

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ БИОХИМИЧЕСКИ
ТРУДНОДЕГРАДИРУЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГРЕДИЕНТОВ
ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД БРОДИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

Виктор КОВАЛЁВ, Виталий ЖАЛБЭ, Георгий ДУКА, Ольга КОВАЛЁВА

Научно-исследовательский центр прикладной и экологической химии

Sunt prezentate rezultatele lucrărilor efectuate privind intensificarea proceselor anaerobe de epurare a apelor reziduale multicomponente provenite de la industriile fermentative, mărirea eficacității prelucrării biochimice a borhotului obținut în urma distilării vinului, cu posibilitatea obținerii paralele a sedimentelor pentru folosirea lor în calitate de adaos în amestecurile furajere vitamino-proteice pentru animale. Acest obiectiv este posibil de realizat datorită proceselor prealabile de tratare fotocatalitică a borhotului în sistemul [Co(III)/Co(II)/H₂O₂/UV]. La acțiunea UV se asigură hidroliza fotocatalitică a compușilor polifenolici greu degradabili din deșeurile industriei vinicole, ceea ce, în condiții anaerobe mărește eficacitatea epurării apelor reziduale, la etapa metano-genezei. Aceasta, la rândul său, asigură mărirea cantității de biogaz generat și formarea nămolului activ cu un conținut ridicat de substanță biologic activă – cianocobalamină sau vitamina B₁₂.

The results are presented of the work on intensification of anaerobic treatment of multi-component waste waters from fermentation processes, on efficiency increasing of winery grain biochemical treatment, with the obtaining of solid precipitates to be used as protein-vitamin additive for cattle feeding. These scopes are reached due to the preliminary photocatalytical treatment of grain with the system [Co(III)/Co(II)/H₂O₂/UV]. Under the UV-irradiation, the photocatalytical hydrolysis of refractory polyphenol compounds occurs in treated winery wastes. On further stage, under anaerobic conditions, efficiency of wastewater treatment is thus increased. On the metanogenesis stage, this ensures an enhanced yield of biogas and active sludge formation with high contents of cyanocobalamine (vitamin B₁₂) which is a biologically active substance.

Введение

Состав сточных вод бродильных производств характеризуется величинами БПК в пределах 10-18 г О₂/л, причем 80% из них обусловлены растворимыми органическими веществами, а значения ХПК таких вод составляет 14-22 г О₂/л. Они содержат те же компоненты, но в различных соотношениях, что и сусло и вино: сахар, спирт, глицерин, органические кислоты, фенольные вещества и др. Все они обладают высокой потребностью в кислороде [1,2]. Кроме того, в них содержатся метанол, сивушные масла, гликоли, 2,5- бутиндиол, из летучих кислот – уксусная и муравьиная, из нелетучих – помимо винной, также молочная, янтарная, лимонная. Из азотных веществ основным является пролин и протеины. Фенолы представлены комплексом веществ типа танина. Из других веществ следует отметить танины, антоцианы, другие дубильные высокомолекулярные и полифенольные химические соединения, которые относятся к категории труднодеградируемых веществ. Из-за их повышенных концентраций в сточных водах соотношение БПК/ХПК становится менее чем 0,5, что препятствует протеканию биохимических процессов водоочистки и снижает эффективность процессов метанового брожения [3, 4].

Следует отметить интересную особенность процессов метаногенеза, способствующих возможности биосинтеза метаногенными бактериями при анаэробном сбраживании высококонцентрированных сточных вод в составе осадков активного ила витамина В₁₂, являющегося комплексным белковым соединением кобальта сложной молекулярной структуры [5]. После упаривания и сушки культуральной жидкости в получаемом концентрате содержится всего несколько миллиграммов витамина на 1 кг продукта, что является недостаточным при использовании его для кормления животных. Однако количество получаемой таким образом кормовой добавки лимитируется случайным содержанием соединений кобальта в обрабатываемых высококонцентрированных сточных водах, подвергаемых метановому брожению.

Технология такой биохимической очистки высококонцентрированных сточных вод, как правило, включает две стадии обработки – анаэробную и аэробную, поскольку одна аэробная стадия технически не обеспечивает необходимой степени очистки, является энергоемкой в связи с необходимостью производства и расхода воздуха на аэрацию. Так как анаэробная стадия относится к низкоэнергоемким технологиям, то важным становится повышение эффективности этого процесса для максимального снижения на этой стадии показателей химического (ХПК) и особенно биохимического потребления кислорода (БПК).

Учитывая высокие исходные значения ХПК и БПК винодельческой барды, становится необходимым подвергать предварительной гидролитической деструкции такие вещества в сточных водах до низкомолекулярных фракций, которые могут быть переработаны микроорганизмами. Однако обычно применяемый для этих целей автоклавный химический метод гидролиза в щелочной или кислотной среде [6, 7] является дорогостоящим, энергоёмким и длительным во времени. Имеются также сведения о возможности радиационной предобработки, производимой путем γ -облучения, что повышает степень конверсии органического вещества в биогаз. Однако такие способы трудоемки и небезопасны, а также связаны с отдельными и длительными во времени операциями.

С целью повышения эффективности процессов анаэробной обработки сточных вод бродильных производств, направленных одновременно на увеличение выхода биогаза и практического использования активного ила с белково-витаминным содержанием для его утилизации, нами изучались условия и возможности первичного фотокаталитического гидролизного расщепления труднодеградируемых органических ингредиентов в винодельческой барде.

Экспериментальная часть

Изучение фотокаталитических процессов производили на специально разработанной установке [8], схематично представленной на рис. 1.

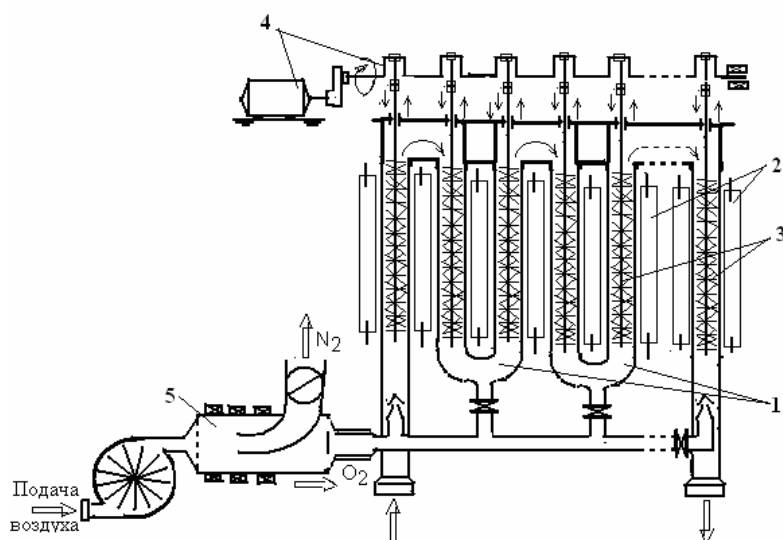


Рис.1. Установка для интенсифицированной фотокаталитической деструкции биохимически трудно-разлагаемых органических ингредиентов в сточных водах (заявка МД №2007-0190).

Установка включает корпус, в котором размещены U-образные проточные цилиндры (1) из кварцевого стекла с системой их очистки щетками (3), соединенными с кривошипно-шатунным механизмом (4). Возвратно-поступательное движение щеток внутри кварцевых цилиндров обеспечивает непрерывную очистку их внутренней поверхности от оседающих на ней взвесей и одновременно интенсифицирует массообмен.

Между этими цилиндрами закреплены лампы ультрафиолетового излучения (2). Установка снабжена магнитным устройством (5) для обогащения кислородом воздуха, дополнительно вводимого в процессе УФ-обработки барды. Процесс обогащения воздуха основан на том, что кислород, обладая аномально высокими парамагнитными свойствами и магнитной восприимчивостью по сравнению с другими компонентами воздуха, селективно втягивается в зону действия магнитного поля у внутренних стенок цилиндра [9] и далее в обогащенном виде барботирует в обрабатываемой водной среде.

В качестве кольцевых магнитов использованы как постоянные магниты с повышенной коэрцитивной силой, так и электромагниты. Аномальные парамагнитные свойства молекул кислорода объясняются неспаренностью электронов, находящихся в триплетном состоянии электронной структуры молекулярного спектра кислорода. В связи с этим молекулярный кислород обладает положительной магнитной восприимчивостью, проявляющейся, в частности, в отклонении молекулярного пучка в магнитном поле. При этом низкообогащенная кислородом часть воздуха, регулируемая с помощью задвижки, из центральной части цилиндра с повышенным содержанием азота в нем отводится наружу.



Рис.2. Общий вид пилотной фотокаталитической установки проточного типа для изучения процессов гидролиза биохимически труднодеградируемых веществ.

Общий вид лабораторной установки приведен на рис. 2. Наличие множества последовательно соединенных U-образных проточных цилиндров позволяет повысить скорость потока обрабатываемой среды, интенсифицировать процесс в целом и повысить его эффективность, а также и производительность установки. Такая установка может эксплуатироваться в самостоятельном исполнении, а также может легко встраиваться в систему биохимической обработки сточных вод. При этом количество U-образных проточных цилиндров определяется степенью загрязненности обрабатываемой водной среды и химической стойкостью органических веществ в ней, интенсивностью ультрафиолетового облучения, а также задачами требуемой степени деструкции органических веществ.

Комплексной фотокаталитической и биохимической обработке подвергали барду, образующуюся в результате перегонки виноматериалов на коньячный спирт на винзаводе «Бардар», исходные значения ХПК и БПК₅ составляли, соответственно, 25450 мгО₂/л и 18150 мгО₂/л. Фотокаталитическую гидролизную обработку производили путем дозирования в неё раствора пероксида водорода Н₂О₂ и нитрата кобальта(II), содержащего, в г/л в расчете на 1 г ХПК:

пероксид водорода (33 %-ный), мл/л 0,001-0,005
нитрат кобальта (в пересчете на металл) 0,0001-0,0002.

Процесс обработки производили при ультрафиолетовом облучении с длиной волны 180-270 нм, интенсивностью 10-20 кДж/см²·мин. Затем обработанную барду подвергали биохимической обработке в анаэробных условиях при температуре 32±2 °С на лабораторной установке, позволявшей фиксировать количественный выход биогаза. После этого образующийся осадок, содержащий активный ил, подвергали сгущению и последующему смешению с жидкими кормовыми дрожжами в соотношении 1:0,35. Отжатый осадок измельчали и сушили. Определение значений ХПК и БПК производили согласно методик [10]. Содержание витамина В₁₂, а также содержание полифенольных соединений в образующейся смеси анализировали фотоколориметрическим методом путем их предварительной экстракции из высушенного конечного продукта в подкисленной нагретой воде.

Результаты исследований и их обсуждение

При комплексном воздействии на обрабатываемую водную среду водного раствора окислителя, в качестве которого используется как реагент Фентона [11], так и воздух, обогащенный кислородом, формируется ряд активных радикалов, среди которых наиболее активными и долгоживущими являются [•]ОН и система НО₂/О₂, которые в сложных фотокаталитических реакциях обуславливают последующие процессы разрыва связей и трансформацию высокомолекулярных органических веществ до различных промежуточных соединений [12], которые усваиваются микроорганизмами при их последующей биохимической обработке [13, 14].

Результаты экспериментов, проведенных в условиях предварительной фотокаталитической обработки барды с последующей ее анаэробной доочисткой и без фотокаталитической стадии, приведены в таблице 1. Как свидетельствуют полученные данные, такое физико-химическое воздействие способствует улучшению условий анаэробного сбраживания, приводящих к улучшению биохимической очистки воды, и биохимическому синтезу метана и цианкобаламина (витамина В₁₂) в условиях метаногеза.

После первичной фотокаталитической стадии процесса, значения ХПК хотя и снизились, но незначительно, чего следовало ожидать. В этих условиях может происходить лишь разрыв молекулярных связей и частичная деструкция органических веществ до их более простых соединений, которые легче подвержены микробиологическому сбраживанию, чем исходные. Об этом свидетельствует соответствующее изменение значений БПК₅, которое снизилось почти на 11 %. Одновременно снизилось почти в 2 раза и содержание полифенольных соединений в обработанной барде.

Таблица 1

Количественные характеристики сточных вод после их фотокаталитической и биохимической обработки

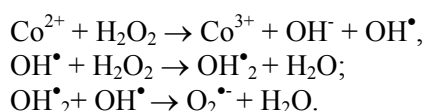
№	Характеристика процессов	Условия экспериментов	
		Последовательная фотокаталитическая и анаэробная обработка	Аэробная обработка
1	ХПК, мгО ₂ /л: -исходное значение	25450	25450
	-после фотокаталитической гидролизной обработки	25220	-
	-после биохимической стадии очистки	624	875
2	БПК ₅ , мгО ₂ /л: -исходное значение	18150	18150
	-после фотокаталитической гидролизной обработки	16150	-
	-после биохимической стадии очистки	474	590
3	Удельное количество выделившегося биогаза, м ³ / 1 кг ХПК	0,53	0,5
4	Содержание витамина, сухого продукта белково-витаминной добавки, в мгВ ₁₂ /кг	764,8	3,7
5	Содержание экстрагируемых полифенольных соединений в сухом продукте, в мг/кг	58	125

Как известно, соотношение значений БПК₅/ХПК является одним из факторов, характеризующих эффективность биохимического процесса водоочистки: чем оно ниже, тем эффективнее протекают эти процессы. Согласно полученным экспериментальным данным (таблица 1), если до фотокаталитической обработки барды это соотношение составляло 0,713, то после этой операции оно снизилось до 0,64. Соответственно, возрос и удельный выход биогаза с 0,5 до 0,53 м³/кг ХПК и одновременно повысилась общая эффективность анаэробного процесса сбраживания барды: показатель ХПК снизился на 29%, а БПК₅ – на 20%. Полученные в результате анаэробного сбраживания барды конечные значения ХПК и БПК, составляющие 624 мгО₂/л и 474 мгО₂/л, соответствуют возможностям доочистки сточных вод на аэробных очистных сооружениях.

Содержание витамина В₁₂ в составе получаемой белково-витаминной добавки в исследуемых условиях повысилось более чем на два порядка. Это может являться следствием обогащения обрабатываемой жидкой барды в процессе ее фотокатализа соединениями кобальта, служащими подкормкой бактерий, вырабатывающих в процессах метаногенеза витамин В₁₂. А это, в свою очередь, способствует улучшению качества белково-витаминной кормовой добавки для животных, приготовляемой на базе осадков активного ила в результате анаэробной обработки винодельческой барды.

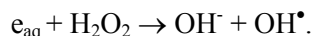
Развитие фотокаталитического процесса обуславливается введением в обрабатываемую среду перекиси водорода как очень активного окислителя и одновременно воздуха, обогащенного кислородом. Благодаря наличию в этих условиях соединений кобальта, формируется гомогенная окислительная среда, в результате чего протекают фотокаталитические процессы с образованием активных радикалов, по аналогии с реакциями Фентона, что усиливает окислительное воздействие и деструкцию органических веществ в обрабатываемой воде. В окислительно-восстановительной среде пероксида водорода ионы кобальта (II) частично окисляются до трехвалентного состояния, образуя металлокомплексы в системе [Co(III)/Co(II)/H₂O₂/UV] с высокими редокс-каталитическими свойствами.

Под воздействием УФ-излучения образуется ряд активных радикалов OH[•], OH₂[•] и O₂^{•-} вследствие протекания реакций диспропорционирования молекул пероксида водорода по реакциям:



Образование активных радикалов, являющихся сильнейшими окислителями в водных растворах, протекает также и вследствие фотолиза молекул воды под действием мощного ультрафиолетового

излучения при длинах волн в диапазоне 180-300 нм по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{UV-излучение} \rightarrow \text{OH}^\bullet + e_{\text{aq}}^-$. При этом гидратированный электрон (e_{aq}^-) вступает во взаимодействие с пероксидом водорода, формируя активные радикалы:



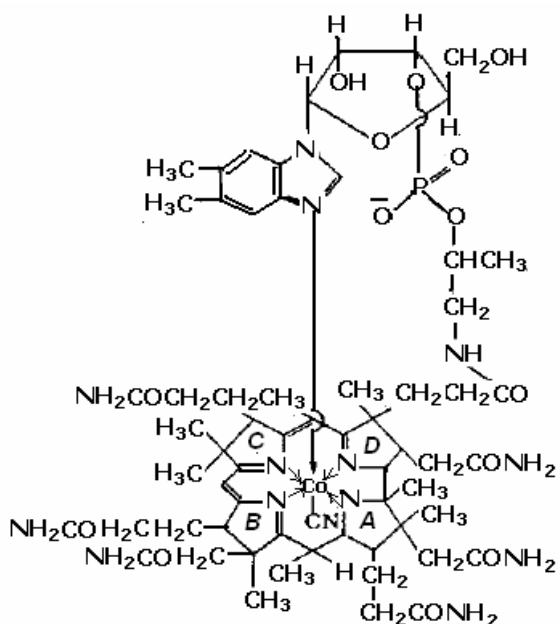
Итак, образование активных радикалов в присутствии пероксида водорода может протекать по четырем механизмам:

- благодаря фотохимическим процессам гомогенного и гетерогенного катализа, протекающего в присутствии поливалентных ионов кобальта или их частиц в виде микроколлоидов, которые генерируются в растворе за счет биохимических взаимодействий, что усиливает общее каталитическое действие за счет проявляющегося синергетического эффекта;
- вследствие фотолиза молекул воды под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения;
- под воздействием освободившихся гидратированных электронов;
- в результате внутрисферного взаимодействия активных радикалов между собой.

Радикалы OH^\bullet и O_2^\bullet обладают высокими значениями свободной отрицательной энергии, вследствие чего термодинамически проявляют высокие реакционные окислительные свойства по отношению к органическим веществам, окисляя органические молекулы по механизму отщепления атома водорода с образованием молекулы воды по реакции общего вида: $\text{RH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$. Радикал O_2^\bullet обладает хорошей реакционной способностью как окислитель и как восстановитель, поэтому он легко восстанавливает органические соединения, обладающие акцепторными свойствами [11].

Таким образом, труднодеградируемые полифенольные органические соединения, которые в исходном состоянии не поддаются обычным методам биохимической очистки, под действием образующихся активных радикалов подвергаются гидролитическому разложению. Процесс окислительно-восстановительного разложения протекает по различным механизмам, зависящим как от молекулярной структуры таких соединений и особенностей функциональных групп их молекул, так и от условий проведения процессов обработки. Результатами такой обработки являются промежуточные, легкодеградируемые органические соединения малотоксичных форм, которые в дальнейшем подвергаются полной биохимической деструкции в обрабатываемой водной среде.

Образующийся в результате анаэробного сбраживания обработанной таким образом винодельческой барды осадок активного ила содержит сырой протеин (34,2-37,2 % массы сухого вещества), аминокислоты, жироподобные вещества (10-14,7%) и другие ценные компоненты, среди которых наибольшей биологической активностью обладает витамин B_{12} , представляющий собой комплексное белковое соединение с кобальтом – цианкобаламин общего химического состава $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{O}_{14}\text{N}_{14}\text{PCo}$, имеющий следующую структурную формулу:



Структурная формула витамина B_{12} .

Координационно связанная с атомом кобальта в этом соединении группа CN частично может замещаться и на другие атомы или группы атомов (например, OH^- , SCN^- , OCN^- , NO_2^- и т.д.), объединенные общим названием кобаламины, многие из которых также обладают биологической активностью. Процесс синтеза этих соединений осуществляется в основном метанобразующими бактериями в процессе их жизнедеятельности.

Вводимое в процесс анаэробной обработки винодельческой барды соединение кобальта играет двойную роль:

- на стадии фотокаталитического гидролиза кобальт служит катализатором гомогенного процесса деструкции органических соединений и, в частности, полифенольных соединений, которые относятся к биохимически труднодеградируемым соединениям в составе обрабатываемой барды, способствуя увеличению выхода биогаза и одновременно снижению их остаточного содержания в составе образующихся осадков;



Рис.3. Общий вид пилотного анаэробного биогазового реактора

- на стадии метаногенеза вводимое количество кобальта является дополнительной подкормкой бактерий, вырабатывающих витамин В₁₂, увеличивая его общее количество как биологически активного вещества в составе активного ила в таких осадках.

Количество образующегося при этом витамина В₁₂ по сравнению со стандартной технологией сбраживания сточных вод увеличивается в несколько раз и составляет более 700 мкг/кг сухого вещества в осадках.

Кормовые дрожжи, которые могут быть использованы для получения белково-витаминной кормовой добавки для животных, обычно остаются в качестве не утилизируемых отходов после фильтрации барды. Согласно известной технологии, их промывают холодной или теплой водой (40-45 °С), совмещая этот процесс с фильтрацией дрожжевой барды на пресс-фильтре, пока рН воды будет не ниже 4,5-5,0. Остаточное содержание влаги в продукте после отжима – порядка 40-50 %, протеина (в пересчете на сухое вещество) – до 25 %, минеральных веществ – до 4 %.

В связи с этим необходимо отметить, что в результате комплексных научно-технических и опытных работ, выполненных на основе ряда инновационных решений [15-21], нами сконструирована и испытана пилотная биогазовая установка объемом 36 м³ на винзаводе «Бардар» с газгольдером, обеспечивающая активное выделение биогаза с содержанием в нем до 70 % метана и образованием осадка активного ила, общий вид которой приведен на рис.3. Это дает возможность практического проведения этих работ [22,23].

Заключение

Таким образом, первичная фотокаталитическая обработка сточных вод бродильных производств с использованием окислительной системы с высокими редокс-каталитическими свойствами способствует комплексному решению проблем биохимического обезвреживания сбросов винодельческой барды с получением конкретных продуктов для их утилизации. При этом достигаются следующие положительные эффекты:

1. Фотокаталитическая обработка барды обеспечивает снижение значений ХПК и особенно БПК за счет гидролизной деструкции органических веществ в обрабатываемой среде, включая биохимически труднодеградируемые полифенольные соединения, что благоприятно влияет на степень анаэробного сбраживания, повышая общую эффективность этого процесса.

2. Одновременно с увеличением степени анаэробной очистки сбрасываемых концентрированных сточных вод возрастает эффективность процесса получения биогаза с возможностью его утилизации путем когенерации тепловой и электрической энергии.

3. Применение нового вида редокс-системы [Co(III)/Co(II)/H₂O₂/UV], благодаря использованию в этих целях металлокомплексных соединений кобальта, на первичной стадии способствует развитию процессов фотокаталитической деструкции органических веществ, а на последующей стадии анаэробной обработки служит подкормкой для микроорганизмов, которые в условиях метаногенеза стимулируют биохимический синтез витамина В₁₂ в составе активного ила, выпадающего в осадок, с возможностью его утилизации в качестве белково-витаминной добавки для корма животных.

Литература:

1. Гумбатова Т.Ф., Гасонов М.В., Гумбатов Р.Т., Осокина Т.А. Характеристика сточных вод заводов первичного виноделия // Виноделие и виноградарство СССР. - 1984. - № 3. - С.24-27.
2. Дука Г.Г., Гаина Б.С., Ковалева О.В., Ковалев В.В., Гонца М.В. Экологически чистое винодельческое производство. - Кишинев: Штиинца, 2004. - 420 с.
3. Гладченко В.И., Скляр В.И.Б Калюжный С.В., Щербаков С.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.
4. Витковская В.А. и др. Биохимическая очистка сточных вод спиртовых заводов, перерабатывающих мелассу. Экспресс-информация ЦНИИТЭИ Пищепром: Спиртовая промышленность. Вып.7. - М., 1974, с.8-9.
5. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. - М.: Стройиздат, 1982, с.196-197.
6. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. - М.: Стройиздат, 1980. - 200 с.
7. Калюжный С.В., Пузанков А.Г., Варфоломеев С.Д. Биогаз: Проблемы и решения. В серии: "Биотехнология", т.21. - Москва, ВИНТИ, 1988.
8. Пат. МД № 20070190. Установка для фотокаталитической деструкции труднодеградируемых органических соединений. / Ковалев В.В., Ковалева О.В., Дука Г.Г., Суман И.Н., Унгуряну Д.В.
9. Brevet nt.2524 MD. Procedeu și instalația pentru epurarea biochimică a apelor reziduale / O.Covaliova, D.Ungureanu, V.Covaliov și al. // Publ.ВОПІ, 8, 2004.
10. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа сточных вод. - М.: Химия, 1978.
11. Сычев В.Я., Дука Г.Г. Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами. - Кишинэу: Изд. Молд ГУ, 2002, т.1. - 442 с.; т.2. - 50 с.
12. Калюжный С.В., Ковалев Г.В и др. Влияние на процесс метаногенеза предварительной обработки исходного сырья // Биотехнология. - 1988. - Т.4. - №4. - С.230-232.
13. Garcia-Calderon D., Buffiere P., Moletta R., Elmalen S. Anaerobic digestion of wine istillery wastewater in downflow fluidized bed // Wat. Res. - 1998. - Vol.32. - No.12. - P.3593-3600.
14. Гладченко М.А., Скляр В.И., Щербаков С.С., Калюжный С.В. Биологическая обработка сточных вод винодельческой промышленности // Виноград и вино России. - 1999. - №6. - С.24-27.
15. Пат. МД № 2818. Биореактор / Ковалев В.В., Унгуряну Д.В., Ковалева О.В. // Опубл. ВОПІ. - 2005. - №7.
16. Пат. МД № 2794. Анаэробный биореактор / Ковалев В.В., Ковалева О.В., Унгуряну Д.В. // Опубл. ВОПІ. - 2005. - №6.
17. Пат. МД № 3050. Procedeu de tratare a apelor reziduale cu metoda biochimică / V.Covaliov, O.Covaliova, I.Suman, D.Ungureanu, Gh.Duca // Publ. ВОПІ. - 2006. - №5.
18. Пат. МД № 3062. Анаэробный метантенк для обезвреживания труднодеградируемых органических соединений / Ковалев В.В., Ковалева О.В., Унгуряну Д.В., Суман И., Оника В. // Опубл. ВОПІ. - 2006. - №5.
19. Пат. МД № 3272. Анаэробный биореактор / Ковалев В.В., Унгуряну Д.В., Ковалева О.В., Суман И., Мереуца Г.К., Плугару И.Ф., Дука Г.Т. // Опубл. ВОПІ. - 2007. - №3.
20. Пат. МД №3210. Способ биохимической очистки сточных вод / Ковалев В.В., Унгуряну Д.В., Ковалева О.В. // Опубл. ВОПІ. - 2006. - №12.
21. Пат. МД №.3293. Способ обработки осадков от анаэробных процессов очистки сточных вод / Ковалев В.В., Ковалева О.В., Унгуряну Д.В., Суман И.Н. // Опубл. ВОПІ. - 2007. - №4.
22. Ungureanu D., Covaliov V. Procese tehnologice de obținere a biogazului în sistemele de epurare anaerobă a apelor reziduale // Intellectus. - 2007. - Nr.1. - P.69-73.
23. Ковалев В.В., Ковалева О.В., Дука Г.Г., Гаина Б.С. Основы процессов обезвреживания экологически вредных отходов виноделия. - Кишинэу: Типогр. АНМ, 2007. - 344 с.

Данная разработка выполнена при государственной финансовой поддержке в составе Проекта MRDA BPP-620

Prezentat la 17.04.2008