
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8203723**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van granulaire meststoffen met hoog kaliumgehalte, alsmede alsdus verkregen meststoffen.**
- ⑤1 Int.Cl.: C05D 1/00, C05C 1/00.
- ⑦1 Aanvrager: Unie van Kunstmestfabrieken B.V. te Utrecht.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octroobureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8203723.
- ②2 Ingediend 25 september 1982.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 april 1984.

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

Unie van Kunstmestfabrieken B.V.

Uitvinders: Ian K. WATSON te Helsby (GB)

Hermanus J. BOHTE te Heerhugowaard

1

PN 3407

WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN VAN GRANULAIRE MESTSTOFFEN MET HOOG
KALIUMGEHALTE, ALSMEDE ALDUS VERKREGEN MESTSTOFFEN

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van granulaire mengmeststoffen waarbij vast kaliumchloride wordt gemengd met een ammoniumnitraatoplossing of -smelt, waarna het mengsel, eventueel tesamen met andere stoffen wordt gegraneleerd.

5 Een dergelijke werkwijze is bekend en wordt in de kunstmestindustrie op grote schaal toegepast.

Een probleem, dat bij de bereiding van dergelijke meststoffen optreedt, is, dat het kaliumchloride en het ammoniumnitraat met elkaar reageren onder vorming van ammoniumchloride en kaliumnitraat. Deze
10 reactie treedt niet alleen tijdens het mengen en granuleren op, doch ook in de reeds gevormde granules. De tengevolge van deze nareactie optredende kristalveranderingen in de granules veroorzaken tijdens opslag een aantal ongewenste verschijnselen, zoals afname in
15 breeksterkte, scheuring aan het oppervlak, uitbloei van zouten aan het oppervlak, waardoor stofontwikkeling en toename van fijne deeltjes en samenbakken van afzonderlijke granules optreedt.

Het is in principe mogelijk de reactie tussen het ammoniumnitraat en kaliumchloride geheel of grotendeels te onderdrukken door een niet-reaktief kaliumchloride en/of een uitgangsmengsel met uiterst
20 gering watergehalte toe te passen. Deze methodiek is echter weinig aantrekkelijk wegens de hoge kostprijs van dit niet-reaktief (bijvoorbeeld op een speciale wijze bekleed) kaliumchloride, terwijl ook de bereiding van een praktisch watervrij mengsel relatief hoge kosten met zich brengt.

25 Een andere, veelvuldig toegepaste methodiek om het probleem van kristalveranderingen in de granules tijdens opslag geheel of grotendeels te ondervangen is ervoor te zorgen, dat tijdens de bereidingsstap van de granules een vrijwel 100 %-ige omzetting plaatsvindt hetzij van kaliumchloride, indien een overmaat ammoniumnitraat

8203723

aanwezig is, hetzij van ammoniumnitraat, indien een overmaat kaliumchloride is toegepast. Dit kan bijvoorbeeld worden bewerkstelligd door de reaktietijd van de uitgangskomponenten te verlengen, in het bijzonder door het ammoniumnitraat en kaliumchloride in een apart mengapparaat vóór te mengen alvorens naar de granulator te leiden. Een dergelijke werkwijze is bijvoorbeeld beschreven in Paper TA/80/12 gepresenteerd op de ISMA-Conferentie te Wenen (11-13 november 1980).

Hoewel via deze laatste werkwijze in het algemeen opslagstabile granulaire mengmeststoffen op basis van ammoniumnitraat en kaliumchloride worden verkregen, kan deze werkwijze voor de bereiding van mengmeststoffen, waarbij een molaire overmaat kaliumchloride ten opzichte van ammoniumnitraat aanwezig is, niet worden toegepast. Gebleken is namelijk, dat hierbij in het vóórmengapparaat een dusdanig viskeus mengsel gevormd wordt, dat dit niet meer gegraneerd kan worden.

Een andere mogelijkheid om te bereiken dat tijdens de bereidingsstap van de granules een vrijwel 100 %-ige omzetting plaatsvindt, bestaat hierin, dat men ofwel een fijngemalen kaliumchloride toepast, zoals is beschreven in het Europese Octrooischrift 7.132, ofwel een vóórverwarmd kaliumchloride toepast, zoals is beschreven in het United Kingdom Octrooischrift 1.109.410. Een nadeel van deze werkwijzen is, dat zowel het malen alsook het vóórverwarmen van kaliumchloride wegens het grote hiervoor benodigde energieverbruik relatief hoge kosten met zich brengt. Bovendien is gebleken, dat bij toepassen van deze werkwijzen voor het bereiden van meststoffen met zeer hoog kaliumchloridgehalte eveneens problemen ontstaan door de hoge viscositeit van de te granuleren mengsels.

De uitvinding voorziet nu in een werkwijze voor het bereiden van opslagstabile, granulaire mengmeststoffen waarin kaliumchloride in een molaire overmaat ten opzichte van ammoniumnitraat aanwezig is, door vast kaliumchloride in een mengzone te mengen met een ammoniumnitraatoplossing of -smelt en het gevormde mengsel aansluitend in een granuleerzone eventueel onder toevoeging van andere stoffen te granuleren, en waarbij bovenvermelde nadelen geheel of grotendeels geëlimineerd zijn.

8203723

Dit wordt volgens de uitvinding hierdoor bereikt, dat men technisch kaliumchloride toepast en men slechts een gedeelte hiervan aan de mengzone toevoegt en de rest aan de granuleerzone suppleert. Bij voorkeur voegt men een zodanige hoeveelheid kaliumchloride aan de mengzone toe, dat het gevormde mengsel een molaire verhouding $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{KCl}$ heeft $< 1,2:1$ en $> 1,0:1$, en in het bijzonder circa 1:1.

Bij de onderhavige werkwijze wordt technisch kaliumchloride toegepast. Gebleken is, dat toepassing van chemisch zuiver kaliumchloride minder aantrekkelijk is, omdat hierbij een mengsel met verhoogde viscositeit verkregen wordt. Technisch KCl, dat bijvoorbeeld kleine hoeveelheden NaCl en/of MgCl_2 bevat, of dat behandeld is met een kleine hoeveelheid van een organisch bekledingsmiddel, kan zonder meer worden toegepast. In het bijzonder geschikt is KCl van normale handelskwaliteit met een gemiddelde deeltjesgrootte tot 250 μm .

Men kan bij de onderhavige uitvinding het kaliumchloride in principe vóórverwarmd aan de mengzone toevoegen. Bij voorkeur past men echter onvóórverwarmd kaliumchloride toe, waardoor de relatief hoge kosten van dit vóórverwarmen vermeden worden.

De temperatuur in de mengzone kan variëren, en wordt in het algemeen bepaald door de temperatuur van het toegevoerde KCl en NH_4NO_3 . Zoals hiervoor aangegeven kan men het KCl zowel met omgevingstemperatuur, alsook vóórverwarmd, bijvoorbeeld tot 80 °C, toevoeren. Het NH_4NO_3 wordt bij voorkeur rechtstreeks als oplossing of smelt uit een NH_4NO_3 -fabriek aangevoerd met een temperatuur tussen circa 140 en 180 °C, waardoor in de mengzone een temperatuur tussen 110 en 150 °C resulteert. Gebleken is, dat voor het verkrijgen van een stabiel eindprodukt het van belang kan zijn, dat in de mengzone kristallisatie van kaliumnitraatkristallen in de slurrie plaatsvindt. Dit kan worden bewerkstelligd door deze mengzone indien nodig te koelen, bijvoorbeeld tot 120 °C.

Als mengzone kan men diverse, op zich bekende apparaten toepassen, bijvoorbeeld een of meer geroerde reaktoren, of een of meer statische straalmengers, of een of meer mengvaten uitgerust met van schoepen voorziene, roterende assen.

Het in de mengzone gevormde mengsel wordt vervolgens aan een granuleerzone toegevoerd, waaraan tevens de rest van het kaliumchloride

ride en eventueel nog andere kunstmestcomponenten, bijvoorbeeld ammoniumfosfaat en/of andere stoffen, worden gesuppleerd. Het kaliumchloride kan op een willekeurige plaats aan de granuleerzone worden toegevoegd. Bij voorkeur echter mengt men het kaliumchloride met het vaste, van de zeef- en breeksectie teruggevoerde materiaal en voert het gevormde mengsel naar de granuleerzone. Indien men aan de granuleerzone tevens ammoniumfosfaat toevoert, is het van voordeel om dit ammoniumfosfaat achter de toevoerplaats van het kaliumchloride en vóór de toevoerplaats van het vloeibare mengsel uit de mengzone toe te voegen, dit gezien in de stroomrichting van het te granuleren mengsel, omdat gebleken is, dat aldus granules met grotere stabiliteit verkregen worden. Als granuleerzone kunnen diverse, op zich bekende granulatoren worden toegepast, speciaal agglomeratie-granulatie inrichtingen zoals een kneedschroef, trommel, of schotel.

Het uit deze granuleerzone komende produkt wordt verder op op zich zelf bekende wijze verder behandeld, bijvoorbeeld gedroogd, gezeefd, gekoeld en eventueel bekleed met een antibakmiddel.

De uitvinding wordt nader toegelicht in de volgende voorbeelden, zonder evenwel daardoor te worden beperkt.

20 Voorbeeld

Aan een mengvat uitgerust met twee van schoepen voorziene, roterende assen werd continu 66 kg/uur vast kaliumchloride en 67 kg/uur van een 95 gew.-%-ige ammoniumnitraatoplossing toegevoerd (molaire verhouding NH_4NO_3 : KCl circa 1:1). Als kaliumchloride werd een technisch produkt met een gemiddelde deeltjesgrootte van circa 240 μm toegepast. De temperatuur van het toegevoerde kaliumchloride en ammoniumnitraat bedroeg respectievelijk circa 22 °C en 160 °C. De temperatuur in het mengvat bedroeg circa 120 °C en de verblijftijd der reaktanten in deze zone circa 20 seconden.

Het in het mengvat gevormde, lichtviskeuze vloeibare mengsel werd vervolgens naar een twee-assige granuleerschroef geleid. Aan deze schroef werd continu 1150 kg/uur vast materiaal (temperatuur 65-70 °C) toegevoerd. Dit vaste materiaal bestond voor 99 kg uit technisch kaliumchloride en 1051 kg vast materiaal verkregen uit de zeef- en breeksectie (zie hierna). Verderop werd aan de schroef uit een

5 pijpreaktor een ammoniumfosfaatslurrie (N:P-verhouding circa 1,0) in een hoeveelheid van 61 kg/uur gedoseerd. Het in het mengvat gevormde vloeibare mengsel werd aan de schroef toegevoerd achter de toevoerplaats van het ammoniumfosfaat. De gemiddelde verblijftijd der componenten in de schroef bedroeg circa 20 seconden.

10 De gevormde granules werden uit de schroef afgevoerd (uittretemperatuur circa 90 °C), gedroogd tot een vochtgehalte van circa 0,6 gew.%, en gezeefd tot een fraktie kleiner dan 2 mm, een produktfraktie van 2-4 mm, en een fraktie groter dan 4 mm, welke laatste fraktie werd gebroken. De fraktie kleiner dan 2 mm en de gebroken fraktie werden als vast materiaal naar de schroef teruggevoerd.

15 De produktgranules werden in een loods losopgeslagen en vertoonden zelfs na opslag van 3 maanden geen samenbakken. De granules waren niet plastisch en er trad geen temperatuurstijging in de opgeslagen granules op. Het produkt (N, P₂O₅, K₂O-gehalte 11-11-33) kon zonder bepoedering vervoerd en opgeslagen worden.

Vergelijkingsvoorbeeld

20 De hiervoor beschreven werkwijze werd herhaald met dien verstande, dat de totale hoeveelheid kaliumchloride (165 kg/uur) aan het mengvat werd toegevoerd. Het gevormde mengsel was zo dik-viskeus, dat het niet meer tot granules verwerkt kon worden.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van granulaire, ammoniumnitraat- en kaliumchloride bevattende mengmeststoffen, waarin kaliumchloride in een molaire overmaat ten opzichte van ammoniumnitraat aanwezig is, door vast kaliumchloride in een mengzone te mengen met een ammoniumnitraatoplossing of -smelt en het mengsel aansluitend in een granuleerzone, eventueel onder toevoeging van andere stoffen, te granuleren, met het kenmerk, dat men technisch kaliumchloride toepast en men slechts een gedeelte hiervan aan de mengzone toevoegt en de rest aan de granuleerzone suppleert.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een technisch kaliumchloride met een gemiddelde deeltjesgrootte tot 250 μm toepast.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men het kaliumchloride onvoorverwarmd toevoegt.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat men een zodanige hoeveelheid kaliumchloride aan de mengzone toevoegt, dat het gevormde mengsel een molaire verhouding $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{KCl}$ heeft $< 1,2:1$ en $> 1,0:1$.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat men het aan de granuleerzone toe te voegen deel van het kaliumchloride mengt met de gebroken te grove fraktie van het granulaat uit de granuleerzone en dit mengsel aan de granuleerzone toevoert.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, waarbij men aan de granuleerzone tevens ammoniumfosfaat toevoert, met het kenmerk, dat men het ammoniumfosfaat toevoert achter de toevoerplaats van het kaliumchloride en vóór de toevoerplaats van het vloeibaar mengsel uit de mengzone, dit gezien in de stroomrichting van het te granuleren mengsel.
7. Werkwijze volgens conclusie 1, zoals in hoofdzaak is beschreven en in de voorbeelden nader is toegelicht.
8. Granulaire mengmeststof verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een der voorgaande conclusies.

JJM/WR

8203723