



MD 1747 F2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1747⁽¹³⁾ F2
(51) Int. Cl.⁷: C 12 H 1/04;
B 01 D 15/00

(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: 99-0087 (22) Data depozit: 1999.02.26 (41) Data publicării cererii: 2000.08.31, BOPI nr. 8/2000	(43) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului pe răspunderea solicitantului: 2001.09.30, BOPI nr.9/2001
(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD (72) Inventatori: Covaliova Olga, MD; Covaliov Victor, MD; Duca Gheorghe, MD; Taran Nicolae, MD; Madan Iurie, MD; Mereuța Aliona, MD (73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD	

(54) Procedeu de obținere a sorbentului carbonomineral și procedeu de
demetalizare a vinurilor brute cu utilizarea lui

(57) Rezumat:

1 Invenția se referă la industria vinului, în particular, la procedeele de obținere a sorbentului carbonomineral și de demetalizare a vinurilor brute cu ajutorul sorbenților.

5 Esența invenției constă în obținerea sorbentului carbonomineral pe baza kiselgurului utilizat pentru tratarea sucurilor și vinurilor prin prelucrarea termică, carbonizarea substanțelor organice adsorbite pe kiselgur și activarea carbonizatului. 10 Prelucrarea termică se efectuează la temperatura de 160°C timp de 2 ore, apoi carbonizarea și activarea carbonizatului - la temperatura de 420...500°C

2 timp de 1...2 ore în atmosferă de bioxid de carbon, după aceasta se efectuează răcirea, fărâmițarea și prelucrarea cu soluție de acid sulfuric sau ortofosforic de 10...20%. Demetalizarea vinurilor brute cu utilizarea sorbentului obținut se efectuează prin metoda continuă și include filtrarea lor de 2...3 ori prin stratul de sorbent menționat cu grosimea de 20...25 cm cu viteza liniară a fluxului de 1,5...2,5 m/oră, sau prin metoda periodică cu 10 utilizarea masei volumetrice a sorbentului de 70...100 g/dal de vinuri brute.

Revendicări: 3

MD 1747 F2

3

Descriere:

Invenția se referă la industria vinului, în particular, la procedeele de obținere a sorbentului carbonomineral și de demetalizare a vinurilor brute cu ajutorul sorbenților.

Se cunoaște procedeul de obținere a sorbenților folosind materie primă minerală argilooasă care se activează cu soluțiile acizilor minerali [1]. Însă acest procedeu nu asigură capacitatea de sorbție necesară și selectivitatea sorbentului obținut astfel pentru demetalizarea vinurilor brute.

Mai aproape după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul de obținere a sorbentului carbonomineral, cu utilizarea mineralelor argiloase prelucrate în procesul de limpezire a sucurilor și vinurilor, care include tratarea termică a lor, în scopul carbonizării substanțelor organice și al activării carbonizatului [2]. Conform acestui procedeu, în calitate de mineral argilos se întrebuințează bentonita, ca activator apa eliminată la dehidratare până la 400°C și la dehidroxilare ca rezultat al prelucrării termice până la 800°C. Însă acești sorbenți nu sunt efectivi pentru demetalizarea vinurilor brute din cauza capacității de sorbție și selectivității joase față de impuritățile ce conțin compuși metalici.

Pentru demetalizarea vinurilor brute mai aproape după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul ce include utilizarea sorbentului, activat prin prelucrare în soluție de acid mineral [3]. Pentru aceasta în calitate de sorbent se folosește bentonita argilooasă, iar activarea suprafeței se realizează prin prelucrare în soluție de acid clorhidric. Însă acest procedeu nu este destul de efectiv, deoarece sorbentul obținut nu posedă capacitate de sorbție înaltă și selectivitate privind compuşii unor metale grele ca fierul, cuprul, etc. ce se conțin în vinurile brute.

Problema tehnică, pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în ieftinirea procesului de obținere a sorbentului carbonomineral cu caracteristici de sorbție structurale ridicate datorită folosirii deșeurilor vinicole și a condițiilor de producere, precum și în ridicarea eficacității demetalizării vinurilor datorită ridicării capacității de sorbție și selectivității adsorbentului referitor la compuşii metalelor grele, care se conțin în vinurile brute.

Esența invenției constă în obținerea sorbentului carbonomineral pe baza kiselgurului utilizat pentru tratarea sucurilor și vinurilor prin prelucrarea termică, carbonizarea substanțelor organice adsorbite pe kiselgur și activarea carbonizatului. Prelucrarea termică se efectuează la temperatura de 160°C timp de 2 ore și apoi carbonizarea și activarea carbonizatului - la temperatura de 420...500°C timp de 1...2 ore în atmosferă de bioxid de carbon, după aceasta se efectuează răcirea, fărâmițarea și prelucrarea cu soluție de acid sulfuric sau ortofosforic de 10...20%. Demetalizarea vinurilor brute cu utilizarea sorbentului obținut se efectuează prin metoda continuă și include filtrarea lor de 2...3 ori prin stratul de sorbent menționat cu grosimea de 20...25 cm cu viteză liniară a fluxului de 1,5...2,5 m/oră, sau prin metoda periodică cu utilizarea masei volumetrice a sorbentului de 70...100 g/dal de vinuri brute.

Prelucrarea sorbentului carbonomineral în soluție de acid sulfuric sau de acid ortofosforic duce la formarea sulfo-grupurilor sau a grupurilor fosfate la suprafața lui. Aceasta asigură modificarea suprafeței sorbentului și formarea proprietăților de schimb ionic (cationic), în același timp selectivitatea și capacitatea de sorbție se măresc.

La prelucrarea vinurilor brute prin metoda continuă viteza de filtrare este mică (1,5...2,5 m/oră) datorită sorbției macromoleculelor compușilor complecși de metale grele, care asigură sorbție selectivă la suprafața sorbentului carbonomineral modificat. Înălțimea stratului de filtrare (20...25 cm) este aleasă în așa mod încât să nu micșoreze rezistența hidrolică în timpul filtrării.

Aplicarea procedurii propusă permite de a ieftini procesul de obținere a sorbentului carbonomineral și a ridica puritatea ecologică a tehnologiilor industriei vinicole datorită folosirii kiselgurului uzat și excluderii reagenților, care duc la formarea sedimentelor toxice, și de a ridica eficacitatea demetalizării datorită majorării capacității de sorbție și selectivității adsorbentului față de compuşii metalelor grele, ce se conțin în vinurile brute.

Rezultatul invenției constă în ridicarea eficacității procesului de demetalizare a vinurilor brute cu conținutul ridicat de compuși ai metalelor grele datorită apariției unor proprietăți de schimb cationic la modificarea suprafeței sorbentului, măririi selectivității și capacității de sorbție a lui.

Sorbentul carbonomineral folosit după demetalizare poate fi prelucrat conform condițiilor procedurii propusă și folosit în calitate de sorbent în diverse ramuri ale industriei, ca exemplu, pentru purificarea apelor reziduale.

Exemplu de realizare a invenției

Deșeurile ce conțin kiselgur uzat, obținut la filtrarea și limpezirea produselor vinicole pe filtru vid-rotativ, cu umiditate de 70%, sunt supuse prelucrării termice la temperatura de 155°C timp de 2 ore și apoi la temperatura de 460°C timp de 1,5 ore în atmosferă de bioxid de carbon. În așa mod se asigură carbonizarea substanțelor organice cu formarea stratului carbonic pe matricea minerală a kiselgurului și activarea suprafeței

MD 1747 F2

4

ei. După răcire produsul se fărâmițează până la 0,5...2,0 mm, se studiază caracteristicile de sorbție și structură, apoi se utilizează la demetalizarea vinurilor brute.

Caracteristicile de sorbție și structură s-au studiat conform metodei BET. Rezultatele cercetărilor sunt expuse în tabelul 1.

5

Tabelul 1

Sorbenții	Indicii			
	Conținutul carbonului, %	Raza porilor, nm	Suprafața de sorbție, m ² /g	Volumul total al porilor, cm ³ /g
Conform procedeul propus	7,0...9,0	5,0...6,0	132	0,25
Conform procedeul cunoscut	6,0	2,5...3,0	125	0,22

Sorbentul carbonomineral preventiv se prelucurează cu soluție de acid sulfuric sau ortofosforic de 15%, sedimentul se decantează, se spală și sub formă de pastă se îndreaptă la procesul de demetalizare.

10 Pentru demetalizare se folosește vinul care conține 18,7 mg/l fier și 1,3 mg/l cupru. Demetalizarea, după cum s-a spus, se realizează prin metoda continuă în condiții dinamice și prin metoda periodică. În primul caz, produsele vinicole se trec prin stratul filtrant al sorbentului carbonomineral cu înălțimea de 22 cm și viteza filtrării 2 m/oră de 4 ori. În al doilea caz, se utilizează metoda periodică, folosind 85 g sorbent la 1 dal vin brut, urmând apoi limpezirea și separarea sedimentelor.

15 Pentru comparație se fac experimente cu folosirea sorbentului carbonomineral, obținut conform condițiilor celei mai apropiate soluții.

Demetalizarea vinurilor brute, conform invenției propuse, se efectuează cu întrebuintarea sorbentului carbonomineral obținut prin procedeul propus, activat în soluția acidului mineral (se folosește soluția de 10...20% a acidului sulfuric și/sau ortofosforic) în condiții dinamice la trecerea vinului prin stratul filtrant de sorbent carbonomineral cu înălțimea de 20...25 cm și viteza liniară de filtrare de 1,5...2,5 m/oră de 3...5 ori sau la prelucrarea prin metoda periodică, utilizând 70...100 g de sorbent la 1 dal de vin brut, urmând apoi limpezirea și separarea sedimentului.

20 Avantajul invenției constă în ridicarea purității ecologice a industriei vinicole datorită folosirii deșeurilor obținute în urma producerii vinului și excluderea folosirii reagenților chimici, ce duc la formarea sedimentelor toxice, în micșorarea cheltuielilor la obținerea sorbentului carbonomineral.

25 Kiselgurul este un mineral natural, obținut din diatomitul argilos prin prelucrarea acidă specială, datorită cărui fapt se măresc proprietățile de sorbție a lui. Totuși, obținându-se după această tehnologie, kiselgurul devine un produs destul de costisitor. Kiselgurul uzat, având dispersia de 0,5...1,0 mm, este un deșeu neutilizat, care se formează ca rezultat al filtrării mustului pe filtrul vid rotativ întrebuintat în oenologie. După prelucrarea mustului kiselgurul uzat, obținut sub formă de deșeu, conține până la 50...70% de substanțe organice (drojdii, macromolecule de compuși proteici, coloranți naturali, etc.) și se acumulează la întreprinderile vinicole.

30 Vinurile brute conțin cantități de diverse metale grele, mai ales de fier. Cantitatea lui poate ajunge până la 20...30 mg/l și mai mult, crescând din cauza contactului produselor vinicole cu instalațiile din oțel în procesul tehnologic, ceea ce duce la înrăutățirea indicilor calitativi și a proprietăților organoleptice ale vinului - micșorează stabilitatea lor, duce la tulburări metalice și la acumularea sedimentelor în procesul de păstrare înainte de a fi realizat, etc. În același timp cantitatea limită admisibilă a concentrației fierului în vinuri constituie 5...7 mg/l (pentru vinurile albe) și 8...10 mg/l (pentru vinurile roșii). Metalele grele în aceste vinuri pot să se găsească nu numai sub formă liberă, dar și sub formă de compuși complecși cu acidul tartric sau cu alte substanțe. Tehnologia tradițională de demetalizare este legată de folosirea reagentului - hexacianoferatul (II) de potasiu, care duce la formarea sedimentelor toxice ce conțin cianuri, inclusiv și albastru de Berlin. Aruncarea acestor sedimente impurifică mediul înconjurător, iar utilizarea lor este compusă și scumpă. Demetalizarea prin sorbție a produselor din vin în schimbul tehnologiei reagentes asigură majorarea purității ecologice a industriei.

45 Rezultatul obținut este bazat pe faptul că la întrebuintarea kiselgurului uzat, obținut sub formă de deșeu la filtrarea și limpezirea produselor din vin cu absorbție pe el a substanțelor organice, în procesul de prelucrare termică la 150...160°C are loc înlăturarea umidității și apei legate, iar la 420...450°C are loc carbonizarea compușilor organici care alcătuiesc matricea minerală și-i atribuie o suprafață uniformă. Prezența atmosferei de bioxid de carbon în procesul de carbonizare duce la formarea atmosferei inerte neoxidată și la majorarea

MD 1747 F2

5

porozității și activității de sorbție a sorbentului sintetizat în acest mod. Datorită acestui fapt se formează sorbentul carbonomineral cu structură micro- și mezoporoasă, cu dimensiuni ale porilor mai mari, care includ proprietățile hidrofile ale materialului neorganic mineral poros și proprietățile hidrofobe ale sorbentului carbonic activat.

5 Analiza chimică a metalelor vinurilor brute până la și după prelucrare se efectuează prin metoda atomică de adsorbție. Rezultatele experimentelor sunt introduse în tabelul 2.

10

Tabelul 2

Condițiile și rezultatele prelucrării	Conform condițiilor propuse	Conform condițiilor celei mai apropiate soluții
Prelucrarea termică - temperatura, °C - timpul, ore	150 2	160 2
Carbonizarea: - temperatura, °C - timpul, ore Activarea acidă: - acidul sulfuric, % - acidul ortofosforic, % - acidul clorhidric, %	450 2 10 10 -	220 2 - - 10
Conținutul rămas al metalelor la prelucrarea produselor vinicole, mg/l: Condiții de prelucrare prin metoda continuă: - Fierul - Cuprul	2,3 lipsește	11,8 0,6
Regimul de prelucrare prin metoda periodică: - Fierul - Cuprul	3,1 0,1	11,5 0,7

15 Conform datelor obținute, sorbentul carbonomineral, obținut conform procedurii propus, posedă caracteristici de sorbție și structură mult mai bune în comparație cu cel cunoscut. Totodată, gradul de demetalizare al produselor vinicole este de 5-6 ori mai mare decât după condițiile cunoscute. Demetalizarea duce la majorarea stabilității băuturilor alcoolice la tulburările metalice și contribuie pozitiv la calitățile lor organoleptice.

20

MD 1747 F2

6

(57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a sorbentului carbonomineral care include prelucrarea termică a sorbentului mineral obținut în baza materiei prime argiloase în urma proceselor de limpezire a sucurilor și vinurilor brute, carbonizarea substanțelor organice și activarea carbonizatului, **caracterizat prin aceea că** în calitate de sorbent mineral se folosește kiselgurul uzat, prelucrarea termică a lui se efectuează la temperatura de 150...160°C timp de 2 ore, în calitate de substanțe organice se folosesc produsele filtrării adsorbite pe kiselgur, iar carbonizarea și activarea lor se efectuează la temperatura de 420...500°C timp de 1...2 ore în atmosferă de bioxid de carbon și după aceasta sorbentul se răcește, se fărâmițează până la 0,5...2,0 cm și se prelucrează cu soluție de acid sulfuric sau ortofosforic de 10...20%.

2. Procedeu de demetalizare a vinurilor brute care include prelucrarea lor cu sorbentul mineral activat acid, **caracterizat prin aceea că** în calitate de sorbent mineral se folosește sorbentul carbonomineral obținut conform revendicării 1, iar demetalizarea se efectuează prin metoda continuă, cu trecerea vinurilor brute de 2...3 ori prin stratul filtrant de sorbent carbonomineral cu înălțimea de 20...25 cm și viteza liniară de filtrare de 1,5...2,5 m/oră.

3. Procedeu de demetalizare a vinurilor brute care include prelucrarea lor cu sorbentul mineral activat acid, **caracterizat prin aceea că** în calitate de sorbent mineral se folosește sorbentul carbonomineral obținut conform revendicării 1, iar demetalizarea se efectuează prin metoda periodică cu utilizarea masei volumetrice a sorbentului de 70...100 g/dal de vinuri brute.

(56) Referințe bibliografice:

1. Кердиваренко М.А. Молдавские природные сорбенты и технологии их применения. Кишинев, Картя Молдовеняскэ, 1975, 192 с.
2. Тарасевич Ю.И., Субботина Е.А., Оразмурадов А.О., Руденко В.М., Иванова З.Г. Адсорбция диквата из водных растворов на природных и угольно-минеральных сорбентах. "Химия и технология воды", 1988, т. 10, № 2, с. 108-110
3. MD 1010 G2

Șef secție: CRASNOVA Nadejda

Examinator: NADIOJCHIN Natalia

Redactor: CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 99-0087							
(22) Data depozit: 1999.02.26							
(54) Titlul : Procedeu de demetalizare a vinurilor brute Termeni caracteristici în limba română: demetalizare a vinurilor brute, procedeu, prelucrare cu sorbenți naturali, kizelgur.							
II. D O C U M E N T A R E ÎN LITERATURA DE BREVETE DE INVENȚII							
Indicii clasificărilor de brevete : (51) Int. Cl⁷ : C 12 H 1/04 <table border="0"> <tr> <td>MD Perioada: 1993-1999</td> <td> Brevete: 1010 Cereri publicate: n-au fost selectat Cereri nepublicate: n-au fost selectat Certificate MU: n-au fost selectat </td> </tr> <tr> <td>BEA Perioada: 1996-1999</td> <td> Brevete: n-au fost selectat Cereri: n-au fost selectat Rapoarte de documentare: n-au fost selectat </td> </tr> <tr> <td>Data: 2000.03.10</td> <td>Examinator , Natalia Nadiojchin</td> </tr> </table>		MD Perioada: 1993-1999	Brevete: 1010 Cereri publicate: n-au fost selectat Cereri nepublicate: n-au fost selectat Certificate MU: n-au fost selectat	BEA Perioada: 1996-1999	Brevete: n-au fost selectat Cereri: n-au fost selectat Rapoarte de documentare: n-au fost selectat	Data: 2000.03.10	Examinator , Natalia Nadiojchin
MD Perioada: 1993-1999	Brevete: 1010 Cereri publicate: n-au fost selectat Cereri nepublicate: n-au fost selectat Certificate MU: n-au fost selectat						
BEA Perioada: 1996-1999	Brevete: n-au fost selectat Cereri: n-au fost selectat Rapoarte de documentare: n-au fost selectat						
Data: 2000.03.10	Examinator , Natalia Nadiojchin						