



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 07 678 T2 2005.12.15**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 292 537 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 07 678.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FI01/00011**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 901 224.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/049608**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.01.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **12.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.03.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **08.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.12.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C01C 1/18**  
**C05C 1/02**

(30) Unionspriorität:  
**20000013 04.01.2000 FI**

(73) Patentinhaber:  
**Kemira GrowHow Oy, Helsinki, FI**

(74) Vertreter:  
**Riebling, P., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 88131  
Lindau**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:  
**HERO, Heikki, FIN-02200 Espoo, FI; POUKARI,  
Juhani, FIN-02430 Masala, FI**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG VON AMMONIUMNITRAT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von thermisch und mechanisch stabilem Ammoniumnitrat durch Einsatz eines vernetzten Silikates als stabilisierende Substanz, welches zur Gruppe der glimmerhaltigen Mineralien gehört. Zusätzlich dazu bezieht sich die Erfindung auf stabiles Ammoniumnitrat, welches gemäß diesem Verfahren hergestellt wurde.

**[0002]** Ammoniumnitrat wird typischer Weise durch Neutralisation von Salpetersäure mit Ammoniak hergestellt. Das so hergestellte Produkt wird hauptsächlich entweder unmittelbar als solches benutzt, oder als eine mechanisch vermengte Mischungskomponente, um Stickstoffdünger von hoher Qualität oder Mischdünger herzustellen. Im Allgemeinen wird von einem kommerziell bedeutenden, reinen Ammoniumnitrat gefordert, dass sein Stickstoffanteil größer sein muss als 33.5% (theoretisches Maximum 35%), wobei es typischer Weise ungefähr 4% Verunreinigungen enthalten kann, wie zum Beispiel Stabilisierungsmittel und etwas Wasser. Ammoniumnitrat ist ebenso ein wirksames oxydierendes Mittel, und folglich ist sein Anwendungsgebiet in der Sprengstoffindustrie.

**[0003]** Kennzeichen des Ammoniumnitrat sind Änderungen im Materialvolumen auf Grund Veränderungen in der kristallinen Form, die bei verschiedensten Temperaturen auftreten. Das Problematischste ist das irreversible Quellen, welches in typischen Anwendungen der Verbindung stattfindet, bei einem Temperaturbereich von 32°C, und welches bei einem thermischen Zyklus zum Beispiel 25°C → 50°C, 3.6% ist. Insbesondere, wenn die Temperatur mehrere Male zyklisch im fraglichen Bereich verändert wird über den Veränderungspunkt, ist das Problem verstärkt. Die Granulate des Ammoniumnitrats beginnen in kleine Teile zu zerfallen und werden nach und nach in staubartige Partikel umgewandelt. In einem industriellen Maßstab verschlechtert sich die Qualität des Materials leicht während des Transports und während einer Langzeitlagerung, wobei sogar auf Grund seiner Hygroskopizität ein Verbacken auftritt. Zusätzlich müssen die Räumlichkeiten wiederholt von Staub befreit werden, was gelegentlich sogar zur Schließung der Fabrik führen kann.

**[0004]** Als Einsatz eines Düngers ist das Quellen begleitet durch Brechen und Auflösen der Düngergranulate, Aufreißen der Säcke und Aussetzen des Gemisches der Feuchtigkeit der Umgebungsluft.

**[0005]** Schon seit langer Zeit wurden Versuche durchgeführt, um die Eigenschaften der Ammoniumnitrat-Granulate zu verbessern durch Zumischen verschiedener Additive in das Material. Diese Stabilisierer können zu Reaktionen in fester Phase zugeführt werden oder direkt in die Ammoniumnitrat-Schmelze, wobei mit Hilfe davon z.B. die mechanischen Eigenschaften oder das Widerstandsvermögen gegen Feuchtigkeit erfolgreich geändert wurden. Die eingesetzten Stabilisierer sind beispielsweise  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Ammoniumpolyphosphat und Kaliumpolyphosphat, Silica-Gel, Metalloxide, Kaolin,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Kaliumnitrat, Kaliumfluorid, Salze eines metallischen Dinitramid, Zinkoxid, Magnesia (Magnesiumoxid), Nickeloxid, Salze bestimmter Metalle, wie z.B. Li, Ca, Ba und Al, Harnstoff, Ethylendiamindinitrat, Diethylentriamintrinitrat, Guanidiniumnitrat und Melamin. Da Verbindungen als Kristallisationszentren funktionieren, wurden Lehm/Ton, Talkum, Silikate und natürliche silikatische Materialien verwendet. Wieauchimmer, keine dieser Alternativen wurde als in allen seinen Aspekten voll zufriedenstellende Lösung zur Stabilisierung von Ammoniumnitrat nachgewiesen. Probleme wurden hervorgerufen durch z.B. geringes Widerstandsvermögen gegen Feuchtigkeit ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), mechanische Festigkeit der Granulate (Talkum), gefährliche Natur des Herstellungsprozesses (KF), Verringerung der Übergangstemperatur, die großen benötigten Mengen von Additiven und ökonomische Faktoren, wie z.B. konkurrenzfähiger Preis durch große Produktionsmengen.

**[0006]** Die GB-A-1174811 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von granuliertem Ammoniumnitrat aus einer wässrigen Ammoniumsilikatlösung, beinhaltend das Zugeben eines oder mehrere natürliche Magnesiumsilikate zu einer Lösung von Ammoniumnitrat, um das Silikat in der Ammoniumnitratlösung aufzunehmen, ohne den Granulationsprozess zu stören.

**[0007]** Die Stabilität von Ammoniumnitrat wurde verbessert gemäß der GB-Patentschrift 1,189,448 durch Zumischen in eine Ammoniumnitrat-Schmelze 0.1–10% von feinzerteiltem Lehm/Ton-Material, Kaolin, Attapulgit, Talkum, Montmorillonit oder deren Mischungen und durch Granulieren der damit erhaltenen Schmelze. Zusätzlich zu lehmartigen/tonartigen Materialien können sogar Verbindungen, welche Hydrate bilden, zur Schmelze zugesetzt werden, so z.B. Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Magnesia (Magnesiumoxid), Magnesiumumkarbonat oder Magnesiumnitrat. Probleme werden hervorgerufen durch Stauben der eingesetzten lehmartigen/tonartigen Materialien auf Grund ihrer extrem kleinen Partikelgröße (< 75 µm), und zum Beispiel durch den hohen Preis von Attapulgit.

**[0008]** Die gebräuchlichsten glimmerhaltigen Mineralien auf die man in der Natur trifft sind Muskovit  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ , Phlogopit  $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$  und Biotit  $K(Mg,Fe)_3(Al,Fe)Si_3O_{10}(OH,F)_2$ . Die internationale Klassifikation dieser basiert auf dem Anteil von Eisen, Aluminium und Magnesium in der Struktur. Phlogopit und Biotit bilden eine kontinuierliche Serie, falls  $Mg:Fe > 2$ , ist das Mineral Phlogopit, und falls  $Mg:Fe < 2$ , ist das Mineral Biotit. Die glimmerhaltigen Mineralien findet man in der Natur als schuppenartige und plattenförmige Glimmer. Die Elektroindustrie ist der größte Verbraucher von plattenförmigen Glimmern, wegen ihrer guten Isolationseigenschaften, Dauerhaftigkeit und Flexibilität.

**[0009]** Glimmermaterialien sind chemisch inert. Schuppenartiger Glimmer wird eingesetzt, um Glimmerpapier herzustellen und als Füllmaterial in z.B. Kunststoffen, Zement, Farben/Lacke und Gummi. Unbehandelter Phlogopit kann sogar als eine bodenverbessernde Substanz eingesetzt werden, insbesondere als Quelle für langsam lösliches Kalium. Das Phlogopit, welches als Beiprodukt bei der Anreicherung von Apatit erhalten wird, kann als Verunreinigung zum Beispiel Kalzit oder Dolomit enthalten.

**[0010]** Die Eigenschaften von Phlogopit im Einsatz als ein Düngemittel wurde in den Thesen von Liisa Mäkelä (Technische Universität Helsinki 1998: „Properties of phlogopite as raw material for a fertilizer“). Im experimentellen Abschnitt wurde festgestellt, dass Phlogopit sich unter Säurebehandlung in ein Vermiculit-Typ-Mineral umwandelt, welches extrem gute Wasserbindungsfähigkeiten hat. Das säurebehandelte Phlogopit kann Wasser bis zu 2/3 seines eigenen Gewichtes binden, was die gute Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit erklärt, die bei Düngemitteln, welche Phlogopit beinhalten, beobachtet werden kann.

**[0011]** Im Kemira Patent FI 100,102 wird präsentiert, wie die Eigenschaften Festigkeit und Stabilität von Düngergranulat verbessert werden können, unter Einsatz von Phlogopit als Rohmaterial. Das Verfahren erlaubt dem schwerlöslichen Kalium und Magnesium des Phlogopit in eine lösliche Form überführt zu werden, um als Düngemittel verwendet zu werden. Die auf diese Art hergestellten Düngergranulate können Transport und Lagerung widerstehen, als auch Temperaturänderungen, ohne zu zerfallen oder zusammenzubacken oder Staub zu bilden. In der Rezeptur gemäß dieses Verfahrens war die Menge des benötigten Phlogopit groß, 100–300 kg pro Tonne Düngemittel.

**[0012]** Überraschender Weise wurde gefunden, dass thermisch und mechanisch stabiles Ammoniumnitrat auf solche Art und Weise hergestellt werden kann, dass eine geringere Menge von vernetztem Silikat, wie z.B. Phlogopit, zu dem Produktionsprozess von Ammoniumnitrat zugeführt wird. Dies verringerte wesentlich das als problematisch angesehene Quellen von Ammoniumnitrat, und verbesserte die physikalischen Eigenschaften des Produkts.

**[0013]** Der Zweck der Erfindung ist, Ammoniumnitrat bereitzustellen, welches mechanisch und thermisch stabil genug ist.

**[0014]** Im Verfahren der Erfindung zur Herstellung thermisch und mechanisch stabilem, granuliertem Ammoniumnitrat

- a) wird vernetztes Metallsilikat einer Menge von 1–3 Gewichts-% des Ammoniumnitrat-Produktes, in einer Flüssigkeit aufgelöst, die hauptsächlich aus Salpetersäure besteht,
- b) wird die Lösung, die hauptsächlich aus Salpetersäure und vernetztem Metallsilikat besteht, mit Ammoniak behandelt, um eine Ammoniumnitrat-Aufschlammung zu bilden und um die Lösung zu neutralisieren,
- c) wird die Ammoniumnitrat-Aufschlammung getrocknet und granuliert.

**[0015]** Gemäß dieser Erfindung wird in einem ersten Schritt eine geringe Menge, zum Beispiel 10–30 kg vernetztes Silikat, bevorzugt Biotit, Phlogopit oder eine Mischung daraus, aufgelöst in 760–770 kg konzentrierter 100%-iger Salpetersäure, welche im Wesentlichen reine Salpetersäure ist, oder geringere Mengen anderer Verbindungen beinhalten kann, bevorzugt z.B. 10–15 kg konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei wird ein größerer Teil der Mineralien exotherm gelöst. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird im Bereich von 40–70°C beibehalten, bevorzugt im Bereich von 50–70°C. Falls der Temperatur gestattet wird, auf einen zu hohen Wert anzusteigen, führt dies zu einer Bildung von toxischen  $NO_x$ -Gasen. Zusätzlich sind Metallverbindungen, die in dem vernetzten Silikat enthalten sind, selektiv löslich als Funktion der Temperatur; bei höheren Temperaturen beginnen sich unerwünschte Eisen- und Aluminium-Verbindungen zu lösen.

**[0016]** In einem zweiten Schritt wird dieses oben hergestellte Reaktionsgemisch, welches geringe Mengen von unlöslichen Reststoffen beinhaltet, mit gasförmigem Ammoniak behandelt, bis zu einem nahezu neutralen Wert. Falls der pH-Wert zu niedrig bleibt, beginnt das hergestellte Ammoniumnitrat zu zerfallen, und auf der anderen Seite, falls der pH-Wert auf ein zu hohes Niveau eingestellt wird, erhöht sich die Ammoniakemission.

Der pH der Mischung wird bevorzugt auf einen Wert von 5.0–7.0 eingestellt. Der Betrag des benötigten Ammoniak ist 200–205 kg/Tonne. Die Behandlung mit Ammoniak kann entweder unter Umgebungsdruck oder Überdruck durchgeführt werden. Während der Ammoniakbehandlung wird die Temperatur in einem Bereich von 110–170°C gehalten, bevorzugt 110–150°C. Falls die Temperatur auf ein zu hohes Niveau steigt, beginnt Ammoniumnitrat zu zerfallen. Dies liefert eine Aufschlammung.

**[0017]** In einem dritten Schritt wird die oben bereit gestellte Aufschlammung granuliert, zum Beispiel in einer Trommel, einem Mischer, einem Sprühkondensationsturm oder einem fluidisierten Bett. Danach wird das erzielte Produkt getrocknet unter Einsatz herkömmlicher Ausrüstungen zur Herstellung von Düngern, zum Beispiel in einer Trockentrommel. Die Produktgranulate werden heruntergekühlt und mit einem Beschichtungspulver, wie z.B. Talkum, beschichtet.

**[0018]** Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Ammoniumnitrat ist rein genug, zum Beispiel Düngerqualität, wobei sein Stickstoffgehalt im Bereich von 32–34.5%, bevorzugt 33–34%, ist. Typische Verunreinigungen sind, wenn z.B. Phlogopit eingesetzt wird, kleinere Mengen von löslichem Kalium und Magnesium, welche ebenso als Düngemittel arbeiten, falls Bedarf besteht, und auch Wasser.

**[0019]** Die zugeführte Schwefelsäure bindet Magnesium, und möglicherweise Kalzium, umgewandelt durch das vernetzte Silikat, wie z.B. Phlogopit, in Sulfatsalze. Ohne die Zugabe von Schwefelsäure würden diese Metalle als ihre Nitratsalze existieren, wobei sie zur Hygroskopizität des gebildeten Produktes beitragen würden.

**[0020]** Das vernetzte Silikat, welches in dem Verfahren nach der Erfindung eingesetzt wird, muss nicht völlig rein sein. Zum Beispiel kann das Phlogopit, welches als Beiprodukt des Anreicherungsprozesses erhalten wird, andere Mineralien enthalten, beispielsweise 20% Kalzit und 10% Dolomit.

**[0021]** Die Eigenschaften, welche die thermische und mechanische Stabilität des Ammoniumnitrat nach der Erfindung widerspiegeln, können mit Hilfe von verschiedenartigen typischen Messmethoden getestet werden. Die wichtigsten von diesen sind:

Das Quellen, welches die Volumenänderung widerspiegelt, der Ammoniumnitrat ausgesetzt ist, auf Grund der Umwandlung in der kristallinen Form bei 32°C, wegen wiederholten Erhöhungen und Absenkungen der Temperatur. Das durch das Verfahren gemäß der Erfindung hergestellte Ammoniumnitrat ist gekennzeichnet dadurch, dass das Quellen sehr begrenzt ist, typisch nur 0–2%.

**[0022]** Die Adsorption von Öl, welche die Tendenz der Ammoniumnitrat-Granulate widerspiegelt, auf ihnen Öl zu absorbieren, was die potenziellen explosiven Tendenzen des Materials charakterisiert. Das durch das Verfahren gemäß der Erfindung hergestellte Ammoniumnitrat ist gekennzeichnet dadurch, dass die Adsorption von Öl sehr niedrig ist, typisch nur etwa 4%.

**[0023]** Das Zusammenbacken, durch welches das Anklammern der Ammoniumnitrat-Granulate gemeint ist, wobei das Produkt es unterlässt, rieselfähig zu sein. Das durch das Verfahren gemäß der Erfindung hergestellte Ammoniumnitrat ist gekennzeichnet dadurch, dass das Zusammenbacken niedrig ist, unter 1 %, falls genügend vernetzte Silikate zugegeben wurden, 20 kg pro Tonne, und das Produkt beschichtet ist.

**[0024]** Die Granulatfestigkeit, welche die Fähigkeit der Granulate widerspiegelt, statischer Belastung zu widerstehen, z.B. während der Lagerung und des Transports. Das durch das Verfahren gemäß der Erfindung hergestellte Ammoniumnitrat ist gekennzeichnet dadurch, dass die Granulatfestigkeit hoch ist, mehr als 30 N, falls die Menge des zugegebenen vernetzten Silikates 15 kg pro Tonne oder mehr ist.

**[0025]** Zusätzlich kann das Verhalten der Granulate unter verschiedenen Umständen vorhergesagt werden, falls zum Beispiel die relative kritische Feuchte, die Absorption von Feuchtigkeit, die Porosität und das Volumengewicht des Materials bekannt sind. Der Zusatz von vernetztem Silikat vermindert die Porosität von Ammoniumnitrat, und erhöht gleichzeitig das Volumengewicht. Die Struktur wird sozusagen dichter.

**[0026]** Der Zusatz von vernetztem Silikat gemäß dem in dieser Erfindung beschriebenen Verfahren zu dem Herstellprozess von Ammoniumnitrat ist technisch sehr einfach. Zusätzlich ist vernetztes Silikat, wie Phlogopit, bemerkenswert lukrativ hinsichtlich der Materialkosten, verglichen mit anderen Materialien, die als Stabilisierer eingesetzt werden.

**[0027]** Die Erfindung wird im Folgenden mit Hilfe von vergleichenden Beispielen und Durchführungsbeispielen dargestellt, ohne damit den Rahmen der Erfindung einzuschränken.

Beispiel 1

**[0028]** Ammoniumnitrat wurde durch Behandlung von Salpetersäure mit Ammoniak 762 kg (100%) bei 110°C hergestellt, bis der pH ungefähr 6.5 war. Danach wurden 30 kg Dolomit in die Lösung zugesetzt. Die hergestellte Aufschlämmung wurde granuliert und die erzielten Granulate wurden getrocknet und abgekühlt.

Beispiel 2

**[0029]** Durch Phlogopit stabilisiertes Ammoniumnitrat wurde hergestellt durch Auflösen von 10 kg Phlogopit, welche als Anreicherungsabfall von der Siilinjärvi-Apatit-Mine erhalten wurde, in 762 kg (100%) Salpetersäure bei einer Temperatur von 50°C für eine halbe Stunde. Die Lösung wurde mit Ammoniak bei 110°C behandelt, bis der pH ungefähr 6.5 war. Danach wurden 20 kg Dolomit in die Lösung zugesetzt. Die hergestellte Aufschlämmung und die erzielten Granulate wurden getrocknet und abgekühlt.

Beispiel 3

**[0030]** Durch Phlogopit stabilisiertes Ammoniumnitrat wurde hergestellt wie in Beispiel 2 beschrieben, aber 20 kg Phlogopit und 10 kg Dolomit wurden verwendet.

Beispiel 4

**[0031]** Durch Phlogopit stabilisiertes Ammoniumnitrat wurde hergestellt wie in Beispiel 2 beschrieben, aber 30 kg Phlogopit wurden verwendet und die Zugabe von Dolomit fand nicht statt.

Beispiel 5

**[0032]** Durch Phlogopit stabilisiertes Ammoniumnitrat wurde hergestellt durch Auflösen von 20 kg Phlogopit in 762 kg (100%) Salpetersäure und in 10 kg konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 50°C für eine halbe Stunde. Die Lösung wurde behandelt mit Ammoniak bei 110°C, bis der pH ungefähr 6.5 war. Die hergestellte Aufschlämmung wurde getrocknet, granuliert und abgekühlt, als auch beschichtet mit 1.5 kg pro Tonne eines NESTE-Öls und mit 2 kg pro Tonne Talkum.

Beispiel 6

**[0033]** Auf Basis einer Strukturanalyse durch Röntgenstrahlenbeugung der nach den Beispielen 1–5 hergestellten Ammoniumnitrat-Granulate, ihrer Karl Fischer Titration und des Gehalts an  $\text{NH}_4$  und NO Stickstoff, bestimmt durch Autoanalysator, konnte man sehen, dass der Gesamtstickstoffgehalt der Granulate im Bereich von 32.8–33.6 war, und der Betrag von Wasser war 0.74–1.5%. Der Betrag von Wasser erhöhte sich 0.74 → 1.2 → 1.5%, als das Verhältnis von Phlogopit im Herstellungsprozess sich erhöhte 10 → 20 → 30 kg/t, was ein guter Hinweis der Tatsache ist, dass durch Zugabe von Phlogopit eine bessere Wasserresistenz bereitgestellt wird. In allen Fällen war die erzeugte Verbindung zum größten Teil von der (IV) Phase, aber enthielt, wieauchimmer kleinere Mengen, unter 4%, der (III) Phase. Als Verunreinigungen wurden kleine Mengen Kalzit und Dolomit gemessen.

Beispiel 7

**[0034]** Die Eigenschaften des Zusammenbackens der hergestellten Ammoniumnitrat-Granulate gemäß den Beispielen 1–5 wurden getestet durch Halten eines Mikro-Sacks von 100 ml für 24 Stunden in einer Druckvorrichtung bei einem Druck von 2.1 bar, wonach die Säcke durch einen 480 mm Fallturm auf eine harte Fläche fallen gelassen wurden. Danach wurde der Inhalt der Säcke auf einem 7.1 mm Sieb gesiebt und zusammengebackene auf dem Sieb verbliebene Stücke wurden gewogen. Das Zusammenbacken wird offenbart als Prozentsatz der dem Sieb verbliebene Proben von seinem Gesamtgewicht. Die Ofenfeuchte wurde bestimmt durch Halten einer Ammoniumnitrat-Probe in einem Heizofen bei 105°C für 4 Stunden und nachfolgendes Messen der Änderung des Gewichtes nach der Trocknung.

Tabelle 1

	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5
Zusammenbacken(%)	23	39	30	7.2	0.3
Ofenfeuchte(%)	0.7	0.5	1.2	1.4	1.0

**[0035]** Aus den in Tabelle 1 präsentierten Daten wird die vorteilhafte Wirkung der Phlogopitzugabe zur Verminderung des Zusammenbackens klar ersichtlich. Das Zusammenbacken wird wesentlich vermindert, wenn genügend Phlogopit zugegeben wurde, 30 kg pro Tonne, wie in Beispiel 4, obwohl viel Feuchtigkeit in der Struktur gebunden wurde. Die Zugabe von Schwefelsäure verkleinert die Absorption von Feuchtigkeit und vermindert, zusammen mit einer Beschichtung, das Zusammenbacken weiterhin, wobei das Zusammenbacken in dem Produkt gemäß Beispiel 5 besonders gering ist, nur 0.3%.

Beispiel 8

**[0036]** Das Quellen der hergestellten Ammoniumnitrat-Granulate gemäß den Beispielen 1–5 wurde gemessen durch abwechselndes Lagern der Granulate bei 25°C und 50°C. Die Änderung des Volumens der in ein Messglas eingefüllten Granulate wurde bestimmt durch 5-maliges zyklisches Wechseln der Temperatur zwischen diesen zwei unterschiedlichen Bedingungen, 2h/50°C/25%RH und 2h/25°C/50%RH. Das Quellen ist als prozentuale Volumenänderung im Verhältnis zur Ausgangssituation angegeben.

**[0037]** Gemäß den in Tabelle 2 präsentierten Daten, erniedrigt sogar eine leichte Zugabe von Phlogopit, 10 kg pro Tonne in Beispiel 2, in den Herstellprozess von Ammoniumnitrat, das Quellen wesentlich, und wenn die zugegebene Menge hoch genug ist (20–30kg/t), ist das Quellen nahezu nicht vorhanden. Die Wirkung von Phlogopit zur Verringerung des Quellens ist sogar klar in dem Fall zu sehen, wo im Herstellprozess kleinere Mengen (10% des Gewichts) Schwefelsäure zugesetzt wurden.

Tabelle 2

	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5
Quellen(%)	8	4	0	0	2

Beispiel 9

**[0038]** Die Absorption von Öl in die hergestellten Ammoniumnitrat-Granulate gemäß den Beispielen 1–5 wurde getestet durch Untertauchen einer Granulatprobe in Haushaltsbratenöl (Neste Oy, Viskosität: 5 mPa.s, 40°C; Dichte 0.85 g/ml, 20°C). Die Granulate wurden im Öl für eine Stunde stehen gelassen, wonach überschüssiges Öl von der Oberfläche der Granulate entfernt wurde und die Granulate wurden gewogen. Die prozentuale Absorption von Öl wurde berechnet aus der Massenänderung der Probengranulate im Verhältnis zur Ausgangsmasse der Probe.

**[0039]** Die Porosität wurde bestimmt durch Platzieren der Granulatproben in eine Küvette im Vakuum, wonach die Küvette mit Quecksilber gefüllt wurde, welches in die Poren der Proben mit Hilfe von einem Druck von 1 bar gepresst wurde. Die Oberfläche des Quecksilbers in der Küvette sank, als das Quecksilber in die Probeporen eindrang.

**[0040]** Durch Messen der Kapazität des Abschirmrohres der Küvette, konnte das Porenvolumen der Probe bestimmt werden.

**[0041]** Das Volumengewicht wurde bestimmt durch Wiegen der Masse der Probe, die von einem Aufgabetrichter in einer Höhe von 440 mm vom Becherboden in einen 1-Liter Becher rieselte.

**[0042]** Gemäß den in Tabelle 3 präsentierten Daten, erhöht sich das Volumengewicht der Granulate, wie der Betrag von Phlogopit, welches dem Herstellprozess beigegeben wurde, sich erhöht, und gleichzeitig verringert sich die Porosität der Granulate. Dies wird sogar in der Tendenz der Granulate beobachtet, Öl zu adsorbieren, welches beträchtlich vermindert ist, wenn Phlogopit im Herstellprozess eingesetzt wird.

Tabelle 3

	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5
Porosität(%)	0.177	0.108	0.094	0.111	0.102
Vol.Gewicht(kg/l)	0.71	0.73	0.81	0.81	0.82
Öladsorption(%)	18	15	4.4	3.9	3.9

Beispiel 10

**[0043]** Die Granulatfestigkeit der hergestellten Ammoniumnitrat-Granulate gemäß den Beispielen 1–5 wurde bestimmt als Mittelwert beim Brechen von 30 Granulaten mit Druck in einer Druckvorrichtung, welche mit einem Dynamometer ausgestattet war.

**[0044]** Gemäß den in Tabelle 4 präsentierten Daten verbessert sogar eine leichte Zugabe von Phlogopit die Granulatfestigkeit. Falls die Ammoniumnitrat-Granulate hergestellt werden durch Zugabe von beidem, Phlogopit und Schwefelsäure, im Produktionsstadium, wie es in Beispiel 5 der Fall ist, wird die Granulatfestigkeit merklich verbessert.

Tabelle 4

	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5
Granulatfestigkeit(N)	16	17	30	31	41

Beispiel 11

**[0045]** Die Wirkung der Feuchtigkeit auf die Qualität der hergestellten Ammoniumnitrat-Granulate gemäß den Beispielen 1–5 wurde untersucht durch Messen der kritischen relativen Feuchte (CRH) der Granulate bei 20°C, als auch der Gewichtsänderung, verursacht durch die Absorption von Feuchtigkeit, wenn die Granulatproben bei 80%RH und bei 22°C für 2, 4 und 6 Stunden gehalten werden.

Tabelle 5

	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5
CRH(%)	35	30	16	12	22
Absorption Feuchtigkeit(%)					
2 Stunden	1.9	2.4	3.0	3.1	1.6
4 Stunden	3.8	4.3	5.2	5.4	3.5
6 Stunden	5.6	6.0	7.2	7.5	5.0

**[0046]** Aus der Tabelle 5 kann leicht erkannt werden, dass Phlogopit, wenn es allein dem Herstellungsprozess beigefügt wird, eine Tendenz zum Schwächen des Widerstandes des Produktes gegen Feuchtigkeit hat, aber falls als Hilfssubstanz ein kleiner Betrag Schwefelsäure zugeführt wird, kann der Anteil von störenden, hygroskopischen Mg- und Ca-Salzen abgeschwächt werden, wobei sogar der Widerstand gegen Feuchtigkeit verbessert wird.

Beispiel 12

**[0047]** Für die gemäß den Beispielen 1–5 hergestellten Ammoniumnitrat-Granulate werden die Gehalte von Magnesiumnitrat und Kalziumnitrat bestimmt und in Tabelle 6 präsentiert. Es wurde herausgefunden, dass das

Zuführen von Schwefelsäure die Menge der verbliebenen hygroskopischen  $Mg(NO_3)_2$  und  $Ca(NO_3)_2$  beträchtlich vermindert.

Tabelle 6

	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5
$Mg(NO_3)_2(\%)$	0.03	0.56	1.4	2.4	0.69
$Ca(NO_3)_2(\%)$	0.53	0.97	0.56	0.03	0.03

### Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung von thermisch und mechanisch stabilem granuliertem Ammoniumnitrat, **dadurch gekennzeichnet**, dass
  - a) Auflösen von vernetztem Metallsilikat einer Menge von 1–3 Gewichts-% des Ammoniumnitrat-Produktes, in einer Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Salpetersäure besteht,
  - b) Behandeln der Lösung, die hauptsächlich aus Salpetersäure und vernetztem Metallsilikat besteht, mit Ammoniak, um eine Ammoniumnitrat-Aufschlämmung zu bilden und um die Lösung zu neutralisieren,
  - c) Trocknen und Granulieren der Ammoniumnitrat-Aufschlämmung.
2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte Metallsilikat bevorzugt Biotit oder Phlogopit oder deren Mischung ist, insbesondere aber Phlogopit.
3. Ein Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Phlogopit oder Biotit entweder rein ist oder als Verunreinigung einen Anreicherungs-Abfall beinhaltet, welcher Kalzit und/oder Dolomit sein kann.
4. Ein Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte Metallsilikat in reiner Salpetersäure gelöst ist, oder bevorzugt in Salpetersäure, zu welcher 1–2 Gewichts-% konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt wurde.
5. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte Metallsilikat bei einer Temperatur von 40–70°C, bevorzugt bei 50–70°C aufgelöst wird.
6. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit Ammoniak bei einer Temperatur von 110–170°C, bevorzugt bei 110–150°C durchgeführt wird.
7. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Behandlung mit Ammoniak der pH-Wert auf einen Wert von 5,0–7,0 eingestellt wird.
8. Ein thermisch und mechanisch stabiles Ammoniumnitrat, dadurch gekennzeichnet, dass es durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1–7 hergestellt wurde.
9. Ein thermisch und mechanisch stabiles Ammoniumnitrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sein gesamter Stickstoffgehalt im Bereich von 32–34,5% ist, bevorzugt 33–34%.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen