



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202958

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 59/255

/22/ Přihlášeno 28 04 79  
/21/ /PV 2968-79/

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)  
Autor vynálezu

PENDL JIŘÍ ing., PLZEŇ, NOVÁK EMIL ing. a REČKA RUDOLF ing., KAZNĚJOV

## (54) Způsob přípravy roztoků kyseliny vinné

Předmětem vynálezu je způsob přípravy roztoků kyseliny vinné z přírodního vinného kamene. Běžný způsob přípravy roztoků kyseliny vinné z přírodního vinného kamene spočívá v intenzivním mletí původní suroviny, převedení do vodné suspenze s roztokem chloridu vápenatého a neutralizací vápenným mlékem za vzniku suspenze vinanu vápenatého, kvasničné hmoty a mechanických nečistot v roztoku minerálních solí. Vzniklý produkt se filtruje a promývá studenou vodou, poté je podroben rozkladu kyselinou sírovou. Sádrcová suspenze se pak vylouží horkou vodou, přičemž je získán roztok kyseliny vinné použitelný k dalšímu zpracování.

Podle dosud zavedené technologie zpracování pomocí chloridu vápenatého a vápenného mléka, kdy surovina musí být velmi jemně namleta pod velikost částic 200 mikrometrů, aby mohlo dojít k reakci mezi pevným hydrovinanem draselným a vápníkem ve vodné suspenzi a za vzniku méně rozpustného vinanu vápenatého, je nízkoobsahový vinný kámen velmi obtížně využitelný, neboť dokonalé difúzní reakci mezi ionty draslíku a vápníku mezi pevnou, kapalnou a opět pevnou fází brání vyšší obsah balastu, hlavně kvasničné hmoty, i když velikost částic je relativně optimální. Stejným způsobem ve smyslu nižší využitelnosti vstupní suroviny je zatížen vinný kámen s vyšším obsahem vlhkosti, neboť při mechanickém zpracování, mletí, nelze na běžně dostupných zařízeních zajistit granulometrické složení pod 200 mikrometrů, a tím ve fázi přípravy vinanu vápenatého zůstane část hydrovinanu draselného v původní podobě a je při vypírání vápenaté soli rozpouštěn a uniká do odpadu nebo je převeden až do rozkladného roztoku, kde krystalizuje a uniká opět jako odpad.

Závažným problémem ve stávající technologii je i princip srážení vinanu vápenatého včetně balastu, přičemž stejným způsobem je ovlivňován i rozklad vinanu vápenatého. Přítomnost kvasničné hmoty a ostatního balastu ve srážecí i rozkladné suspenzi způsobuje podstatné zhoršení filtračních vlastností, obzvláště proto, že dojde k silné expozici a degradaci kvasničné hmoty, neboť je nejprve exponována silně zásaditým médiem a posléze opět silně kyselým preparátem. Nejedná se pouze o filtrovatelnost a filtrační rychlost, ale hlavní negativní do-

pad se projevuje v nedokonale vypraném filtračním koláči, a tím zvýšeným znečištěním mezi-produktu pro další výrobní stupeň. Je popsán i postup rozkladu vinného kamene kyselinou chlorovodíkovou, který však neřeší problémy spojené s obsahem kvasničné hmoty v reakční směsi a nelze tudíž dosáhnout vysoké výtěžnosti a kvality produktu.

Podstata vynálezu přípravy roztoků kyseliny vinné z přírodního vinného kamene rozpouštěním v silných minerálních kyselinách, vysrážením vinanu vápenatého a převedením do roztoku rozkladem kyselinou sírovou spočívá v tom, že vinný kámen s obsahem 30 až 85 % hm. kyseliny vinné se rozpustí v uvedených kyselinách, například v kyselině chlorovodíkové, dusičné, sírové nebo jejich směsích, při teplotě 10 až 95 °C za vzniku suspenze kvasničné hmoty v roztoku kyseliny vinné a minerálních solí. Tato suspenze se filtruje přes pomocné filtrační médium, například odpadní síran vápenatý, filtrační křemelinu, nebo drcenou dřevní hmotu, přičemž se oddělí kvasničná hmota a mechanické nečistoty a z filtrátu, který obsahuje 70 až 400 g kyseliny vinné v 1 litru roztoku, se kyslíčником vápenatým ve formě vápenatého mléka nebo hydrátu vápenatého provede neutralizace a vysrážení málo rozpustného vinanu vápenatého při optimální teplotě 10 až 90 °C a konečného pH suspenze 3,5 až 7,5.

Po následně provedené filtraci a vyprání rozpustných solí vodou z filtračního koláče se vlhký vinan vápenatý podrobí v další izolační operaci rozkladu kyselinou sírovou o koncentraci 5 až 95 % hmot. tak, aby vzniklá suspenze síranu vápenatého v roztoku kyseliny vinné měla hodnotu pH v rozmezí 0,1 až 2,9 při teplotě v mezích 30 až 95 °C. Po následujícím oddělení pevné fáze je získán velmi čistý roztok kyseliny vinné o koncentraci 80 až 450 g/litr. Po filtraci kvasničné hmoty nebo po rozkladu vinanu vápenatého kyselinou sírovou nebo v libovolné další izolační operaci, když získané roztoky jsou silně červeně zbarveny vlivem původní suroviny, která je získávána jak z bílých, tak i z červených vín, se přidá oxidační činidlo, s výhodou koncentrovaný vodný roztok peroxidu vodíku v dávce 1 až 50 kg na 1 Mg zpracovávané kyseliny vinné.

Při výrobě se postupuje výhodně tak, že přírodní surovina, vinný kámen již s minimálním obsahem kyseliny vinné 30 % hm., se rozpouští silnými minerálními kyselinami v množství nejméně o 10 % hmot. vyšším oproti stechiometrickému výpočtu, s výhodou při zvýšené teplotě až do 95 °C. Vinný kámen obsahující málo rozpustný hydrovinan draselný je tedy převeden na rozpustné složky, kyselinu vinnou a minerální soli, a v suspenzi zbylé pevné podíly kvasničné hmoty a mechanické nečistoty, hlavně zbytky pudy a písku.

Tato suspenze se velmi obtížně filtruje, a proto se musí upravit přidávkou pomocného filtračního média a při vysokém obsahu kvasničné hmoty úpravou koagulačním činidlem. Pro urychlení filtrace lze s výhodou použít vlhký sádrovec, který vzniká v dalším stupni izolace kyseliny vinné. Jeho dávkování se řídí hlavně obsahem kvasničné hmoty v rozpuštěném vinném kameni a přidávané množství je nepřímě úměrné obsahu kyseliny vinné v surovině. Optimální dávka při nízkém obsahu kyseliny vinné v surovině je jeden hmotnostní díl vlhkého sádrovce na jeden hmotnostní díl zpracovávaného vinného kamene. Získaný filtrát je silně kyselý a je v dalším výrobním stupni podroben neutralizaci vápenným mlékem na pH 3,5 až 7,5. Po mírném zahřátí na maximální teplotu 60 °C dojde k vysrážení nerozpustného vinanu vápenatého.

Suspenze se pak odfiltruje a filtrační koláč se promyje studenou vodou v takovém množství, až odcházející filtrát obsahuje pouze stopy chloridových iontů. Vlhký vinan vápenatý se vnese do roztoku kyseliny sírové a podrobí se rozkladu. Z vinanu vápenatého reakcí s kyselinou sírovou se uvolní kyselina vinná a vysráží se nerozpustný síran vápenatý. Optimální reakční podmínky jsou vytvořeny při teplotě od 30 až do 95 °C. Reakce je skončena prakticky se stoprocentní účinností, zůstane-li konečné pH suspenze v rozmezí hodnot 1,0 až 2,0.

Původní suroviny s nízkým obsahem kyseliny vinné jsou většinou silně červeně až hnědě zbarveny. Likvidace těchto přírodních barviv je založena na oxidaci pomocí koncentrovaného vodného roztoku peroxidu vodíku v dávce 20 až 40 kg na 1 Mg zpracovávané kyseliny vinné. Koncentrovaný peroxid vodíku se nadávkuje do proreagované rozkladné suspenze potrubím pod hladinu, aby nedocházelo k vytěkání účinné látky při styku s horkou hladinou suspenze. Připravená rozkladná suspenze se pak odfiltruje a promývá horkou vodou, až jímáný filtrát obsahuje méně než 5 g kyseliny vinné na 1 litr. Získaný velmi čistý roztok kyseliny vinné o koncentraci minimálně 80 g/litr až do max. 450 g/litr je určen k dalšímu zpracování pro výrobu krystalické kyseliny vinné. Promytý sádrovcový koláč může být zčásti použit ve výrobě jako pomocný prostředek při filtraci kvasničné hmoty po rozpuštění vinného kamene.

Způsob průmyslové přípravy roztoků kyseliny vinné podle vynálezu je výhodnější proti

stávající technologii hlavně z hlediska technicko-ekonomického, neboť se podstatně zlepšuje využití základní suroviny, hlavně pak možnost jednoduchého zpracování suroviny s nižším obsahem kyseliny vinné. Podstatně se sníží nároky na granulometrické složení suroviny, protože lze v minerální kyselině přímo rozpouštět vinný kámen v libovolném zrnění,

Zásadním způsobem se projevuje i oddělení kvasničné hmoty a ostatního balastu na začátku výrobní technologie, protože vysrážený vinan vápenatý dosahuje vysoké kvality, lze jej dokonale vyprat a zbavit draselných kationtů a tím zvýšit výtěžek reakce. I v dalším výrobním stupni, rozkladu vianu vápenatého kyselinou sírovou, se docílí lepší kvality odfiltrovaných rozkladných roztoků kyseliny vinné, hlavně ve smyslu snížení barevnosti roztoků eliminované oxidací, z čehož plyne i zvýšená kvalita vyráběné krystalické kyseliny vinné.

Příklady provedení

#### P ř í k l a d 1

Do ocelové pogumované nádrže o objemu  $7 \text{ m}^3$ , opatřené kotvovým míchadlem s frekvencí  $0,3 \text{ ot/s}$ , se předloží  $1,5 \text{ m}^3$  koncentrované kyseliny chlorovodíkové /32 % hm./ a  $0,5 \text{ m}^3$  vody, respektive zředěných roztoků kyseliny vinné. Za míchání se do připravené předlohy vsype  $1,8 \text{ Mg}$  surového červeného vinného kamene /surovina po červených vínech/. Suspenze se za stálého míchání ohřeje přímou parou na cca  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  a nechá se během hodiny reagovat. Rozpouštění probíhá ve smyslu převádění málo rozpustného hydrovinanu draselného na kyselinu vinnou a chlorid draselný s přebytkem 50 % hm. kyseliny chlorovodíkové proti stechiometrii. Kvasničná hmota a ostatní nerozpustný balast vytvoří homogenní suspenzi.

V zásobní nádrži na sádrovcovou suspenzi se připraví předem, podle kvality vinného kamene cca  $0,9 \text{ Mg}$  vlhké sádry s 50 % hm. sušiny, potřebný objem suspenze, který je pak načerpán do rozpouštěcí nádrže. Pro zlepšení filtračních vlastností je přidán ještě eventuálně kaolín v množství cca  $20 \text{ kg}$  a  $6 \text{ g}$  koagulantu /polyakrylátu/. Koncentrace suspenze se upraví ještě přidávkem  $1,5 \text{ m}^3$  pracích roztoků po vypírání sádrovce při filtraci rozkladné suspenze. Po krátkém vymíchání se suspenze vypustí na filtrační nuč. Jakmile dojde k odsátí roztoku, je filtrační koláč promýván  $1,5 \text{ m}^3$  horké vody. Bylo získáno  $6,5 \text{ m}^3$  filtrátu s obsahem  $193,5 \text{ g}$  kyseliny vinné/litr, což představuje  $1,250 \text{ Mg}$  kyseliny vinné při násadě  $1,26 \text{ Mg}$ , tj. výtěžek  $99,04 \text{ } \%$  hm.

Takto připravený čirý roztok je neutralizován ve srážecí nádrži o objemu  $10 \text{ m}^3$  vápenným mlékem /koncentrace cca  $200 \text{ g CaO/litr}$ / na hodnotu pH  $5,5$  při spotřebě  $2,6 \text{ m}^3$  vápenného mléka. Teplota reakční směsi nesmí přestoupit  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , pokud je nízká, zahřívá se přímou parou. Vzniklá suspenze se nechá míchat ještě cca  $0,5 \text{ h}$ . Poté je vypuštěna na filtrační nuč /nebo čerpána na kontinuální rotační filtr/ a promývá se studenou vodou v objemu cca šestinásobku obsažené kyseliny vinné.

Vypraný a vlhký vinan vápenatý je vnášen do rozkladného reaktoru o objemu  $7 \text{ m}^3$  v pogumovaném provedení, opatřeného míchadlem s předloženou kyselinou sírovou o koncentraci  $66 \text{ } \%$  hm. v množství  $0,8 \text{ m}^3$ . Suspenze je ohřívána na teplotu cca  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ukončení rozkladné reakce je sledováno pH metrem a jakmile suspenze trvale udržuje hodnotu pH  $1,3$  až  $1,5$ , je rozklad ukončen. Ponechá se ještě cca  $0,5 \text{ h}$  za stálého míchání, napustí se pod hladinu  $30 \text{ kg}$  koncentrovaného vodného roztoku peroxidu vodíku a poté cca za  $0,5 \text{ h}$  je vypuštěn na filtrační nuč. Filtrační koláč je promyt horkou vodou. Celkem bylo získáno  $4,9 \text{ m}^3$  roztoku o koncentraci  $250,2 \text{ g}$  kyseliny vinné/litr, což představuje  $1,226 \text{ Mg}$  kyseliny vinné. Celková výtěžnost byla  $97,3 \text{ } \%$  hm., počítáno na vstupní surovinu. Celková intenzita zabarvení rozkladných roztoků byla třikrát menší než u roztoku připraveného standardní technologií.

#### P ř í k l a d 2

Do ocelového smaltovaného kotlíku o objemu  $6 \text{ l}$  byla předložena kyselina dusičná koncentrovaná /66 % hm./ o objemu  $202 \text{ ml}$ , zředěná vodou o objemu  $800 \text{ ml}$  a za intenzivního míchání bylo vneseno  $500 \text{ g}$  vinného kamene původem z červených vín s obsahem  $59 \text{ } \%$  hm. kyseliny vinné /vstup kyseliny vinné  $295 \text{ g}$ /. Ohřáto na  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  a za intenzivního míchání rozpouštěno po dobu jedné hodiny. Vinný kámen, který byl granulován v širokém rozmezí od zrn  $0,5 \text{ mm}$  až do kusů o veli-

kosti několika cm, se dobře rozpouštěl. Protože tento vinný kámen obsahoval cca o 10 % hm. méně kyseliny vinné než běžná surovina, bylo přidáno do suspenze zvýšené množství vlhké sádry v množství 500 g. Pro urychlení filtrace byl přidán kaolin v množství 5 g a 0,1 g koagulantu. Poté byla suspenze odfiltrována na laboratorní nuči a koláč promyt 300 ml horké vody. Bylo získáno 1 450 ml filtrátu o koncentraci 203 g kyseliny vinné/litr, což představuje výtěžek 294,35 g, tj. 99,78 % hm.

Získaný roztok byla pak neutralizován vápenným mlékem do pH 6,0. Bylo spotřebováno 645 ml vápenného mléka o koncentraci 189 g CaO/litr. Konečná teplota vysrážené suspenze vinanu vápenatého byla 52 °C. Filtrace suspenze byla provedena na laboratorní nuči, odfiltrovaný vinan vápenatý byl hrubě krystalický a dobře se vypíral studenou vodou. Vlhký vinan vápenatý byl podroben rozkladu zředěnou kyselinou sírovou /66 % hm./ tak, že výsledné pH suspenze bylo nastaveno na hodnotu 1,5, přičemž bylo spotřebováno 186 ml kyseliny sírové. Teplota rozkladu byla udržována na 75 °C. Po hodině mírného míchání byla suspenze odfiltrována na nuči, filtrační koláč promyt vodou, až filtrát byl slabě kyselý. Bylo získáno 1 170 ml roztoku o koncentraci 247 g kyseliny vinné/litr s výtěžkem 289 g kyseliny vinné, což představuje celkovou výtěžnost 97,96 % hmot., počítáno na vstupní surovinu. Intenzita barevnosti získaného roztoku byla cca dvakrát nižší, než u roztoku připraveného standardní provozní technologií. K oxidaci barviv došlo přímo reakcí s kyselinou dusičnou.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy roztoků kyseliny vinné z přírodního vinného kamene rozpouštěním v silných minerálních kyselinách, vysrážením vinanu vápenatého a převedením do roztoku rozkladem kyselinou sírovou, vyznačený tím, že vinný kámen s obsahem 30 až 85 % hm. kyseliny vinné se rozpouští v uvedených kyselinách při teplotě 10 až 95 °C za vzniku suspenze kvasničné hmoty v roztoku kyseliny vinné a minerálních solí, ze které se filtrací přes pomocné filtrační médium, například síran vápenatý nebo filtrační křemelinu, oddělí kvasničná hmota a mechanické nečistoty a na filtrát, který obsahuje 70 až 400 g kyseliny vinné v 1 litru roztoku, se působí kyslíčnickem vápenatým ve formě vápenného mléka nebo hydrátu vápenatého pro neutralizaci a vysrážení vinanu vápenatého při optimální teplotě 10 až 90 °C a konečného pH suspenze 3,5 až 7,5 a po následné filtraci a vyprání rozpustných solí vodou z filtračního koláče se vlhký vinan vápenatý podrobí rozkladu kyselinou sírovou o koncentraci 5 až 95 % hm. přičemž vzniklá suspenze síranu vápenatého v roztoku kyseliny vinné má hodnotu pH v rozmezí 0,1 až 2,9 při teplotě v rozmezí 30 až 95 °C, načež se po oddělení pevné fáze získá roztok kyseliny vinné o koncentraci 80 až 450 g/litr.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se do roztoků kyseliny vinné po filtraci kvasničné hmoty v libovolné další izolační operaci přidá oxidační činidlo, s výhodou koncentrovaný roztok peroxidu vodíku, v dávce 1 až 50 kg na 1 Mg zpracovávané kyseliny vinné.