



MD 3412 G2 2007.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3412 (13) G2

(51) Int. Cl.: A62D 3/30 (2007.01)  
A62D 3/35 (2007.01)  
A62D 3/36 (2007.01)  
A62D 3/38 (2007.01)  
A62D 101/20 (2007.01)  
B09B 3/00 (2006.01)  
C01C 3/12 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2007 0012 (22) Data depozit: 2007.01.17</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.10.31, BOPI nr. 10/2007</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; GĂINA Boris, MD; DUCA Gheorghe, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Procedeu de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație ce conțin albastru de Berlin

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la industria vinicolă, și anume la un procedeu de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație ce conțin albastru de Berlin, obținute în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferat(II) de potasiu.

5  
Esența invenției constă în prelucrarea sedimentelor cu o soluție alcalină de hipoclorit de sodiu, totodată în sedimentul de prelucrat se introduc suplimentar particule disperse de cărbune și peroxid de hidrogen în următorul conținut al componentelor, in g/dm<sup>3</sup> de sediment:

hidroxid de sodiu	20...25
hipoclorit de sodiu	80...120
peroxid de hidrogen 33%, ml	30...50
particule disperse de cărbune	3...5,

2  
tratarea se efectuează în autoclavă cu agitare în decurs de 10...20 min la pH-ul de 9...10, presiunea de 1,5...2,0 atm și temperatura de 130 ...140°C, in calitate de soluție alcalină de hipoclorit de sodiu se utilizează deșeurile tehnologice de la producerea clorului, iar în calitate de particule disperse de cărbune se utilizează sorbentul de cărbune uzat de la procesele de tratare a apei.

10  
Rezultatul constă în majorarea eficacității și productivității procesului de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație ce conțin albastru de Berlin, precum și ieftinirea lui.

15  
Revendicări: 3

MD 3412 G2 2007.10.31

# MD 3412 G2 2007.10.31

## Descriere:

Invenția se referă la industria vinicolă, și anume la un procedeu de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație ce conțin albastru de Berlin, obținute în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferat(II) de potasiu.

Este cunoscut procedeu de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație în rezultatul prelucrării acestora cu ferocianură de potasiu, care include prelucrarea alcalină primară a albastrului de Berlin format cu var. În acest caz albastrul de Berlin trece în stare solubilă, care se filtrează, se prelucrează repetat cu acid cu adăugarea sărurilor de fier trivalent, cu cristalizarea ulterioară [1].

Acest procedeu include un volum mare de muncă, necesită consum mare de materiale - var, acizi și săruri de fier, nu asigură dizolvarea completă a albastrului de Berlin, care se absoarbe pe particulele de drojdie, bentonit și alte substanțe din componența sedimentelor cleioase, ca rezultat nocivitatea precipitatelor după prelucrarea repetată nu este lichidată.

Cea mai apropiată soluție este procedeu de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație în rezultatul prelucrării acestora cu hexacianoferat de caliu, care include prelucrarea precipitatului cu soluție alcalină care conține hipoclorit de sodiu. În calitate de soluție alcalină se utilizează hidroxid de calciu și catolitul, care se formează în procesul electrolizei diafragmice a clorurii de sodiu, iar în calitate de soluție de hipoclorit de sodiu ce conține clor activ se utilizează anolitul respectiv [2].

Acest procedeu este insuficient de productiv și efectiv, deoarece concentrația clorului activ în astfel de soluții este joasă, totodată este utilizat nu numai la oxidarea albastrului de Berlin, ci și la oxidarea altor substanțe organice care se găsesc în componența sedimentelor cleioase.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în majorarea eficacității procesului de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație ce conțin albastru de Berlin, precum și ieftinirea acestui proces.

Esența invenției constă în prelucrarea sedimentelor cu o soluție alcalină de hipoclorit de sodiu, totodată în sedimentul prelucrat se introduc suplimentar particule disperse de cărbune și peroxid de hidrogen în următorul conținut al componentelor, în g/dm<sup>3</sup> de sediment:

hidroxid de sodiu	20...25
hipoclorit de sodiu	80...120
peroxid de hidrogen de 33%, ml	30...50
particule disperse de cărbune	3...5,

tratarea se efectuează în autoclavă cu agitare în decurs de 10...20 min la pH-ul de 9...10, presiunea de 1,5...2,0 atm și temperatura de 130...140°C, în calitate de soluție alcalină de hipoclorit de sodiu se utilizează deșeurile tehnologice de la producerea clorului, iar în calitate de particule disperse de cărbune se utilizează sorbentul de cărbune uzat de la procesele de tratare a apei.

Rezultatul constă în majorarea eficacității și a productivității procesului de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație ce conțin albastru de Berlin, precum și ieftinirea lui.

Rezultatul este asigurat datorită posibilității utilizării materialelor ieftine pentru denocivizarea sedimentelor - a sorbentului de cărbune uzat și a concentratului alcalin de hipoclorit de sodiu cu concentrație înaltă. Mediul alcalin al ultimului favorizează transferul fier(III)-ferocianuri  $Fe_4^{III} [Fe^{II}(CN)_6]_3$  în stare solubilă  $NaFe_4^{III} [Fe^{II}(CN)_6]$ , care are loc cu sedimentarea hidroxidului de fier(III), iar hipocloritul de sodiu în amestec cu peroxidul de hidrogen asigură oxidarea albastrului de Berlin. O parte din reactivi se folosesc și la oxidarea componentelor organice din componența sedimentelor cleioase, însă datorită introducerii în componența suspensiei prelucrate a particulelor de cărbune în calitate de catalizator al oxidării se manifestă o selectivitate mai mare referitor la oxidarea albastrului de Berlin în raport cu alte componente ale suspensiei și în legătură cu aceasta viteza și volumul reacției oxidării se majorează substanțial.

În procesul complicat al reacțiilor de oxido-reducere, care decurg din conținutul oxigenului din reactivi introduși, în special din peroxidul de hidrogen, este importantă formarea suplimentară în prezența compușilor ce conțin fier ai radicalilor activi  $OH^{\cdot}$ ,  $HO_2^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot-}$  și alții, care posedă proprietăți de oxidare și mai înalte decât ale oxigenului molecular. Astfel, prezența peroxidului de hidrogen în amestecul oxidant preîntâmpină pericolul formării unui șir de compuși intermediari, cum ar fi clorul cianic și alți compuși organici ai clorului, de aceea se micșorează timpul reacțiilor de oxidare. Astfel, oxidarea cianurilor și a altor substanțe are loc nu numai datorită oxigenului, dar și a radicalilor activi care se formează din reacții de oxidare în apă sub acțiunea metalelor cu valență variabilă, în particular - fier(II) și (III) conform mecanismului cunoscut al reacțiilor Fentona. Datorită acestui fapt se manifestă selectivitatea reacțiilor de oxidare a albastrului de Berlin în raport cu alte componente și se asigură micșorarea cantității de reactiv raportate la stoichiometria reacțiilor

## MD 3412 G2 2007.10.31

4

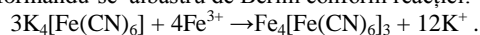
chimice. Aceasta permite economisirea reactivelor de oxidare in procesul de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație.

5       Procesele ulterioare sunt legate de hidroliza compușilor intermediari, cum ar fi ionii de cianat (CNO<sup>-</sup>), care se accelerează în prezența particulelor disperse de cărbune, rezultatul final al cărora este formarea compușilor inofensivi – sau ioni de amoniu (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) și ioni de carbonați (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), care se formează în mediul neutru sau slab alcalin, sau azot în formă gazoasă (N<sub>2</sub>) și bioxid de carbon (CO<sub>2</sub>) – in mediu slab acid.

10       Condițiile de desfășurare a procesului de denocivizare, și anume temperaturi și presiuni înalte stimulează formarea radicalilor activi cu participarea atât a compușilor de fier, cât și a celor de cărbune, se intensifică toate procesele chimice de oxido-reducere și de hidroliză, asigurând procesului o productivitate sporită, care decurge într-un interval de timp scurt, iar productivitatea procesului este determinată de gradul înalt al denocivizării compușilor cianici, care în aceste condiții se descompun completamente.

15       Sedimentele cleioase din vinificație în fond conțin precipitate ferocianice ce constau din fero(III)-feri(II)-cianat (albastru de Berlin), care este insolubil in mediu acid, iar in mediu alcalin la valoarea pH-ului egală cu 9...10 trece în formă solubilă cu formarea unui complex stabil – a anionului hexacianoferat<sup>4-</sup> cu constanta de instabilitate de 4•10<sup>-36</sup>. Însă, la aruncarea necontrolată în mediul ambiant, acești compuși pot hidroliza, formând ioni cianici liberi, valorile concentrației admisibile fiind de 10 mg/m<sup>3</sup>, ceea ce reprezintă pericol ecologic. Astfel de precipitate se obțin în

20       procesul demetalizării vinurilor, în special de compușii fierului(III) și cleirea cu ferocianură de potasiu, formandu-se albastru de Berlin conform reacției:



25       În afară de fero-ferocianuri aceste sedimente mai conțin bentonit și masă organică sub formă de drojdii, diverse substanțe organice de cleire și componente ale vinului. Umiditatea medie a acestor deșeuri este de 85...93% și ele, de regulă, se află sub formă de suspensie. Aceste deșeuri la întreprinderile vinicole constituie zeci de mii de tone.

30       Soluția alcalină concentrată de hipoclorit de sodiu se formează ca deșeu de la obținerea clorului la întreprinderile specializate ale industriei clorului, de exemplu la combinatele chimice din Kaluga sau Dneprodzerjinsc (Ucraina), sau de la Craiova (România), fiind o materie primă relativ ieftină. Consumul ei la denocivizarea sedimentelor cleioase din vinificație poate fi micșorat prin separarea selectivă a drojdiilor ce se conțin în sedimente prin metoda flotării, centrifugării sau prin alte metode cunoscute. Sorbentul uzat de cărbune, care poate fi utilizat în calitate de catalizator al oxidării, se formează în cantități suficiente în urma proceselor de prelucrare a apei la centralele termice, în cazangerii, la stații de epurare a apei, și de obicei este ars. Totodată, el poate fi destul de efectiv în calitate de catalizator al oxidării în procesele de denocivizare a precipitatelor ferocianice.

35       Determinarea valorii consumului chimic de oxigen (CCO<sub>Cr</sub>) se efectuează prin metoda oxidării cromatice, iar a ferocianidelor conform metodei standard. Pentru desfășurarea procesului de denocivizare pot fi utilizate autoclave standard de presiune joasă, confecționate din oțel inoxidabil.

40       Surplusul tehnologic posibil de hipoclorit de sodiu după denocivizarea în autoclavă a sedimentelor poate fi restabilit cu dioxid de sulf sau cu alte substanțe cu proprietăți regenerative cunoscute. Deșeurile denocivizate nu prezintă pericol, deoarece ele nu conțin substanțe nocive și după deshidratare pot fi utilizate la producerea materialelor de construcție sau pot fi îngropate.

### Exemplu

45       In sedimentele cleioase suspendate cu volumul de 10 dm<sup>3</sup>, în care conținutul inițial al albastrului de Berlin era de 3,7 g/l valoarea pH-ului de 5,3, iar componentele organice aveau valoarea sumară a CCO<sub>Cr</sub> egală cu 8570 mgO<sub>2</sub>/l, s-a introdus cărbune activat dispers și soluție alcalină de hipoclorit de sodiu cu peroxid de hidrogen în următoarele cantități, în g/dm<sup>3</sup>:

50	hidroxid de sodiu	20...25
	hipoclorit de sodiu	80...120
	peroxid de hidrogen 33%, ml	30...50
	particule disperse de cărbune	3...5.

Valoarea pH-ului s-a majorat până la 9...10. Amestecul a fost încărcat în autoclavă, înfierbântat până la temperatura de 130...140°C și agitat timp de 10...20 min, presiunea a fost reglată în limitele 1,5...2,0 atm.

# MD 3412 G2 2007.10.31

5

După finalizarea procesului, temperatura și presiunea au fost micșorate, produsele reacției au fost descărcate, efectuându-se analizele privind cantitatea remanentă de ferocianide, precum și valoarea  $CCO_{Cr}$  conform metodelor standard. Concomitent a fost evaluat prețul de cost, ținându-se cont de prețul reactivelor și de cheltuielile energetice.

Pentru comparație, au fost efectuate experimente analogice conform condițiilor celei mai apropiate soluții. Datele experimentelor sunt prezentate în tabel.

Tabel

10

	Condițiile de prelucrare							Costul, lei/m <sup>3</sup>	Cantitatea remanentă de substanțe	
	C <sub>NaOCl</sub> , g/dm <sup>3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , ml	pH	C <sub>cărbune</sub>	Temperatura, °C	Presiunea, atm	Timpul prelucrării, min		Cianuri, g/dm <sup>3</sup>	mg $CCO_{Cr}$ , O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
Conform invenției	80	50	9,0	4	130	1,5	20	210	lipsă	3700
	100	40	9,5	3	135	1,75	15		lipsă	3245
	120	30	10,0	5	140	2,0	10		lipsă	3400
conform celei mai apropiate soluții	100		9,0	-	20	-	240	450	0,1	7560

Cum relevă datele din tabel, putem trage concluzia că productivitatea procesului și eficacitatea eliminării albastrului de Berlin conform procedurii propus este mai mare decât conform soluției apropiate, totodată, volumul de muncă, apreciat conform timpului de desfășurare a procesului, este mai mic de 7 ori, iar cheltuielile au scăzut de 1,5 ori. Sedimentele prelucrate conform invenției nu conțin compuși cianici și pot fi utilizați sau îngropați.

15

# MD 3412 G2 2007.10.31

6

## (57) Revendicări:

- 5 1. Procedeu de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificație ce conțin albastru de Berlin, care include tratarea acestora cu o soluție alcalină de hipoclorit de sodiu, **caracterizat prin aceea că** în sedimentul prelucrat se introduc suplimentar particule disperse de cărbune și peroxid de hidrogen în următorul conținut al componentelor, în g/dm<sup>3</sup> de sediment:
- |                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| hidroxid de sodiu                 | 20...25  |
| hipoclorit de sodiu               | 80...120 |
| 10 peroxid de hidrogen de 33%, ml | 30...50  |
| particule disperse de cărbune     | 3...5,   |
- tratarea se efectuează în autoclavă cu agitare în decurs de 10...20 min la pH-ul de 9...10, presiunea de 1,5...2,0 atm și temperatura de 130 ...140°C.
- 15 2. Procedeu conform rev.1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de soluție alcalină de hipoclorit de sodiu se utilizează deșeurile tehnologice de la producerea clorului.
3. Procedeu conform rev.1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de particule disperse de cărbune se utilizează sorbentul de cărbune uzat de la procesele de tratare a apei.

20

## (56) Referințe bibliografice

1. MD 923 G2 1998.02.28
2. MD 1618 G2 2001.02.28

Șef Secție:

GROȘU Petru

Examinator:

DUBĂȘARU Nina

Redactor:

LOZOVANU Maria