



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00104**

(22) Data de depozit: **10.02.2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2015** BOPI nr. **9/2015**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2014 BOPI nr. **7/2014**

(73) Titular:
• **STRÎMBEANU NICOLAE MARIAN,**
STR. VADUL CRIȘULUI NR.37, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• **VĂDUVA CONSTANTIN, BD.UNIRII NR.70,**
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **STRÎMBEANU NICOLAE MARIAN,**
STR. VADUL CRIȘULUI NR.37, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• **VĂDUVA CONSTANTIN, BD.UNIRII NR.70,**
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 75657; RO 106120 B1;
RO/EP 1670561 T2

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU OBTINEREA CLORURII DE CALCIU DIHIDRAT SOLIDE UTILIZÂND DREPT MATERIE PRIMĂ APELE REZIDUALE DIN TEHNOLOGIA SOLVAY DE FABRICARE A SODEI**



RO 129644 B1

1 Inventția se referă la un procedeu și o instalație de obținere a clorurii de calciu solide,
sub forma dihidrat, cu utilizarea drept materie primă a apelor reziduale evacuate din instalațiile
3 de fabricare a sodei, respectiv, a sodei caustice, prin procedeul Solvay, utilizând la faza de
concentrare a sării evaporatoare peliculare cu energie solară.

5 Una dintre problemele cele mai mari cu care se confruntă orice instalație de fabricare
a carbonatului de sodiu (soda calcinată), respectiv a hidroxidului de sodiu (soda caustică)
7 prin procedeul Solvay [L. Filipescu, R.I. Filip, **Tehnologia produselor sodice și clorosodice,**
vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1986] este evacuarea apelor reziduale generate în procesul
9 tehnologic, deoarece acestea conțin, pe lângă carbonat și hidroxid de calciu în suspensie,
o cantitate stoichiometric egală cu aceea a produselor amintite mai sus, clorură de calciu
11 dizolvată, considerată deșeu.

În prezent, apele reziduale de la fabricarea sodei sunt stocate, temporar, în iazuri (sau
13 bataluri) de decantare de unde, după depunerea carbonatului și hidroxidului de calciu solide,
soluția limpede, conținând clorura de calciu, este evacuată într-un râu.

15 Pentru orice instalație industrială de fabricare a sodei prin procedeul Solvay, debitul
zilnic al soluției respective este de ordinul miilor de metri cubi, ceea ce conduce la poluarea
17 sistematică, prin creșterea durtății permanente și a concentrației de ioni clorură, a emisarului
natural în care se produce descărcarea, pe tot parcursul lui până la vărsare, pe întreaga
19 perioadă a funcționării, ca și mulți ani după încetarea fabricației. În România există în prezent
mai multe astfel de bataluri de decantare, din care unele abandonate după închiderea
21 instalațiilor Solvay, fiecare însumând milioane de tone de deșeuri calco-carbonatice, cu conținut
de clorură de calciu, acumulate în zeci de ani și stocate pe sute de hectare.

23 În ceea ce privește producerea industrială a CaCl_2 , unica instalație existentă și aflată
în stare de funcționare în România, la Borzești, aplică un procedeu de sinteză care utilizează
25 drept materii prime acidul clorhidric și carbonatul de calciu, sub formă de calcar măcinat
[S.C. Chimcomplex SA Borezești, **Autorizație integrată de mediu (raport dezbateri
27 publică), ARPM Bacău 2012**]. Soluția de concentrație circa 30% astfel obținută este supusă
apoi evaporării într-un evaporator în două trepte, complet automatizat, iar produsul finit se
29 prezintă sub formă de pelete, sau de fulgi [S.C. Chimcomplex SA Borezești, **Autorizație
integrată de mediu (raport dezbateri publică), ARPM Bacău 2012**].

31 Se mai cunoaște, din **RO 75657**, un procedeu de obținere a clorurii de calciu anhidră,
peletizată, din leșia finală rezultată de la fabricarea sodei calcinate, care este tratată cu clorură
33 de magneziu. Amestecul obținut se decantează, iar soluția limpede se supune concentrării
prin adaos de clorură de calciu la 100°C , când are loc separarea clorurii de calciu sub formă
35 de cristale. Cristalele sunt separate prin filtrare, iar filtratul este pulverizat la 350°C , granulele
obținute fiind măcinate, iar pulberea rezultată presată pentru a se obține peletele.

37 De asemenea, se cunoaște, din **RO 106120 B1**, un procedeu de obținere a clorurii de
calciu prin tratarea suspensiei apoase de șlam de carbonat de calciu cu acid clorhidric gazos
39 rezidual. Soluția de clorură de calciu rezultată este separată prin precipitare în mediu acid.

RO/EP 1670561 T2 se referă la un evaporator cu peliculă subțire, prevăzut cu un tambur
41 vertical, alimentare, manta de încălzire, evacuare și condensator.

Dezavantajele acestor procedee constau în:

43 - utilizarea în proces a unor mari cantități de acid clorhidric, reactiv cu caracter coroziv
asupra materialelor și periculos la manipulare;

45 - eliberarea în atmosferă, la fiecare tonă de produs finit, a unui volum de 201 Nm^3 de
 CO_2 , gaz cu efect de seră, a cărui limitare este prescrisă pe plan mondial prin protocolul de
47 la Kioto [Decizia 2006/944/CE a Comisiei din 14 decembrie 2006 de stabilire a nivelurilor

RO 129644 B1

de emisii respective alocate Comunității Europene și fiecărui stat membru în temeiul Protocolului de la Kyoto, conform Deciziei 2002/358/CE, Decizia 2010/778/UE a Comisiei din 15 decembrie 2010] privitor la protecția acesteia;	1
- consum de energie electrică ridicat;	3
- costuri de producție superioare, datorate contravalorii materiilor prime, cheltuielilor de întreținere și protecție anticorrosivă a utilajelor, precum și consumului energetic.	5
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este aceea de a reduce impactul pe care îl au asupra mediului înconjurător apele reziduale evacuate de la fabricarea sodei, prin valorificarea superioară a reziduurilor utile.	7
Prin urmare, un obiect al invenției îl constituie un procedeu de obținere a clorurii de calciu care nu generează dioxid de carbon, contribuind prin aceasta la limitarea efectului de seră și care va utiliza ca materie primă un reziduu de producție care provoacă poluarea intensă a râurilor unde sunt deversate soluțiile limpezi de clorură de calciu (numite și "clar de batal"). În plus, din acest agent de poluare, se recuperează sarea respectivă în stare solidă, în vederea introducerii în circuitul economic, pentru diferite aplicații industriale și social-administrative [UN Convention on Framework Convention on Climate Change, Doha, 2012].	9
Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că acesta cuprinde următoarele etape:	11
a) preluarea clarului de batal din rigola de evacuare la emisar prin intermediul unei stații de captare;	13
b) neutralizarea clarului de batal cu acid clorhidric până la o valoare a pH-ului cuprinsă între 7 și 8, apoi încărcarea în mijloace de transport;	15
c) concentrarea clarului neutralizat în etapa b) și preîncălzit la o temperatură de 50...55°C, prin scurgerea acesteia sub forma unei pelicule fine, cu o grosime de 1,5 mm, pe pereții turnului rotativ de evaporare peliculară la temperatura de 110...120°C, cu utilizarea energiei solare pentru obținerea unei soluții de CaCl ₂ de concentrație 40%;	17
e) evaporarea avansată a apei într-o tobă de salefieri și obținerea produsului finit sub formă de (CaCl ₂ · 2H ₂ O).	19
Un alt obiect al invenției îl constituie o instalație originală pentru aplicarea procedurii de recuperare a clorurii de calciu, compusă din două linii distincte, care funcționează înseriat:	21
- linia de concentrare a clarului de batal, alcătuită din următoarele utilaje mai importante:	23
- un rezervor pentru materia primă, transportată de la iazurile de decantare;	25
- un sistem de schimbătoare de căldură pentru preîncălzirea acesteia;	27
- un număr de unități rotative de evaporare peliculară, cu aport caloric de energie solară, în care clarul de batal se concentrează treptat și este colectat într-o rigolă circulară, la extremitatea de jos a unității rotative;	29
- linia de evaporare avansată a apei și de obținere a sării solide compusă din:	31
- o tobă de evaporare-salefiere a soluției concentrate de CaCl ₂ ;	33
- un agregat de răcire a sării;	35
- o mașină de ambalare la saci, sau big-bags, în vederea depozitării și livrării.	37
Un alt obiect al invenției îl constituie unitatea (turnul) rotativă de evaporare peliculară, cu aport caloric combinat, de energie solară și apă fierbinte.	39
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	41
- utilizarea drept materie primă a unui reziduu de fabricație care poluează apele de suprafață, cu reducerea semnificativă a impactului asupra lor;	43
- economisirea a circa 40% din energia termică necesară fabricației, prin utilizarea unei forme de energie neconvențională, adică aceea a radiației solare;	45
	47

RO 129644 B1

- 1 - costuri de producție a CaCl_2 mai reduse cu circa 35% față de tehnologiile omologe, bazate pe utilizarea exclusivă a combustibililor clasici sau a aburului;
- 3 - producția secundară a apei demineralizate, recuperată de la faza de concentrare peliculară a clarului de batal;
- 5 - scăderea costurilor de producție a sodei prin procedeul Solvay, proporțional cu diminuarea penalizărilor pentru evacuarea clarului de batal în râuri;
- 7 - limitarea emisiilor de CO_2 , în conformitate cu prevederile legislației CE și a protocolului de la Kioto;
- 9 - procedeul de fabricație conform invenției poate fi considerat "verde", pentru că, pe lângă, avantajele deja enumerate, nu generează niciun fel de ape reziduale sau de alte reziduuri, ci dimpotrivă, purifică apa conținută în clarul de batal, făcând-o aptă pentru utilizări industriale.

13 Se prezintă în continuare 3 exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1 și 2, care reprezintă:

15 - fig. 1, schema tehnologică a instalației de producere a clorurii de calciu solide din clarul de batal rezultat de la decantarea apelor reziduale evacuate din procesul de fabricație a sodei după procedeul Solvay;

17 - fig. 2, turn de evaporare peliculară cu mișcare circulară uniformă sub cupola transparentă fixă, special construit pentru a expune, uniform, suprafața pe care se creează pelicula de soluție de CaCl_2 atât la radiația solară pe parcursul zilei, cât și prin utilizarea agentului termic sub formă de apă fierbinte.

21 **Exemplul 1.** *Fundamentarea tehnologiei originale de obținere a CaCl_2 din clarul de batal provenit de la decantarea apelor reziduale evacuate de la fabricarea sodei prin procedeul Solvay.*

25 Tehnologia propusă prin această invenție are la bază un studiu care vizează stabilirea concentrației maxime de CaCl_2 ce poate fi atinsă în soluție, astfel încât să permită fără probleme tehnice (creșterea consumului de energie electrică la pompare prin mărirea densității și a viscozității, precum și a consumului de energie termică, datorită creșterii temperaturii) transferul soluției de la faza de concentrare la aceea de evaporare totală, care a fost la rândul ei experimentată în scopul stabilirii compoziției procentuale a produsului finit și a formei sale de prezentare.

31 Astfel, s-a evaluat mai întâi variația concentrației clarului de batal deversat în râu dintr-unul dintre iazurile de decantare a apelor reziduale evacuate de la o instalație de fabricare a sodei prin procedeul Solvay. Pentru aceasta, s-au recoltat săptămânal probe de clar de batal din care s-a stabilit concentrația CaCl_2 prin metoda spectrofotometrică AAS de determinare a ionilor Ca^{2+} . Au fost urmărite, de asemenea, prin aceeași metodă spectrofotometrică, valorile limită pentru NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} și Fe^{2+} .

33 Valorile medii lunare obținute sunt prezentate în tabelul 1.

39 Din datele de mai jos, se poate trage concluzia că limitele de variație ale clorurii de calciu sunt între 10 și 13,5%, în funcție de anotimp și de starea vremii, adică depinzând nemijlocit de cantitatea de precipitații din zona iazurilor de decantare. Media concentrațiilor însă se situează în marea majoritate a timpului în jurul valorii de 12%.

43 Înainte de efectuarea încercărilor experimentale descrise în continuare, clarul de batal a fost neutralizat cu HCl 32%, determinându-se un consum de circa 4 ml/l soluție, ceea ce corespunde unui necesar industrial de acid concentrat de 3,4 kg/m³ clar de batal.

Valori ale concentrațiilor principalilor componenți prezenți în clarul de batal

Proba	pH [unit]	CaCl ₂ [%]	NH ₄ ⁺ [mg/l]	Na ⁺ [mg/l]	K ⁺ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]
1	12,2	10,8	151	1108	40	114
2	11,8	11,2	144	911	51	98
3	12,0	11,8	167	1422	47	133
4	12,0	11,9	155	939	48	110
5	12,3	12,6	156	1212	39	121
6	12,5	12,9	168	1320	44	128
7	12,5	13,2	172	1117	43	126
8	12,2	12,8	162	1072	39	116
9	12,3	12,4	153	1022	41	104
Valoare medie	12,2	12,17	158	1014	44	117

Concentrația fierului fiind foarte scăzută, sub 1 mg/l în toate probele, se consideră că acesta este prezent doar în urme.

După stabilirea compoziției și neutralizare, volume de câte 50 l clar de batal au fost supuse evaporării sub incidența radiației solare, într-o instalație de testare experimentală (fig. 3), urmărindu-se variația parametrilor definitorii ai procesului (densitate, temperatură de fierbere, căldură specifică, viscozitate) cu creșterea conținutului de CaCl₂.

Scopul concentrării cât mai avansate a soluției a fost acela de a determina condițiile optime pentru desfășurarea procesului tehnologic, precum și de a furniza date certe pentru proiectarea instalației-prototip, cât și a turnului de evaporare în peliculă a soluției, sub incidența radiației solare, cu aport de energie termică suplimentară.

Urmărind atât rezultatele obținute, cât și curbele caracteristice din fig. 4 până la 6 și datele din tabelul 2, s-a stabilit faptul că valoarea limită a CaCl₂ în soluție, la faza de concentrare, este de 40%, deoarece de la aceasta în sus cresc mult atât densitatea (peste 1500 kg/m³) (fig. 4), cât și viscozitatea dinamică (de mai mult de 20 ori față de aceea inițială, a clarului de batal) (fig. 5), iar căldura specifică scade de la 4200 J/kgK, la circa 2000 J/kgK (fig. 6). Totodată, și temperatura de fierbere tinde să crească la valori mai greu de atins pe baza utilizării energiei solare, adică la peste 120°C (vezi tabelul 2 și fig. 4).

Deoarece la concentrația limită astfel stabilită, temperatura de fierbere a soluției de CaCl₂ atinge 120°C, autorii au considerat necesară atât preîncălzirea soluției cu apă fierbinte de 98°C până la obținerea unei temperaturi de 50...55°C la intrarea ei în evaporatorul pelicular experimental. Acesta a fost de asemenea dotat cu o serpentină, ce funcționează tot cu apă fierbinte, cu scopul de a îmbunătăți procesul de concentrare, mai ales în zilele cu soare puțin sau fără soare.

Valori ale temperaturilor de fierbere și solidificare ale soluțiilor de CaCl₂ în funcție de concentrație și de densitate sunt prezentate în tabelul 2.

RO 129644 B1

Tabelul 2

Valori ale temperaturilor de fierbere și solidificare ale soluțiilor de CaCl_2 , în funcție de concentrație și de densitate [7-9]

Concentration (% by mass, weight)	Specific Gravity (at 60°F, 15.6°C)	Freezin g	Point	Boiling	Point
		(°F)	(°C)	(°F)	(°C)
40	1,410	56	13,3	248	120
30	1,295	-51	-46,1	237	114
20	1,186	0	17,8	221	105
10	1,087	22	-5,6	214	101

Tot experimental s-a determinat și cantitatea de apă evaporată din soluție, condensată la peretele vitros și culeasă la bază, care este de 425...430 ml/l de clar de batal neutralizat și supus concentrării, adică de 425...430 l/m³. În tabelul 3 sunt prezentate valorile limită ale concentrațiilor impurificatorilor apei separate prin evaporare la peretele de sticlă.

Tabelul 3

Caracteristicile apei distilate, separată din clarul de batal

Caracteristicile apei obținute din clarul de batal	Încercare executată	UM	Valoare
1	pH	unități pH	5,99
2	Conductivitate	μS/cm	3,17
3	Alcalinitate p	m val/l	lipsă
4	Alcalinitate m	mval/l	0,2
5	Cloruri	mg/l	lipsă
6	Duritate totală	grdD	0,016

Pentru faza de calcinare, s-a stabilit faptul că forma cea mai stabilă a sării este $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dar de obicei aceasta tinde să se prezinte în fază semisolidă. De aceea, forma cel mai ușor de obținut prin evaporarea soluției la temperatura de 120°C este $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. CaCl_2 anhidră, care se poate obține doar prin calcinarea uneia dintre cele două forme prezentate anterior la temperatura de 270°C [C.D. Nenițescu, Chimie Generală, Editura didactică și pedagogică, București, 1979].

Se menționează faptul că sarea anhidră, la fel ca și dihidratul, sunt higroscopice, astfel încât produsul obținut industrial trebuie ambalat imediat după obținere, la 35...40°C, și ferit de umezeală la depozitare.

Pe cale experimentală, dintr-un litru de soluție concentrat de 40%, s-a obținut, prin evaporare la 120°C, o cantitate de 49,9 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, adică 155 kg/m³ clar de batal (12% CaCl_2). Încercarea s-a efectuat prin evaporarea soluției într-o capsulă, în etuvă termostată.

În tabelul 4, sunt prezentate concentrațiile impurificatorilor din soluția îmbogățită în CaCl_2 până la de 40%, respectiv, valorile acelorși impurificatori, determinate prin dizolvarea sării $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obținute în laborator.

RO 129644 B1

Tabelul 4 1

Concentrațiile impurificatorilor din soluția CaCl_2 40%, respectiv, din sarea solidă $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3

Proba	pH [unit]	CaCl_2 [%]	NH_4^+ [mg/l]	Na^+ [mg/l]	K^+ [mg/l]	Mg^{2+} [mg/l]
CaCl_2 soluție 40%	7,2	39,8	498	3020	122	363
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,2	77,8	1208	7480	406	702

În aceste condiții, caracteristicile produsului finit, uscat la masă constantă, pot fi definite după cum urmează: 9

- conținutul de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ minimum 91%; 11
 - conținutul de CaCl_2 (fără apa de cristalizare) minimum 69,85%;
 - conținutul de impurități maximum 9%. 13
- Din care:
- NH_4^+ 0,12%; 15
 - K^+ 0,04%;
 - Na^+ 0,76%; 17
 - Mg^{2+} 0,07%.

În concluzie, tehnologia de fabricare a $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are următoarele faze: 19

- preluarea clarului de batal din rigola de evacuare la emisar prin intermediul unei stații de captare; 21
- neutralizarea clarului de batal cu acid clorhidric și încărcarea în mijloace de transport;
- stocarea temporară a materiei prime; 23
- concentrarea clarului de batal sub formă de soluție 40% CaCl_2 cu aport de energie solară și energie termică, transferată de la apă fierbinte; 25
- evaporarea avansată a apei și cristalizarea produsului finit sub formă de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- ambalarea produsului finit. 27

Exemplul 2. Descrierea instalației de obținere a $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ din clarul de batal provenit de la decantarea apelor reziduale evacuate de la fabricarea sodei prin procedeul Solvay. 29

Pentru realizarea tehnologiei propuse în invenție, s-a utilizat instalația prezentată în fig. 1. 31

Pentru capacitatea proiectată a instalației de obținere a $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ din clarul de batal provenit de la decantarea apelor reziduale evacuate din procesul de fabricare a sodei prin procedeul Solvay, care este de 1,28 t/h (circa 10500 t/an), s-au determinat, prin calcul tehnic, următoarele caracteristici ale instalației (tabelele 5 până la 7): 33 35

Tabelul 5 37

Principalele caracteristici ale liniei de concentrare a clarului de batal

Nr. crt.	Caracteristica	UM	Valoare
*	Faza de concentrare a soluției		
1.	Suprafața totală eficace de evaporare	m^2	1792
2.	Intensitatea evaporării în turnurile solare	kg/mp h	4,85
3.	Cantitatea maximă de căldură solară furnizată de turnurile evaporatoarelor solare rotative	MJ/h	1747

RO 129644 B1

Tabelul 5 (continuare)

Nr. crt.	Caracteristica	UM	Valoare
4.	Numărul de turnuri solare rotative	buc	7
5.	Aportul maxim suplimentar de căldură furnizată prin serpentină de turnurile evaporatoarelor solare rotative	MJ/h	2446
6.	Concentrația în CaCl ₂ a influentului	%	12
7.	Debitul masic al influentului	t/h	8,33
8.	Concentrația maximă în CaCl ₂ a influentului	%	40

Tabelul 6

Principalele caracteristici ale liniei de evaporare avansată a apei și de cristalizare a sării solide

Nr. crt.	Caracteristica procesului	UM	Valoare
*	Faza de salefieri		
1.	Cantitatea de căldură necesară concentrării finale și salefierii	MJ/h	4806
2.	Debitul maxim al influentului CaCl ₂ 40% la toba de salefieri	t/h	2,00
3.	Cantitatea orară maximă de CaCl ₂ solidă produsă	t/h	1,40

În tabelul 7 sunt prezentate consumurile de energie convențională și utilități necesare întregului proces tehnologic.

Tabelul 7

Consumuri de energie și utilități

*	Natura utilităților	UM	Cantitate
1.	Consum de energie electrică	kWh	60
2.	Consum de abur de joasă presiune (2 bari)	t/h	3,1
3.	Consum de apă de răcire la toba de salefieri	mc/h	3

Astfel, după cum s-a mai arătat, instalația de obținere a clorurii de calciu solide sub forma dihidrat se compune, conform invenției, din două linii care funcționează înseriat (fig. 1):

- linia de concentrare a clarului de batal;
- linia de evaporare avansată a apei și de obținere a sării solide.

Din rezervorul 1 de materie primă, transportată de la iazurile de decantare și neutralizată direct cu HCl prin dozare cu ejector la stația de încărcare, clarul de batal este pompat printr-un sistem de schimbătoare de căldură 2, pentru preîncălzirea lui, apoi este distribuit pe un număr de 7 unități rotative de evaporare peliculară 3. Acestea funcționează cu aport caloric combinat:

- energie solară prin efectul de seră dat de penetrarea ei prin suprafețe vitroase și concentrarea prin intermediul pereților metalici profilați, de culoare neagră;
- energie termică transferată la perete printr-o serpentină cu apă fierbinte.

Tamburul, pe ai cărui pereți metalici fierbinți, de culoare neagră, se scurge într-o peliculă fină, clarul de batal, concentrându-se treptat în mișcarea lui descendentă, fiind colectat într-o rigolă circulară, aflată la extremitatea de jos, se rotește pentru a realiza o expunere uniformă a lichidului la soare.

RO 129644 B1

Apa separată ca urmare a condensării la peretele transparent se colectează într-o altă rigolă circulară, pe care se sprijină peretele din sticlă, static.	1
După concentrarea primară în turnurile peliculare rotative, soluția conținând 40% CaCl_2 nu poate fi stocată din două motive [L. Filipescu, R.I. Filip, Tehnologia produselor sodice și clorosodice, vol. 2, Editura Tehnică, București, 1986 , R. Kuzman, Tabele și diagrame termodinamice, Editura Tehnică, București, 1978]:	3 5
1. Se pierde cel puțin o parte din energia termică acumulată în masa de soluție trecută prin sistemul de preîncălzire și turnul de concentrare, ceea ce determină un aport ulterior suplimentar de căldură la faza de salefieri.	7 9
2. La răcirea soluției concentrate, este posibilă cristalizarea sării și depunerea ei în rezervoarele de stocare sau în țevile traseelor prin care aceasta este vehiculată către toba de salefieri.	11
Sarea în stare solidă se obține la evaporarea apei din soluția concentrată de CaCl_2 în linia de salefieri.	13
Pentru aceasta, din colectorul general de soluție de la turnurile de evaporare cu aport de energie solară, concentratul rezultat este trimis direct, prin intermediul unei pompe cu roți dințate, la toba de salefieri 4, în care are loc evaporarea înaintată a apei. Utilajul se prezintă sub formă de incintă cilindrică, de asemenea, rotativă, antrenată cu un motor electric, cuplat la o roată și o coroană dințate. Toba este ușor înclinată, pentru a facilita transportul gravitațional al sării solide către extremitatea de jos.	15 17 19
Încălzirea utilajului se realizează cu abur de joasă sau medie presiune în mantaua sa [H. Theil, Termodinamică și mașini termice, Lit. IP Timișoara, 1972 ; I. Vlădea Tratat de termodinamică tehnică și transmiterea căldurii, Editura didactică și pedagogică, București, 1974 , și C. Ungureanu, Generatoare de abur pentru instalații energetice, clasice și nucleare, Editura didactică și pedagogică, București, 1978].	21 23 25
În funcție de temperatura din toba de salefieri, precum și de timpul de menținere a CaCl_2 în acest utilaj, se poate obține sarea anhidră sau sub formă de hexahidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), respectiv, dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [L. Filipescu, R.I. Filip, Tehnologia produselor sodice și clorosodice, vol. 2, Editura Tehnică, București, S.C. Chimcomplex SA Borzești, Autorizație integrată de mediu (raport dezbateri publică), ARPM Bacău 2012, C.D. Nenițescu, Chimie Generală, Editura didactică și pedagogică, București, 1979]. Pentru tehnologia conform invenției, se preferă ca produs comercial $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, din rațiunile menționate la partea de fundamentare din exemplul 1.	27 29 31 33
Sarea obținută în stare fierbinte este trimisă apoi, cu ajutorul unui transportor cu șnec, la partea superioară a agregatului de răcire 5 [I. Vlădea, Tratat de termodinamică tehnică și transmiterea căldurii, Editura didactică și pedagogică, București, 1974]. Acesta este confecționat din tablă de oțel și este identic din punct de vedere constructiv cu o tobă de salefieri, cu diferența că prin manta circulă apă rece sau solă chiar pe bază de clorură de calciu.	35 37
După răcire, sarea solidă, cristalizată cu două molecule de apă, este transportată cu alt transportor cu șnec la mașina de ambalare 6. Cum s-a mai precizat și anterior, ambalarea se poate face la sac dublu din hârtie și țesătură de polipropilenă de 20 kg, 40 kg sau 50 kg, precum și la big-bag de 500 kg cu înveliș dublu, foarte bine închise, în scopul de a proteja produsul de umezeală.	39 41 43
Ambalarea se desfășoară automat, într-o mașină destinată dozării materialelor sub formă de pulbere, sau granule.	45
Exemplul 3. Unitatea (turnul) rotativă de evaporare peliculară, cu aport caloric combinat, de energie solară și apă fierbinte.	47

RO 129644 B1

1 Faza de evaporare cu aport de energie solară [US 102633, A. Attia, Solar Energy, 2012, 86(9), Z. X Chen, ș.a, Solar Energy, 2012, 86(1) și V. Gude, ș.a, Applied Energy, 3 2012, 91(1)] are drept scop eliminarea apei conținute până la o valoare a concentrației clorurii de calciu de 40%, corespunzătoare viscozității dinamice de 50 cP, convenabilă vehiculării 5 soluției calde prin instalație.

6 Sistemul de evaporare pelicular, conform invenției, urmărește, în principal, concentrarea 7 fazei saline, în vederea recuperării ei din clarul de batal. Pentru funcționarea continuă, pe 8 timpul nopții, precum și în zilele caracterizate de un aport redus de energie solară, turnul de 9 evaporare este dotat la interior cu o serpentină, alimentată cu apă fierbinte (fig. 2).

10 Prin urmare, prin tehnologia conform invenției, se recuperează faza salină, în vederea 11 obținerii clorurii de calciu solide, iar apa separată reprezintă un produs secundar, care poate fi 12 recirculat parțial, ca apă de adaos la producerea apei fierbinți [I. Vlădea **Tratat de 13 termodinamică tehnică și transmiterea căldurii, Editura didactică și pedagogică, București, 14 1974]** pentru alimentarea serpentinelor interioare ale evaporatoarelor peliculare rotative.

15 Evaporatorul pelicular rotativ (fig. 2) este de formă tronconică și se compune din 16 peretele vitros static **a**, realizat din geam de sticlă, plăci de policarbonat sau folie groasă de 17 polietilenă, având la partea inferioară o rigolă circulară din jgheab de tablă sau PVC **d**, în care 18 este colectată apa condensată.

19 În interiorul acestui înveliș transparent prin care este captată energia solară, simultan 20 cu condensarea apei rezultate din procesul de concentrare a clarului de batal sub formă de 21 soluție CaCl_2 40%, se rotește un tambur **b**, construit din tablă cutată de oțel, vopsită în culoarea 22 neagră, având rolul de concentrare a energiei solare sub formă de energie termică. La partea 23 superioară a acestui tambur, este prevăzut un sistem circular de distribuție a clarului de batal 24 preîncălzit **c**, realizat din țevă de oțel perforată. Clarul de batal, conținând clorură de calciu, 25 se prelinge într-o peliculă fină, de grosime maximă 1,5 mm. La partea inferioară, tamburul 26 este prevăzut și el cu rigolă circulară **e**, realizată din tablă de oțel, cu rolul de a colecta soluția 27 fierbinte de CaCl_2 40%.

28 Pe timpul zilei, tamburul este antrenat în mișcare de rotație prin intermediul unui motor 29 electric și al unui reductor **f**, cu rolul de a realiza o distribuție uniformă a energiei solare pe 30 întreaga sa suprafață.

31 Pentru încălzirea pe timpul nopții sau în zilele fără soare, suprafața interioară tamburului 32 este prevăzută cu serpentina de cupru alimentată cu apă fierbinte **g**.

33 Principalele caracteristici tehnice ale unității (turnului) rotative de evaporare peliculară, 34 cu aport caloric combinat, de energie solară și apă fierbinte, inventat de autori, sunt prezentate 35 în tabelul 8.

37 *Tabelul 8*

38 *Principalele caracteristici constructive și tehnice ale unității rotative de evaporare 39 peliculară, cu aport caloric combinat, de energie solară și apă fierbinte*

Nr. crt.	Caracteristica	UM	Valoare
41 1.	Suprafața corpului vitros	m	305
42 2.	Diametrul inferior	m	10,5
43 3.	Diametrul superior	m	7
44 4.	Înălțimea	m	9
45 5.	Suprafața de evaporare a tamburului rotitor	m	256

Tabelul 8 (continuare)

Nr. crt.	Caracteristica	UM	Valoare
6.	Diametrul inferior al tamburului	m	10
7.	Diametrul superior al tamburului	m	6,5
8.	Înălțimea tamburului	m	8
9.	Frecvența rotației	rot/ min	1
10.	Intensitatea evaporării în turn	kg/mp h	4,85
11.	Cantitatea maximă de căldură solară furnizată de turnul evaporatorului solar rotativ	MJ/h	249
12.	Aportul de căldură furnizată prin serpentină de turnul evaporatorului solar rotativ	MJ/h	349
13.	Concentrația în CaCl ₂ a influentului	%	12
14.	Debitul masic al influentului	t/h	1,20
15.	Concentrația în CaCl ₂ a efluentului	%	40

Lista indicilor de la fig. 1:	15
1 - rezervor pentru stocarea clarului de batal utilizat ca materie primă;	17
2 - preîncălzitor pentru clarul de batal;	
3 - turn rotativ de evaporare peliculară, cu aport caloric de energie solară și apă fierbinte;	19
4 - toba de salefierire;	21
5 - agregatul de răcire a CaCl ₂ · 2H ₂ O;	
6 - mașina de ambalat produsul finit.	23
 Lista indicilor de referință pentru fig. 2:	 25
a - suprafață vitroasă transparentă;	
b - corpul evaporatorului pelicular din tablă neagră cutată;	27
c - sistem de distribuție uniformă a clarului de batal;	
d - canal circular de colectare a apei distilate;	29
e - canal de colectare circular a concentratului de CaCl ₂ ;	
f - sistem de antrenare circulară a tamburului pelicular rotitor;	31
g - serpentină internă pentru încălzire cu apă fierbinte.	33
 Lista indicilor de referință pentru fig. 3:	 35
1 - suprafață de sticlă;	35
2 - suprafață de tablă vopsită în negru;	
3 - pompă dozatoare;	37
4 - preîncălzitor;	
5 - serpentină de încălzire cu apă fierbinte.	39

RO 129644 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a clorurii de calciu solide sub formă de sare dihidrat prin utilizarea ca materie primă a clarului de batal rezultat la decantarea apelor reziduale provenite din tehnologia de fabricare a sodei prin metoda Solvay, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde următoarele etape:

7

a) preluarea clarului de batal din rigola de evacuare la emisar prin intermediul unei stații de captare;

9

b) neutralizarea clarului de batal cu acid clorhidric până la o valoare a pH-ului cuprinsă între 7 și 8, apoi încărcarea în mijloace de transport;

11

c) concentrarea clarului neutralizat în etapa b) și preîncălzit la o temperatură de 50...55°C, prin scurgerea acesteia sub forma unei pelicule fine, cu o grosime de 1,5 mm, pe pereții turnului rotativ de evaporare peliculară la temperatura de 110...120°C, cu utilizarea energiei solare pentru obținerea unei soluții de CaCl_2 de concentrație 40%;

13

15

e) evaporarea avansată a apei într-o tobă de salefiere și obținerea produsului finit sub formă de $(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

17

2. Instalație pentru realizarea procedurii definite în revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-un rezervor (1) pentru stocarea clarului de batal utilizat ca materie primă, un preîncălzitor (2) cu apă fierbinte pentru clarul de batal, un turn rotativ de evaporare peliculară (3) cu aport caloric de energie solară și apă fierbinte, o toba de salefiere (4), un agregat de răcire a sării sub forma $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) și o mașină de ambalat sarea sub formă de produs finit (6).

19

21

23

3. Instalație conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că** turnul rotativ de evaporare peliculară (3) este constituit dintr-un corp tronconic (a), static, vitros și transparent, un tambur tronconic rotativ (b) din tablă neagră cutată, un sistem de distribuție (c) uniformă a clarului de batal, un canal circular de colectare a apei distilate (d), un canal circular de colectare a concentratului de 40% CaCl_2 (e), un sistem de antrenare în mișcare circulară a tamburului pelicular rotitor (f) și o serpentină internă pentru încălzire cu apă fierbinte (g).

25

27

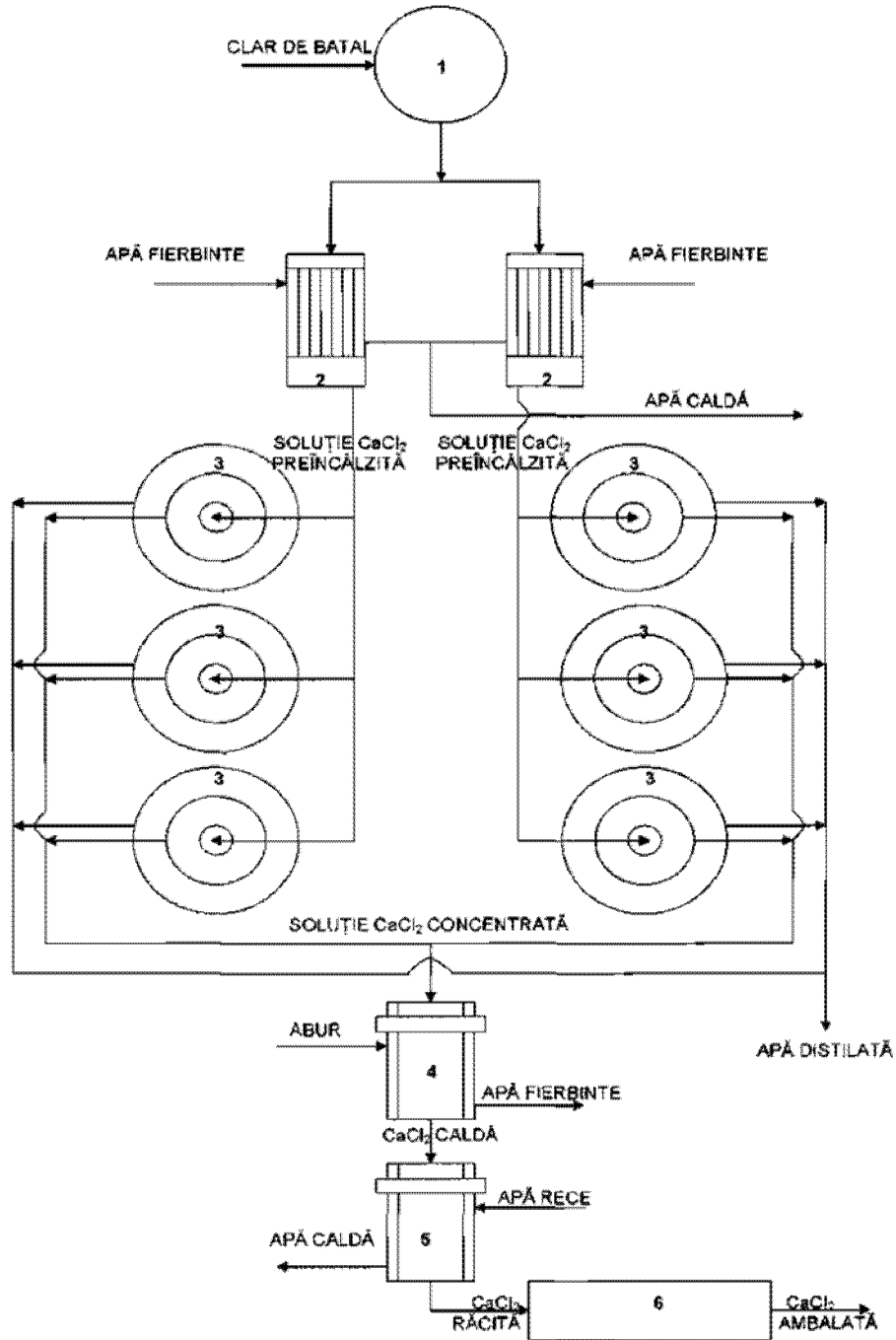


Fig. 1

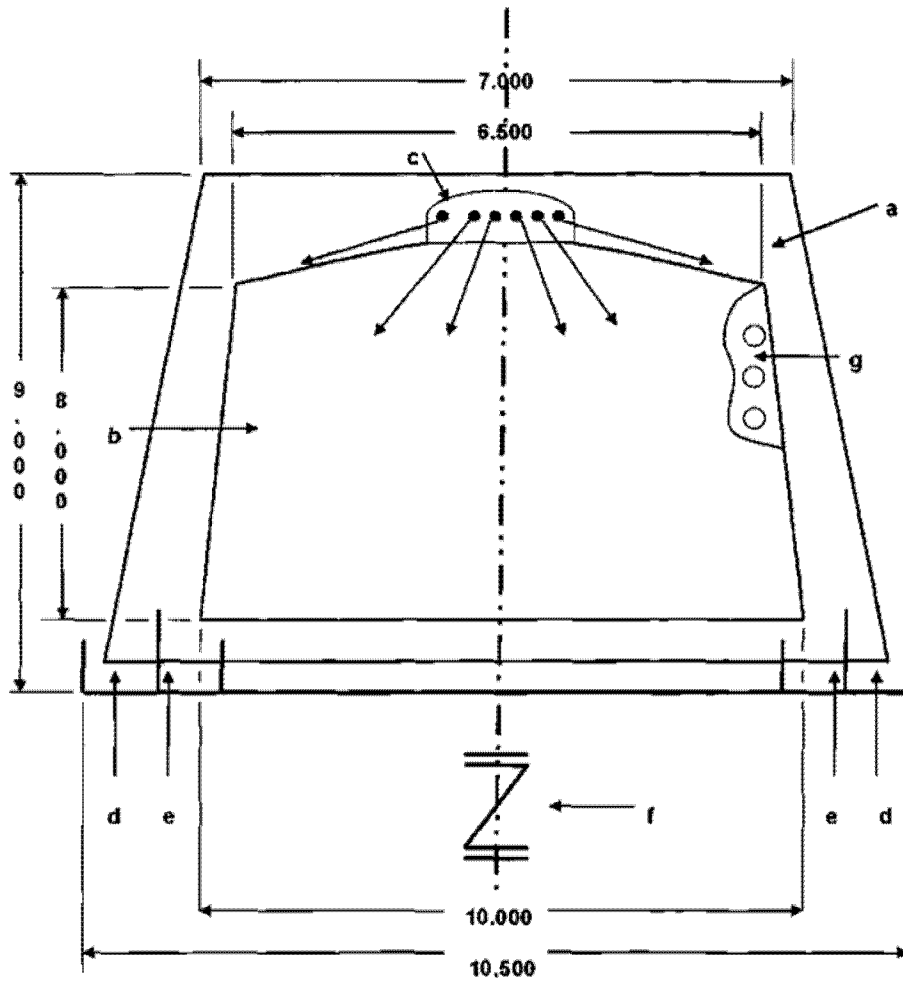


Fig. 2

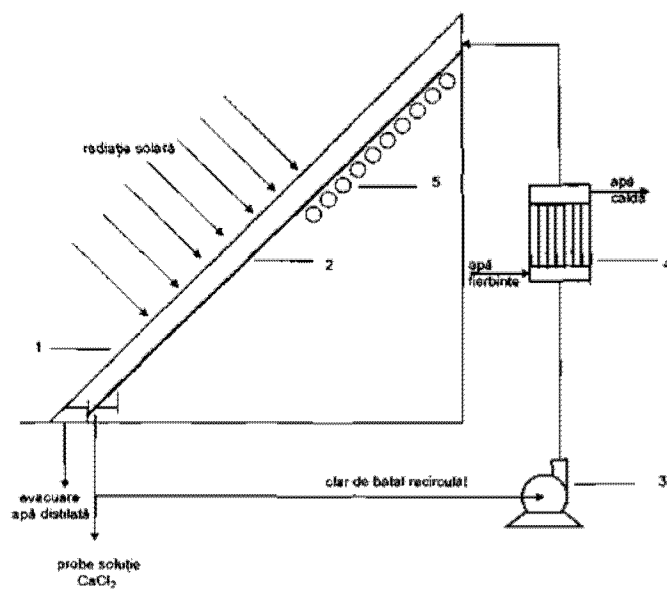


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C01F 11/32 (2006.01);

B01D 1/22 (2006.01)

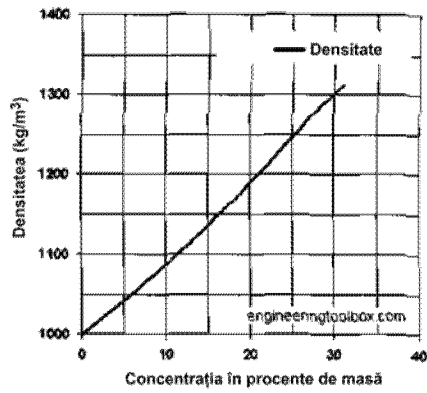


Fig. 4

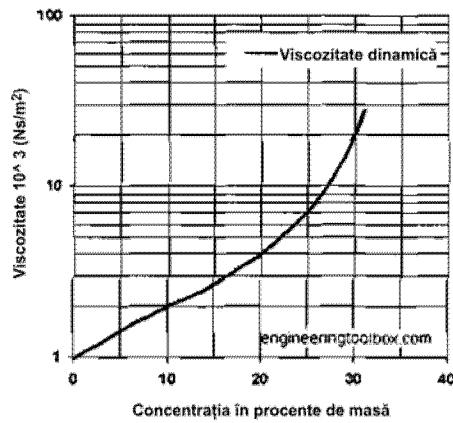


Fig. 5

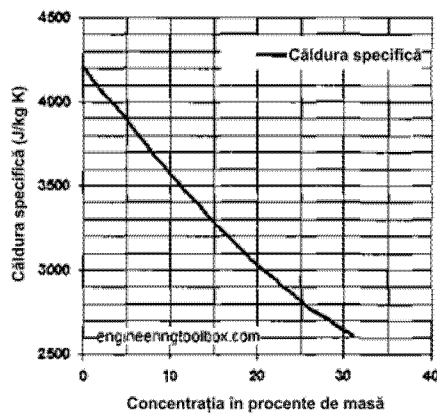


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 537/2015