

Invenția se referă la un procedeu de neutralizare a sedimentului ce conține albastru de Berlin.

Se cunoaște procedeul de neutralizare a sedimentului de cleire, obținut în rezultatul demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu, care include tratarea lor cu bază, după care urmează tratarea soluției prin schimb ionic, cu obținerea sedimentului albastru de Berlin [1]. Sedimentele de la cleirea vinului, în afară de compușii cianați, mai conțin și alți compuși – bentonită, drojdii și un șir de substanțe organice. Însă acest proces de neutralizare este anevoios, cu o durată lungă de spălare a sedimentelor de compușii cianați (până la 240-360 ore) și cu un proces greoi de deshidratare a sedimentelor obținute, iar concentratul albastru de Berlin obținut este impurificat cu produse secundare, ceea ce influențează negativ utilizarea lui.

Mai aproape după esență și rezultatul obținut este procedeul neutralizare a sedimentului de cleire, obținut în rezultatul demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu, care include tratarea sedimentului cu un reagent bazic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la agitare, separarea ferocianurilor solubile din suspensia obținută prin separarea fazei solide și spălarea ei ulterioară până la reacția negativă a ionilor de hexacianoferat (II) și neutralizare până la pH 6...7, resedimentarea albastrului de Berlin prin acidularea fazei lichide până la pH 5,5...7,5 și tratare cu o sare de fier trivalent [2]. Însă și acest procedeu la fel este anevoios de realizat, se consumă o cantitate enormă de apă pentru extragerea cianurilor și o cantitate mare de acid pentru resedimentarea albastrului de Berlin din suspensie. În afară de aceasta, practic este imposibil de a separa complet compușii cianici de sedimentele de drojdii și bentonită, care sunt destul de bine adsorbiți pe suprafața lor, ceea ce face ca acest procedeu să devină mai puțin efectiv.

Problema pe care o soluționează invenția, constă în majorarea eficacității extracției ferocianurilor din sediment, asigurarea purității produsului finit (albastru de Berlin).

Esența invenției constă în aceea că procedeul include tratarea bazică a sedimentului la agitare, extragerea ferocianurilor solubile prin schimbul ionic cu soluție de 5...10% anionit puternic bazic din grupul aminelor terțiare cu radicalul hidrocarbonat (C_7H_{15} – C_9H_{19}) cu adăugarea a 2...3 ml/l tributilfosfat, dizolvați într-un solvent organic imiscibil cu apa, totodată, extragerea se efectuează în regim continuu cu circulația fazelor în contracurent. Apoi urmează resedimentarea albastrului de Berlin prin tratarea soluției organice cu o soluție apoasă ce conține acid sulfuric și sulfat de fier trivalent, în g/l:

Acid sulfuric 100...150,

Sulfat de fier trivalent 20...30.

În calitate de anionit puternic bazic din grupul aminelor terțiare se utilizează trialchilamina de tipul „Alamin – 336”, iar în calitate de solvent organic se utilizează n-heptan, benzină sau gaz lampant.

Rezultatul invenției constă în majorarea eficacității procesului de extragere a ferocianurilor din suspensia obținută la tratarea bazică a sedimentului, cu un extragent, care reprezintă o amină terțială ce are proprietăți de schimb ionic, dizolvată într-un solvent organic imiscibil cu apa, într-un regim continuu cu circulația fazelor în contracurent, ceea ce permite de a extrage compușii cianați nu numai din suspensie, dar și pe cei ce sunt absorbiți pe suprafața bentonitei, drojdiilor și pe alte particule solide, care se conțin în compoziția sedimentelor vinicole. În afară de aceasta, procedeul propus este mai accesibil pentru realizare, iar procesul de neutralizare a sedimentelor se efectuează într-o instalație standard pentru extracție, ce funcționează în regim automat, fără a fi utilizat lucrul manual. La regenerarea extragentului cu soluție acidă și cu o sare a fierului trivalent, compușii cianici se resedimentează sub formă de albastru de Berlin, care are o culoare albastră închisă și o puritate destul de înaltă, și poate fi utilizat în calitate de pigment în industria vopselelor. Extragentul regenerat poate fi utilizat de mai multe ori în ciclul tehnologic.

Sedimentele vinicole se formează în rezultatul tratării materiei prime vinicole, care conține compuși ai fierului (III) cu hexacianoferat (II) de potasiu, totodată această operație decurge paralel cu introducerea bentonitei și a unor floclanți (gelatina, clei de pește etc.), care favorizează pozitiv limpezirea vinului. Deci, se formează sediment, care conține de rând cu bentonita, drojdii și alte substanțe organice, până la 3...5 g/l fier (III) – fier (II) cianați (albastru de Berlin), care nu poate fi aruncat în mediul ambiant, deoarece acești compuși sunt destul de toxici.

Trialchilamina de tipul „Alamin – 336” cu formula generală $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{N}$, unde $n = 7...9$, face parte din clasa anioniților bazici folosiți pentru extracția lichidă cu grupele funcționale formate la protonizare: $[\text{R}_3\text{NH}]^+\text{A}^-$

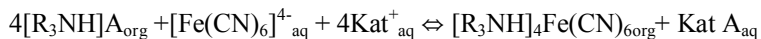
Datorită acestui fapt, amina are capacitate de schimb ionic într-un interval al pH – ului destul de larg.

Tributilfosfatul $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$ se referă la extragenții de solvatare neutri, care intensifică saturarea cu ferocianurile ce se extrag a extragentului de bază – trialchilaminei.

n-Heptanul, benzina ca și gazul lampant, se referă la dizolvanți organici foarte accesibili și ieftini, sunt practic insolubili în apă, posedă o vâscozitate și o densitate înaltă, ce constituie $0,881 \text{ g/cm}^3$, și o tensiune superficială înaltă, ce condiționează o stratificare bună a fazelor și stabilitate la efectuarea proceselor ulterioare. Procesul de neutralizare a sedimentului în componența căreia se află complexul ferocianuric albastru de Berlin $(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3)$, constă în tratarea sedimentului cu un reagent bazic – soluție de 4...5% de hidroxid de natriu, sodă calcinată sau var (lapte de var). În rezultatul acestei tratări se formează compuși complecși solubili în apă de tipul $\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sau $\text{Ca}\{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}_2$, care disociază cu formarea anionilor liberi de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. În același timp are loc formarea precipitatului de hidroxid de fier (III), care nu încurcă procesului de extracție selectivă a complexului ferocianuric solubil în apă.

Procesul de extracție a complexului ferocianuric se efectuează în extractoare standarde cu pulsație de tip coloane cu 3...4 trepte de contact între fazele apasă și organică. Alimentarea cu reagent se efectuează prin partea inferioară a coloanei, iar evacuarea extragentului, care prezintă prin sine soluția substanțelor extrase în faza organică – prin partea superioară a coloanei. Suspensia inițială, în mod corespunzător, se introduce prin partea superioară a coloanei, iar rafinatul care prezintă prin sine suspensia tratată, din care sunt eliminați complecșii ferocianurici – prin partea de jos,

ceea ce asigură un regim de extracție continuu în contracurent. Astfel de extractoare cu pulsație sunt foarte efective, și permit efectuarea extracției în regim automat fără participarea personalului de serviciu. În condițiile de schimb de masă intensiv la contractul cu soluția pe baza trialchilaminei are loc schimbul grupelor contraionice SO_4^{2-} sau Cl^- cu cantitatea echivalentă de ioni ferocianurici și sorbția lor pe extragentul lichid cu structură tridimensională. Reacția schimbului ionic se poate de prezentat în modul următor:



unde R – C_7H_{15} - C_9H_{19} ; A – anion; Kat – cation.

Procesul de reextracție a cianurilor din faza organică se efectuează pe calea tratării cu soluție apoasă ce conține în g/l:

Acid sulfuric 100...150;

Sulfat de fer (III) 20...30,

ce asigură trecerea suficientă complexilor cianici din faza organică în soluția apoasă cu formarea rapidă a unui sediment de culoare albastră, caracteristic pentru albastru de Berlin, care se separă, se spală și se usucă pentru utilizarea lui, de exemplu, în calitate de pigment în industria coloranților.

Raportul volumelor dintre faza organică și cea apoasă constituie corespunzător, (1...2) : (20...1). Timp de 5 minute sunt extrase practic 100% de ferocianuri pe calea trecerii lor în faza organică. Procesul de reextracție poate fi efectuat în extractoare standarde cu pulsație de tip coloane. Cantitatea treptelor de contact poate constitui 2...3. Alimentarea cu soluție apoasă de reextragent face prin partea superioară a coloanei, iar eliminarea eluatului, care prezintă soluția complexului cianuric extras din faza organică – prin partea inferioară, pe când alimentarea cu extragent în faza organică cu cianurile absorbite pe el, se efectuează prin partea inferioară, iar eliminarea extragentului regenerat, care prezintă prin sine soluția trialchilaminei în solvent organic, se face prin partea superioară a coloanei. Suspensia inițială, în mod corespunzător, se introduce prin partea superioară a coloanei, iar rafinatul care prezintă prin sine suspensia tratată, din care sunt eliminați complexii cianurici – prin partea de jos, ceea ce asigură un regim de extracție continuu în contracurent. În condițiile schimbului de masă intensiv la contractul cu soluția extragentului pe baza rășinilor pentru schimb ionic cu soluția apoasă de clorură de natriu are loc schimbul grupelor contraionice de ioni ferocianurici sorbați în structura tridimensională a ionitului, cu cantitatea echivalentă de SO_4^{2-} sau Cl^- . Astfel extragentul se regenerează și se utilizează din nou în ciclul de extracție lichidă a cianurilor, iar soluția apoasă, care conține complexul ferocianuric, se elimină pentru obținerea din el a produsului finit – albastru de Berlin.

Reextractoarele cu pulsație pentru efectuarea procesului de regenerare a extragentului, sunt analoge cu instalațiile de tip coloane descrise mai sus, care lucrează în regim automat. Astfel reextractoarele pot fi montate în complex cu extractoarele, ceea ce asigură un ciclu continuu de extracție-reextracție, cu regenerarea extragentului pentru utilizarea lui de mai multe ori.

Rafinatul, care prezintă prin sine un sediment neutralizat sub formă de suspensie în care sunt dispersate particule de bentonită și drojdii, de asemenea și hidroxid de fer, nu prezintă nici un pericol toxic. În special, după deshidratare și uscare el poate fi utilizat pentru fabricarea sorbenților carbon-minerali pe calea carbonizării în lipsă de oxigen, sau poate fi depozitat la gunoiștile deșeurilor de producere.

Exemplu de realizare a invenției. Neutralizării s-a expus sedimentul de cleire din industria vinicolă, care conține, în % mas.

	Mostra 1	Mostra 2
Bentonită	7,9	10,8
Levuri	11,2	9,3
Albastru de Berlin	3,8	5,3
Apă	restul	restul

Neutralizarea sedimentului a fost efectuată conform procedurii propusă cu utilizarea mediului bifazic, utilizând soluție de 5...10% de trialchilamină, marca „Alamin-336” cu adăugarea a 2...3 ml/l de tributilfosfat dizolvat în gaz lampant pentru extragerea ferocianurilor și resedimentarea albastrului de Berlin prin tratare cu soluție apoasă ce conține, în g/l:

Acid sulfuric 100...150,

Sulfat de fer (III) 20...30.

În același timp pentru comparare, sedimentele au fost neutralizate conform procedurii cunoscut. Analiza conținutului de ferocianuri la diferite etape ale procedurilor au fost efectuate după metode standard.

Rezultatele analizelor sunt expuse în tabelul 1.

Tabelul 1

N	Indicii	Conținutul sumar de ferocianuri, gr.			
		Conform procedurii revendicată		Conform procedurii cunoscut	
		Mostra 1	Mostra 2	Mostra 1	Mostra 2
1.	Soluția apoasă: - după alcalinizare - după extragere cu soluție de anionit - după acidulare și tratare cu sare de fier	2,3 lipsă lipsă	3,8 lipsă lipsă	2,15 - 0,15	3,55 - 0,25
2.	Cantitatea remanentă de ferocianuri în sediment, % de masă	lipsă	lipsă	2,15	3,55
3.	Extracție, %	100	100	93,5	93,40

După cum rezultă din datele obținute, eficacitatea extracției albastrului de Berlin din sedimentul de cleire conform procedurii propus este mai înaltă, decât la procedeul cunoscut. În așa mod procedeul propus asigură mărirea eficacității de extracție a cianurilor din sediment, micșorarea volumului de muncă, totodată produsul extras – albastru de Berlin - posedă o puritate înaltă și poate fi utilizat, de exemplu, în calitate de pigment în industria coloranților.