DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 275 853 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 01 D 3/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 D / 320 312 4 (22) 30.09.88 (44) 07.02.90

(71) VEB Kombinat KALI, Schacht II, Sondershausen, 5400, DD
(72) Knabe, Hans-Jürgen, Dr. rer. nat.; Mohnke, Manfred, Dr. rer. nat.; Peinelt, Karl-Heinrich, Dipl.-Chem.; Rotzsche, Harald, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung freifließender und nichtstaubender anorganischer Salze, insbesondere für Elektrolysezwecke

(55) Herstellungsverfahren, anorganische Salze, Düngemittel, Industriesalze, Elektrolysesalze, Freifließbarkeit, Staubfreiheit, siliciumorganische Verbindungen

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung freifließender und nichtstaubender anorganischer Salze, die insbesondere für Elektrolysezwecke verwendet werden, aber auch als Düngemittel oder sonstige Industriesalze Einsatz finden können. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, anorganische Salze herzustellen, die sich durch Freifließbarkeit und Staubfreiheit auszeichnen, ohne daß deren Weiterverarbeitung beeinträchtigt wird. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß dem jeweiligen anorganischen Salz siliciumorganische Verbindungen in geringer Konzentration zugesetzt werden.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

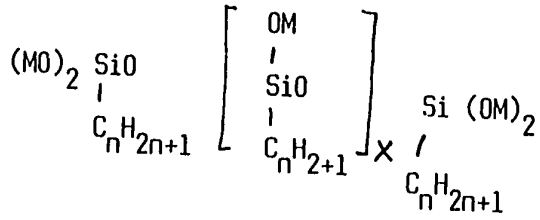
1. Verfahren zur Herstellung freifließender und nichtstaubender anorganischer Salze, insbesondere für Elektrolysezwecke, im Körnungsbereich von 0 bis 12 mm, die in abgesackter Form oder loser Schüttung transportiert und gelagert werden, **gekennzeichnet dadurch,** daß die genannten Produkte mit einer oder einem Gemisch zweier oder mehrerer der nachfolgend genannten Silicumverbindungen beschichtet werden, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Siliciumverbindungen Silane der Formel I und/oder II verwendet werden:

   I $(RO)_3 SiO [(RO)_2 SiO]_n Si(OR)_3$
   II $(RO)_4 Si$,

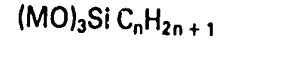
   wobei R sowohl CH_3 als auch C_2H_5 als auch H sein kann, n eine positive ganze Zahl oder auch 0 ist und die oligomeren oder polymeren Moleküle kettenförmig oder/und verzweigt oder/und vernetzt sein können, oder daß als Siliciumverbindungen Cyclosiloxane der Formel III

   III $[(CH_3)_2SiO]_n$,

   wobei $n \geqq 3$ und eine ganze Zahl ist, oder Alkalialkylsiliconate der Formel IV oder als wäßrige Lösungen oder in reiner Form eingesetzt werden,



IV



V,

   wobei M = Alkali, Erdalkali oder H, n eine positive, ganze Zahl und x eine positive ganze Zahl oder 0 ist und die Moleküle kettenförmig oder/und verzweigt oder/und vernetzt sein können.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Konditionierungsmittel bei Salzen, die zur Elektrolyse eingesetzt werden, einen störungsfreien Ablauf der Elektrolyse gewährleisten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die eingesetzten Konditionierungsmittel ohne den bei anderen Verfahren erforderlichen Energieeinsatz zur Vorwärmung des Konditionierungsmittels aufgebracht werden können.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Zugabe des Konditionierungsmittels in feinverteilter Form über eine oder mehrere Düsen auf die genannten Produkte auf Förderbänder, Förderbandübergabestellen, in Schurren, Redler, Trommeln, Mischaggregate oder Wirbelschichtapparate erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 3 und 4, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Konditionierungsmittel in einer Konzentration von 20–4000 g/t je nach Anwendungsfall auf die genannten Produkte aufgegeben werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von freifließenden und nichtstaubenden anorganischen Salzen im Körnungsbereich von 0–12 mm, die in abgesackter Form oder loser Schüttung transportiert werden und insbesondere für Elektrolysezwecke verwendet werden können. Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße Verfahren bei der Herstellung von Düngemitteln und sonstigen Industriesalzen angewendet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Erfindung

Es ist eine unerwünschte Eigenschaft der genannten Salze, bei Transport-, Umschlags- und Lagerprozessen (TUL-Prozesse) infolge atmosphärischer Einflüsse zu verhärten und zu stauben.
Ursache dieses Verfahrens ist die Hygroskapazität dieser Salze, die sich in den Werten der Fließgrenzen ausdrückt. In Abhängigkeit von den atmosphärischen Temperatur- und Feuchteschwankungen führt die Hygroskapazität dieser Produkte zu starken Verhärtungserscheinungen. Durch Taupunktunterschreitungen bzw. Fließgrenzenüberschreitungen kommt es in

Abhängigkeit von der Temperatur zur An- und Auflösung der Kristalle. Bei anschließendem Trocknen kann das in ein Haufwerk eingedrungene Wasser nicht restlich verdampfen, und es entstehen dadurch zwischen den Kristallen sogenannte Brücken, die die Kristalle miteinander verbinden und somit die Verhärtung des Haufwerkes verursachen. Weitere Einflußfaktoren sind Lagerdruck, Lagerzeit sowie das Entbrüden von Restfeuchten des Schüttgutes während des Lagerns.
Staubentwicklung beruht auf dem Freiwerden von feinsten Partikeln während der TUL-Prozesse.
Beide Erscheinungen behindern den Einsatz der genannten Produkte. Verhärtung erschwert alle Verladeprozesse, besonders die Waggonentladung und Staubentwicklung führt zu Materialverlusten und erschwerten Arbeitsbedingungen. Diese Erscheinungen können durch den Einsatz anorganischer oder/und organischer Konditionierungsmittel verbessert werden.
Eingesetzt werden beispielsweise Fettamine und Fettsäuren (US-PS 3920841, DD-WP 129896, BE-PS 652773, DE-OS 2037647, DE-PS 1115100, AT-PS 245543) zum Teil im Gemisch mit anorganischen Füllerstoffen.
Hierdurch wird eine gute Antibackwirkung erreicht, jedoch keine befriedigende Staubbindung.
Lösungen von Aminen in Mineralölen verbessern zwar die Staubbindung, führen jedoch zu einem frühzeitigen Verschleiß von Gummitransportbändern durch Quellerscheinungen.
Für Düngemittelgranulate werden Harnstoff-Formaldehydharze, Polyvinylchlorid, Copolymere und Glycerinester eingesetzt (US-PS 3223518, GB-PS 359163). Diese Stoffe müssen jedoch in mehreren Arbeitsgängen hintereinander aufgebracht werden. Es sind lange Aushärtezeiten erforderlich, der Konditionierungsprozeß ist aufwendig.
Ferner ist bekannt, daß man als Antiback- und Staubbindemittel insbesondere für Granulate beispielsweise Paraffinöl, Teeröl, Pflanzenöl, Vaseline, Wachse, Fettalkohole, mehrwertige Alkohole oder auch Gemische von solchen Verbindungen einsetzt (DD-WP 101657, DD-WP 74813, DD-WP 62315, DE-PS 1905854, DE-PS 2018623, DE-PS 2109199, FR-PS 734728, FR-PS 1016467, AT-PS 168833, CH-PS 202251, GB-PS 583388, US-PS 2118438, US-PS 2399987, DE-PS 1062713, DE-OS 1137049).
Solche Substanzen zeigen jedoch eine geringe Haftneigung auf den Körnern. Ihre Wirkung geht durch Abrieb teilweise verloren. Die Substanzen dringen zu einem Teil in die Poren und Kanäle der Granulate ein, wodurch die oberflächliche Schutzschicht in entsprechendem Maße zerstört wird.
Ein genereller Nachteil von Konditionierungsmitteln auf Basis von Aminen, Fettsäuren, Paraffinprodukten und Mineralölen ist die Notwendigkeit, diese Produkte wegen ihrer Viskosität im erhitzten Zustand aufsprühen zu müssen. Das bedeutet einen zusätzlichen Energieeinsatz. Ferner ist eine möglichst genaue Temperaturabstimmung zwischen Konditionierungsmittel und dem zu behandelnden Produkt erforderlich. Dies ist häufig nicht optimal realisierbar und führt dann zu erhöhtem Konditionierungsmittelverbrauch, mangelnder Haftung und Verteilung auf dem Produkt. Ein wesentlicher Nachteil der bezeichneten Stoffgruppen, insbesondere der Fettsäuren, beim Einsatz als Konditionierungsmittel auf Salzen, die elektrolytisch weiterverarbeitet werden, ist das Auftreten von Störungen im Elektrolyseprozeß. Ursache dafür ist, daß die genannten Konditionierungsmittel sowie deren Zersetzungsprodukte an den Elektroden abgeschieden werden. Dadurch werden zum einen die Elektrodenflächen verringert und zum anderen kann es wegen der Brennbarkeit dieser Stoffe zu Elektrolysebränden führen, womit eine gefährliche Behinderung des gesamten Elektrolyseprozesses gegeben ist.
Es ist bekannt, Düngemittel in Korn- oder Pulverform zur Verhinderung des Zusammenbackens der körnigen Teilchen mit 1 bis 10 Gew.-% eines anderen Pulvers (z. B. Calciumkarbonat, Kaolin, Ton oder anderen mineralischen Pulvern), das vorher mit einem Silikon (Polydimethylsiloxan, Silikonharz, Diphenylsilandiol oder Chlorsilan) beschichtet wurde, zu vermischen und die Mischung zur Erzielung eines ausreichenden Antibackeffektes einer Hitzebehandlung (im Falle von Ton als silikonbeschichtetem Pulver 250°C) zu unterwerfen. Auf Grund des Beschichtens des Zusatzpulvers mit einem Silikon, des Mischens des silikonbeschichteten Zusatzpulvers mit dem eigentlichen körnigen oder pulverförmigen Düngemittel und der notwendigen nachfolgenden Hitzebehandlung ist das Verfahren sehr aufwendig und für die Antibackbehandlung von Mineraldüngern und Salzen wenig geeignet (DE-OS 1767304).
Weiterhin ist bekannt, daß ein Antibackeffekt erzielt wird, wenn man das Zusatzpulver mit einem Alkyltrialkoxysilan, vorzugsweise Tetradecyltriethoxysilan, oder mit einem Si-H-Gruppen enthaltenen Organopholysiloxan, vorzugsweise mit



-Si-O-Gruppen, beschichtet und hitzebehandelt oder die Beschichtung mit diesem Silan bzw. Siloxan unter Zusatz von Heizöl

vornimmt und dann das inerte beschichtete Material (beispielsweise Ton oder Kaolin) dem Düngemittel zumischt, auf das gegebenenfalls vor dem Zumischen auch eine Heizöl- oder flüssige Paraffinschicht aufgebracht wurde (DE-AS 1767304). Von Nachteil ist hier die sehr aufwendige Herstellung der Beschichtungssilane und im Falle der Si-H-haltigen Siloxane die Tatsache, daß die auf der Oberfläche des beschichteten Pulvers verbleibenden, reduzierend wirkenden Si-H-Gruppen unerwünschte Nebenreaktionen eingehen können, insbesondere mit nitrathaltigen Düngemitteln, oder (beispielsweise bei zur Elektrolyse bestimmtem KCl) bei der Elektrolyse, wo außerdem auch der Zusatz des wasserunlöslichen beschichteten Zusatzpulvers erheblich stört.
Bekannt als Antibackmittel für anorganische Salze ist ferner eine Komposition bestehend aus einem komplexen Eisencyanid (beispielsweise $K_4Fe[CN]_6$, 10 Gew.-%), einem unlöslichen Trägerstoff (beispielsweise hochdisperses SiO_2 oder Al_2O_3, 41 Gew.-%), einem hydrophobierend wirkenden Stoff (beispielsweise Propyltrimethoxysilan oder Stearinsäure, 4 Gew.-%), einem hydrophilierend wirkenden Stoff (Polycarboxylate, 4 Gew.-%) und Wasser (41 Gew.-%) (DE-PS 2456433.8, DE-WP 119389, FR-PS 7514726). Es ist sehr nachteilig, daß das Antibackmittel aus diesen fünf Komponenten gesondert hergestellt und dann den in Frage kommenden Salzen extra zugemischt werden muß. Außerdem ist der hohe Gehalt an komplexen Eisencyaniden nicht unproblematisch, sowohl hinsichtlich Bodenbelastung (bei Düngemitteln) als auch hinsichtlich Gefahren bei der Elektrolyse, bei der dann auch noch der zugemischte Anteil an unlöslichem Trägerstoff stört.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, freifließende und nichtstaubende anorganische Salze herzustellen, die die TUL-Prozesse zwischen Hersteller und Anwender problemlos durchlaufen und beim Einsatz dieser Salze in der Elektrolyse einen störungsfreien Ablauf gewährleisten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, welches es gestattet, bei Düngemitteln und anorganischen Salzen im Körnungsbereich zwischen 0 und 12mm Freifließbarkeit und Staubfreiheit zu erzielen und damit den störungsfreien Ablauf der TUL-Prozesse zu gewährleisten. Darüber hinaus soll erreicht werden, daß die erfindungsgemäß hergestellten anorganischen Salze (Industriesalze), die zur Elektrolyse eingesetzt werden, einen störungsfreien Ablauf der Elektrolyse gewährleisten.
Überraschenderweise wurde gefunden, daß die großtechnisch leicht zugänglichen Siliziumprodukte Ethylsilikat, Tetraethoxysilan, Alkalialkylsilikonate und Methylcyclosiloxane bereits in kleinsten Mengen (100–200g pro Tonne Düngemittel oder eines anderen Salzes, insbesondere Kaliumchlorid) ohne Zuhilfenahme der oben aufgeführten mineralischen Pulver und ohne zusätzliche Hitzebehandlung einen hervorragenden Antibackeffekt bewirken.
Die erfindungsgemäße Anwendung eines (oder mehrerer) dieser Siliziumprodukte in so geringen Konzentrationen (0,01 bis 0,02Gew.-%), die leichte Handhabbarkeit dieser bei Raumtemperatur flüssigen Produkte, die Möglichkeit des direkten Aufbringens auf das Salz und das dadurch ermöglichte Vermeiden unlöslicher zu beschichtender Zusatzstoffe, die vor allem im Falle von Kaliumchlorid bei dessen Elektrolyse stören, die Unbedenklichkeit der erfindungsgemäßen Produkte hinsichtlich Gesundheitsgefahr, Geruchsbelästigung, Umweltschutz (vor allem im Vergleich zu Eisencyamiden und Mineralölen) und Elektrolyse (vor allem im Vergleich zu Fetten, Paraffinen, Fettsäuren, Fettaminen und Si-H-haltigen Siloxanen) sind entscheidende Vorzüge der erfindungsgemäßen Antibackmittelbehandlung von Düngemitteln und anorganischen Salzen.
Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Antibackausrüstung werden die für die bekannten Verfahren geltenden Einschränkungen und Nachteile aufgehoben und beseitigt, und der Antiback- und Staubbindeeffekt kann ohne besonderen technischen und ökonomischen Aufwand erzielt werden.

Ausführungsbeispiele

Das Konditionierungsmittel bzw. Konditionierungsmittelgemisch wird in einem Arbeitsgang aufgegeben. Dies erfolgt zweckmäßigerweise in fein verteilter Form an technologisch geeigneten Stellen, an denen die Produkte in gelockerter oder rieselnder Form vorliegen und eine möglichst große Kornoberfläche für die Aufnahme des Konditionierungsmittels zur Verfügung steht. Solche Stellen können sein: Förderbänder, Förderbandübergabestellen, Schurren, Redler, Trommeln, Mischaggregate, Wirbelschichtapparate. Die feine Verteilung des Konditionierungsmittels wird durch Verdüsung mit Ein- bzw. Mehrstoffdüsen erreicht. Je nach den technologischen Gegebenheiten können eine oder mehrere Düsen an der Übergabestelle angeordnet sein. Die Zuführung des Konditionierungsmittels erfolgt über ein Rohrleitungssystem mit Dosierpumpen aus einem Vorratsbehälter. Eine zusätzliche Heizung des Vorratsbehälters ist nicht erforderlich, da die Konditionierungsmittel unter üblichen Betriebsbedingungen flüssig förderbar sind.
Die Aufgabemengen der Konditionierungsmittel betragen:

1. **als Antibackmittel** (dazu Beispiel 1):
   20–1000g/t, vorzugsweise 75–250g/t
2. **als elektrolyseverträgliches Antibackmittel** (dazu Beispiel 2):
   20–1000g/t, vorzugsweise 75–250g/t
3. **als Antibackmittel/Staubbindemittel** (dazu Beispiel 3):
   300–4000g/t, vorzugsweise 500–1500g/t

Ausführungsbeispiel 1
Anforderung: Einsatz des Konditionierungsmittels Natrium-methyl-silikonat als Antibackmittel
Ein Produkt K60-k3n nach TGL 2757 (Preßgranulat mit Granulatnachbehandlung); das als Kalidüngemittel eingesetzt wird, hat einen KCl-Gehalt von 95,0% und eine Kornzusammensetzung in Masseanteilen von:

+4,0mm	1,2%
4,0–2,0mm	59,1%
2,0–1,0mm	37,3%
1,0–0,5mm	2,2%

Das Produkt wird innerhalb der Granulatnachbehandlungsanlage, deren Hauptaggregate Mischer und Wirbelschichttrocknungsaggregate sind, durch Vermischung des Konditionierungsmittels mit dem zur Befeuchtung des Granulates dienenden Wasser konditioniert. Anschließend erfolgt die Trocknung des Produktes in der Wirbelschichtanlage.
Temperatur des K60-k3n: 50°C
Temperatur des Konditionierungsmittels: 25°C
Zugabemenge des Konditionierungsmittels: 200g/t_{atr}

Ergebnis	Nullprobe	konditioniertes Produkt
Fließverhalten:	verhärtet	freifließend f_1
Härtetestwert:	H = 4,5	H = 1,5

Ausführungsbeispiel 2
Anforderung: Einsatz des Konditionierungsmittels Ethylsilikat als elektrolyseverträgliches Antibackmittel
Das Produkt KCl98 nach TGL 2757, das zur Elektrolyse eingesetzt wird, hat einen KCl-Gehalt von 98,1% und eine Kornzusammensetzung in Masseanteilen von:

+0,5 mm	0,2 %
0,5–0,315 mm	1,0 %
0,315–0,250 mm	3,4 %
0,250–0,160 mm	17,5 %
0,160–0,125 mm	24,4 %
0,125–0,100 mm	17,5 %
0,100–0,063 mm	24,6 %
–0,063 mm	11,4 %

Das Produkt wird an einer Bandübergabestelle vor der Einspeicherung in den Lagerschuppen mittels 2 Düsen konditioniert.
Temperatur des KCl 98: 50°C
Temperatur des Konditionierungsmittels: 25°C
Zugabemenge des Konditionierungsmittels: 150 g/t_{eff}

Ergebnis	Nullprobe	konditioniertes Produkt
Fließverhalten:	verhärtet	freifließend f_1
Härtetestwert:	H = 4,5	H = 1,0

Elektrolyseverhalten: Die Elektroden bleiben frei von Ablagerungen, die die Elektrolyse behindern oder gefährden.

Ausführungsbeispiel 3
Anforderung: Einsatz des Konditionierungsmittelgemisches Ethylsilikat/Octamethylcyclotetrasiloxan als Staubbinde- und Antibackmittel.
Ein Produkt K60-k1 nach TGL 2757, das als Kalidüngemittel eingesetzt wird, hat einen KCl-Gehalt von 95,5 % und eine Kornzusammensetzung in Masseanteilen von:

+0,5 mm	0,9 %
0,5–0,315 mm	4,3 %
0,315–0,250 mm	7,3 %
0,250–0,160 mm	28,8 %
0,160–0,125 mm	17,2 %
0,125–0,100 mm	14,7 %
0,100–0,063 mm	24,7 %
–0,063 mm	5,1 %

Das Produkt wird an einer Bandübergabestelle vor der Einspeicherung in den Lagerschuppen mittels 2 Düsen konditioniert.
Temperatur des K60-k1: 45°C
Temperatur des Konditionierungsmittelgemisches: 23°C
Zugabemenge des Konditionierungsmittelgemisches: 1200 g/t_{eff}

Ergebnis	Nullprobe	konditioniertes Produkt
Fließverhalten:	verhärtet	freifließend f_1
Härtetestwert:	H = 5,0	H = 1,5
Staubwert (g/kg):	0,98	0,19