



MD 1981 G2 2002.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1981⁽¹³⁾ G2
(51) Int. Cl.⁷: B 09 B 3/00;
C 09 C 1/26

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2001 0124
(22) Data depozit: 2001.05.08

(45) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:
2002.08.31, BOPI nr. 8/2002

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de dezactivare a precipitatului ce conține albastru de Berlin

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la prelucrarea deșeurilor în
industria vinicolă, și anume la prelucrarea precipita-
tului ce conține albastru de Berlin.

Procedeul de dezactivare a precipitatului ce
conține albastru de Berlin, conform invenției,
include filtrarea precipitatului și tratamentul lui
termic în prezența oxigenului din aer. Precipitatul
după filtrare se amestecă cu rumeguș de lemn și
cărbone pulverulent în raportul de
(0,05...0,1):(0,2...0,5):1 corespunzător, tratamentul
termic se efectuează în asociere cu suflarea de aer la

2
5 temperatura de 1200...1600°C prin arderea
amestecului de precipitat, rumeguș de lemn și
cărbone pulverulent cu cărbune de pământ fărâmițat,
cantitatea căruia depășește de 3...5 ori cantitatea
amestecului.

10 Rezultatul invenției constă în simplificarea
procedeului de dezactivare a precipitatului ce
conține albastru de Berlin.

Revendicări: 1

MD 1981 G2 2002.08.31

3

Descriere:

Invenția se referă la prelucrarea deșeurilor în industria vinicolă, și anume la prelucrarea precipitatului ce conține albastru de Berlin.

5 Se cunoaște procedeul de dezactivare a precipitatului ce conține legături cianice prin arderea combustibilului de hidrocarburi [1]. În cuptoare în calitate de sediment se întrebuințează deșeurile ce conțin produse ale neutralizării electroliților de cianură și a apelor reziduale din producția galvanică, care conțin metale grele, iar procesul de ardere se efectuează în containere amplasate în sobele cazangeriilor. Însă acest procedeu nu este efectiv.

10 Mai apropiat din punct de vedere tehnic și al rezultatului obținut este procedeul de dezactivare a precipitatului ce conține albastru de Berlin, care include filtrarea precipitatului și neutralizarea lui prin prelucrarea termică în prezența oxigenului din aer [2]. Filtrarea precipitatului se efectuează până când conținutul substanțelor uscate în precipitat constituie 20...30%, după ce precipitatul filtrat se prelucurează termic la temperatura de 400...900°C în decurs de 3...4 ore.

15 Procesul de prelucrare termică a stratului de precipitat cu grosimea de 10...15 cm se efectuează în containere cu suprafața deschisă în prezența oxigenului din aer. Gazele ce se degajă se ard prin una din metodele cunoscute. Însă acest procedeu necesită un volum mare de muncă, realizarea lui are un caracter periodic și cere un aparataj special pentru prelucrarea termică și arderea gazelor degajate, care mai este și foarte costisitor.

20 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în simplificarea procedurii de dezactivare a precipitatului și diminuarea volumului de lucru.

25 Esența invenției constă în aceea că procedeul de dezactivare a precipitatului ce conține albastru de Berlin include filtrarea precipitatului și tratamentul lui termic în prezența oxigenului din aer. Precipitatul filtrat se amestecă cu rumeguș de lemn și cărbune pulverulent în raportul de (0,05...0,1):(0,2...0,5):1 corespunzător, tratamentul termic se efectuează în asociere cu suflarea de aer la temperatura de 1200...1600°C prin arderea amestecului de precipitat, rumeguș de lemn și cărbune pulverulent cu cărbune de pământ fărâmițat, cantitatea căruia depășește de 3...5 ori cantitatea amestecului.

30 Rezultatul invenției constă în simplificarea procedurii de dezactivare a precipitatului de cleire ce conține albastru de Berlin.

Precipitatul de cleire inițial, după sedimentarea în vasele de sedimentare și în decantoare și după filtrare prezintă o masă sub formă de pastă cu umiditatea de 80-85%. El se obține în urma demetalizării și limpezirii vinurilor brute și conține următoarele componente (în % masă):

Bentonită	5-10
Levuri	5-7
Substanțe colorante și tanante	0,05-1,00
Alcool	6-8
Tartrați	0,1-0,5
Albastru de Berlin	0,5-1,2
Apă	80-85

35 Totodată, albastrul de Berlin din componența acestor sedimente, se formează în urma interacțiunii compușilor fierului din materialele vinicole cu hexacianatul (II) de potasiu ($K_4[Fe(CN)_6]$) folosit de obicei la demetalizare și se află în stare insolubilă, dispersia particulelor fiind mai mică de 1 μm - la nivel coloidal. Bentonita este un material natural ce conține oxid de aluminiu. Celelalte componente sunt compuși organici cu temperatură de ardere joasă.

40 Pentru deshidratarea suplimentară a precipitatului de cleire conform invenției propuse se folosește rumeguș uscat de lemn care se amestecă în următorul raport (0,05...0,1):(0,2...0,5). După deshidratare precipitatul de cleire cu rumeguș de lemn se amestecă cu cărbune pulverulent în raportul (0,05...0,1):(0,2...0,5):1. Amestecul obținut se agită cu ajutorul agitatorului cu șnec. Astfel umezeala ce se conține în precipitatul de cleire, substanțele organice și particulele dispersate ale precipitatului se absorb și se distribuie uniform în porii și pe suprafața rumegușului de lemn.

45 În timpul arderii acestui amestec împreună cu cărbunele de pământ în sobele cazangeriilor sau în instalațiile termoelectrice în condiții de alimentare cu aer, care se dă în permanentă, în zona arderii împreună cu alte procese ce se produc la arderea cărbunelui, deja la temperatura inițială de 350-500°C în prezența oxigenului din aer are loc descompunerea termică a albastrului de Berlin în oxid de fier (Fe_2O_3), azot (N_2), carbon (C) și parțial în dioxid de carbon (CO_2).

MD 1981 G2 2002.08.31

4

În același timp cărbunele de pământ (sau praful de cărbune) și substanțele organice formate în rezultatul carbonizării inițiale - rumegușul și produsele organice din componența precipitatului în I stadiu de ardere catalizează procesul termic de descompunere a albastrului de Berlin, micșorând temperatura de descompunere a procesului cu 50...100°C, concomitent obținându-se o descompunere mai completă a precipitatului. Umiditatea prezentă în componența rumegușului de lemn influențează pozitiv asupra procesului de ardere, deoarece are loc evaporarea, care conduce la dispersarea particulelor de cărbune și contribuie la o ardere mai completă. Odată cu mărirea temperaturii până la 700...900°C și mai mult acest proces este însoțit de degradarea termocatalitică parțială a moleculelor de apă cu formarea radicalilor activi, peroxizilor, oxigenului molecular, hidrogenului din apă, iar drept catalizator al descompunerii termice pot servi și particulele oxidului de fier (Fe_2O_3) ca produs al descompunerii albastrului de Berlin. Astfel procesul devine interdependent, rezultatul căruia este descompunerea albastrului de Berlin și îmbunătățirea procesului de ardere a combustibilului solid. La temperatura maximă de 1200...1600°C, care se dezvoltă la arderea cărbunelui în prezența optimă de oxigen, carbonul arde complet până la dioxid de carbon (CO_2). În același timp nu se micșorează cantitatea de combustibil.

Gazele degajate se recomandă a fi purificate prin metode cunoscute, deoarece ele pot conține produse ale arderii incomplete a substanțelor organice, funingini și alte substanțe dispersate.

Utilizând acest procedeu de dezactivare a precipitatului de cleire ce conține albastru de Berlin în reziduul solid și în gazele degajate lipsesc legăturile cianurilor (CN^-). Zgura rămasă după ardere nu conține substanțe toxice și poate fi utilizată.

Precipitatul ce conține albastru de Berlin obținut prin prelucrarea materialelor vinicole cu sarea $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, cu substanțe de cleire (gelatină, clei de pește etc.) și bentonită, se separă de masa principală a materialelor vinicole prin filtrarea precipitatului până la un conținut de pastă având umiditatea de 75...80% prin orice filtre cunoscute, după care masa filtrată se amestecă mai întâi cu rumeguș de lemn uscat, apoi cu cărbune pulverulent astfel încât să asigure următorul raport (0,05...0,10):(0,2...0,5):1 pentru ce se folosește orice agitator cu șneac. Aceasta asigură obținerea unei mase în stare semiuscată friabilă care se recomandă să se introducă în doze în sobele cazangeriilor sau în instalațiile termoelectrice pentru ardere împreună cu cărbunele de pământ granulat, cantitatea căruia trebuie să fie de 3-5 ori mai mare decât cantitatea amestecului obținut. Procesul de ardere se efectuează în prezența oxigenului, dat în regimuri optime pentru fiecare tip concret de cazangerii industriale.

Pentru prevenirea aruncărilor în atmosferă a produselor amestecului ars incomplet și a particulelor dispersate, cazangeriile sau instalațiile termoelectrice se recomandă să fie dotate cu sisteme de ardere catalitică. Cenușa după descărcare se aruncă la resturi sau se utilizează.

Exemplu. 1 kg de precipitat de cleire se filtrează prin pres-filtru până capătă aspectul unei paste cu umiditatea de 75...80%, se amestecă cu ajutorul agitatorului cu șneac cu 5 kg de rumeguș de lemn uscat, apoi se introduc 10 kg de cărbune dispersat sub formă de praf. Masa friabilă obținută se încarcă în soba cazangeriei încălzită cu 50 kg de cărbune de pământ granulat și asigură arderea completă a amestecului în prezența oxigenului din aer. Temperatura în zona arderii se reglează cu cantitatea aerului dat și se determină cu ajutorul aparatului TESTO-350 (Germania). Cianurile și hexacianurile în reziduurile solide și în gazele degajate se determină prin metode cunoscute cu o precizie de 10⁻⁴%. Rezultatele măsurărilor sunt introduse în tabelul 1.

Tabelul 1

Temperatura de ardere, °C	Conținutul în reziduuri solide		Conținutul CN^- în gaze
	CN^-	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	
1200	Nu s-a depistat	Nu s-a depistat	Nu s-a depistat
1400	Nu s-a depistat	Nu s-a depistat	Nu s-a depistat
1600	Nu s-a depistat	Nu s-a depistat	Nu s-a depistat

Din rezultatele obținute observăm că prezentul procedeu asigură o dezactivare completă a precipitatului de cleire. Procedul poate fi realizat la cazangeriile întreprinderilor vinicole și are o mare importanță socială, deoarece asigură protecția mediului ambiant de poluare cu cianuri (HCN).

MD 1981 G2 2002.08.31

5

(57) Revendicare:

5 Procedeu de dezactivare a precipitatului ce conține albastru de Berlin care include filtrarea precipitatului și tratamentul lui termic în prezența oxigenului din aer, **caracterizat prin aceea că**
sedimentul după filtrare se amestecă cu rumeguș de lemn și cărbune pulverulent în raportul de
(0,05...0,1):(0,2...0,5):1 corespunzător, iar tratamentul termic se efectuează în asociere cu suflarea de
aer la temperatura de 1200...1600°C prin arderea amestecului de precipitat, rumeguș de lemn și
cărbune pulverulent cu cărbune de pământ fărâmițat, cantitatea căruia depășește de 3...5 ori cantitatea
amestecului.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. PL 61865
2. RU 2065869 C1 1996.08.27

Șef adjunct
Direcție Invenții:

JOVMIR Tudor

Examinator:

GUȘAN Ala

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2001 0124		(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2001.05.08		(86) Cerere internațională PCT:
(51) ⁷ : B 09 B 3/00; C 09 C 1/26 Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de dezactivare a sedimentului cleios din vin ce conține albastru de Berlin (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA de STAT din MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : dezactivare deșeurilor ce conține albastru de Berlin		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
Int. Cl. ⁷ (MD) 2002-1992 (EA) 2002-1996 (SU) Toată perioada		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A A	PL 61865 RU 2065869	
☐ 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 depozitului național reglementat dar după data priorității invocate
A - document care definește statutul general al tehnicii		T - document publicat după data depozitului 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 data 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 efectuării de documentare		2002.04.01
Examinatorul		Crasnova Nadejda