

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 118031

Int. Cl. C 05 b 11/10 Kl. 16a-11/10

Patentsøknad nr. 164.803 Inngitt 20.IX 1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 27.X 1969

Prioritet begjært fra: 7.X-65 USA,
nr. 493.929

W.R. GRACE & Co.,
7, Hannover Square, New York, N.Y., USA.

Oppfinnere: Andrew Brown Funk, 4782 Quintell Avenue, Memphis,
Tenn., Casimer Claudius Legal, Jr., Landing Road, Box 67,
Route 4, Baltimore, Maryland, og Alvin Richmond,
6854 Parsons Avenue, Baltimore, Maryland, USA.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Fremgangsmåte til fremstilling av et slamgjødningsstoff.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av et slamgjødningsstoff som er beregnet for lagring i form av kolloidale geler og for refluidisering etter lagringsperioden.

Helt siden fremstillingen av disse slamgjødningsstoffene ble påbegynt, har det oppstått problemer fra tid til annen i forbindelse med lagringen av disse. Et problem har vært bunnfelling og sedimentering. Selv om slike slamgjødningsstoffer er motstandsdyktige mot bunnfelling og sedimentering, har likevel noe bunnfelling og sedimentering forekommet under lagringen av disse stoffene. Dette har nødvendiggjort anordning av rørere i slamlagringstankene for å hindre sedimentering eller for å redispergere det sediment som dannes.

Andre lagringsproblemer som har forekommet ganske ofte, er

at slammaterialet danner kolloidale geler under lagring. Disse geler kunne ikke pumpes, og det var nødvendig å omrøre disse oppslemmingene kontinuerlig under lagring for å hindre denne nevnte dannelsen. Når oppslemmingene leilighetsvis tilformet seg som kolloidale geler, ble de refluidisert ved sterk omrøring eller luftspyling. Disse metoder for behandling av lagringsproblemer har ikke vist seg å være så tilfredsstillende som det kunne være ønskelig, skjønt de har vært brukbare.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte til fremstilling av et slamgjødningsstoff, kjennetegnet ved at råfosfat surgjøres til et citratoppløselig fosfatnivå på minst 85%, det sure materialet deretter behandles med ammoniakk fra en pH-verdi under 1 til en pH-verdi i det kolloidalt mottagelige område 6.5-7.5, den resulterende oppslemming overføres til en lagringsbeholder der oppslemmingen omrøres kontinuerlig til geldannelse inntreffer, og slik at det dannes en stiv kolloidal gel som hindrer utfelling av de suspenderte materialene i oppslemmingen, og at den gelformede masse refluidiseres ved å heve pH-verdien til pH 7.7 - 9, fortrinnsvis ved å innføre vannfri ammoniakk, eller ved å senke pH-verdien til pH 5.8 - 6.3.

Følgende forkortelser er benyttet i beskrivelsen: 6-12-12 er N-P-K-analysen av et gjødningsstoff uttrykt som forholdet i vekt-ekvivalenter N- P_2O_5 - K_2O -verdier av nitrogen-fosfor-pottaske. Selv om fosfor er uttrykt som P_2O_5 og pottaske som K_2O , kan elementene faktisk være tilstede i andre kjemiske former. TPA = total fosforsyre (som P_2O_5); CI = citrat-uoppløselig fosfor (som P_2O_5); APA = tilgjengelig fosforsyre (som P_2O_5); og WSPA = vannoppløselig fosforsyre (som P_2O_5). Uttrykket behandling med ammoniakk er brukt i den videste betydning og omfatter innføring av ammoniumioner som salter eller i en hvilken som helst annen form. Med kolloidalt mottagelig område menes det pH-område ved hvilket et slamgjødningsstoff vil forandre seg fra en flytende oppslemming til en kolloidal gel.

Slamgjødningsstoffer kan innføres i flere forskjellige lagringstanker på omtrent samme tid. Lagringstankene er oppsummert som følger:

<u>Lagringstank</u>	<u>Kvalitet</u>	<u>Oppslemmingens dybde i meter i lagringstanken</u>	<u>Mengde</u>
A	6-12-12	3.3	55 tonn
B	7-14-7	2.1	35 tonn
C	7-14-7	1.35	22.5 tonn
D	7-14-7	1.35	22.5 tonn
E	6-12-12	3.3	55 tonn

Når slamgjødningssoffer hadde tendens til å geldanne seg, ble tidligere rørerere og luftspyling benyttet med hell for å refluiderisere disse stoffene. I dette tilfelle strakk imidlertid disse metodene ikke til.

Etter en stor del forgjeves strev med å refluiderisere oppslemmingen i lagringstankene gikk man i gang med å boble vannfri ammoniakk inn i de fortykkede massene i lagringstankene. Dette ble gjort ved å boble vannfri ammoniakk inn i gjødningssstoffet i lagringstankene gjennom et rør med en diameter på 19 mm forbundet med en ammoniakkbeholder. Idet pH-verdien steg over 8, ble alt gjødningssstoffet i hele tanken refluiderisert nesten øyeblikkelig. Denne refluiderisering ble funnet å ha forekommet ved en pH på ca. 8.5. Ved pH 8.5 ble den tykke, ubevegelige massen nesten øyeblikkelig et tynt, vannlignende produkt med utmerket overflatebevegelse.

Ammoniakken ble boblet inn i den viskøse massen i hver tank ved bare ett punkt, og gjødningssstoffet ble refluiderisert i hele tanken på vesentlig samme tid, hvilket viste at ammoniakken spredte seg gjennom hele massen når den var en kolloidal gel. Denne ammoniakkbehandlingsteknikken ble deretter forsøkt på andre lagringstanker og den viste seg å være like vellykket for refluiderisering av disses innhold.

Lagringstankene inneholdt en betraktelig mengde bunnfall eller sediment. Sedimentet dannet seg sannsynligvis som et resultat av utilstrekkelig røring før eller under geldannelsesfasen. Dette sedimentet viste liten nedgang når gjødningssstoffet ble refluiderisert, idet ammoniakkbehandlingen tydeligvis bare hadde virkning på den tunge, mudderlignende suspensjon. Dette sedimentet var sannsynligvis en kombinasjon av silisiumdioksyd-partikler og salter av kalium bundet sammen med kalsiumfosfater. Slike sedimenter er vanligvis harde, men de lar seg suspendere på nytt når de brytes løs i en omrørt væske. For å redispersere bunnfallet var det nødvendig å røre oppslemmingen i lagringstankene i lengre tid.

Når et slamgjødningsstoff er tilstrekkelig flytende til å kunne pumpes, er det i alminnelighet også tilstrekkelig tynt til å tillate mange tunge partikler å utfelles hvis gjødningen forblir i ro i lengre lagringsperioder. Hvis oppslemmingen forandres til en viskøs kolloidal gel når de tunge partiklene er grundig dispergert, vil den stive gelen holde partiklene slik at de ikke bunnfelles. Videre vil gelen hindre eller i det minste i vesentlig grad redusere agglomerering av materialet i oppslemmingen til tunge partikler. Således hvis en oppslemming omdannes til en stiv kolloidal gel, forblir den såvidt man vet i en vesentlig statisk tilstand. Det er således ønskelig å lagre slamgjødningsstoff som en kolloidal gel og deretter refluidisere gelen for å oppnå et slamprodukt som har de flytende egenskaper som er mest egnet for hurtig pumpeevne og spredningsevne. Hvis refluidiseringen skal utføres ved å heve pH-verdien ved tilsetning av ammoniakk, kan den ekstra nitrogen som vil bli tilsett under ammoniakkbehandlingen for å refluidisere det geldannede gjødningsstoff, taes hensyn til ved beregning av den sammensetning som skal benyttes for å fremstille gjødningsstoffet.

For å bibeholde slamgjødningen i jevn blanding har det vært nødvendig å røre oppslemmingen kontinuerlig mens den omdannes til en gel. I visse tilfeller kan det være at en oppslemming ved dens kolloidalt mottagelige pH-område kan geldannes tilfredsstillende uten kontinuerlig turbulens ved hjelp av røring. Rørevirkningen på den mekanismen som forårsaker kolloidal geldannelse av oppslemmingen er ikke kjent, hvis det i det hele tatt er en slik virkning. Det at geldannelsen synes å fremmes ved røring eller agitasjon, er også overraskende fordi omrøring tidligere har vært benyttet for å hindre oppslemmingene i å geldannes. Graden av omrøring kan være en viktig faktor. Moderat periodisk omrøring i lagringstanker synes å gi geldannelse. Den samme grad av omrøring sammen med pumperesirkulasjon av tankinnholdet og samtidig bruk av luftspyling synes å hemme geldannelse. I laboratoriet har det vært benyttet kraftig loddrett omrøring for temporært å refluidisere geldannede oppslemminger.

Det at slamgjødninger kan forårsakes . å oppføre seg på ønsket måte, er blitt illustrert ved hjelp av eksperimenter, og dette er spesielt tilfelle i eksemplet i foreliggende beskrivelse. Mekanismen med hvilken dette observerte fenomen forløper er imidlertid ikke kjent; bare den fremgangsmåte ved hjelp av hvilken det kan reproduseres, er kjent. Man antar at den kolloidale geldannelse og re-

118031

fluidiseringen muligens har en viss forbindelse med oppløseligheten for materialene i gjødningsstoffet ved spesielle pH-verdier.

Fra det ovenfor angitte fremkommer det at ved geldannelse og refluidisering av slamgjødningsstoffer er det utviklet en utmerket metode for lagring og håndtering av gjødningsstoffer. Et slamgjødningsstoff som har et kolloidalt mottagelig pH-område, kan føres direkte til det kolloidalt mottagelige område under fremstillingen eller kan reguleres til det mottagelige området etter at det er blitt overført fra tildannelsesfasen til en lagret frittflytende væske. Etter dette bør den kolloidale geldannelse av gjødningsstoffet bevirkes mens gjødningen omrøres for å holde den grundig blandet. Den kolloidale geltilstand holder gjødningsstoffet i en relativt statisk tilstand. Når gjødningsstoffet trenges, kan det refluidiseres slik at det lett kan pumpes ut av tanken som en frittflytende væske for overføring til spredningsutstyret. Slamgjødningen bør være slik sammensatt at den vil få optimale slamgjødningsegenskaper når det refluidiseres etter lagring.

Ved hjelp av de ovenfor nevnte fremgangsmåter tilveiebringes et slamgjødningsmellomprodukt som er en meget viskøs kolloidal gel med slike egenskaper at den er relativt stabil og statisk over lengre lagringsperioder. Dette produkt har den egenskap at det lett kan refluidiseres for egnet senere håndtering. Produktet kan også geldannes på nytt ved å regulere pH-verdien tilbake til et kolloidalt mottagelig område. Gelen har en tetthet på 1.3 til 1.6 mellom 0°C og 27°C. Gelen er ikke-frittflytende og tilstrekkelig viskøs til å hindre utfelling av silisiumholdige partikler større enn de som ville passere en US standard 100 mesh sikt når gelen står i ro over en lagringsperiode på 1 måned. Vanninnholdet i gelen kan være fra 10 til 50%, men det er vanligvis mellom 24 og 38%. Den geldannede oppslemmingen har en konsistens som en plastisk mørtel, dvs. den vil bibeholde en toppet form i en tid med en gradvis plastisk strømming til en jevn overflate. Den geldannede oppslemmingen kan lett undersøkes ved hjelp av egnede spyleanordninger som brukes for innføring av ammoniakk.

Foreliggende oppfinnelse er videre illustrert ved følgende eksempel.

118031

Sammensetning

6000 gram masse av 6-12-12

<u>Bestanddeler</u>	<u>Kvalitet</u>	<u>Gram</u>
<u>Materiale</u>		
Vann (tilsatt i begynnelsen)		814
Salpetersyre	55-57%	1.108
Fosforsyre	54-55%	889
Råfosfat	75 BPL	882
Natriumsalt av sulfonert oljesyre, skumreduserende middel	1:3 fortynning	4
Ammoniakk	82%	305
Kaliumklorid	60-62%	1 200
800 g ekstra vann ble tilsatt under ammoniakkbehandlingen, og ekstra vann ble tilsatt på slutten av prosessen for å regulere den sluttlige massevekt til et totale av		6 000

Reaktoren var en glassbeholder. Den hadde en total kapasitet på 9.5 l og en operasjonskapasitet på 5.7 l. Reaktoren var 25 cm høy og hadde en radius på 10.45 cm. Den var dekket på toppen, utstyrt med en rører, og hadde innløp for fast stoff og syre i den øverste enden og et inntak for vannfri ammoniakk som strakk seg gjennom toppdekslet og nedover reaktorens side og hadde en uttømningsåpning under propellen på rører eller agitatorene. Et 3.7 cm tykt magnesiumskjold omsluttet reaktoren for å isolere den og for å holde på reaksjonsvarmen.

Følgende fremgangsmåte ble utført. De 814 gram vann ble tilsatt til reaktoren og rører ble slått på. Nesten all syren ble tilsatt til reaktoren. Dette ble fulgt av tilsetning av råfosfatet ved en vesentlig jevn hastighet over en 7 minutters periode. Det skumnedsettende middel ble tilsatt med råfosfatet for kontroll av skumdannelsen. Reaksjonsblandingen fikk være i 10 minutter etter at alt råfosfatet var tilsatt, for å gi anledning for mer fullstendig surgjøring. Ammoniakkbehandlingen ble deretter påbegynt med en hastighet på 9 gram per minutt. Denne hastighet ble opprettholdt i 10 minutter, og deretter ble hastigheten senket til 6 gram per minutt i de neste 10 minutter. Etter dette ble 800 gram vann tilsatt, og ammoniakkbehandlingshastigheten ble øket til 9 gram per minutt i 15 minutter. Tilsetningen av ammoniakk ble deretter stoppet, og alt KCl ble tilsatt. Ekstra vann ble deretter tilsatt for å bringe massevekten til 6000 gram. I dette henseende skal det bemerkes at

noe av det opprinnelige vann gikk tapt på grunn av koking forårsaket av reaksjonsvarmen. Ammoniakkbehandlingen ble deretter begynt igjen og fortsatt i en hastighet på 6 gram per minutt med avbrytelser for å ta 100 ml prøver ved hver av de pH-nivåene som er vist i følgende tabell I.

Disse prøvene ble utsatt for en rystingstest i laboratoriet for å bedømme forandringer i fysikalske egenskaper hos oppslemmingen under omrørte betingelser. Hver prøve ble plassert i en Erlenmeyer-kolbe på 300 ml, som ble korket for å hindre fordampningstap. Kolbene ble deretter festet til armen på en "Burrell Wrist" risteanordning, som opererte med en slagastighet på 250 sykler/minutt og som hadde en amplitude på 19 mm i en omgivelse som ble opprettholdt ved 24° til 27°C. Innholdet i kolbene ble bedømt for fluiditetsgrad på visuell basis ved 4 timers intervaller. De oppnådde resultater er angitt i tabell I.

Tabell I

Fysikalske egenskaper for en oppslemming ved rysting.

<u>Prøvens pH</u>	<u>Tid og tilstand</u>
5.9	287 timer - meget flytende
6.2	287 timer - meget flytende
6.5	viskøs, men ikke flytbar etter 41 timer, bibeholdt denne tilstand til forsøkets slutt
6.75	98 timer - geldannet - ikke flytbar
7.00	68 timer - geldannet - ikke flytbar
7.40	98 timer - geldannet - ikke flytbar
7.80	287 timer - meget flytende
8.00	287 timer - meget flytende

Analyse (ved pH 8.0)

<u>N</u>	<u>TPA</u>	<u>CI</u>	<u>APA</u>	<u>WSPA</u>	<u>K₂O</u>	<u>H₂O</u>
6.99%	12.96%	0.60%	12.36%	4.92%	12.32%	44.00%

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte til fremstilling av et slamgjødningssstoff, karakterisert ved at råfosfat surgjøres til et citratoppløselig fosfatnivå på minst 85%, det sure materialet deretter behandles med ammoniakk fra en pH-verdi under 1 til en pH-verdi i det kolloidalt mottagelige område 6.5 - 7.5, den resulterende oppslemming overføres til en lagringsbeholder der oppslemmingen omrøres kontinuerlig til geldannelse inntreffer, og slik at det dannes en

118031

stiv kolloidal gel som hindrer utfelling av de suspenderte materialene i oppslemmingen, og at den gelformede masse refluidiseres ved å heve pH-verdien til pH 7.7 - 9, fortrinnsvis ved å innføre vannfri ammoniakk, eller ved å senke pH-verdien til pH 5.8 - 6.3.

Anførte publikasjoner: -