



MD 2356 G2 2004.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2356 (13) G2

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: B 01 J 20/00;  
C 12 H 1/04;  
B 01 D 15/00

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2002 0276 (22) Data depozit: 2002.11.15</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.01.31, BOPI nr. 1/2004</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; MEREUȚĂ Aliona, MD; COVALIOV Victor, MD; DUCA Gheorghe, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Procedeu de obținere a adsorbantului și procedeu de demetalizare a produselor industriei vinicole cu utilizarea acestuia

(57) Rezumat:

Invenția se referă la industria vinicolă, în particular la un procedeu de obținere a adsorbantului și la un procedeu de demetalizare a produselor industriei vinicole cu utilizarea acestuia.

Conform invenției, procedeul de obținere a adsorbantului include uscarea sedimentelor rezultate la filtrarea vinului cu utilizarea perlitului la o temperatură de 120...160°C timp de 1...2 ore, fărâmițarea, carbonizarea în condiții izotermice la o temperatură de 450...500°C timp de 2...3 ore în atmosferă neoxidantă și activarea electrochimică în soluție de ortofosfat de potasiu sau sodiu de 3...5% într-o cameră anodică a electrolizorului cu diafrag-

5 mă, la densitatea anodică a curentului de 2...3 A/dm<sup>2</sup> timp de 5...10 min.

10 Procedeul de demetalizare a produselor industriei vinicole cu utilizarea adsorbantului obținut prin procedeul menționat se efectuează cu pseudo-lichefierea adsorbantului în doză de 6...10 g adsorbant la 1 g compuși de fier și/sau cupru în decurs de 15...20 min.

15 Rezultatul constă în majorarea eficacității și în intensificarea procesului de demetalizare a produselor industriei vinicole.

Revendicări: 2

MD 2356 G2 2004.01.31

## Descriere:

Invenția se referă la industria vinicolă, în particular la un procedeu de obținere a adsorbantului și la un procedeu de demetalizare a produselor industriei vinicole cu utilizarea acestuia.

5 Se cunoaște procedeu de demetalizare a produselor vinicole cu utilizarea bentonitei, preventiv activate cu soluție de acid clorhidric [1]. Însă acest procedeu nu asigură o purificare destul de efectivă din cauza capacității de sorbție și selectivității joase a bentonitei față de compușii metalelor grele, ce se conțin în produsele vinicole, aceasta având și un preț de cost mărit.

10 Mai aproape după esența tehnică și rezultatul așteptat este procedeu de obținere a adsorbantului și procedeu de demetalizare a produselor vinicole cu utilizarea adsorbantului carbonizat și activat prin introducerea lui în produs, amestecare, maturare și separarea produsului de sediment [2]. Însă demetalizarea conform acestui procedeu nu este eficientă din cauza selectivității scăzute a astfel de adsorbantă față de compușii metalelor grele în prezența cantităților mari de substanțe tensio-active organice în componența produselor vinicole.

15 Problema pe care o soluționează invenția constă în majorarea eficacității și în intensificarea procesului de demetalizare a produselor industriei vinicole.

20 Esența invenției constă în faptul că procedeu de obținere a adsorbantului pentru demetalizarea produselor industriei vinicole include uscarea deșeurilor vinicole, carbonizarea lor, fărâmițarea și activarea. În calitate de deșeuri vinicole se utilizează sedimentele rezultate la filtrarea vinului cu utilizarea perlitului, uscarea se efectuează la o temperatură de 120...160°C timp de 1...2 ore, carbonizarea se efectuează în condiții izotermice la temperatura de 450...500°C timp de 2...3 ore în atmosferă neoxidantă, iar activarea se produce în soluție de ortofosfat de potasiu sau sodiu de 3...5% într-o cameră anodică a electrolizorului cu diafragmă la densitatea anodică a curentului de 2...3 A/dm<sup>2</sup> timp de 5...10 min.

25 Procedeu de demetalizare a produselor industriei vinicole cu utilizarea adsorbantului obținut conform procedurii de mai sus se petrece cu pseudolichefierea adsorbantului, în doză de 6...10 g adsorbant la 1 g compuși de fier și/sau cupru în decurs de 15...20 min, prin metoda continuă.

30 Rezultatul constă atât în ridicarea eficacității înlăturării metalelor grele din produsele vinicole datorită îmbunătățirii selectivității și capacității de sorbție a adsorbantului modificat utilizat, care posedă proprietăți de schimb cationice, cât și în asigurarea intensificării procesului de demetalizare în condiții de pseudolichefiere a adsorbantului datorită îmbunătățirii durtății mecanice a particulelor lui, care reprezintă un strat carbonic uniform cu proprietăți de cărbune activ pe macro- și mezoporii structurii minerale cu perlit.

35 Sedimentele ce conțin perlit, rezultate la filtrarea vinului și a sucurilor, reprezintă niște particule cu dispersitatea de 1...2 mm. Inițial perlitul este un material natural, care este supus unei prelucrări chimico-termice speciale în scopul deschiderii porilor și ridicării proprietăților de sorbție. Perlitul este un produs destul de scump. După filtrarea vinului, sedimentele rezultate conțin până la 50...80% din masa substanțelor organice sedimentate – drojdii, compuși proteici macromoleculari, coloranți naturali, și fiind un deșeu neutralizat se depozitează la întreprinderi.

40 Metalele grele, în special fierul, cuprul, și în cantități neesențiale zincul se acumulează în componența produselor vinicole în procesele de fabricare a lor din mai multe cauze, una din ele fiind coroziunea unor suprafețe ale utilajelor tehnologice în mediu acid. Cantitatea sumară a acestor metale poate ajunge până la 10...15 mg/l și mai mult, la concentrația limită admisibilă de 1...3 mg/l, ceea ce necesită efectuarea demetalizării. Aceeași problemă persistă și în producerea distilatului de vin și alcoolului alimentar, care conțin cantități mărite de cupru. Aceasta se datorează faptului că instalațiile pentru distilare, în scopul îmbunătățirii termoconductibilității și a transferului de căldură, se confecționează din cupru, iar materia primă vinicolă, supusă distilării, conține acizi organici, care la temperaturi înalte provoacă coroziunea pereților acestor instalații.

45 O problemă asemănătoare ce ține de demetalizare se întâlnește și în procesul de producere a acidului tartric chimic pur, care se obține din produsele vinicole și se utilizează pe larg în radiotehnică, în industria farmaceutică etc. Procedeu tradițional de demetalizare ține de utilizarea reagentului – hexacianoferat (II) de potasiu, ceea ce duce la formarea sedimentelor toxice, care conțin albastru de Berlin și alți compuși complecși ai metalelor. Aruncarea acestor deșeuri duce la poluarea mediului înconjurător, iar utilizarea lor este destul de complicată și scumpă.

55 Sedimentele ce conțin perlit mai întâi sunt uscate la temperatura 120...160°C, iar carbonizarea substanțelor organice, ce se găsesc pe suprafața particulelor minerale de perlit, se efectuează în atmosferă neoxidativă la temperatura de 450...500°C timp de 2...3 ore, ca rezultat al cărui fapt se realizează carbonizarea matricei minerale și obținerea sorbentului carbon-mineral.

Atmosfera neoxidativă poate fi formată prin diferite metode: formarea vacuumului, a atmosferei inerte cu azot sau bioxid de carbon, sau poate fi formată la arderea endo-gazului, când se creează

## MD 2356 G2 2004.01.31

4

condiții de ardere a gazului natural cu pătrunderea limitată a oxigenului, ca rezultat formându-se atmosferă cu metan și hidrogen disociați.

5 După obținerea în așa condiții, sorbentul mărunțit este supus activării și concomitent modificării suprafeței lui în electrolizorul cu diafragmă înzestrat cu membrană inertă ce separă spațiul anodic și catodic. În calitate de membrană poate fi utilizată membrana ionică din lavsan de tipul MA-41JI, sau alte tipuri de membrane cunoscute. În calitate de anod pot fi utilizați electrozii de grafit, sau de titan, acoperiți cu dioxid de ruteniu (anozi de tipul OPTA); catozii – din inox. În calitate de soluție de lucru anolit se folosește soluția de ortofosfat de potasiu sau sodiu, în care se introduce sorbentul carbonomineral cu perlit obținut, ce contactează cu anodul introdus în el. În spațiul catodic al electrolizorului, separat de spațiul anodic prin diafragmă, se poate turna trinatriuofosfat de natriu. După aceasta procesul electrolizei se produce la densitatea anodică a curentului de 2...3 A/dm<sup>2</sup> timp de 5...10 min.

10 În urma acestei tratări electrochimice adsorbantul, care posedă proprietăți de a conduce curentul electric datorită stratului carbonic de pe suprafața lui, se încarcă cu sarcină pozitivă și este supus electrolizei, în care ionii-fosfați încărcați negativ interacționează cu suprafața adsorbantului, adsorbindu-se pe ea. Concomitent se petrec și alte procese: electroliza apei cu formare de ioni de H<sup>+</sup>, care participă la oxidarea anolitului și contribuie la alcalinizarea și adâncirea microporilor în matricea minerală, și la ridicarea activității de sorbție a stratului carbonic al matricei minerale. În așa mod, tratarea electrochimică contribuie la formarea microporilor în structura adsorbantului, ridică activitatea de sorbție a lui, și redă proprietăți specifice suprafeței lui, care duc la majorarea selectivității în timpul sorbției cationilor și pronunțarea proprietăților de schimb cationic datorită suprafeței modificate, îmbibată cu grupe active de fosfați la suprafața și în porii adsorbantului, care leagă compușii metalelor cu formarea complexilor stabili. Astfel de adsorbanti ușor pot fi regenerați, de exemplu prin tratare în acid clorhidric diluat, astfel, pot fi utilizați de mai multe ori. Matricea minerală a adsorbantului obținută în așa mod asigură proprietăți mecanice rezistente la uzură. De

25 aceea, procesul de demetalizare se poate efectua în multe trepte cu acțiune continuă și cu pseudolichefierea stratului de adsorbant, ceea ce permite de a intensifica procesul de extragere a metalelor din materia vinicolă și de a ridica eficacitatea procesului. Capacitatea de sorbție a unui astfel de adsorbant față de fier și/sau cupru în materia vinicolă prelucrată constituie 6...10 g adsorbant la 1 g de metal.

30 Utilizarea procedurii propus de demetalizare a materiei vinicole permite de a ieftini procesul dat datorită utilizării deșeurilor și de a ridica puritatea ecologică a produselor vinicole datorită evitării utilizării reagenților chimici, care duc la formarea sedimentelor toxice.

35 *Exemplul 1.* Adsorbantul s-a obținut la utilizarea sedimentelor cu perlit, rezultat ca deșeu la filtrarea produselor vinicole, prin uscarea lor la temperatura de 140°C timp de 1 oră, carbonizarea, efectuată în condiții izotermice la o temperatură egală cu 480°C timp de 2 ore în atmosferă neoxidativă, urmată de mărunțirea masei carbonizate, activarea electrochimică a adsorbantului în anolit, care conține soluție de 5% de ortofosfat de potasiu într-o cameră anodică a electrolizorului cu diafragmă la intensitatea curentului anodic de 2 A/dm<sup>2</sup> timp de 10 min.

40 Procesul demetalizării s-a efectuat cu pseudolichefierea diferitelor cantități de adsorbant în reactorul cu pseudolichefiere hidrodinamică datorită introducerii vinului prin intermediul pompei de jos în sus. Pentru demetalizare s-a utilizat vin cu conținut de fier de 16,7 mg/l. Paralel s-au făcut experiențe de comparație conform celei mai apropiate soluții cu utilizarea adsorbantului, obținut în baza kiselgurului prelucrat prin procedeul cunoscut. Conținutul inițial și final al fierului în produsele vinicole s-a analizat prin metoda volumică standard. Rezultatele experiențelor sunt date în tabel.

## MD 2356 G2 2004.01.31

Condițiile și rezultatele tratării	Conform procedurii revendicate	Conform procedurii cunoscute
Adsorbantul: - carbonizarea - temperatura, °C - timpul calcinării, ore - activarea și modificarea suprafeței adsorbantului	Sedimente cu perlit Calcinare în atmosferă cu azot 480 2 Electrochimică în soluție de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (5%)	Sedimente cu kiselgur Calcinare în atmosferă de $\text{CO}_2$ 480 2 Termochimică în atmosferă de $\text{CO}_2$ și tratarea cu acizi minerali
	Conținutul de fier rămas în materia vinicolă, mg/l	
Demetalizarea în strat pseudolichefiat cu adsorbantul propus (timpul de contact 20 min) - Cantitatea specifică a adsorbantului (în g/g fier în vin)	6 10	1,8 1,5 -
Demetalizarea în condiții de contact cu adsorbantul cunoscut (timpul de contact 20 min) - Cantitatea specifică a adsorbantului (în g/g fier în vin)	7 10	- - 2,5 2,3

*Exemplul 2.* S-a efectuat demetalizarea soluției de acid tartric cu un conținut de 14,5 mg/l fier.

5 Procesul de tratare s-a efectuat conform condițiilor propuse cu pseudolichefierea adsorbantului, și pentru comparație – cu utilizarea adsorbantului cunoscut. Cantitatea specifică de adsorbant utilizată în ambele cazuri a constituit 10 g/g fier în soluția de acid tartric, timpul de contact a constituit 20 min.

Conform datelor controlului chimic, conținutul de fier rămas în soluția tratată conform procedurii propuse a fost de 0,37 mg/dm<sup>3</sup>, iar conform procedurii cunoscute – 2,6 mg/dm<sup>3</sup>.

10 *Exemplul 3.* S-a efectuat demetalizarea distilatului de vin cu un conținut de 8,7 mg/dm<sup>3</sup> ioni de cupru.

Procesul de demetalizare a distilatului de vin s-a efectuat conform procedurii propuse și pentru comparație conform procedurii cunoscute. Cantitatea specifică de adsorbant utilizată în ambele cazuri a fost de 10 g/g cupru în distilatul de vin, timpul de contact a constituit 20 min.

15 Conform datelor controlului chimic, conținutul de cupru rămas în distilatul de vin tratat a fost de 0,25 mg/dm<sup>3</sup>, conform procedurii propuse, iar conform procedurii cunoscute 2,6 mg/dm<sup>3</sup>.

În așa mod, rezultatele obținute arată că adsorbantul obținut asigură o eficacitate înaltă de înlăturare a metalelor grele din produsele vinicole datorită îmbunătățirii selectivității și a capacității de sorbție.

# MD 2356 G2 2004.01.31

6

## (57) Revendicări:

- 5 1. Procedeu de obținere a adsorbantului care include uscarea deșeurilor vinicole, carbonizarea lor, fărâmițarea și activarea, **caracterizat prin aceea că** în calitate de deșeuri vinicole se utilizează sedimente rezultate la filtrarea vinului cu utilizarea perlitului, totodată uscarea se efectuează la o temperatură de 120...160°C timp de 1...2 ore, carbonizarea se efectuează în condiții izotermice la o temperatură de 450...500°C timp de 2...3 ore în atmosferă neoxidantă, iar activarea se produce în soluție de ortofosfat de potasiu sau sodiu de 3...5% într-o cameră anodică a electrolizorului cu diafragmă, la densitatea anodică a curentului de 2...3 A/dm<sup>2</sup> timp de 5...10 min.
- 10 2. Procedeu de demetalizare a produselor industriei vinicole cu utilizarea adsorbantului care include tratarea produsului cu adsorbant prin metoda continuă, **caracterizat prin aceea că** în calitate de adsorbant se utilizează adsorbantul obținut conform revendicării 1, iar tratarea se efectuează cu pseudolichefierea adsorbantului în doză de 6...10 g adsorbant la 1 g compuși de fier și/sau cupru în decurs de 15...20 min.
- 15

## (56) Referințe bibliografice:

1. MD 1010 G2 1998.08.31
2. MD 1747 G2 2001.09.30

**Șef Secție:**

GUȘAN Ala

**Examinator:**

COLESNIC Inesa

**Redactor:**

CANȚER Svetlana