurgerea procesului de fermentare în condiții mezofile, aprofundând gradul de epurare a apei reziduale și măbind cantitatea biometanului obținut și conținutul acestuia în biogaz.

Esența bioreactorului combinat elaborat pentru obținerea adaosului nutritiv B₁₂-vitaminizat (Fig.1) în procesul epurării apei reziduale postdistilare alcoolică are la bază, în principiu, elementele constructive caracteristice bioreactoarelor cunoscute: blocul cilindric cu garnisaj pentru fixarea microflorei, dotat cu tuburi de intrare și ieșire a lichidului supus procesării, precum și pentru evacuarea biogazului și sedimentului, senzor de presiune și electrolizor cu electrozi separați printr-o diafragmă și instalați în interior [8]. Modificările țin de următoarele: bioreactorul este executat cu fund conic, suplimentar dotat cu agitator fixat la tubul de intrare a borhotului pentru dozarea microadaosurilor (stimulenți ai fermentării, compuși intermediari pentru biosinteza vitaminei ș.a.) necesare formării suplimentare de vitamină, tubul de evacuare a lichidului este unit cu o cameră curgătoare, inelară, externă, umplută cu adsorbant pentru adsorbția vitaminei din lichidul fermentat. În interiorul corpului este montată o membrană înclinată, care separă zonele acetogenă și metanogenă ale fermentării anaerobe. Membrana asigură scurgerea între aceste zone prin partea de jos, faza gazoasă din partea acetogenă se dă în barbotor printr-un zăvor hidraulic cu conductă în partea de jos a zonei metanogene, sub care este instalat blocul tubular cu scurgere al electrolizorului – sursă de hidrogen pentru suplimentarea amestecului reactant cu acest gaz necesar intensificării metanogenezei, fapt care indirect stimulează producerea vitaminei B₁₂ de către microorganisme.

Necesitatea conectării în construcția bioreactorului a unui electrolizor pentru cazul ridicării conținutului de vitamină B₁₂ în sediment a fost dedusă în urma examinării mecanismului biochimic al formării metanului. Este cunoscut faptul că fermentarea anaerobă a biomasei decurge printr-o serie de faze, cele principale fiind hidroliza, fermentarea acetogenă și fermentarea metanogenă, fiecare dintre aceste procese având mecanisme destul de complexe. Printre diferiții compuși intermediari care se formează în primele două dintre aceste faze sunt dioxidul de carbon și o anumită cantitate de hidrogen în diferite forme. Cu toate acestea, pentru procesul vital al bacteriilor metanogene este nevoie și de oxigen liber, care în condiții anaerobe este practic absent. În această situație, o sursă de oxigen este molecula de CO₂. La faza metanogenă a procesului biochimic, CO₂ prin interacțiunea cu hidrogenul generează oxigen, prin reacția biochimică generală: $CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + 2O^*$. Oxigenul format în acest mod este sursa de viață a microorganismelor, iar metanul (CH₄) este un rezultat al acestui proces biochimic. Însă, la faza metanogenă se consumă numai o parte din CO₂ format la fazele anterioare. Efectul este cauzat de insuficiența hidrogenului, format în primele două faze ale fermentării biochimice, pentru transformarea completă a CO₂ în metan. Prin aceasta se explică prezența unor cantități reziduale mari, de 30-40%, de dioxid de carbon în biogazul obținut prin tehnologiile cunoscute. În consecință, dozarea suplimentară de hidrogen poate intensifica faza metanogenă a fermentării. Concomitent, intensificarea activității microorganismelor metanogene va duce la creșterea cantității produse de vitamină B₁₂. Soluția propusă pentru compensarea deficitului de hidrogen în cazul dat a și fost dotarea bioreactorului cu un electrolizor modificat, cu eficiență energetică mărită, în calitate de sursă de hidrogen suplimentar.

Astfel, modelul propus de bioreactor combinat se caracterizează printr-o serie de avantaje, atât în aspectul obținerii concentratului vitaminizat, cât și al obținerii biogazului și eficienței economice a epurării apei reziduale postdistilare alcoolică:

– prezența agitatorului instalat la tubul de intrare permite reglarea cantității de microadaosuri și dirijarea calității produsului obținut care conține vitamina B₁₂;

– separarea zonei acetogene a bioreactorului, în care preponderent se elimină oxizi de carbon (CO , CO_2) cu ajutorul diafragmei înclinate, de zona unde se produce formarea biochimică a metanului (CH_4) permite direcționarea prealabilă a acestor oxizi gazoși în zona de amestecare a lor cu hidrogenul obținut prin electroliză, și mai apoi – în zona metanogenezei, fapt ce contribuie la intensificarea fermentării cu impact pozitiv asupra formării vitaminei B_{12} ;

– energointensivitatea și consumul energetic mai reduse ale procesului, consecință a decurgerii procesului de fermentare în regim mezofil la temperatura optimală de $33 \pm 2^\circ\text{C}$ și nu la temperaturi mai mari.

În afara acestora, consumul de energie externă poate fi redus sau exclus datorită posibilității cogenerării în baza biogazului format a energiilor termică și electrică și utilizării parțiale a acestora pentru menținerea regimului termic al bioreactorului și pentru alimentarea electrolizorului.

b. Modificarea constructivă și eficientizarea funcționării electrolizorului

În scopul eficientizării, sporirii posibilităților de manevrare în dozarea hidrogenului și al echilibrării lejere a cantității acestuia în raport cu CO_2 unor modificări constructive a fost supus și electrolizorul [8]. Noua schemă constructivă a blocului de electrozi cu scurgere prevede separarea spațiilor anodului și catodului printr-o membrană tubulară poroasă de ceramică, care îmbunătățește transferul de masă în volumul electrolitului alcalin, care are conductibilitatea electrică maximă și rezistență internă joasă. Consumul de energie electrică pentru electroliză W este proporțional tensiunii V și cantității de electricitate U , adică $W = V \cdot U$. În acest caz, cantitatea teoretică de energie necesară emisiei 1m^3 de hidrogen și a 1m^3 de oxigen din apă constituie $2,95\text{ kWh/h}$. Practic, această cantitate este determinată de mărimea tensiunii la electrozi, care, conform legii lui Ohm, depinde de pierderile de la rezistența internă a sistemului de electrozi. Prezența catodului tubular perforat care contactează cu suprafața diafragmei poroase de ceramică și coaxial dispus în ceramica tubulară a anodului cilindric permite a micșora la maximum distanța dintre electrozi (până la 5 mm), ceea ce și mai mult reduce pierderile ohmice și, respectiv, consumul de energie electrică la electroliză (Fig.2).

Material și metode

Bioreactorul combinat

Bioreactorul modificat și combinat cu electrolizor include corpusul cilindric 1, executat cu fund conic, încălzire internă și garnisajul 2 pentru imobilizarea microflorei, dotat cu tubul 3 de intrare cu agitatorul 4 fixat pe el și tubul 5 de evacuare a lichidului, unit cu camera curgătoare, inelară, externă 6, umplută cu diatomită 7, membrana înclinată 8 cu batardoul curgător de jos 9, care separă zona acetogenă 10 cu zăvorul hidraulic 11 și țava 12 cu barbotorul 13 din zona metanogenă 14, în partea de sus a căreia este instalat zăvorul hidraulic 15 pentru evacuarea biometanului și manometrul 16, iar în partea de jos a acesteia se situează blocul tubular 17 al electrolizorului în formă de țevă de ceramică 18 (Fig.2) în calitate de diafragmă cu intrarea 19 și ieșirea 20 a electrolitului care circulă forțat de pompa 21 prin rezervorul intermediar 22 dotat cu dozatorul apei de compensare 23 și nivelometrul 24. În interiorul țevii de ceramică 18 coaxial este instalat anodul 25, iar în exteriorul țevii – catodul cilindric perforat 26 și cu fascicule de electrozi din sârmă (filament) 27, care formează zona 28 de amestecare a gazelor. De asemenea, în partea de jos a fundului conic 29 al corpului 1 este instalat tubul 30 cu supapă pentru evacuarea periodică a sedimentului.

Bioreactorul funcționează astfel: borhotul de la producerea spirtului se dă prin tubul 3 în agitatorul 4, unde concomitent se pot da dozat microadaosurile care stimulează creșterea productivității procesului de fermentare anaerobă și de obținere a metanului, adaos care include stimulenți ai creșterii plantelor și compuși

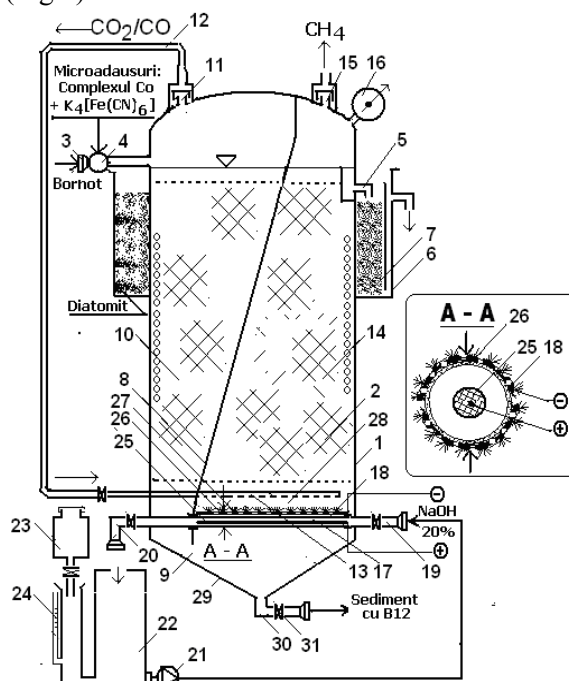


Fig.1. Schema tehnologică a bioreactorului combinat pentru intensificarea producerii anaerobe a sedimentelor cu conținut de vitamina B_{12} și schema (profilul «A-A») secțiunii transversale a electrolizorului (indicate în text) [Brevet MD de invenție nr.4156].

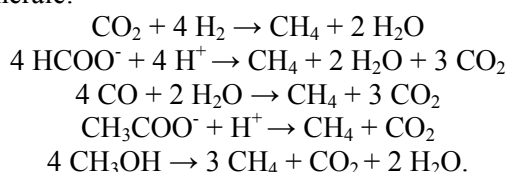
care ridică eficacitatea sintezei vitaminei B₁₂ în condițiile metanogenezei și care reprezintă compuși complecși ai cobaltului și ferocianuri. După care acest amestec se introduce în corpul 1 al bioreactorului umplut cu garnisaj pentru imobilizarea microflorei, care servește pentru stabilizarea condițiilor fermentării anaerobe. Datorită încălzirii interne în reactor se menține regimul optim mezofil în limitele 33±2°C.

Separarea spațiului intern al bioreactorului cu ajutorul membranei înclinată 8 contribuie la localizarea fazelor procesului biochimic de fermentare anaerobă și îmbunătățește condițiile decurgerii acestora. Prima fază, cea acidogenă, și hidroliza substanțelor organice se realizează în zona 10, produsele acestora fiind hidrogenul, bioxidul de carbon, etanolul, acizii acetic, propionic și butiric conform ecuației generale:



Produsele gazoase eliminate (CO₂, H₂ și CO), sub presiunea proprie, excesivă, se transferă prin zăvorul hidraulic 11 și țeava 12 în barbotorul 13, care se află în zona metanogenă de jos. Concomitent cu aceasta, lichidul prelucrat în faza acetogenă se scurge prin puntea de conexiune (batardoul) 9 în zona metanogenă.

La faza metanogenă a fermentării finalizează procesul complex de scindare a compușilor organici în condiții anaerobe, în care metanobacteriile utilizează pentru vitalitatea lor substratul care se formează la stadiile inițiale conform următoarelor ecuații generale:



Faza primară a acestui proces este interacțiunea CO₂ cu H₂. Prezența unei cantități mari de CO₂ (30-40% și mai mult) în compoziția biogazului obținut prin procedeele cunoscute poate fi datorată insuficienței de hidrogen pentru asigurarea raportului componentelor reactante necesar transformării complete a acestora cu obținere de metan. În acest timp se include în funcțiune blocul de electrozi 17 al electrolizorului prin transmiterea de curent continuu la anodul cilindric 25 și catodul cilindric perforat 26 cu fascicule de electrozi din sârmă 27, separați prin diafragma tubulară din ceramică. Prin această diafragmă, cu ajutorul pompei 21, circulă electrolitul alcalin, care se dă prin intrarea 19 și se evacuează prin ieșirea 20 în rezervorul intermediar 22, dotat cu rezervorul de dozare 23 și nivelometrul 24, unde la soluția alcalină de electrolit se adaugă apă proaspătă, a cărei cantitate scade în procesul de electroliză.

7. Electrolizorul

Electrolizorul (Fig.2) conține o țeavă din metal poros cu modificarea suprafeței electrozilor cu aliajul Ni-Re prin metoda chimico-catalitică. Electrolitul este circulator, în interiorul căruia coaxial este instalat anodul cilindric, iar în exteriorul țevii – catodul perforat. Între catod și barbotor se formează zona de amestecare a gazelor, pentru ce catodul este executat în formă de țeavă perforată cu fascicule de electrozi din sârmă (filament) fixați pe ea. Țeava de ceramică poroasă este conectată cu rezervorul intermediar pentru circulația electrolitului, dotat cu nivelometru și dozator pentru apa de completare. În calitate de electrolit pentru obținerea hidrogenului în blocul cu scurgere a electrozilor se utilizează soluție de 25-29% KOH sau de 16-18% NaOH.

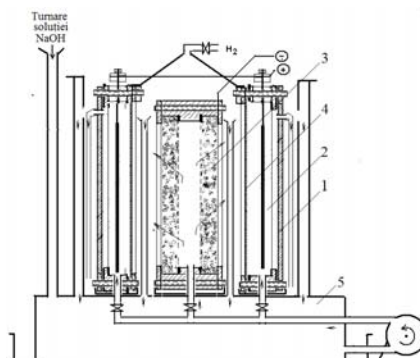
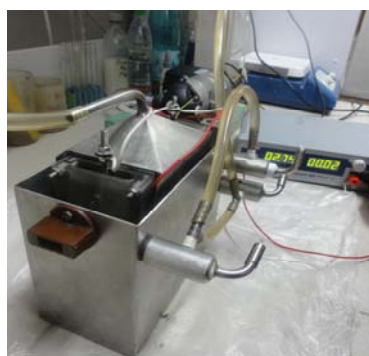


Fig.2. Vederea și schema generală a electrolizorului pilot de hidrogen (variante de laborator) cu electrozi poroși tridimensionali și suprafața modificată cu aliaj Ni-Re : 1 – corp; 2 – camere anodice; 3 – catoade tridimensionale cu scurgere; 4 – diafragmă; 5 – cameră auxiliară pentru electrolitul recirculator (Brevete MD Nr.3660, 4087, 4109).

Concluzii

1. În scopul eficientizării ecologo-economice a producerii sedimentelor B₁₂-vitaminizate concomitent cu producerea biometanului a fost elaborat un nou tip de bioreactor modificat – „Bioreactorul combinat”, prevăzut cu dispozitiv de separare a fazelor acetogenă și metanogenă ale fermentării anaerobe, cu dispozitiv de introducere în fazele fermentării a microadaosurilor, cu filtru inelar cu diatomită și scurgere pentru izolarea adsorbivă a vitaminei B₁₂, fund emisferic pentru a facilita îndepărtarea nămolului, conectat cu sursă de hidrogen (electrolizor) și dispozitive pentru recircularea CO₂, amestecarea acestuia cu hidrogen și introducerea amestecului gazos în faza metanogenă a fermentării.

2. Pentru obținerea electrolitică a hidrogenului din soluții de NaOH și KOH a fost elaborat un electrolizor modificat, dotat cu catod poros cu suprafața placată cu aliaje speciale, cu spațiile anodului și catodului separate printr-o diafragmă specială, cu productivitate mare de hidrogen și consum specific de energie mic.

3. Utilizarea utilajului elaborat, destinat eficientizării purificării apelor uzate ale industriei vinicole și distilării spiritului prin fermentarea anaerobă cu formarea unui sediment B₁₂-vitaminizat, a redus în condițiile de experiment timpul de fermentare cu cca 30%, a ridicat cantitatea de vitamină B₁₂ în produsele fermentării cu 20%, față de condițiile variantei de control, ridicând calitatea nămolului nativ și a adsorbantului de diatomită până la starea de adaosuri furagere B₁₂-vitaminizate.

Referințe:

- BORIES, A. Methanization des eaux reziduales de distilleries vinicoles. In: *Ind. Alim. Agric.*, 1982, vol.99, p.215-225.
- BELTRAN, F.J., GARCIA-ARAYA, J.F., ALVAREZ, P.M. Wine distillery wastewater degradation. În: *J. Agric. Food. Chem.*, 1999, vol.47, no.9, p.3919-3924.
- BORJA, R., MARTIN, A. LUQUE, M., DURAN, M.M. Kinetic study of anaerobic digestion of wine distillery wastewater. In: *Process Biochem.*, 1993, vol.28, p.83-90.
- GARCIA-BERNET, D. et al. Application of the down-flow fluidized bed to the anaerobic treatment of wine distillery wastewater. In: *Wat. Sci. Tech.*, 1998, vol.8, no.9, p.393-399.
- ТУРОВСКИЙ, И.С. *Обработка осадков сточных вод*. Москва: Стройиздат, 1982. с.196-197.
- COVALIOV, V., BOBEICĂ, V., COVALIOVA, O. Procedul modificat de producere biochimică a ciancobalaminei (vitamina B₁₂) din deșeuri agroindustriale. 1. Modificări tehnologice privind intensificarea procesului de obținere a adaosului furager. În: *Studia Universitas Moldaviae. Seria „Științe reale și ale naturii”*, 2015, nr.6 (86), p.25-32.
- UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Electrolizor compact pentru obținerea hidrogenului*: Brevet MD nr. 322Y. Inventatori: COVALIOV V., COVALIOVA O., DUCA GH. Publ. 2011, BOPI, nr.1.
- UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Bloc modular electrochimic pentru generarea hidrogenului*. Brevet MD Nr.4109. Inventatori: COVALIOV V., COVALIOVA O. Publ. 2011, BOPI, nr.4.

Notă: Studiul este finanțat și realizat în cadrul Proiectului cu cifrul 15.820.18.03.09.STCU/5998 „Obținerea biogazului cu valoare calorică înaltă ca sursă de „energie verde” din deșeuri agroindustriale: tehnologia intensivă și bioreactorul complex”.

Prezentat la 22.09.2016