(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) **RO 123510 B1**

(51) **Int.Cl.**
C01F 11/18 (2006.01)

(12) # BREVET DE INVENŢIE

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

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

(45) Data publicării menţiunii 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, BUCUREŞTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **CĂPĂŢ CONSTANTIN**, *STR.FĂGĂRAŞ NR.38, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **UDREA ION**, *INTRAREA VASILE PĂUN NR.5, ET.5, AP.12, SECTOR 5, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **MĂNTESCU OCTAVIAN MIRCEA**, *ALEEA MIREA MIOARA LUIZA NR.5, BL.6, SC.1, AP.57, SECTOR 4, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **MOROIANU SOFIA**, *ALEEA LUNCA SIRETULUI NR.10, BL.M 45 B, SC.1, AP.15, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **UDREA ELINOR**, *INTRAREA VASILE PĂUN NR.5, ET.5, AP.12, SECTOR 5, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **MANEA GIANINA MARIANA**, *STR.DOAMNA GHICA NR.30, BL.11, SC.2, AP.60, SECTOR 2, BUCUREŞTI, 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, BUCUREŞTI*

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

(54) # PROCEDEU DE OBŢINERE A PARTICULELOR DE CARBONAT DE CALCIU

(57) **Rezumat:**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a particulelor de carbonat de calciu din hidroxid de calciu rezultat ca produs secundar, la fabricarea acetilenei, prin solubilizarea acestuia într-o soluţie de sare de amoniu aleasă, de preferinţă, dintre clorură, bromură, azotat şi acetat, urmată de carbonatarea cu CO_2 sau cu un amestec de CO_2-aer, la un raport molar de minimum 1/6 şi o viteză spaţială de 100-200 h^{-1}.

Revendicări: 4
Figuri: 2

Examinator: **ing. ANDREI ANA**

Orice persoană are dreptul să formuleze în scris şi motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenţie, în termen de 6 luni de la publicarea menţiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 123510 B1

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 acetilenei.

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

Impuritățile solubile şi insolubile, prezente în suspensia de hidroxid de calciu, ca: metale, zgură, minerale şi carbon, provin din cocsul şi calcarul utilizat la fabricarea carbidului.

Şlamul de hidroxid de calciu se caracterizează printr-o bazicitate ridicată (*p*H = 12) şi o masă semnificativ mai mare decât a materiei prime - carbidul - sau a produsului principal - acetilena.

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

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

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

- suprafața specifică, mărimea, forma cristalografică şi morfologia particulelor;
- modificarea caracterului suprafeței particulelor prin depunere superficială de săruri ale acizilor graşi.

Astfel, în industria materialelor plastice, umplutura de carbonat de calciu are un rol pozitiv atât prin îmbunătățirea proprietăților lor reologice, cât şi prin scăderea toxicității produşilor de ardere, în cazul unor incendii, prin neutralizarea componenților acizi.

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 procesului este cea de dizolvare a hidroxidului de calciu, deoarece solubilitatea acestuia este redusă (1,6 g/l), iar timpul de reacție este foarte lung. În acelaşi timp, există pericolul carbonatării superficiale a particulelor de hidroxid de calciu, ceea ce conduce la randamente scăzute de carbonatare şi la un produs final impurificat cu hidroxid de calciu.

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

Sunt cunoscute diverse soluții, vizând evitarea introducerii în reacția de carbonatare a hidroxidului de calciu sub formă de suspensie. Astfel, Bunger şi colaboratorii [1, 2, 3] 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 hidroxid de calciu, care este în final carbonatată. Se obține carbonatul de calciu cu o puritate de 98%, dar procedeul, implicând vehicularea unor volume mari de soluție, conduce la costuri ridicate de producție.

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 şi sunt necesare cantități mari de hidrocarburi saturate C_6-C_{10}, ca mediu de dispersie, transpunerea în practică a procedeului este dificilă şi 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 şi uniformă. Carbonatarea unor cantități mai mari se poate realiza în proporție de 94% numai în două etape şi cu o calitate mai slabă a produsului final.

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

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în stabilirea reactanților, a proporțiilor acestora şi a condițiilor de reacție astfel încât, prin caracterul selectiv al reactantului utilizat la solubilizare şi a proprietăților adsorbante a precipitatului de hidroxid de calciu, pentru cationi, oxianioni şi microparticulele de carbon, să se asigure concentrarea impurităților în şlamul 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 : şlam de hidroxid de amoniu de 2,5...25 şi o viteză spațială de 100...200 h^{-1}.

În etapa de solubilizare a şlamului de hidroxid de calciu, are loc şi o autopurificare, datorită caracterului selectiv al reactantului utilizat la solubilizare şi proprietăților absorbante a precipitatului de hidroxid de calciu, pentru cationi, oxianioni şi microparticulele de carbon. Majoritatea impurităților se concentrează în şlamul 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 şi 4 µm şi o puritate avansată, având concentrații în carbonat de calciu de minimum 99,1%.

Conform invenției, procedeul pentru valorificarea şlamului de hidroxid de calciu, rezultat de la fabricarea acetilenei, sub formă de particule sferice de carbonat de calciu de puritate avansată, se desfăşoară 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 şlam, conform reacției:

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4X \leftrightharpoons CaX_2 + 2NH_4OH \qquad (1)$$

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 şlamul 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 şi masa de şlam de hidroxid de calciu.

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:

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

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, conținând dioxid de carbon sau un amestec CO_2 - aer, la un raport molar de minimum 1/6.

În reactorul de carbonatare, procesul se desfăşoară conform reacției:

$$CaX_2 + 2NH_4OH + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NH_4X + H_2O \quad (2)$$

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:

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

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

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- valorificarea superioară a unui deşeu - şlamul de hidroxid de calciu rezultat în procesul de fabricare al acetilenei;
- posibilitatea obținerii unui carbonat de calciu care, prin caracteristicile fizico-chimice (structură şi puritate avansată), îşi găseşte aplicații într-o serie de domenii speciale precum industria cosmetică şi farmaceutică etc.;
- prin transformarea hidroxidului de calciu, produs coroziv şi poluant, într-un produs inert din punct de vedere chimic şi cu posibilități de valorificare, se reduc substanțial spațiile destinate batalurilor de produse reziduale;
- reducerea cheltuielilor prin recircularea soluției de sare de amoniu, utilizată la solubilizarea şlamului de hidroxid de calciu;
- condițiile de proces sunt relativ simple şi uşor de reprodus, transpunerea industrială putându-se realiza cu investiții minime şi cheltuieli materiale şi de manoperă reduse.

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.

Exemplul 1. Se iau 10,6 g de şlam de hidroxid de calciu impur, rezultat de la fabricarea acetilenei din carbid, cu o umiditate de 44,7% şi se supun solubilizării cu 100 ml soluție de sare de amoniu 1,5 M (ρ = 1,04 g/ml; R = 10), rezultând 114 g de suspensie de hidroxid de calciu impur, în soluție amoniacală de sare solubilă de calciu.

Suspensia obținută se supune filtrării, rezultând 4,19 g şlam rezidual de hidroxid de calciu, cu o umiditate de 78,4% şi 109 g de soluție amoniacală de sare solubilă de calciu (ρ = 1,04 g/ml). Randamentul procesului de solubilizare a şlamului de hidroxid de calciu este de 84,5%.

Soluția amoniacală de sare solubilă de calciu este carbonatată cu un flux gazos, conținând dioxid de carbon, având un debit de 11 l/h, timp de 15 min, rezultând 112 g suspensie 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% şi 96 g soluție sare de amoniu (ρ = 1,04 g/ml).

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

Pierderile tehnologice sunt de 0,45...1,35%.

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, şi repetat de patru ori, astfel încât întregul proces a cuprins cinci cicluri de obținere a particulelor sferice de carbonat de calciu.

În ciclurile 2...5, randamentul de solubilizare şi de obținere a carbonatului de calciu s-a stabilizat în domeniul 75,5...78,7%.

Exemplul 2. Se iau 10,16 g de şlam de hidroxid de calciu impur, rezultat de la fabricarea acetilenei din carbid, cu o umiditate de 45,3% şi se supun solubilizării cu 200 ml soluție de sare de amoniu 1,5 M (ρ = 1,04 g/ml; R = 20), rezultând 208 g de suspensie de hidroxid de calciu impur în soluție amoniacală de sare solubilă de calciu.

Suspensia obținută se supune filtrării, rezultând 2,83 g şlam rezidual de hidroxid de calciu, cu o umiditate de 82,9% şi 203,4 g de soluție amoniacală de sare solubilă de calciu (ρ = 1,04 g/ml), Randamentul procesului de solubilizare al şlamului de hidroxid de calciu este de 91,3%.

Soluția amoniacală de sare solubilă de calciu este carbonatată, în condițiile de la exemplul 1, cu un amestec CO_2 - aer, la un rapot 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% şi 196,5 g soluție sare de amoniu (ρ = 1,04 g/ml).

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%.

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, şi repetat de patru ori, astfel încât întregul proces a cuprins cinci cicluri de obținere a particulelor sferice de carbonat de calciu.

În ciclurile 2...5, randamentul de solubilizare şi de obținere a carbonatului de calciu s-a stabilizat în domeniul 85,1...87,4%.

Caracterizarea fizico-chimică a particulelor de carbonat de calciu a indicat:

- concentrația în carbonat de calciu: 99,1...99,3%;
- particule sferice cu dimensiuni între 2 şi 6 µm, dintre care 72% au diametrul între 3 şi 4 µm (fig. 2).

Revendicări

1. Procedeu de obținere a carbonatului de calciu sub formă de particule sferice cu dimensiunea cuprinsă între 2 şi 6 µm, prin solubilizarea şlamului de hidroxid de calciu rezultat în procesul de fabricare a acetilenei şi 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 : şlam de hidroxid de amoniu de 2,5...25 şi o viteză spațială de 100...200 h^{-1}.

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

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluția de sare de amoniu, utilizată la solubilizarea şlamului de hidroxid de calciu, poate fi un amestec dintre o soluție proaspătă şi 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.

4. Procedeu conform revendicărilor 1 şi 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 şlam.

(51) Int.Cl.
C01F 11/18 (2006.01)

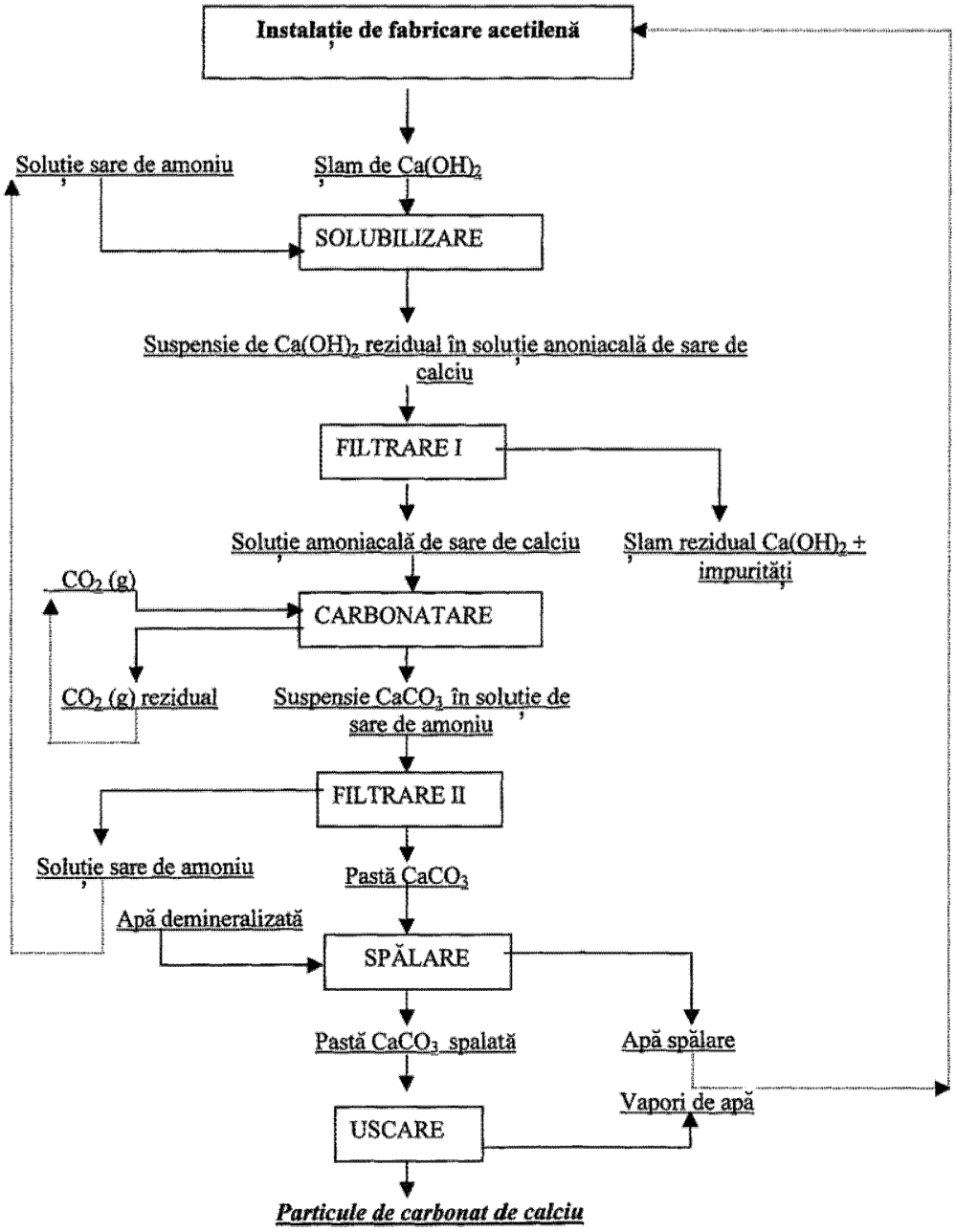

Fig. 1

(51) Int.Cl.
C01F 11/18 (2006.01)

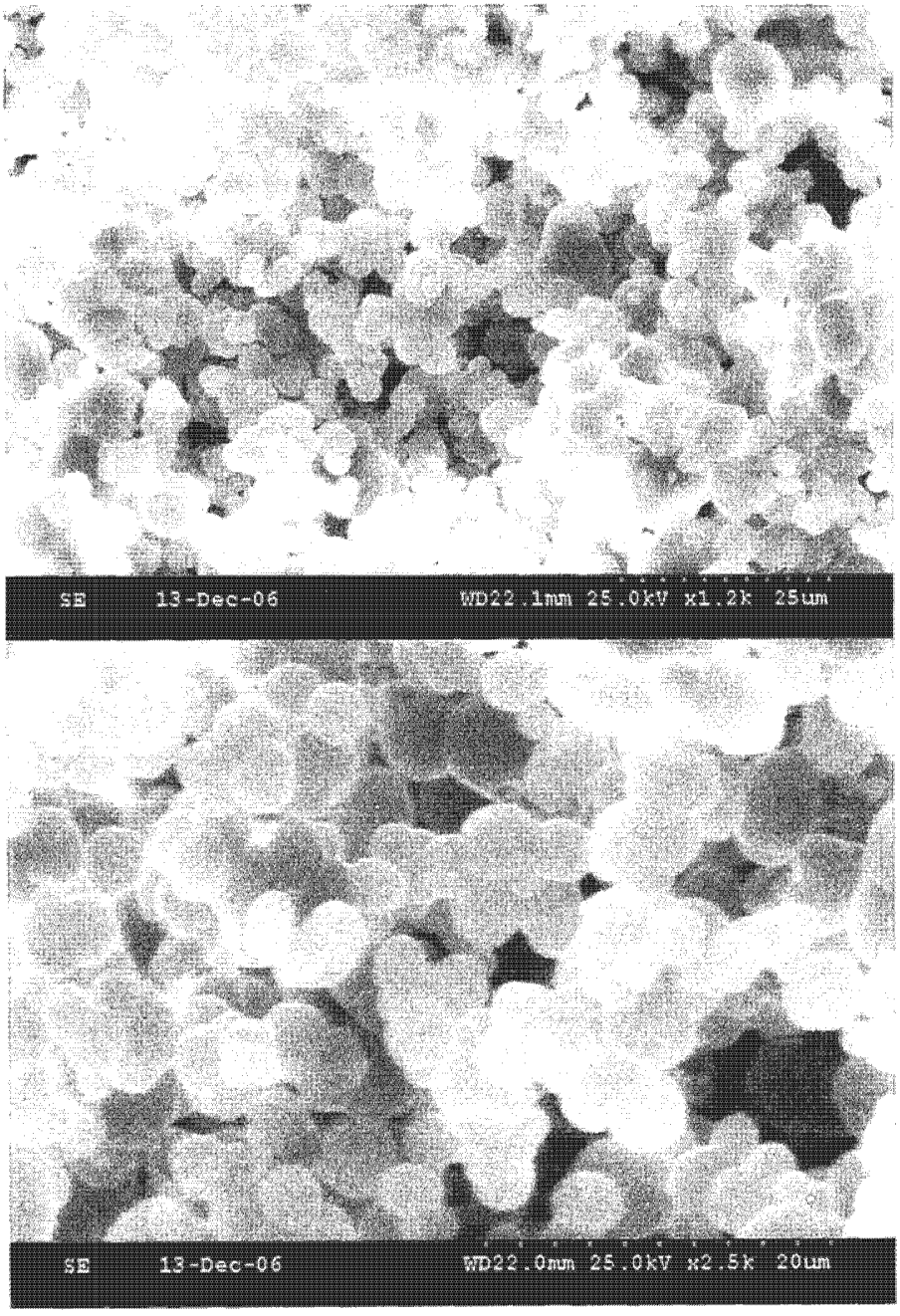

Fig. 2

Editare şi tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenţii şi Mărci
sub comanda nr. 69/2013