MD 2739 F1 2005.04.30

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 2739 (13) F1
(51) Int. Cl.[7]: B 01 J 20/12;
B 28 C 1/06

(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 0269 **(22) Data depozit:** 2003.11.14	**(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:** 2005.04.30, BOPI nr. 4/2005

(71) Solicitanți: PUŞNEAC Anatolie, MD; BODORINA Elena, MD; TUTOVAN Elena, MD
(72) Inventatori: PUŞNEAC Anatolie, MD; BODORINA Elena, MD; TUTOVAN Elena, MD
(73) Titulari: PUŞNEAC Anatolie, MD; BODORINA Elena, MD; TUTOVAN Elena, MD

(54) Procedeu de activare acidă a bentonitei

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de activare acidă a bentonitei şi poate fi utilizată în industria vinicolă şi la fabricarea sucurilor.

Procedeul de activare acidă a bentonitei include fărâmițarea bentonitei naturale, înmuierea ei în apă, tratarea acidă a bentonitei, separarea suspensiei de bentonită, uscarea şi fărâmițarea bentonitei activate. Tratarea acidă a bentonitei se efectuează timp de 24 ore prin introducerea în suspensia ei apoasă a

2

cationitului КУ-1 sau КУ-2-8, sau КБ-4, în raportul suspensie de bentonită:cationit de (4…8):1 la agitare periodică, iar separarea suspensiei de bentonită se realizează prin filtrarea ei prin sită.

Rezultatul invenției constă în accelerarea procesului de obținere a bentonitei activate cu conținut redus de ioni de Ca^{2+} şi Fe^{3+}.

Revendicări: 1

MD 2739 F1 2005.04.30

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de activare acidă a bentonitei şi poate fi utilizată în industria vinicolă şi la fabricarea sucurilor.

Bentonita se introduce de obicei în vinurile brute şi sucuri sub formă de suspensie în scopul absorbției proteinelor, enzimelor, extragerii excesului de ioni de Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} etc., a căror prezență duce la apariția tulburărilor de natură proteică şi cristalină.

Este cunoscut faptul că în compoziția bentonitei naturale sunt prezenți ionii enumerați, conținutul lor variind în diferite limite, uneori fiind considerabil, astfel încât la contactul bentonitei cu sistemul lichid corespunzător poate avea loc creşterea conținutului de ioni metalici în lichidul dat. Prin urmare, pentru o utilizare eficientă a bentonitei se pune problema extragerii ionilor metalici din compoziția acesteia. În acest scop cel mai frecvent se utilizează metodele de activare prin tratare cu acizi, carbonat de sodiu, săruri [1].

Este cunoscut procedeul de obținere a bentonitei activate ce prevede fărâmițarea bentonitei, înmuierea cu apă (raportul cantitativ de 1: 3) timp de 24 h pentru umflare, activarea chimică a bentonitei în trei etape, la prima etapă se efectuează tratarea suspensiei de bentonită cu soluție de 5% de acid acetic (în raportul cantitativ suspensie de bentonită : soluție de acid acetic 1 : 1), timpul activării constituie 6...8 h, spălarea suspensiei de bentonită cu 3 volume de apă distilată sau dedurizată cu filtrare ulterioară, la a doua etapă – tratarea cu soluție de acid citric (2,5...5,0 kg acid citric la 1000 kg bentonită) cu agitare în decurs de 1...2 h şi menținere timp de 24 h şi la a treia etapă – tratarea cu soluție de carbonat de sodiu (50...100 kg carbonat de sodiu la 1000 kg bentonită) timp de 72...120 h, uscarea la temperatura de 120...150°C, fărâmițarea bentonitei [1]. Dezavantajele procedeului constau în consumul mare al apelor de spălare, timpul îndelungat al procedeului.

Mai aproape de procedeul solicitat este procedeul de activare acidă a bentonitei care include fărâmițarea bentonitei naturale, înmuierea cu apă (raportul cantitativ de 1 : 3) timp de 24 h pentru umflare, activarea cu acid sulfuric sau clorhidric de 15...20%, spălarea bentonitei activate, filtrarea, uscarea la temperatura de 120...150°C, fărâmițarea bentonitei obținute [2].

Dezavantajele principale ale procedeului constau în coroziunea utilajelor, utilizarea soluțiilor agresive care prezintă pericol pentru mediul ambiant, consumul mare al apelor de spălare.

Problema pe care o rezolvă invenția este elaborarea unui procedeu de activare acidă a bentonitei ce ar presupune reducerea conținutului de ioni metalici în compoziția acesteia (Ca^{2+}, Fe^{3+}), reducerea coroziunii utilajului şi consumului de apă, protejarea mediului ambiant, reducerea timpului de realizare a procesului tehnologic.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că prevede activarea bentonitei naturale prin utilizarea ioniților (care pot fi considerați poliacizi solizi) КУ 2-8, КБ-4, КУ-1, în locul acizilor minerali.

Procedeul de activare acidă a bentonitei include fărâmițarea bentonitei naturale, înmuierea ei în apă, tratarea acidă a bentonitei, separarea suspensiei de bentonită, uscarea şi fărâmițarea bentonitei activate. Tratarea acidă a bentonitei se efectuează timp de 24 ore prin introducerea în suspensia ei apoasă a cationitului КУ-1 sau КУ-2-8, sau КБ-4, în raportul suspensie de bentonită : cationit de (4…8):1 la agitare periodică, iar separarea suspensiei de bentonită se realizează prin filtrarea ei prin sită.

La etapa inițială, după introducerea pulberii de bentonită în apă, conform regulii fazelor a lui Gibbs are loc stabilirea echilibrului în sistemul bentonită-apă, caracterizat de egalarea potențialelor chimice ale ionilor metalici respectivi în apă şi bentonită ($(\mu_{M^{z-}})_{bent.} = (\mu_{M^{z+}})_{apă}$). La introducerea celui de-al treilea component, a cationitului КУ- 2-8 ($RSO_3^-H^+$), de exemplu, se produce deplasarea primului echilibru la dreapta, adică are loc îmbogățirea cationitului cu ioni metalici din soluție, deoarece capacitatea de schimb a cationitului este mult mai mare față de cea a bentonitei. La stabilirea echilibrului în sistemul tricomponent are loc egalarea potențialelor chimice ale ionilor metalici în cei trei componenți ai sistemului

$((\mu_{M^{z-}})_{bent.} = (\mu_{M^{z+}})_{apă} = (\mu_{M^{z+}})_{cationit})$.

Rezultatul invenției constă în accelerarea procesului de obținere a bentonitei activate cu conținut redus de ioni de Ca^{2+} şi Fe^{3+}.

Exemplu general

Ionitul se introduce în suspensia apoasă de bentonită în raport cantitativ argilă: cationit de 8:1...4:1. Timpul de contact al suspensiei cu cationitul constituie 24 ore la agitare periodică, după care suspensia se separă de cationit prin filtrare prin sită (fracțiunile argilei sunt constituite din particule de diametru 0,1...0,0001 mm, pe când granulele ioniților industriali posedă diametrul 0,3...2 mm). După utilizare ionitul se supune regenerării şi poate fi reutilizat de mai multe ori în aceleaşi scopuri. Pierderea ionitului

este practic exclusă. Suspensia apoasă de argilă se filtrează, iar bentonita se supune uscării la temperatura de 120...150°C, după care urmează fărâmițarea.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele obținute la tratarea bentonitei cu diferiți cationiți la raporturi cantitative bentonită : cationit diferite. După cum și se putea de așteptat, cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul utilizării cationitului КУ-2-8 sub formă hidrogenată, ceea ce se poate explica prin faptul că capacitatea de schimb al acestui cationit practic nu depinde de valoarea pH-ului, atingând valori până la 4,7...5,1 mmolechiv./1 g ionit.

Exemplul 1

La utilizarea cationiților КБ-4 și КУ-1 de asemenea s-a observat tendința de reducere a conținutului ionilor de fier și calciu din bentonită.

Partea tehnică a acestui și a celorlalte exemple este similară cu exemplul general. Deoarece cele mai satisfăcătoare rezultate au fost obținute în cazul cationitului КУ-2-8 (H^+), a fost interesant de a studia influența formei cationitului și adaosurilor de acid asupra procesului de extragere a ionilor metalici din suspensie (tabelul 2). În acest scop suspensia de bentonită a fost supusă tratării concomitente cu cationitul КУ-2-8(H^+) și soluție de acid acetic cu concentrația de 2,5% și cu cationitul КУ-2-8(Na^+)și Na_2CO_3. S-a stabilit că și în acest caz are loc reducerea conținutului de calciu în argilă, dar nu atât de considerabilă cum este în cazul sistemului КУ-2-8 (H^+) – suspensie apoasă de bentonită. Pe lângă aceasta, s-a observat că la cantități mai mari de cationit adus în contact cu suspensia apoasă de bentonită rezultatele obținute sunt mai satisfăcătoare. Astfel, de exemplu, în cazul raportului cantitativ bentonită : cationit 4 : 1, conținutul calciului în bentonită constituie 260 mg/100 g bentonită, iar în cazul raportului bentonită : cationit = 8 : 1 – 722 mg/100 g bentonită.

Exemplul 2

De noi a fost efectuat un studiu comparativ privind tratarea bentonitei cu soluții de acid acetic de diferite concentrații, cu cationiții КУ-1, КУ-2-8 (H^+) și КУ-2-8(Na^+) și tratarea concomitentă a bentonitei cu cationit și acid acetic și tratarea cu acizi organici și Na_2CO_3. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3. Poate fi observat că are loc scăderea conținutului de calciu în bentonită cu creșterea concentrației acidului acetic de la 1% la 5%. În cazul tratării bentonitei cu cationitul КУ-2-8(H^+) se obțin rezultatele cele mai satisfăcătoare. Pe lângă acestea, de menționat că, spre deosebire de acid, cationitul nu se consumă și poate fi regenerat după un număr anumit de cicluri. Rezultatele prezentate în tabelul 3 demonstrează faptul că utilizarea cationiților pentru extragerea calciului din bentonită poate avea o perspectivă promițătoare. Se observă că la tratarea bentonitei cu cationitul КУ-1 rezultatele obținute nu sunt atât de satisfăcătoare, ceea ce impune stabilirea unor condiții optime.

Exemplul 3

Prezintă interes studiul cineticii extragerii ionilor de Ca^{2+} și Fe^{3+} din suspensii apoase de bentonită de către cationiți. În tabelul 4 sunt prezentate rezultatele studiului cineticii efectuat pentru sistemul suspensie apoasă de bentonită (Dașuki, Ukraina) – cationitul КУ-2-8(H^+) și КУ-2-8(Na^+). S-a stabilit că după 24 ore de contact cu КУ-2-8(H^+) conținutul calciului în bentonită scade de 15 ori, al fierului – de 7,5 ori. După 24 ore de contact cu КУ-2-8(Na^+), conținutul calciului în bentonită scade de 6 ori, iar al fierului de 2 ori.

Rezultatele obținute demonstrează că tratarea suspensiilor apoase de bentonită cu cationiți este eficientă, perspicace și convenabilă la etapa preparării materiei prime pentru producerea sorbentului la scară industrială.

Tabelul 1

Conținutul de calciu și fier (în mg/100 g bentonită) în bentonita din Larguța (Moldova) supusă tratării cu diferiți cationiți timp de 24 h (A^* - raportul cantitativ bentonită : cationit = 8 : 1, B^* - raportul cantitativ bentonită : cationit = 4 : 1)

Sistemul	A^*		B^*	
	Calciu	Fier	Calciu	Fier
Bentonită naturală (fără cationit)	1711	11,5	1711	11,5
КУ-1 (H^+) – suspensie apoasă de bentonită	1660	2,0	1490	1,5
КУ– 2 – 8 (H^+) – suspensie apoasă de bentonită	718	4,25	255	0,5
КУ- 2 – 8 (Na^+) – suspensie apoasă de bentonită	820	1,0	580	0,75
КБ – 4 (H^+) – suspensie apoasă de bentonită	656	0	500	0

Tabelul 2

Conținutul de calciu și de fier în bentonita din Larguța (Moldova) supusă tratării cu cationiți și concomitent cu cationit și variații de diferite soluții timp de 24 h (A^* - raportul cantitativ bentonită : cationit = 8 : 1, B^* - raportul cantitativ bentonită : cationit = 4 : 1)

Sistemul	A^*		B^*	
	Calciu	Fier	Calciu	Fier
Bentonită naturală (fără cationit)	1550	11,5	1550	11,5
КУ-2–8 (H^+) – suspensie apoasă de bentonită	722	4,5	260	0,5
КУ–2–8 (H^+) – suspensie de bentonită în soluție de CH_3COOH de 2,5%	758	2,0	580	0,75
КУ–2–8 (Na^+) – suspensie apoasă de bentonită	820	1,0	580	0,75
КУ–2–8 (Na^+) + Na_2CO_3	1126	0	910	0

Tabelul 3

Conținutul de calciu în bentonita din Larguța (Moldova) la tratare cu diferite forme de cationiți și soluții de acid acetic și Na_2CO_3 timp de 24 h

Sistemul	Conținutul de calciu (mg/100 g bentonită)
Bentonită naturală	1550
Bentonită : 1% CH_3COOH = 1 : 3*	803
Bentonită : 2,5% CH_3COOH = 1 : 3*	415
Bentonită : 5% CH_3COOH = 1 : 3*	320
Suspensie apoasă de bentonită + КУ – 1(H^+)**	1330
Suspensie apoasă de bentonită + КУ – 2 – 8 (H^+)**	255
Bentonită + КУ- 2 – 8 (H^+)+ 2,5% CH_3COOH**	315
Suspensie apoasă de bentonită + КУ – 2 – 8 (Na^+)**	580
Bentonită tratată cu acizi organici și Na_2CO_3	400

* Raportul volumelor

* Raportul cantitativ bentonită : cationit constituie 4 : 1

Tabelul 4

Conținutul de calciu și fier în bentonita din Dașuki (Ukraina) (mg/100 g bentonită) cu tratare simultană cu soluție de CH_3COOH și cationit și tratare cu cationit în apă (raportul cantitativ bentonită : cationit constituie 4 : 1)

Timpul contactului (h)	КУ-2-8(H^+)+2,5%CH_3COOH		КУ-2-8(Na^+) + apă	
	calciu	fier	calciu	fier
0	617	30	617	30
0,5	180	17,5	298	16,6
1,0	140	15,0	250	20,9
2,0	110	11,75	177	19,5
3,0	97	10,5	103	17,0
24,0	42	4,0	100	16,2

(57) Revendicare:

Procedeu de activare acidă a bentonitei ce include fărâmiţarea bentonitei naturale, înmuierea ei în apă, tratarea acidă a bentonitei, separarea suspensiei de bentonită, uscarea şi fărâmiţarea bentonitei activate, **caracterizat prin aceea că** tratarea acidă a bentonitei se efectuează timp de 24 ore prin introducerea în suspensia ei apoasă a cationitului КУ-1 sau КУ-2-8, sau КБ-4, în raportul suspensie de bentonită:cationit de (4…8):1 la agitare periodică, iar separarea suspensiei de bentonită se realizează prin filtrarea ei prin sită.

(56) Referinţe bibliografice:

1. MD 1966 G2 2002.07.31
2. Таран Н.Г. Адсорбенты и иониты в пищевой промышленности. Москва, Легкая и пищ. пром., 1983, с. 50…53

Şef Secţie: GUŞAN Ala

Examinator: BANTAŞ Valentina

Redactor: CANŢER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2003 0269 (22) Data depozit: 2003.11.14	(85) Data fazei naționale PCT: (86) Cerere internațională PCT:

Prioritatea invocată :
(31) nr.: 32) data : 33) țara :
(51)[7] : B 01 J 20/12; B 28 C 1/06
Alți indici de clasificare:
Titlul : Procedeu de activare acidă a bentonitei
(71) Solicitantul : PUŞNEAC Anatolie, MD; BODORINA Elena, MD; TUTOVAN Elena, MD
Termeni caracteristici: activare acidă a argilei, bentonită, activarea bentonitei

I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării şi indici de clasificare Int. Cl. (7)

MD 1994-2003
EA 1996-2003
SU fond BRITŞ
Int. Cl.[7] B 01 J 20/12; B 28 C 1/06

II. Documente considerate ca relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 1453 2000.04.30	1
A	MD 1562 2000.11.30	1
A	MD 1966 G2 2002.07.31	1
A	RU 2125600 C1 1000.01.27	1
A	SU 639934 1978.12.30	1
A	Таран Н.Г. Адсорбенты и иониты в пищевой промышленности. М., Легкая и пищ. пром., 1983, с. 50…53	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 defineşte 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 aceiaşi 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 aceiaşi familie de documente

Data finalizării documentării 2005.02.15

Examinatorul Bantaş Valentina