



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **223 427 A1**

4(51) C 01 F 11/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 F / 261 946 0	(22)	13.04.84	(44)	12.06.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Kombinat KALI, 5400 Sondershausen, Schacht II, DD
(72)	Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Tober, Richard; Pfeiffer, Joachim, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von staubfreiem Calciumchlorid**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von staubfreiem Calciumchlorid. Ziel und Aufgabe sind die Herstellung eines nichtstaubenden hochprozentigen Calciumchlorids ohne daß die Rieselfähigkeit beeinträchtigt wird, wobei der technische Aufwand zur Erzielung der Staubfreiheit gesenkt werden soll. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Staubfreimachung nicht in einem dem Herstellungsverfahren angeschlossenen zusätzlichen Prozeßschritt erfolgt, sondern im Herstellungsprozeß selbst. Dabei werden staubbindende flüssige Zusatzstoffe, wie niedrigviskose Öle, Wasser oder wässrige Lösungen vorzugsweise Calciumchloridlösung in solchen Mengen direkt in eine Calciumchloridwirbelschicht eingesprüht, die keine Beeinträchtigung der Produkteigenschaften bewirken. Die Erfindung kann bei der Herstellung von CaCl_2 -Produkten angewendet werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von staubfreiem Calciumchlorid

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von staubfreiem Calciumchlorid, insbesondere zur Staubfreimachung von hochprozentigen Calciumchloridqualitäten mit CaCl_2 -Gehalten über 90 Prozent CaCl_2 -Gehalt, die bisher
10 entweder nur in Form stark zur Staubbildung neigender Granulate oder in Form von pulverförmigem Material mit extrem hohem Anteil an Staubfraktionen hergestellt werden können.

15 Staubfreies Calciumchlorid ist beim Umschlag und beim Ausbringen mit Streufahrzeugen ohne Beeinträchtigungen oder Materialverluste durch Staubbildung handhabbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

20 Calciumchlorid wird in verschiedenen Handelsformen mit unterschiedlichem Calciumchloridgehalt hergestellt und zu verschiedenen Anwendungszwecken verwendet. Der Calciumchloridgehalt variiert zwischen 72 und 99 Prozent und die Handelsformen können Schuppen, Granulat, Pulver oder in geringem Umfang eine erstarrte Schmelze beziehungsweise
25 daraus hergestelltes, stückiges Material sein.

Haupthandelsform ist eine durch Kühlungskristallisation auf Kühlwalzen aus der Schmelzphase hergestellte und durch teilweise Calcination in Drehtrommeln nachbehandelte Schuppenware mit 77 bis 80 Prozent CaCl_2 -Gehalt. Daneben

werden Granulate verschiedener Korngröße beziehungsweise prillförmige Produkte hergestellt, deren CaCl_2 -Gehalt zwischen 85 und 96 Prozent CaCl_2 -Gehalt liegt. Solche Produkte sind stark porös und neigen leicht zur Staubbildung beim Umschlag und Ausbringen mit Streufahrzeugen, daher können solche höherprozentigen Produkte meistens nur für chemisch-technische Zwecke, beispielsweise als Füllung von Trockentürmen eingesetzt werden, bei denen keine Staumentwicklung möglich ist.

Sollen höherprozentige Granulate für das Ausbringen mit Streufahrzeugen geeignet gemacht werden, so muß deren Neigung zur Staumentwicklung beim Umschlag und Ausbringen durch ein geeignetes Staubbindungsverfahren beseitigt werden.

Staubarme anorganische Salze, insbesondere Kalidüngemittel und Ammoniumsulfat werden dadurch hergestellt, daß in klassifizierenden Kristallisatoren grobe Kristalle erzeugt werden, so daß nach der Trocknung dieser Salze ein Produkt entsteht, welches keine Feinanteile aufweist und daher nicht mehr staubt.

(Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, S. 467 bis 469)

Ein anderes Verfahren der Gewinnung von nichtstaubenden Kalidüngemitteln beruht darauf, daß Kristallisate nach der Trocknung in einen staubenden und nicht staubenden Anteil klassiert werden und der staubende Anteil in den Prozeß zurückgeführt und durch Auflösen im Deckwasser beseitigt wird (DD WP 103 434). Granulate aus Preßgranulieranlagen, welche infolge Abrieb ständig neue Staubanteile bilden, lassen sich nach DD WP 136 956 dadurch in nichtstaubende Produkte überführen, indem in einer Wirbelschicht der Staub entfernt und die Kornoberfläche durch Wasserzusatz und anschließende Trocknung gehärtet wird. Eine in der Praxis der Kalidüngemittelherstellung bewährte Methode der Staubbekämpfung, also nach der Trocknungsanlage oder vor der Verladung geeignete organische

Stoffe, wie Montanwachs neben Antibackmitteln zugesetzt werden (DD WP 138 199).

5 Diese genannten Methoden sind bei dem Produkt Calciumchlorid entweder nicht anwendbar oder eine Anwendung nach dem Herstellungsprozeß würde einen unverträglich hohen Aufwand durch zusätzliche Anlagenteile bedeuten.

Ziel der Erfindung

10 Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines staubfreien und beim Umschlag und Ausbringen mit Streufahrzeugen nichtstaubenden hochprozentigen Calciumchlorids. Ziel ist dabei weiterhin die Senkung des technischen Aufwandes zur Erzielung der Staubfreiheit und die damit verbundene Erhöhung der Wirtschaftlichkeit.

15

Darlegung des Wesens der Erfindung

20 Die Erfindung muß die technische Aufgabe lösen, eine geeignete Methode der Staubbinding zu finden, welche bei Calciumchloridgranalien beziehungsweise -prills wirksam ist und die Staubneigung beim Produktumschlag und beim Ausbringen des Produktes mit Streufahrzeugen zuverlässig unterbindet, ohne daß die Rieselfähigkeit und Lagerfähigkeit des behandelten Produktes nachteilig beeinflusst wird. Dabei muß diese technische Aufgabe in der Weise
25 gelöst werden, daß der damit verbundene zusätzliche apparative Aufwand und Verbrauch an staubbindenden Zusatzstoffen möglichst gering wird.

30 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Staubbefreiung nicht in einem anschließenden zusätzlichen Prozeßschritt realisiert wird, wie bisher bei der Düngemittelbehandlung allgemein üblich, sondern direkt in den Herstellungsverfahren der Calciumchloridgranalien beziehungsweise -prills integriert wird.

35 Es wurde gefunden, daß es möglich ist, nichtstaubende Calciumchloridgranalien beziehungsweise -prills ohne zusätzlichen apparativen Aufwand herzustellen, indem staub-

bindende Stoffe, unmittelbar nach der Erzeugung der CaCl_2 -Granalien beziehungsweise -prills auf diese aufgebracht werden, entweder in einem Mischer die möglichst noch heißen Granalien oder Prills mit dem Staubbindemittel
5 vermisch werden, oder daß das Staubbindemittel direkt in das ohnehin für die Granulat- beziehungsweise Prillherstellung erforderliche Wirbelbett eingesprüht werden. Als geeignet erwiesen sich dabei sowohl die von der Düngemittelkonditionierung her bekannten Öle mit niedriger
10 Viskosität als auch bisher noch nicht angewendete Emulsionen und wässrige Lösungen von CaCl_2 .

Überraschend war dabei ferner die Beobachtung, daß trotz der vorhandenen Porösität der nach dem Wirbelbettgranulationsverfahren hergestellten Calciumchloridgranulate beziehungsweise -prills, wesentlich geringere Einsatzmen-
15 gen an staubbindenden und teuren Chemikalien erforderlich sind, als aufgrund der großen spezifischen Oberfläche her zu erwarten war.

Offenbar ist das dadurch bedingt, daß die Zugabe von staubbindenden Zusatzstoffen nicht nachträglich sondern
20 direkt im Herstellungsverfahren des Calciumchlorids, zum Beispiel direkt in das Wirbelbett erfolgt, wobei die Verteilung offenbar gleichmäßiger möglich ist, als bei einem üblichen Zusatz analog der Düngemittelkonditionierung.

Weiterhin konnte gefunden werden, daß das behandelte Korn das zugesetzte Staubbindemittel vollständig aufsaugt, wobei es zu keiner Beeinträchtigung der Riesel- und Lagerfähigkeit kommt, auch dann nicht, wenn als Staubbindemittel nicht ausschließlich hydrophobierend wirkende
25 Stoffe, sondern Emulsionen mit hohem Wasseranteil oder wässrige Lösungen von Calciumchlorid verwendet werden. Es kann auch reines Wasser zur Anwendung kommen.

Es konnte gefunden werden, daß zugesetztes Wasser vom Calciumchloridkorn rasch als Hydratwasser gebunden wird und überraschenderweise nicht zu einer nachträglichen
30 Verhärtung des behandelten Produktes führt, die die Lager-

und Rieselfähigkeit beeinträchtigen würde.

Da die Staubbefreiung des Calciumchlorids direkt im Herstellungsprozeß durch Einsprühen geeigneter Anwendungsmengen auf das noch heiße oder mindestens warme Gut, insbesondere in das Calciumchloridwirbelbett erfolgt, ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht ausführbar. Zur Ausführung ist lediglich ein Mischer mit Einrichtungen zur Einbringung des flüssigen Staubbindemittels oder im einfachsten Fall der Einbau einer oder mehrerer Sprühdüsen in die ohnehin vorhandene Wirbelbettapparatur, die der Kühlung des heißen Granulates oder der Prills dient. Die Menge des zuzusetzenden Staubbindemittels ist durch Vorversuche zu bestimmen und die ermittelte Optimalmenge wird durch Durchsatzregelung der Sprühdüsen in Anpassung an den Feststoffdurchsatz des Mixers oder Wirbelbettes eingestellt. Als Sprühdüsen sind übliche, für die Verdüsung von Ölen, Emulsionen oder Wasser geeignete Ein- oder Mehrstoffdüsen einsetzbar. Das Einsprühen erfolgt direkt in die turbulente Calciumchloridmasse des Wirbelbettes. Hinsichtlich der Staubbindung für Calciumchloridgranalien oder -prills sind wirksam:

- dünnflüssige Öle in einer Anwendungsmenge von 0,2 bis 0,7 Prozent, bezogen auf die Produktmenge
- Öl-Wasser-Emulsionen mit Ölteilen von vorzugsweise 10 bis 30 Prozent und Zusatzmengen von 0,5 bis 2,5 Prozent
- Wasser und wässrige Calciumchloridlösung in Anwendungsmengen von 0,7 bis 3 Prozent.

Durch die Behandlung sinkt der Calciumchloridgehalt des behandelten gegenüber dem unbehandelten Produkt nur unwesentlich, so daß sich keine Änderung der Anwendungsfähigkeit und der Schüttdichte ergibt.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

1000 kg 170 °C heißes Calciumchlorid mit einem CaCl_2 -
Gehalt von 91,5 Prozent und einer Körnung von 2 bis 5 mm,
welches aus einem Wirbelbettgranulationsverfahren stammt,
5 werden in einer Wirbelschichtapparatur mittels durchge-
blasener Luft auf < 80 °C abgekühlt. In dieses Wirbelbett
wird dünnflüssiges Mineralöl der Handelsbezeichnung R 12
in einer Menge von 4 kg/t CaCl_2 direkt über eine Sprüh-
düse, welche mittels Druckluft in bekannter Weise eine
10 Ölversprühung bewirkt, kontinuierlich eingesprüht.
Nach Verlassen der Wirbelschicht ist das behandelte Gut
vollkommen staubfrei. Der Staubwert sinkt gegenüber dem
unbehandelten Produkt von etwa 5000 mg/kg auf unter
300 mg/kg. Durch die Behandlung verändert sich die Schütt-
15 dichte des ursprünglichen Produktes von $0,71 \text{ g/cm}^3$
nicht.

Ausführungsbeispiel 2

1000 kg etwa 60 °C heißes Calciumchlorid mit einem CaCl_2 -
20 Gehalt von 90,5 Prozent und einer Körnung von 3 bis 8 mm
werden mit 5 kg/t mit dem aus der Braunkohlenhydrierung
stammenden Öl TTH 16 behandelt, indem das Calciumchlorid-
granulat in einem Doppelwellenmischer üblicher Bauart
unter ständiger Bewegung mit dem aus einer Einstoffdüse
25 austretenden Ölstrahl besprüht wird.
Durch die Behandlung sinkt der Staubgehalt von 6100 mg/kg
auf < 400 mg/kg, während sich die Schüttdichte von $0,68$
 g/cm^3 nicht ändert.

Ausführungsbeispiel 3

1000 kg 170 °C heißes Calciumchlorid mit 92,5 Prozent
 CaCl_2 -Gehalt und einer Körnung von 2,5 bis 7 mm werden in
der für die Produktkühlung verwendeten Wirbelschicht-
apparatur mit 25-prozentiger CaCl_2 -Lösung in einer Menge
35 von 2,5 Prozent behandelt.

Aus der Wirbelschichtapparatur tritt etwa 70 °C heißes

Granulat aus, welches gegenüber dem unbehandelten Produkt einen von > 5000 mg/kg auf < 1000 mg/kg gesenkten Staubgehalt aufweist. Der CaCl_2 -Gehalt des Produktes ist um etwa 1,8 Prozent niedriger als vor der Behandlung und die Schüttdichte um etwa $0,05 \text{ g/cm}^3$ höher.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von staubfreiem Calciumchlorid gekennzeichnet dadurch, daß staubbindende flüssige Zusatzstoffe direkt in eine Calciumchlorid-wirbelschicht oder in ein bewegtes Granulat in einem Mischer eingesprüht werden.
5
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß als staubbindende Stoffe niedrigviskose Öle, Wasser oder wässrige Lösungen, vorzugsweise Calciumchloridlösung angewendet werden.
10
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß der Zusatz des Staubbindemittels in solchen Anwendungsmengen erfolgt, daß keine Beeinträchtigung der Produkteigenschaften, der Schüttdichte, der Lagerfähigkeit und Rieselfähigkeit eintritt, was bei Ölen in Anwendungsmengen < 10 g/kg und bei Wasser beziehungsweise Lösungen < 30 g/kg der Fall ist.
15
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3 gekennzeichnet dadurch, daß das Einsprühen des Staubbindemittels mit üblichen Ein- oder Mehrstoffdüsen erfolgt.
20