

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131590



(51) Int. Cl. ² C 01 F 5/00
A 23 K 1/175

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr.	1098/70
(22) Inngitt	23.03.70
(23) Løpedag	23.03.70
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	24.09.71
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	17.03.75
(30) Prioritet begjært fra:	-

-
- (71)(73) BOLIDEN AKTIEBOLAG,
Sturegatan 22, Stockholm, Sverige.
- (72) MELKERSSON, Karl-Axel,
FARBROT, Eivind,
Hälsingborg, Sverige.
- (74) A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K.O. Berg.
- (54) Fremgangsmåte for fremstilling av
granulære magnesiumoksydprodukter.

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av granulære magnesiumoksydprodukter, bl. a. egnet som en komponent i mineralforblandinger.

For tiden tilsettes magnesiumoksyd til mineralforblandinger vanligvis i form av pulvre eller i en komprimert form. Det fin-kornede magnesiumoksyd er imidlertid meget støvende og derfor ikke særlig tiltrekkende ut fra behandlingssynspunkter. Førings-eksperimenter med mineralfor i pulver- og granulær form har også vist, at dyrene foretrekker et mineralfor som gis i granulær form. Dessuten kan velsmaken forbedres ved visse kjemiske til-

setninger. En avgjort ulempe med det finkornede materiale er dessuten vanskeligheten i å holde blandingen homogen efter tilblanding av dette i mineralförblandinger. Hvis magnesiumoksydpulvret blandes med granulært mineralför, og magnesiumoksydet ikke er tilstrekkelig til å fylle hulrommene i mineralföret, oppnåes det en besværlig utskillelse, som selvfølgelig ikke er ønskelig. Også når det komprimerte produkt brukes er det vanskelig å forebygge utskillelse ut fra vanskeligheten med å kontrollere og variere partikkelstørrelsesfordelingen av samme. For å forebygge slik utskillelse er det derfor nødvendig at magnesiumoksydet har en kornstørrelse i det vesentlige tilsvarende den for hovedkomponenten i mineralföret. Da sistnevnte vanligvis selges på markedet i granulær form, er det således ønskelig at magnesiumoksydet foreligger i granulær form og har en kornstørrelse og kornform som sterkt tilsvarende den for hovedkomponenten i mineralföret.

Også for andre formål enn de som er angitt foran er det et behov for et magnesiumoksydprodukt som lett kan behandles, og som ikke har tendens til i pulverform å støve sterkt. Således er det fra flere synspunkter ønskelig å fremstille et produkt som ikke har de foran angitte ulemper.

Hittil kjente metoder har ikke vært i stand til å gi et produkt hvor kornstørrelsesfordelingen kan varieres, og hvor granulene har en akseptierbar styrke. De fleste typer magnesiumoksyd gir ved granulering med fosforsyre ifölge tidligere kjente metoder et "pop corn"-liknende produkt, og kornstørrelsesfordelingen for dette kan ikke kontrolleres, og det er heller ikke tilstrekkelig stabilt ved behandling og lagring. Produktene som oppnåes har også vist seg å være mindre tiltrekkende med hensyn til velsmak når dyr föres, av hvilken grunn velsmakende tilsetningsstoffer er blitt innblandet. Slike tilsetningsstoffer har ofte vært molasse-produkter, som har den mangel å utsette produktet for innvirkning av bakterier eller fungisider, særlig når produktet anvendes i förblandinger.

Når magnesiumoksyd granuleres med saltsyre eller klorider el-

ler blandinger av disse, har den kjente teknikk vært basert på produksjonen av en oppslemning av magnesiumoksyd i saltsyre og/eller kloridoppløsning. Oppslemningen har derpå fått storkne, og dannelsen av oksydklorider, som virker som bindemidler, og derpå det stivnede produkt kan knuses og siktes. Den foran angitte satsvise arbeidsmåte er sterkt avhengig av magnesiumoksydets reaktivitet, hvilket begrenser dets anvendelighet.

Ved agglomerering eller granulering bygges granulene eller agglomeratene generelt opp ved å fremskaffe agglomerater av små partikler av vedkommende stoff. Disse små partikler kan bindes til hverandre med såkalte materialbroer. Broene kan ha samme sammensetning som partiklene som agglomerer eller kan bestå av et annet materiale. I førstnevnte tilfelle kan agglomeratet være dannet ved sintring, som er en delvis smeltning fremskaffet ved varmetilførsel. Slik varme kan fremskaffes ved trykk eller friksjon. I sistnevnte tilfelle kan broene fremskaffes ved krystallisasjon av et oppløst stoff. Ved dette tilfelle kan materialbroene oppnåes ved å fordampe oppløsningsmidlet, som resulterer i krystallisasjonen av den oppløste substans til dannelsen av broene mellom partiklene som skal agglomereres. For en mere detaljert beskrivelse av agglomereringsteknikken henvises det til Rumpf, H: "Agglomeration", John Wiley & Sons, New York, London, 1961.

Nærværende oppfinnelse løser forannevnte problemer på en meget overraskende måte ved en prosess som gir muligheten til å kontrollere og tilpasse kornstørrelsesfordelingen som ønskes ved bruk av en ny granuleringsteknikk. Dessuten kan prosessen ifølge nærværende oppfinnelse kan utføres kontinuerlig, hvilket er av stor betydning ut fra tekniske synspunkter. Kornstørrelsesfordelingen er av meget stor betydning når produktet skal innarbeides som en komponent i forblandinger. Dessuten er produktene som oppnåes blitt funnet å ha en høyere grad av velsmak for dyrene enn tidligere fremstilte produkter av samme type. Som tidligere nevnt foretrekker dyrene fôr som gis i en granulær form. Den økede velsmak er imidlertid i stor grad avhengig av velsmakende tilsetninger som er tilstede, hvilke tilsetnin-

131590

4

ger også virker som bindemidler ved granuleringen. Tilsetningsstoffene velges slik at de ikke gir noen komplikasjoner når produktene lagres, enten alene eller i blanding med andre forkomponenter i ethvert forhold. I denne forbindelse er det også overraskende blitt funnet at fremgangsmåten muliggjør bruken av magnesiumutgangsprodukt, hvis reaktivitet er betraktelig lavere enn kravene ved tidligere kjente fremgangsmåter.

I motsetning til teknikkens stilling angitt foran, baseres fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen på den ide å bruke reaksjonsprodukter som et bindemiddel når granulene bygges opp. Helt overraskende er det blitt funnet at det er mulig å oppnå granuler av den ønskede størrelse og av høy styrke ved å bruke slike reaktanter, som sammen med magnesiumoksydutgangsmaterialet danner reaksjonsprodukter som er klart uoppløselige i reaksjonsblandingsoppløsningsmidlet, f.eks. vann. Dette er meget overraskende ut fra den kjensgjerning at det har alltid vært betraktet nødvendig, når broer av et annet materiale brukes enn det for partiklene som skal bindes sammen til et agglomerat eller granul, å anvende et bindemiddel som er oppløst i oppløsningsmidlet, idet broene oppnåes ved fordampning av oppløsningsmidlet, se foran angitte Rumf's referanse. Dette er en helt ny lære som viser en overraskende teknisk effekt ut fra den kjensgjerning at det er mulig i et enkelt trinn, som inkluderer både reaksjonen og granuleringen, å oppnå granuler av kontrollert størrelse, og som har en ønsket mekanisk styrke.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, som fortrinnsvis er kontinuerlig, for i et flytende reaksjonsmedium å fremstille et granulært produkt som i hovedsaken består av magnesiumoksyd og magnesiumfosfat eventuelt magnesiumoksyd og magnesiumoksyklorid, og som er uoppløselig i reaksjonsmediet, karakteriseres ved at et råmateriale i hovedsaken bestående av magnesiumoksyd i en granulator får reagere med en fosfatoppløsning og/eller et kloridholdig stoff, slik som HCl, NaCl eller $MgCl_2$, etter fordeling av disse utgangsmaterialer i allerede fremstilt granulært produkt, eller at råmaterialet og fosfatoppløsningen og/eller det kloridholdige stoff på forhånd får reagere i et separat kar og ved dette oppnådd blanding deretter sprøytes på det granulære

produkt, hvorved granylenes oppbygning utelukkende baserer seg på avsetning av nydannede, i reaksjonsmediet uoppløselige produkter uten smelting eller sintring, hvorefter oppnådd produkt tørkes og siktes, hvorved en del tas ut som ferdig produkt og resten etter knusning av større korn føres tilbake til prosessen som returmateriale for fornyet innblanding med råmaterialet samt fosfatoppløsningen og/eller det kloridholdige stoff.

For granuleringen kan fosforsyre og/eller saltsyre anvendes og sprøytes på blandingen som er tilstede i granulatoren. I stedet for separat å tilføre magnesiumoksyd og syrer kan en forblending fremstilles fra disse, og denne forblending påsprøytes på sin side det omsatte gjensirkulerte materiale i granulatoren. Virkningen av saltsyren og fosforsyren er å reagere med magnesiumoksydet, og reaksjonsproduktene som dannes virker som et bindemiddel under den etterfølgende granulering. Forsøk har vist at granulering med tilsetningen av for svake syrer eller vann bare gir granuler som sprenges etter tørking eller viser en meget lav styrke.

For å oppnå tilstrekkelig sterke og stabile granuler er det derfor vesentlig at fosforsyren og/eller saltsyren tilsettes i slike mengder at sluttproduktet får et P_2O_5 -innhold som overstiger ca. 15%, eller at Cl-innholdet overstiger ca. 5%. Mengden av gjensirkulert materiale i forhold til mengden av nydannet materiale må være tilstrekkelig til å gi en tilfredsstillende granulering. Kvotienten mellom mengden av gjensirkulert materiale og mengden av nydannet produkt skal overstige 1 og skal hensiktsmessig ligge mellom 3 og 25 avhengig av kornstørrelsesfordelingen for det gjensirkulerte materiale, kornstørrelsesfordelingen som ønsket i sluttproduktet og konsentrasjonen i syren eller saltoppløsningen som anvendes. F.eks., med et grovt kornet, gjensirkulert materiale oppnåes det et grovt kornet produkt når syrekonsentrasjonen er høy og gjenresirkuleringskvotienten er lav. På liknende måte oppnåes det et finkornet produkt med et finkornet gjensirkulert materiale, lavere syrekonsentrasjoner og en høy gjensirkuleringskvotient. Således gir fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen den mulighet å kontrollere kornstørrelsesfordelingen innen ønskede grenser. På denne måte er det mulig å fremstille produkter, hvis kornstørrelsesfordeling er i fullstendig overensstemmelse med andre minerafor Komponenter som er

tilstede på markedet. Overensstemmelse mellom kornstørrelsesfordelingene for forskjellige komponenter i en blanding er ønskelig, hvis homogeniteten for blandingen skal opprettholdes.

Ved den efterfølgende tørking av det fuktige produkt skal temperaturen ikke overstige 150°C .

Oppfinnelsen vil nå nærmere forklares med henvisning til ikke-begrensende eksempler.

Eksempel 1.

Forsøket utføres i et anlegg som er vist skjematisk på vedføyede tegning. Anlegget besto av en trakt som har cellemater (1) for magnesiumoksyd, beholdere for saltsyre og fosforsyre (2 henholdsvis 3) utstyrt med målepumper og strømningsmålere (4 henholdsvis 5), en granuleringstrommel (6), en tørketrommel (9) med tilhørende forbrenningskammer (8), en vibrerende sikt (12) med sikteduker med 1,5 og 0,5 mm's siktåpning, en knuseanordning (13) og en anordning for uttakning av produkt (14). Gassrensingsutstyret for anlegget besto av en syklon (10) som har forbundet til seg en uttakssluse og en skruetransportør for pulver, en vifte for utløpsgasser og en vaskeanordning (7), som har en væskesluse (11), og som er forbundet til en skorsten (15). Dessuten var anlegget utstyrt med nødvendige transportmidler for å føre gjensirkulerende materiale fra utløpsenden av anlegget tilbake til granuleringstromlen (6). Anlegget var bygget for kontinuerlig arbeide.

Ved foreliggende forsøk var utgangsmaterialet magnesiumoksyd, som har 82,5% MgO , 0,78% SO_3 , 4,56% CaO , 0,028% F , 0,13% fuktighet, 0,15% Na_2O og som har et glødetap på 11,5% ved 700°C . Ennvidere har fosforsyren som anvendes en tetthet på $1,28 \text{ kg/dm}^3$ og med 29,0% P_2O_5 , 0,47% SO_3 , 0,21 % CaO , 0,068% F og 0,08% NaO_2 .

Matningshastigheten var 76 kg/time magnesiumoksyd og gjensirkuleringstrømmen var 515 kg/time. Matningshastigheten for fosforsyre var 160 kg/time.

Produktet som oppnåes hadde gjennomsnittlig den følgende sikt-analyse og sammensetning:

Siktanalyse:	> 1,00 mm	13,5 % akkumulert
	> 0,50 "	84,0 "
	> 0,25 "	99,5 "

Kjemisk analyse:	MgO, totalt	45,1 %
	MgO, melkesyreoppløselig ¹⁾	37,2 "
	MgO, sitratoppløselig ²⁾	14,1 "
	P ₂ O ₅ , totalt	27,9 "
	P ₂ O ₅ , melkesyreoppløselig ¹⁾	26,4 "
	SO ₃	0,96 "
	CaO	2,35 "
	F	0,07 "
	Cl	0,06 "
	Fri H ₃ PO ₄ ³⁾	0,00 "
	Fuktighet ved 40°C	1,08 "
	Glødetap (700°C)	28,0 "
	Na ₂ O	0,84 "

Forholdet mellom melkesyreoppløselig MgO og totalt MgO og mellom sitratoppløselig MgO og totalt MgO i sluttproduktet var av samme størrelsesorden eller noe høyere enn de tilsvarende forhold i magnesiumutgangsmaterialet. Ved röntgenstråleanalyse ble produktet som oppnåes funnet å inkludere bare vannoppløselige komponenter, nemlig MgO, MgHPO₄ · 3 H₂O og α-CaO₂. Dette bekrefter den tidligere angitte granuleringsmekanisme, ifølge hvilken ingen vannoppløselige tilsetningsstoffer behøver å anvendes for å oppnå agglomerering av partiklene til granuler av ønsket karakter.

- 1) Kungl. Lantbruksstyrelsens Kungörelser M.M. (1950) Nr. 6, 49.
- 2) Purokoski, P: Statens Lantbrukskemiska Laboratorium, Helsingfors, brev av 30.10.1965.
- 3) Lehreche, H: Angewandte Chemie 49 (1936), 620

131590

Eksempel 2.

Forsøket ble utført i samme anlegg som beskrevet i eksempel 1.

Utgangsmaterialet i forsøket var magnesiumoksyd med 84,4 % MgO, 0,64% SO₃, 3,35% CaO, 0,012 % F, 0,29 % fuktighet, 0,17 % Na₂O og som har et glødetap på 5,9% ved 700°C. Dessuten ble saltsyre brukt med 29,0% HCl og en tetthet på 1,15 kg/dm³.

Tilførselshastigheten for magnesiumoksydet var 131 kg/time. Den gjensirkulerende strøm til granuleringstromlen var 485 kg/time.

Samtidig med innmatningen av magnesiumoksyd ble saltsyre fra beholderen (2) sprøytet på laget i granuleringstromlen (6). Strømmen av saltsyre ble kontrollert med et rotameter (4) og ble holdt konstant ved 71 kg/time.

Produktet som oppnåes hadde i gjennomsnitt den følgende siktanalyse og sammensetning:

Siktanalyse:	> 1,00 mm	30,5 % akkumulert
	> 0,50 "	95,5 "
	> 0,25 "	100,0 "

Kjemisk analyse:	MgO, totalt	65,0 %
	MgO, melkesyreoppløselig ¹⁾	53,5 %
	MgO, sitratoppløselig ²⁾	62,2 %
	SO ₃	0,74%
	CaO	3,01%
	F	0,03%
	Cl	11,3 %
	Fuktighet ved 40°C	0,30%
	Glødetap (700°C)	30,6 %
	Na ₂ O	0,06%

Forholdet mellom melkesyreoppløselig og totalt MgO i produktet var av samme størrelsesorden som den tilsvarende verdi for magnesiumutgangsmaterialet. Imidlertid hadde forholdet mellom sitratoppløselig og totalt MgO i produktet øket i sammenlikning

med den tilsvarende verdi for magnesiumutgangsmaterialet.

(1) og 2) se eksempel 1).

Eksempel 3.

Forsøket ble utført i samme anlegg som beskrevet i eksempel 1.

Utgangsmaterialet ved forsøket var magnesiumoksyd med 82,5 % MgO, 0,78 % SO₃, 4,5 % CaO, 0,028 % F, 0,13 % fuktighet, 0,15 % Na₂O og som har et glødetap på 11,5% ved 700°C. Dessuten ble fosforsyre anvendt som har en tetthet på 1,28 kg/dm³, og som inneholder 29,0 % P₂O₅, 0,47 % SO₃, 0,21 % CaO, 0,068 % F og 0,08 % Na₂O og saltsyre med en tetthet på 1,15 kg/dm³ og som inneholder 29,0 % HCl.

Tilførselsmengden av magnesiumoksyd var 110 kg/time. Den gjen-sirkulerende materialestrøm ble justert til 495 kg/time. Samti-dig med innmatningen av magnesiumoksyd ble det påbegynt påsprøyt-ning av fosforsyre fra beholder (3) og saltsyre fra beholder (2). Strømmen av fosforsyre ble kontrollert med et rotameter (5) og ble holdt konstant ved 80 kg/time. Strømmen av saltsyre ble kon-trollert med et liknende rotameter (4) og ble holdt konstant ved 35 kg/time.

Produktet som oppnåes hadde i gjennomsnitt den følgende sikt-analyse og sammensetning:

Siktanalyse:	> 1,00 mm	21,1 % akkumulert
	> 0,50 "	81,0 %
	> 0,25 "	99,7 %

Sammensetning:	MgO, totalt	57,2 %
	MgO, melkesyreoppløselig ¹⁾	46,1 %
	MgO, sitratoppløselig ²⁾	47,1 %
	P ₂ O ₅ , totalt	12,2 %
	P ₂ O ₅ , melkesyreoppløselig ¹⁾	11,5 %
	SO ₃	0,99%
	CaO	2,52%

131590

10

F	0,80%
Cl	7,16%
Fritt H_3PO_4 3)	0,00%
Fuktighet ved 40°C	0,36%
Glødetap (700°C)	28,6 %
Na_2O	0,35%

(1), 2) og 3), se eksempel 1).

Eksempel 4.

Formålet med nedenstående forsøk var å fremstille produkter som har varierende kornstørrelsesfordeling når fosforsyre brukes som granuleringsmiddel. Forsøkene ble utført i samme anlegg som er beskrevet i eksempel 1, mens gjensirkulasjonskvotienten, syrekonsentrasjonen og åpningene i sikter og knuseanordninger varierer. Anlegget ble drevet til likevekt, d.v.s. konstant kornstørrelsesfordeling, for hver forandring av betingelsene. Utgangsmaterialene var magnesiumoksyd av samme type og sammensetning som i eksempel 1 og fosforsyre som har den samme mengde forurensninger med hensyn til innholdet av P_2O_5 som i eksempel 1. Resultatene av forsøket er satt opp i tabellen nedenfor.

Forsøk nr.	Syre- kons. % P_2O_5	Syre- mengde kg/ti.	MgO- mengde kg/ti.	Gjen- skl.mgd.. kg/ti.	Siktanalyse for produkt			
					%			
					> 2 mm	> 1 mm	> 0,5 mm	> 0,25 mm
1	28,8	160	76	515	48,6	85,6	96,2	98,4
2	38,8	160	102	515	57,9	87,5	96,7	98,4
3	28,8	80	38	515		0,1	71,8	90,4
4	21,1	109	38	515		0,0	60,0	85,0

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte, fortrinnsvis kontinuerlig, for i et flytende reaksjonsmedium å fremstille et granulært produkt som i hovedsaken består av magnesiumoksyd og magnesiumfosfat, eventuelt magnesiumoksyd og magnesiumoksydklorid, og som er uoppløselig i reaksjonsmediet, k a r a k t e r i s e r t v e d at et råmateriale i hovedsaken bestående av magnesiumoksyd i en granulator får reagere med en fosfatoppløsning og/eller et kloridholdig stoff, slik som HCl, NaCl eller $MgCl_2$, etter fordeling av disse utgangsmaterialer i allerede fremstilt granulært produkt, eller at råmaterialet og fosfatoppløsningen og/eller det kloridholdige stoff på forhånd får reagere i et separat kar og ved dette oppnådd blanding deretter sprøytes på det granulære produkt, hvorved granylenes oppbygning utelukkende baserer seg på avsetning av nydannede, i reaksjonsmediet uoppløselige produkter uten smelting eller sintring, hvorefter oppnådd produkt tørkes og siktes, hvorved en del tas ut som ferdig produkt og resten etter knusning av større korn føres tilbake til prosessen som returmateriale for fornyet innblanding med råmaterialet samt fosfatoppløsningen og/eller det kloridholdige stoff.

2. Fremgangsmåte etter krav 1, hvor råmaterialet består av magnesiumoksyd og det kloridholdige stoff av saltsyre eller magnesiumkloridoppløsning, k a r a k t e r i s e r t v e d at det nevnte utgangsmateriale tilføres i slike proporsjoner at det oppnådde produkt får en Cl/Mg-molkvotient som overstiger 0,05, hensiktsmessig 0,1, og hvorved, hvis det kloridholdige stoff består av annet enn saltsyre eller magnesiumklorid, f. eks. kalsiumklorid, molkvotienten f.eks. Cl/Mg + Ca overstiger 0,05, hensiktsmessig 0,1.

3. Fremgangsmåte etter krav 1, hvor råmaterialet består av magnesiumoksyd og fosfatoppløsningen av fosforsyre, k a r a k t e r i s e r t v e d at det oppnådde produkt

131590

bringes til en P_2O_5/Mg -molkvotient over 0,05, hensiktsmessig 0,1.

4. Fremgangsmåte etter krav 1, hvor råmaterialet består av magnesiumoksyd og fosfatoppløsningen av natriumfosfater, k a r a k t e r i s e r t v e d at molkvotienten $P_2O_5/Mg + Na$ innstilles på en verdi over 0,05, fortrinnsvis 0,1.

5. Fremgangsmåte etter krav 1, hvor råmaterialet består av magnesiumoksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at granuleringen utføres under påsprøytning av kloridoppløsning og fosfatoppløsning eller blandinger av disse.

6. Fremgangsmåte etter et av foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at produktets kornstørrelsesfordeling reguleres ved innbyrdes tilpasning av mengdevotienten returmateriale/nydannet produkt og av syre- eller saltoppløsningskonsentrasjonen.

7. Fremgangsmåte etter krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av returmateriale i forhold til mengden nydannet produkt avpasses slik at den ligger over 1 og fortrinnsvis mellom 3 og 25.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 115022 (C 01 F 7/50)
BRD utl. skrift nr. 1301705 (53g-4/04)

131590

