



MD 2358 F1 2004.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2358** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) **Int. Cl.⁷**: B 09 B 3/00;
A 62 D 3/00;
C 12 G 1/00

(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 2003 0139 (22) Data depozit: 2003.06.04	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.01.31, BOPI nr. 1/2004
(71) Solicitanți: BOUNEGRU Tudor, MD; TEHNORES S.R.L., MD (72) Inventatori: BOUNEGRU Tudor, MD; BOȚAN Victor, MD (73) Titulari: BOUNEGRU Tudor, MD; TEHNORES S.R.L., MD	

(54) **Procedeu de neutralizare a deșeurilor vinicole ce conțin albastru de Prusia**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la procedeele de neutralizare
a deșeurilor vinicole ce conțin albastru de Prusia.

Procedeu, conform invenției, include tratarea
deșeurilor cu materiale cu conținut de carbonat de
calciu, concentrarea lor, uscarea, mărunțirea,
adăugarea unui oxidant solid și calcinarea ames-
tecului la temperatura de 250...300°C, în decurs

2
de 10...15 min într-un spațiu închis cu răcirea
5 ulterioară a gazelor rezultate și absorbția lor cu
soluție de sulfat de fier (II).

Rezultatul constă în reducerea consumului de
resurse energetice și în preîntâmpinarea eliminării
gazelor toxice în mediul ambiant.

Revendicări: 5

10

MD 2358 F1 2004.01.31

MD 2358 F1 2004.01.31

3

Descriere:

Invenția se referă la industria vinicolă, în special la neutralizarea deșeurilor vinicole ce conțin albastru de Prusia, formate ca rezultat al demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu. Aceste deșeuri, în afară de sediment de albastru de Prusia, mai conțin bentonită, clei de pește sau gelatină, tanine, se păstrează sub formă semilichidă în vase din metal sau beton pe teritoriul fabricilor de vin. Deoarece aceste deșeuri sunt toxice, ele necesită neutralizare.

Sunt cunoscute mai multe procedee de neutralizare a deșeurilor vinicole ce conțin albastru de Prusia. Este cunoscut procedeul care constă în următoarele: deșeurile semilichide se diluează cu apă potabilă în raport de volum de 1:5, după care se adaugă exces de lapte de var și se agită timp de 12 ore, suspensia formată se lasă să se separe fazele timp de 12 ore, apoi soluția de deasupra sedimentului se decantează, se neutralizează cu acid clorhidric până la pH 5,5...6,5 și din soluție se precipită albastru de Prusia cu soluție de FeCl_3 . Sedimentul restant se spală cu apă de rămașițele de ferocianuri și poate fi amestecat cu deșeurile menajere sau de construcție. Pentru micșorarea consumului de apă potabilă și reactivi se folosește principiul contra curent în baterii de 5...7 vase [1].

Deși există avantaje evidente (simplitatea de aplicare în producție, dirijarea eficientă a procesului de neutralizare, utilizarea unor reactivi accesibili, excluderea poluării mediului ambiant cu substanțe toxice în urma neutralizării), acest procedeu are și unele dezavantaje și anume: consumul ridicat de reactivi și apă potabilă în procesul neutralizării, durata îndelungată a neutralizării deșeurilor.

Este cunoscut procedeul, care prevede tratarea sedimentelor semilichide de deșeuri ce conțin albastru de Prusia, alcalinizate cu hidroxid de calciu până la pH 8,0...9,5 și neutralizate cu soluție din spațiul anodic, obținut la electroliza soluției de clorură de sodiu. Conform procedurii dat clorul activ din soluția anodică oxidează ferocianurile din sedimentul de albastru de Prusia [2]. În realitate însă, clorul activ adăugat la aceste deșeuri doar oxidează ferocianurile până la fericianuri, esența toxică a deșeurilor rămânând aceeași.

Sunt cunoscute de asemenea procedee de neutralizare a deșeurilor vinicole ce conțin albastru de Prusia prin piroliză [3-5]. Aceste procedee prevăd concentrarea sedimentelor semilichide de albastru de Prusia până la conținutul substanțelor uscate de 15...30% și piroliza lor cu sau fără adaosuri la temperaturi de 600...1600°C. Toți autorii afirmă că în urma acestor tratări substanțele obținute nu mai sunt toxice. De fapt, însă, în timpul descompunerii termice a ferocianurilor se formează diferite substanțe gazoase extrem de toxice (HCN , CN , $(\text{CN})_2$) [И.В. Танаев и др. Химия ферроцианидов, Москва, Изд-во Наука, 1971, с. 238-281]. Aplicarea oricăru din aceste procedee în practică fără măsuri de precauție speciale ar duce la catastrofe ecologice de proporție.

În calitate de cea mai apropiată soluție poate servi procedeul, în care deșeurile umede ce conțin albastru de Prusia (conținutul substanțelor solide în deșeuri este de 20...30%) se calcinează în straturi de 10...15 cm cu suprafață deschisă în prezența oxigenului din aer în două etape: la început timp de 30 min la temperatura de 400°C, apoi temperatura se ridică până la 900°C și la această temperatură se calcinează timp de 20 min. Conform procedurii gazele formate ca rezultat al calcinării deșeurilor se ard [6].

Procedeul dat are unele dezavantaje și anume:

- necesită cheltuieli considerabile de energie, deoarece procesul de calcinare decurge la temperaturi foarte înalte (400...900°C) un timp destul de îndelungat (30...50 min). În afară de aceasta, deșeurile nimeresc în instalația de piroliză conținând o cantitate mare de apă (70...80% din masa deșeurilor utilizate), pentru evaporarea căreia se va consuma o cantitate considerabilă de energie;

- este foarte greu de efectuat ermetizarea instalației de piroliză a deșeurilor, care lucrează la temperaturi de 900°C. Captarea gazelor în acest caz este o problemă foarte greu de rezolvat;

- calcinarea deșeurilor vinicole, care conțin acid tartric, acetic și alți acizi volatili, cât și acid sulfuros, format în urma tratării complexe a vinurilor cu anhidridă sulfuroasă provoacă o emisie înaltă de substanțe volatile acide, care duc la o corozie înaltă a utilajului instalației de piroliză a acestor deșeuri. Nici arderea ulterioară a gazelor eliminate nu ar rezolva această problemă;

- calcinarea deșeurilor în straturi groase de 10...15 cm, fără posibilitatea de pătrundere a oxigenului în interiorul stratului, provoacă descompunerea ferocianidelor cu formare de HCN , CN și $(\text{CN})_2$ – substanțe extrem de toxice, unele din ele fiind foarte stabile la temperaturi înalte și ca urmare duce la consecințe grave pentru mediul ambiant.

Problema pe care o soluționează invenția dată constă în elaborarea unui procedeu de neutralizare a deșeurilor vinicole ce conțin albastru de Prusia la temperaturi reduse cu captarea gazelor formate, care exclude posibilitatea emisiei de gaze toxice în mediul ambiant.

Esența invenției constă în următoarele. Deșeurile vinicole ce conțin albastru de Prusia se neutralizează în stare semilichidă cu carbonat de calciu luat în exces (10...20%) până la pH 5,8...6,0. După aceasta, deșeurile semilichide se concentrează la filtru-presă sau alt utilaj până la conținutul substanțelor uscate de 20...35%, se usucă, se mărunțesc până la dimensiunile de cel mult 2 mm, după care se adaugă unul din oxidanți (Na_2O_2 , CaOCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaNO_3 , KNO_3 , KClO_3 , NaClO_4 , KClO_4) în raport molar de 1:1,5 grupe CN -

MD 2358 F1 2004.01.31

4

conținute în deșeuri la oxigen activ conținut în oxidant, respectiv, și se calcinează la temperatura de 250...300°C timp de 10...15 min. Gazele care se formează sunt răcite și trecute prin soluție de sulfat de fier (II). Folosirea soluțiilor de FeSO_4 ca captator de gaze este o soluție potrivită, deoarece gazele ce conțin cianuri reacționează cu sulfatul de fier (II) cu formarea de albastru de Prusia, care poate fi până la urmă neutralizat prin același procedeu. Folosirea unor temperaturi mai înalte sau mărirea timpului de piroliză sunt inutile, deoarece reacția de neutralizare a fierocianurilor din deșeuri decurge practic momentan. După piroliză reziduurile solide nu conțin fierocianuri, cianuri sau alte substanțe toxice (vezi tabelele 1-3) și pot fi amestecate cu reziduurile menajere sau de construcție.

Procedeu conform invenției are următoarele avantaje: procesul de piroliză decurge la temperaturi cu mult mai joase, într-un timp mai scurt, nu au loc evaporări masive de apă, se exclude coroziunea chimică a utilajului, se exclude emisia în mediul ambiant a unor gaze toxice.

Rezultatul constă în reducerea consumului de resurse energetice la neutralizarea deșeurilor vinicole ce conțin albastru de Prusia și preîntâmpinarea eliminării gazelor toxice în mediul ambiant.

Exemplu de realizare a invenției

Din deșeurile provenite după demetalizarea vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu cu conținutul de substanțe uscate de 10% au fost luate 2 probe cu volumul de 1 litru. La ambele probe s-au adăugat câte 24 g de praf de cretă (conține carbonat de calciu) și amestecurile formate s-au agitat timp de 2 ore. Peste 12 ore ambele amestecuri au fost concentrate prin vacuumare până la un conținut de substanțe uscate de 25...35%. În ambele probe conținutul de fierocianide, recalcultat la partea de masă a substanțelor solide era egal cu 3,6 %.

La deșeurile din proba 1 s-au adăugat 4,5 g de KClO_3 sub formă de praf, totul amestecându-se timp de 2 ore foarte minuțios, după care s-au uscat în strat de 8...10 mm în dulapul de uscare la temperatura de 100...105°C și s-au mărunțit până la dimensiunile de cel mult 2 mm.

Deșeurile din proba 2 s-au uscat în aceleași condiții ca și proba 1 fără oxidant, s-au mărunțit până la aceleași dimensiuni, după care s-au adăugat 4,5 g de KClO_3 , sub formă de praf, amestecul format fiind minuțios amestecat timp de 15 min.

Probele 1 și 2, fiecare aparte, au fost puse în tuburi de cuarț, introduse în soba electrică și încălzite aparte la temperatura de 300°C timp de 10 min. Gazele eliminate au fost captate și studiate la conținutul de cianuri conform [Технические условия и методы определения вредных веществ в воздухе. Москва, Изд-во Химия, 1972, с. 28-31]. În ambele probe deșeurile după calcinare nu conțineau fierocianide, cianide sau alte substanțe toxice.

Experiențe cu deșeurile tratate astfel au fost repetate la diferite temperaturi, compoziții și durate de timp. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 1-3.

Tabelul 1

Calcinarea deșeurilor neutralizate cu CaCO_3 (pH=6) cu diferite cantități de KClO_3 la diferite temperaturi

Temperatura de calcinare, °C	Timpul de calcinare, min	Raportul grupe CN în deșeuri: oxigen activ din oxidant	Conținutul în faza solidă după calcinare a:		Conținutul de HCN, CN și $(\text{CN})_2$ în gaze	Conținutul de HCN, CN și $(\text{CN})_2$ în gaze după barbotarea prin soluție de FeSO_4
			CN^-	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		
300	10	1:1	Lipsă	Lipsă	Urme	Lipsă
	20	1:1	-II-	-II-	-II-	-II-
	30	1:1	-II-	-II-	-II-	-II-
300	10	1:1,5	Lipsă	Lipsă	Urme	Lipsă
	20	1:1,5	-II-	-II-	-II-	-II-
	30	1:1,5	-II-	-II-	-II-	-II-
300	10	1:5	Lipsă	Lipsă	Urme	Lipsă
	20	1:5	-II-	-II-	-II-	-II-
	30	1:5	-II-	-II-	-II-	-II-

MD 2358 F1 2004.01.31

5

Continuare

400	10 20 30	1:1 1:1 1:1	Lipsă -II- -II-	Lipsă -II- -II-	Urme -II- -II-	Lipsă -II- -II-
400	10 20 30	1:1,5 1:1,5 1:1,5	Lipsă -II- -II-	Lipsă -II- -II-	Urme -II- -II-	Lipsă -II- -II-
400	10 20 30	1:5 1:5 1:5	Lipsă -II- -II-	Lipsă -II- -II-	Urme -II- -II-	Lipsă -II- -II-
500	10 20 30	1:1 1:1 1:1	Lipsă -II- -II-	Lipsă -II- -II-	Urme -II- -II-	Lipsă -II- -II-
500	10 20 30	1:1,5 1:1,5 1:1,5	Lipsă -II- -II-	Lipsă -II- -II-	Urme -II- -II-	Lipsă -II- -II-
500	10 20 30	1:5 1:5 1:5	Lipsă -II- -II-	Lipsă -II- -II-	Urme -II- -II-	Lipsă -II- -II-
600	10 20	1:1 1:1	Lipsă -II-	Lipsă -II-	Urme -II-	Lipsă -II-
600	10 20	1:1,5 1:1,5	Lipsă -II-	Lipsă -II-	Urme -II-	Lipsă -II-
600	10 20	1:5 1:5	Lipsă -II-	Lipsă -II-	Urme -II-	Lipsă -II-

Tabelul 2

Calcinarea albastrului de Prusia și a deșeurilor uscate ce conțin albastru de Prusia

Substanțele calcate	Temperatura de calcinare, °C	Timpul de calcinare, min	Conținutul în faza solidă după calcinare a:		Conținutul de HCN, CN și (CN) ₂ în gaze
			CN ⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁺	
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	400-450	30	Prezent	Prezent în cantități mari	Prezent, cantități mari
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	400-450	180	Lipsă	Lipsă	Prezent, cantități mari
Deșeuri uscate, fără adaosuri	400-450	30	Prezent	Prezent	Prezent, cantități medii
Deșeuri uscate, fără adaosuri	400-450	180	Lipsă	Lipsă	Prezent, cantități medii

MD 2358 F1 2004.01.31

6

Tabelul 3

Calcinarea deșeurilor neutralizate cu CaCO_3 (pH=6) și cu diferite cantități de oxidant

Tempera- tura de calcinare, °C	Masa deșeurilor uscate, g	Raportul CN: oxigen activ din oxidant	Conținutul în faza solidă după calcinare a:		Masa deșeurilor după calcinare, g	Conținutul de HCN, CN și (CN) ₂ în gaze	Conținutul de HCN, CN și (CN) ₂ în gaze după barbotarea prin soluție de FeSO ₄
			CN ⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻			
300	7,71	1:1	Lipsă	Lipsă	3,45	Urme	Lipsă
300	10,20	1:1,5	Lipsă	Lipsă	4,50	Urme	Lipsă
300	15,16	1:5	Lipsă	Lipsă	7,10	Urme	Lipsă

5

(57) Revendicări:

1. Procedeu de neutralizare a deșeurilor vinicole ce conțin albastru de Prusia care include calcinarea deșeurilor în prezența oxidantului, **caracterizat prin aceea că** anterior calcinării deșeurile se tratează cu materiale cu conținut de carbonat de calciu până la pH 5,8...6,0, se concentrează, se usucă, se mărunțesc până la dimensiunile de cel mult 2 mm, se amestecă cu un oxidant solid în raport molar de 1 : 1,5, grupe CN⁻ conținute în deșeuri la oxigen activ conținut în oxidant, respectiv, iar calcinarea se efectuează la temperatura de 250...300°C, în decurs de 10...15 min într-un spațiu închis cu răcirea ulterioară a gazelor rezultate până la 100°C și barbotarea lor prin soluție de sulfat de fier (II).

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** oxidantul se amestecă cu deșeurile după concentrare, după care acestea se usucă, se mărunțesc și se calcinează.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de material cu conținut de carbonat de calciu se utilizează praful de cretă.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de material cu conținut de carbonat de calciu se utilizează făina de calcar.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de oxidant solid se utilizează una din substanțele: Na_2O_2 , CaOCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaNO_3 , KClO_3 , NaClO_4 , KClO_4 .

25

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 923 G2 1998.02.28
2. MD 1618 G2 2001.02.28
3. RU 2065869 C1 1992.04.21
4. MD 1981 G2 2002.08.31
5. RO 113030 B1 1998.03.30
6. MD 1944 G2 2002.06.30

Șef Secție:

GUȘAN Ala

Examinator:

COLESNIC Inesa

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2003 0139		
(22) Data depozit: 2003.06.04		
(51) ⁷ : B 09 B 3/00; A 62 D 3/00; C 12 G 1/00 Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de neutralizare a deșeurilor vinicole ce conțin albastru de Prusia (71) Solicitantul : BOUNEGRU Tudor, MD; TEHNORES S.R.L. , MD Termeni caracteristici : deșeuri vinicole, albastru de Prusia, albastru de Berlin, cleirea albastră, demetalizare		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
(MD, EA, SU) Int. Cl. ⁷ B 09 B 3/00; A 62 D 3/00; C 12 G 1/00 Certificate de autor al URSS Baza de date esp@cenet , brevete EA, 1996-2003 Baza de date MD 1993-2003		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 923	1
A	MD 1618	1
A	MD 1944	1
A	MD 1981	1
A	RO 113030	1
A	RU 2065869	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 evidență 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 2003.11.14	
Examinatorul Colesnic Inesa	

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4