



MD 3731 F1 2008.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3731** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: *C12F 3/00* (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)
A62D 3/30 (2007.01)
A62D 3/36 (2007.01)
A62D 101/20 (2007.01)
C01C 3/12 (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 0076 (22) Data depozit: 2008.03.18	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.10.31, BOPI nr. 10/2008
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; NENNO Vladimir, MD; COVALIOVA Olga, MD; DUCA Gheorghe, MD; GAINA Boris, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de denocivizare a deșeurilor obținute în urma demetalizării
vinurilor cu hexacianoferat(II) de potasiu**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la industria vinicolă, și anume la un procedeu de denocivizare a deșeurilor de la demetalizarea vinurilor cu hexacianoferat(II) de potasiu.

Procedeul de denocivizare a deșeurilor obținute în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferat(II) de potasiu include diluarea prealabilă a deșeurilor până la 2...10% de substanțe în suspensie, alcalinizarea acestora cu hidroxid de sodiu la valoarea pH-ului de 10,8...12,4, agitarea, separarea fazei solide și spălarea ei cu apă până la reacția negativă pentru ionii de hexacianoferat(II), totodată separarea fazei solide din produsul spumos obținut se efectuează prin electroflotare cu intro-

2
5 ducerea în suspensia prelucrată a 3...5 mg/l de poliacrilamidă, tratarea fazei lichide cu o cantitate stoechiometrică de săruri de cupru solubile, precum și separarea sedimentului obținut de ferocianură de cupru.

10 Rezultatul constă în majorarea eficacității de dizolvare a ferocianurii din deșeuri, diminuarea volumului de muncă, simplificarea tehnologiei și micșorarea consumului de reactivi pentru realizarea acestuia.

15 Revendicări: 3

MD 3731 F1 2008.10.31

MD 3731 F1 2008.10.31

3

Descriere:

Invenția se referă la industria vinicolă și poate fi aplicată pentru denocivizarea deșeurilor de la demetalizarea sedimentelor vinicole cleioase din vinificație cu hexacianoferat (II) de potasiu cu obținerea produselor secundare reutilizabile. Aceste deșeuri, pe lângă bentonită, gelatină, drojdii ș.a. conțin și albastru de Berlin, aruncarea necontrolată a cărora fiind periculoasă.

Este cunoscut procedeul de denocivizare a deșeurilor obținute în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu, care include procesul de prelucrare a sedimentului cu soluție de var pentru transformarea formelor insolubile de cianuri în forme solubile cu spălarea ulterioară a cianurilor cu apă. Procesul prevede introducerea ulterioară a acidului clorhidric pentru transferarea apei destinată spălării în partea acidă până la pH-ul 3...4 și introducerea clorurii de fier pentru sedimentarea albastrului de Berlin, filtrarea acestuia și neutralizarea repetată [1].

Dezavantajul acestui procedeu este faptul că necesită un volum mare de muncă și cantități sporite de reactive și apă.

Cea mai apropiată soluție este procedeul de denocivizare a deșeurilor obținute în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu care include prelucrarea sedimentului vinicol cu un reactiv alcalin și separarea fazelor solidă și lichidă [2].

Procedeul se realizează prin prelucrarea monociclică a sedimentului vinicol cleios cu soluție concentrată de hidroxid de calciu cu formarea ferocianurii (II) de calciu, menținerea amestecului pe parcursul a 4 zile cu agitare periodică, ceea ce îl face neefectiv din cauza solubilității reduse a acestui compus, care necesită spălarea cu apă fierbinte. Totodată, sedimentul de drojdii și bentonită, fiind de o dispersie înaltă și cu proprietăți coloidale, se filtrează foarte greu, necesitând un consum mare de muncă și energie (se cheltuiește mai mult timp pentru prelucrare și cantități sporite de apă fierbinte), ceea ce scumpește procedeul. Mai mult, realizarea acestui procedeu este indispensabil legată de prelucrarea acidă ulterioară a apelor tehnologice ce conțin ferocianuri pentru extragerea albastrului de Berlin, introducând soluție de clorură de fier (III). Apoi este necesară neutralizarea repetată a apei cu componente alcaline pentru utilizarea repetată în ciclul tehnologic de producere sau pentru evacuarea în canalizare. Toate acestea conduc la cheltuieli masive de reactive și apă.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea eficacității procesului de neutralizare, diminuarea volumului sporit de muncă, simplificarea tehnologiei și micșorarea consumului de reactive pentru realizarea acestuia.

Procedeul de denocivizare a deșeurilor obținute în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu include diluarea prealabilă a deșeurilor până la 2...10% de substanțe în suspensie, alcalinizarea acestora cu hidroxid de sodiu la valoarea pH-ului de 10,8...12,4, agitarea, separarea fazei solide și spălarea ei cu apă până la reacția negativă pentru ionii de hexacianoferat (II), totodată separarea fazei solide din produsul spumos obținut se efectuează prin electroflotare cu introducerea în suspensia prelucrată a 3...5 mg/l de poliacrilamidă, tratarea fazei lichide cu o cantitate stoechiometrică de săruri de cupru solubile, precum și separarea sedimentului obținut de ferocianură de cupru.

Rezultatul constă în majorarea eficacității de dizolvare a ferocianurii din deșeuri, diminuarea volumului de muncă, simplificarea tehnologiei și micșorarea consumului de reactive pentru realizarea acestuia.

Utilizarea electroflotării pentru separarea substanțelor solide asigură o epurare efectivă a soluției alcaline de albastru de Berlin, iar utilizarea repetată a acestei soluții în procesul de alcalinizare a noilor porții de sedimente permite concentrarea albastrului de Berlin în soluție. Aceasta, la rândul său, la introducerea sulfatului de cupru permite sedimentarea selectivă rapidă din soluția alcalină a ferocianurii cuprice cu formula $\text{Cu}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$. Acest compus repede se sedimentează în mediu alcalin datorită valorii mici a solubilității - $1 \cdot 10^{-30}$, totodată atingându-se denocivizarea totală a soluției de ioni de cianură, ceea ce simplifică tehnologia. Procesul nu necesită oxidarea soluției pentru sedimentarea complexului ferocianic cupric, ceea ce diminuează consumul de reactive și volumul de muncă depus.

Electroflotarea se efectuează în aparate cu acțiune a tensiunii curentului electric continuu la electrozi de 3...7 V la densitatea catodică de 1,0...5,0 A/dm². Astfel, consumul specific total de energie electrică pentru această operație nu depășește 0,1...0,15 kV/m³. În calitate de anodi stabili se utilizează plasa de titan, placată cu dioxid de ruteniu sau acoperită cu un strat subțire de platină, iar catodii sunt confecționați din oțel inoxidabil de tipul 12X18H9T. Viteza procesului de separare prin electroflotare a particulelor suspendate este destul de mare; separarea fazelor lichidă și solidă are loc în 2...5 min.

După separarea sedimentului de complexul ferocianic prin decantare, soluția alcalină epurată se utilizează repetat în regim recirculat pentru alcalinizarea unor noi porții de sediment vinicol. Astfel este asigurat caracterul închis al ciclului de prelucrare a sedimentelor, obținute la demetalizarea vinurilor, ceea ce mărește siguranța ecologică a procesului de prelucrare.

MD 3731 F1 2008.10.31

4

Produsul spumant, în componența căruia în afară de bentonită, drojdii intră și alte componente insolubile ale sedimentelor cleioase, precum și hidroxidul de fier (III), poate și supus spălării suplimentare în apă pentru spălarea ionilor de ferocianură solubili. După separarea repetată prin electroflotare a concentratului spumant, acesta practic nu conține componente toxice, situându-se în grupul al patrulea de pericol și poate fi aruncat, sau utilizat în calitate de îngrășământ mineralorganic pentru culturile furajere.

Datorită utilizării operațiilor de spălare și separare prin electroflotare a fazelor se diminuează mult consumul de apă, iar partea lichidă de la epurare se folosește pentru pregătirea soluțiilor noi pentru alcalinizare.

Sedimentul înalt dispers obținut de fier(III)-ferocianură (II) de cupru poate fi utilizat în calitate de fungicid sau sorbent, care posedă proprietăți selective, în special, în raport cu compușii radioactivi, sau în alte scopuri.

Exemplu de realizare a invenției

A fost supus denocivizării sedimentul obținut în urma cleirii și demetalizării vinurilor. Umiditatea remanentă a sedimentului este de 83,5%, într-un kilogram de sediment recalculat în substanță uscată se conțin 125 g de fier (III)-hexacianoferat (II), 650 g de bentonită, drojdii și alte componente organice insolubile – restul.

Proba unică pentru alcalinizare în cantitate de 300 g de sediment se adaugă în soluția de NaOH până la pH-ul de 11,6, se adaugă apă până la obținerea soluției cu concentrația de 5% substanțe în suspensie, care se agită timp de 60 min. Soluția prelucrată astfel se introduce în camera pentru electroflotare, unde suplimentar se mai adaugă 10 mg de floclulant (poliacrilamid) și se efectuează electroflotarea la densitatea curentului de 3,0 A/dm². Timpul electroflotării a fost de 3,5 min, iar faza solidă s-a concentrat în concentratul spumant, gradul de separare a particulelor solide este de 99,5...99,8%. În soluția alcalină epurată de particule în suspensie se introduce o porție nouă de sediment și procesul se repetă de 5 ori.

După alcalinizarea de 5 ori a probelor unice de faza solidă în soluție se adaugă 50 ml de soluție de CuSO₄ de 20%. În volumul soluției are loc formarea unor agregate ale complexului Cu{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)₆]}₂, care se sedimentează repede. Valoarea pH-ului soluției după sedimentarea complexului de cupru și de decantare a acestuia este de 9,0.

Produsul spumant se diluează cu apă în raport de 1:1, se agită timp de 10 min și repetat se separă prin electroflotare. Lichidul epurat de faza solidă este introdus în procesul de alcalinizare, iar produsul spumant este deshidratat la filtrul cu vid.

Au fost evaluate consumul specific de reactive și apă, gradul și durata separării fazelor solide și lichide și durata totală a procedurii. Eficacitatea denocivizării sedimentelor a fost evaluată conform conținutului remanent de ferocianuri în sedimentul prelucrat prin extragerea și analiza chimică conform metodelor standard.

Pentru comparație, procedeul a fost efectuat și conform condițiilor celei mai apropiate soluții. Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabel.

Nr.	Condițiile procedurii	Conform invenției	Conform celei mai apropiate soluții
1.	Consumul specific de reagenți, în kg (recalculat în raport cu 1 kg de masă uscată)	NaOH Ca(OH) ₂ CuSO ₄ HCl, concentr., în l FeCl ₃	0,617 - 0,035 - - 2,0
2.	Consumul specific de apă, în kg (recalculat în raport cu 1 kg de masă uscată)	0,1 Apă rece	35 Apă fierbinte
3.	Durata procesului de separare a fazei solide, în ore	Electroflotarea Filtrarea	0,08 -
4.	Cantitatea remanentă de ferocianuri	În faza solidă a sedimentului prelucrat, în mg/kg În apele tehnologice, în mg/l	Urme 1120 Lipsesc 3,7
5.	Eficacitatea totală de extragere a ferocianurilor din sedimentele cleioase, în %	99,995	99,3
6.	Durata totală a procedurii, în ore	1,5	100

După cum atestă datele obținute, condițiile propuse de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație facilitează o diminuare considerabilă a consumului de reactive și apă, excluzând utilizarea apei

MD 3731 F1 2008.10.31

5

5 fierbinți pentru spălare, încălzirea căreia necesită consum sporit de energie. De asemenea, se observă o majorare a eficacității procesului de denocivizare estimată conform gradului de extragere a ferocianurii din sedimente și apă. În rezultatul simplificării tehnologiei și diminuării duratei totale a ciclului de producție se reduce considerabil și volumul de muncă aplicat pentru realizarea procedeului. Totalitatea acestor factori facilitează ieftinirea procedeului, micșorarea cantitativă a aparatajului auxiliar și a suprafețelor de producere pentru realizarea procedeului.

10

(57) Revendicări:

- 15 1. Procedeu de denocivizare a deșeurilor obținute în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu care include diluarea prealabilă a deșeurilor până la 2...10% de substanțe în suspensie, alcalinizarea acestora cu hidroxid de sodiu la valoarea pH-ului de 10,8...12,4, agitarea, separarea fazei solide și spălarea ei cu apă până la reacția negativă pentru ionii de hexacianoferat (II), totodată separarea fazei solide din produsul spumos obținut se efectuează prin electroflotare cu introducerea în suspensia prelucrată a 3...5 mg/l de poliacrilamidă, tratarea fazei lichide cu o cantitate
- 20 stoechiometrică de săruri de cupru solubile, precum și separarea sedimentului obținut de ferocianură de cupru.
2. Procedeu conform revendicării 1, în care alcalinizarea se efectuează prin recircularea în 5...7 cicluri a soluției alcaline cu noi porțiuni de sediment, iar separarea substanțelor în suspensie se efectuează prin electroflotare.
- 25 3. Procedeu conform revendicării 1, în care apa de la spălare se utilizează la diluarea prealabilă a deșeurilor.

30

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 923 G2 1998.02.28
2. RU 2068876 C1 1996.11.10

Șef Secție:

COLESNIC Inesa

Examinator:

DUBĂSARU Nina

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0076	(85) Data fazei naționale PCT:	
(22) Data depozit: 2008.03.18	(86) Cerere internațională PCT:	
(51) : Int.Cl: <i>C12F 3/00</i> (2006.01) <i>B09B 3/00</i> (2006.01) <i>A62D 3/30</i> (2007.01) <i>A62D 3/36</i> (2007.01) <i>A62D 101/20</i> (2007.01) <i>C01C 3/12</i> (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de denocivizare a deșeurilor obținute în rezultatul demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: hexacianoferat, demetalizare, sedimente b) limba engleză: ferricyanide, demetalization, waste c) limba rusă: гексацианоферриат, деметаллизация, отходы		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. 8)		
MD Perioada 1993 – 2008		
EA Perioada 1996 – 2008		
SU Perioada 1972 – 1993		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. MD 923 G2 1998.02.28	1,2
A	2. RU 2068876 C1 1996.11.10	1,2
A	3. MD 1618 G2 2001.02.28	1
A	4. MD 3412 G2 2007.10.31	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - 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
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - 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)		Y - 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
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 2008-07-18		
Examinatorul DUBĂSARU Nina		

