



MD 3078 G2 2006.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3078** <sup>(13)</sup> **G2**  
(51) Int. Cl.: *C12F 3/10* (2006.01)  
*C02F 1/76* (2006.01)  
*C02F 11/04* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: a 2005 0166 (22) Data depozit: 2005.06.13</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.06.30, BOPI nr. 6/2006</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; GAINA Boris, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; DUCA Gheorghe, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Procedeu de degradare a deșeurilor greu degradabile obținute de la distilarea alcoolului**

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la procedeele de degradare a deșeurilor greu degradabile, în special a borhotului obținut de la distilarea alcoolului.

Procedeul, conform invenției, include hidroliza deșeurilor, declorurarea și fermentarea lor anaerobă cu obținerea biogazului. Hidroliza se efectuează prin amestecarea borhotului cu soluție alcalină de hipoclorit de sodiu, cu un conținut de hipoclorit de sodiu raportat la CCO al borhotului de (0,3...0,5):1,

5 cu adăugarea sulfatului de cupru în cantitate de 0,05...0,10 g/L, la temperatura de 50...90°C, totodată soluția alcalină de hipoclorit de sodiu conține 25...30 g/L de hidroxid de sodiu și 160...180 g/L hipoclorit de sodiu, iar declorurarea hidrolizatului se efectuează cu anhidridă sulfuroasă.  
10 Revendicări: 2

15

MD 3078 G2 2006.06.30

## MD 3078 G2 2006.06.30

3

### Descriere:

Invenția se referă la procedeele de degradare a deșeurilor greu degradabile, în special a borhotului obținut de la distilarea alcoolului.

5 Este cunoscut procedeul de neutralizare a reziduurilor organice greu degradabile și a apelor uzate, ce include prelucrarea mecanică, chimică și/sau radiologică a reziduurilor înainte de prelucrarea biochimică pentru conversia în biogaz [1]. Prelucrarea mecanică (mărunțirea) se realizează la o mazăre cu bile, prelucrarea chimică se efectuează cu soluție de hidroxid de sodiu de 1%, la temperatura de 100°C, timp de o oră, prelucrarea radiologică realizându-se prin aplicarea radiației  $\gamma$ , ceea ce sporește gradul conversiei substanțelor organice în biogaz. Însă acest procedeu solicită un volum mare de muncă, este inefficient și de lungă durată.

10 Cel mai apropiat după esență este procedeul de neutralizare a reziduurilor organice greu degradabile, care constă în prelucrarea hidrochimică a deșeurilor, neutralizarea și prelucrarea biochimică ulterioară în condiții anaerobe cu conversia lor în biogaz [2]. Procesul de hidroliză se realizează în autoclav la temperatura de 121°C, presiunea de 15 psi (1,5 kgf/m<sup>2</sup>), timp de 5 ore într-un mediu acid cu pH=1...2. Apoi hidrolizatul se neutralizează și se supune prelucrării biochimice în condiții anaerobe. Însă acest procedeu este foarte costisitor, necesitând cheltuieli energetice considerabile, deoarece etapele procedeeului nu decurg continuu, ci separat.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în reducerea consumului de energie, majorarea eficienței de epurare a reziduurilor și a gradului de conversie a poluanților organici în biogaz.

20 Procedeul, conform invenției, include hidroliza deșeurilor, declorurarea și fermentarea lor anaerobă cu obținerea biogazului. Hidroliza se efectuează prin amestecarea borhotului cu soluție alcalină de hipoclorit de sodiu, cu un conținut de hipoclorit de sodiu raportat la CCO al borhotului de (0,3...0,5):1, cu adăugarea sulfatului de cupru în cantitate de 0,05...0,10 g/L, la temperatura de 50...90°C, totodată soluția alcalină de hipoclorit de sodiu conține 25...30 g/L de hidroxid de sodiu și 160...180 g/L hipoclorit de sodiu, iar declorurarea hidrolizatului se efectuează cu anhidridă sulfuroasă.

25 Rezultatul obținut constă în reducerea consumului de energie, datorită excluderii supraîncălzirii în autoclav a borhotului pentru hidroliza substanțelor organice macromoleculare și aromatice, concomitent se majorează atât eficiența epurării apelor, cât și producția biogazului, datorită unei asimilări depline a substanțelor organice supuse hidrolizei chimice și dezintegrării structurii moleculare mai simple.

30 Borhoturi greu biodegradabile se obțin la fermentarea materiei prime: vinului, cerealelor, melasei, cartofilor cu distilarea ulterioară a alcoolului. Ele reprezintă sedimente ale reziduurilor ce se obțin în procesul de distilare a vinurilor defecte, a vinasei de coniac, ce se obține în urma distilării materialului vinicol în alcool pentru divin, a vinurilor tari. La aceste deșeuri se referă produsele distilate obținute la fermentarea cerealelor: grâului, porumbului sau a cartofului ș.a., ce se formează ca rezultat al obținerii alcoolului tehnic și alimentară. Astfel de deșeuri lichide se caracterizează prin valori înalte ale indicilor CCO, care poate varia în limitele de la 10 până la 35 g O<sub>2</sub>/l, și CBO, care poate varia de la 1 până la 8...10 g O<sub>2</sub>/l. Raportul CBO/CCO în asemenea deșeuri nu depășește 50%, de aceea ele se consideră substanțe greu biodegradabile și în stare incipientă nu pot fi tratate prin metode biochimice.

40 O caracteristică de bază a acestor deșeuri este faptul că ele au o temperatură de 50...90°C, ceea ce este convenabil pentru tratarea lor ulterioară prin procedeul propus.

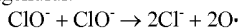
Soluția alcalină de hipoclorit de sodiu folosită la realizarea acestui procedeu reprezintă deșeurile de la producerea clorului, de exemplu la combinatele din Kaluș și Dnieprodzerjinsk (Ucraina) și alte întreprinderi similare.

45 Anhidrida sulfuroasă (SO<sub>2</sub>) este un produs industrial care, practic, întotdeauna se găsește la fabricile vinicole și se folosește la stabilizarea vinurilor. Sulfatul de cupru (CuSO<sub>4</sub>), utilizat ca adaos în calitate de catalizator în reacția de oxido-reducere și de descompunere a substanțelor organice, componente ale borhoturilor, de asemenea, este folosit pe scară largă în agricultură ca insecticid. La introducerea lui în borhoturile tratate ce conțin în structura lor substanțe organice acide, se formează complecși, ce se dizolvă în limite largi ale pH-ului, contribuind la amplificarea reacțiilor catalitice omogene de oxido-reducere, produsul final al cărora îl constituie substanțele ușor biodegradabile.

50 Proceesele ce duc la tratarea borhoturilor prin procedeul propus sunt bazate pe hidroliza chimică primară, în rezultatul căreia se produce dezintegrarea moleculelor organice greu degradabile în compuși cu masa mai mică care în condiții anaerobe ușor se transformă în biogaz.

Particularitățile fazei de hidroliză chimică constau în următoarele.

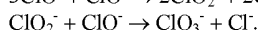
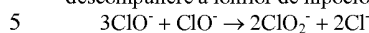
55 În soluția alcalină are loc descompunerea ionilor de hipoclorit cu obținerea intermediară a oxigenului:



## MD 3078 G2 2006.06.30

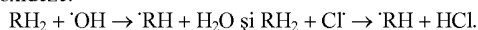
4

Temperatura înaltă a procesului și prezența substanțelor organice oxidabile majorează viteza descompunerii de către oxigen a ionilor de hipoclorit cu formarea atomilor de oxigen. Formarea ultimilor asigură o oxidare intensă a substanțelor organice. Concomitent cu această reacție de descompunere a ionilor de hipoclorit decurge formarea cloraților în două faze:

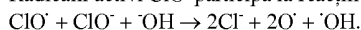


În prezența în mediul apos a compușilor de fier, reacțiile cu formarea cloraților din ioni de hipoclorit nu au loc, iar atomii de oxigen generați catalitic, interacționează intens cu substanțele organice greu oxidabile. Mecanismul procesului de oxidare în soluție de clor activ cu participarea catalizatorului include reacțiile de interacțiune a atomilor de oxigen cu substanțele organice moleculare cu formarea radicalului de tip peroxid R-O-O, ce generează o reacție în lanț, ceea ce intensifică procesul de descompunere a substanțelor organice.

De asemenea, în soluțiile în care oxigenul conține compuși de clor, în prezența catalizatorului se produce formarea radicalilor ClO, Cl, OH, H. Radicalii formați interacționează cu substanțe capabile să se oxideze:



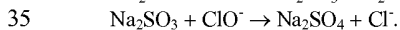
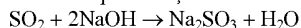
Radicalii activi ClO<sup>·</sup> participă la reacțiile de formare a atomilor de oxigen și a OH- radicalilor:



În așa mod, reacția de oxidoreducere (în cadrul tratării substanțelor greu degradabile) a hipocloritului de sodiu în soluție alcalină în prezența catalizatorului (compușilor de fier) decurge pe câteva căi, atât cu formarea oxigenului activ, cât și a radicalilor activi, ce asigură dezintegrarea destul de profundă a substanțelor organice până la starea ce facilitează ulterioara lor fermentare anaerobă.

Temperatura ridicată a procesului, 50...90°C, contribuie la descompunerea cât mai rapidă a substanțelor organice de către hipocloritul de sodiu, datorită, în primul rând, faptului că frânează descompunerea ionilor de hipoclorit cu formarea suplimentară a cloraților și, preferențial, decurg reacțiile de formare a atomilor de oxigen și a radicalilor activi ce asigură descompunerea substanțelor organice greu degradabile. Aici important este faptul că borhoturile se formează în urma distilării la temperatură înaltă a produselor agricole fermentate (vin, cereale, cartofi ș.a.) ce se realizează la fabricile vinicole și nu necesită o încălzire specială.

Dozarea soluției alcaline de hipoclorit de sodiu se realizează în proporție cu CCO de (0,3...0,5):1. În cazul supradozării hipocloritului sau în lipsa unei interacțiuni depline cu substanțele organice, se produce declorarea hidrolizatului cu anhidridă sulfuroasă (SO<sub>2</sub>), pentru reducerea chimică a ionilor reziduali de hipoclorit și transformarea lor în clor inactiv, în formă de ioni:



## MD 3078 G2 2006.06.30

5

### (57) Revendicări:

- 5           1. Procedeu de degradare a deșeurilor greu degradabile obținute de la distilarea alcoolului, ce include hidroliza deșeurilor și fermentarea lor anaerobă cu obținerea biogazului, **caracterizat prin aceea că** hidroliza se efectuează prin amestecarea borhotului cu soluție alcalină de hipoclorit de sodiu, cu un conținut de hipoclorit de sodiu raportat la CCO al borhotului de (0,3...0,5):1, cu adăugarea sulfatului de cupru în cantitate de 0,05...0,10 g/L, la temperatura de 50...90<sup>0</sup>C, după care se efectuează declorurarea hidrolizatului cu anhidridă sulfuroasă.
- 10           2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de soluție alcalină de hipoclorit de sodiu se utilizează reziduurile de la producerea clorului, ce conțin, în g/L:
- hidroxid de sodiu     25...30  
hipoclorit de sodiu   160...180.

15

### (56) Referințe bibliografice:

- 20           1. Каложный С.В., Ковалёв Г.В., Михантьева Т.В., Скляр В.И., Синицын А.П., Варфоломеев С.Д. Влияние на процесс метаногенеза предварительной обработки исходного сырья. Биотехнология, Москва, 1988, Т.4, №4, с.230-232
- 25           2. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. Москва, Стройиздат, 1980, с.107

**Director adjunct Departament:**

GUȘAN Ala

**Examinator:**

CIOCÂRLAN Alexandru

**Redactor:**

LOZOVANU Maria

## RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2005 0166		
(22) Data depozit: 2005.06.13		
(51) <sup>s</sup> : <b>Int.Cl:</b> <i>C12F 3/10</i> (2006.01) <i>C02F 1/76</i> (2006.01) <i>C02F 11/04</i> (2006.01)		
<b>Titlul</b> : Procedeu de degradare a deșeurilor greu degradabile obținute de la distilarea alcoolului		
(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
Termeni caracteristici :		
a) limba română: „deșeuri greu degradabile”, borhot, biogaz.		
b) limba engleză: „hardly-degraded”, grain, biogas		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
<b>Int.Cl<sup>s</sup>:</b> <i>C12F 3/10</i> (2006.01) <i>C02F 1/76</i> (2006.01) <i>C02F 11/04</i> (2006.01)		
MD 1994-2005		
EA 1996-2005		
SU 1970-1992		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Каложный С.В., Ковалёв Г.В., Михантьева Т.В., Скляр В.И., Сеницын А.П., Варфоломеев С.Д. Влияние на процесс метаногенеза предварительной обработки исходного сырья. Биотехнология, 1988, Т.4, №4, с.230-232	1
A	2. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. 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		25.04.2006
Examinatorul		Alexandru CIOCARLAN