



MD 3050 F1 2006.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3050** <sup>(13)</sup> **F1**  
(51) **Int. Cl.:** *C02F 1/32* (2006.01)  
*C02F 9/04* (2006.01)  
*C02F 9/12* (2006.01)  
*C02F 9/14* (2006.01)  
*C02F 11/04* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<b>Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării</b>	
(21) <b>Nr. depozit:</b> a 2004 0299 (22) <b>Data depozit:</b> 2004.12.27	(45) <b>Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:</b> 2006.05.31, BOPI nr. 5/2006
(71) <b>Solicitant:</b> UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	
(72) <b>Inventatori:</b> COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; SUMAN Ion, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; DUCA Gheorghe, MD	
(73) <b>Titular:</b> UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de purificare a apelor reziduale**

(57) **Rezumat:**

1  
Invenția se referă la un procedeu de purificare a apelor reziduale, ce conțin substanțe organice în stare de suspensie greu degradabile și poate fi utilizată în agricultură, de exemplu, la fabricile de vin, la fermele zootehnice.

5  
10  
15  
Esența invenției constă în aceea că procedeu include tratarea preventivă prin fotoliză a compușilor organici din apele reziduale la iradierea cu raze ultraviolete cu lungimea de undă de 180...270 nm, intensitatea de 10...20 kJ/cm<sup>2</sup>·min, în prezența a 0,10...0,20 ml peroxid de hidrogen 33% și

2  
5  
10  
15  
0,01...0,02 g trioxalatoferat(III) de potasiu la 1 g de consum chimic de oxigen, concomitent apele reziduale se tratează mecanic într-un strat magneto-fluidizat de particule cilindrice din material magnetic în câmp electric alternativ rotativ cu mărimea inducției electromagnetice de 0,5...0,7 T, după care se efectuează tratarea biochimică.

Revendicări: 1

MD 3050 F1 2006.05.51

## MD 3050 F1 2006.05.31

3

### Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de purificare a apelor reziduale, ce conțin substanțe organice în stare de suspensie greu degradabile și poate fi utilizată în agricultură, de exemplu, la fabricile de vin, la fermele zootehnice.

5 Este cunoscut procedeu biochimic de epurare a apelor reziduale, ce include tratarea preventivă mecanică, chimică sau tratarea cu radiație a materiei inițiale înainte de prelucrarea biochimică pentru transformarea în biogaz [1]. Măcinarea mecanică se face cu un dispozitiv de măcinare, tratarea chimică – cu soluție de NaOH 1% la temperatura de 100°C timp de oră, iar tratarea cu radiație se face cu ajutorul razelor  $\gamma$ , ceea ce ridică gradul de conversie a substanțelor organice în biogaz. Înșă acest procedeu este destul de anevoios, riscant și nu chiar efektiv, deoarece este legat de operații total diferite și de lungă durată.

10 Cel mai aproape de invenție conform esenței și rezultatului obținut este procedeu de tratare biochimică a apelor reziduale de substanțe organice greu biodegradabile, care include prelucrarea hidrolitică preventivă cu introducerea ulterioară în bioreactor [2]. Procesul de hidroliză se efectuează în autoclavă la temperatura de 121°C și presiunea în exces 15 psi (1,05 kg/cm<sup>2</sup>) timp de 5 ore și decurge în mediu acid la pH=1...2. După aceasta hidrolizatul se neutralizează și se transmite în aerotanc, unde tratarea se sfârșește. Înșă acest procedeu este destul de anevoios și necesită multă energie, deoarece este legat de separarea operațiilor, are un caracter periodic și nu asigură continuitatea procesului de tratare.

15 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în micșorarea consumului de energie al procesului, micșorarea lucrului necesar pentru efectuarea lui și mărirea eficacității tratării apelor reziduale pe contul conversiei substanțelor organice în biogaz.

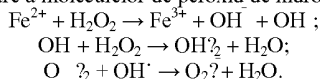
20 Esența invenției constă în aceea că procedeu include tratarea preventivă prin fotoliză a compușilor organici din apele reziduale la iradierea cu raze ultraviolete cu lungimea de undă de 180...270 nm, intensitatea de 10...20 kJ/cm<sup>2</sup>-min, în prezența a 0,10...0,20 ml peroxid de hidrogen 33% și 0,01...0,02 g trioxalatoferat(III) de potasiu la 1 g de consum chimic de oxigen, concomitent apele reziduale se tratează mecanic într-un strat magnetofluidizat de particule cilindrice din material magnetic în camp electric alternativ rotativ cu mărirea inducției electromagnetice de 0,5...0,7 T, după care se efectuează tratarea biochimică.

25 Rezultatul obținut la utilizarea invenției date constă în micșorarea consumului de energie al procesului, ce se obține pe contul excluderii încălzirii până la o temperatură înaltă în autoclavă pentru destrucția compușilor organici macromoleculari și aromatici. Micșorarea volumului de lucru necesar are loc datorită suprapunerii operației de fotoliză și epurare într-o singură instalație și efectuării procesului în regim continuu, astfel se mărește atât gradul de epurare a apelor uzate, cât și volumul de biogaz format datorită asimilării biochimice mult mai profunde de către microorganisme a substanțelor organice cu o structură moleculară mult mai simplă.

30 Pentru efectuarea procesului se utilizează peroxid de hidrogen tehnic de 33%, iar trioxalatoferatul (III) de potasiu poate servi ca reagent tehnic, sau se pregătește prin amestecarea acidului oxalic cu carbonat de fier.

35 Particularitățile acestei sări constau în aceea că sub acțiunea razelor ultraviolete fierul(III) oxidează grupa oxalică până la acid carbonic și CO<sub>2</sub>, acesta reducându-se până la Fe(II). Ultimii catalizează mult mai activ procesele de destrucție fotocatalitică a substanțelor organice în prezența peroxidului de hidrogen.

40 Sub acțiunea ionilor de Fe(II) și Fe(III), care sunt catalizatori ai proceselor omogene de tratare a sistemelor apoase, ce conțin substanțe organice, se formează un șir de radicali activi OH<sup>·</sup>, O<sub>2</sub><sup>·-</sup> și O<sub>2</sub><sup>·-</sup> în urma reacției de disproporționare a moleculelor de peroxid de hidrogen după reacțiile



45 Formarea radicalilor activi, care sunt oxidanți puternici în soluții apoase, decurge de asemenea și în urma radiolizei moleculelor de apă sub acțiunea iluminării ultraviolete puternice, care decurge la lungimile de undă din intervalul 180...300 nm, după reacția: H<sub>2</sub>O + raze- $\gamma$  → OH + e<sub>aq</sub><sup>-</sup>. Astfel electronul hidratat reacționează cu peroxidul de hidrogen, formând radicali activi: e<sub>aq</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → OH + OH<sup>·</sup>.

50 În așa mod, conform procedeuului propus se asigură formarea radicalilor activi în prezența peroxidului de hidrogen după patru mecanisme:

55 - datorită proceselor fotochimice ale catalizei omogene și heterogene, care decurg în prezența metalelor polivalente – fier și magneziu, sau a particulelor lor sub formă de microcoloizi și microferiți, care se generează în soluție pe contul electrolizei interne la formarea perechilor galvanice ale topiturii fierului/material carbonic sau cupru, iar manganul intensifică acțiunea catalitică a fierului pe contul efectului sinergetic ce apare:

60

## MD 3050 F1 2006.05.31

4

- în urma radiolizei moleculelor de apă sub acțiunea iluminării ultraviolete dure;
- sub acțiunea electronilor hidratați eliberați;
- în urma acțiunii intersferice a radicalilor activi între ei.

5 Radicalii  $\text{OH}^\cdot$  și  $\text{OH}_2^\cdot$  posedă valori înalte de energie liberă negativă, datorită acestui fapt ei termodinamic manifestă proprietăți oxidative foarte pronunțate referitor la substanțele organice, oxidând moleculele organice după mecanismul de descompunere a atomului de hidrogen cu formarea moleculelor de apă conform reacției:  $\text{RH} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{RH}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ . Radicalul  $\text{O}_2^{\cdot-}$  posedă activitate reactivă mare ca oxidant și ca reducător, de aceea el ușor reduce substanțe organice, ce posedă proprietăți de acceptor.

10 În așa mod, substanțele organice greu degradabile, care în stare inițială nu se supun metodelor obișnuite de tratare biochimică, sub acțiunea radicalilor activi formați se supun descompunerii fotolitice. Procesul de descompunere oxidativă decurge după diferite mecanisme, ce depind atât de structura moleculară a acestor compuși și particularitățile grupelor funcționale ale moleculelor date, cât și de condițiile de decurgere a proceselor de tratare. În urma acestei tratări se obțin compuși organici intermediari, puțin toxici și ușor degradabili, care mai departe se supun destrucției biochimice complete în mediul apos tratat.

15 *Exemplu.* O parte de apă reziduală de mare încărcare, în volum de 10 l, ce se formează în urma distilării materialelor vinicole, având consumul chimic de oxigen egal cu 5850 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ , a fost supusă tratării hidrolitice chimico-catalitice pe calea dozării în ea a soluției de peroxid de hidrogen  $\text{H}_2\text{O}_2$  și trioxalatferat (III) de potasiu la 1 g de consum chimic de oxigen:

peroxid de hidrogen (33%), ml	0,10 ... 0,20
trioxalatferat (III) de potasiu, g	0,01 ... 0,02

20 Procesul de epurare se efectuează prin intermediul radierii cu raze ultraviolete cu lungimi de undă 180...270 nm și intensitate de 10...20  $\text{kJ}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ . În același timp se acționează mecanic datorită fluidizării magnetice a particulelor cilindrice din material magnetic în câmp electric alternativ rotitor cu valoarea inducției electromagnetice 0,5...0,7 T. În urma experienței au fost determinate valorile consumului biologic de oxigen după etapa de tratare chimico-catalitică și valorile lor finale după etapa biochimică. Paralel a mai fost determinat volumul biogazului format, și s-au calculat cheltuielile energetice și timpul tratării hidrolitice a apei. În același timp, a fost efectuată o tratare comparativă hidrolitică a unei părți asemănătoare de apă, dar după condițiile celei mai apropiate soluții.

30 După aceasta ambele părți de ape reziduale au fost supuse tratării biochimice în condiții anaerobe, la temperatura de  $32 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Rezultatele experimentelor efectuate sunt prezentate în tabel.

Nr.	Caracteristica proceselor	Condițiile experimentului	
		Conform invenției	Conform celei mai apropiate soluții
1	Cheltuielile energetice la etapa de tratare destructivă a apelor reziduale, în kW/oră	0,5	6,5
2	Timpul de tratare destructivă, min	5	300
3	CCO, mg O/l: - după tratare chimico-catalitică; - după tratare biochimică	5730 85	5820 135
4	$\text{CBO}_5$ , mg O/l: - după tratare chimico-catalitică; - după tratare biochimică	3520 80	1350 235
5	Raportul $\text{CBO}_5 : \text{CCO}$ - apele reziduale inițiale; - după tratare chimico-catalitică	0,16 0,56	0,16 0,23
6	Cantitatea de biogaz eliminat	2,9	2,4

35 Cum urmează din datele obținute, raportul inițial al  $\text{CBO}_5/\text{CCO}$  în apele reziduale este mai mic de 0,5, de aceea condițiile descrise mai sus nu sunt potrivite pentru tratarea biochimică directă. Valoarea CCO după tratarea destructivă în ambele cazuri s-a modificat nesemnificativ, deoarece descompunerea substanțelor organice decurge până la obținerea compușilor mult mai simpli, dar cantitatea lor totală rămâne aceeași după acest indice. După tratarea destructivă chimico-catalitică conform condițiilor propuse raportul  $\text{CBO}_5/\text{CCO}$  s-a modificat până la valoarea 0,56, în timp ce după condițiile celei mai apropiate soluții acest raport constituia numai 0,23, care, conform condițiilor cunoscute ale tehnologiei biochimice este insuficient pentru tratarea calitativă a apelor reziduale. Gradul de epurare a apelor după

## MD 3050 F1 2006.05.31

5

parametrii  $CBO_5$  și  $CCO$  conform condițiilor propuse este de 2,9 și 1,6 ori mai mic decât după condițiile celei mai apropiate soluții.

5 Ridicarea valorii  $CBO_5$  duce la mărirea volumului de biogaz format, cantitatea căruia este de 1,2 ori mai mare decât conform celei mai apropiate soluții. Cheltuielile energetice pentru etapa de hidroliză au scăzut de 2,4 ori, iar timpul de prelucrare aproximativ de 5 ori.

În așa mod se asigură atingerea scopului propus, îndreptat spre micșorarea consumului energetic al procesului, micșorând volumul de lucru la efectuarea lui, și mărirea eficacității de epurare a apelor reziduale și a volumului de biogaz eliminat.

10

### (57) Revendicare:

15 Procedeu de purificare a apelor reziduale care include tratarea preventivă prin fotoliză a compușilor organici din apele reziduale la iradierea cu raze ultraviolete cu lungimea de undă de 180...270 nm, intensitatea de 10...20 kJ/cm<sup>2</sup>·min, în prezența a 0,10...0,20 ml peroxid de hidrogen 33% și 0,01...0,02 g trioxalatoferat(III) de potasiu la 1 g de consum chimic de oxigen, concomitent apele reziduale se  
20 tratează mecanic în strat magnetofluidizat de particule cilindrice din material magnetic în câmp electric alternativ rotativ cu mărimea inducției electromagnetice de 0,5...0,7 T, după care se efectuează tratarea biochimică.

25

### (56) Referințe bibliografice:

1. Калюжный С.В., Ковалев Г.В. и др. Влияние на процесс метаногенеза предварительной обработки исходного сырья. Биотехнология, 1988, т. 4, № 4, с. 230-232
2. Яковлев С.В., Карюхина Т.В. Биохимические процессы в очистке сточных вод. Москва, Стройиздат, 1980, с. 107

Șef Secție:

GUȘAN Ala

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

## RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2004 0299		
(22) Data depozit: 2004.12.27		
(51) : <b>Int.Cl:</b> <i>C02F 1/32</i> (2006.01) <i>C02F 9/04</i> (2006.01) <i>C02F 9/12</i> (2006.01) <i>C02F 9/14</i> (2006.01) <i>C02F 11/04</i> (2006.01)		
Alți indici de clasificare:		
<b>Titlul</b> : Procedeu de purificare a apelor reziduale		
(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
Termeni caracteristici : Procedeu de purificare a apelor reziduale Способ очистки сточных вод		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994-2005, EA buletine oficial 1995-2005, SU colecția de certificate, inclusiv și colecția „nepublică” 1970-1991 <b>Int.Cl:</b> <i>C02F 1/32; 9/04; 9/12; 9/14; 11/04</i> (2006.01)		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
	1. Калужный С.В., Ковалев Г.В. и др. Влияние на процесс метаногенеза предварительной обработки исходного сырья. Биотехнология, 1988, т. 4, № 4, с. 230-232	1
	2. Яковлев С.В., Карюхина Т.В. Биохимические процессы в очистке сточных вод. Москва, Стройиздат, 1980, с. 107	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
<b>* categoriile speciale ale documentelor consultate:</b>		<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
<b>A</b> - document care definește stadiul anterior general		<b>T</b> - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
<b>E</b> - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		<b>X</b> - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
<b>L</b> - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres ( se va indica motivul)		<b>Y</b> - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		<b>&amp;</b> - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2006.03.16
Examinatorul		EGOROVA Tamara