
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8300918**

Nederland

⑲ **NL**

- ⑤4 **Werkwijze voor het stabiliseren van instabiele, uit poedervormige minerale materialen bestaande pellets.**
- ⑤1 Int.Cl³.: B01J 2/28, C22B 1/24, C04B 7/40.
- ⑦1 **Aanvrager: Firma F.J. Gattys Ingenieurbüro für chem. Maschinen- und Apparatebau te Neu Isenburg, Bondsrepubliek Duitsland.**
- ⑦4 **Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s.
Haagsch Octroobureau
Breitnerlaan 146
2596 HG 's-Gravenhage.**

-
- ②1 **Aanvraag Nr. 8300918.**
- ②2 **Ingediend 14 maart 1983.**
- ③2 **Voorrang vanaf 17 maart 1982.**
- ③3 **Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).**
- ③1 **Nummer van de voorrangsaanvraag: P 3209618 .**
- ⑥2 **--**

-
- ④3 **Ter inzage gelegd 17 oktober 1983.**

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

"Werkwijze voor het stabiliseren van instabiele, uit poedervormige minerale materialen bestaande pellets".

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van pellets uit poedervormige, korrelige of stofvormige minerale materialen, zoals ertsen, dolomiet en karbonaten of fosfaten voor de chemische industrie, 5 de glasfabrikage, de keramische industrie, de landbouw, het bouwbedrijf en dergelijke, welke pellets instabiel zijn na het agglomereren door uitdrogen, door hygroscopisch aantrekken van vochtigheid of door reactie met de lucht.

In de industrie heeft men te maken met grote hoeveelheden 10 fijnverdeelde (poedervormige, korrelige of stofvormige) grondstoffen of afvalprodukten, waarvan de opslag, het transport en de verwerking in deze vorm grote moeilijkheden bieden. Daartoe behoren allerhande stofvormige materialen, zoals stof uit gasreinigingsinstallaties, cementstof en dergelijke, die 15 stofwolken vormen bij het laden, het transport en het opslaan en daardoor aanleiding geven tot niet te verwaarlozen verliezen en tot belasting van het leefmilieu, en voorts ook allerhande hygroscopische stoffen, zoals bouwmaterialen en kunstmeststoffen, die, naarmate ze min of meer hygroscopisch of 20 waterbindend zijn, gedeeltelijk tot klompen agglomereren of, als ze een grote neiging tot het binden van water hebben, gedeeltelijk vervloeien en daardoor onbruikbaar worden. In dit verband moeten ook worden vermeld allerhande materialen die chemisch reageren met zuurstof of met een ander bestanddeel 25 van de lucht en daardoor bij langdurige opslag chemisch veranderen en eventueel onbruikbaar worden voor verdere verwerking, en ten slotte ook allerhande grotendeels poedervormige of fijnverdeelde materialen, zoals ertsen voor metallurgische verwerking, waarvan de verwerking in de schachtoven alleen of 30 althans bij voorkeur in stukvorm plaats vindt.

8300918

Ten einde de voornoemde moeilijkheden te verhelpen worden in de praktijk diverse maatregelen genomen, die verschillen van geval tot geval volgens de aard en de bestemming van de betrokken stoffen, maar alles bijeen duur en vaak qua doel-
5 matigheid heel wat te wensen overlaten. Aldus bijvoorbeeld worden sommige hygroskopische of met bestanddelen van de lucht reagerende stoffen opgeslagen en getransporteerd in zakken uit een gelamineerd verpakkingsmateriaal. Deze oplossing biedt echter aanzienlijke nadelen niet alleen wegens het dure en
10 omslachtige verpakkingswerk, maar wegens de transportkosten, die aanmerkelijk hoger zijn dan die van het gebruikelijke bandtransport of pneumatische transport van poedervormige of korrelvormige materialen, alsook wegens het feit dat ze geen algehele bevrediging schenkt, aangezien na het openmaken van de
15 verpakking de niet dadelijke verbruikte inhoud opnieuw wordt blootgesteld aan de ongewenste invloed van de lucht en de vochtigheid. Wegens de grote kosten zijn ook de opslag en het transport van de bedoelde materialen in goed gesloten blikverpakking onaanvaardbaar.

20 De fabricage van nitraathoudende kunstmeststoffen met hoog zuurgehalte ter vermindering van ammoniakverlies uit deze kunstmeststoffen is eveneens geen algeheel doeltreffende oplossing van het betrokken probleem. De in dergelijke kunstmeststoffen gevormde stikstofoxiden betekenen enerzijds een
25 aanmerkelijk verlies van voedingsstoffen en zijn anderzijds uiterst schadelijk voor de gezondheid; bovendien zijn deze stikstofoxiden zeer agressieve verbindingen, die het verpakkingsmateriaal in korte tijd verwoesten.

Ook het agglomereren van de bedoelde stoffen tot zogenaamde pellets met behulp van een geschikte pelletiseer- of
30 agglomeratievloeistof (normaal water) heeft tot nu toe geen bevredigende resultaten opgeleverd. Dit is zonder meer duidelijk bij de hygroskopische en de chemisch met de lucht reagerende stoffen, aangezien de oorzaken van de verandering der
35 betrokken stoffen, namelijk hun hygroskopische en chemische reaktiviteit, niet opgeheven zijn. De voornoemde nadelen val-

len weliswaar weg bij talrijke andere materialen van de be-
doelde aard, zoals ertsen, steenkoolstof en de meeste stof-
vormige afvalprodukten, maar, ondanks hun geschiktheid voor
agglomeratie, lenen deze stoffen zich meestal niet voor om-
5 zetting in pellets om de eenvoudige reden dat ze nadien de
voor het agglomereren gebruikte vloeistof verliezen door ver-
damping en dientengevolge bij de minste drukbelasting opnieuw
in stof uiteenvallen.

Welnu, de onderhavige uitvinding beoogt het verhelpen van
10 de voornoemde moeilijkheden door middel van een agglomeratie-
procédé voor het maken van bestendige pellets, ongeacht de
van geval tot geval verschillende consistentie, van stoffen
die zich anders niet lenen voor het vormen van duurzame zoge-
naamde opbouwagglomeraten. De term "opbouwagglomeraten" slaat
15 hier op granulaten, bestaande uit korrel- of stofvormige mate-
rialen en verkregen door mengen of rollen in aanwezigheid of
bij toevoeging van een vloeistof als granulatiebindmiddel.
De uitvinding bestaat hierin dat fijnkorrelige of stofvormige
materialen op bekende wijze tot pellets worden verwerkt onder
20 toevoeging van een pelletiseervloeistof en de aldus gemaakte
pellets daarna worden bekleed met een laagje uit een niet of
nauwelijks in water oplosbare minerale stof.

De uitvinding heeft aldus betrekking op een werkwijze
voor het pelletiseren van stoffen, die zich, zoals bekend, in
25 principe wel lenen voor agglomeratie door middel van een ge-
schikte pelletisatievloeistof, maar volgens algemeen versprei-
de mening ongeschikt zijn voor verwerking tot duurzame aggro-
meraten, omdat deze nadien weldra hun consistentie of samen-
hang verliezen door uitdrogen, door wateropname ten gevolge
30 van hun hygroskopische of door chemische reactie met stoffen
uit de omgevende atmosfeer, en aldus gemakkelijk uiteenvallen.
Door bekleding van de pellets of korrels met een laagje van
een niet of nauwelijks in water oplosbare stof wordt de toe-
gang van vochtigheid of andere stoffen uit de lucht tot het
35 materiaal van de pellets doeltreffend verhinderd, zodat niet
alleen de fysische stabiliteit van de pellets, namelijk in de

eerste plaats hun consistentie, maar ook hun chemische stabiliteit op duurzame wijze verzekerd is.

Voor het omhullen van pellets volgens de werkwijze van de uitvinding komen alle geschikte, aan de gestelde eisen beantwoordende stoffen in aanmerking. Dergelijke stoffen zijn speciaal de hydroxiden van de metalen uit de hoofd- of nevangroep II van het periodiek systeem, namelijk minerale stoffen die, enerzijds, geen storende reacties veroorzaken in de meeste verwerkingsprocessen en zelfs voordelen opleveren en, anderzijds, zeer gemakkelijk op de pellets kunnen worden aangebracht, welke pellets op bekende wijze worden gemaakt door agglomeratie van het betrokken materiaal door middel van een geschikte pelletiseervloeistof en daarna worden omhuld met een droog metaaloxide, dat door aantrekken van vochtigheid aan het oppervlak of door toevoeging van water in hydroxide wordt omgezet.

De keus van het materiaal voor het omhullen van de pellets volgens de hierboven beschreven uitvoeringswijze van de uitvinding vindt plaats naar gelang van de aard en de bestemming van het materiaal waaruit de pellets bestaan. Een bij voorkeur voor dit doel gekozen materiaal is calciumhydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dat bij talrijke toepassingen van minerale materialen met voordeel wordt gebruikt, zoals bijvoorbeeld in de landbouw voor het neutraliseren van zure bodems, als bindmiddel in het bouwbedrijf, en in de metallurgie als basismateriaal voor het vormen van slak.

Volgens een andere uitvoeringswijze van de werkwijze volgens de uitvinding vindt het omhullen van de pellets plaats door besproeien met een vloeibaar, opgelost of gedispergeerd agens, dat door reactie met het materiaal van de pellets een niet of nauwelijks in water oplosbare verbinding vormt, waardoor om elke pellet een omhullende laag wordt gevormd, die het materiaal van de pellet beschermt tegen het binnendringen van vochtigheid door diffusie. Dit agens, gekozen volgens de aard en de bestemming van het tot pellets verwerkte materiaal, is bijvoorbeeld een verdund zuur of een verdunde loog, een orga-

nisch oplosmiddel, zoals benzine, benzeen, methanol, ethanol, tetrachloorkoolstof en dergelijke, of paraffine, waarbij de toevoeging van het met het materiaal van de pellets reagerende agens zo gedoseerd is dat bij de chemische omzetting slechts een deel van dit materiaal betrokken is. Een voorbeeld aan-
5 gaande de toepassing van deze uitvoeringswijze van de werkwijze volgens de uitvinding heeft betrekking op het verwerken tot pellets van in de landbouw gebruikte natuurlijke fosfaten, zoals fosforiet en apatiet, of van dolomiet (calciummagnesium-
10 karbonaat). In deze gevallen vindt de bekleding van de pellets bij voorkeur plaats door besproeien met een verdunde zwavelzuuroplossing of door rechtstreeks gebruik van een dergelijke oplossing als pelletiseervloeistof in het eindstadium van het pelletisatieproces, waarbij de toevoeging van zwavel-
15 zuur zo gedoseerd is dat de chemische omzetting van het tertiaire fosfaat met gelijktijdige vorming van anhydriet (CaSO_4) niet verder gaat dan calciumhydrogeniumfosfaat (CaHPO_4). Het aldus gevormde laagje rondom de pellets bestaat uit alleen in minerale zuren oplosbaar calciumhydrogeniumfosfaat en on-
20 oplosbaar calciumsulfaat, zodat weliswaar het binnendringen van vochtigheid tot de pelletkern en het uittreden van vochtigheid uit de pellet in de lucht door diffusie verhinderd zijn, maar de korrels niettemin kunnen uiteenvallen door inwerking van een geschikt mineraal zuur ten gevolge van de
25 oplosbaarheid van het in het omhullende laagje aanwezige calciumhydrogeniumfosfaat.

Het omhullen van de pellets vindt bij voorkeur plaats in een zogenaamde ploegschaarmenger bij een omtreksnelheid van de trommel van 0,120-0,180, bij voorkeur 0,165 m/sekonde en
30 een bedrijfstemperatuur van 30°C, waarbij de verhoging van de temperatuur tijdens de reactie tot maximum 10°C beperkt is door regeling van de vloeistoftoevoer. Hierbij bedraagt de toevoeging van een bindmiddeldispersie (bijvoorbeeld CaO of CaSO_4) in water (1 mol water per mol bindmiddel) 2-5 ge-
35 wichts-%, bij voorkeur 2-3% gewichts-% bindmiddel, berekend op het totale gewicht gebruiksklare pellets.

De uitvinding wordt thans nader toegelicht door de volgende beschrijving van enkele toepassingsvoorbeelden.

Voorbeeld 1.

In een pelletiseer-ploegschaarmenger met een inhoud van
 5 300 l wordt ca. 40 kg dolok (mengsel van dolomiet en calciumkarbonaat) na toevoeging van 7,0 kg water als pelletiseervloeistof tot pellets verwerkt. Na 15-20 minuten mengen wordt 3,0 kg gebrande kalk (CaO) toegevoegd en innig gemengd met de pellets tot de temperatuur niet verder oploopt. De omzetting
 10 van het calciumoxide in calciumhydroxide volgens de reactie $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ is dan voltooid met vorming van bestendige, voor opslag en transport geschikte pellets, bestemd voor toepassing in de landbouw als meststof of in de gistingsindustrie.

15 Voorbeeld 2.

In een pelletiseer-ploegschaarmenger met een inhoud van 300 l wordt een mengsel van ca. 50 kg calciumfosfaat en 11,25 kg water als pelletiseervloeistof tot pellets verwerkt, waarna 2,75 kg gekoncentreerd zwavelzuur (98,0-99,5 gewichts-%)
 20 wordt toegevoegd en bij een temperatuur van 50-60°C door mengen gelijkmatig over het oppervlak van de pellets wordt verdeeld.

De vorming van het omhullende laagje op het oppervlak van de pellets verloopt volgens de reactie
 25 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{CaHPO}_4$, gevolgd door de reactie $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. De aldus verkregen pellets zijn consistent, stabiel en geschikt voor opslag en transport en lenen zich voor alle gebruikelijke praktijktoepassingen.

CONCLUSIES.

1.- Werkwijze voor het stabiliseren van allerhande door agglomeratie gemaakte pellets, bestaande uit poedervormige minerale stoffen, zoals bijvoorbeeld ijzererts, dolomiet, karbonaten of fosfaten, en bestemd voor toepassing bijvoorbeeld in de landbouw en het bouwbedrijf, welke pellets instabiel zijn wegens uitdrogen, hygroskopiciteit of reactie met de lucht, met het kenmerk dat de pellets na de vorming ervan door zogenaamde opbouwagglomeratie onder toevoeging van een geschikte pelletiseervloeistof worden omhuld door een laagje van een niet of nauwelijks in water oplosbare minerale stof.

2.- Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat als materiaal voor het omhullen van de pellets hydroxiden van metalen uit de hoofd- of nevgroep II van het periodiek systeem worden gebruikt.

3.- Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk dat eerst het te agglomereren materiaal op bekende wijze onder toevoeging van pelletiseervloeistof tot pellets wordt verwerkt en de pellets vervolgens met een bekledingsmateriaal in de vorm van een droog metaaloxide worden bedekt door rollen of bestuiven en het bedoelde metaaloxidelaagje wordt omgezet in hydroxide door wateropname uit de pellet of door verdere toevoeging van pelletiseervloeistof.

4.- Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het omhullen van de pellets plaats vindt door besproeien met een vloeibaar, opgelost of gedispergeerd agens, dat door reactie met het materiaal van de pellets een niet of nauwelijks in water oplosbare verbinding vormt, waardoor op deze wijze rondom de pellets een beschermend laagje wordt gevormd, dat iedere diffusie van vochtigheid verhindert.

5.- Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk dat als agens, naar gelang van de aard en de bestemming van het pelletmateriaal, verdunde zuren of logen, organische oplosmiddelen, zoals benzine, benzeen, methanol, ethanol en tetrachloorkoolstof, of paraffine en dergelijke worden

gebruikt.

6.- Werkwijze volgens conclusie 5, m e t h e t k e n-
m e r k dat de toevoeging van het met het pelletmateriaal
reagerende agens zo gedoseerd is dat bij de chemische omzet-
5 ting slechts gedeeltelijke omzetting van het pelletmateriaal
plaats vindt, zodat het uitgangsmateriaal geen noemenswaar-
dige verandering noch beschadiging ondergaat.

7.- Werkwijze volgens de één of andere van de voorgaande
conclusies 1-6, m e t h e t k e n m e r k dat de omhulling
10 van de pellets plaats vindt in een zogenaamde ploegschaar-
menger bij een trommelomtreksnelheid van 0,120-0,180, bij
voorkeur 0,165 m/sekonde en een bedrijfstemperatuur van 30°C.

8.- Werkwijze volgens conclusie 7, m e t h e t k e n-
m e r k dat de temperatuurstijging tijdens het 5 minuten du-
15 rende bindingsstadium wordt beperkt tot maximum 10°C door ge-
schikte regeling van de vloeistoftoevoer.

9.- Werkwijze volgens de één of andere van de voorgaande
conclusies 1-8, m e t h e t k e n m e r k dat de toevoe-
ging van een bindmiddeldispersie (bijvoorbeeld CaO of CaSO₄)
20 in water (1 mol water per mol bindmiddel) 2-5 gewichts-%,
bij voorkeur 2-3 gewichts-% bindmiddel, berekend op het totale
gewicht van de gebruiksklare pellets, bedraagt.