



MD 188 Z 2010.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **188** ⁽¹³⁾ **Z**

(51) Int. Cl.: *C02F 11/04* (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)
C02F 103/32 (2006.01)
C01C 3/12 (2006.01)

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

(21) Nr. depozit: s 2009 0217 (22) Data depozit: 2009.11.23	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.04.30, BOPI nr. 4/2010
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; NENNO Vladimir, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de tratare biochimică a deșeurilor vinicole**

(57) **Rezumat:**

1

Invenția se referă la procesele de tratare biochimică a deșeurilor organice industriale, și anume a deșeurilor vinicole.

Procedeul, conform invenției, include fermentarea anaerobă în condiții mezofile cu obținerea biogazului a unei mase, ce conține borhot și floșlam, obținut prin electroflotare după solubilizarea Albastrului de Berlin din precipitatele cianice cleioase, având următorul raport al componentelor, în % de volum:

borhot 60...80

2

5 floșlam 20...40,
totodată fermentarea anaerobă se efectuează prin intermediul microflorei fixate în strat fluidizat, la un timp de retenție în biodozator de 2...4 zile.

10 Rezultatul constă în utilizarea deșeurilor vinicole și majorarea producției de biogaz în procesul de fermentare anaerobă.

Revendicări: 1

15

MD 188 Z 2010.04.30

Descriere:

Invenția se referă la procesele de tratare biochimică a deșeurilor organice industriale, și anume a deșeurilor vinicole.

5 Sunt cunoscute procedeele de neutralizare a deșeurilor organice provenite din industria de obținere a produselor prin fermentare, la distilarea alcoolului, unde se formează deșeuri organice industriale cu grad înalt de poluare, care folosesc fermentarea apelor uzate și a sedimentelor de drojdii [1].

10 Aceste procedee nu sunt aplicabile pentru tratarea biochimică a sedimentelor de la cleirea vinului, care conțin și alți componenți greu degradabili și particule mecanice, cum ar fi flocoșlamul și bentonita utilizată pentru intensificarea limpezirii vinului. Astfel de sedimente pot conține compuși ferocianici, proveniți de la demetalizarea vinului la tratarea lor cu ferocianură de potasiu, care, fiind toxici, împiedică dezvoltarea microorganismelor în procesul de metanizare și frânează viteza proceselor biochimice anaerobe.

15 Cea mai apropiată soluție este procedeul de neutralizare biochimică a deșeurilor vinicole cu conținut de borhot prin fermentarea anaerobă în condiții mezofile [2].

În acest procedeu la introducerea altor deșeuri, cum ar fi precipitatele cianice cleioase, procesul de fermentare anaerobă este frânat și poate fi întrerupt definitiv ca urmare a intoxicației microorganismelor aceto- și metanogene din metantancuri.

20 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în a eficientiza tehnologia de obținere a biogazului din deșeurile vinicole și a majora producția de biogaz în procesele de fermentare anaerobă.

25 Esența procedurii de tratare biochimică a deșeurilor vinicole constă în fermentarea anaerobă în condiții mezofile cu obținerea biogazului a unei mase, ce conține borhot și floșlam, obținut prin electroflotare după solubilizarea Albastrului de Berlin din precipitatele cianice cleioase, având următorul raport al componentelor, în % de volum:

borhot	60...80
floșlam	20...40,

totodată fermentarea anaerobă se efectuează prin intermediul microflorei fixate în strat fluidizat, la un timp de retenție în biodozator de 2...4 zile.

Rezultatul constă în utilizarea deșeurilor vinicole și majorarea producției de biogaz în procesul de fermentare anaerobă.

30 Rezultatul se obține datorită următorilor factori:

- floșlamul, obținut prin electroflotare după solubilizarea Albastrului de Berlin din precipitatele cianice cleioase, fiind introdus suplimentar în amestec cu borhotul are reacție alcalină cu valori ale pH = 8,5...9,5, iar borhotul are, de obicei, reacție acidă, pH fiind de ordinul 4,0...5,5, ceea ce asigură neutralizarea biomasei supuse tratării biochimice și favorizează fermentarea anaerobă a amestecului;

35 - un astfel de floșlam este saturat cu hidrogen de electroliză, prezența căruia la stadiul de metanogeneză contribuie la interacțiunea lui cu CO₂ și transformarea în metan (CH₄), majorând producția acestuia și conținutul lui în biogaz și, respectiv, sporind puterea lui calorică, ceea ce este important la utilizarea biogazului pentru producerea energiei termice și electrice;

40 - floșlamul nu conține compuși toxici ai cianurilor de fier, care ar acționa asupra dezvoltării microflorei, deoarece aceștia sunt separați la levigarea sedimentelor cleioase și utilizați separat;

45 - componenta de drojdii organice în floșlamul sedimentelor cleioase se raportează la substanțe biochimice ușor degradabile în procesele de metanogeneză, iar prezența în sedimentele cleioase a particulelor dispersate de bentonită favorizează fixarea și dezvoltarea pe suprafața lor a microflorei și formarea de nămol activ, care sporește schimbul de masă în volumul bioreactorului, ceea ce conduce la intensificarea proceselor biochimice;

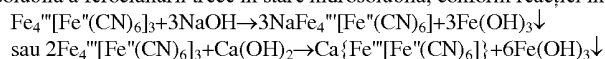
50 - prezența hidroxizilor de fier, pe de o parte, acționează favorabil asupra desfășurării procesului biochimic, iar pe de altă parte, în stadiul final leagă hidrogenul sulfurat agresiv degajat în acest proces, reducând conținutul lui în biogaz, asigurând autocurățarea biogazului direct în bioreactor fără aplicarea unor aparate speciale pentru curățarea biogazului și favorizând îmbunătățirea condițiilor de utilizare a acestuia. Borhotul de la distilarea vinului în alcool are aceleași componente cu ale vinului și se caracterizează prin valori înalte ale CCO până la 30...35 g/l și CBO până la 10...20 g/l.

55 Floșlamul sedimentelor de la cleire sub formă de spumă saturată cu bule de hidrogen de electroliză se obține prin solubilizarea cianurilor de fier cu ajutorul unui reactiv alcalin din sedimentele cianice cleioase, cu separarea fazelor solidă și lichidă prin electroflotare.

60 Sedimentele cianice cleioase provin de la limpezirea și demetalizarea vinului materie primă. Inițial ele conțin bentonită și o masă organică compusă din drojdii, substanțe organice liante pentru cleirea vinului și componentele vinului. Afară de aceasta, ele mai conțin fier (III) - feri (II) cianuri (Albastru de Berlin - ferocianură fierică [Fe(CN)₆]Fe₄), care se formează la cleirea vinului cu ferocianură de potasiu / prusiat galben de potasiu K₄[Fe(CN)₆] pentru eliminarea compușilor

fierului (III). Aceste ferocianuri de fier sunt acumulate la fabricile de vin din Moldova și alte țări vinificatoare în cantități foarte mari, prezentând un grav pericol ecologic.

Procesul selectiv de levigare a formei greu solubile de ferocianură de fier din sedimentul de cleire se efectuează prin tratare cu soluție de var sau monoxid de sodiu, în rezultatul căreia forma insolubilă a ferocianurii trece în stare hidrosolubilă, conform reacției în formă generală:



Pentru separarea concentratului alcalin al albastrului de Prusia de particulele solide ale bentonitei, drojdiilor/levurilor și de alte componente în stare de suspensie se recurge la electroflotarea intermitentă ulterioară cu obținerea unui produs sub formă de spumă. În componența sa intră, în afară de bentonită, drojdiile/levuri și alte substanțe insolubile ale sedimentelor de la cleire, precum și hidroxid de fier (III) care se separă din albastrul de Prusia tratat. Sedimentul insolubil tratat în acest mod nu conține practic substanțe toxice, se raportează la gradul IV de periculozitate și poate fi folosit pentru a fi adăugat în borhotul de la vinificație, care este supus fermentării anaerobe.

Procesul de electroflotare se efectuează în aparate cu funcționarea continuă la tensiunea curentului la electrozi de 3...7 V și densitatea catodică de 1,0...5,0 A/dm². La acești parametri consumul specific total de energie electrică pentru această operație constituie cel mult 0,1...0,15 kW/m³ de suspensie tratată. Viteza procesului de separare a suspensiilor coloidale prin electroflotare este destul de mare; el are loc în 2...5 min. În componența floșlamului se conțin levuri și alte componente organice, precum și particule de bentonită și o anumită cantitate de hidroxid de fier, care provine de la procesul de trecere a Albastrului de Prusia din stare insolubilă în solubilă în apă.

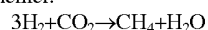
Albastrul de Prusia solubil în apă ulterior este separat sub formă de sediment cu ioni de cupru sau cu alte metale conform unei alte tehnologii cunoscute pentru a fi utilizat ulterior, iar floșlamul este amestecat cu borhotul din vinificație în scopul intensificării fermentării anaerobe a amestecului obținut.

floșlamul obținut are următoarea componență, în % de masă:

levuri/drojdiile	5...7
bentonită	5...10
adaosuri de cleire (gelatină), coloranți, taninuri	0,05...0,1
hidroxid de fier	0,1...0,3
alcool	0,6...1,0
microbule absolute de hidrogen de electroliză	0,03...0,07
cianuri de fier	lipsă.

Hidrogenul reprezintă un metabolit important al degradării anaerobe a substanțelor organice.

În procesele reale biochimice el se formează din apă în urma activității vitale a bacteriilor anaerobe. Apoi, sub acțiunea numărului mare al microorganismelor metanogene, bioxidul de carbon (CO₂) rezultat din procesele biochimice interacționează cu hidrogenul, formând CH₄ conform schemei:



Introducerea în procesul de fermentare anaerobă a biomasei a unei cantități suplimentare de hidrogen, absorbit sub forma unor microbule în floșlamul sedimentului de la cleire amestecat cu borhotul de la vinificație, contribuie la creșterea părții de hidrogen de electroliză participant la transformarea bioxidului de carbon în metan și, respectiv, la majorarea producției acestuia și a concentrației lui în biogaz, care este ulterior utilizat.

În așa mod, se asigură eficientizarea tehnologiei de obținere a biogazului în baza materiei prime din vinificație și majorarea cantității de metan din componența biogazului.

Exemplu de realizare

Pentru fermentarea biochimică s-a preparat un amestec cu componența, în % de volum:

borhot de vinificație	70
floșlam	30.

Borhotul a fost obținut la producerea alcoolului prin distilarea vinului materie primă la fabrica de vinuri „Bardar”, cu valorile CCO = 27,3 g O₂/l, CBO = 9,7 g O₂/l. Amestecul obținut avea CCO = 25,6 g. O₂/l, iar CBO = 13,1 g O₂/l.

Procesul de fermentare anaerobă a amestecului s-a efectuat într-un bioreactor cu volumul util de 10 l prin intermediul microflorei fixate, iar fluidizarea s-a obținut la reciclarea periodică a biomasei în bioreactor. Regimul termic de fermentare era mezofil, la temperatura de 32...33°C. Pentru comparare procesul analogic a fost efectuat în condițiile celei mai apropiate soluții.

Eficiența tehnologiei de obținere a biogazului a fost evaluată în conformitate cu producția de metan și concentrația lui în biogazul degajat în funcție de timpul de retenție în bioreactor. Rezultatele experimentului sunt prezentate în tabel.

MD 188 Z 2010.04.30

5

Tabel

Condițiile experimentului	Parametrii/indicii procesului					
	Producția specifică a metanului, m ³ /kg CCO	Conținutul metanului în biogaz, %	Producția specifică a metanului, m ³ /kg CCO	Conținutul metanului în biogaz, %	Producția specifică a metanului, m ³ /kg CCO	Conținutul metanului în biogaz, %
Conform invenției	0,35	62	0,54	70	0,55	71
Conform celei mai apropiate soluții	0,33	59	0,51	64	0,50	68

5

După cum indică datele obținute, indicii de producție specifică a metanului și conținutul metanului în biogaz conform condițiilor din invenția propusă sunt majori față de cea mai apropiată soluție cu 4...5 puncte procentuale, ceea ce confirmă avantajele procedeeului propus. Concomitent, se extinde baza de materie primă pentru efectuarea fermentării anaerobe cu obținerea biogazului din

10

contul sedimentelor cianice cleioase, pentru care până în prezent n-au existat căi de utilizare.

(57) Revendicări:

15

Procedeu de tratare biochimică a deșeurilor vinicole, care include fermentarea anaerobă în condiții mezofile cu obținerea biogazului a unei mase, ce conține borhot și flotoșlam, obținut prin electroflotare după solubilizarea Albastrului de Berlin din precipitatele cianice cleioase, având următorul raport al componentelor, în % de volum:

borhot 60...80
flotoșlam 20...40,

20

totodată fermentarea anaerobă se efectuează prin intermediul microflorei fixate în strat fluidizat, la un timp de retenție în biodozator de 2...4 zile.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. Гладченко В., Скляр В., Калужный С., Щербаков С. Обзор современного состояния анаэробной очистки сточных вод бродильных производств. Производство спирта и ликероводочных изделий, 2002, № 1, с. 22-23, №2 с. 14-17, №3 с. 32-33
2. Ковалев В., Ковалев О., Дука Г., Гаина Б. Основы процессов обезвреживания экологически вредных отходов виноделия. АНМ, Кишинев, с.241-243

Şef Secție:

COLESNIC Inesa

Examinator:

DUBĂSARU Nina

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

pentru cerere de brevet de invenție de scurtă durată conform art.52(2) a Legii nr. 50/2008

(21) Nr. depozit: s 2009 0217	(85) Data fazei naționale PCT:	
(22) Data depozit: 2009.11.23	(86) Cerere internațională PCT:	
(51) IPC: Int. Cl.: C02F 11/04 (2006.01) C02F 101/30 (2006.01) C02F 103/32 (2006.01) C01C 3/12 (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul: Procedeu de tratare biochimică a deșeurilor vinicole (71) Solicitantul: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
I. Condiția de unitate a invenției ☒ satisface		
II. Minimul de documente consultate: MD Perioada 1993-2009 EA Perioada 1996-2009		
III. Domeniul de documentare: a) Indicii IPC: C02F11/04 (2006.01) C02F101/30 (2006.01) C02F103/32 (2006.01) C01C3/12 (2006.01) b) Termeni caracteristici, cuvinte-cheie, sinonime: a) limba română: biochimic, flotoșlam, anaerob b) limba engleză: anaerobic, biochemical c) limba rusă: биохимически, анаэробный, флотошлам		
IV. Documente considerate a fi relevante		
Categoria	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Relevant față de revendicarea nr.
D	1. Гладченко В., Склиар В., Калюжный С., Щербаков С., Обзор современного состояния анаэробной очистки сточных вод бродильных производств. Производство спирта и ликероводочных изделий, 2002, № 1, с. 22-23, №2 с. 14-17, №3 с. 32-33.	1
D	2. Ковалев В., Ковалев О., Дука Г., Гаина Б., Основы процессов обезвреживания экологически вредных отходов виноделия. АНМ, Кишинев, с.241-243	1
A	3. MD 3050 G2 2006.05.31	1
A	4. MD 3912 G2 2009.05.31	1
A	5. MD 2497 C2 2004.07.31	1
A	6. MD 1649 G2 2001.04.30	1
A	7. MD 841 G2 1997.09.30	1
A	8. RU 2328455 C2 2008.07.10	1
A	9. RU 2208596 C2 2003.07.20	1
Categorii de documente citate		
A - document care definește stadiul anterior în general		O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere etc.

X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă	P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură	T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care fundamentează invenția
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după această dată	D – Document menționat în descrierea cererii de brevet
Data finalizării documentării 2010-01-12	
Examinatorul DUBĂSARU Nina	