



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01F 11/44 (2018.08); C01B 21/48 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2016151631, 23.06.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.06.2015

Дата регистрации:
14.02.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
23.06.2014 NO 20140795

(43) Дата публикации заявки: 23.07.2018 Бюл. № 21

(45) Опубликовано: 14.02.2019 Бюл. № 5

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 23.01.2017

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/064065 (23.06.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/197595 (30.12.2015)

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, этаж 3,
"Гоулинг ВЛГ (Интернэшнл) Инк.", Угрюмов
Владислав Михайлович

(72) Автор(ы):

ОБРЕСТАД Торстен (NO)

(73) Патентообладатель(и):

ЯРА ИНТЕРНЭШНЛ АСА (NO)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: GB 420793 A, 07.12.1934. RU
2181697 C2, 27.04.2002. RU 2414425 C1,
20.03.2011. US 602063 A, 19.05.1948. WO 2007/
012951 A1, 01.02.2007. JP 53025266 A,
08.03.1978. CN 102115133 A, 06.07.2011.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО ПОРОШКА НИТРАТА КАЛЬЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к неорганической химии и может быть использовано в производстве удобрений, бетона, при обработке сточных вод. Способ получения безводного порошка нитрата кальция включает стадию сушки раствора нитрата кальция, содержащего 15-70 вес.% воды, 30-85 вес.% нитрата кальция, в промышленной турбосушилке при температуре 200-300°C.

Безводный порошок содержит 92-99,9 вес.% нитрата кальция и 0,1-8 вес.% воды. Размер частиц составляет 0,05-1,5 мм. Обеспечивается повышение степени чистоты нитрата кальция, уменьшение размера частиц порошка для улучшения и ускорения растворения и исключения забивания элементов устройств при производстве. 3 н. и 9 з.п. ф-лы, 1 пр., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01F 11/44 (2018.08); *C01B 21/48* (2018.08)(21)(22) Application: **2016151631, 23.06.2015**(24) Effective date for property rights:
23.06.2015Registration date:
14.02.2019

Priority:

(30) Convention priority:
23.06.2014 NO 20140795(43) Application published: **23.07.2018** Bull. № 21(45) Date of publication: **14.02.2019** Bull. № 5(85) Commencement of national phase: **23.01.2017**(86) PCT application:
EP 2015/064065 (23.06.2015)(87) PCT publication:
WO 2015/197595 (30.12.2015)

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, etazh 3,
"Gouling VLG (Interneshnl) Ink.", Ugryumov
Vladislav Mikhajlovich**

(72) Inventor(s):

OBRESTAD Torsten (NO)

(73) Proprietor(s):

YARA INTERNESHNL ASA (NO)(54) **METHOD FOR PRODUCING ANHYDROUS CALCIUM NITRATE POWDER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to inorganic chemistry and can be used in the production of fertilizers, concrete, in the treatment of wastewater. Method for producing an anhydrous calcium nitrate powder includes a stage of drying a solution of calcium nitrate containing 15-70 % by weight of water, 30-85 % by weight of calcium nitrate in an industrial turbo-dryer at a temperature of 200-300 °C. Anhydrous

powder contains 92-99.9 % by weight of calcium nitrate and 0.1-8 % by weight of water. Particle size is 0.05-1.5 mm.

EFFECT: it provides an increase in the degree of purity of calcium nitrate, a reduction in the particle size of the powder to improve and accelerate dissolution and eliminate clogging of elements of devices during production.

12 cl, 1 ex, 1 tbl

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения безводного порошка нитрата кальция. Нитрат кальция обозначается как CN и имеет химическую формулу $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Данное изобретение относится также к безводному порошку нитрата кальция, более конкретно, к порошку, полученному упомянутым выше способом.

Настоящее изобретение относится также к применению промышленной турбосушилки для получения такого безводного порошка нитрата кальция.

Уровень техники

Нитрат кальция стал крупномасштабным и ценным продуктом в области производства удобрений, а также в других областях техники, таких как обработка сточных вод, производство бетона и т.п.

Твердый кристаллический нитрат кальция обычно существует в виде гидратов, таких как $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является распространенной солью с температурой плавления 42°C . Он содержит 68-69 вес. % нитрата кальция и примерно 30 вес. % воды.

Традиционный способ получения тетрагидрата нитрата кальция $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ состоит в кристаллизации раствора с высоким содержанием нитрата кальция, который охлаждают до температуры ниже температуры насыщения тетрагидратом нитрата кальция. Затем раствор отфильтровывают, благодаря чему влажные кристаллы тетрагидрата нитрата кальция отлагаются на фильтре. Эти кристаллы удаляют с фильтра и сушат в вакууме при температуре ниже 40°C .

Коммерчески доступным является приллированный или гранулированный нитрат кальция. Этот материал обычно содержит между 77 и 80 вес. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, между 6 и 8 вес. % нитрата аммония (AN) и между 14 и 17 вес. % кристаллизационной воды. В этом продукте соль $\text{AN} \cdot 5\text{CN} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, обозначаемая как 1:5:10, составляет основную часть.

Приллированный или гранулированный нитрат кальция получается при образовании частиц (например, сферических частиц, гранул) из расплава нитрата кальция нитрата аммония и воды. Обычно такой расплав помимо нитрата кальция содержит воду в количестве между 15 и 18 вес. % и нитрат аммония в количестве между 5 и 8 вес. %. Нитрат аммония и вода необходимы для образования расплава при температуре примерно $100-110^\circ\text{C}$. Нитрат аммония необходим для достижения быстрого затвердевания расплава. Если нитрат аммония удалить, процесс затвердевания протекает так медленно, что способы обычного приллирования или гранулирования не могут быть применены.

В заявке WO 2004/039722 описан способ получения нитрата, содержащего продукты из недоохлажденных расплавов. Более конкретно, для отверждения частиц применяется охлаждающий ленточный транспортер. Этот способ используют для получения нитрата кальция в виде сферических частиц, гранул или пластинок наряду с прочими продуктами. Этот способ не применяется для получения чистого нитрата кальция без кристаллизационной воды, так как температура плавления чистого безводного нитрата кальция составляет более 500°C .

Однако в некоторых областях существует необходимость в наличии чистого безводного нитрата кальция, то есть, нитрата кальция, не содержащего нитрата аммония, любых других солей и кристаллизационной воды.

В патенте GB 392,531 описан способ получения неслипающихся удобрений, содержащих нитрат кальция, согласно которому растворы нитрата кальция выпаривают до получения консистенции песчаной пасты, в которой содержится примерно 90-95%

нитрата кальция (в расчете на безводный нитрат кальция), и затем осуществляют превращение концентрированного продукта без дальнейшего получения гранулированной формы путем механической дезагрегации в массе при температуре практически выше температуры окружающей среды, примерно при 50-100°C. В примере 5 1 некоторое количество тетрагидрата нитрата кальция расплавляют в пластикаторе, приспособленном для нагрева, где впоследствии этот расплав выпаривают в вакууме до содержания нитрата кальция равного 94%, в то время как температуру повышают до 90°C. Расплав, вначале едва жидкий, быстро загущается и сразу же после этого превращается в массу с консистенцией песчаной пасты. Затем эту массу охлаждают до 10 80°C и ее можно легко превратить в гранулированную форму путем механической дезагрегации при температуре 80°C.

Однако недостаток способа, описанного в GB 392,531, состоит в том, что он приводит к осаждению соли на поверхности оборудования и образованию чешуйчатого измельченного продукта. Следовательно, этот способ не совсем подходит для 15 крупномасштабного производства нитрата кальция.

Патент CS 151689 B1 относится к получению растворов порошкообразного нитрата кальция, которые высушивают горячим воздухом, раствор, имеющий концентрацию нитрата кальция равную от 15 до 70 вес. %, сушат в потоке горячего воздуха с температурой входа 130-500°C и температурой выхода, составляющей по меньшей мере 20 80°C.

Заявка WO 2007/012951 A1 относится к способу получения безводного нитрата кальция, безводного нитрата магния или их смеси, который включает получение раствора нитрата кальция, нитрата магния или их смеси и удаление из него воды в сушилке с пульсирующим горением.

Недостаток способов по CS 151689 B1 и WO 2007/012951 A1 заключается в том, что 25 полученный порошок нитрата кальция может быть слишком влажным/крупным или слишком сухим/пылеобразным.

Цель настоящего изобретения состоит в получении безводного нитрата кальция, имеющего концентрацию CN (называемого также "чистым" безводным нитратом 30 кальция) от высокой до очень высокой, который может быть смешан с другими порошковыми системами без разделения. Другая цель данного изобретения заключается в получении безводного порошка нитрата кальция с заданным целевым размером частиц между 0.05 и 1.5 мм с предпочтительным содержанием воды между 0.1 и 8 вес. % и с содержанием нитрата кальция равным 92-99.9 вес. %. Еще одна цель данного 35 изобретения состоит в получении порошка нитрата кальция, в котором содержание влаги составляет величину, подходящую для технологической обработки. Дальнейшая цель настоящего изобретения заключается в создании способа получения порошка нитрата кальция, в котором не происходит забивания частицами во время проведения процесса. Еще одна цель данного изобретения заключается в получении такого 40 высококонцентрированного безводного нитрата кальция, который способен быстро растворяться.

Раскрытие изобретения

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предусматривается способ получения безводного порошка нитрата кальция, причем этот способ включает стадию 45 сушки раствора нитрата кальция с содержанием воды равным от 70 до 15 вес. % и с содержанием нитрата кальция между 30 и 80 вес. %,

при этом раствор нитрата кальция подвергают сушке в промышленной турбосушилке, что приводит к образованию безводного порошка нитрата кальция, имеющего

- содержание нитрата кальция между 92 и 99.9 вес. %;
- содержание воды между 0.1 и 8 вес. %; и
- размер частиц между 0.05 и 1.5 мм.

Промышленная турбосушилка обычно используется для снижения содержания влаги в различных типах древесных отходов, таких как багасса, кокосовое волокно, джут, древесная сердцевина и другие. Например, может быть использована турбосушилка (называемая также турбоконцентратором), описанная в EP 0749772 и производимая компанией VOMM Impianti e Processi, Rozzano (MI). Это устройство в основном включает полый цилиндр (называемый также барабаном), имеющий горизонтальную ось и закрытый на обоих концах. Эти концы снабжены отверстиями для ввода жидкой смеси, которая должна быть обработана, и потока сухого воздуха, проходящего в том же направлении. Кроме того, в полом цилиндре предусмотрены обогревающая рубашка для нагрева внутренней стенки трубчатого тела до заданной температуры и вращающийся ножевой барабан. Окружная скорость ножевого барабана равна величине между 30 и 50 м/с.

Согласно предпочтительному способу в соответствии с данным изобретением стадию сушки осуществляют при температуре между 200 и 300°C, более предпочтительно, между 240 и 280°C.

Для того, чтобы избежать кристаллизации и не расходовать слишком много энергии для выпаривания воды, согласно благоприятному способу по данному изобретению раствор нитрата кальция содержит воду в количестве между 45 и 50 вес. % и содержание нитрата кальция находится между 55 и 50 вес. %.

Согласно предпочтительному способу в соответствии с данным изобретением безводный порошок нитрата кальция содержит нитрат кальция в количестве между 96 и 99.9 вес. % и воду в количестве между 0.1 и 4 вес. %, наиболее предпочтительно, содержание нитрата кальция составляет величину между 95 и 99.9 вес. % и содержание воды равно величине между 0.1 и 5 вес. %.

Согласно предпочтительному способу в соответствии с данным изобретением безводный порошок нитрата кальция имеет размер частиц между 0.1 и 1 мм, и, наиболее предпочтительно, между 0.08 и 1 мм.

Для того, чтобы получить безводный "чистый" порошок нитрата кальция, согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения раствор нитрата кальция очищают перед стадией сушки, например, путем фильтрации.

В соответствии с другим аспектом данного изобретения предусматривается безводный порошок нитрата кальция, имеющий

- содержание нитрата кальция между 92 и 99.9 вес. %;
- содержание воды между 0.1 и 8 вес. %; и
- размер частиц между 0.05 и 1.5 мм,

при этом содержание нитрата кальция и содержание воды в сумме составляют 100 вес. %.

Более конкретно, безводный нитрат кальция согласно данному изобретению получают способом по изобретению, описанным выше.

В соответствии с последним аспектом данного изобретения предусматривается применение промышленной турбосушилki для получения безводного порошка нитрата кальция, имеющего

- содержание нитрата кальция между 92 и 99.9 вес. %;
- содержание воды между 0.1 и 8 вес. %; и
- размер частиц между 0.05 и 1.5 мм,

исходя из раствора нитрата кальция, имеющего содержание воды между 70 и 15 вес. % и содержание нитрата кальция между 30 и 85 вес. %.

Более предпочтительно, это применение предусматривает способ с использованием промышленной турбосушилки по изобретению, описанный выше.

5 Осуществление изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения безводного порошка нитрата кальция путем осуществления стадии сушки, проводимой в промышленной турбосушилке, причем эта стадия является непрерывным процессом. Для того, чтобы получить чистый конечный продукт, раствор нитрата кальция предпочтительно очистить
10 путем фильтрации.

Промышленная турбосушилка состоит из горизонтального барабана с нагреваемыми стенками. В качестве нагревающей среды предпочтительно используют масло. В продольном направлении барабана установлен вращающийся вал с лопастями. Лопаст
15 простираются от стенки барабана только на 5 мм. Во время работы вал вращается с большой скоростью и создает сильную турбулентность. Путем изменения угла наклона лопастей можно менять время нахождения материала в барабане. Жидкий раствор нитрата кальция подается в барабан при помощи теплого воздуха, а безводный порошок нитрата кальция извлекается из потока воздуха, выходящего из барабана, при помощи циклона.

20 Величина температуры, применяемой в промышленной сушилке, предпочтительно находится между 200 и 300°C, и более предпочтительно, между 240 и 280°C.

Исходный раствор нитрата кальция содержит воду в количестве между 15 и 70 вес. % и нитрат кальция в количестве между 30 и 85 вес. %, более предпочтительно, содержание воды находится между 45 и 50 вес. % и содержание нитрата кальция
25 находится между 55 и 50 вес. %, наиболее предпочтительно, оно составляет примерно 50 вес. % и содержание нитрата кальция составляет примерно 50 вес. %.

Воздействие на раствор нитрата кальция в турбосушилке, описанное выше, позволяет обеспечить почти полное удаление нитрата кальция, растворенного в растворе нитрата кальция, что приводит к получению безводного порошка нитрата кальция, имеющего

- 30 - содержание нитрата кальция между 92 и 99.9 вес. %;
- содержание воды между 0.1 и 8 вес. %; и
- размер частиц между 0.05 и 1.5 мм.

Полученный безводный порошок нитрата кальция, более предпочтительно, имеет содержание нитрата кальция между 96 и 99.9 вес. % и содержание воды между 0.1 и 4
35 вес. %, и наиболее предпочтительно, содержание нитрата кальция между 95 и 99.9 вес. % и содержание воды между 0.1 и 5 вес. %.

Для того, чтобы измерить размер частиц, можно провести сегрегацию образца по размеру частиц. При сегрегации частиц твердые частицы стремятся разделиться за счет разницы в размере, а также физических свойств, таких как объем, плотность, форма, и
40 другие свойства частиц, из которых состоит порошок. В следующем примере полученные частицы были разделены в сотрясательном сите, использующем ряд сит из тканой проволочной сетки с размером ячеек сита 2 мм, 1.5 мм, 1 мм, 0.5 мм, 0.1 мм и 0.05 мм, соответственно. Для достижения дополнительного разделения можно использовать дополнительные сита.

45 Безводный порошок нитрата кальция предпочтительно имеет размер частиц между 0.1 и 1 мм, и, наиболее предпочтительно, между 0.08 и 1 мм.

Пример

2000 л очищенного раствора нитрата кальция, содержащего воду и нитрат кальция

в количестве 50 вес. %, например, очищенного раствора Nutriox®, производимого компанией Yara, имеющего плотность 1.482 кг при 22°C и величину pH 6.0, закачивали в пилотную турбосушилку, выпускаемую итальянской фирмой VOMM. Скорость подачи барабаном в этой турбосушилке находилась между 70 и 80 литрами в час. Используя температуру равную примерно 270° в турбосушилке фирмы VOMM, получали безводный порошок нитрата кальция со скоростью от 35 до 40 кг в час. Полученный безводный порошок нитрата кальция собирали и анализировали. Результаты этого анализа можно найти в Таблице 1 ниже.

Скорость подачи барабаном в турбосушилке VOMM (л/ч)	Температура стенок в барабане турбосушилки VOMM (° C)	Состав полученного продукта	Величина pH 10 % - ного раствора	Внешний вид полученного продукта	Размер частиц (мм)
70	270	1.7 вес. % H ₂ O, 98.2 вес. % Ca(NO ₃) ₂	9.0	Сухой белый порошок	0.5-1.5
80	270	2.5 вес. % H ₂ O, 97.4 вес. %	9.1	Сухой белый порошок	0.5-1.5
		Ca(NO ₃) ₂			

Таблица 1: Результаты анализа нитрата кальция, полученного в турбосушилке фирмы VOMM

Полученный безводный порошок нитрата кальция имеет содержание кальция 23.5-24 вес. % и содержание азота примерно 16.5 вес. %.

Порошковая рентгеновская дифракция полученного порошка нитрата кальция показала, что порошок в основном состоит из чистого сухого Ca(NO₃)₂ со следами Ca(NO₃)₂·2H₂O и Ca(NO₃)₂·3H₂O. CaO и Ca(OH)₂ не были обнаружены. Однако является вероятным, что образовалось некоторое количество в м.д. этих последних компонентов, ответственных за повышение величины pH.

Полученный безводный порошок нитрата кальция быстро растворяется в воде и образует прозрачный раствор с содержанием нитрата кальция до 10-15 вес. %. При дальнейшем увеличении содержания нитрата кальция раствор нитрата кальция становится слегка мутным, вероятно, из-за наличия некоторого количества м.д. CaO и Ca(OH)₂.

Для хранения безводного порошка нитрата кальция по изобретению в течение более длительного промежутка времени, по меньшей мере в течение года, этот безводный порошок нитрата кальция должен храниться в полностью герметичных, непроницаемых для паров мешках. Безводный порошок нитрата кальция по изобретению может быть

переработан в гранулы с использованием различных уплотняющих установок.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения безводного порошка, который включает стадию сушки раствора нитрата кальция, имеющего содержание воды между 70 и 15 вес.% и содержание нитрата кальция между 30 и 85 вес.%,

отличающийся тем, что раствор нитрата кальция подвергают сушке при температуре между 200 и 300°C в промышленной турбосушилке, причем промышленная турбосушилка включает барабан, имеющий горизонтальную ось и закрытый с противоположных концов, которые снабжены отверстиями для введения раствора и потока сухого воздуха, проходящего в том же направлении, и включает также нагревающую рубашку для нагрева внутренней стенки трубчатого тела до заданной температуры и вращающийся лопастной ротор, установленный в барабане, при этом стадия сушки приводит к получению безводного порошка нитрата кальция, имеющего

- содержание нитрата кальция между 92 и 99,9 вес.%;
- содержание воды между 0,1 и 8 вес.%; и
- размер частиц между 0,05 и 1,5 мм.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что стадию сушки проводят при температуре между 240 и 280°C.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что раствор нитрата кальция имеет содержание воды между 45 и 50 вес.% и содержание нитрата кальция между 55 и 50 вес.%.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором стадия сушки приводит к получению безводного порошка нитрата кальция, имеющего содержание нитрата кальция между 95 и 99,9 вес.% и содержание воды между 0,1 и 5 вес.%.

5. Способ по п. 4, в котором полученный безводный порошок нитрата кальция имеет содержание нитрата кальция между 96 и 99,9 вес.% и содержание воды между 0,1 и 4 вес.%.

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором стадия сушки приводит к получению безводного порошка нитрата кальция, имеющего размер частиц между 0,1 и 1 мм.

7. Способ по любому из пп. 1-5, в котором стадия сушки приводит к получению безводного порошка нитрата кальция, имеющего размер частиц между 0,08 и 1 мм.

8. Способ по любому из пп. 1-7, в котором раствор нитрата кальция очищают до направления на стадию сушки.

9. Способ по любому из пп. 1-8, в котором полученный безводный порошок нитрата кальция, полученный на стадии сушки, имеет содержание нитрата кальция и содержание воды, составляющее 100 вес.%.

10. Безводный нитрат кальция, отличающийся тем, что он получен способом по любому из пп. 1-9, причем содержание нитрата кальция и содержание воды в сумме составляет 100 вес.%.

11. Применение промышленной турбосушилки, включающей барабан, имеющий горизонтальную ось и закрытый с противоположных концов, которые снабжены отверстиями для введения раствора и потока сухого воздуха, проходящего в том же направлении, и включающий также нагревающую рубашку для нагрева внутренней стенки трубчатого тела до заданной температуры и вращающийся лопастной ротор, установленный в барабане, для получения безводного порошка нитрата кальция, имеющего

- содержание нитрата кальция между 92 и 99,9 вес.%;

- содержание воды между 0,1 и 8 вес.%; и

- размер частиц между 0,05 и 1,5 мм

исходя из раствора нитрата кальция, имеющего содержание воды между 70 и 15 вес.%

и содержание нитрата кальция между 30 и 85 вес.%, который подвергается сушке в

5 промышленной турбосушилке при температуре между 200 и 300°C.

12. Применение по п. 11 с реализацией способа по любому из пп. 1-9.

10

15

20

25

30

35

40

45