



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

208 144

Int.Cl.³

3(51) C 05 D 1/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 05 D/ 2362 403

(22) 24.12.81

(44) 28.03.84

(71) siehe (72)

(72) GUENTHER, GEORG; STAMMEN, GERHARD, DIPL.-ING.; NOWAK, GERHARD, DIPL.-CHEM.;
WILL, KLAUS, DIPL.-ING.; DD;
KAHLE, KLAUS, DR. DIPL.-ING.; TITTEL, WOLFGANG, DIPL.-ING.; RUEHRICH, ADOLF, DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) SEEMANN, FRITZ VEB KOMBINAT KALI 5400 SONDRSHAUSEN SCHACHT II

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PRESSGRANULATEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entaminierung von flotativ gewonnenen Kalidüngesalzen zur Weiterverarbeitung durch Preßgranulation. Die Erfindung hat das Ziel und die technische Aufgabe, durch geeignete Verfahrensschritte ein für die Preßgranulierung geeignetes Flotationsprodukt zu gewinnen, indem die anhaftende Aminmenge derart reduziert wird, daß ohne erhöhten energetischen Aufwand eine Preßgranulation möglich ist. Es wurde gefunden, daß durch die Kopplung einer alkalischen Vorbehandlung mit einer nachgeschalteten Zugabe von Oxidationsmitteln bei Salztemperaturen von 120 bis 150°C eine vollständige Entaminierung erreicht wird. Die Erfindung betrifft nur die Weiterbehandlung durch Preßgranulation von durch Flotation gewonnenen Kalidüngesalzen. Figur

a) Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Preßgranulaten

b) Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur teilweisen oder auch vollständigen Entaminierung von flotativ gewonnenen Kalidüngesalzen, die in einer nachgeschalteten technologischen Verfahrensstufe zu Preßgranulaten verarbeitet werden sollen. Die Entaminierung ist notwendig, um das Granulatausbringen, die Abriebfestigkeit sowie das Staubverhalten den geforderten Parametern anzupassen.

c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Flotativ gewonnene Kalidüngemittel haben auf der Salzoberfläche an bevorzugten Zentren vorwiegend primäre aliphatische Amine adsorbiert, die nach Durchlaufen der technologischen Verarbeitungskette am mechanisch vorentwässerten Naßsalz anhaften und in der anschließenden Trocknung bei üblichen Trocknungstemperaturen nur unbefriedigend abgedunstet/abgeröstet werden, so daß erst durch geeignete zusätzliche Verfahrensschritte eine teilweise/vollständige Entfernung der Amine angestrebt werden muß.

Dies geschieht bekanntermaßen wie folgt :

Die erste Variante betrifft eine einstufige heiße Fahrweise, wobei das zu entaminierende Produkt auf Salztemperaturen von 180 bis 250°C aufgeheizt wird. Diese Variante hat den Nachteil, daß neben hohen energetischen Verlusten auch der Durchsatz stark reduziert werden muß, wodurch die

Betriebskosten deutlich erhöht werden und der Verschleiß der Anlage zunimmt.

Nach einer zweistufigen Fahrweisevariante wird vorgetrocknetes Produkt in einer nachgeschalteten Trockenstufe auf Salztemperaturen von 200 bis 250°C erwärmt. Diese Variante erfordert ebenfalls einen hohen apparativen Aufwand und ist energetisch noch ungünstiger als ein einstufiges Verfahren.

Bekannt ist auch eine zweistufige gekoppelte Fahrweisevariante, wobei die heißen Rauchgase der zweiten Stufe in der ersten Stufe zur Vortrocknung des Naßsalzes genutzt werden.

Beschrieben werden auch einstufige oder zweistufige Verfahrensschritte unter Zusatz von Natriumnitrit mit dem Ziel, die Reduzierung der Flotationsaminmenge schon bei Salztemperaturen zur Realisieren, die möglichst unterhalb von 200°C liegen sollen. Hierbei üben jedoch das Kornspektrum und die damit verbundene Aminbeladung starken Einfluß auf den Aminendwert aus.

Weiterhin gibt es auch einstufige bzw. auch zweistufige Fahrweisevarianten nach Vorbehandlung des zu trocknenden Naßsalzes bzw. des getrockneten Flotationsproduktes durch eine alkalische Wäsche, um die erforderlichen Temperaturen unter 200°C abzusenken.

d) Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist, durch geeignete Verfahrensschritte ein für die Preßgranulierung geeignetes Flotationsprodukt zu gewinnen.

e) Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die am Flotationsprodukt anhaftende Aminmenge so zu reduzieren, daß unter deutlicher Verringerung des energetischen Aufwandes ein für die Preßgranulierung geeignetes Flotationsprodukt erzeugt wird. Es wurde gefunden, daß durch die Kopplung einer al-

kalischen Vorbehandlung des auf die erforderliche chemische Qualität gedeckten Naßsalzes mit einer nachgeschalteten Zugabe von Oxidationsmitteln bereits bei Salztemperaturen von 120 bis 150°C, abhängig von der jeweiligen Kornzusammensetzung des Naßsalzes, während der Trocknung eine starke Verdunstung/Entaminierung der anhaftenden Flotationsamine erreicht wird, daß der Restamingehalt am Flotationsprodukt maximal 20 g/t beträgt. Damit kann das Produkt direkt der Preßgranulierung zugeführt werden. In dem beigegeführten Bild wird der Verstärkungsfaktor der einzelnen Wirkkomponenten auf den Umsetzungsgrad des Amins im Vergleich zum unbehandelten Flotationsprodukt deutlich demonstriert.

Durch die Verknüpfung der alkalischen Vorbehandlung mit einer Oxidationsmittelzugabe wurde die Möglichkeit geschaffen, die Entaminierung bei Trockensalztemperaturen vorzunehmen, die üblicherweise für Produkte entsprechend ihres Feuchtigkeitsgehaltes und granulometrischen Zustands notwendig sind.

Sollten jedoch durch Schwankungen im Körnungsspektrum deutlich höhere Aminwerte am Naßsalz vorliegen, so kann in einer nachgeschalteten Erwärmungsstufe unter nochmaligem Zusatz von Oxidationsmitteln in flüssiger Form, wobei durch diese Zugabe neben der deutlichen Reduzierung der Amine auch eine Vergrößerung im Körnungsspektrum und damit zusätzlich günstige Voraussetzungen zum Verpressen geschaffen werden, bei Salztemperaturen von 120 bis 150°C die Entaminierung so weit betrieben werden, daß das so behandelte Produkt gut granulierungsfähig ist.

Diese energetisch äußerst günstige Prozeßführung zur Entaminierung der Flotationsprodukte hat gegenüber den bisher üblichen Entaminierungsvarianten den Vorteil, daß keine energetischen Mehraufwendungen notwendig sind, die technologischen Ausrüstungen nicht zusätzlich thermisch hoch belastet werden sowie keine erhöhten Anforderungen an nachgeschaltete technologische Ausrüstungen erforderlich sind.

Dies betrifft beispielsweise Gurtbandförderer.

Darüber hinaus wird durch die alkalische Vorbehandlung des Flotationsproduktes erreicht, daß die bei der Trocknung übliche Chlorwasserstoffemission, resultierend aus der thermischen Magnesiumchloridspaltung der anhaftenden Lösung, stark eingeschränkt wird. Für das gemäß der Erfindung behandelte Flotationsprodukt werden für die erzeugten Preßgranulate auch günstigere Transport- und Lagerbedingungen erzeugt.

Die Kopplung der alkalischen Vorbehandlung mit der nachgeschalteten Oxidationsmittelzugabe geschieht zweckmäßigerweise am Naßsalz mittels einer geeigneten Apparatur, z.B. einem Bandzellenfilter, wofür ein separater alkalischer Laugenkreislauf vorzusehen ist. Sind diese technologischen Bedingungen nicht realisierbar, kann die alkalische Vorbehandlung und Oxidationsmittelzugabe vor der Trockenapparatur erfolgen, selbst ohne vorherige intensive Durchmischung. Dabei ist es jedoch angebracht, in einer nachgeschalteten Erwärmungsstufe eine zusätzliche Nachbehandlung des getrockneten Produkts mit Oxidationsmitteln vorzunehmen, wobei die Salztemperaturen nicht mehr als 120 bis 150°C betragen müssen.

Das erfindungsgemäß behandelte Flotationsprodukt ist gut granulierungsfähig und erfüllt die erforderlichen physikalischen Produktparameter gemäß den bekannten Prüfmethoden.

Die durch Oxidationsmittelzugabe bzw. durch alkalische Wäsche mögliche Temperaturabsetzung unter 200°C kann durch die neu konzipierte Verfahrensstufe auf Trocknungstemperaturen abgesetzt werden, die für das jeweilige Flotationsprodukt auf Grund der anhaftenden Feuchtigkeit und Kornzusammensetzung notwendig sind. Diese Salztemperaturen bewegen sich üblicherweise zwischen 120 und 150°C. Damit ist es erstmals möglich, Flotationsprodukte ohne erhöhten Trocknungsaufwand/Trocknungskapazität zu entaminieren.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

f) Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Ein flotativ aufbereitetes Kalidüngesalz mit 60 % K_2O , bezogen auf das Fertigprodukt, 7,5 % anhaftender Feuchtigkeit und einem Amingehalt von 500 g/t wird auf einem Bandzellenfilter durch separaten alkalischen Laugenkreislauf mit 25 %iger Natronlauge am Anfang bedüst, wobei die zugegebene Menge 2 % der Naßsalzmenge nicht übersteigen sollte. Die aufgegebene Feuchtigkeit wird wieder abgetrennt, und am Bandzellenfilter erfolgt die Aufdüsung von 0,2 % Oxidationsmittel bezogen auf die Naßsalzmenge. Das so behandelte Naßsalz wird über Trogkettenförderer oder bei größeren Entfernungen mittels Gurtbandförderer der Trockenapparatatur zugeführt und bei normalen Bedingungen getrocknet. Die Salztemperatur liegt zwischen 120 und 150°C. Der Restamingehalt am Fertigprodukt beträgt maximal 20 g/l. Der für das Produkt ermittelte Abriebswert nach bekannten Prüfmethodeu beträgt weniger als 15 %.

Beispiel 2

Ein flotativ aufbereitetes und weitgehend getrocknetes Kalidüngesalz mit 60 % K_2O , mit einem Restfeuchtigkeitsgehalt von maximal 0,3 % und einem Restamingehalt von 300 g/t_{eff} wird mit 1 % einer 25 %igen Natronlauge, bezogen auf die Trockensalzmenge, bedüst. Gleichzeitig wird 0,2 % Oxidationsmittel, bezogen auf die Trockensalzmenge, aufgedüst. Die beiden Zusatzstoffe werden günstigerweise vor dem Eintritt in den zweiten Trockner in einem Mischorgan, z.B. einer Mischschnecke, intensiv mit dem Trockensalz durchmischt. Im zweiten Trockenapparat wird das vorbehandelte Produkt auf 120 bis 150°C Salztemperatur erwärmt. Der ermittelte Restamingehalt beträgt maximal 20 g/t_{eff}.

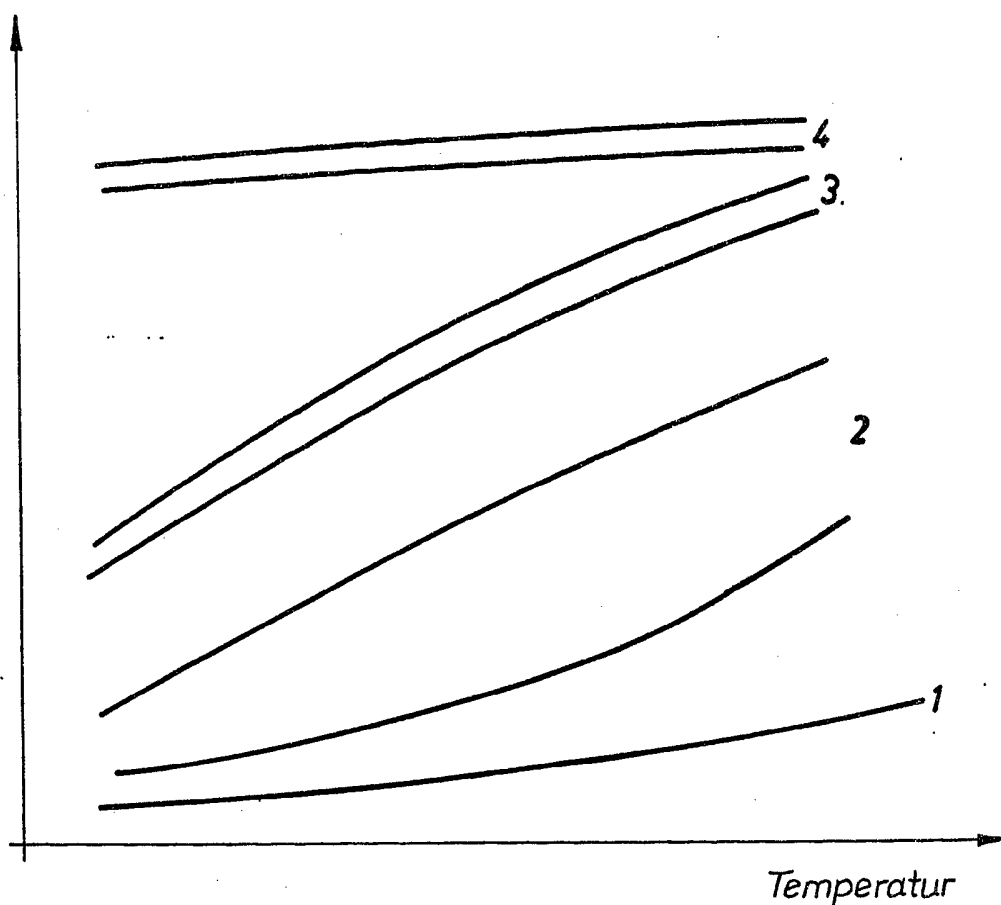
Der für das Produkt ermittelte Abriebswert ist unter 15 %.
Das so behandelte trockene Kalidüngesalz besitzt für die
anschließende Preßgranulierung die optimale Salztemperatur.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Preßgranulaten aus der flotativen Kalidüngesalzaufbereitung, gekennzeichnet dadurch, daß das den flotativ gewonnenen Kalidüngesalzen anhaftende primäre aliphatische Amin teilweise oder vollständig entfernt wird durch Kopplung einer alkalischen Behandlung mit einer Oxidationsmittelzugabe und nachfolgender, für das jeweilige Flotationsprodukt auf Grund der anhaftenden Feuchtigkeit und Kornzusammensetzung notwendiger Trocknung ohne erhöhten Aufwand von Energie und Trockenkapazität.
2. Verfahren zur Herstellung von Preßgranulaten nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die zur alkalischen Behandlung verwendeten Alkalien hauptsächlich als Lösung im Konzentrationsbereich von 5 bis 50 %, vorzugsweise 25 %, zum Einsatz kommen.
3. Verfahren zur Herstellung von Preßgranulaten nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das alkalische Medium in einem Verhältnis zur Salzmenge von 0,5 bis 2,0 %, vorzugsweise 1 % den flotativ aufbereiteten Kalidüngesalzen zugegeben wird und die Zugabe des Oxidationsmittels im Verhältnis zur Salzmenge von 0,2 bis 0,8 %, vorzugsweise 0,2 %, erfolgt.
4. Verfahren zur Herstellung von Preßgranulaten nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die alkalische Behandlung, gekoppelt mit der Oxidationsmittelzugabe, bereits auf dem Naßsalz erfolgt, wobei technologische Zusatzeinrichtungen diesen Effekt positiv beeinflussen.
5. Verfahren zur Herstellung von Preßgranulaten nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die alkalische Behandlung, gekoppelt mit der Oxidationsmittelzugabe, am Naßsalz erfolgt und anschließend in einer Trocknungsanlage die Trocknung bei Salztemperaturen von 120 bis 150°C.

6. Verfahren zur Herstellung von Preßgranulaten nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die alkalische Behandlung, gekoppelt mit der Oxidationsmittelzugabe, auf dem bereits weitgehend getrockneten Flotationsprodukt erfolgt, wobei der Effekt der Entaminierung durch eine vorgeschaltete Durchmischungsstufe gefördert wird, und daß das so behandelte Trockenprodukt in einer nachgeschalteten Trocken- und Aufwärmstufe auf Salztemperaturen von 120 bis 150°C erwärmt wird.

236240 3

Verstärkungsfaktor für Aminumsetzungsgrad

- 1 Flotationsprodukt unbehandelt
- 2 Flotationsprodukt mit Oxidationsmitteln behandelt
- 3 Flotationsprodukt mit alkal. Medium behandelt
- 4 Flotationsprodukt mit alkal. Medium und Oxidationsmittel behandelt