Invenţia se referă la industria vinicolă şi poate fi aplicată pentru denocivizarea deşeurilor de la demetalizarea sedimentelor vinicole cleioase din vinificaţie cu hexacianoferat (II) de potasiu cu obţinerea produselor secundare reutilizabile. Aceste deşeuri, pe lângă bentonită, gelatină, drojdii ş.a. conţin şi albastru de Berlin, aruncarea necontrolată a cărora fiind periculoasă.

Este cunoscut procedeul de denocivizare a deşeurilor obţinute în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu, care include procesul de prelucrare a sedimentului cu soluţie de var pentru transformarea formelor insolubile de cianuri în forme solubile cu spălarea ulterioară a cianurilor cu apă. Procesul prevede introducerea ulterioară a acidului clorhidric pentru transferarea apei destinată spălării în partea acidă până la pH-ul 3…4 şi introducerea clorurii de fier pentru sedimentarea albastrului de Berlin, filtrarea acestuia şi neutralizarea repetată [1].

Dezavantajul acestui procedeu este faptul că necesită un volum mare de muncă şi cantităţi sporite de reactivi şi apă.

Cea mai apropiată soluţie este procedeul de denocivizare a deşeurilor obţinute în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu care include prelucrarea sedimentului vinicol cu un reactiv alcalin şi separarea fazelor solidă şi lichidă [2].

Procedeul se realizează prin prelucrarea monociclică a sedimentului vinicol cleios cu soluţie concentrată de hidroxid de calciu cu formarea ferocianurii (II) de calciu, menţinerea amestecului pe parcursul a 4 zile cu agitare periodică, ceea ce îl face neefectiv din cauza solubilităţii reduse a acestui compus, care necesită spălarea cu apă fierbinte. Totodată, sedimentul de drojdie şi bentonită, fiind de o dispersie înaltă şi cu proprietăţi coloidale, se filtrează foarte greu, necesitând un consum mare de muncă şi energie (se cheltuieşte mai mult timp pentru prelucrare şi cantităţi sporite de apă fierbinte), ceea ce scumpeşte procedeul. Mai mult, realizarea acestui procedeu este indispensabil legată de prelucrarea acidă ulterioară a apelor tehnologice ce conţin ferocianuri pentru extragerea albastrului de Berlin, introducând soluţie de clorură de fier (III). Apoi este necesară neutralizarea repetată a apei cu componente alcaline pentru utilizarea repetată în ciclul tehnologic de producere sau pentru evacuarea în canalizare. Toate acestea conduc la cheltuieli masive de reactivi şi apă.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenţie constă în majorarea eficacităţii procesului de neutralizare, diminuarea volumului sporit de muncă, simplificarea tehnologiei şi micşorarea consumului de reactivi pentru realizarea acestuia.

Procedeul de denocivizare a deşeurilor obţinute în urma demetalizării vinurilor cu hexacianoferat (II) de potasiu include diluarea prealabilă a deşeurilor până la 2…10% de substanţe în suspensie, alcalinizarea acestora cu hidroxid de sodiu la valoarea pH-ului de 10,8…12,4, agitarea, separarea fazei solide şi spălarea ei cu apă până la reacţia negativă pentru ionii de hexacianoferat (II), totodată separarea fazei solide din produsul spumos obţinut se efectuează prin electroflotare cu introducerea în suspensia prelucrată a 3…5 mg/l de poliacrilamidă, tratarea fazei lichide cu o cantitate stoechiometrică de săruri de cupru solubile, precum şi separarea sedimentului obţinut de ferocianură de cupru.

Rezultatul constă în majorarea eficacităţii de dizolvare a ferocianurii din deşeuri, diminuarea volumului de muncă, simplificarea tehnologiei şi micşorarea consumului de reactivi pentru realizarea acestuia.

Utilizarea electroflotării pentru separarea substanţelor solide asigură o epurare efectivă a soluţiei alcaline de albastru de Berlin, iar utilizarea repetată a acestei soluţii în procesul de alcalinizare a noilor porţii de sedimente permite concentrarea albastrului de Berlin în soluţie. Aceasta, la rândul său, la introducerea sulfatului de cupru permite sedimentarea selectivă rapidă din soluţia alcalină a ferocianurii cuprice cu formula $Cu\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\}_2$. Acest compus repede se sedimentează în mediu alcalin datorită valorii mici a solubilităţii - $1\cdot10^{-30}$, totodată atingându-se denocivizarea totală a soluţiei de ioni de cianură, ceea ce simplifică tehnologia. Procesul nu necesită oxidarea soluţiei pentru sedimentarea complexului ferocianic cupric, ceea ce diminuează consumul de reactivi şi volumul de muncă depus.

Electroflotarea se efectuează în aparate cu acţiune a tensiunii curentului electric continuu la electrozi de 3…7 V la densitatea catodică de 1,0…5,0 A/dm$^2$. Astfel, consumul specific total de energie electrică pentru această operaţie nu depăşeşte 0,1…0,15 kV/m$^3$. În calitate de anozi stabili se utilizează plasa de titan, placată cu dioxid de ruteniu sau acoperită cu un strat subţire de platină, iar catozii sunt confecţionaţi din oţel inoxidabil de tipul 12X18H9T. Viteza procesului de separare prin electroflotare a particulelor suspendate este destul de mare; separarea fazelor lichidă şi solidă are loc în 2…5 min.

După separarea sedimentului de complexul ferocianic prin decantare, soluţia alcalină epurată se utilizează repetat în regim recirculat pentru alcalinizarea unor noi porţii de sediment vinicol. Astfel este asigurat caracterul închis al ciclului de prelucrare a sedimentelor, obţinute la demetalizarea vinurilor, ceea ce majorează siguranţa ecologică a procesului de prelucrare.

Produsul spumant, în componenţa căruia în afară de bentonită, drojdii intră şi alte componente insolubile ale sedimentelor cleioase, precum şi hidroxidul de fier (III), poate şi supus spălării suplimentare în apă pentru spălarea ionilor de ferocianură solubili. După separarea repetată prin electroflotare a concentratului spumant, acesta practic nu conţine componente toxice, situându-se în grupul al patrulea de pericol şi poate fi aruncat, sau utilizat în calitate de îngrăşământ mineral organic pentru culturile furajere.

Datorită utilizării operaţiilor de spălare şi separare prin electroflotare a fazelor se diminuează mult consumul de apă, iar partea lichidă de la epurare se foloseşte pentru pregătirea soluţiilor noi pentru alcalinizare.

Sedimentul înalt dispers obţinut de fier(III)-ferocianură (II) de cupru poate fi utilizat în calitate de fungicid sau sorbent, care posedă proprietăţi selective, în special, în raport cu compuşii radioactivi, sau în alte scopuri.

*Exemplu de realizare a invenţiei*

A fost supus denocivizării sedimentul obţinut în urma cleierii şi demetalizării vinurilor. Umiditatea remanentă a sedimentului este de 83,5%, într-un kilogram de sediment recalculat în substanţă uscată se conţin 125 g de fier (III)-hexacianoferat (II), 650 g de bentonită, drojdii şi alte componente organice insolubile – restul.
Proba unică pentru alcalinizare în cantitate de 300 g de sediment se adăugă în soluţia de NaOH până la pH-ul de 11,6, se adăugă apă până la obţinerea soluţiei cu concentraţia de 5% substanţe în suspensie, care se agită timp de 60 min. Soluţia prelucrată astfel se introduce în camera pentru electroflotare, unde suplimentar se mai adaugă 10 mg de floculant (poliacrilamid) şi se efectuează electroflotarea la densitatea curentului de 3,0 A/dm$^2$. Timpul electroflotării a fost de 3,5 min, iar faza solidă s-a concentrat în concentratul spumant, gradul de separare a particulelor solide este de 99,5…99,8%. În soluţia alcalină epurată de particule în suspensie se introduce o porţie nouă de sediment şi procesul se repetă de 5 ori.
După alcalinizarea de 5 ori a probelor unice de faza solidă în soluţie se adaugă 50 ml de soluţie de $CuSO_4$ de 20%. În volumul soluţiei are loc formarea unor agregate ale complexului $Cu\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\}_2$, care se sedimentează repede. Valoarea pH-ului soluţiei după sedimentarea complexului de cupru şi de decantare a acestuia este de 9,0.
Produsul spumant se diluează cu apă în raport de 1:1, se agită timp de 10 min şi repetat se separă prin electroflotare. Lichidul epurat de faza solidă este introdus în procesul de alcalinizare, iar produsul spumant este deshidratat la filtrul cu vid.
Au fost evaluate consumul specific de reactivi şi apă, gradul şi durata separării fazelor solide şi lichide şi durata totală de realizare a procedeului. Eficacitatea denocivizării sedimentelor a fost evaluată conform conţinutului remanent de ferocianuri în sedimentul prelucrat prin extragerea şi analiza chimică conform metodelor standarde.
Pentru comparaţie, procedeul a fost efectuat şi conform condiţiilor celei mai apropiate soluţii. Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabel.

| Nr. | Condiţiile procedeului | | Conform invenţiei | Conform celei mai apropiate soluţii |
|---|---|---|---|---|
| 1. | Consumul specific de reagenţi, în kg (recalculat în raport cu 1 kg de masă uscată) | NaOH | 0,617 | - |
| | | $Ca(OH)_2$ | - | 15 |
| | | $CuSO_4$ | 0,035 | - |
| | | HCl, concentr., în 1 | - | 20 |
| | | $FeCl_3$ | - | 2,0 |
| 2. | Consumul specific de apă, în kg (recalculat în raport cu 1 kg de masă uscată) | | 0,1<br>Apă rece | 35<br>Apă fierbinte |
| 3. | Durata procesului de separare a fazei solide, în ore | Electroflotarea | 0,08 | - |
| | | Filtrarea | - | 3,0 |
| 4. | Cantitatea remanentă de ferocianuri | În faza solidă a sedimentului prelucrat, în mg/kg | Urme | 1120 |
| | | În apele tehnologice, în mg/l | Lipsesc | 3,7 |
| 5. | Eficacitatea totală de extragere a ferocianurilor din sedimentele cleioase, în % | | 99,995 | 99,3 |
| 6. | Durata totală a procedeului, în ore | | 1,5 | 100 |

După cum atestă datele obţinute, condiţiile propuse de denocivizare a sedimentelor cleioase din vinificaţie facilitează o diminuare considerabilă a consumului de reactivi şi apă, excluzând utilizarea apei fierbinţi pentru spălare, încălzirea căreia necesită consum sporit de energie. De asemenea, se observă o majorare a eficacităţii procesului de denocivizare estimată conform gradului de extragere a ferocianurii din sedimente şi apă. În rezultatul simplificării tehnologiei şi diminuării duratei totale a ciclului de producţie se reduce considerabil şi volumul de muncă aplicat pentru realizarea procedeului. Totalitatea acestor factori facilitează ieftinirea procedeului, micşorarea cantitativă a aparatajului auxiliar şi a suprafeţelor de producere pentru realizarea procedeului.