



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00295**

(22) Data de depozit: **27.04.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2013** BOPI nr. **2/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.10.2008 BOPI nr. **10/2008**

(73) Titular:
• **RODMIR EXPERT S.R.L.**,
BD.OCTAVIAN GOGA NR.23, BL.M 106,
SC.5, AP.150, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:
• **CĂPĂȚ CONSTANTIN**, STR.FĂGĂRAȘ
NR.38, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **UDREA ION**, INTRAREA VASILE PĂUN
NR.5, ET.5, AP.12, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **MĂNTEȘCU OCTAVIAN MIRCEA**,
ALEEA MIREA MIOARA LUIZA NR.5, BL.6,
SC.1, AP.57, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;

• **MOROIANU SOFIA**,
ALEEA LUNCA SIRETULUI NR.10, BL.M 45
B, SC.1, AP.15, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;

• **UDREA ELINOR**,
INTRAREA VASILE PĂUN NR.5, ET.5,
AP.12, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• **MANEA GIANINA MARIANA**,
STR.DOAMNA GHICA NR.30, BL.11, SC.2,
AP.60, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(74) Mandatar:
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
S.R.L., STR.ALEXANDRU MORUZZI NR.6,
BL.B6, SC.2, ET.8, AP.62, SECTOR 3,
BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 116724 B1; US 5846500 A;
US 4888160; ES 2065288 A1

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A PARTICULELOR DE CARBONAT DE CALCIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a particulelor de carbonat de calciu din hidroxid de calciu rezultat ca produs secundar, la fabricarea acetilenei, prin solubilizarea acestuia într-o soluție de sare de amoniu aleasă, de preferință, dintre clorură, bromură, azotat și acetat, urmată de carbonatarea cu CO₂ sau cu

un amestec de CO₂-aer, la un raport molar de minimum 1/6 și o viteză spațială de 100-200 h⁻¹.

Revendicări: 4
Figuri: 2



RO 123510 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a carbonatului de calciu sub
formă de particule din hidroxid de calciu impur, rezultat ca produs secundar la fabricarea
3 acetilenei.

Procesele de fabricare a acetilenei constau din adăugarea treptată a carbidului, cu
5 o granulație de 15...25 mm, sub agitare, într-un rezervor cu apă, etanș, unde reacționează
spontan. Acetilena este evacuată pe la partea superioară a rezervorului, în timp ce hidroxidul
7 de calciu, împreună cu impuritățile solubile și insolubile, formează o suspensie apoasă.
Suspensia apoasă de hidroxid de calciu (șlam de hidroxid de calciu) constituie produsul
9 secundar al procesului și este considerat deșeu.

Impuritățile solubile și insolubile, prezente în suspensia de hidroxid de calciu, ca:
11 metale, zgură, minerale și carbon, provin din cocsul și calcarul utilizat la fabricarea carbi-
dului.

13 Șlamul de hidroxid de calciu se caracterizează printr-o bazicitate ridicată ($pH = 12$)
și o masă semnificativ mai mare decât a materiei prime - carbidul - sau a produsului principal
15 - acetilena.

Din această cauză, precum și datorită reglementărilor de mediu în vigoare, șlamul
17 rezultat din proces constituie o importantă problemă ecologică.

Rezolvarea acestei probleme se poate realiza în mod economic, prin prelucrarea
19 chimică a hidroxidului de calciu la carbonat de calciu, produs cu largi aplicații industriale.
Aplicațiile industriale ale carbonatului de calciu sunt în funcție de calitatea produsului, calitate
21 care este direct dependentă de concentrația de $CaCO_3$ în produsul finit și de limitele cât mai
scăzute în impurități impuse de domeniile de aplicare. Astfel, carbonatul de calciu este folosit
23 ca material de umplură în industria hârtiei, a materialelor plastice, elastomerilor, vopselelor,
industria farmaceutică sau industria cosmetică.

25 În foarte multe cazuri, carbonatul de calciu are o funcționalitate multiplă, determinată
de:

27 - suprafața specifică, mărimea, forma cristalografică și morfologia particulelor;
- modificarea caracterului suprafeței particulelor prin depunere superficială de săruri
29 ale acizilor grași.

Astfel, în industria materialelor plastice, umplutura de carbonat de calciu are un rol
31 pozitiv atât prin îmbunătățirea proprietăților lor reologice, cât și prin scăderea toxicității pro-
dușilor de ardere, în cazul unor incendii, prin neutralizarea componentelor acizi.

33 Este cunoscut că, în procesele convenționale, carbonatul de calciu se obține în urma
carbonatării unei suspensii de hidroxid de calciu cu CO_2 gazos. Etapa determinantă de viteza
35 procesului este cea de dizolvare a hidroxidului de calciu, deoarece solubilitatea acestuia este
redușă (1,6 g/l), iar timpul de reacție este foarte lung. În același timp, există pericolul
37 carbonatării superficiale a particulelor de hidroxid de calciu, ceea ce conduce la randamente
scăzute de carbonatare și la un produs final impurificat cu hidroxid de calciu.

39 Utilizarea unor reactoare de carbonatare perfecționate înlătură numai parțial aceste
inconveniente.

41 Sunt cunoscute diverse soluții, vizând evitarea introducerii în reacția de carbonatare
a hidroxidului de calciu sub formă de suspensie. Astfel, Bunger și colaboratorii [1, 2, 3]
43 realizează acest deziderat, prin dizolvarea prealabilă a hidroxidului de calciu impur, obținut
la fabricarea acetilenei, până la formarea unei soluții saturate sau aproape saturate de
45 hidroxid de calciu, care este în final carbonatată. Se obține carbonatul de calciu cu o puritate
de 98%, dar procedeu, implicând vehicularea unor volume mari de soluție, conduce la
47 costuri ridicate de producție.

RO 123510 B1

Un alt procedeu propus de Dagoankar [4] constă în solubilizarea hidroxidului de calciu, sub forma unei soluții coloidale, de tipul sistemelor micelare reversibile. Prin carbonatarea acestei soluții, se obține un carbonat de calciu de puritate avansată. Cantitatea de hidroxid de calciu care se poate astfel solubiliza este mică și sunt necesare cantități mari de hidrocarburi saturate C₆-C₁₀, ca mediu de dispersie, transpunerea în practică a procedurii este dificilă și necesită importante resurse financiare.

Casado Gimenes [5] realizează separarea hidroxidului de calciu din suspensie, prin dizolvarea acestuia într-o soluție de zaharoză cu concentrația de 35%, din care, prin carbonatare, se obține un carbonat de calciu cu puritatea de peste 99%. Carbonatarea unor cantități reduse de soluție astfel obținută, în prezența unor aditivi, ca etilendiamina sau acidul citric, conduce la obținerea unui carbonat de calciu cu o granulație ultrafină și uniformă. Carbonatarea unor cantități mai mari se poate realiza în proporție de 94% numai în două etape și cu o calitate mai slabă a produsului final.

Din aceasta cauză, productivitatea este redusă, iar dacă se ia în considerare și consumul important de zaharoză, procedeu devine scump.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în stabilirea reactanților, a proporțiilor acestora și a condițiilor de reacție astfel încât, prin caracterul selectiv al reactantului utilizat la solubilizare și a proprietăților adsorbante a precipitatului de hidroxid de calciu, pentru cationi, oxianioni și microparticulele de carbon, să se asigure concentrarea impurităților în șlamul de hidroxid de calciu rezidual, rămas nesolubilizat, prin aceasta, realizându-se autopurificarea soluției amoniacale de sare solubilă de calciu.

Procedul conform prezentei invenții înlătură inconvenientele menționate anterior, prin aceea că solubilizarea se realizează cu o sare de amoniu la o valoare a raportului volumetric sare de amoniu : șlam de hidroxid de amoniu de 2,5...25 și o viteză spațială de 100...200 h⁻¹.

În etapa de solubilizare a șlamului de hidroxid de calciu, are loc și o autopurificare, datorită caracterului selectiv al reactantului utilizat la solubilizare și proprietăților absorbante a precipitatului de hidroxid de calciu, pentru cationi, oxianioni și microparticulele de carbon. Majoritatea impurităților se concentrează în șlamul rezidual de hidroxid de calciu.

Particulele sferice de carbonat de calciu obținute au dimensiunile cuprinse între 2...6 μm, din care 72% au diametrul cuprins între 3 și 4 μm și o puritate avansată, având concentrații în carbonat de calciu de minimum 99,1%.

Conform invenției, procedeu pentru valorificarea șlamului de hidroxid de calciu, rezultat de la fabricarea acetilenei, sub formă de particule sferice de carbonat de calciu de puritate avansată, se desfășoară printr-o serie de etape conform schemei tehnologice de principiu, prezentată în fig. 1.

Suspensia de Ca(OH)₂ impur, rezultată la fabricarea acetilenei din carbid, se amestecă cu o soluție a unei sări de amoniu, care poate fi: clorură, bromură, azotat, acetat etc., sub agitare, când are loc solubilizarea selectivă a hidroxidului de calciu din șlam, conform reacției:



Soluția de sare de amoniu, utilizată în proces, este în exces cu până la 30% față de necesarul stoichiometric corespunzător cantității de hidroxid de calciu, existentă în șlamul de hidroxid de calciu impur.

Randamentul de solubilizare al hidroxidului de calciu variază în funcție de valoarea raportului R, definit ca raportul dintre volumul de soluție de sare de amoniu și masa de șlam de hidroxid de calciu.

RO 123510 B1

1 Prin solubilizare, se obține o suspensie de hidroxid de calciu într-o soluție amoniacală
de sare de calciu cu produs de solubilitate ridicat. După filtrare, rezultă:

- 3 - un șlam rezidual de hidroxid de calciu în care sunt concentrate impuritățile;
- o soluție amoniacală de sare solubilă de calciu de puritate avansată.

5 Soluția amoniacală de sare solubilă de calciu este transformată, prin carbonatare, în
particule de carbonat de calciu, într-un reactor de carbonatare, prin care trece un flux gazos,
7 conținând dioxid de carbon sau un amestec CO₂ - aer, la un raport molar de minimum 1/6.

În reactorul de carbonatare, procesul se desfășoară conform reacției:



11 Carbonatul de calciu astfel obținut are un produs de solubilitate foarte scăzut,
prezentându-se sub forma unei suspensii de particule sferice, care este supusă filtrării,
rezultând:

13 - o pastă de carbonat de calciu care se spală cu apă demineralizată, apa de spălare
rezultată putând fi reintrodusă în circuitul de fabricare al acetilenei din carbid;

15 - o soluție de sare de amoniu, cu o concentrație similară celei inițiale, care este
refolosită pentru solubilizarea hidroxidului de calciu.

17 Pasta de particule de carbonat de calciu, spălată, este uscată.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

19 - valorificarea superioară a unui deșeu - șlamul de hidroxid de calciu rezultat în
procesul de fabricare al acetilenei;

21 - posibilitatea obținerii unui carbonat de calciu care, prin caracteristicile fizico-chimice
(structură și puritate avansată), își găsește aplicații într-o serie de domenii speciale precum
23 industria cosmetică și farmaceutică etc.;

25 - prin transformarea hidroxidului de calciu, produs coroziv și poluant, într-un produs
inert din punct de vedere chimic și cu posibilități de valorificare, se reduc substanțial spațiile
destinate batalurilor de produse reziduale;

27 - reducerea cheltuielilor prin recircularea soluției de sare de amoniu, utilizată la
solubilizarea șlamului de hidroxid de calciu;

29 - condițiile de proces sunt relativ simple și ușor de reprodus, transpunerea industrială
putându-se realiza cu investiții minime și cheltuieli materiale și de manoperă reduse.

31 Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1,
care reprezintă schema tehnologică de obținere a particulelor de carbonat de calciu.

33 **Exemplul 1.** Se iau 10,6 g de șlam de hidroxid de calciu impur, rezultat de la
fabricarea acetilenei din carbid, cu o umiditate de 44,7% și se supun solubilizării cu 100 ml
35 soluție de sare de amoniu 1,5 M ($\rho = 1,04 \text{ g/ml}$; $R = 10$), rezultând 114 g de suspensie de
hidroxid de calciu impur, în soluție amoniacală de sare solubilă de calciu.

37 Suspensia obținută se supune filtrării, rezultând 4,19 g șlam rezidual de hidroxid de
calciu, cu o umiditate de 78,4% și 109 g de soluție amoniacală de sare solubilă de calciu
39 ($\rho = 1,04 \text{ g/ml}$). Randamentul procesului de solubilizare a șlamului de hidroxid de calciu este
de 84,5%.

41 Soluția amoniacală de sare solubilă de calciu este carbonată cu un flux gazos, con-
ținând dioxid de carbon, având un debit de 11 l/h, timp de 15 min, rezultând 112 g suspensie
43 de carbonat de calciu. Aceasta este apoi filtrată, conducând la obținerea a 14,6 g pastă de
carbonat de calciu, cu umiditate de 54,3% și 96 g soluție sare de amoniu ($\rho = 1,04 \text{ g/ml}$).

45 În final, pasta de carbonat de calciu umedă a fost spălată cu 50 ml apă deminera-
lizată, după care a fost uscată la 105°C, timp de 5 h, rezultând 6,66 g carbonat de calciu.
47 Randamentul global al procesului de obținere a particulelor sferice de carbonat de calciu
este de 84,3%.

RO 123510 B1

Pierderile tehnologice sunt de 0,45...1,35%.	1
Procesul a fost reluat, utilizând cele 96 g soluție de sare de amoniu, rezultate în etapa precedentă de carbonatare, după ce pierderile de sare de amoniu au fost compensate cu soluție proaspătă, și repetat de patru ori, astfel încât întregul proces a cuprins cinci cicluri de obținere a particulelor sferice de carbonat de calciu.	3 5
În ciclurile 2...5, randamentul de solubilizare și de obținere a carbonatului de calciu s-a stabilizat în domeniul 75,5...78,7%.	7
Exemplul 2. Se iau 10,16 g de șlam de hidroxid de calciu impur, rezultat de la fabricarea acetilenei din carbid, cu o umiditate de 45,3% și se supun solubilizării cu 200 ml soluție de sare de amoniu 1,5 M ($\rho = 1,04$ g/ml; $R = 20$), rezultând 208 g de suspensie de hidroxid de calciu impur în soluție amoniacală de sare solubilă de calciu.	9 11
Suspensia obținută se supune filtrării, rezultând 2,83 g șlam rezidual de hidroxid de calciu, cu o umiditate de 82,9% și 203,4 g de soluție amoniacală de sare solubilă de calciu ($\rho = 1,04$ g/ml), Randamentul procesului de solubilizare al șlamului de hidroxid de calciu este de 91,3%.	13 15
Soluția amoniacală de sare solubilă de calciu este carbonatată, în condițiile de la exemplul 1, cu un amestec CO_2 - aer, la un raport molar de 1/1, rezultând 121 g suspensie de carbonat de calciu. Aceasta este apoi filtrată, conducând la obținerea a 15,8 g pastă de carbonat de calciu, cu umiditate de 54,3% și 196,5 g soluție sare de amoniu ($\rho = 1,04$ g/ml).	17 19
În final, pasta de carbonat de calciu umedă a fost spălată cu 50 ml apă demineralizată, după care a fost uscată, în condițiile de la exemplul 1, rezultând 7,2 g carbonat de calciu. Randamentul global al procesului de obținere a particulelor sferice de carbonat de calciu este de 91%.	21 23
Pierderile tehnologice sunt de 0,5...1,52%.	
Procesul a fost reluat, utilizând cele 196,5 g soluție de sare de amoniu rezultate în etapa precedentă de carbonatare, după ce pierderile de sare de amoniu au fost compensate cu soluție proaspătă, și repetat de patru ori, astfel încât întregul proces a cuprins cinci cicluri de obținere a particulelor sferice de carbonat de calciu.	25 27
În ciclurile 2...5, randamentul de solubilizare și de obținere a carbonatului de calciu s-a stabilizat în domeniul 85,1...87,4%.	29
Caracterizarea fizico-chimică a particulelor de carbonat de calciu a indicat:	31
- concentrația în carbonat de calciu: 99,1...99,3%;	
- particule sferice cu dimensiuni între 2 și 6 μm , dintre care 72% au diametrul între 3 și 4 μm (fig. 2).	33

RO 123510 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a carbonatului de calciu sub formă de particule sferice cu dimensiunea cuprinsă între 2 și 6 μm , prin solubilizarea șlamului de hidroxid de calciu rezultat în procesul de fabricare a acetilenei și carbonatarea soluției sării solubile de calciu, **caracterizat prin aceea că** solubilizarea se realizează cu o sare de amoniu la o valoare a raportului volumetric sare de amoniu : șlam de hidroxid de amoniu de 2,5...25 și o viteză spațială de 100...200 h^{-1} .

5

7

9

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sarea de amoniu se alege dintre clorură, azotat, bromură, acetat etc.

11

13

15

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluția de sare de amoniu, utilizată la solubilizarea șlamului de hidroxid de calciu, poate fi un amestec dintre o soluție proaspătă și o soluție recirculată de sare de amoniu, rezultată de la precipitarea particulelor de carbonat de calciu, într-un raport masic soluție proaspătă : soluție recirculată de 1:15...20.

17

4. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** soluția de sare de amoniu este în exces cu până la 30% față de necesarul stoichiometric corespunzător cantității de hidroxid de calciu, existentă în șlam.

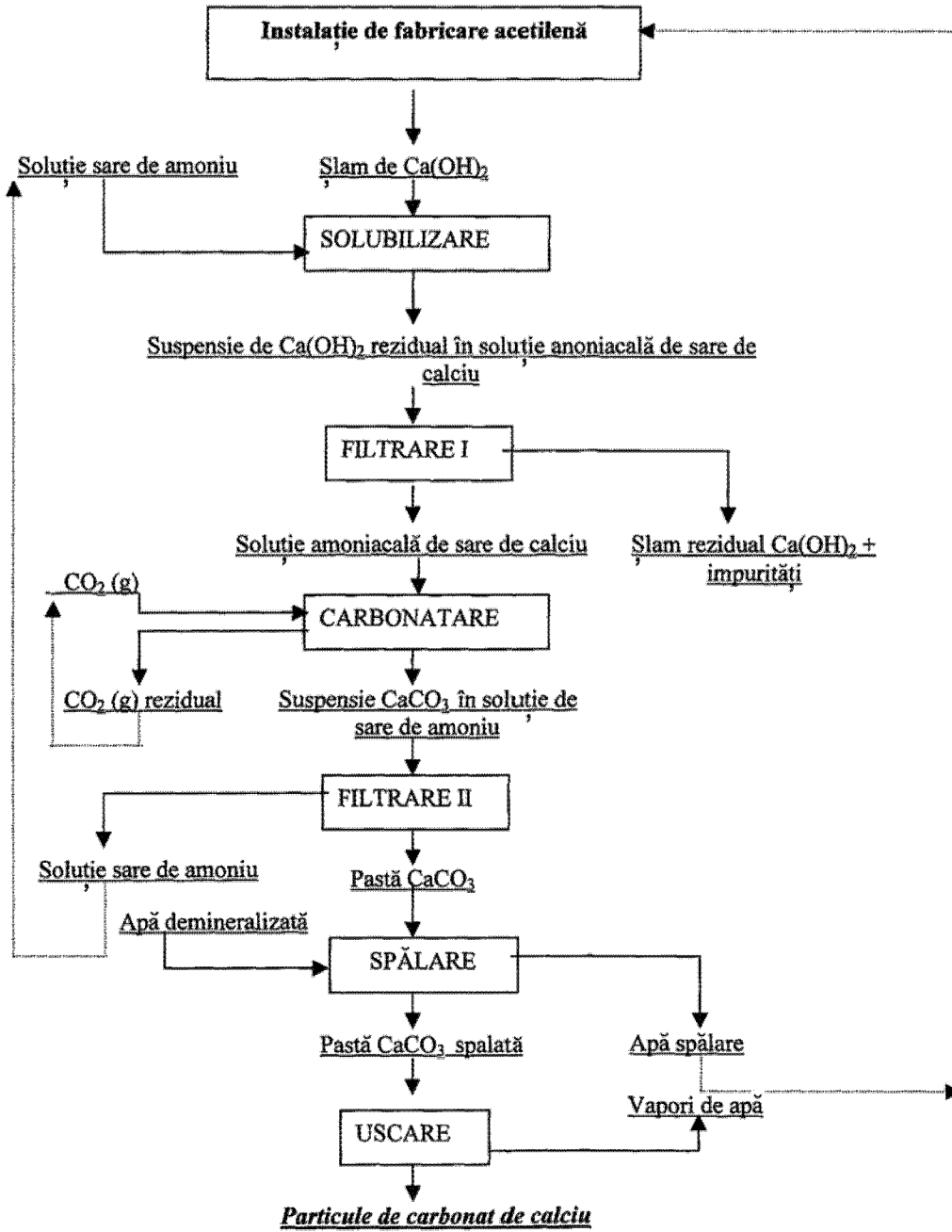


Fig. 1

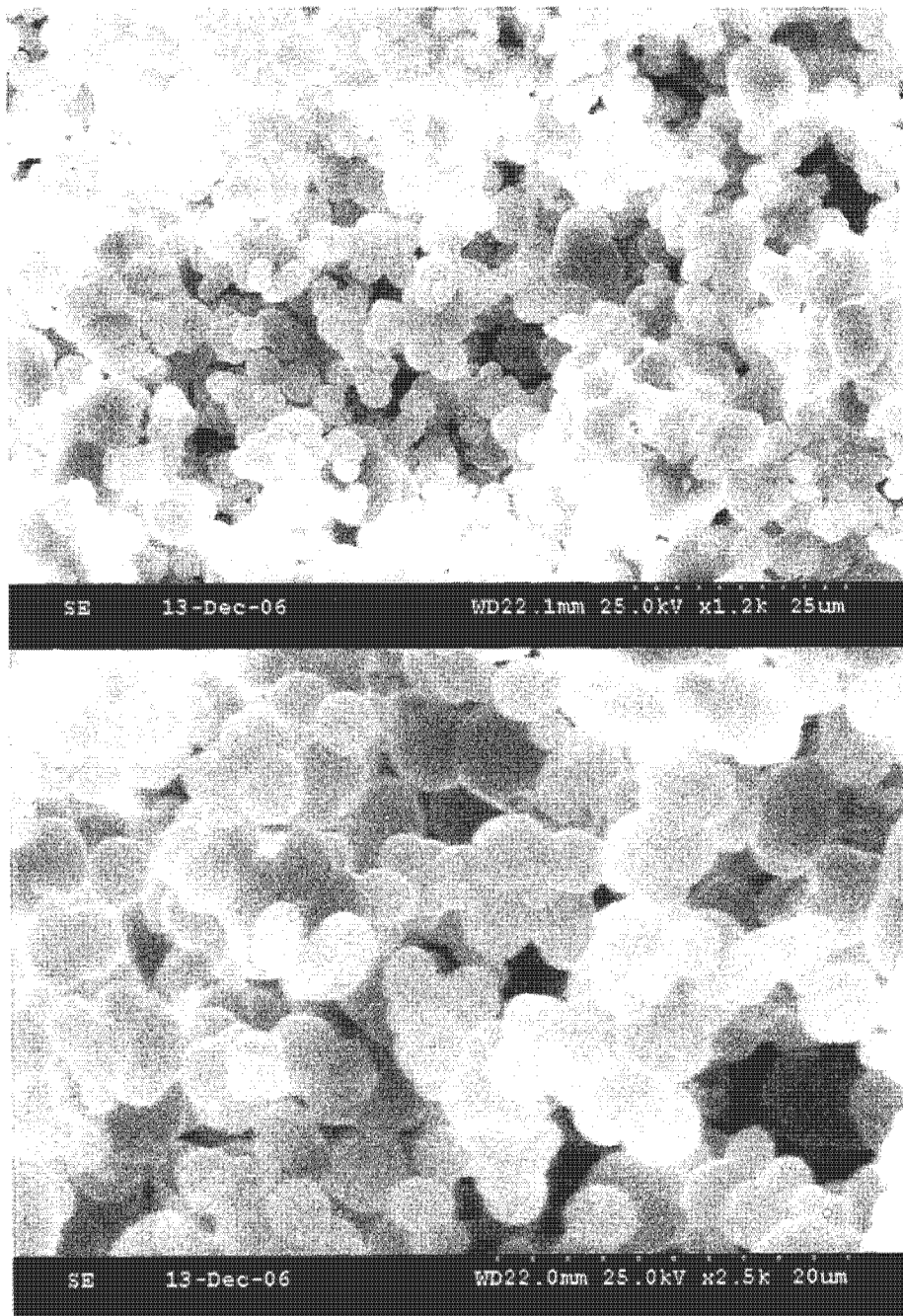


Fig. 2

