



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00075**

(22) Data de depozit: **26.01.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.03.2011** BOPI nr. 3/2011

(41) Data publicării cererii:  
**30.12.2009** BOPI nr. 12/2009

(73) Titular:

- **VUZA ȘTEFAN**,  
STR. GENERAL EREMIA GRIGORESCU  
NR.32A, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- **MÂNEA IONIȚĂ**, STR.MUNCII NR.4, AP.2,  
ONEȘTI, BC, RO;
- **MUNGIU ROMEO**, STR.VASILE CONTA,  
BL.O11, AP.2, PIATRA-NEAMȚ, NT, RO;
- **GACIU ALEXANDRU**, STR.SLATINA NR.6,  
BL.V14, SC.2, ET.1, AP.14, CLUJ-NAPOCA,  
CJ, RO

(72) Inventatori:

- **VUZA ȘTEFAN**,  
STR. GENERAL EREMIA GRIGORESCU  
NR.32A, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

- **MÂNEA IONIȚĂ**, STR. MUNCII NR.4, AP.2,  
ONEȘTI, BC, RO;
- **MUNGIU ROMEO**, STR. VASILE CONTA  
BL.O11, AP.2, PIATRA-NEAMȚ, NT, RO;
- **GACIU ALEXANDRU**, STR. SLATINA  
NR.6, BL.V14, SC.2, ET.1, AP.14,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- RO 109188 B1; RO 121639 B1; US 5547637**  
**(A); US 5422091 (A); EP 0518410 (A1);**  
**DE 102006042495 (A1)**

(54) **PROCEDEU CONTINUU DE OBȚINERE A CLORURII FERICE  
ÎN SOLUȚIE**



# RO 125096 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu continuu de obținere a clorurii ferice prin  
tratarea țunderului cu acid clorhidric și clorură ferică recirculată, urmată de o etapă de cloru-  
3 rare a clorurii feroase rezultată cu clor gazos și de o etapă de separare și decantare a impuri-  
tăților prin adăugarea a 0,1... 0,5% soluție de poliacrilamidă.

5 Din **RO 109188** este cunoscut un procedeu continuu și o instalație de obținere a clo-  
rurii ferice sub formă de soluție apoasă prin reacția redox în faza lichidă dintre clorul gazos  
7 și deșeurile de fier, urmată de faza de decantare - filtrare și o singură fază de clorurare.

9 În **RO 121639** este descris un procedeu de obținere a clorurii ferice apoase în soluție  
prin reacția dintre clorul prezent în abgaze și deșeurii feroase în soluție apoasă de clorură  
11 ferică și clorură apoasă.

13 Brevetul **US 5547637** descrie un procedeu de obținere a soluțiilor apoase de clorură  
de fier prin tratarea fierului cu o soluție apoasă de acid clorhidric, urmată de clorurarea solu-  
ției de clorură feroasă.

15 Din brevetul **US 5422091** este cunoscut un procedeu de obținere a soluțiilor apoase  
de clorură ferică concentrate.

17 **EP 0518410** se referă la un procedeu și la o instalație pentru obținerea soluțiilor  
apoase de clorură ferică care cuprinde circulația ascendentă a unei soluții apoase de acid  
clorhidric printr-un pat de fragmente constituite din minereu de oxid de fier.

19 Cererea de brevet de invenție **DE 102006042495** se referă de asemenea la un  
procedeu de obținere a clorurii de fier prin reacția dintre acid clorhidric și țunder.

21 Aceste procedee au o serie de dezavantaje: se obțin soluții acide care se supun eva-  
porării pentru a obține un produs standard, se limitează producția la nivelul sursei de materii  
23 prime.

25 Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că  
țunderul rezultat de la laminarea oțelurilor slab aliate este tratat, într-o primă etapă, cu o  
soluție de acid clorhidric de concentrație 23...25%, la o temperatură de 55...80°C, rezultând  
27 amestecul de clorură feroasă și clorură ferică care, într-o a doua etapă, este clorurată, cu  
clor gazos, la clorură ferică, astfel încât raportul clorură ferică:clorură feroasă din soluția  
29 rezultată să aibă o valoare cuprinsă între 38...45:0,2...0,6 % gravimetrice, clorura ferică  
rezultată fiind tratată cu soluție de poliacrilamidă și supusă decantării pentru îndepărtarea  
31 impurităților, soluția de clorură ferică limpede rezultată fiind recirculată în proporție de 10%  
gravimetrice în etapa de tratare a țunderului restul fiind depozitat.

33 Compoziția țunderului utilizat ca materie primă variază de la furnizor la furnizor, de  
exemplu:

- 35 - țunderul de Mechel Târgoviște are: ..... 31,5% Fe<sup>3+</sup> și 35% Fe<sup>2+</sup>;
- țunderul de Roman are: ..... 19,6% Fe<sup>3+</sup> și 48,5% Fe<sup>2+</sup>.

37 Diferă de asemenea conținutul de metale de aliere. Atât consumurile, cât și regimul  
termic pot să difere în funcție de compoziția țunderului.

39 Instalația aferentă procesului de obținere a clorurii ferice din figură cuprinde:

41 - un reactor **R1** executat din OL protejat prin cauciucare sau din titan aliat cu paladiu  
rezistent la mediu acid prevăzut cu un grătar intermediar la baza reactorului pentru așezarea  
materiei prime; capacul reactorului putându-se demonta cu ușurință;

43 - un reactor **R2** de oxidare (clorurare) amplasat în cascadă față de **R1** care asigură  
o circulație liberă (gravitațională) a soluțiilor între **R1** și **R2**, confecționat din titan aliat;

45 - un schimbător de căldură **S7** cu dublu rol, utilizat ca preîncălzitor la inițierea  
procesului, iar după aceea ca răcitor, multitubular cu țevi din titan, poziționat vertical pentru  
47 a evita depunerile la regim staționar;

# RO 125096 B1

- un decantor <b>D3</b> cu raclor din OL cauciucat;	1
- un filtru <b>F4</b> tip fundabac Dr. M sau Dr. Schnabel sau filtru presă, când se impune umiditatea turtei rezultate la filtrare;	3
<b>D5</b> - depozit - rezervor din OL cauciucat;	
<b>P1</b> - pompă dozatoare acid clorhidric;	5
<b>P2</b> - pompă recirculare masă de reacție (material de construcție titan);	
<b>P3</b> - pompă dozatoare pentru șlamuri (cu melc) - material de construcție titan;	7
<b>P4</b> - pompă centrifugă;	
Aparatura AMC de control a fabricației de clorură ferică:	9
<b>FR1</b> - debitmetru acid clorhidric;	
<b>pH</b> - pH-metru control masa de reacție preaplin în rezervorul <b>R1</b> ;	11
<b>Di</b> - densimetru control masa de reacție;	
<b>FRC<sub>2</sub></b> - debitmetru cu reglare automată pentru clor;	13
<b>Qic</b> - redoxmetru pentru controlul potențialului redox după clorurare;	
<b>FF</b> - debitmetru dozare floculant;	15
<b>Li</b> - indicatoare locale de nivel;	
<b>Ti</b> - regulator de temperatură a masei de reacție.	17
Se alimentează reactorul <b>R1</b> cu amestec FeCl <sub>2</sub> +FeCl <sub>3</sub> până la nivelul preaplinului reactorului și se încălzește. Se închide reactorul. Se dozează acid clorhidric în masa de reacție până la concentrația minimă de 6% HCl apoi se dozează țunderul. Într-o primă fază are loc formarea clorurii feroase după reacția:	19
	21
$\text{FeO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	23
Reacția următoare are loc atunci când în țunder există și fier ca atare:	
$\text{Fe} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2; \quad (1)$	25
Hidrogenul (H <sub>2</sub> ) format barbotează prin masa de reacție, asigurând omogenizarea și se elimină la coș. Pentru a nu avea evenimente la pornirea instalației <b>R1</b> , se inertizează, de regulă cu azot (N <sub>2</sub> ). La atingerea nivelului în reactorul <b>R1</b> , soluția de clorură feroasă deversează prin preaplinul acestuia și ajunge la baza reactorului <b>R2</b> . Se urmărește ca pH-ul soluției să nu fie mai mare de 1,5. Când nivelul <b>L2</b> este atins, se începe clorurarea după reacția:	27
	29
$2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{FeCl}_3; \quad (2)$	31
Soluția FeCl <sub>3</sub> deversează în decantorul <b>D3</b> tot gravimetric. Prin intermediul redoxmetrului <b>Qic</b> se poate ajusta debitul de clor sau de abgaze, astfel ca raportul FeCl <sub>3</sub> /FeCl <sub>2</sub> să fie în domeniul 38...45/0,6...0,2%. După redoxmetru, pe conducta ce deversează soluția de clorură în <b>D3</b> , se dozează floculantul (soluție de poli(acrilamidă) care ajută la separarea fazelor în <b>D3</b> . Soluția separată în <b>D3</b> este filtrată pe un filtru tip fundabac, iar limpedele se trimite la depozit. Densitatea produsului finit la 20°C: 1,4...1,44 g/cm <sup>3</sup> și un pH maximum de 1,5 și FeCl <sub>2</sub> maximum 0,1%. Produsul decantat cu 6...15% solid (șlam) este trimis cu pompa dozatoare în reactorul <b>R1</b> (minimum 10% din debitul normal).	33
	35
	37
	39
Odată cu închiderea circuitului în <b>R1</b> intrând și FeCl <sub>3</sub> are loc o intensificare a procesului datorită reacției de reducere a clorurii ferice (FeCl <sub>3</sub> ) la clorura feroasă (FeCl <sub>2</sub> ), aceasta contribuind la consumarea fierului, după reacția:	41
$2\text{FeCl}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{FeCl}_2; \quad (3)$	43
Procesul trece de la varianta transfer reactant-reacție la proces de tip dizolvare-reacție. Regimul termic este foarte important atât la faza de dizolvare, cât și la faza de oxidare. La amorsarea reacției, se recirculă masa de reacție până la atingerea temperaturii de 40...45°C, iar apoi se trece schimbătorul de căldură <b>S7</b> pe funcție de răcitor pentru a prelua	45
	47

# RO 125096 B1

1 căldura de reacție. Temperaturile măsurate pe preaplin la **R1** și **R2** trebuie să fie în intervalul  
55...80°C. Funcție de densitatea soluției de clorură feroasă (FeCl<sub>2</sub>) și pH-ul măsurat la ieșire  
3 din **R1**, se poate aprecia concentrația în FeCl<sub>2</sub>, care la început crește (la amorsarea reacției)  
și se stabilizează la valori de 30...35%. Eventualele diluții se fac cu apă de proces. Soluția  
5 deversată în **R2** este clorurată cu abgaze (clor rezultat din transvazarea clorului lichid, clor  
din operația de lichefiere compoziție Cl<sub>2</sub> = 60...80% + aer) sau cu clor electrolitic (concen-  
7 trație 97...98,5%). Debitul de clor este măsurat și reglat prin intermediul debitmetrului cu  
reglare automată **FRC2**, funcție de valoarea indicată de redoxmetru. Valoarea indicată de  
9 redoxmetru este o funcție de potențialul măsurat și tinde să crească dacă este clor liber  
nereacționat. Scade dacă este HCl în exces în masa de reacție. De regulă, se calibrează  
11 pentru domeniul dorit funcție de valoarea parametrilor acceptați la produsul finit (pH, Fe<sup>2+</sup>).  
Controlul temperaturii se realizează prin recircularea unei cote parte a masei de reacție prin  
13 schimbătorul **S7**.

Utilizarea abgazelor de clor cu un conținut relativ scăzut de clor (60%) la fabricarea  
15 de FeCl<sub>3</sub> nu pune probleme privind controlul temperaturii masei de reacție. Cu cât se  
folosește un amestec mai bogat în clor, procesul se intensifică și căldura de reacție trebuie  
17 preluată. Inertul din gaze favorizează omogenizarea masei de reacție.

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției.

19 **Exemplul 1.** Se utilizează ca materie primă țunderul de Târgoviște, cu următoarele  
caracteristici:

21 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45% (Fe<sup>3+</sup> 31,5%)  
FeO 45% (Fe<sup>2+</sup> 35%)  
23 Țunder 90% Fier total 66,5%  
Mn<sup>2+</sup> = 1,05%; Cr<sup>3+</sup> = 1,03%; Ni<sup>2+</sup> = 0,7%; 1% carbon de aliere.  
25 Reacțiile de bază:  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 HCl → 2FeCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O  
27 FeO + 2HCl → FeCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  
2FeCl<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> → 2FeCl<sub>3</sub>

29 La punerea în funcțiune se asigură o zestre de 2...2,2 m<sup>3</sup> soluție de FeCl<sub>3</sub> + FeCl<sub>2</sub>  
circa 2/3 din înălțimea **R1**. Se încălzește masa de reacție până la 65...75°C și apoi se începe  
31 dozarea HCl. După dozare, trebuie să avem circa 6% HCl în amestecul de FeCl<sub>3</sub> + FeCl<sub>2</sub>,  
după care se începe dozarea țunderului. Raportul masic soluție FeCl<sub>3</sub> + FeCl<sub>2</sub>/HCl trebuie  
33 menținut la 16/1, pentru a nu se depăși concentrația de 6% HCl în masa de reacție. Dozarea  
concomitentă a celor doi reactanți într-un exces de 4% față de țunderul introdus se face în  
35 contracurent, iar temperatura masei de reacție se va menține în intervalul de 75...85°C.  
Soluția de FeCl<sub>3</sub> + FeCl<sub>2</sub> + HCl cu un ușor exces de HCl (1...1,5%) se trece peste o umplu-  
37 tură de țunder la temperatura amestecului care iese din **R1**. Astfel scade aciditatea sub  
0,5%. Clorurarea finală și corecția de densitate are loc în **R2**.

39 Reziduurile (1...1,5%) reprezentând carbonul de aliere, nisipul antrenat în diverse  
etape de manipulare se pot decanta în diferite faze ale procesului, dar cea mai mare parte  
41 se separă în decantorul final după tratare cu poli(acril)amidă și se înlătură ca turte umede  
după faza de filtrare.

43 Produsul final are următoarele caracteristici:

45 FeCl<sub>3</sub>/FeCl<sub>2</sub> = 38...45/0,6...0,2;  
densitatea la 20°C = 1,4...1,44 g/cm<sup>3</sup>.

# RO 125096 B1

**Exemplul 2.** Se procedează ca în exemplul 1, utilizându-se ca materie primă ținuder de Roman, cu următoarele caracteristici: 1

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  28% (Fe<sup>3+</sup> 19,6%) 3

FeO 62,5% (Fe<sup>2+</sup> 48,6%)

Țunder 90,5% Fier total 68,2% 5

În acest caz, crește consumul de clor cu 40% și scade consumul de HCl cu 6%.

**Excepție:** Pentru deșeurile impurificate cu uleiuri, aceste impurități ajunse în masa de reacție se clorurează și duc la produși care de regulă se ecremează și trebuie îndepărtați. 7

# RO 125096 B1

1

## Revendicare

3

Procedeu continuu de obținere a clorurii ferice în soluție prin tratarea țunderului cu acid clorhidric și clorură ferică recirculată, urmată de o etapă de clorurare a clorurii feroase rezultate cu clor gazos și de o etapă de separare și decantare a impurităților prin adăugarea a 0,1...0,5% soluție de poliacrilamidă, **caracterizat prin aceea că** țunderul rezultat de la laminarea oțelurilor slab aliate este tratat, într-o primă etapă, cu o soluție de acid clorhidric de concentrație 23...25%, la o temperatură de 55..80°C, rezultând amestecul de clorură feroasă și clorură ferică care, într-o a doua etapă, este clorurată, cu clor gazos, la clorură ferică, astfel încât raportul clorură ferică:clorură feroasă din soluția rezultată să aibă o valoare cuprinsă între 38...45:0,2...0,6 % gravimetrice, clorura ferică rezultată fiind tratată cu soluție de poliacrilamidă și supusă decantării pentru îndepărtarea impurităților, soluția de clorură ferică limpede rezultată fiind recirculată în proporție de 10% gravimetrice în etapa de tratare a țunderului, restul fiind depozitat.

5

7

9

11

13

