

Verfahren zur Erzeugung von Salzen mit reduziertem Kristallwassergehalt

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trocknung von kristallwasserhaltigen Salzen in konvektiven Apparaten.

Viele Salze bilden bei der Kristallisation Hydratstufen. Das eingelagerte Kristallwasser ist oft unerwünscht, da es die Transportkosten erhöht, die Konzentration erniedrigt und in einigen Fällen zu nicht lagerstabilen Produkten führt. Die Höhe der Hydratstufe, d.h. die Anzahl der eingelagerten Wassermoleküle lässt sich in einigen Fällen vorteilhaft durch die Kristallisationsbedingungen steuern, in vielen Fällen kommt man allerdings um eine thermische Entwässerung nicht herum. Je mehr Wassermoleküle pro Salz-molekül eingebunden werden, desto leichter spalten sich die letzten eingebundenen Wassermoleküle auch wieder ab, d.h. sowohl die erforderliche Energie zur Überwindung der Bindungsenergie als auch die erforderliche Temperatur zur Abspaltung steigen mit zunehmender Anzahl der je Salz-molekül bereits abgespaltenen Wassermoleküle. Hoch wasserhaltige Produkte, wie z.B. Glaubersalz (Magnesiumsulfat *10 Wasser), geben schon bei etwas erhöhter Raumtemperatur Kristallwasser ab und schmelzen (gehen in Lösung). Dieses Verhalten ist ursächlich für die unterschiedlichen Produktqualitäten, die nach einer allfälligen thermischen Trocknung vorliegen.

In der technischen Praxis werden je nach Trocknungsverfahren und abhängig von den gewählten Betriebs- und Auslegungsbedingungen abriebempfindliche, staubige und feinkörnige Produkte erhalten oder stabile und staubarme Granulate bzw. Zwischenstufen Übergangsstufen der beiden Qualitäten. Die Trocknung erfolgt typischerweise in Drehrohtrocknern (Trommeltrocknern), Stromrohtrocknern oder Wirbelschichttrocknern mit oder ohne eingebaute Wärmetauscher. Auch Sprühgranulation in der Wirbelschicht kommt zum Einsatz, ist wegen der höheren Wasserverdampfung aber weniger wirtschaftlich. Zum Teil werden die Trocknungsverfahren auch miteinander kombiniert.

Allen Verfahren gemeinsam ist, dass die Produktqualität unterschiedlich und nicht im Voraus bestimmbar ist. Viele Verfahren liefern ein staubiges, abriebempfindliches Produkt mit niedrigem Schüttgewicht von 800-1000 g/l, andere festes Granulat mit 1200 g/l und mehr (z.B. Sprühgranulation, Wirbelschichttrockner mit eingebauten Wärmetauschern).

Ziel der Erfindung ist daher die Erzeugung von Salzen mit reduziertem Kristallwassergehalt mit bestimmten Eigenschaften unabhängig vom eingesetzten Verfahren, wobei die Eigenschaften wesentlich vom Schüttgewicht abhängen.

- 5 Die Erfindung ist daher dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung oberhalb eines festgelegten Feuchtegehalts, beispielsweise über einer absoluten Feuchte von 10%, des Trocknungsgases abläuft. Das Gas, das die Salzpartikel während der Trocknung umgibt, weist somit eine bestimmte Feuchte auf. Dadurch wird die Trocknungsgeschwindigkeit beeinflusst. Bei hohen Geschwindigkeiten verdampft das Wasser zunächst spontan an der Oberfläche,
10 infolge der dann ansteigenden Temperatur wird im Inneren des Partikels weiteres Kristallwasser freigesetzt, verdampft und durch Poren und Kapillaren an die Oberfläche geführt. Wegen der hohen Massenströme werden die Kapillaren und Poren aufgeweitet und es entsteht ein poröses Partikel mit niedriger Dichte und geschwächter Struktur. Bei niedrigen Trocknungsgeschwindigkeiten verbleibt das abgespaltene Kristallwasser länger im flüssigen
15 Zustand, die partiell entstehende Salzlösung kann Poren, Risse und Kapillaren teilweise wieder schließen bzw. verkleinern. Es ergibt sich ein festes Partikel hoher Dichte.

- Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt des Trocknungsgases oberhalb des festgelegten Feuchtwerts durch das verdampfte
20 Wasser allein eingestellt wird, wobei der Feuchtegehalt des Trocknungsgases durch Anpassung der Wasserverdampfungsrate mit Hilfe der Trocknungsgastemperatur oder alternativ mittels zusätzlicher Wärmeaustauscherflächen eingestellt werden kann.

- Eine alternative Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt des Trocknungsgases durch teilweise Rückführung desselben eingestellt wird, wobei
25 der Feuchtegehalt des Trocknungsgases oberhalb des festgelegten Feuchtwerts auch durch vollständige Rückführung desselben eingestellt werden kann, und hier das verdampfte Wasser aus dem Kreislauf durch Kondensation ausgeschleust und der Feuchtegehalt des Trocknungsgases mit Hilfe der Kondensatortemperatur eingestellt wird.

- Insbesondere Salze mit hohen Kristallwassergehalten, z.B. Decahydrate wie Glaubersalz
30 (Natriumsulfat) geben schon bei niedrigen Temperaturen (deutlich unter 100°) Kristallwasser ab. Wegen der niedrigen Temperaturen kommt es zu nicht ausreichender Verdampfung und das Salz schmilzt bzw. verbackt.

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist daher dadurch gekennzeichnet, dass Staub und/oder getrocknetes Produkt mit dem feuchten kristallwasserhaltigen Salz vor der Trocknung zusammengeführt und ggf. gemischt wird. Das überschüssige freie Kristallwasser kann dabei durch Rekombination gebunden werden und man erhält eine unkritische

5 Mischung, die weiter getrocknet werden kann. Diese Rückmischung erfolgt typischerweise in einem dem Trockner vorgeschalteten Mischer, kann durch entsprechende Gestaltung der Trocknergeometrie aber auch im Trockner vorgenommen werden.

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass an Stelle von Staub und/oder zusätzlich zu Staub gemahlenes Überkorn mit dem feuchten kristallwasserhaltigen Salz zusammengeführt wird ("Abpudern").

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt nur in einem geometrischen Teilbereich des Trockners, z.B. in der Aufgabzone, eingestellt wird.

Bei der Trocknung von Eisensulfat-Heptahydrat (Grünsalz) zu Monohydrat gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, die absolute Feuchte des Trocknungsgases beim Verlassen des Trockners auf mehr als 15% einzustellen, um ein Produkt mit einem Schüttgewicht über 1100 g/l zu erzeugen.

Nach der Lehre des vorgeschlagenen Verfahrens gibt es mehrere Möglichkeiten, die vorteilhaften Bedingungen einzustellen. Bei den zur Anwendung kommenden Trocknungsapparaten führt das Gas das verdampfte Wasser fort, die Energiezufuhr kann ebenfalls durch das Gas und/oder durch Kontaktflächen vorgenommen werden.

Bei rein konvektiven Apparaten ist die Abgasfeuchte in der Regel zu niedrig, deshalb sind Heißgastemperatur und -mengenstrom mit Hilfe der Energiebilanz so zu wählen, dass das dadurch verdampfte Wasser die Abgasfeuchte in den gewünschten Bereich anhebt. Dies gelingt nicht zwangsläufig bei allen Salz- und Trocknerarten. Es gibt Beschränkungen bei der Anhebung der Temperatur (Produktschädigung, Materialstandfestigkeit, verfügbare Energiequellen,...), eine Anhebung des Volumenstroms führt dem Apparat zwar mehr Energie zu, verändert aber nicht den Abgaszustand in die gewünschte Richtung.

Konvektive Apparate mit indirekter Beheizung können unabhängig vom Volumenstrom die Wasserverdampfungsrate einstellen, zum einen über die Temperatur der Heizflächen und zum

anderen über die Größe derselben. Dies bedeutet beispielsweise für einen Wirbelschicht-trockner mit eingebauten Wärmetauschern, die Übertragungsfläche durch Vergrößerung der Packungsdichte (m^2 Wärmeaustausch-Fläche/ m^3 Schichtvolumen) zu erhöhen oder bei unveränderter Packungsdichte die Schichttiefe zu vergrößern, wenn die Steigerung der

5 Temperatur schon ausgereizt ist. Dadurch erhöht sich bei unveränderter Anströmung die Wasserverdampfung und die Abgasfeuchte wird wie gewünscht angehoben.

Darüber hinaus gibt es die Möglichkeit der beliebigen Einstellung des Abgaszustands durch teilweise oder vollständige Rückführung des Abgases. Bei der teilweisen Rückführung wird

10 ein Teil des feuchten Abgases ausgeleitet, der Rest zurückgeführt. Das Verhältnis der Gasströme bestimmt die Abgasfeuchte und die gesamte Wasserverdampfung wird mit dem Teilstrom ausgeleitet.

Bei der vollständigen Rückführung in einem geschlossenen Gaskreislauf wird das verdampfte

15 Wasser in einem Kondensator kondensiert und aus dem Kreislauf ausgeschleust. Die Temperatur des Kondensators bestimmt die Abgasfeuchte.

Ausführungsbeispiel 1: In einem Wirbelschichttrockner mit eingebautem Wärmetauscher in der Schicht wurde oberflächenfeuchtes Eisensulfat-Heptahydrat zu Monohydrat getrocknet.

20 420kg/h feuchtes Heptahydrat und 260 kg/h trockenes Rückgut (Monohydrat Produkt und Staub aus der Trocknung) wurden über einen Mischer dem Trockner zugeführt. Die Trocknungsluft (1300kg/h) hatte eine Temperatur von 185°C, der Wärmetauscher von 195° und die Produktschicht von 117°C. Zusammen mit der Anfangsbeladung von 10g/kg trockene Luft ergab sich durch das verdampfte Wasser eine Abluftbeladung von 146g/kg tr. L. ent-

25 sprechend einer absoluten Feuchte von 12,7% und einem Taupunkt von ca. 63°C. Das Ergebnis dieser Trocknung bei niedriger Feuchte war ein leichtes, staubiges Monohydrat-Granulat mit 710 g/l Schüttgewicht, 250µm mittlerem Korndurchmesser und einem Staubaustrag mit der Abluft von 66% während der Trocknung.

30 Ausführungsbeispiel 2: In dem gleichen Trockner wurde die gleiche Menge Mischung von Heptahydrat und Rückgut bestehend aus Monohydrat und Staub aus der Trocknung mit nahezu gleichen Temperaturen getrocknet (Luft 178°, Wärmetauscher 195°, Produktschicht 120°). Hauptunterschied zu Beispiel 1 war, dass die Luft vollständig zurückgeführt wurde und das verdampfte Wasser in einem Wäscher auskondensiert wurde. Wegen des sich ändernden

Produktes musste die Kreisluftförderung auf 1730 kg/h angehoben werden. Der Wäscher hatte eine Temperatur von 65°, was zu einer Gesamtbeladung von 205g Wasser/kg tr.L. der dem Trockner wieder zugeführten Luft führte. Zusammen mit dem verdampften Wasser hatte die Abluft nach dem Trockner dann eine Beladung von 329g/kg, was einer absoluten Feuchte von 24,8% und einem Taupunkt von ca. 73° entspricht. Durch diese feuchte Atmosphäre während der Trocknung wurde ein stabiles und schweres Monohydrat erzeugt mit einem Schüttgewicht von 1195 g/l, einem mittleren Korndurchmesser von 450 µm und einem Staubaustrag mit der Abluft von nur 15%.

- 10 In den folgenden Figuren werden Verfahrensvarianten beschrieben am Beispiel eines Wirbelschichttrockners. Sie gelten jedoch sinngemäß auch für die oben angeführten anderen Trocknerbauarten.

Fig. 1 zeigt ein erfindungsgemäßes System mit Rückgutstrom,

Fig. 2 ein System gemäß der Erfindung mit teilweiser Gasrückführung und

- 15 Fig. 3 ein erfindungsgemäßes System mit vollständiger Gaskreislaufschließung.

Der Zuluftventilator 10 (siehe Fig.1) drückt Umgebungsluft durch ein Heizregister 11 in den Trocknungsapparat (hier einen Wirbelschichttrockner) 12, in dem das Salz optional auch durch den Wärmetauscher 13 erhitzt wird und das Kristallwasser abgibt. Das feuchte

- 20 Trocknungsgas verlässt den Trockner, wird in einem Filter oder Zyklon 14 vom Staub befreit und gelangt nach einer optionalen zusätzlichen Gasreinigung über den Abluftventilator 18 ins Freie 19. Das oberflächenfeuchte, kristallwasserhaltige Salz 20 wird im Mischer 21 mit dem abgeschiedenen Staub aus Zyklon oder Filter 14 und optional mit rückgeführtem Produkt abgepudert und dem Trockner 12 zugeführt. Nach der Trocknung verlässt es den Trockner 12
- 25 und in einem optionalen Sieb 22 wird Überkorn abgetrennt, vermahlen 23 und dem Mischer 21 zugeführt. Die Gutfraktion gelangt in ein Überlaufsilo 24, aus dem optional Rückgut für den Mischer 21 mittels einer Dosierschnecke 25 abgezogen wird sowie das Endprodukt 26 zur Weiterverarbeitung gelangt.

- 30 In Fig. 2 ist die Variante des Trocknungsprozesses mit teilweiser Gasrückführung zur Einstellung einer definierten Gasfeuchte, d.h. eines festgelegten Feuchtegehalts im Trockner dargestellt. Die Produktbehandlung ist gleich wie in Fig. 1 beschrieben und der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Das Gebläse 10 drückt das Gas im Kreislauf durch Heizregister 11, Trockner 12 und Staubabscheider 14. Mit Hilfe des Drosselorgans 16 wird

ein Teilstrom Frischluft zudosiert der über den optionalen Filter 15 gereinigt wird. Damit wird der Feuchtegehalt des Gases im Trockner 12 eingestellt. Die entsprechende Menge feuchtes Abgas wird über das druckgeregelter Drosselorgan 17 auf der Druckseite des Ventilators ausgeschleust. Dieser Abgasstrom 19 enthält auch die verdampfte Wassermenge des Produkts. Je
5 kleiner der Frischluftteilstrom ist, desto höher wird die Gasfeuchte.

Bei vollständiger Kreislaufschließung (siehe Fig. 3) muss das verdampfte Wasser selektiv aus dem Kreislaufgas entfernt werden. Dies geschieht zweckmäßigerweise durch Kondensation in einem Oberflächen- oder einem Waschkondensator 30. Das Waschwasser wird im Kreis
10 gepumpt 31 und die Kondensationswärme wird über den Kühler 32 entzogen. Die kondensierte Menge Wasser, die ebenfalls der verdampften Wassermenge aus dem Produkt entspricht, wird niveaugeregelt 33 dem Prozess entzogen. Mit Hilfe des Kühlers 32 kann die Temperatur des Waschwassers so eingestellt werden, dass sich über den Partialdampfdruck des Wassers die erforderliche Anfangsfeuchte des Kreislaufgases ergibt. Die Anfangsfeuchte
15 errechnet sich aus der gewünschten Abgasfeuchte abzüglich des durch die Wasserverdampfung aus dem Produkt erzeugten Anteils. Das Kreislaufgas wird von dem Gebläse 10 über Heizregister 11, Trockner 12, Staubabscheider 14 und Waschkondensator 30 im Kreislauf bewegt. Der Produktweg entspricht hier der Fig.1 und ist der Übersichtlichkeit wegen wieder nicht dargestellt.

20 Die dargestellten Systeme sind nur beispielhaft und am Beispiel eines Wirbelschichttrockners (mit oder ohne eingebauten Wärmetauscher) dargestellt. Es können aber auch Drehrohr-trockner (Trommeltrockner), Stromrohr-trockner oder Wirbelschichtsprühgranulatoren eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Trocknung von kristallwasserhaltigen Salzen in konvektiven Apparaten dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung oberhalb eines festgelegten Feuchtegehalts, beispielsweise über einer absoluten Feuchte von 10%, des Trocknungsgases abläuft.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt des Trocknungsgases oberhalb des festgelegten Feuchtwerts durch das verdampfte Wasser allein eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt des Trocknungsgases oberhalb des festgelegten Feuchtwerts durch teilweise
10 Rückführung desselben eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt des Trocknungsgases oberhalb des festgelegten Feuchtwerts durch vollständige Rückführung desselben eingestellt wird, wobei das verdampfte Wasser aus dem Kreislauf durch Kondensation ausgeschleust und der Feuchtegehalt des
15 Trocknungsgases mit Hilfe der Kondensatortemperatur eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt des Trocknungsgases durch Anpassung der Wasserverdampfungsrate mit Hilfe der Trocknungsgastemperatur eingestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt des
20 Trocknungsgases durch Erhöhung der Wasserverdampfungsrate mittels zusätzlicher Wärmeaustauscherflächen eingestellt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Staub und/oder getrocknetes Produkt mit dem feuchten kristallwasserhaltigen Salz vor der Trocknung zusammengeführt und gegebenenfalls gemischt wird.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass gemahlenes Überkorn mit dem feuchten kristallwasserhaltigen Salz vor der Trocknung zusammengeführt und gegebenenfalls gemischt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt nur in einem geometrischen Teilbereich des Trockners, z.B. in der Aufgabebzone,
30 eingestellt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Trocknung von Eisensulfat-Heptahydrat zu Monohydrat, dadurch gekennzeichnet, dass das Produkt ein

Schüttgewicht über 1100 g/l aufweist und die absolute Feuchte des Trocknungsgases beim Verlassen des Trockners mehr als 15% beträgt.