



(10) **DE 10 2017 007 716 A1** 2019.02.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 007 716.9**

(22) Anmeldetag: **16.08.2017**

(43) Offenlegungstag: **21.02.2019**

(51) Int Cl.: **C01D 3/26 (2006.01)**

(71) Anmelder:

K+S Aktiengesellschaft, 34131 Kassel, DE

(72) Erfinder:

**Hoppe, Holger, Dr., 39326 Zielitz, DE; Burisch,
Markus, 01665 Klipphausen, DE; Baucke, Guido,
36277 Schenklengsfeld, DE; Waldmann, Ludger,
Dr., 48291 Telgte, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2013 010 766	A1
US	2 935 387	A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Verringerung der Verbackungsneigung von Kaliumchlorid**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung der Verbackungsneigung von Kaliumchlorid bei seiner Lagerung, wobei man in dem Kaliumchlorid ein Verbacken der Kaliumchloridkörner hervorruft, das verbackene Kaliumchlorid einer Mahlung zuführt und anschließend das gemahlene Kaliumchlorid einlagert.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung der Verbackungsneigung von Kaliumchlorid, insbesondere in gelagertem Kaliumchlorid, speziell von in Säcken, Big-Bags oder als Schüttung gelagertem Kaliumchlorid.

[0002] Kaliumchlorid ist ein vielfältig einsetzbarer Rohstoff der chemischen Industrie und findet auch als Hilfsmittel in zahlreichen technischen Prozessen Verwendung. In der chemischen Industrie wird Kaliumchlorid beispielsweise zur Herstellung von Kalidüngern, als Rohstoff zur Herstellung von technisch genutzten Kaliumverbindungen wie Kaliumhydroxid und Kaliumcarbonat, als Elektrolyt in Schmelzflusselektrolysen oder als Leitsalz in der Galvanik eingesetzt. Außerdem wird Kaliumchlorid als Zusatzstoff für Nahrungsmittel und in pharmazeutischen Produkten eingesetzt.

[0003] Kaliumchlorid wird üblicherweise in untertägigen Bergwerken durch konventionellen Abbau, durch Solution Mining (Solungsbergbau) oder durch Solareindampfung von Salzwässern gewonnen. Bei seiner Gewinnung fällt Kaliumchlorid in vergleichsweise feinteiliger Form an. Die Korngröße eines solchen Produkts, z.B. eines Produktes aus dem Heißlöseverfahren, liegt typischerweise unterhalb 2 mm (d_{90} -Wert, bestimmt durch Siebanalyse, d.h. 90 Gew.-% der Partikel haben eine Korngröße unterhalb 2 mm). Je nach beabsichtigter Anwendung wird das Kaliumchlorid in dieser feinteiligen Form oder aber in grobteiliger Form, z.B. in Form von Granulaten (d_{90} -Wert 2 bis 5 mm) oder Kompaktaten (d_{90} -Wert > 5 mm) vermarktet. Übliche Handelsformen sind vor allem Kaliumchlorid mit Kaliumgehalten von wenigstens 60 Gew.-%, gerechnet als K_2O , entsprechend einem Gehalt von Kaliumchlorid von wenigstens 95 Gew.-%, sowie Kaliumchlorid mit einem Gehalt an KCl von wenigstens 98 Gew.-% oder wenigstens 99 Gew.-%.

[0004] Kaliumchlorid ist eine chemisch stabile Verbindung und daher grundsätzlich unbegrenzt haltbar. Als Schüttgut wird es nach seiner Gewinnung üblicherweise in Silos oder als Haufwerk in Hallen (Fahrsilo) gelagert. Je nach Qualität oder Verkaufsform erfolgt die Lagerung auch in verpackter Form, z.B. in Säcken oder sogenannten Big-Bags. Letztere werden auch als FIBC (Abkürzung für flexible intermediate bulk container - flexibler Zwischenbehälter für Schüttgüter) bezeichnet und fassen typischerweise etwa 1000 bis 1300 Liter Schüttgut.

[0005] Es ist bekannt, dass Kaliumchlorid insbesondere beim Lagern eine starke Neigung zeigt zu verbacken. So beobachtet man, dass die Partikel, im Folgenden auch Körner bzw. Kaliumchloridkörner, des gelagerten Kaliumchlorids miteinander unter Bildung großer Agglomerate verkleben. Hierdurch wird die freie Beweglichkeit der Kaliumchloridkörner in dem eingelagerten Produkt bzw. die Rieselfähigkeit des Produkts herabgesetzt. Im Extremfall ist das gesamte Produkt verfestigt. Naturgemäß erschwert dies die Handhabung des eingelagerten bzw. verpackten Kaliumchlorids. Man vermutet, dass durch natürliche Feuchte- und Temperaturschwankungen Anlöse- und Rückkristallisationsvorgänge hervorgerufen werden. Hierbei bilden sich Mikroablagerungen auf den Kornoberflächen, die ihrerseits zu starren Überbrückungen der nebeneinander liegenden Körner führen. In der Tat findet man, dass die Körner an deren Berührungsflächen zusammenwachsen.

[0006] Auf die Verbackungsneigung haben sowohl die stofflichen Eigenschaften des Produkts wie auch die Lagerungsbedingungen Einfluss. So beobachtet man eine starke Verbackungsneigung insbesondere bei solchen Produkten, deren Partikelform unregelmäßig ist, z.B. kristalline Produkte mit uneinheitlicher Korngröße oder Produkte, deren Körner nur eine geringe Druck- und Abriebfestigkeit besitzen und dementsprechend feinteiligen Abrieb enthalten, sowie bei feinteiligen Produkten. Eine starke Verdichtung des Produkts aufgrund von hohen Drucken, wie sie in Haufwerken oder Silos sowie in Big-Bags und gestapelten Säcken auftreten, aber auch Feuchtigkeit aus der Atmosphäre und Temperaturschwankungen während der Lagerung fördern das Verbacken des eingelagerten Kaliumchlorids.

[0007] Es ist grundsätzlich bekannt, die Verbackungsneigung von Kaliumchlorid durch Konfektionierung mit sogenannten Antibackmitteln, die auch als Rieselhilfsmittel bezeichnet werden, zu verringern und somit seine Rieselfähigkeit auch nach längerer Lagerung zu verbessern. Beispiele für Antiback- bzw. Rieselhilfsmittel sind neben hydrophobierend wirkenden Substanzen wie Fettsäuren und Fettsäuresalzen (siehe z.B. DE 1205060) auch anorganische Antibackmittel, wie Kaliumhexacyanoferrat(II), basisches Magnesiumcarbonat (Magnesiumhydroxidcarbonat) und Kieselsäure. Die benötigten Mengen an Antiback- bzw. Rieselhilfsmitteln sind jedoch vergleichsweise groß und führen zu zusätzlichen Kosten. Außerdem ist es oftmals notwendig, nicht konfektioniertes Kaliumchlorid zwischenzulagern. Für eine Reihe von Anwendungen, beispielsweise in Kaliumchlorid für pharmazeutische Produkte, sind Antibackmittel zudem nicht zulässig.

[0008] Die EP 1022252 beschreibt ein Verfahren zur Verengung des Kornspektrums von Kaliumchlorid-Kristallisaten und zur Verbesserung seiner Rieselfähigkeit, bei dem man bei der Gewinnung des Kristallisats der zur Kristallisation vorgesehenen wässrigen Salzlösung Natriummetaphosphat zusetzt. Dieses Verfahren erlaubt es, den Einsatz von Antiback- bzw. Rieselhilfsmitteln zu verringern.

[0009] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Neigung von Kaliumchlorid, bei Lagerung zu verbacken, signifikant verringert werden kann, wenn man verbackenes Kaliumchlorid einer Mahlung unterwirft, um die verbackenen Anteile zu desagglomerieren. Nach einer solchen Mahlung zeigt das so behandelte Kaliumchlorid eine sehr viel geringere Neigung, bei Lagerung zu verbacken, als ein Kaliumchlorid, das einer solchen Mahlung nicht zugeführt wurde.

[0010] Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verringerung der Verbackungsneigung von Kaliumchlorid bei seiner Lagerung, wobei man in dem Kaliumchlorid ein Verbacken der Kaliumchloridkörner hervorruft, das verbackene Kaliumchlorid einer Mahlung zuführt und anschließend das gemahlene Kaliumchlorid einlagert.

[0011] Das Verbacken von Kaliumchlorid kann grundsätzlich durch alle Maßnahmen hervorgerufen werden, die bekanntermaßen zum Verbacken des Kaliumchlorids führen. Ein Verbacken kann beispielsweise dadurch hervorgerufen werden, dass man das Kaliumchlorid verpresst, insbesondere bei Pressdrücken von wenigstens 50 kPa, speziell bei Pressdrücken im Bereich von 100 kPa bis 100 MPa. Die für das Hervorrufen von Verbackungen benötigte Zeit hängt naturgemäß vom Druck und der Temperatur ab und liegt bei den angegebenen Drücken und Temperaturen von 5 bis 50°C in der Regel bei wenigstens 12 h, z.B. im Bereich von 12 h bis 10 d. Ein weiterer Faktor, welcher die Verbackung fördert, ist der Zutritt von Feuchtigkeit, beispielsweise Luftfeuchtigkeit. Beispielsweise wird bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 70 % in der Regel recht rasch ein Verbacken eintreten. Insbesondere wird man ein Verbacken dann induzieren, wenn man sowohl Druck auf das Kaliumchlorid ausübt, wie auch den Zutritt von Feuchtigkeit erlaubt.

[0012] Wie bereits zuvor erläutert, tritt ein Verbacken des Kaliumchlorids insbesondere bei seiner Lagerung, beispielsweise bei Lagerung in Haufwerken, Silos oder in verpackter Form, insbesondere in größeren Gebinden, z.B. in Säcken oder sogenannten Big-Bags, auf, da das eingelagerte Kaliumchlorid regelmäßig höheren Pressdrücken ausgesetzt ist. Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere ein Verfahren zur Verringerung der Verbackungsneigung von Kaliumchlorid bei seiner Lagerung, bei dem man zumindest die verbackenen Anteile des gelagerten Kaliumchlorid mahlt und anschließend das gemahlene Kaliumchlorid erneut einlagert oder mit dem nicht gemahlene Anteil des gelagerten Kaliumchlorid vermischt und erneut einlagert.

[0013] Bei dem Kaliumchlorid, dessen Verbackungsneigung verringert werden soll, kann es sich grundsätzlich um jede feste Form von Kaliumchlorid handeln. In den festen Formen liegt das Kaliumchlorid in partikulärer Form vor, wobei die Partikel in der Regel als Körner bezeichnet werden. Bei den Körnern kann es sich um Kristalle handeln oder um aus den Kristallen hergestellte Granulate oder Kompaktate. Der erfindungsgemäße Vorteil kommt insbesondere bei Kaliumchlorid zum Tragen, das in Form von Kristallen vorliegt, d.h. die Körner des Kaliumchlorid-Produkts sind Kristalle.

[0014] Bei dem Kaliumchlorid, dessen Verbackungsneigung verringert werden soll, kann es sich grundsätzlich um ein festes Kaliumchlorid handeln, das die für handelsübliche Kaliumchloridprodukte üblichen Korngrößen aufweist, wobei die Kornbänder typischerweise im Bereich von 0,01 bis 50 mm liegen. Die erfindungsgemäßen Vorteile kommen insbesondere bei Kaliumchlorid-Produkten zum Tragen, worin wenigstens 90 Gew.-% des Kaliumchlorids eine Korngröße im Bereich von 0,01 bis 5 mm, insbesondere im Bereich von 0,05 bis 1 mm, bestimmt mittels Siebanalyse nach DIN 66165:2016-08, aufweisen. Die mittlere Korngröße (Gewichtsmittel bzw. der $x_{50,3}$ -Wert) des Kaliumchlorids liegt im Bereich von 20 µm bis 3000 µm, insbesondere im Bereich von 20 µm bis 800 µm. Da eine sinnvolle Bestimmung der Korngrößen im verbackenen Kaliumchlorid nicht möglich ist, beziehen sich die hier gemachten Angaben auf die Korngrößen des Kaliumchlorids, dessen Verbackungsneigung verringert werden soll, bzw. im Falle von bereits eingelagertem Kaliumchlorid auf die Korngrößen des Kaliumchlorids vor dem Einlagern, die im Wesentlichen den Korngrößen im frisch hergestellten Kaliumchlorid entsprechen.

[0015] Bei den hier und im Folgenden angegebenen Korngrößen handelt es sich um diejenigen Werte, wie sie mittels Siebanalyse nach DIN 66165:2016-08 bestimmt werden. Die Ermittlung der Massenanteile der jeweiligen Korngrößen bzw. Korngrößenbereiche erfolgt nach Maßgabe der DIN 66165:2016-08 durch Fraktionierung des dispersen Guts unter Verwendung von mehreren Sieben mittels maschineller Siebung in vorkalibrierten

Systemen. Sofern nichts anderes angegeben ist, sind Prozentangaben im Zusammenhang mit Teilchen- bzw. Korngrößen als Angaben in Gew.-% zu verstehen. In diesem Zusammenhang bezeichnet der d_{90} -Wert bzw. $x_{90,3}$ -Wert diejenige Korngröße, die von 90 Gew.-% der Kaliumchlorid-Körner unterschritten wird. Der d_{10} -Wert bzw. $x_{10,3}$ -Wert bezeichnet diejenige Korngröße, die von 10 Gew.-% der Kaliumchlorid-Körner unterschritten wird. Der d_{50} -Wert bzw. $x_{50,3}$ -Wert bezeichnet die gewichtsmittlere Korngröße. Die Korngrößenverteilung kann auch durch Laserlichtstreuung (Laserlichtbeugung), beispielsweise nach der in ISO 13320:2009 angegebenen Methode, bestimmt werden, insbesondere im Falle sehr kleiner Partikel mit Partikelgrößen $< 200 \mu\text{m}$.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren ist in der Regel für beliebige Kaliumchlorid-Qualitäten geeignet. Typischerweise wird ein Kaliumchlorid mit Kaliumgehalten von wenigstens 60 Gew.-%, gerechnet als K_2O , entsprechend einem Gehalt von Kaliumchlorid von wenigstens 95 Gew.-%, eingesetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Verringerung der Verbackungsneigung von Kaliumchlorid, das einen hohen Gehalt an KCl aufweist. Insbesondere weist ein solches Kaliumchlorid einen Gehalt an KCl von wenigstens 98,0 Gew.-%, z.B. im Bereich von 98,0 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere wenigstens 98,5 Gew.-%, z.B. im Bereich von 98,5 bis 99,9 Gew.-%, speziell wenigstens 99,0 Gew.-%, z.B. im Bereich von 99,0 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf die von Wasser verschiedenen Bestandteile des Kaliumchlorids, auf. Neben KCl kann das Kaliumchlorid auch andere, von Kaliumchlorid und Wasser verschiedene Bestandteile enthalten. Bei diesen Bestandteilen handelt es sich insbesondere um Natriumchlorid, Bromide des Natriums oder des Kaliums oder Erdalkalimetallhalogenide wie Magnesiumchlorid und Calciumchlorid und deren Oxide. Die Gesamtmenge derartiger Bestandteile wird in der Regel 2,0 Gew.-%, insbesondere 1,5 Gew.-% und speziell 1,0 Gew.-% nicht überschreiten und liegt typischerweise im Bereich von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1,5 Gew.-% und speziell im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%.

[0017] Die erfindungsgemäßen Vorteile kommen insbesondere auch dann zum Tragen, wenn das Kaliumchlorid nicht mit Rieselhilfsmitteln konfektioniert ist oder nur geringe Anteile an Rieselhilfsmitteln enthält, wobei in diesen Fällen der Gehalt an Rieselhilfsmitteln typischerweise 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Kaliumchlorids nicht überschreitet.

[0018] Vorzugsweise werden bei gelagertem Kaliumchlorid, bei dem ein Verbacken aufgetreten ist, zumindest die verbackenen Anteile des gelagerten Kaliumchlorids vermahlen. Hierunter ist nicht zu verstehen, dass man zwingend alle verbackenen Anteile des gesamten, in einem Lager befindlichen Kaliumchlorids, einer Mahlung unterwirft. Vielmehr wird man dem Lager diejenige Menge an Kaliumchlorid entnehmen, bei der man die Neigung zum Verbacken verringern möchte, und von dieser Menge zumindest die verbackenen Anteile einer Mahlung unterwerfen. Beispielsweise kann man vor der Mahlung die verbackenen Anteile von nicht verbackenen Anteilen abtrennen, z.B. durch Sieben oder Windsichten, und dann die verbackenen Anteile der Mahlung unterwerfen. Man kann aber auch die verbackenen Anteile zusammen mit nicht verbackenen Anteilen der Mahlung unterwerfen. Vorzugsweise wird man wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 80 % und speziell wenigstens 90 % der Menge des gelagerten Kaliumchlorids, bei der man die Neigung zum Verbacken verringern möchte, der Mahlung unterwerfen. Aus praktischen Gründen wird man häufig so vorgehen, dass man die gesamte Menge des gelagerten Kaliumchlorids, bei der man die Neigung zum Verbacken verringern möchte, der Mahlung unterwirft. Das vermahlene Kaliumchlorid kann als solches wieder eingelagert werden. Jedoch kann man das vermahlene Kaliumchlorid auch mit dem nicht gemahlene, nicht verbackenen Anteil des gelagerten Kaliumchlorids vermischen und erneut einlagern, ohne dass der erfindungsgemäße Erfolg verloren geht.

[0019] Typischerweise weisen die festen Formen des Kaliumchlorids, d.h. sowohl kristallförmiges Kaliumchlorid als auch Granulate und Kompaktate, unmittelbar nach ihrer Herstellung eine erhöhte Temperatur auf, die häufig mehr als 50°C beträgt. Dieses noch warme Material wird typischerweise direkt eingelagert oder verpackt und eingelagert. Für die Verringerung der Verbackungsneigung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man die Mahlung des Kaliumchlorids bzw. der verbackenen Anteile des Kaliumchlorids frühestens dann durchführt, wenn das nach der Herstellung noch warme Kaliumchlorid so abgekühlt ist, dass es Umgebungstemperatur oder nahezu Umgebungstemperatur aufweist. Vorzugsweise wird man das Kaliumchlorid bzw. die verbackenen Anteile des gelagerten Kaliumchlorids frühestens dann der Mahlung zuführen, wenn es eine Temperatur von nicht mehr als 5 K oberhalb der Umgebungstemperatur aufweist bzw. seine Temperatur nicht mehr als 5 K von der Umgebungstemperatur abweicht. Typischerweise hat das Kaliumchlorid, welches der Mahlung zugeführt wird, eine Temperatur von nicht mehr als 5 K oberhalb der Umgebungstemperatur bzw. eine Temperatur, die nicht mehr als 5 K von der Umgebungstemperatur abweicht, nach etwa 3 Tagen, spätestens jedoch nach 7 Tagen nach seiner Herstellung erreicht.

[0020] Typischerweise weist das Kaliumchlorid, welches der Mahlung zugeführt wird, eine Temperatur von nicht mehr als 35°C auf.

[0021] Typischerweise weisen die festen Formen des Kaliumchlorids, d.h. sowohl kristallförmiges Kaliumchlorid als auch Granulate und Kompaktate, unmittelbar nach ihrer Herstellung noch eine Restfeuchte auf, wenn sie eingelagert werden. Diese Restfeuchte erreicht nach einer gewissen Lagerzeit einen konstanten oder zumindest nahezu konstanten Endwert, der in der Regel nicht mehr als 10 %, bezogen auf den tatsächlichen Endwert schwankt. Für die Verringerung der Verbackungsneigung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man die Mahlung des Kaliumchlorids bzw. der verbackenen Anteile des gelagerten Kaliumchlorids frühestens dann durchführt, wenn die im Kaliumchlorid herstellungsbedingt enthaltene Feuchtigkeit auf den konstanten oder nahezu konstanten Endwert abgesunken ist. Typischerweise ist die im Kaliumchlorid herstellungsbedingt enthaltene Feuchtigkeit nach etwa 3 Tagen, spätestens jedoch nach 7 Tagen nach seiner Herstellung auf den konstanten oder nahezu konstanten Endwert abgesunken.

[0022] Dementsprechend wird man das Kaliumchlorid vorzugsweise frühestens 3 Tage, insbesondere frühestens 7 Tage nach seiner Herstellung der Mahlung zuführen.

[0023] Die erfindungsgemäßen Vorteile kommen insbesondere auch dann zum Tragen, wenn die Feuchte des Kaliumchlorids einen Wert von 2 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bestimmt durch Ermittlung des Trocknungsverlusts bei 105°C nicht überschreitet. Insbesondere weist das Kaliumchlorid vor der Mahlung eine Feuchte von 0,02 bis 2 Gew.-%, speziell 0,05 bis 1 Gew.-%, bestimmt durch Ermittlung des Trocknungsverlusts bei 105°C, auf. Dieser Trocknungsverlust wird typischerweise in Anlehnung an DIN EN 12880:2000 bestimmt, indem man eine Probe des Kaliumchlorids bei Temperaturen im Bereich von 105 ± 5 °C bei Umgebungsdruck bis zur Gewichtskonstanz trocknet. In der Regel erfolgt die Labortrocknung zur Bestimmung des Trocknungsverlusts in einem Trockenschrank. Die zur Erreichung der Gewichtskonstanz notwendige Zeit liegt bei Kaliumchlorid-Produkten typischerweise unterhalb 2 h. Hierbei wird durch Wiegen vor und nach dem Trocknen der Trockenrückstand in %, bezogen auf das eingesetzte Ausgangsgewicht, ermittelt. Der Trocknungsverlust in % ergibt sich aus dem Trockenrückstand in % durch Subtraktion von 100.

[0024] Wie bereits zuvor erläutert, dient das Mahlen des Kaliumchlorids, insbesondere gelagerten Kaliumchlorids bzw. der in gelagertem Kaliumchlorid enthaltenen verbackenen Anteile, dem Aufbrechen der Agglomerate, d.h. der Desagglomeration, und führt somit zu einer verbesserten Fließ- bzw. Rieselfähigkeit des Kaliumchlorids. Überraschenderweise tritt nach dem Einlagern des so behandelten Kaliumchlorids eine Neubildung von Agglomeraten in sehr viel geringerem Maße auf, so dass durch die Behandlung die Verbackungsneigung signifikant verringert wird.

[0025] Das Mahlen kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, beispielsweise unter Verwendung üblicher Vorrichtungen zum Desagglomerieren bzw. Zerkleinern, fester salzartiger Produkte. Typische Vorrichtungen für diesen Zweck sind Brecher, z.B. Zackenbrecher, Walzenbrechern, insbesondere solche mit Stachelwalzen, oder Prallbrecher, sowie Prallmühlen.

[0026] Vorzugsweise wird man das Mahlen so durchführen, dass die Korngrößenverteilung im Vergleich zu dem frisch hergestellten Produkt bzw. dem Produkt vor der Einlagerung im Wesentlichen unverändert bleibt, d.h. in erster Linie eine Desagglomeration der verbackenen Körner erreicht wird, ohne die Körner als solche signifikant zu zerstören. Dies gelingt durch Steuerung des Energieeintrags und der Mahldauer bzw. der Verweilzeit in der Mahlvorrichtung in an sich bekannter Weise. Die erforderlichen Parameter kann der Fachmann durch Routineexperimente ermitteln.

[0027] Dementsprechend wird man das Mahlen so durchführen, dass der $x_{50,3}$ -Wert (Median) der Korngrößenverteilung des Kaliumchlorids, bestimmt mittels Siebanalyse nach DIN 66165:2016-08, nach der Mahlung nicht mehr als 10 %, insbesondere nicht mehr als 5 % und speziell nicht mehr als 3 % vom $x_{50,3}$ -Wert der Teilchengrößenverteilung des Kaliumchlorids vor der Einlagerung bzw. des frisch hergestellten Kaliumchlorids abweicht. Vorzugsweise wird man das Mahlen so durchführen, dass der $x_{90,3}$ -Wert (Median) der Korngrößenverteilung des Kaliumchlorids, bestimmt mittels Siebanalyse nach DIN 66165:2016-08, nach der Mahlung nicht mehr als 20 %, insbesondere nicht mehr als 10 % und speziell nicht mehr als 5 % vom $x_{90,3}$ -Wert der Teilchengrößenverteilung des Kaliumchlorids vor der Einlagerung bzw. des frisch hergestellten Kaliumchlorids abweicht. Insbesondere wird man das Mahlen so durchführen, dass keine nennenswerten Anteile an kleinteiligem Material entstehen. Insbesondere soll der $x_{10,3}$ -Wert (Median) der Korngrößenverteilung des Kaliumchlorids, bestimmt mittels Siebanalyse nach DIN 66165:2016-08, nach der Mahlung nicht mehr als 20 %, speziell nicht mehr als 10 % vom $x_{10,3}$ -Wert der Teilchengrößenverteilung des Kaliumchlorids vor der Einlagerung bzw. des frisch hergestellten Kaliumchlorids abweichen. Dementsprechend weist das nach dem Mahlen erhaltene Kaliumchlorid Korngrößen auf, die im Bereich von 0,01 bis 50 mm liegen. Insbesondere weisen wenigstens 90 Gew.-% des gemahlten Kaliumchlorids eine Korngröße im Bereich von 0,01 bis 5 mm, speziell im Bereich

von 0,05 bis 1 mm, bestimmt mittels Siebanalyse nach DIN 66165:2016-08, auf. Die mittlere Korngröße (Gewichtsmittel bzw. der $d_{50,3}$ -Wert) des gemahlten Kaliumchlorids liegt im Bereich von 20 μm bis 3000 μm , insbesondere im Bereich von 20 μm bis 800 μm .

[0028] In den folgenden Versuchen wurden die folgenden Kaliumchlorid-Materialien hinsichtlich ihrer Neigung zum Verbacken untersucht:

Versuch 1:

Kaliumchlorid 1:

Unkonfektioniertes Kaliumchlorid mit folgender Spezifikation:

KCl-Gehalt von 99,1 Gew.-% (= 61 % K_2O).

Gesamtgehalt Ca + Mg ca. 0,01 Gew.-%.

Trocknungsverlust bei 105°C etwa 0,1 Gew.-%.

> 90 Gew.-% der Partikel weisen die folgende Korngrößenverteilung auf:

$x_{10,3} = 9,84 \mu\text{m}$

$x_{50,3} = 35,50 \mu\text{m}$

$x_{90,3} = 93,58 \mu\text{m}$

Versuch 2:

Kaliumchlorid 2:

Unkonfektioniertes Kaliumchlorid mit folgender Spezifikation:

KCl-Gehalt von 95 Gew.-% (= 59,9 % K_2O).

Gesamtgehalt Ca + Mg ca. 0,5 Gew.-%.

Trocknungsverlust bei 105°C etwa 0,1 Gew.-%.

< 90 Gew.-% der Partikel weisen eine Korngröße im Bereich größer 500 μm auf.

Versuch 3:

Kaliumchlorid 3:

Unkonfektioniertes Kaliumchlorid mit folgender Spezifikation:

KCl-Gehalt von 99,99 Gew.-%.

Gesamtgehalt Ca + Mg: 0 Gew.-%.

Trocknungsverlust bei 105°C unterhalb 0,01 Gew.-%.

< 90 Gew.-% der Partikel weisen einen Korngröße im Bereich von größer 1 mm auf.

Versuch 4:

Kaliumchlorid 4:

Unkonfektioniertes Kaliumchlorid mit folgender Spezifikation:

KCl-Gehalt von 95,9 Gew.-% (= 60,6 % K_2O).

Trocknungsverlust bei 105°C etwa 0,09 Gew.-%.

< 90 Gew.-% der Partikel weisen eine Korngröße im Bereich größer 500 μm auf.

[0029] Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte, mit Ausnahme von Kaliumchlorid 1, auf einer analytischen Vibrationssiebmaschine (Typ Retsch AS 200 control). Die Bestimmung der Korngrößenverteilung

von Kaliumchlorid 1 erfolgte mittels Laserlichtbeugung nach ISO 13320:2009, z.B. unter Verwendung eines Mastersizer 2000 der Fa. Malvern.

[0030] Die Bestimmung der Verbackungswerte erfolgte in einem Backwerttester

(1) Zur Bestimmung der Verbackungsneigung wurden Proben des Kaliumchlorids (etwa 200 g) in zylindrische Stahlgefäße mit einem Innendurchmesser von 5,6 cm gegeben. Anschließend wurde der befüllte Hohlzylinder mittels eines Stempels mit kreisförmiger Kopffläche verschlossen. Der Stempel wurde mit einer Kraft von 400 N beaufschlagt und die Probe wurde 7 d unter dieser Belastung bei Umgebungstemperatur (22°C) belassen. Auf diese Weise wird eine Lagerung im Haufwerk simuliert und ein mehr oder weniger starkes Verbacken der Probe erzwungen.

(2) Anschließend wurde der Stempel entlastet. Eine Prüfpresse fährt einen abgerundeten kegelförmigen Prüfstempel (Öffnungswinkel 30°, Radius der Spitze 3 mm) in das verbackene Haufwerk. Die aufgewendete Kraft wird dabei in Abhängigkeit von der Eindringtiefe aufgezeichnet. Die zum Eindringen erforderliche Kraft steigt näherungsweise linear mit der Eindringtiefe an. Das Experiment wurde bei einer Eindringtiefe von 5 mm bzw. einer Kraft von 800 N oder beim Bruch des Prüfkörpers beendet. Die so erhaltenen Daten wurden mittels linearer Regression ausgewertet, um das Verhältnis von Kraft zu Eindringtiefe (m) zu ermitteln. Die Werte für je 5 Messungen und die Standardabweichung σ sind in Tabelle 1 angegeben (Werte vor Desagglomeration).

(3) Anschließend wurde die Probe händisch aufgebrochen und desagglomert und erneut, wie unter (1) beschrieben in ein zylindrisches Stahlgefäß gegeben, das mittels eines Stempels mit kreisförmiger Kopffläche verschlossen wurde. Der Stempel wurde erneut mit einer Kraft von 400 N beaufschlagt und die Probe wurde 7 d unter dieser Belastung bei Umgebungstemperatur (22°C) belassen. Anschließend wurde mittels des Prüfstempels die zum Eindringen in die so erzeugte Probe erforderliche Kraft nach der unter (2) beschriebenen Methode ermittelt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengestellt (Werte nach Desagglomeration). Die Proben nach Desagglomeration zeigen stetig Verformungs- bzw. Brucherscheinungen des Haufwerkes während des Eindringens des Prüfkörpers. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Aufbereitung gemäß der Erfindung zu geringeren Widerstandskräften im Haufwerk führt (geringere Werte für die zum Eindringen erforderliche Kraft bei den Proben nach Desagglomeration). Die Feststoffbrücken werden mechanisch gebrochen, weshalb auch eine erneute Einlagerung nicht zur Brückenbildung führt. Folge ist ein freier fließendes und leichter aufzubrechendes Gut, das während der Handhabung des Materials deutliche Vorteile mit sich bringt.

(4) Zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung nach der Desagglomeration wurde eine belastete Probe wie unter (1) beschrieben hergestellt und anschließend händisch aufgebrochen und desagglomert. Die Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die berechneten Parameter (linear integriert) für Proben vor und nach Desagglomeration zeigen keine große Abweichung. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Änderungen im Verbackungsverhalten unabhängig von der Größenverteilung des Gutes auftreten.

Tabelle 1:

Kaliumchlorid	vor Desagglomeration		nach Desagglomeration	
	m [N/mm]	σ	m [N/mm]	σ
1 ¹⁾	156,6	5,6	29,6	6,4
2 ¹⁾	135,6	34,4	12,8	3,0
3 ¹⁾	104,6	3,8	90,9	2,8
4 ¹⁾	33,9	2,9	3,35	0,8
1) Belastung mit 400 N unmittelbar nach seiner Herstellung				

Tabelle 2:

Kaliumchlorid	Teilchengröße vor Desagglomeration			Teilchengröße nach Desagglomeration		
	$x_{10,3}$	$x_{50,3}$	$x_{90,3}$	$x_{10,3}$	$x_{50,3}$	$x_{90,3}$
1	9,84 μm	35,50 μm	93,58 μm	9,19 μm	34,76 μm	89,49 μm

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 1205060 [0007]
- EP 1022252 [0008]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 66165:2016-08 [0014, 0015, 0027]
- ISO 13320:2009 [0015, 0029]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung der Verbackungsneigung von Kaliumchlorid bei seiner Lagerung, wobei man in dem Kaliumchlorid ein Verbacken der Kaliumchloridkörner hervorruft, das verbackene Kaliumchlorid einer Mahlung zuführt und anschließend das gemahlene Kaliumchlorid einlagert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verbacken durch Ausüben von Pressdruck auf das Kaliumchlorid hervorgerufen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man das Verbacken durch Lagerung von Kaliumchlorid hervorruft.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei man zumindest die verbackenen Anteile des gelagerten Kaliumchlorid einer Mahlung zuführt und anschließend das gemahlene Kaliumchlorid erneut einlagert oder mit dem nichtgemahlene Anteil des gelagerten Kaliumchlorid vermischt und erneut einlagert.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man die Gesamtmenge des gelagerten Kaliumchlorids der Mahlung unterwirft.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei wenigstens 90 Gew.-% des Kaliumchlorids vor dem Verbacken eine Korngröße im Bereich von 0,01 bis 5 mm, bestimmt mittels Siebanalyse nach DIN 66165:2016-08, aufweisen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der $x_{50,3}$ -Wert (Median) der Korngrößenverteilung des Kaliumchlorids, bestimmt mittels Siebanalyse nach DIN 66165:2016-08, nach der Mahlung nicht mehr als 10 %, insbesondere nicht mehr als 5 % und speziell nicht mehr als 3 % vom $x_{50,3}$ -Wert der Korngrößenverteilung des Kaliumchlorids vor dem Verbacken abweicht.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei wenigstens 90 Gew.-% des Kaliumchlorids nach dem Vermahlen eine Korngröße im Bereich von 0,01 bis 5 mm, bestimmt mittels Siebanalyse nach DIN 66165:2016-08, aufweisen.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mahlung frühestens dann durchgeführt wird, wenn das nach der Herstellung noch warme Kaliumchlorid so abgekühlt ist, dass es eine Temperatur von nicht mehr als 5 K oberhalb der Umgebungstemperatur aufweist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mahlung frühestens dann durchgeführt wird, wenn die im Kaliumchlorid herstellungsbedingt enthaltene Feuchtigkeit auf einen konstanten oder nahezu konstanten Endwert abgesunken ist.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kaliumchlorid vor der Mahlung eine Feuchte von 0,02 bis 2 Gew.-%, bestimmt durch Ermittlung des Trocknungsverlusts bei 105°C, aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kaliumchlorid frühestens 3 Tage, insbesondere frühestens 7 Tage nach seiner Herstellung der Mahlung zugeführt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kaliumchlorid einen Gehalt an KCl von wenigstens 95 Gew.-%, insbesondere wenigstens 98 Gew.-%, z.B. im Bereich von 98 bis 99,9 Gew.-% aufweist.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kaliumchlorid in Form von Kristallen vorliegt.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kaliumchlorid weniger als 0,1 Gew.-% Antitackmittel enthält.

Es folgen keine Zeichnungen