



MD 2741 F1 2005.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 2741 (13) F1  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: B 09 B 3/00;  
A 62 D 3/00;  
C 12 G 1/00

(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) Nr. depozit: a 2004 0066 (22) Data depozit: 2004.03.26	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2005.04.30, BOPI nr. 4/2005
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: SANDU Ion, RO; BOUNEGRU Tudor, MD; SANDU Ioan-Gabriel, RO; ROMAN Gheorghe, RO; SANDU Andrei-Victor, RO (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de denocivizare a șlamului albastru rezultat la deferizarea vinurilor

(57) Rezumat:

1 Invenția se referă la industria vinicolă și anume la un procedeu de denocivizare a șlamului albastru rezultat la deferizarea vinurilor.

Procedeul constă în aceea că șlamul albastru inițial, tratat preliminar cu o soluție apoasă de HCl 15...20%, în raport masic de 0,2...0,3, în vederea aducerii sistemului format la un pH optim de 1,5...2,0 și destabilizării stării lui microcoloidale, se filtrează sau se centrifughează, rezultând o soluție acidă fără ioni ferocian și un precipitat, care se tratează cu var nestins pulbere, în raport masic de 0,05...0,15 și cu o soluție apoasă de hidrocarbonat de potasiu 25...30%, într-un raport masic de 0,8...1,2, rezultând un sistem microdispers coloidal, care se maturează la temperatura de 85...90°C la barbotare cu vapori de apă. Amestecul obținut se

2 centrifughează. Soluția formată, cu capacitatea de complexare de  $10^2...10^3$  mg Fe<sup>III</sup>/L, poate fi utilizată la deferizarea vinurilor, iar precipitatul alcalin se spală contra flux cu apă pentru înlăturarea urmelor de ferocian, se tratează cu soluția acidă rezultată de la prima tratare, formând un nămol inactiv, care poate fi utilizat în agricultură, la traterea diferitelor soluri. Eluatul format, după spălarea precipitatului alcalin, se reutilizează la prepararea soluției de hidrocarbonat de potasiu.

5 Rezultatul constă în denocivizarea șlamului albastru cu recuperarea ferocianurii de potasiu ( $K_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ), sub formă de soluție apoasă concentrată.

10 Revendicări: 3

MD 2741 F1 2005.04.30

## MD 2741 F1 2005.04.30

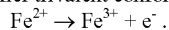
3

### Descriere:

Invenția se referă la industria vinicolă și este folosită la denocivizarea șlamului albastru rezultat din procesele de deferizare a vinurilor, cu valorificarea ferocianurii de potasiu ( $K_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ), sub formă de soluție concentrată, ca o componentă utilă, pentru reluarea procesului de deferizare și în alte procese chimice, de exemplu în reacții chimico-analitice de dozare și de purificare.

Este cunoscut faptul că utilizarea utilajului din oțel negru neprotejat în industria vinicolă duce la solubilizarea parțială a fierului, care, în toate vinurile albe și roz, păstrate la adăpost de aer, se găsește aproape în întregime sub formă bivalentă.

Datorită prezenței în vin a oxigenului absorbit fizic ionii de Fe(II) în timp se oxidează parțial în fier trivalent conform procesului iono-electronic de oxidare:



Ionii de Fe(II) și Fe(III), alături de Cu(II), Zn(II) și alți cationi ai unor metale tranziționale, prezenți ca microelemente în vin, au o acțiune fotochimică activantă, producând în timp deprecierea organoleptică a calității vinului.

Prin adăugarea de ferocianură de potasiu, alături de alți aditivi pentru colaj, în procesele de cleire la un nivel sub pragul de siguranță (1 mg pentru  $Fe^{III}$  și 3 mg pentru  $Fe^{II}$ ), în sistem se formează o serie de specii complexe simple sau de adiție cu substanțe organice, insolubile sau solubile ale fierului, după cum urmează:  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$  – precipitat albastru de Berlin sau de Prusia,  $Fe^{II}_2[Fe^{II}(CN)_6]$  – specii ușor solubile albastru-verzui,  $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$  – specii ușor solubile albastru-verzui,  $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$  – specii ușor solubile de culoare brun închis,  $Fe^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ ,  $KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$ , amestecul ultimelor două este un precipitat care poartă numele de albastrul lui Turnbull și cuprului și zincului:  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  sub formă de precipitate.

De fapt, sedimentul rezultat în urma cleirii vinului este mai complex și, în afară de sedimentele ferocianice sus - menționate, mai conține bentonită, drojzii fine de vin, clei de pește sau gelatină, resturi de vin.

Datorită prezenței ferocianurilor complexe în aceste sedimente ele sunt considerate nocive și atribuite la gradul I de nocivitate.

În literatură sunt cunoscute mai multe procedee de denocivizare a acestor sedimente.

Conform altui procedeu, șlamul albastru format în urma cleirii vinurilor se neutralizează cu var stins sau cu sodă și se îngroapă în locuri speciale, avizate de Centrul pentru Protecția Mediului [1-3].

Acest procedeu are dezavantajul că rezultă depozite cu încărcare nocivă, care sub influența precipitațiilor pot migra în pânza freatică.

De asemenea, se cunoaște procedeu [4] de neutralizare a deșeurilor vinicole ce conțin albastru de Prusia prin tratare cu lapte de var, solubilizarea ferocianurilor, separarea lor din reziduurile de bentonită și reprecipitarea din nou sub formă de albastru de Prusia pur, care poate fi utilizat în continuare ca pigment pentru fabricarea vopselelor.

Acest procedeu are dezavantajul că neutralizarea deșeurilor decurge într-un timp foarte lung (15...30 zile) și necesită cantități considerabile de reactivi și apă potabilă.

Cea mai apropiată soluție este procedeu pentru valorificarea reziduurilor de la cleirea albastră a vinurilor [5], care constă în faptul că masa de reziduu stabilizat cu o soluție de 15% de carbonat de sodiu se tratează cu hidroxid de potasiu, într-un raport masic de 0,3...0,7, rezultând o soluție cu capacitate de complexare de  $10^3 \dots 10^5$  mg $Fe^{III}$ /l și un precipitat inactiv.

Procedeu are următoarele dezavantaje: la tratarea șlamului albastru se utilizează reactivi foarte costisitori, cum ar fi hidroxidul de potasiu, cât și faptul că în reziduu format după centrifugarea soluției ce complexează ionii de  $Fe^{III}$  mai există o cantitate destul de mare de ferocianuri, care depășește concentrația limită admisibilă a ferocianurilor în sol și în apele freactice, dat fiind faptul că acest precipitat conține o cantitate mare de lichid, sub formă de soluție de ferocianuri libere.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu care asigură neutralizarea șlamului albastru, rezultat din procesele de deferizare a vinurilor, cu valorificarea ferocianurii de potasiu ( $K_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ) prin utilizarea unor reactivi ieftini, cum ar fi pulberea de var nestins, hidrocarbonatul de potasiu și a apei potabile și reduce considerabil procesul de neutralizare a deșeurilor.

Esența invenției constă în faptul că se propune un procedeu de denocivizare a șlamului albastru rezultat la deferizarea vinurilor care prevede solubilizarea ferocianurilor și obținerea în final a unei soluții cu capacitatea de complexare a ionilor de  $Fe^{III}$ , totodată șlamul albastru se

## MD 2741 F1 2005.04.30

4

5 aduce la un pH 1,5...2,0 prin tratare cu o soluție apoasă de HCl 15...20%, în proporție de 0,2...0,3, se agită timp de 2 ore, iar după stabilizare, timp de 30 minute, când pH-ul atinge valoarea 2,5...3,0 sistemul microcoloidal rezultat se centrifughează sau se filtrează, rezultând o soluție slab acidă, liberă de ioni ferocian și un precipitat care se amestecă într-un malaxor cu pulbere de oxid de calciu, în raport masic de 0,05...0,15, după completa amestecare precipitatul rezultat se tratează cu o soluție apoasă de  $\text{KHCO}_3$  25...30%, în raport masic 0,8...1,2, timp de 60 minute, după care se stabilizează hidrotermal, prin încălzire la 85...90°C cu ajutorul unei barbotine cu vapori de apă, apoi sistemul microcoloidal rezultat se separă prin centrifugare sau filtrare continuă la cald, rezultând o soluție limpede de ferocianură cu concentrația optimă pentru o capacitate de complexare de  $10^2...10^3$  mg  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{L}$ . Totodată șlamul alcalin, rezultat în ultima fază de separare a soluțiilor apoase concentrate de ferocianură, se spală contra flux cu apă potabilă în raport volumetric 1:5 pentru a înlătura urmele de ferocianură din el și se neutralizează cu soluția acidă rezultată în prima fază de tratare a șlamului albastru, iar eluatul format în urma spălării precipitatului alcalin cu apă potabilă se utilizează la prepararea soluției de hidrocarbonat de potasiu.

10

15 Rezultatul constă în denocivizarea șlamului albastru cu valorificarea ferocianurii de potasiu ( $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), sub formă de soluție concentrată și a precipitatului inactiv, cu un pH în jur de 6,5...8,0, care poate fi utilizat în tratarea diverselor soluri în agricultură.

20 Rezultatul se datorează faptului că procesul de denocivizare a deșeurilor decurge cu utilizarea unor reactivi ieftini, cum ar fi pulberea de var nestins și hidrocarbonatul de potasiu, se micșorează cantitatea de apă potabilă folosită la spălarea sedimentelor tratate și durata de neutralizare a deșeurilor (3..5 zile).

Exemplu de realizare

O cantitate de șlam, esorat sau nu, rezultată de la cleirea albastră a vinurilor, după determinarea pH-ului probei, se aduce la un pH de 1,5...2,0 prin tratare cu acid clorhidric 15...20%, în proporție de 0,2...0,3, într-un vas din inox, plastic sau lemn, prevăzut cu agitare continuă, timp de 2 ore. În urma reacției rezultă un sistem dispers apos, care după stabilizare, timp de 30 minute, atinge pH-ul 2,5...3 și care nu prezintă ioni ferocian. Sistemul microcoloidal rezultat, fie se centrifughează, fie se filtrează în sisteme continue, când rezultă o soluție slab acidă, ce urmează a fi folosită la neutralizarea precipitatului inactiv și un precipitat, care se amestecă într-un malaxor cu pulbere de oxid de calciu (var nestins), în raport masic de 0,05...0,15. După completa amestecare, șlamul rezultat se tratează cu o soluție apoasă de carbonat de potasiu 25...30%, în raport masic 0,8...1,2, timp de 60 minute, când rezultă un sistem dispers microcoloidal. Acesta se stabilizează hidrotermal, prin încălzire la 85...90°C cu ajutorul unei barbotine cu vapori de apă. După stabilizare, sistemul microcoloidal se separă prin centrifugare sau filtrare continuă la cald, când rezultă o soluție limpede de ferocianură cu concentrația optimă pentru o capacitate de complexare de  $10^2...10^3$  mg  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{L}$ . Șlamul rezultat, care are un pH bazic și conține urme de ferocian, este spălat cu apă potabilă în raport de 1:5 într-o baterie din 5 vase contra flux. După spălarea sedimentul conține ioni ferocian sub limita admisibilă și, deoarece este alcalin, va fi neutralizat cu soluțiile acide rezultate din prima separare, când rezultă un precipitat inactiv, cu un pH în jur de 6,5...8,0, care va fi utilizat în tratarea diverselor soluri în agricultură. Eluatul rezultat după spălarea șlamului alcalin este utilizat în continuare la prepararea soluției de carbonat de potasiu.

25

30

35

40

## MD 2741 F1 2005.04.30

5

### (57) Revendicări:

- 5 1. Procedeu de denocivizare a șlamului albastru rezultat la deferizarea vinurilor care prevede solubilizarea ferocianurilor și obținerea în final a unei soluții cu capacitatea de complexare a ionilor  $Fe^{III}$ , **caracterizat prin aceea că** șlamul albastru se aduce la un pH 1,5...2,0 prin tratare cu o soluție apoasă de HCl 15...20%, în proporție de 0,2...0,3, se agită timp de 2 ore, iar după stabilizare, timp de 30 minute, când pH-ul atinge valoarea 2,5...3,0 sistemul microcoloidal rezultat se centrifughează sau se filtrează, rezultând o soluție slab acidă, liberă de ioni ferocian și un precipitat care se amestecă într-un malaxor cu pulbere de oxid de calciu, în 10 raport masic de 0,05...0,15, după completa amestecare precipitatul rezultat se tratează cu o soluție apoasă de  $KHCO_3$  25...30%, în raport masic 0,8...1,2, timp de 60 minute, după care se stabilizează hidrotermal, prin încălzire la 85...90°C cu ajutorul unei barbotine cu vapori de apă, apoi sistemul microcoloidal rezultat se separă prin centrifugare sau filtrare continuă la cald, rezultând o soluție 15 limpede de ferocianură cu concentrația optimă pentru o capacitate de complexare de  $10^2...10^3$  mg  $Fe^{III}/L$ .
2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** șlamul alcalin, rezultat în ultima fază de separare a soluțiilor apoase concentrate de ferocianură, se spală contra flux cu apă potabilă în raport volumetric 1:5 pentru a înlătura urmele de ferocianură din el și se neutralizează cu soluția acidă rezultată în prima fază de tratare a șlamului albastru.
- 20 3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** eluatul format în urma spălării precipitatului alcalin cu apă potabilă se utilizează la prepararea soluției de hidrocarbonat de potasiu.

25

### (56) Referințe bibliografice:

1. Instrucțiuni privind tratamentul cu ferocianură de potasiu a vinurilor albe, roze și roșii. Ministerul Agriculturii și Alimentației, București, 1992
2. Catea V. D., Sauciuc I. H. Tratat de oenologie, vol. II, Ed. Ceres, București, 1998
3. Bocancea V., Purcel V., Ionescu Al. Folosirea ferocianurii de potasiu la tratarea vinurilor - cleierea albastră. Tehnologia aplicării tratamentului. Laboratorul de vinificație S.C.P.V.V., Iași, 1977
4. MD 923 G1 1998.28.02
5. RO 109349 1995. 30.01

Șef Secție:

GUȘAN Ala

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

## RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2004 0066		
(22) Data depozit: 2004.03.26		
Prioritatea invocată : (51) <sup>7</sup> : B 09 B 3/00; A 62 D 3/00; C 12 G 1/00 Alți indici de clasificare: <b>Titlul</b> : Procedeu de denocivizare a șlamului albastru rezultat la deferizarea vinurilor (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : Procedeu de denocivizare a șlamului albastru rezultat la deferizarea vinurilor Способ обезвреживания ферроцианидных шламов, образуемых при деферризации вин		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994-2004 EA buletine oficial 1995-2004 SU colecția de certificate de autor 1970-1991 Int. Cl. <sup>7</sup> B 09 B 3/00; A 62 D 3/00; C 12 G 1/00		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Instrucțiuni privind tratamentul cu ferrocianură de potasiu a vinurilor albe, roze și roșii. Ministerul Agriculturii și Alimentației, București, 1992	1
A	2. Catea V. D., Sauciuc I. H. Tratat de oenologie, vol. II, Ed. Ceres, București, 1998	1
A	3. Bocancea V., Purcel V., Ionescu Al. Folosirea ferrocianurii de potasiu la tratarea vinurilor - cleierea albastră. Tehnologia aplicării tratamentului. Laboratorul de vinificație S.C.P.V.V., Iași, 1977	1
A	4. MD 923 G1 1998.28.02	1
A	5. RO 109349 1995. 30.01	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		2005.02.02
Examinatorul		Egorova Tamara