



MD 2584 G2 2004.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2584 (13) G2  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: B 09 B 3/00;  
C 09 C 1/26;  
C 01 C 3/12;  
C 12 F 3/00

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2004 0007 (22) Data depozit: 2003.12.29</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.10.31, BOPI nr. 10/2004</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; DUCA Gheorghe, MD; COVALIOV Victor, MD; MEREUȚĂ Aliona, MD; SUMAN Ion, MD; TARAN Nicolae, MD; GONȚA Maria, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Procedeu de neutralizare a sedimentului ce conține albastru de Berlin

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la un procedeu de neutralizare a sedimentului ce conține albastru de Berlin obținut în rezultatul demetalizării vinurilor.

Procedeul, conform invenției, 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<sub>7</sub>H<sub>15</sub> – C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>) cu adăugarea a 2...3 ml/l tributilfosfat, dizolvați într-un solvent organic imiscibil cu apa,

2  
5 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.

10 Rezultatul constă în majorarea eficacității extragerii ferocianurilor.  
Revendicări: 2

MD 2584 G2 2004.10.31

# MD 2584 G2 2004.10.31

3

## Descriere:

5 Invenția se referă la un procedeu de neutralizare a sedimentului ce Se cunoaște procedeu de neutralizare a sedimentului de cleire, obținut în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferrat (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.

10 Mai aproape după esență și rezultatul obținut este procedeu de neutralizare a sedimentului de cleire, obținut în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferrat (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 hexacianoferrat (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 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 eficient.

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

25 Esența invenției constă în aceea că procedeu include tratarea bazică a sedimentului la agitare, extragerea ferocianurilor solubile prin schimb ionic cu soluție de 5...10% anionit puternic bazic din grupul aminelor terțiare cu radicalul hidrocarbonat ( $\text{C}_7\text{H}_{15} - \text{C}_9\text{H}_{19}$ ) 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.

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.

35 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, procedeu 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 în ciclul tehnologic de mai multe ori.

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

50 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.

55 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.

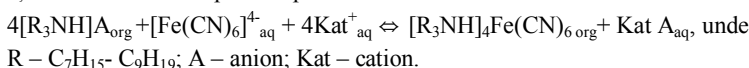
n-Heptanul, benzina ca și gazul lampant, se referă la dizolvanți organici foarte accesibili și ieftini, sunt practic insolubili în apă, posedă o viscozitate și o densitate înaltă, ce constituie  $0,881 \text{ g/cm}^3$ , și o tensiune superficială înaltă, ce condiționează o stratificare bună a fazelor și stabilitate la efectuarea proceselor ulterioare. Procesul de neutralizare a sedimentului în componența căreia se află complexul

## MD 2584 G2 2004.10.31

4

ferocianuric albastrul 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 sodiu, sodă calcinată sau var (lapte de var). În urma 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  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Totodată are loc formarea precipitatului de hidroxid de fier (III), care nu încurcă procesului de extracție selectivă a complexului ferocianuric solubil în apă.

5 Procesul de extracție a complexului ferocianuric se efectuează în extractoare standard cu pulsație de tip coloane cu 3...4 trepte de contact între fazele apoasă 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 eficiente 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 trialchilamnei are loc schimbul grupelor contraionice  $\text{SO}_4^{2-}$  sau  $\text{Cl}^-$  cu cantitatea echivalentă de ioni ferocianurici și sorbția lor pe extragentul lichid cu structură tridimensională. Reacția schimbului ionic poate fi prezentată în modul următor:



10 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 fier (III) 20...30,

15 ceea ce asigură trecere suficientă complecșilor 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.

25 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 fază 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 se efectuează 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 trialchilamnei 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 complecșii cianurici – prin partea de jos, ceea ce asigură un regim de extracție continuu în contracurent. În condițiile schimbului intensiv de masă la contractul cu soluția extragentului pe baza rășinilor pentru schimb ionic cu soluția apoasă de clorură de sodiu are loc schimbul grupelor contraionice de ioni ferocianici sorbați în structura tridimensională a ionitului, cu cantitatea echivalentă de  $\text{SO}_4^{2-}$  sau  $\text{Cl}^-$ . Astfel extragentul se regenerează și se utilizează din nou în ciclul de extracție lichidă a cianurilor, iar soluția apoasă ce conține complexul ferocianuric, se elimină pentru obținerea din el a produsului finit – albastru de Berlin.

30 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 repetată.

35 Rafinatul, care prezintă prin sine un sediment neutralizat sub formă de suspensie în care sunt dispersate particule de bentonită și drojdii, precum și hidroxid de fier, 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 producție.

50 Exemplu de realizare a invenției.

Neutralizării s-a expus sedimentul de cleire din industria vinicolă, care conțin 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.

## MD 2584 G2 2004.10.31

5

Neutralizarea sedimentului a fost efectuată conform procedurii propus, 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.

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

10 Rezultatele analizelor sunt expuse în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr.	Indicii	Conținutul sumar de ferocianuri, gr.			
		Conform procedurii revendicat		Conform procedurii cunoscut	
		Mostra 1	Mostra 2	Mostra 1	Mostra 2
1.	Soliția 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

15 După cum rezultă din datele obținute, eficacitatea extracției albastrului de Berlin din sedimentul de cleire conform procedurii propus este mai înaltă decât la procedul cunoscut. Astfel, procedul 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.

## MD 2584 G2 2004.10.31

6

### (57) Revendicări:

- 5 bazică a sedimentului la agitare, separarea ferocianurilor solubile din suspensia obținută și resedimentarea albastrului de Berlin prin tratare cu soluție apoasă de acid și o sare de fier trivalent, **caracterizat prin aceea că** separarea ferocianurilor se efectuează prin schimbul ionic la extragerea lor tratând suspensia obținută cu o 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
- 10 imiscibil cu apa, totodată extragerea se efectuează în regim continuu, cu circulația fazelor în contracurent, iar resedimentarea albastrului de Berlin se efectuează prin tratarea soluției organice cu o soluție apoasă ce conține, în g/l:
- |                          |           |
|--------------------------|-----------|
| acid sulfuric            | 100...150 |
| sulfat de fier trivalent | 20... 30. |
- 15 2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** 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.

20

### (56) Referințe bibliografice:

1. Разуваев А.И. Комплексная переработка вторичных продуктов виноделия. Москва, 1975, с. 144
2. MD 923 G2 1998.02.28

**Șef Secție:**

GUȘAN Ala

**Examinator:**

COLESNIC Inesa

**Redactor:**

UNGUREANU Mihail