



MD 4041 B1 2010.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4041** ⁽¹³⁾ **B1**

(51) Int. Cl.: *C02F 1/32* (2006.01)
C02F 1/36 (2006.01)
C02F 103/32 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi
revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2008 0277
(22) Data depozit: 2008.11.10

(45) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:
2010.05.31, BOPI nr. 5/2010

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; JALBĂ Vitalie, MD; DUCA Gheorghe,
MD; UNGUREANU Dumitru, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) **Procedeu de tratare biochimică a vinasei**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la industria vinicolă, în
special la un procedeu de tratare biochimică a
vinasei.

Procedeul, conform invenției, include foto-
cataliza vinasei la iradierea cu raze ultraviolete cu
lungimea de undă de 180...400 nm în doză de 30
J/(cm² min) cu acțiunea concomitentă a ultra-
sunetului cu o frecvență de 20...40 kHz, intensitate

2
de 1...3 W/cm², timp de 15...20 min în prezența a
1,20...8,84 ml de peroxid de hidrogen 33%,
5 0,02...0,30 g clorură de cobalt (II) și 0,010...0,015
g clorură de fier (III) per litru, precum și
fermentarea anaerobă ulterioară.

Revendicări: 1

10

MD 4041 B1 2010.05.31

MD 4041 B1 2010.05.31

3

Descriere:

Invenția se referă la industria vinicolă, în special la un procedeu de tratare biochimică a vinasei.

Este cunoscut procedeu de epurare biochimică a apelor uzate, care include o tratare preliminară mecanică, chimică și/sau prin radiație înainte de tratarea lor biochimică pentru conversia în biogaz. Dezintegrarea mecanică se efectuează în mori cu bile, tratarea chimică - cu soluție de 1% de hidroxid de sodiu la 100°C timp de o oră, iar tratarea prin radiație cu raze γ , ceea ce duce la majorarea gradului de conversie a substanței organice în biogaz [1].

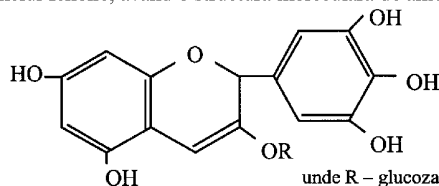
Însă acest procedeu este laborios, periculos și de o eficiență scăzută, fiind legat de operații separate și de durată mare.

Cel mai apropiat după esența tehnică este procedeu biochimic de tratare a borhotului, care include hidrolizarea preliminară a componentelor greu biodegradabile prin prelucrarea fotocatalitică în prezența peroxidului de hidrogen și a componentelor ce conțin fier la iradierea ultravioletă cu acțiune fizico-mecanică concomitentă, cu fermentarea anaerobă ulterioară. În calitate de reagent ce conține fier se folosește trioxalatul de potasiu, iar acțiunea mecanică se face prin agitarea magnetică a unor corpuri cilindrice cu proprietăți magnetice într-un câmp electric rotativ alternativ [2]. Însă acest procedeu de tratare este legat de cheltuieli considerabile de energie electrică și nu este eficient.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în micșorarea consumului de energie în procesul de hidroliză a compușilor biochimic greu degradabili, mărirea eficacității procesului anaerob ulterior și a cantității de biogaz generate în urma acestui proces.

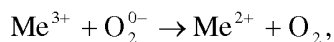
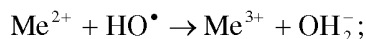
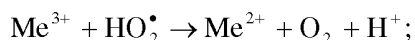
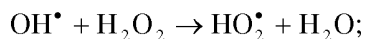
Esența procedurii propus de tratare biochimică a vinasei include fotocataliza acesteia la iradierea cu raze ultraviolete cu lungimea de undă de 180...400 nm în doză de 30 J/(cm² min) cu acțiunea concomitentă a ultrasunetului cu o frecvență de 20...40 kHz, intensitate de 1...3 W/cm², timp de 15...20 min în prezența a 1,20...8,84 ml de peroxid de hidrogen 33%, 0,02...0,30 g clorură de cobalt (II) și 0,010...0,015 g clorură de fier (III) per litru, precum și fermentarea anaerobă ulterioară.

Rezultatul tehnic obținut este determinat de distrucția fotocatalitică a compușilor polifenolici provocată de formarea unui șir de radicali activi și de dezagregarea prin oxido-reducere a moleculelor compușilor polifenolici în compuși mai simpli cu diferită structură, dar care se supun fermentării biochimice, fiind ușor biodegradabili. Totodată, acțiunea ultrasonică simultană asupra procesului amplifică și mai mult procesele distructive grație efectului de sinergie apărut în aceste condiții. Vinasa conține astfel de compuși coloranți greu biodegradabili, cum ar fi antocianele și taninurile, care aparțin clasei derivaților glicozidelor cu compuși polifenolici. Conținutul lor poate atinge 1,5...2% vol. Ele posedă proprietăți bactericide, care provoacă inhibarea proceselor biochimice, totodată sunt substanțe relativ stabile din punct de vedere biochimic, deci și greu biodegradabile. Reprezentanți ai acestor compuși sunt, de exemplu, pelargodina, cianidina, delfinidina și altele de tipul acesta, care diferă prin numărul de grupuri OH în inelul fenolic, având o structură moleculară de ansamblu:



Prezența compușilor polifenolici în apele uzate supuse epurării reduce eficiența proceselor biochimice de epurare a lor și producția de biogaz, precum și limitează posibilitatea de utilizare a nămolurilor provenite din borhot.

Sub acțiunea iradierii cu ultraviolet moleculele de peroxid de hidrogen în prezența compușilor polivalenti ai metalelor tranzitive din grupul fierului, care manifestă o acțiune catalitică, au loc un șir de procese de reducere cu formarea radicalilor activi (OH^\bullet , HO_2^- , O_2^+ ș.a.) conform reacțiilor:



unde [Me] sunt ionii fierului, cobaltului de valența respectivă.

MD 4041 B1 2010.05.31

4

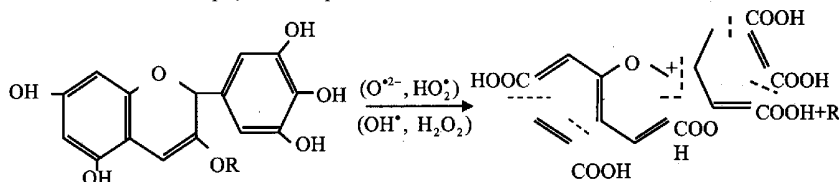
În acest caz radicalul liber hidroxid OH^\bullet este o particulă cu o înaltă capacitate de reacție și o durată scurtă de existență. Peroxidul de hidrogen (H_2O_2) are, de asemenea, o capacitate de reacție înaltă în raport cu macromoleculele organice ale polifenolilor în mediul apos, fiind precursorul formării radicalului de hidroxid OH^\bullet . Deoarece oxigenul este ușor reductibil, reducerea oxigenului de fotoelectroni provoacă

5 generarea anionilor superoxid radicali ($\text{O}_2^{\bullet-}$), care, având o sarcină negativă, reacționează la rândul lor cu H^+ , generând radicalul dioxid de hidrogen (HO_2^\bullet , hidroxidul). La ciocnirile ulterioare cu electronul se obține radicalul HO_2^- , după care urmează formarea unui ion de hidrogen și a moleculei de H_2O_2 . În așa mod, lanțul de reacții descrise, precum și alte reacții duc la obținerea particulelor ce conțin oxigen cu o capacitate de reacție înaltă, cum ar fi H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$, precum și a radicalului OH^\bullet .

10 La acțiunea ultrasonică asupra mediului apos supus tratării apar fluxuri hidrodinamice însoțite de fenomene active de cavitație cu formarea microbulelor, la spargerea cărora au loc căderi de presiune în microvolum, inițiindu-se astfel o mulțime de efecte cu influență favorabilă asupra proceselor fotocatalitice distructive. În urma acțiunii ultrasonice asupra lichidului au loc un șir de efecte secundare, dintre care cele mai importante sunt fluxurile acustice și cavitația, care asigură eficiență majorată proceselor de tratare a lichidelor, distrugerea prin rezonanță a moleculelor la coincidența frecvenței oscilațiilor proprii ale moleculelor în mediul apos cu frecvența forțată a oscilațiilor ultrasonice. Condițiile optime ale procesului sunt frecvența oscilațiilor de 20...40 kHz și intensitatea de 1...3 W/cm³, care asigură propagarea presiunii acustice înalte la o distanță de 7...8 cm de la sursa de radiație la care procesul are loc deosebit de intens. Cu majorarea frecvenței oscilațiilor spațiul de propagare a presiunii înalte se extinde până la 10...15 cm, dar intensitatea procesului însăși scade din cauza reducerii amplitudinii oscilațiilor.

20 La acțiunea ultrasonică asupra lichidului supus tratării și în rezultatul apariției efectului de „vânt acustic” se provoacă o migrare continuă a particulelor de lichid. În regim de cavitație se formează unde de șoc și apar zone cu căderi de presiune, astfel intensificându-se degazarea lichidului, ceea ce contribuie, de asemenea, la majorarea eficienței procesului de fermentare anaerobă.

25 Ansamblul fazelor procesului fotocatalitic de oxidoreducere sub acțiunea radicalilor activi, a hidrolizei care are loc conform mecanismului radical în lanț și celui iono-molecular, în condițiile acțiunii ultrasonice simultane asupra procesului, conduc în final la distrucția suficient de rapidă a compușilor organici cu formarea unor compuși mai simpli în conformitate cu schema:



30 care în continuare sunt ușor biodegradabili în condițiile unei tratări metanogene biochimice. Aici au loc procese de oxidare în prima fază cu transformarea grupurilor OH funcționale în grupuri de COOH acide și apoi degazarea ulterioară a legăturilor cu inelele fenolilor.

35 În calitate de generatori de ultrasunet pot fi utilizate instalațiile industriale de tip Y3Г sau Y3M de diferite mărci și diferite puteri de la 1 până la 15...20 kW cu frecvența de la 15 până la 45 kHz, dotate cu convertizoare cu magnetostricțiune de tipul ПМС.

40 Distrucția compușilor polifenolici din vinasă asigură o majorare a CBO (consumului biologic de oxigen), care caracterizează potențialul epurării biologice în raport cu CCO (consumul chimic de oxigen), care în aceste condiții nu suferă modificări. Pentru realizarea fermentării anaerobe raportul CBO/CCO trebuie să depășească valoarea de 0,5. Cu cât mai mare este acest raport, cu atât mai eficiente au loc procesele biochimice de epurare a apelor uzate.

45 La utilizarea în calitate de fotocatalizatori a compușilor de fier, aceștia trec în componența nămolului activ, care, după decantare și deshidratare, poate fi utilizat, grație lipsei în el a microflorei patogene, în calitate de îngrășământ organic eficient cu adaosuri de microelemente utile care înlesnesc creșterea plantelor. În cazul utilizării compușilor de cobalt la realizarea proceselor fotocatalitice distructive, în faza metanogenă ulterioară a procesului de tratare a borhotului, ionii de cobalt intră în reacție cu substanțele albuminoide conținute în vinasă și formează un compus complex albuminoid cu cobaltul – cianocobalamina cu formula chimică generală $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{O}_{14}\text{N}_{14}\text{PCo}$, care reprezintă vitamina B12 – o componentă valoroasă cu activitate biologică înaltă. În consecință, aceste nămoluri cu conținut sporit de

50 vitamina B12 pot fi utilizate în calitate de adaos eficiente în nutriția animalelor. Astfel, grație acțiunii fotocatalitice și ultrasonice asupra vinasei, se asigură reducerea consumului de energie a procesului determinată de cheltuielile energetice mai mici față de cele ale soluției proximale, micșorarea volumului mare de lucru datorită duratei mai mici a procesului, majorarea eficienței

MD 4041 B1 2010.05.31

5

procesului de fermentare anaerobă a vinasei datorită conversiei biochimice mai depline a substanțelor organice conținute în ea cu majorarea concomitentă a producției de biogaz, precum și obținerea unor nămoluri, care pot fi utilizate mai eficace, de exemplu, în calitate de îngrășăminte organice sau de adaos nutritiv în hrana animalelor.

5

Exemplu

Partea mai concentrată a vinasei, provenită de la distilarea vinului, în volum de 10 l cu valoarea CCO inițial egală cu 22360 mg O₂/l și CBO₅ de 14700 mg O₂/l, cu un conținut al compușilor polifenolici de 1,8%, înainte de fermentarea anaerobă a fost supusă fotocatalizei în prezența următorilor compuși:

clorură de fier (III), g	0,01
clorură de cobalt (II), g	0,15
peroxid de hidrogen (33%), ml/l	5,0

10

iar procesul s-a realizat însoțit de iradierea cu raze ultraviolete cu lungimea de undă de 180...400 nm și doza de radiație de 30 J/(cm²·min), cu acțiunea simultană a ultrasunetului cu frecvența de 30 kHz și intensitatea de 3 W/cm³. Durata procesului a constituit 15 min. Pe parcursul experimentului la etapa tratării fotocatalitice s-au determinat valorile CCO₂ și CBO₂, conform metodelor standard, iar concentrația compușilor polifenolici a fost determinată prin extracție triplă cu etilacetat. După fermentarea anaerobă, care s-a efectuat la temperatura de 32±2°C, s-au determinat valorile finale ale CCO₂ și CBO₂, precum și volumul de biogaz degajat. Concomitent o altă cantitate de vinasă a fost tratată conform condițiilor soluției proxime.

15

Rezultatele sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Tabel

Nr.	Condițiile procedeeului	Rezultatele experimentelor	
		Conform condițiilor invenției	Conform condițiilor soluției proxime
		Fotocatalizatori Fe ³⁺ - Co ²⁺ /H ₂ O ₂	
1.	Durata procesului de hidroliză, min	15	15
2.	Consumul de energie pentru efectuarea hidrolizei, kW/h	0,45	1,5
3.	CCO ₂ după fermentarea anaerobă, mg O ₂ /l	680	735
4.	Cantitatea compușilor polifenolici după fermentarea anaerobă, % vol.	0,05	0,12
5.	CBO ₂ după fermentarea anaerobă, mg O ₂ /l	220	250
6.	Raportul CCO ₂ :CBO ₂ după fermentarea anaerobă	0,32	0,34
7.	Producția specifică de biogaz, dm ³ /kg CCO	0,53	0,51

20

După cum rezultă din datele comparative obținute, consumul de energie al procesului în total s-a micșorat de mai bine de 3 ori comparativ cu cea mai apropiată soluție, concomitent s-au diminuat și valorile finale ale CCO₂ și CBO₂, ceea ce demonstrează o eficacitate mai mare a procesului de tratare a vinasei, totodată nivelul de puritate corespunde standardelor pentru a fi transmisă la prelucrarea ulterioară

25

– fermentarea anaerobă. Concomitent, cu circa 0,2% s-a majorat cantitatea de biogaz.

MD 4041 B1 2010.05.31

6

(57) Revendicări:

- 5 Procedeu de tratare biochimică a vinasei care include fotocataliza acesteia la iradierea cu raze ultraviolete cu lungimea de undă de 180...400 nm în doză de 30 J/(cm²·min) cu acțiunea concomitentă a ultrasunetului cu o frecvență de 20...40 kHz, intensitate de 1...3 W/cm², timp de 15...20 min în prezența a 1,20...8,84 ml de peroxid de hidrogen 33%, 0,02...0,30 g clorură de cobalt (II) și 0,010...0,015 g clorură de fier (III) per litru, precum și fermentarea anaerobă ulterioară.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. Калужный С.В. Ковалев Г.В. и др. Влияние на процесс метаногенеза предварительной обработки исходного сырья. Биотехнология, № 4, с. 230-232
2. MD 3050 G2 2006.05.31

Director Departament:	JOVMIR Tudor
Examinator:	COLESNIC Inesa
Redactor:	LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0277	
(22) Data depozit: 2008.11.10	
<p>(51) : <i>C02F 1/32</i> (2006.01) <i>C02F 1/34</i> (2006.01) <i>C02F 103/32</i> (2006.01) <i>C02F 101/30</i> (2006.01)</p> <p>Alți indici de clasificare:</p> <p>(54) Titlul : Procedeu de tratare biochimică a vinasei</p> <p>(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p> <p>Termeni caracteristici :</p> <p>a) limba română: vinasă, ape reziduale, hidroliză, fotocataliză, peroxid de hidrogen, ultrasunet, ultrasonic, ultraviolet, metale tranzitive, clorură de fier, clorură de cobalt</p> <p>b) limba engleză: distillery waste, water-borne wastes, discharged waters, waste water, effluent, hydrolysis, photocatalyses, hydrogen peroxide, ultrasound, ultrasonics, supersonic sound, iron chloride, cobalt chloride, transition metals</p> <p>c) limba rusă: винная барда, сточные воды, гидролиз, фотокатализ, перекись водорода, ультразвук, ультрафиолет, хлорид железа, хлорид кобальта, транзитивные, переходные, металлы</p>	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.)	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	

Baze de date de brevete de invenție:
 MD 1993-2008
 EA 1996-2008
 RU 1994-2008
 SU 1924-1993
 Espacenet
 EPATS
 RoPatentSearch
 Baze de date de informație non-brevet
 Yandex.ru
 Rambler.ru
 Google.com
 Nigma.ru

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 41 Z 2009.06.02	1
A	MD 2497 G2 2004.07.31	1
A	MD 3050 G2 2006.05.31	1
A	MD 3078 G2 2006.06.30	1
A	RU 2033970 C1 1995.04.30	1
A	RU 2117517 C1 1998.08.20	1
A	UA 26554 U 2007.09.25	1
A	JP 2007125521 A 2007.05.24	1
A	JP 9267095 A 1997.10.14	1
A	JP 2055117 B1 1990.11.26	1
A	JP 5228496 A 1993.09.07	1
A	EP 1097907 B1 2004.04.28	1
A	GB 2356859 A 2001.06.06	1
A	GB 2356858 A 2001.06.06	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior		T - document publicat după data depozitului sau a

general	priorităţii invocate, care nu aparţine stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidenţa principiul sau teoria pe care se bazează invenţia
E - document anterior dar publicat la data depozit naţional reglementar sau după aceasta data	X - document de relevanţă deosebită: invenţia revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuţie data priorităţii invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)	Y - document de relevanţă deosebită: invenţia revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeaşi natură, aceasta combinaţie fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare	& - document care face parte din aceeaşi familie de documente
Data finalizării documentării	2010.03.12
Examinatorul	Colesnic Inesa

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr. depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate in raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4