

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2008.03.28	(73) Titular(es): YARA INTERNATIONAL ASA	
(30) Prioridade(s): 2007.03.28 NO 2007 1631	P.O. BOX 2464 SOLLI 0202 OSLO	NO
(43) Data de publicação do pedido: 2008.10.02	(72) Inventor(es): FRANK ROBERT ERIKSEN	NO
(45) Data e BPI da concessão: 2010.06.28 126/2010	HANS KRISTIAN AUSTAD	NO
	(74) Mandatário: ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA	
	RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE NITRATO DE CÁLCIO E PRODUTOS SEUS DERIVADOS.**

(57) Resumo:

O PRESENTE INVENTO REFERE-SE A UM PROCESSO PARA PRODUZIR NITRATO DE CÁLCIO PURIFICADO. DEVIDO À INTRODUÇÃO DUMA ETAPA DE CENTRIFUGAÇÃO NUMA FASE ANTERIOR DO PROCESSO, A SEDIMENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS INSOLÚVEIS EM ÁGUA É IMPEDIDA NUMA FASE POSTERIOR DO PROCESSO, PELO QUE A FLOTAÇÃO PODE SER EFICAZMENTE REALIZADA. A FILTRAÇÃO EM AREIA FINALIZA O PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO PRESENTE INVENTO E DESTE MODO A QUANTIDADE DE IMPUREZAS NA SOLUÇÃO É SURPREENDENTEMENTE REDUZIDA. POR ESTE PROCESSO CONTÍNUO É POSSÍVEL OBTER NITRATO DE CÁLCIO MANIFESTAMENTE PURIFICADO, EM QUE O TEOR DE PARTÍCULAS INSOLÚVEIS EM ÁGUA É BASTANTE INFERIOR A 150 PPM NO NITRATO DE CÁLCIO SÓLIDO.

RESUMO

"Processo para purificação de nitrato de cálcio e produtos seus derivados"

O presente invento refere-se a um processo para produzir nitrato de cálcio purificado. Devido à introdução duma etapa de centrifugação numa fase anterior do processo, a sedimentação das partículas insolúveis em água é impedida numa fase posterior do processo, pelo que a flotação pode ser eficazmente realizada. A filtração em areia finaliza o processo de purificação do presente invento e deste modo a quantidade de impurezas na solução é surpreendentemente reduzida. Por este processo contínuo é possível obter nitrato de cálcio manifestamente purificado, em que o teor de partículas insolúveis em água é bastante inferior a 150 ppm no nitrato de cálcio sólido.

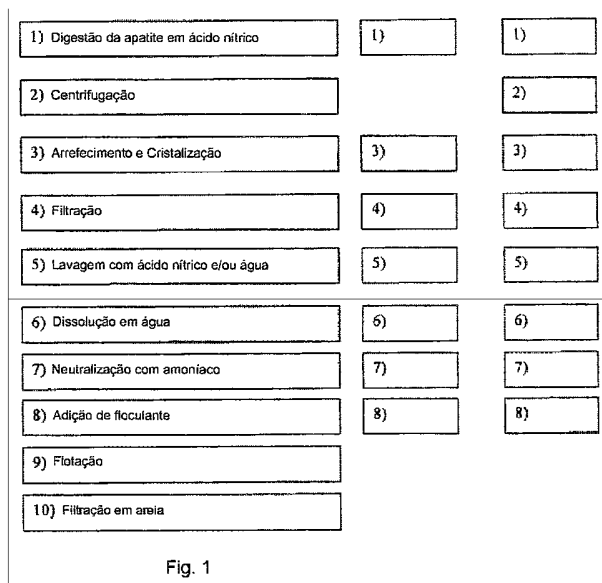


Fig. 1

DESCRIÇÃO

"Processo para purificação de nitrato de cálcio e produtos seus derivados"

O presente invento refere-se a um processo para purificação de nitrato de cálcio produzido a partir de fosfato, e ao nitrato de cálcio produzido pelo processo do presente invento.

Antecedentes

O nitrato de cálcio pode ser produzido dissolvendo fosfato natural em ácido nítrico e em seguida precipitando nitrato de cálcio tetra-hidratado por arrefecimento da solução de digestão. O nitrato de cálcio precipitado (NC) é separado da solução de digestão e neutralizado antes da formação de partículas.

Os minerais de fosfato em bruto, por exemplo apatite, contêm elevadas concentrações de iões OH^- , F^- ou Cl^- no cristal. Portanto, cristais de nitrato de cálcio produzidos a partir de apatite contêm normalmente impurezas na forma de flúor e compostos fosforosos. Também pode haver outras impurezas envolvidas tais como ferro, alumínio, etc. Estas impurezas devem ser removidas para obter um produto de nitrato de cálcio adequado para aplicações técnicas, isto é como coagulante para látex, acelerador de presa do betão, para prevenção da acidificação de reservatórios de óleo, etc.

Estado da arte

A separação de impurezas sólidas numa solução/fundido de nitrato de cálcio por deposição é descrita na patente Russa RU 2228906. Outros processos de purificação incluem a precipitação do flúor e contaminantes fosforosos como apatite e CaF_2 na etapa de neutralização ajustando a proporção P/F e neutralizando a pH 5-6, e separando os precipitados obtidos em centrífugas decantadoras (patente US 4952379). Contudo, estes processos não obtêm uma separação completa das partículas insolúveis sem utilizar quantidades excessivas de água para aumentar a diferença de densidade entre os

precipitados/partículas sólidos e a solução salina, e/ou aumentar o tempo de deposição para valores impraticáveis para um processo de produção contínuo.

A patente US 5009792 descreve um processo de flotação para purificação de soluções salinas aquosas, mas baseia-se na adição de compostos orgânicos formadores de espuma como ceras, óleos e tensioactivos. Isto pode ser eficaz por exemplo para purificação de um produto de nitrato de cálcio dissolvido contendo revestimentos de cera/óleo. Contudo, para produtos técnicos componentes orgânicos são indesejados e a sua utilização deve ser limitada ao mínimo para evitar contaminação no produto final em partículas.

A purificação por filtro de prensa ou outro tipo de equipamento de filtração é também um processo conhecido para purificação duma solução salina a elevados níveis de pureza. Contudo, para utilização na purificação de nitrato de cálcio a partir de apatite, os filtros necessitam dum adjuvante de filtração (por exemplo, terra de diatomáceas) para manter um fluxo aceitável através do bolo de filtração. A quantidade de adjuvante de filtração limita a utilização deste equipamento a volumes de produção mais pequenos, visto que o bolo de filtração deve ser descartado de forma ecologicamente responsável, e deste modo induz um custo elevado. A maior parte dos filtros também funcionam em descontínuo, o que é uma desvantagem num processo que contrariamente é contínuo.

Também, nenhum dos processos de purificação do estado da arte (excepto alguns sistemas com filtro) obtém uma qualidade "super pura"; o teor típico de partículas insolúveis em água é de 400-1000 ppm.

Objectivo do invento

O objectivo principal do presente invento é proporcionar um processo contínuo e eficaz para purificação de nitratos de cálcio em fusão produzidos por digestão de fosfato em bruto.

Um objectivo adicional é obter um processo que permita uma redução do teor de insolúveis em água no nitrato de cálcio fundido até bastante abaixo de 100 ppm.

Outro objectivo do invento é proporcionar um processo de produção que supere as desvantagens acima referidas.

Os objectivos do invento podem ser atingidos pelos meios como adiante se apresenta na descrição seguinte do invento e/ou nas reivindicações da patente anexas.

Lista de abreviaturas

NC nitrato de cálcio
i.a. insolúvel em água

Descrição do invento

No processo actualmente utilizado, o fosfato em bruto é tipicamente digerido em ácido num vaso de digestão, e depois a solução de digestão é arrefecida para precipitar nitrato de cálcio tetra-hidratado num cristalizador. Os cristais de nitrato de cálcio formados são separados do líquido restante por filtração, lavados com ácido nítrico e/ou água, dissolvidos em água e neutralizados com solução aquosa de amoníaco. Durante este processo de neutralização formam-se muitos compostos insolúveis, como fluoreto de cálcio, apatite, (fosfatos de cálcio, hidróxidos de cálcio, fosfatos de ferro, etc.). Além disso, a solução neutralizada conterá materiais insolúveis originários do fosfato em bruto, como sílica e silicatos. Para purificar a solução de NC neutralizada, é adicionada água para atingir uma certa densidade e é misturado um agente floculante na solução de NC. As impurezas são substancialmente depositadas, mas têm de ser removidas por centrifugação. O centrifugado é evaporado para corrigir o teor em água e transformado em partículas (granulado ou peletizado). Por este processo é obtido um produto NC sólido que tem tipicamente 1200 ppm de material insolúvel. Se o produto NC sólido é dissolvido em água origina uma solução leitosa devido a estes insolúveis.

Para conseguir uma pureza acrescida do nitrato de cálcio, acreditava-se que uma centrifugação adicional após a etapa de digestão do fosfato iria reduzir a quantidade de impurezas. Os ensaios efectuados mostraram que as impurezas foram apenas reduzidas até certo ponto.

O invento baseia-se na revelação surpreendente que colocando pelo menos uma centrífugadora depois do digestor e antes do cristalizador, se torna possível obter uma purificação substancialmente melhor substituindo a anterior unidade de centrifugação por uma unidade de flotação. A segunda etapa de purificação pode ser melhorada adicionando uma etapa de filtração em areia depois da flotação. Pela centrifugação imediatamente após a digestão, a lama contendo o material insolúvel da unidade de digestão é removida numa etapa anterior, e é surpreendente que esta remoção faça que as partículas insolúveis restantes ascendam à superfície por adição dum agente floculante à solução de NC neutralizada. Sem ser determinado pela teoria acredita-se que removendo as partículas pesadas, a separação na etapa de flotação é surpreendentemente melhorada uma vez que a flotação é menos perturbada.

Portanto, um aspecto do presente invento refere-se a um processo para produção de nitrato de cálcio purificado, em que o processo compreende:

- digerir fosfato em bruto em ácido nítrico,
- centrifugar o líquido de digestão para separar pelo menos parcialmente os resíduos sólidos,
- arrefecer e cristalizar o líquido centrifugado para formar cristais de nitrato de cálcio,
- filtrar a solução de cristalização para obter uma fase cristalina,
- lavar com ácido nítrico e/ou água,
- dissolver os cristais de nitrato de cálcio filtrados em água,
- neutralizar a solução de nitrato de cálcio por adição de solução aquosa de amoníaco até um valor de pH pretendido,
- adicionar floculante e flotar a solução de nitrato de cálcio neutralizada,
- concentrar a solução de nitrato de cálcio purificada, e
- formar partículas a partir da solução concentrada para formar partículas sólidas de nitrato de cálcio.

Noutro aspecto do invento, pode ser adicionada uma etapa de filtração depois da etapa de flotação, por exemplo filtração em filtro de areia.

Outro aspecto do presente invento refere-se ao nitrato de cálcio purificado produzido pelo processo de acordo com o presente invento.

O processo do presente invento é um processo contínuo e eficaz. Pela aplicação da sequência de etapas de processo inventada, é possível obter nitrato de cálcio com pureza bastante aumentada em comparação com a do processo actualmente utilizado. O teor de partículas insolúveis em água será bastante inferior a 150 ppm.

O nitrato de cálcio purificado produz uma solução aquosa límpida quando dissolvido em água por um utilizador.

O processo e o produto são amigos do ambiente uma vez que a utilização de produtos orgânicos é evitada. O processo é conduzido com uma concentração salina elevada, o que é altamente vantajoso dado a água dever ser evaporada da solução antes da formação de partículas.

Lista de figuras

A Fig. 1 é um fluxograma duma concretização do processo de acordo com o presente invento.

A Fig. 2 é um fluxograma dum exemplo comparativo.

A Fig.3 é um fluxograma dum segundo exemplo comparativo.

Verificação do invento

O invento irá agora ser descrito em maior detalhe através de exemplos de possíveis concretizações do invento. Estas concretizações não devem ser consideradas como limitativas da ideia inventiva geral de empregar uma centrífugadora depois da digestão e substituir a centrífugadora convencional por uma unidade de flotação. Este conceito inventivo geral é válido para todos os nitratos fundidos presentemente conhecidos e previsíveis.

Exemplo duma concretização do processo de acordo com o presente invento

Na etapa 1 a apatite é digerida num excesso de ácido nítrico. Esta etapa é tecnologia convencional bem conhecida de um perito na especialidade. Qualquer reactor e procedimento conhecidos para digerir fosfato em bruto podem ser empregues nesta etapa, que é esquematicamente representada pela caixa 1 na Figura 1.

Depois da digestão, o líquido de digestão é centrifugado numa centrifugadora decantadora. Esta é a etapa 2 da Figura 1. Antes da centrifugadora, o líquido de digestão é arrefecido a uma temperatura de 40°C. A quantidade de líquido de digestão através da centrifugadora é tipicamente 20-45 m³, e a quantidade de lama antes da centrifugadora é 3% e depois é 0,5%. A velocidade da centrifugadora é 440 força G.

A centrifugadora remove uma quantidade substancial de lama do líquido de digestão, casos típicos são de até 300 kg por m³ de líquido de areia/gravilha, e silicatos, fluoretos, etc.

Depois da centrifugação, o líquido de digestão é arrefecido a uma temperatura no intervalo de 0-5°C para formar cristais de nitrato de cálcio (etapa 3 na Figura 1). Os cristais formados são recolhidos e separados da fase líquida por filtração (etapa 4). Os cristais de nitrato de cálcio recolhidos são então lavados em ácido nítrico e água (etapa 5), e depois dissolvidos em água para formar uma solução de nitrato de cálcio (etapa 6). Depois disso, a solução de NC é neutralizada com solução aquosa de amoníaco a um pH de 5,5-8 (etapa 7). As etapas 3 a 7 são tecnologia convencional e bem conhecidas de um perito na especialidade.

Após a neutralização, um ou mais flocculantes é/são adicionados à solução de nitrato (etapa 8), tipicamente 20-30 ppm duma solução flocculante (flocculante dissolvido em água).

O flocculante pode ser preparado num flocculador. O flocculador é um tanque com um volume efectivo de 0,87 m³, equipado com um agitador. A velocidade do agitador pode

variar e com ela a energia de mistura. Na maioria dos testes aplicaram-se 50 Hz, que corresponde a uma velocidade de agitação de 37 rpm. Também foram feitos testes com 25 e 75 Hz, que mostraram não ter impacto positivo na purificação.

Os floculantes adequados são floculantes aniônicos, especialmente floculantes de elevado peso molecular. O floculante pode ser misturado num tanque de floculação antes da unidade de flotação. A energia de mistura e o tempo de permanência são importantes; a mistura deve ser suficientemente forte para distribuir o floculante de forma homogênea, mas não tão forte que faça quebrar os flocos. Um gradiente de velocidade (coeficiente G) no tanque de 100-150 foi considerado adequado. O tempo de permanência não deve ser tão longo que as altas temperatura possam decompor as cadeias de polímero no floculante, e tempos de permanência preferenciais de 8-12 minutos foram considerados adequados. Depois disso o NC fundido floculado pode ser alimentado por gravidade à unidade de flotação da etapa 9, dado que as forças actantes devem ser minimizadas para manter os "flocos" criados no tanque de floculação.

Uma segunda dosagem de floculante M pode ser adicionada imediatamente antes da unidade de flotação para fortalecer ainda mais os flocos. Dosear a quantidade total de solução floculante apenas na alimentação do floculador, ou apenas na alimentação da unidade de flotação, prejudica a purificação.

Posteriormente a solução é flotada na etapa 9. Na superfície da unidade de flotação, a camada de lama é removida continuamente, por exemplo por uso de pás giratórias. A velocidade da raspadeira de lama teve de ser ajustada de acordo com a quantidade de partículas i.a. na alimentação. Uma velocidade demasiado elevada pode originar arrastamento de flocos na corrente de produto, dado as pás da raspadeira criarem turbulência sob a camada de lama. Uma velocidade demasiado baixa origina uma camada de lama demasiado espessa e também arrastamento dos flocos.

Na etapa 9, no ponto de entrada para a unidade de flotação, o líquido de dispersão N pode ser adicionado e foi adicionado líquido de dispersão de 5-10% em vol., dependendo

da concentração do NC fundido. O líquido de dispersão pode ser preparado num vaso pressurizado, ser alimentado com água fria e ar a 6,0 bar, preferencialmente ou com água fria saturada com ar a 5-6,5 bar, ou com NC fundido purificado reciclado saturado com ar à mesma pressão. Como o líquido de dispersão é misturado com o NC fundido, a pressão é reduzida até próximo da pressão atmosférica, e o ar é libertado como bolhas finamente dispersas no NC fundido. As bolhas de ar ascendem até ao topo da unidade de flotação, arrastando os flocos que contêm as partículas i.a.. O teor de partículas i.a. foi de 100-150 ppm à saída da unidade de flotação. Os melhores resultados foram obtidos com baixa concentração de NC fundido (56-58%), cerca de 25 ppm de floculante adicionado em duas etapas e líquido de dispersão a 8-10%, de tal modo que foram alcançadas 50-100 ppm de partículas i.a. na solução de NC puro.

Há também investigações de uma unidade opcional de filtração em areia como etapa 10. Na etapa 10, o NC fundido puro é opcionalmente alimentado a uma filtração de areia, preferivelmente através dum decantador interno para refinação. Um filtro de areia à escala piloto foi ligado a uma unidade de flotação à escala piloto. Recebeu o NC fundido purificado como alimentação, com teor em i.a. variando de 150-300 ppm. Para uma carga de superfície de 2-7 m/h, o NC fundido refinado sai do filtro de areia contendo menos que 50 ppm de partículas i.a. O filtro de areia trabalhou continuamente enquanto o total de i.a. carregado foi mantido abaixo de 1500 g/m²h. Aproximadamente 10% do NC fundido alimentado foi usado como líquido de lavagem para regeneração da areia. O líquido de lavagem continha então aproximadamente 0,1% de partículas i.a.

Preferivelmente, os filtros de areia contêm areia com granulometria de 1,2-2,0 mm. Através da filtração, a maior parte das partículas i.a. restantes são retiradas por filtração. O filtro de areia é continuamente regenerado lavando a areia com pequenas quantidades de NC fundido. Este líquido de lavagem deve ser preferencialmente reciclado para a unidade de flotação.

Quando o processo do presente invento consegue alcançar na solução de NC puro resultante uma quantidade de insolúveis de 60-70 ppm, daí resultará um NC sólido com menos de 100 ppm insolúveis.

"Flocos" são definidos como partículas agregadas ou coaguladas que podem ser criadas pela utilização de floclantes.

A corrente de produto purificada pelas etapas 1 a 10 do processo do presente invento está pronta para processamentos posteriores como evaporação e precipitação.

Exemplo comparativo 2

Com referência à Fig. 2, apatite foi digerida em ácido nítrico em excesso (etapa 1). A solução de digestão foi arrefecida a 0-5°C e os cristais de nitrato de cálcio tetra-hidratado precipitaram (etapa 3).

Os cristais NC foram separados por filtração (etapa 4), lavados (etapa 5) e dissolvidos e diluídos em água a uma densidade de 1,49 kg/m³ a 50°C (etapa 6). A solução de NC diluído foi neutralizada por solução aquosa de amoníaco a pH 6,5 (etapa 7) e foi adicionado um floclante (etapa 8) para formar a solução A de NC.

Parte da solução A foi transferida para um copo de vidro e saturada com ar (bolhas de ar finas provenientes de um difusor em vidro) (etapa 11).

A solução saturada em ar foi depois posta em repouso. As partículas flocladas foram-se depositando lentamente no fundo do copo. Quase nenhuma partículas se deslocaram para a superfície.

Parte da solução foi centrifugada numa centrifugadora decantadora para remoção das partículas insolúveis e/ou flocladas (etapa 12). O teor em insolúveis em água do centrifugado foi analisado. Verificou-se que o centrifugado (filtrado) contém 770-850 ppm de partículas insolúveis. Visualmente, o centrifugado era leitoso.

Exemplo comparativo 3

Com referência à Fig. 3, apatite foi digerida em ácido nítrico em excesso (etapa 1). A solução de digestão foi transferida para uma centrífugadora decantadora com a mesma velocidade do Exemplo 2, que removeu a maior parte das partículas não solúveis (etapa 2). O centrifugado foi depois arrefecido a 0-5°C e formaram-se cristais de nitrato de cálcio tetra-hidratado (etapa 3).

Os cristais NC foram removidos por filtração (etapa 4), lavados (etapa 5) e diluídos a uma densidade de 1,53 kg/m³ a 50°C (etapa 6).

A solução de NC diluído foi neutralizada por solução aquosa de amoníaco (etapa 7) e foi adicionado um floculante (etapa 8) para formar a solução B de NC.

Parte da solução B foi transferida para um copo de vidro e saturada com ar (etapa 11). Depois de 10 minutos de repouso quase todas as partículas coaguladas se tinham deslocado para a superfície da solução. Isto foi o oposto ao Exemplo 2, onde a maior parte das partículas se depositou.

Parte da solução B foi transferida para uma centrífugadora decantadora para remoção de insolúveis. O centrifugado foi analisado e verificou-se que contém 560 ppm de insolúveis. A solução é ainda leitosa mas menos que no Exemplo 2.

A evaporação e a precipitação deste líquido origina um NC sólido com aproximadamente 800 ppm de material insolúvel.

O Exemplo 3 mostra que a simples adição da etapa de centrifugação ao processo da arte anterior, não origina o grau de purificação que é visado pelo presente invento.

Lisboa, 2009-07-23

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de nitrato de cálcio purificado a partir de um nitrato de cálcio fundido que compreende a digestão de apatite em ácido (1), arrefecimento e cristalização da solução de nitrato de cálcio digerida (3), filtração dos cristais de nitrato de cálcio (4), lavagem do resíduo do filtro com ácido nítrico e/ou água (5), dissolução com água (6), neutralização com solução aquosa de amoníaco (7) e adição de floculante (8), caracterizado por também incluir a centrifugação da solução de digestão (2) após a digestão e antes da cristalização e por a flotação (9) da solução de nitrato de cálcio neutralizada ocorrer após adição de floculante e antes de concentração.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender filtração (10) após a etapa de flotação.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por ser um processo contínuo.

4. Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por a centrifugação (2) ser realizada com uma centrífugadora decantadora.

5. Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por o floculante ser um floculante aniônico.

6. Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por a adição do floculante (8) ser realizada num tanque de floculação.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o gradiente de velocidade no tanque de floculação ser de 100-150 e o tempo de permanência ser de 8 a 12 minutos.

8. Processo de acordo com as reivindicações 6 ou 7, caracterizado por o floculante ser adicionado em duas porções, antes e depois do tanque de floculação.

9. Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por a flotação (9) compreender um líquido de dispersão.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o líquido de dispersão ser água fria saturada com ar a 5-6,5 bar.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o líquido de dispersão ser NC fundido purificado reciclado saturado com ar a 5-6,5 bar.

12. Processo de acordo qualquer das reivindicações de 2 a 11, caracterizado por a areia utilizada na filtração em areia (10) ter uma granulometria de 1,2 a 2,0 mm.

Lisboa, 2010-06-11

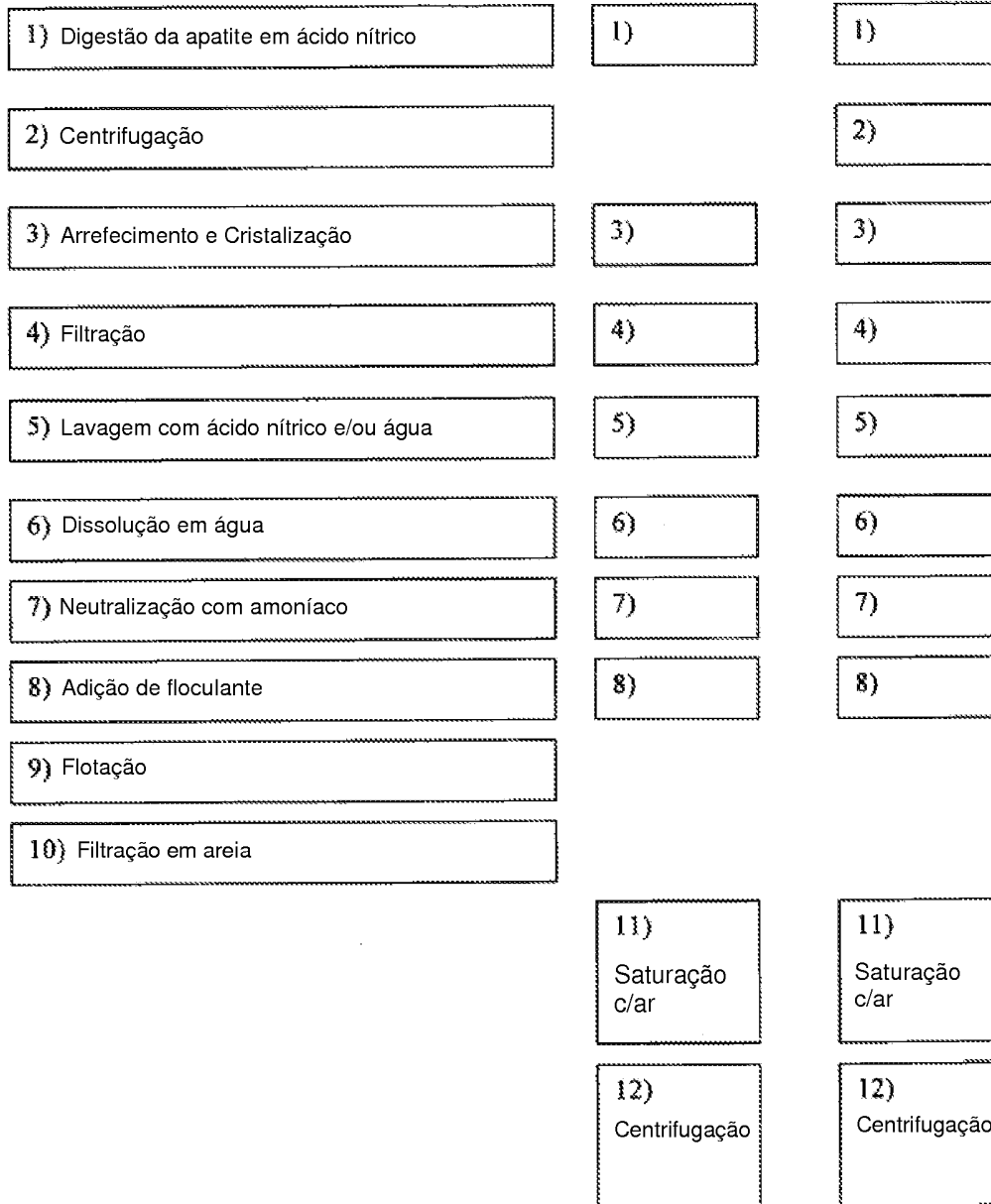


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3