



## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **1618** <sup>(13)</sup> **G2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C 12 F 3/00

## (12) BREVET DE INVENȚIE

<b>Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării</b>	
(21) Nr. depozit: 99-0086 (22) Data depozit: 1999.02.26	(43) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului pe răspunderea solicitantului: 2001.02.28, BOPI nr. 2/2001
(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD	
(72) Inventatori: Covaliov Victor, MD; Covaliova Olga, MD; Duca Gheorghe, MD; Reznic Ala, MD; Barcari Elena, MD	
(73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD <sup>VI</sup>	

## (54) Procedeu de neutralizare a deșeurilor obținute ca rezultat al demetalizării vinurilor cu hexacianoferat(II) de potasiu

## (57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la industria vinurilor în special la neutralizarea deșeurilor insolubile, obținute ca rezultat al demetalizării vinurilor brute cu hexacianoferat(II) de potasiu.

Procedeu include diluarea prealabilă și tratarea alcalină a deșeurilor cu hidroxid de calciu concomitent cu agitarea amestecului. Noutatea invenției constă în aceea că până la tratarea alcalină a deșeurilor în hidroxidul de calciu se introduce suplimentar catolitul obținut în procesul electrolizei diafragmice a soluției de 5...10% de clorură de

2  
sodiu, alcalinizând amestecul până la pH 8...9,5, după care pentru neutralizarea deșeurilor se introduce anolitul ce conține clor activ obținut de la electroliza sus-menționată.

Rezultatul constă în distrugerea completă a ferocianurilor atât în faza solidă a deșeurilor cât și în filtrat.

Revendicări: 3

# MD 1618 G2

3

## Descriere:

Invenția se referă la industria vinurilor, în special la neutralizarea deșeurilor insolubile ce conțin hexacianoferrat (II), obținute ca rezultat al demetalizării vinurilor brute.

Este cunoscut procedeul de neutralizare a deșeurilor obținute în urma tratării complexe cu ajutorul bentonitului și al hexacianoferratului(II) de potasiu a vinurilor brute în scopul limpezirii și demetalizării acestora, proces care include neutralizarea lor termică și obținerea sorbentului mineral [1].

Însă acest procedeu necesită un consum excesiv de energie la distrugerea cianurilor (albastrul de Berlin), produselor neorganice insolubile, utilizate în timpul tratării și carbonizării ingredientelor organice.

Mai apropiat de procedeul propus după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul de neutralizare a deșeurilor obținute în urma demetalizării vinurilor cu ajutorul hexacianoferratului (II) de potasiu, care include diluarea prealabilă a deșeurilor, apoi tratarea lor alcalină cu hidroxid de calciu în timpul amestecării soluției și, ulterior, tratarea acidă a acesteia [1].

Însă realizarea acestui procedeu este destul de complicată, deoarece necesită, în continuare, degajarea fazei solide prin decantare, un consum sporit de apă în cadrul operațiilor de epurare, o multiplă tratare chimică de dezalcalinizare a fazei lichide cu săruri de fier (III) pentru separarea albastrului de Berlin, iar în faza solidă - prin tratarea acidă. Conform procedurii dat nu se obține o epurare suficientă a cianurilor în faza solidă din cauza sorbției lor parțiale în particulele sedimentare solide, fapt care conduce la un consum sporit de apă, însă acestea oricum nu pot fi epurate completamente. Pe lângă aceasta, utilizarea la întreprinderile vinicole a unor substanțe tehnice atât de toxice și procesele interoperaționale în timpul aplicării acestui procedeu cunoscut sunt destul de dificile. Realizarea lui se bazează pe regimul periodic de tratare a deșeurilor vinicole ce conțin cianuri, fapt care complică dirijarea și controlul procesului de neutralizare.

Problema pe care o soluționează prezenta invenție constă în simplificarea procesului de neutralizare a deșeurilor obținute în urma demetalizării vinurilor brute, în neutralizarea substanțelor toxice și sporirea eficacității acestui proces datorită oxidării totale a ferocianurilor din toată masa sedimentară.

Esența invenției constă în aceea că procedeul include diluarea prealabilă și tratarea alcalină a deșeurilor cu hidroxid de calciu concomitent cu agitarea amestecului. Noutatea invenției constă în aceea că până la tratarea alcalină a deșeurilor în hidroxidul de calciu se introduce suplimentar catolitul obținut în procesul electrolizei diafragmice a soluției de 5...10% de clorură de sodiu, alcalinizând amestecul până la pH 8...9,5, după care pentru neutralizarea deșeurilor se introduce anolitul ce conține clor activ obținut de la electroliza sus-menționată. În calitate de soluție de clorură de sodiu se utilizează eluați obținuți în procesul dedurizării apei prin metoda Na-cationizării. Agitarea amestecului se efectuează prin magnetofluidizarea deșeurilor tratate într-un câmp magnetic rotativ în flux cu viteza liniară de 0,2...0,3 m/min.

Rezultatul constă în distrugerea oxidantă completă a ferocianurilor atât în faza solidă a deșeurilor cât și în filtrat.

Rezultatul invenției constă încă în simplificarea procesului de neutralizare pe calea excluderii operațiilor tehnologice auxiliare de implicare a agenților chimici agresivi, în majorarea eficacității acestuia în urma acțiunii oxidantului - hipoclorurii de sodiu - asupra întregii mase sedimentare și efectuării acestui proces în regim continuu.

Deșeurile vinicole, ce conțin cianuri, așa ca albastrul de Berlin, format în procesul demetalizării vinurilor brute, mai conțin o serie de componente obținute în urma tratării acestora, cum ar fi bentonitul utilizat la limpezirea vinurilor, gelatina sau alți floclulanți alimentari de accelerare a sedimentării suspensiei, levuri ce produc fermentarea vinurilor, precum și microorganisme ce asigură procesul de fermentare, care, după înlăturarea sedimentelor, își continuă influența din cauza acțiunii asupra acestuia a microflorei patogene, contribuind la apariția unor mirosuri neplăcute. Asemenea deșeuri conținând și multe cianuri metalice greu dizolvabile sunt clasificate la grupele 1-2 de toxicitate. De aceea evacuarea lor în mediul ambiant este inadmisibilă, acestea acumulându-se la întreprinderile vinicole ca deșeuri neutilizabile.

Rezultatul obținut la neutralizarea unor asemenea deșeuri vinicole este condiționat de faptul că albastrul de Berlin,  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ , care este insolubil, în timpul tratării alcaline trece într-o formă

solubilă în apă, gen  $\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , care în continuare, se oxidează ușor cu ajutorul ionilor de hipoclorit ( $[\text{ClO}^-]$ ) până la obținerea unor produse gazoase inofensive - a bioxidului de carbon ( $\text{CO}_2$ ) și a azotului molecular ( $\text{N}_2$ ). Concomitent are loc neutralizarea microflorei patogene în sedimentul supus tratării.

## MD C2

4

Sedimentele neutralizate conform invenției propuse pot fi utilizate ca îngrășăminte organominerale pentru terenurile agricole.

Pentru a realiza sarcina propusă se utilizează o soluție de 5...10% de clorură de sodiu, fiind posibilă și folosirea eluanților restanți neutilizați în procesul de dedurizare a apei în cazangerii prin metoda N-cationizării. Procesul electrolizei clorurii de sodiu are loc în electrolizoare diafragmice, dotate cu o membrană inertă, instalată pe utilajul industrial, tip UHL-5, producător S.A. Óëðððñíóáîã (Èçlá) sau EN5-01 (ori EN25M), producător uzina “Èñëóířëúíçë” (Èñëâř). Aceste instalații pot fi ușor confecționate și ca utilaj nestandardizat, utilizând diafragme din materiale de tipul “Belting” sau “clorin”, iar în calitate de anodi - electrozi de grafit sau de tip “ORTA”. În timpul electrolizei realizate în condițiile densității de curent de 1-2 A/dm<sup>2</sup>, în catolit are loc alcalinizarea soluției, formându-se hidroxid de sodiu (NaOH), care este utilizat, în continuare, în calitate de component alcalin la transformarea cianurilor complexe insolubile în formele lor solubile.

În spațiul anodic al unui asemenea electrolizor se formează o soluție (anolit) a așa-zisului clor activ, ce reprezintă, în mare, ioni de hipoclorit (ClO) și o cantitate de ioni de clorat (ClO<sub>3</sub>) și o soluție de clor molecular (Cl<sub>2</sub>), care sunt cunoscuți ca oxidanți activi. Datorită acestor proprietăți, anolitul asigură nu doar neutralizarea cianurilor din componența sedimentelor obținute în urma demetalizării vinului brut, dar el, de asemenea, manifestă o acțiune bacteriologică asupra microflorei patogene, ce se dezvoltă în astfel de deșuri la păstrarea intermediară a acestora.

Conform procedurii propuse procesul neutralizării poate fi efectuat în regim non-stop, într-un canal de legătură. Totodată condițiile de amestecare propuse asigură în timpul diluării magnetice a mediului tratat condițiile de omogenizare a masei sub influența rapidă a reagenților. Procesul diluării magnetice se realizează într-un flux în care sunt introduse ace de oțel, situate în statorul unui motor electric. Când acesta este conectat la sursa de curent alternativ, se generează un câmp magnetic rotativ, care pune în mișcare circulară haotică acele de oțel și pseudodiluează suspensia tratată, asigurând decurgerea mai pleneră a interacțiunii chimice a componentelor. Această interacțiune devine mai rapidă datorită câmpului magnetic, ce agită moleculele substanțelor reagent și contribuie la formarea unor radicali activi ca forme intermediare pentru a asigura decurgerea pleneră a reacțiilor chimice.

Controlul asupra reacției negative a ionului ferocianic în sedimentul tratat se efectuează la etapa finală de tratare.

Viteza optimă a fluxului sedimentelor tratate constituie 0,2...0,3 m/min. Astfel, soluția tehnică propusă permite folosirea utilajului compact la realizarea procedurii de neutralizare, iar această tehnologie exclude utilizarea unor astfel de reagenți agresivi cum ar fi acizii și sărurile de Fe (III).

Deci, avantajele prezentei soluții tehnice constau în lipsa reagenților agresivi în procesul de neutralizare a deșeurilor, excluderea din fluxul tehnologic a multor operații auxiliare la separarea fazei solide prin decantare, la tratarea fazei lichide și a apei utilizate la clătire cu săruri de Fe (III) cu degajarea ulterioară a albastrului de Berlin pe calea filtrării, cu tratarea acidă a fazei solide sedimentare și reducerea consumului de apă la operațiile de clătire a fazei solide. Concomitent, conform invenției propuse, produsele finale ale neutralizării ferocianidelor constituie substanțe gazoase neorganice inofensive - dioxid de carbon și azot molecular, iar sedimentele tratate mai sunt dezintoxicate bacteriologic și nu necesită o deshidratare specială, fiind posibilă utilizarea lor ca îngrășăminte organominerale.

*Exemplu.* Deșeurile vinicole de bentonit și drojii, sub formă de suspensie, obținute în urma demetalizării vinurilor cu ajutorul hexacianoferratului (II) de potasiu conțin 12,0 mg/L de combinații feroase, au fost supuse neutralizării în condițiile invenției propuse. Mai întâi s-a realizat diluarea deșeurilor. Apoi tratarea alcalină cu hidroxid de calciu s-a efectuat în timpul amestecării până la pH 8,0...9,5 pentru a asigura transformarea hexacianoferratului de fier(III) în forma lui solubilă  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ .

Pregătirea componentelor alcaline pentru tratarea inițială a deșeurilor a fost efectuată prin amestecarea soluției din spațiul catodic (catolit) cu hidroxid de calciu.

Tratarea acidă a fost efectuată concomitent prin electroliza soluției de clorură de sodiu în electrolizor cu diafragmă, dotat cu o membrană inertă din material de tipul “Belting”, care separă spațiul anodic de cel catodic. În spațiul catodic, ca urmare a electrolizei apei și clorurii de sodiu, a avut loc alcalinizarea soluției până la valorile pH-ului 8...9,5, în spațiul anodic s-a format hipoclorura de sodiu (clor activ) concentrația de 8...10 g/L (0,8...1%) cu pH 5,5...6.

Ulterior precipitatul cu pH 8,0...9,5 a fost dispersat în câmpul magnetic rotativ până la starea omogenă și în amestec a fost introdusă soluția din spațiul anodic (anolit), acidulată cu acid sulfuric la magnetofluidizare, ce conține hipoclorură de sodiu în cantitate de 10 g ioni de ClO<sup>-</sup> la 1 g ioni de ferocianură în precipitat.

## MD C2

5

După tratare probele de deșeuri au fost filtrate și analizate chimic (precum și filtratul) în vederea depistării ferocianurilor prin metodele standardizate.

În paralel, au fost efectuate cercetări ale condițiilor neutralizării deșeurilor în condițiile soluției proxime. Pentru aceasta sedimentul a fost diluat cu apă distilată și tratat cu var. Ulterior deșeul a fost spălat cu apă acidulată cu acid sulfuric. Faza solidă a fost decantată, spălată de mai multe ori și analizată până la extragerea completă a ferocianurilor.

După tratare, concomitent cu analiza apei pentru spălare, a fost analizat și conținutul rămas al ferocianurilor din deșeul tratat. Rezultatele experiențelor comparative sunt expuse în tabel.

Tabel

Parametrii tratării	Conform condițiilor invenției propuse	Conform condițiilor soluției proxime
<b>Tratare alcalină:</b> - cu hidroxid de calciu - cu catolit obținut în procesul electrolizei diafragmice a soluției de NaCl	1 g/L până la pH 8...9,5	10 g/L până la pH 9,5 -
<b>Tratare acidă:</b> - cu acid sulfuric - cu o soluție de hipoclorură de sodiu, obținută în procesul anodic al electrolizei soluției de NaCl	- în calcul de 10 g la 1 g de ioni ferocianici în acid	până la pH 5,5...6 -
<b>Condițiile de amestecare:</b> Conținutul rezidual de ioni ferocianici	diluare magnetică în flux	cu amestec mecanic
- în sediment, g/L	lipsesc	0,3
- în filtrat, g/L	lipsesc	6

Din rezultatele obținute reiese că condițiile propuse nu numai simplifică procesul de neutralizare a deșeurilor vinicole ce conțin cianuri, dar și asigură sporirea eficacității procesului datorită lichidării depline a cantității reziduale a ferocianurilor în deșeuri și în filtrat.

Astfel, în condițiile propuse s-a exclus diluarea deșeurilor, în timp ce conform condițiilor soluției proxime s-a consumat foarte multă apă pentru spălarea cianurilor depășind de 20 ori volumul deșeurilor.

Concomitent s-a redus consumul reagenților chimici (hidroxid de sodiu și acid sulfuric) de 8-10 ori pentru efectuarea procesului dat în comparație cu analogul proxim. În toate cazurile soluției propuse a fost obținută distrugerea oxidantă a ferocianurilor atât în faza solidă a deșeurilor, cât și în filtrat.

1.

### (57) Revendicări:

1. Procedeu de neutralizare a deșeurilor obținute ca rezultat al demetalizării vinurilor cu hexacianoferat(II) de potasiu care include diluarea prealabilă și tratarea alcalină a deșeurilor cu hidroxid de calciu concomitent cu agitarea amestecului, **caracterizat prin aceea că** până la tratarea alcalină a deșeurilor în hidroxidul de calciu se introduce suplimentar catolitul obținut în procesul electrolizei diafragmice a soluției de 5...10% de clorură de sodiu, alcalinizând amestecul până la pH 8...9,5, după care pentru neutralizarea deșeurilor se introduce anolitul ce conține clor activ obținut de la electroliza sus-menționată.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de soluție de clorură de sodiu se utilizează eluații obținuți în procesul dedurizării apei prin metoda Na-cationizării.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agitarea amestecului se efectuează prin magnetofluidizarea deșeurilor tratate într-un câmp magnetic rotativ în flux cu viteza liniară de 0,2...0,3 m/min.

Șef secție:

CRASNOVA Nadejda

### (56) Referințe bibliografice:

ȘURGALSCHI Ecaterina

1. MD 588 G2

2. MD 923 G2

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

**MD C2**

6