



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00528

(22) Data de depozit: 02.06.2011

(41) Data publicării cererii:
28.12.2012 BOPI nr. 12/2012

(71) Solicitant:
• VARVARA IORDACHE, STR. MĂRĂȘEȘTI
NR. 34, ONEȘTI, BC, RO

(72) Inventatori:
• VARVARA IORDACHE, STR. MĂRĂȘEȘTI
NR. 34, ONEȘTI, BC, RO

(54) PROCEDU ȘI INSTALAȚIE OPTIMIZATĂ DE OBȚINERE A
SOLUȚIEI APOASE DE CLORURĂ FERICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație pentru obținerea unei soluții apoase de clorură ferică. Procedeu conform invenției constă din contactarea, într-o zonă de reacție, la temperatura de fierbere a masei de reacție, a unui strat fix de oxizi de fier cu acid clorhidric de sinteză, clor și acid clorhidric rezidual, rezultând o soluție de clorură feroasă și clorură ferică, ce se purifică prin decantarea de impurități solide și lichide, după care se clorurează și se filtrează, obținându-se o soluție apoasă de clorură ferică, având un conținut de 36...45% clorură ferică. Instalația conform invenției este formată dintr-un reactor (1) pentru dizolvarea oxizilor de fier, o coloană (7) de denocivizare a gazelor cu soluție de clorură feroasă - clorură ferică, niște vase (6, 9 și 18) de decantare, o coloană (13) de clorurare, un filtru (19) și niște pompe cu răcitoare, pentru realizarea parametrilor de lucru.

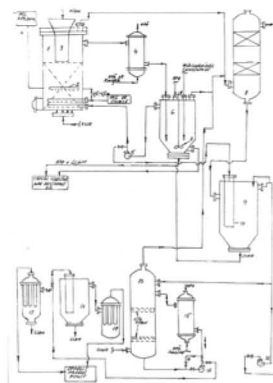


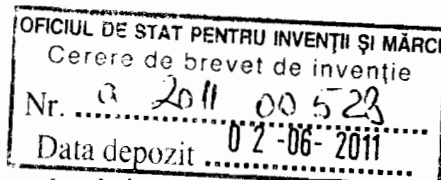
Fig. 1

Revendicări: 1

Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Procedeu si instalatie optimizata de obtinere a solutiei apoase de clorura ferica

Prezenta inventie se refera la un procedeu si la instalatia aferenta de obtinere a solutiei apoase de clorura ferica prin tratarea oxizilor de fier cu acid clorhidric de sinteza, clor si acid clorhidric rezidual rezultat ca deseu de fabricatie din procesele de decapare a laminatelor de otel-carbon cu acid clorhidric.

Se cunoaste procedeu de obtinere a clorurii ferice din oxizi de fier (tunder), acid clorhidric de sinteza (32-33 % gr. HCl) si clor sau aer (Brevet RO 125295/2010), dar acest procedeu prezinta urmatoarele dezavantaje:

- utilizarea clorului este doar intermitenta pentru eliminarea substantelor insolubile din stratul de tunder.

- clorura ferica obtinuta este mai scumpa deoarece nu se foloseste, ca materie prima si acidul clorhidric rezidual de decapare, care este un deseu de fabricatie, fara valoare, cu continut ridicat de clorura feroasa si acid clorhidric iar instalatia, conform figurii prezentate, nu este optimizata economic.

Se cunoaste si procedeu de utilizare a acidului clorhidric rezidual de decapare la fabricarea clorurii ferice (Brevet RO 121639/2006), dar acest procedeu foloseste, ca materie prima, deseuri feroase, a caror pret a crescut foarte mult in ultimul timp si procedeu a devenit nerentabil.

Se cunoaste si instalatia de obtinere a clorurii ferice sub forma de solutie apoasa (Brevet RO 109188/1994), dar aceasta instalatie consuma multa energie electrica, cuprinde multe faze tehnologice si ca urmare prin costul ridicat al clorurii ferice obtinuta instalatia a devenit nerentabila.

Procedeu, conform inventiei inlatura aceste dezavantaje prin aceea ca, intr-un reactor, in care se gasesc oxizi de fier (tunder) asezati intr-un strat fix cu inaltimea de 0,1-4,0 m, se introduc la baza stratului acid clorhidric de sinteza distribuit omogen pe toata sectiunea reactorului si un debit calculat de clor in functie de debitul si compozitia celorlalti reactanti, astfel incat sa fie in deficit fata de clorura feroasa din reactor cu minimum 20 %gr. dar sa produca fierberea masei de reactie iar la o inaltime de 0,5-1,5 m de locul de intrare a acidului clorhidric de sinteza se poate doza la temperatura mediului sau preancalzita cu masa de reactie care iese din reactor si o cantitate de acid clorhidric rezidual provenit din decaparea laminatelor de otel-carbon cu acid clorhidric, in asa fel incat prin trecerea acidului prin stratul fix de tunder concentratia acidului clorhidric in masa de reactie sa scada la max. 0.7 % gr. si densitatea solutiei de clorura feroasa-clorura ferica la iesirea din reactor sa fie cea prestabilita in limitele 1,36-1,45 g/ml, care dupa ce se raceste prin curgere libera pana la temperatura de 80-90 C si se supune unei operatii preliminare de decantare pentru separarea particulelor fine de tunder si a substantelor insolubile antrenate din reactor in vederea recuperarii oxizilor de fier prin tratarea lor cu acid clorhidric de sinteza, o parte din solutia de clorura feroasa-clorura ferica se poate reintroduce cu o pompa in reactor iar restul se pompeaza intr-un vas pentru separarea finala a impuritatilor solide si indepartarea substantelor uleioase, dupa care, o parte din solutia de clorura feroasa- clorura ferica se recircula printr-o coloana cu umplutura in contracurent cu gazele reziduale din instalatie pentru neutralizarea clorului si pentru condensarea vaporilor de apa, iar restul solutiei de clorura feroasa- clorura ferica curge liber intr-o coloana de clorurare, unde prin oxidarea cu clor a clorurii feroase la temperatura de 55-80 C se obtine solutia de clorura ferica cu concentratia de 36-45% FeCl₃, maxim 0,05 % Fe²⁺ si maxim 0,7% HCl, care se diluiaza cu apa pana la concentratia solicitata de piata, dupa care solutia obtinuta se pompeaza intr-un vas pentru indepartarea impuritatilor solide, se fitreaza si prin cadere libera ajunge la depozitul de produs finit.

Slamul decantat in vasele de decantare din instalatie, dupa ce se spala repetat cu apa in vasele respective, se elimina prin cadere libera intr-un canal decantor, unde are loc separarea apei de substantele insolubile: apa limpede se poate recircula in instalatie sau curge liber la statia de epurare iar slamul decantat se incarca intr-un mijloc de transport etans si se depoziteaza in batalul ecologic de substante anorganice.

Instalatia pentru obtinerea solutiei apoase de clorura ferica este constituita dintr-un reactor in care au loc reactiile dintre acidul clorhidric de sinteza, clor si oxizii de fier introdusi in reactor printr-o palnie prin piciorul careia se stabileste inaltimea stratului de tunder in reactor iar in stratul

de oxizi la o inaltime de 0,5-1,5 m de intrarea acidului clorhidric de sinteza se poate introduce printr-un distribuitor si acid clorhidric rezidual de decapare, iar mai departe reactorul este racordat prin intermediul unui racitor cu un vas de decantare prevazut cu un agitator pentru prelucrarea oxizilor de fier antrenati din reactor, in legatura cu o pompa care poate reintroduce masa de reactie din vasul de decantare preliminar in reactor, dar care trimite solutia de clorura feroasa-clorura ferica din decantorul preliminar intr-un vas de decantare final printr-un tub central, care merge pana aproape de fundul vasului, pentru eficientizarea operatiei de decantare, iar solutia de clorura feroasa- clorura ferica dupa ce trece printr-un dispozitiv care retine substantele uleioase in vasul final de decantare. o parte este recirculata printr-o coloana de denocivizare, avand diametrul de 0,6-1,1m si 2-3 straturi de umplutura, in contracurent cu gazele reziduale din instalatie, iar cealalta parte curge liber intr-o coloana de clorurare, cu diametrul de 0,6-2,0 m si 2-3 pachete de site de titan pentru amestecarea reactantilor, in legatura cu un racitor pentru preluarea caldurii reactiei de clorurare, fie prin turbulenta creata de o pompa prin racitor, fie printr-un by-pass datorita termosifonului generat de clorul gazos prin coloana de clorurare, dupa care clorura ferica obtinuta in coloana de clorurare este trimisa cu pompa la depozitul de produs finit, fie direct printr-un filtru echipat cu 110 saci filtranti cu lungimea de 0,8-1,5 m, fie printr-un vas de decantare montat la cota + 12,0 m si un filtru identic cu filtrul anterior.

Slamul decantat in vasele de decantare din instalatie, dupa ce se spala repetat cu apa in vasele respective, se elimina prin cadere libera intr-un canal decantor cu lungimea de 30-50 m, latimea de 0,8-1,2 m si adancimea de 1,5-2,0 m, unde are loc separarea apei de substantele insolubile; apa limpede se poate recircula partial in instalatie sau curge liber la statia de epurare iar slamul decantat se incarca intr-un mijloc de transport etans si se depoziteaza in batalul ecologic de substante anorganice.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

1. Solutia apoasa de clorura ferica are un cost de fabricatie foarte mic atat datorita materiei prime si parametrilor de lucru folositi in procedeu cat si a modului economic de concepere a instalatiei aferenta procedeuului.

2. Cloruria ferica obtinuta este de calitate superioara datorita continutului mic de acid clorhidric, de ioni ferosi si de metale grele, parametrii calitativi solicitati tot mai mult de piata in epurarea apelor reziduale si in tratarea apelor utilizate in industrie.

In continuare se da un exemplu de realizare a instalatiei cu referire la figura, care reprezinta schema tehnologica a instalatiei aferenta procedeuului.

Exemplul 1. Într-un reactor cilindric vertical **1** se introduce periodic oxizi de fier prin palnia **2**, care este tot timpul plina cu tunder si care prin piciorul ei mentine in reactor un nivel constant de 3,5m tunder. La partea inferioară a stratului de Tunder se introduce debitul calculat de acid clorhidric de sinteza (32-33 % gr. HCl) in functie de productia dorita de clorura ferica printr-un distribuitor, care repartizeaza uniform acidul pe sectiunea reactorului. Tot la partea inferioara a reactorului se introduce un debit de clor calculat in functie de debitul si compozitia celorlalti reactanti, astfel incat clorura feroasa din reactor sa fie cu minimum 20 % in exces fata de clor. Clorul introdus in reactor prin efectul exoterm al reactiei de clorurare a clorurii feroase realizeaza temperatura optima pentru desfasurarea reactiilor chimice din reactor si o fierbere moderata a masei de reactie care pe langa efectul de omogenizare a acidului clorhidric in stratul de tunder elimina si substantele insolubile din masa de reactie. La o distanta de 0,5-1,5 m de intrarea clorului de sinteza in reactor se introduce si un debit de acid clorhidric rezidual in asa fel calculat incat concentratia acidului clorhidric in masa de reactie la iesirea din reactor sa nu depaseasca 0,7%gr. Prin trecerea ascendentă a acidului clorhidric si a clorului prin stratul de oxizi de fier, încălzit inițial cu clor la minimum 60C, au loc următoarele reacții chimice:

1. $FeCl_2 + Cl = FeCl_3$
2. $FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$
3. $Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$

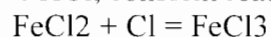
Secțiunea reactorului și înălțimea stratului de oxizi se corelează cu debitul de acid clorhidric astfel încât, la trecerea ascendentă a acidului prin strat, concentrația acidului clorhidric nereacționat în soluția de clorură feroasă - clorură ferică obținută la vârful reactorului să nu depășească valoare de 0,5% gr.

Masa de reacție din reactor trece prin cadere liberă prin racitorul 4 astfel încât, prin modificarea debitului apei de răcire temperatura ei să scadă până la valoarea de 80-90 C, după care intră în decantorul preliminar 6. În cazul în care se folosește, ca materie primă și acidul clorhidric rezidual, masa de reacție se poate răci cu acidul clorhidric rezidual care intră în reactor.

Șlamul și particulele fine de oxizi de fier antrenate de soluția $\text{FeCl}_2\text{-FeCl}_3$ se separă la partea inferioară a decantorului 6 și periodic se tratează cu acid clorhidric concentrat pentru recuperarea oxizilor de fier nereacționați. Din această cauză decantorul 6 este prevăzut la partea inferioară cu un agitator 7, care se pune în funcțiune numai pentru recuperarea fierului și eliminarea șlamului din decantor.

Soluția de clorură feroasă-clorură ferică din decantorul 6 se pompează într-un decantor final 9, printr-un tub central 10 care ajunge până aproape de fundul vasului pentru evitarea turbulenței și eficientizarea procesului de decantare.

Oxizii de fier (Tunder) proveniți din unitățile siderurgice conțin cantități apreciabile de substanțe uleioase care se pierd din sistemul de ungere al laminoarelor. Pe conducta de ieșire a soluției de clorură feroasă-clorură ferică din decantorul 9 este montat un dispozitiv 11 care reține substanțele uleioase în vas. O parte din soluția curată de clorură feroasă-clorură ferică este recirculată cu pompa 12 în coloana 8 cu diametrul de 0,6 m și 3 straturi de umplutură Rasching în contracurent cu gazele reziduale din reactorul 1 și din coloana de clorurare 13 pentru neutralizarea clorului și reținerea vaporilor de apă și acid clorhidric înainte de esaparea gazelor în atmosferă iar restul intră prin cadere liberă în cloruratorul 13. Cloruratorul 13 are diametrul de 1,1 m și trei pachete de site de titan montate în interior care asigură contactarea soluției de clorură feroasă-clorură ferică cu clorul gazos care intră în clorurator în contracurent. Are loc reacția de oxidare a clorurii feroase cu clor la temperatura de 65-75 C și se obține o soluție de clorură ferică cu 42% FeCl_3 , 0,035% Fe^{2+} și 0,4% HCl, conform reacției:



Operația de clorurare este condusă în funcție de indicațiile unui aparat redox care arată echivalența dintre clor și clorură feroasă are loc, și se poate desfășura în proces discontinuu, pe sarje, sau în proces continuu. Preluarea caldurii de reacție se face prin recircularea masei de reacție cu pompa 16 prin racitorul 15. În cazul funcționării în proces discontinuu răcirea se poate face fără pompa, pe baza circulației inverse prin by-passul 14, datorită micșorării densității masei de reacție din coloana produsă de clorul gazos. Soluția de clorură ferică de 42% FeCl_3 se poate livra la beneficiari ca atare iar dacă se impune concentrația de 40% FeCl_3 se procedează la diluarea ei cu apă filtrată în funcție de indicațiile unui densimetru de proces. Cu pompa 16 soluția de clorură ferică se poate trimite direct la depozitul de produs finit prin filtrul cu saci 17 sau se trimite în decantorul 18 de unde prin cadere liberă trece prin filtrul 18 și ajunge tot în depozit. Filtrele 17 și 18 sunt echipate cu 110 saci filtranți cu panza adecvată pe suport de titan cu lungimea de 1,0 m și diametrul de 0,1m.

Șlamul decantat în vasele de decantare 6, 9, și 18 se spală cu apă filtrată de două ori pentru recuperarea clorurii feroase și clorurii ferice și reintroducerea lor în proces iar șlamul decantat se elimină cu apă într-un canal colector cu lungimea de 45 m, lățimea de 0,8 m și adâncimea de 2,0 m.

După decantarea șlamului, apa limpede curge liber la stația de epurare iar șlamul decantat, o dată pe an, se încarcă în mijloace de transport etanșe și se trimite la batalul de substanțe anorganice. În cazul în care se poate achiziționa un filtru cu rame sau o centrifugă decantoare prelucrarea șlamului, înainte de evacuarea lui din instalație, se poate face mult mai bine cu aceste utilaje.

REVEDICARI

1. Procedeu de obtinere a solutiei apoase de clorura ferica, prin reactia dintre oxizi de fier (tunder), acid clorhidric de sinteza, acid clorhidric rezidual si clor, **caracterizat prin aceea ca** intr-un reactor, in care se gasesc oxizi de fier (tunder) asezati intr-un strat fix cu inaltimea de 0,1-4,0 m. se introduc la baza stratului acid clorhidric de sinteza distribuit omogen pe toata sectiunea reactorului si un debit calculat de clor in functie de debitul si compozitia celorlalti reactanti, astfel incat sa fie in deficit fata de clorura feroasa din reactor cu minim 20 %gr. dar sa produca fierberea masei de reactie iar la o inaltime de 0,5-1,5 m de locul de intrare a acidului clorhidric de sinteza se poate doza la temperatura mediului sau preincalzita cu masa de reactie care iese din reactor si o cantitate de acid clorhidric rezidual provenit din decaparea laminatelor de otel-carbon cu acid clorhidric, in asa fel incat prin trecerea acidului prin stratul fix de tunder concentratia acidului clorhidric in masa de reactie sa scada la max. 0.7 % gr. iar densitatea solutiei de clorura feroasa-clorura ferica la iesirea din reactor sa fie cea prestabilita in limitele 1,36-1,45 g/ml. care dupa ce se raceste prin curgere libera pana la temperatura de 80-90 C si se supune unei operatii preliminara de decantare pentru separarea particolelor fine de tunder si a substantelor insolubile antrenate din reactor in vederea recuperarii oxizilor de fier prin tratarea lor cu acid clorhidric de sinteza, o parte din solutia de clorura feroasa- clorura ferica se poate reintroduce cu o pompa in reactor iar restul se pompeaza intr-un vas pentru separarea finala de impuritatile solide si indepartarea substantelor uleioase, dupa care, o parte din solutia de clorura feroasa- clorura ferica se recircula printr-o coloana cu umplutura in contracurent cu gazele reziduale din instalatie pentru neutralizarea clorului si pentru condensarea vaporilor de apa, iar restul solutiei de clorura feroasa- clorura ferica curge liber intr-o coloana de clorurare, unde prin oxidarea cu clor a clorurii feroase la temperatura de 55-80 C se obtine solutia de clorura ferica cu concentratia de 36-45% FeCl₃, maxim 0,05 % Fe²⁺ si maxim 0,7% HCl, care se diluiază cu apa pana la concentratia solicitata de piata, dupa care se pompeaza intr-un vas pentru indepartarea impuritatilor solide, se fitreaza si ajunge prin cadere libera la depozitul de produs finit.

2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** slamul separat in vasele de decantare din instalatie, dupa ce se spala repetat cu apa in vasele respective, se elimina prin cadere libera intr-un canal decantor, unde are loc separarea apei de substantele insolubile; apa limpede se poate recircula in instalatie sau curge liber la statia de epurare iar slamul decantat se incarca intr-un mijloc de transport etans si se depoziteaza in batalul ecologic de substante anorganice.

3. Instalatia pentru obtinerea solutiei apoase de clorura ferica, in conditiile de proces tehnologic descris in revendicarile 1-2, cuprinzand un reactor de dizolvare tunder, vase de decantare, racitoare, un filtru, o coloana de denocivizare gaze de proces, coloana de clorurare si pompe de alimentare reactanti si recircularea produselor de reactie, **caracterizata prin aceea ca**, este constituita dintr-un reactor (1), in care au loc reactiile dintre acidul clorhidric de sinteza, clor si oxizii de fier introdusi in reactorul (1) printr-o palnie (3) care stabileste prin lungimea stutului de evacuare din palnie inaltimea stratului de tunder in reactorul (1) iar in stratul de oxizi la o inaltime de 0,5-1,5 m de intrarea acidului clorhidric de sinteza se poate introduce printr-un distribuitor (2) si acid clorhidric rezidual de decapare, dupa care reactorul (1) este racordat prin intermediul unui racitor (4) cu un vas de decantare (6) prevazut cu un agitator (7) pentru recuperarea oxizilor de fier antrenati din reactor in legatura cu o pompa (5) care poate reintroduce masa de reactie din vasul (6) in reactorul (1), dar care trimite solutia de clorura feroasa-clorura ferica din vasul (6) intr-un vas de decantare final (9) printr-un tub central (10), care merge pana aproape de fundul vasului (9), pentru eficientizarea operatiei de decantare, iar solutia de clorura feroasa- clorura ferica dupa ce trece printr-un dispozitiv (11) montat pentru retinerea substantelor uleioase in vasul (9), o parte este recirculata printr-o coloana (8), avand diametrul de 0,6-1,1m si 2-3 straturi de umplutura, in contracurent cu gazele reziduale din instalatie, iar cealalta parte curge liber intr-o coloana de

creata de o pompa (16) prin racitorul (15), fie printr-un by-pass (14) datorita termosifonului generat de clorul gazos prin coloana (13), dupa care clorura ferica obtinuta in coloana (13) este trimisa cu pompa (16) la depozitul de produs finit, fie direct printr-un filtru ((17) echipat cu 110 saci filtranti cu lungimea de 0.8-1,5 m. fie printr-un vas de decantare (18) montat la cota + 12.0 m si un filtru (19) identic cu filtrul (17).

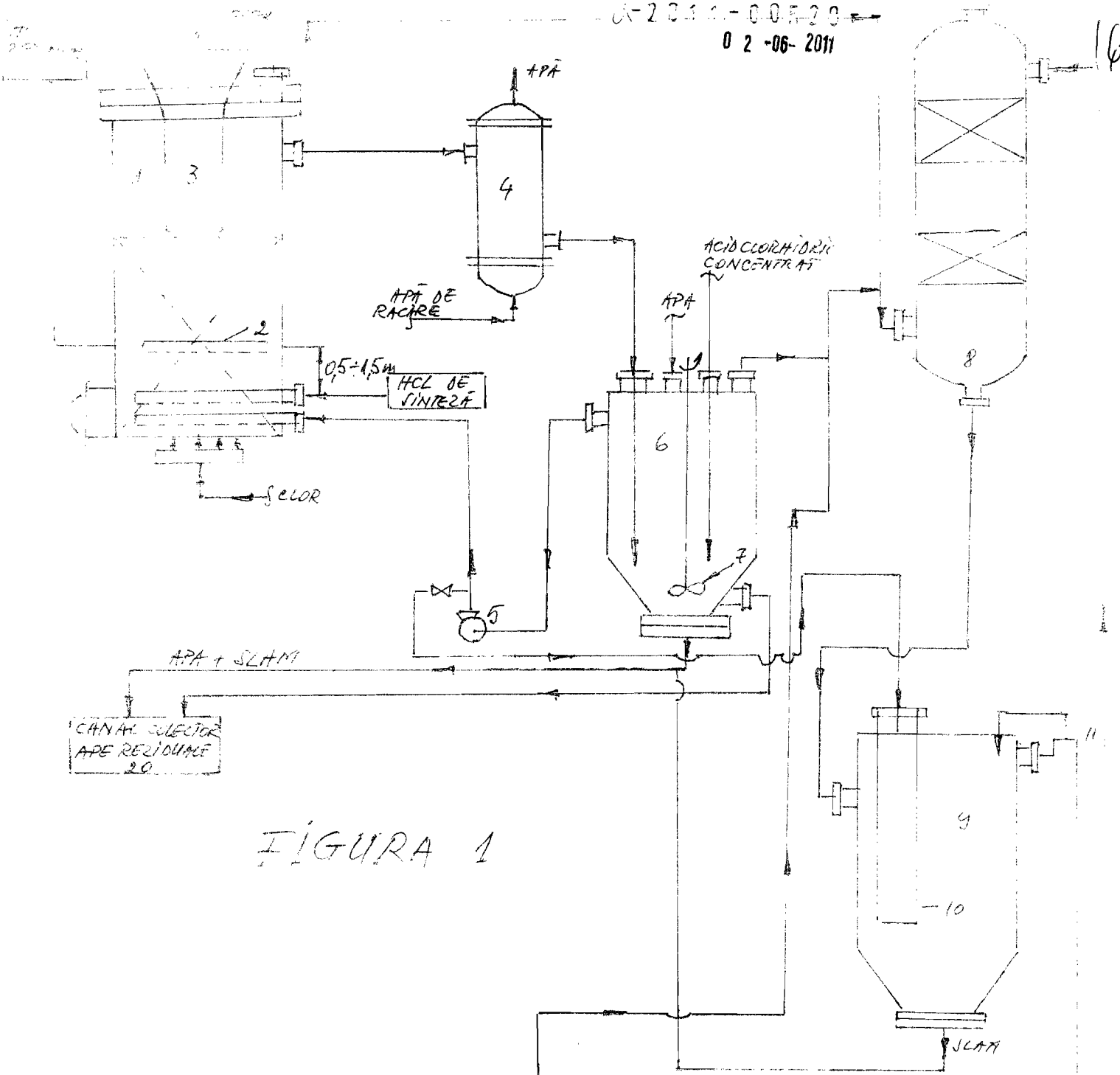
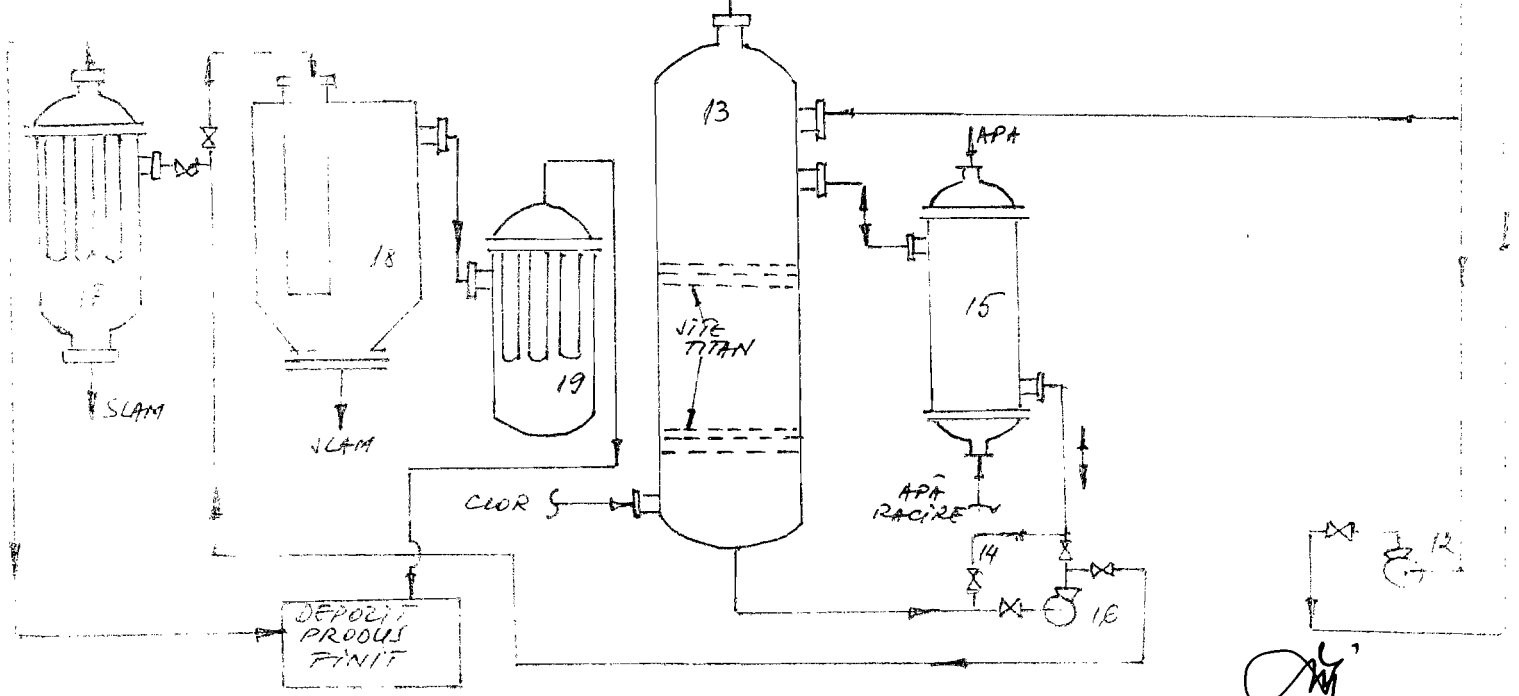


FIGURA 1



[Handwritten signature]