

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2005.08.22	(73) Titular(es): ADAM NAWROCKI	
(30) Prioridade(s): 2004.09.16 PL 37013104	UL. BOBROWNICKA 5 B 61-306 POZNAN	PL
(43) Data de publicação do pedido: 2007.07.18	RADOSLAW OLSZEWSKI	PL
(45) Data e BPI da concessão: 2017.10.11 240/2017	(72) Inventor(es): RADOSLAW OLSZEWSKI ADAM NAWROCKI	PL PL
	(74) Mandatário: FERNANDO ANTÓNIO FERREIRA MAGNO AV. 5 DE OUTUBRO, Nº 146, 7º ANDAR 1050-061 LISBOA PT	

(54) Epígrafe: **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE NITRATO DE CÁLCIO**

(57) Resumo:

MÉTODO DE PRODUÇÃO DE NITRATO DE CÁLCIO POR TRATAMENTO DE CALCÁRIO COM ÁCIDOS NÍTRICOS, EVAPORAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE CÁLCIO, SEGUINDO-SE ARREFECIMENTO E CRISTALIZAÇÃO DO PRODUTO NA FASE SÓLIDA, CARATERIZADO PELO FACTO DE O PROCESSO REACIONAL ENTRE ÁCIDOS NÍTRICOS E O CALCÁRIO SER REALIZADO NUM REATOR COM UM ENCHIMENTO, E A CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE CÁLCIO SER REALIZADA ATÉ SE FORMAREM SEMENTES CRISTALINAS IN SITU. A SEGUIR, A SUSPENSÃO DE CRISTALIZAÇÃO OBTIDA É ARREFECIDA ENQUANTO SE ADICIONAM SIMULTANEAMENTE MICROELEMENTOS DO GRUPO: CU, FE, MN, ZN, A QUE SE SEGUE A FORMAÇÃO E A CRISTALIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL NUMA FORMA SÓLIDA DE FLOCOS.

RESUMO

"Método de produção de nitrato de cálcio"

Método de produção de nitrato de cálcio por tratamento de calcário com ácidos nítricos, evaporação da solução de nitrato de cálcio, seguindo-se arrefecimento e cristalização do produto na fase sólida, caracterizado pelo facto de o processo reacional entre ácidos nítricos e o calcário ser realizado num reator com um enchimento, e a concentração da solução de nitrato de cálcio ser realizada até se formarem sementes cristalinas *in situ*. A seguir, a suspensão de cristalização obtida é arrefecida enquanto se adicionam simultaneamente microelementos do grupo: Cu, Fe, Mn, Zn, a que se segue a formação e a cristalização do produto final numa forma sólida de flocos.

DESCRIÇÃO**"Método de produção de nitrato de cálcio"**

O objeto da invenção é um método de produção de nitrato de cálcio. O nitrato de cálcio é utilizado na agricultura, em culturas em estufa, no tratamento de águas e esgotos e na indústria dos aditivos de betão. Dada a elevada qualidade de nitrato de cálcio, com um teor muito baixo de substâncias insolúveis, em culturas em estufa e hidropónicas não são especialmente necessários quaisquer agentes antiaglomerantes combinados com baixa higroscopicidade. Adicionalmente, o produto acabado deverá ser caracterizado por um baixo teor de compostos ferrosos, fosfatos e metais pesados.

Uma descrição de patente RP n.º 172651 apresenta um método de produção de fertilizantes de múltiplos componentes, fisiologicamente alcalinos, líquidos, no qual matérias-primas moídas de cálcio e magnésio são sopradas num reator como uma suspensão com ar, com soluções em circulação de nitrato de cálcio e nitrato de magnésio, contendo 380-450 g de nitratos/dm³, enquanto os reagentes são simultaneamente pulverizados com nitratos de cálcio e magnésio, aos quais se adicionou previamente ácido nítrico. Deste modo consegue-se uma decomposição das matérias-primas de cálcio e magnésio à temperatura de 30-60°C. Depois alimentam-se simultaneamente amoníaco gasoso e solução aquosa de polímero de acrilamida ao reator. De modo a obter um fertilizante fisiologicamente alcalino, líquido, na etapa final do processo conhecido, adiciona-se uma quantidade tal de solução de nitrato de sódio que se obtém a proporção em peso de componentes seguinte: 2,0-3,0 de cálcio, 0,8-1,1 de magnésio e 3,6-4,0 de sódio.

Nos processos conhecidos de produção de nitrato de cálcio com grau de fertilizante, a forma do produto obtido a partir da solução de nitrato de cálcio, num processo e.g. reação de fosforite com ácido nítrico, é da maior importância. É importante que, nas etapas de produção finais, os cristais de nitrato de cálcio tenham uma forma estável e não contenham impurezas tais como compostos ferrosos e fluorados, que são insolúveis em água e difíceis de separar pelos métodos tradicionais de neutralização e purificação.

Um método de produção de nitrato de cálcio cristalino foi descrito, entre outras, na descrição da patente US 4569677. O método conhecido é baseado na adição de sementes cristalinas a uma solução concentrada de nitrato de cálcio, que mais tarde é arrefecida até abaixo da temperatura de cristalização, de modo a obter na etapa final cristais de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, que são separados da solução mãe em processos de separação. Contudo, de acordo com a descrição de patente n.º WO 0183374, obtém-se nitrato de cálcio cristalino através da cristalização da massa fundida contendo 5 moles de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e 1 mol de NH_4NO_3 , enquanto o processo é realizado num granulador fluidizado, arrefecido com ar à temperatura de 30-40°C e uma humidade relativa do ar abaixo de 30%.

O nitrato de cálcio cristalino tem um ponto de fusão baixo (45-50°C), na medida em que é um composto fortemente higroscópico, e tende a aglomerar, o que torna difícil armazenar o produto. Para elevar o ponto de fusão, 6-8% de nitrato de amónio são alimentados à massa fundida, ao mesmo tempo que a tendência do granulado e dos cristais para se aglomerarem é minimizada pela adição de agentes antiaglomerantes, em forma quer sólida quer líquida. De acordo com a descrição da patente n.º EP 0255665, de modo a reduzir a higroscopia dos nitratos, e de nitrato de cálcio em particular, adicionam-se 0,1-0,5% em peso de agente antiaglomerante, contendo 2-10% em peso de cera de polietileno, 20-35% em peso de cera microcristalina e 60-80% em peso de óleo mineral.

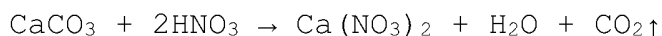
A GB 500830 divulga um processo para fabricação simultânea de nitrato de cálcio e dióxido de carbono realizado num vaso fechado sob pressão. O processo é realizado num vaso fechado dentro do qual se introduz o calcário. Introduz-se ácido nítrico através de uma bomba e pulveriza-se sobre o calcário. O nitrato de cálcio resultante passa para uma câmara de recolha. Por conseguinte, o ácido nítrico é de facto usado gravitacionalmente para lavagem após atingir o calcário e podem obviamente ocorrer zonas mortas que não são atingidas por ácido nítrico. Como é óbvio para um técnico competente, especialmente por referência ao desenho, a pressão no sistema reacional é apenas a pressão do dióxido de carbono formado na reação. O

dióxido de carbono tem de ser removido periodicamente através da saída.

O propósito da invenção foi desenvolver um método de produção de nitrato de cálcio, que conduzisse a um produto de alta qualidade, com uma forma estável, sem agentes antiaglomerantes e com um baixo teor de fosfatos, fluoretos e metais pesados. Foi provado que o método de produção de nitrato de cálcio de acordo com a invenção satisfaz este propósito.

O método da invenção é como definido na reivindicação 1.

O método da invenção compreende primeiramente a reação em colunas de escoamento contínuo onde o enchimento é calcário e em segundo lugar uma cristalização em tapete contínuo do produto final. Nas colunas ocorre uma reação exotérmica de acordo com a equação seguinte:



Assumindo que a altura do enchimento é estável, e que apenas a taxa de dosagem de ácido nítrico ao reator se altera no processo contínuo, o aumento na eficiência do processo está estreitamente ligado ao teor de ácido nítrico não reagido no líquido reacional. A correlação entre a quantidade de ácido nítrico livre no produto e o caudal de ácido nítrico através do enchimento é uma função exponencial, estreitamente relacionada com a duração da reação. A correlação mencionada acima é descrita pela equação seguinte:

$$c_w = 0,0578 \cdot e^{\frac{1,76}{\tau}} \quad (\% \text{ em peso})$$

onde

c_w - quantidade de ácido nítrico livre [% em peso],

$$\tau = \frac{V_{sw}}{\dot{V}_s + \dot{V}_z} \approx \frac{V_{sw}}{\dot{V}_s} \quad - \text{duração da reação [h]},$$

$\dot{V}_s$ - caudal de ácido nítrico [dm³/h],

$\dot{V}_z$ - caudal do material de enchimento [dm³/h],

V_{sw} - espaço no enchimento [m³],

A produção de nitrato de cálcio num processo contínuo é realizada em colunas de escoamento contínuo operando na gama de números de Reynolds característica para fluxo laminar:

$$Re_i = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varphi}{1-\varepsilon} \cdot \frac{w_s \cdot d_e \cdot \rho}{\eta} \in (0,5-10)$$

onde:

φ - fator de forma

w_s - caudal de ácido nítrico [m/s]

d_e - diâmetro equivalente do enchimento [m]

ρ - densidade no reator [kg/m³]

ε - superfície específica do enchimento [m³/m³]

η - viscosidade [kg/ms].

Um tal procedimento garante o grau máximo de reação de ácido nítrico e a obtenção de um produto, no qual a quantidade de ácido nítrico totaliza 0,1-0,5% em peso, preferivelmente 0,2% em peso.

Na etapa seguinte do processo, de acordo com a invenção, hidróxido de alumínio e hidróxido de ferro, que são ambos insolúveis em água, sofrem um processo de separação por métodos de acordo com o estado da técnica, utilizando substâncias com potenciais elevados de oxidação e redução. A suspensão resultante, insolúvel em soluções aquosas, sofre o processo de floculação à temperatura de 20-25°C, por adição de um polieletrólito catiónico, permitindo a formação de sedimento coloidal, que é mais tarde separado. O processo de purificação de nitrato de cálcio é realizado a pH 5-7.

O nitrato de cálcio resultante em forma líquida pode ser utilizado em agricultura, culturas em estufa ou como aditivo de betão. De modo a obter o produto na forma sólida, de acordo com a invenção, a solução de nitrato de cálcio é concentrada em evaporadores com a adição de nitrato de amónio enquanto se assegura a proporção em peso seguinte: 0,6-0,8% de N-NH₄:26,8-27,2% de CaO, conduzindo à concentração ótima de 26,8-27,2% em peso. No momento da evaporação as sementes cristalinas são formadas *in situ* na quantidade de 20-40% em relação ao licor-mãe total, preferivelmente, 30%, enquanto o tamanho das sementes varia no intervalo de 0,01-0,5 mm. O processo de concentração é realizado para assegurar temperatura constante

e concentração de CaO, e assim não é necessária a adição quer de sementes cristalinas obtidas através de moagem mecânica do produto final quer de agentes antiaglomerantes, que mais tarde constituiriam a impureza do produto final.

Na fase final do processo de acordo com a invenção, a massa fundida de nitrato de cálcio é cristalizada após ser arrefecida. Preferivelmente, durante o arrefecimento da suspensão em cristalização, adicionam-se compostos de boro e microelementos do grupo: Cu, Fe, Mn, Zn na forma de quelatos biodegradáveis, ou suas misturas, até 2,0% em peso, o que aumenta a gama de aplicações do produto final.

A massa fundida preparada deste modo é bombeada para um cristalizador de tapete, que é arrefecido com água e operado continuamente. A cristalização rápida e a redução do grau de desenvolvimento da superfície de contacto do nitrato de cálcio com ar conduz a uma diminuição significativa da absorção de água a partir do ambiente pelo produto final, em comparação com o produto final obtido de acordo com as soluções conhecidas, em que se produz nitrato de cálcio na forma de grânulos com 1-2 mm de diâmetro. O produto obtido de acordo com a invenção tem a forma de flocos. O gráfico apresentado abaixo mostra a absorção de água por nitrato de cálcio à temperatura de 25°C e a uma humidade relativa do ar de 65%, com a amostra de nitrato de cálcio não contendo quaisquer agentes antiaglomerantes.

O nitrato de cálcio produzido pelo método de acordo com a invenção contém: 17,0-28% em peso de CaO, 0,1-0,3% em peso de MgO dependendo da forma, quer líquida quer sólida, do produto final, 0-0,2% em peso de microelementos tais como: Cu, Fe, Mn, Zn na forma de quelatos biodegradáveis, e de boro. O produto obtido de acordo com a invenção, com a sua densidade aparente de 950 kg/m³ e solubilidade de 200 g em 100 g de água à temperatura de 20°C, não contém mais de 0,01% de substâncias insolúveis.

A Fig. 1 apresenta a dependência da absorção de água pelo nitrato de cálcio em função do tempo à temperatura de 25°C e a uma humidade relativa do ar de 65%.

Em comparação com outras tecnologias de produção conhecidas, o produto obtido está livre de impurezas: iões fluoreto, iões fósforo e metais pesados, e deste modo pode ter várias aplicações também para culturas em estufa e hidropónicas.

Exemplo 1 (exemplo de referência)

Alimentaram-se continuamente 292 kg/h de calcário e 500 l/h de ácido nítrico a 53% em peso às colunas de escoamento. Durante o processo contínuo da reação, com o caudal de ácido nítrico assegurado ao número de Reynolds 1, obtiveram-se 537 l/h de solução de nitrato de cálcio, contendo 916 kg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em 1 m³ da solução. Após armazenar 10 m³ de nitrato de cálcio, neutralizou-se o ácido nítrico livre restante com a utilização de 50 l de suspensão de cálcio. A oxidação e separação de compostos ferrosos e de alumínio, que são ambos insolúveis em água, foram realizadas a pH = 7, utilizando 4 l de hipoclorito de sódio por 1 m³ de nitrato de cálcio como agente oxidante. Após separação quantitativa de substâncias insolúveis realizou-se uma floculação do sedimento com a utilização de 200 l de polieletrólito catiónico a 0,1%. Removeu-se o sedimento em floculação, na primeira etapa, com a utilização de filtração sob pressão numa prensa de filtração, e na segunda etapa com a utilização de filtros de vela. Adicionaram-se 166 l de água por 1 m³ de nitrato de cálcio para dar uma solução límpida. Obteve-se um produto comercial com os parâmetros seguintes:

CaO - 17%
MgO - 0,1%
N-NO₃ - 8,5%
N-NH₄ - 0%
pH - 6,5
d - 1,500 g/cm³
Substâncias insolúveis - 0,002%

Exemplo 2

Alimentaram-se continuamente 537 kg/h de calcário e 900 l/h de ácido nítrico a 55% em peso às colunas de escoamento. Durante o processo contínuo da reação, com o caudal de ácido nítrico assegurado ao número de Reynolds 3, obtiveram-se 966

1/h de solução de nitrato de cálcio, contendo 959 kg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em 1 m³ da solução. Após armazenar 10 m³ de nitrato de cálcio neutralizou-se o ácido nítrico livre restante com a utilização de 10 l de amónia aquosa a 25% em peso. A oxidação e separação de compostos ferrosos e de alumínio, que são ambos insolúveis em água, foram realizadas a pH = 7, utilizando 4,5 l de hipoclorito de sódio por 1 m³ de nitrato de cálcio como agente oxidante. Após separação quantitativa de substâncias insolúveis realizou-se uma floculação do sedimento com a utilização de 200 l de polieletrólito catiónico a 0,1%. Removeu-se o sedimento em floculação, na primeira etapa, com a utilização de filtração sob pressão numa prensa de filtração, e na segunda etapa com a utilização de filtros de vela. Adicionou-se nitrato de amónio sólido à solução límpida de acordo com a proporção seguinte $\text{N-NH}_4:\text{CaO} = 0,6:27,0$. Após se tornar totalmente homogénea, concentrou-se a solução até se assegurar uma concentração de 27% em peso de CaO, enquanto se produziam *in situ* 20% em peso de sementes cristalinas. A massa fundida preparada deste modo foi cristalizada na forma de flocos sobre um cristalizador de tapete conduzindo a um produto com os teores seguintes:

CaO - 27%

MgO - 0,2%

N-NO₃ - 14,2%

N-NH₄ - 0,6%

Substâncias insolúveis - 0,003%

A absorção de água máxima pelo produto obtido ascende a 7% com a humidade relativa do ar até 60% à temperatura de 25°C, com o gráfico mostrando a absorção de água pelo produto obtido de acordo com a invenção sendo apresentado na Fig. 1.

Exemplo 3

Alimentaram-se continuamente 710 kg/h de calcário e 1200 l/h de ácido nítrico a 55% em peso às colunas de escoamento. Durante o processo contínuo da reação com o caudal de ácido nítrico assegurado ao número de Reynolds 6, obtiveram-se 1290 l/h de solução de nitrato de cálcio, contendo 1150 kg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em 1 m³ da mistura reacional. Após armazenar 12 m³ de nitrato de cálcio neutralizou-se o ácido nítrico livre restante com a utilização de 18 l de amónia aquosa a 25% em peso. A

oxidação e separação de compostos ferrosos e de alumínio, que são ambos insolúveis em água, foram realizadas a $\text{pH} = 6$, utilizando 4,5 l de hipoclorito de sódio por 1 m³ de nitrato de cálcio como agente oxidante. Após separação quantitativa de substâncias insolúveis realizou-se uma floculação do sedimento com a utilização de 260 l de polieletrólito catiónico a 0,1%. Removeu-se o sedimento em floculação, na primeira etapa, com a utilização de filtração sob pressão numa prensa de filtração, e na segunda etapa com a utilização de filtros de vela. Adicionou-se nitrato de amónio sólido à solução límpida de acordo com a proporção seguinte $\text{N-NH}_4:\text{CaO} = 0,8:26,8$. Após se tornar totalmente homogénea concentrou-se a solução até se assegurar a concentração de 27% em peso de CaO, enquanto se produziam *in situ* 16% em peso de sementes cristalinas. Adicionaram-se 35 kg de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ e 215 kg de microelementos biodegradáveis quelados contendo os elementos seguintes: Cu, Fe, Mn, Zn. A massa fundida preparada deste modo foi cristalizada na forma de flocos sobre um cristalizador de tapete, conduzindo a um produto com os teores seguintes:

CaO - 26,8%
MgO - 0,2%
N-NO₃ - 14,6%
N-NH₄ - 0,8%
B - 0,03%
Cu - 0,02%
Fe - 0,06%
Mn - 0,05%
Zn - 0,03%
Substâncias insolúveis - 0,003%

A absorção de água máxima pelo produto obtido ascende a 7% com a humidade relativa do ar até 60% à temperatura de 25°C.

Lisboa, 2017-11-30

REIVINDICAÇÕES

1. Método de produção de nitrato de cálcio na forma sólida de flocos por tratamento de calcário com ácido nítrico, e evaporação da solução de nitrato de cálcio, seguido de arrefecimento e cristalização do produto na fase sólida, caracterizado por o método incluir os passos de:

- reação entre ácido nítrico e o calcário realizada num processo contínuo em colunas de escoamento com um enchimento onde o enchimento é calcário a um caudal de ácido nítrico com um número de Reynolds na gama de 0,5-10; para formar uma solução de nitrato de cálcio; e depois
- concentração da solução de nitrato de cálcio por evaporação em evaporadores com a adição de nitrato de amónio na proporção em peso de 0,6-0,8% de N-NH₄:26,8-27,2% de CaO realizada até se produzirem sementes cristalinas para obter uma suspensão de cristalização; seguida de
- arrefecimento da suspensão de cristalização obtida e cristalização num cristalizador de tapete operado continuamente, para obter o produto final na forma sólida de flocos.

2. Método de produção de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a concentração da solução de nitrato de cálcio ser realizada até se produzirem *in situ* sementes cristalinas na quantidade de 20-40% em peso e a concentração de CaO ser de 26,8-27,2% em peso.

3. Método de produção de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por a concentração ser realizada até se produzirem *in situ* sementes cristalinas na quantidade de 30% em peso.

4. Método de produção de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por o processo de arrefecimento ser realizado com a adição de compostos de boro e microelementos seleccionados entre o grupo consistindo de ferro Fe(III), manganês Mn(II), cobre Cu(II) e zinco Zn(II), na forma de quelatos biodegradáveis ou quaisquer suas misturas na quantidade máxima de 2,0% em peso.

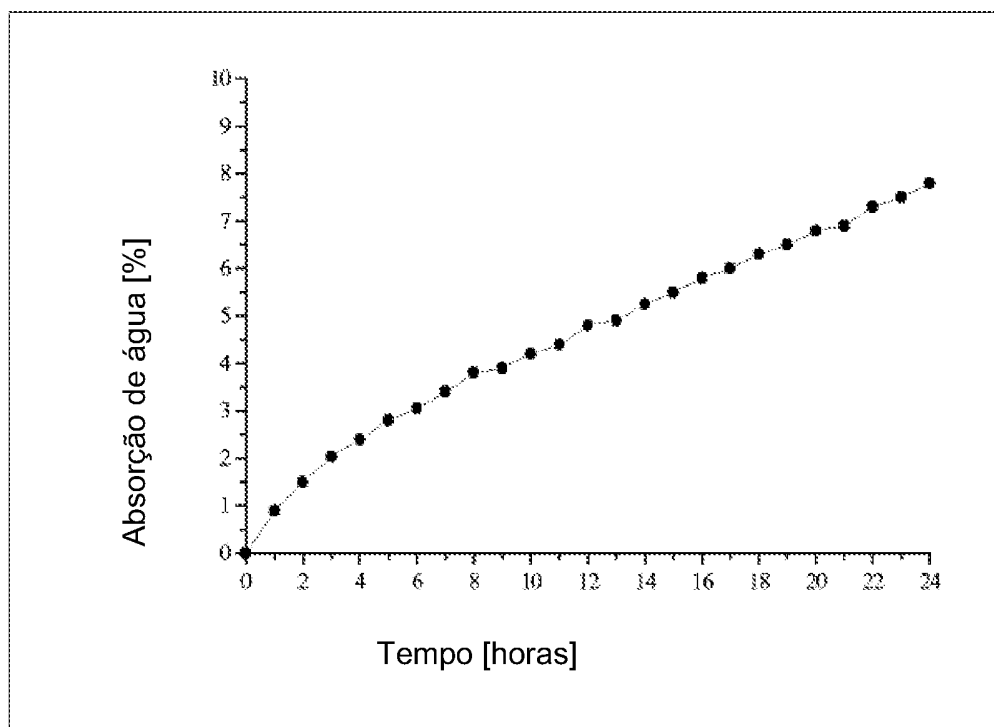


Fig. 1