



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 150 390

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

(11) 150 390 (45) 02.09.81 Int. Cl.<sup>3</sup>  
3(51) C 01 B 25/32  
F 27 B 7/28

(21) WP C 01 B / 222 866 (22) 25.07.80

---

(71) siehe (72)

(72) Müller, Lothar, Dipl.-Ing.; Engelmann, Christof, Dipl.-Ing.;  
Heinrich, Erika; Kölling, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Schönfeld,  
Klaus; Stolze, Roland, Dr.rer.nat. Dipl.-Ing., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Chemiewerk Coswig, BfN, 4522 Coswig, Roßlauer Straße 70,  
PSF 46

---

(54) Innenausmauerung eines Drehrohrofens zur Herstellung von  
entfluoriertem Glühphosphat

---

(57) Innenausmauerung eines Drehrohrofens zur Herstellung von  
entfluoriertem Glühphosphat aus einer Mischung von Rohphosphat,  
Monokalziumphosphat und Soda oberhalb 1250 °C. Die  
erfindungsgemäße Ausmauerung stellt eine Mauerwerkskombination  
von Schamotte-, Chrommagnesit- und Mullit-Korundsteinen dar, die es  
ermöglicht, unter Ausnutzung des Reaktionsverhaltens der Ofenmischung  
in den verschiedenen Temperaturzonen des Drehrohrofens, gezielt  
Ansätze von ca. 20 bis 30 cm Stärke auf das Ofenfutter aufzutragen,  
die die Funktion von Einbauten übernehmen und zur Erhöhung der  
Durchsatzleistung für diesen Prozeß beitragen.

Innenausmauerung eines Drehrohrofens zur Herstellung von entfluorier-  
tem Glühphosphat

---

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Innenausmauerung eines Drehrohrofens zur Herstellung von entfluoriertem Glühphosphat. Die Herstellung von entfluoriertem Glühphosphat, welches vorzugsweise als Futterphosphat für die Tierernährung Verwendung findet, erfolgt in der Technik im allgemeinen durch hydrothermische Entfluorierung von Rohphosphat in Gegenwart von Zuschlagstoffen wie Monocalciumphosphat, Soda u.a., bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, für die Durchführung der hydrothermischen Entfluorierung von Rohphosphat bzw. von Phosphatmischungen in Drehrohröfen Innenausmauerungen zu verwenden, die aus einem feuerfesten Ofenfutter, bestehend aus Steinen mit hohem Tonerdegehalt oder Chrommagnetsteinen, bestehen (DE-PS 967 674). Dabei treten im Temperaturbereich bis zu 1200 °C keine Schwierigkeiten bei der Prozeßführung, wie die Bildung starker Ansätze, die die Fluoraustreibung erschweren, die Durchsatzleistung vermindern, und beim Abplatzen Futtersteine aus der Ofenausmauerung herausreißen, auf, wenn die postulierte Zusammensetzung der Rohstoffmischung eingehalten wird.

Drehrohrofen ausmauerungen aus hochtonerdehaltigen Steinen zeigen keinerlei Ansatzbildung und es ist im Interesse einer ökonomisch vertretbaren Durchsatzleistung und einer Anpassung der notwendigen Verweilzeit des Gutes in den verschiedenen Reaktionszonen notwendig, die Futtersteine mit Hubleisten, Stauringen, Brücken u.a. zu versehen (DD-PS 93 620).

Drehrohrofenausmauerungen aus Chrommagnesitsteinen hingegen zeigen insbesondere beim Übergang des Brenngutes in die heiße Ofenzone bei Temperaturen oberhalb 1250 °C bei der Entfluorierung von Rohmischungen, bestehend aus Rohphosphat, Monocalciumphosphat bzw. Phosphorsäure und Soda, starke Ansatzbildungen und Verklebungen, die nicht nur die Ofensteuerung erschweren, sondern auch die Haltbarkeit der Ofenausmauerung stark beeinträchtigen. Diese starke Ansatzbildung beruht auf der Tatsache, daß der Periklasanteil der Chrommagnesitsteine durch die sauren Phosphatkomponenten angegriffen wird, wodurch es zu starken Ansätzen und Verklebungen kommt. Deshalb ist es notwendig, durch zusätzliches Einblasen von Magnesit von der Brennerseite her die Aggressivität gegenüber den Chrommagnesitsteinen herabzusetzen, um die Labilität der Ofensteuerung bei der Entfluorierung einer Mischung von Rohphosphat, Monocalciumphosphat (Phosphorsäure) und Soda zu vermeiden (DD-PS 108 963).

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen störungsfreien Ofenbetrieb ohne zusätzliches Einblasen von Magnesit zu ermöglichen und den Drehrohrofen ohne die bisher notwendigen Hubleisten, Stauringe u.a. Einbauten mit hoher Durchsatzleistung zu betreiben.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist eine Drehofeninnenausmauerung, bestehend aus einer Kombination von Mauerwerksverbänden aus unterschiedlichen Futtersteinmaterialien, die es ermöglicht, durch eine gezielte Ausbildung stabiler Ofenansätze in den einzelnen Reaktionszonen des Drehrohrofens die Notwendigkeit von Ofeneinbauten zur Steigerung der Durchsatzleistung zu erübrigen und die Haltbarkeit des Ofenfutters ohne zusätzliches Einblasen von basischen Magnesiumverbindungen zu verbessern.

Es wurde nun gefunden, daß ein Ofenfutter, welches auf die Ofenlänge vom Einlauf her aus einer Mauerwerkskombination, die der Reihe nach zu

- a) 65 - 75 % der Ofenlänge aus Schamotttemauerwerk, dessen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zwischen 35 - 50 Gew.% liegt,
- b) 3 - 7 % der Ofenlänge aus Mullit-Korundmauerwerk, dessen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mindestens 75 Gew.% beträgt,

- c) 15 - 20 % der Ofenlänge aus Chrommagnetsteinmauerwerk, dessen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt mindestens 20 Gew.% und dessen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt maximal 10 Gew.% beträgt,
- d) 3 - 7 % der Ofenlänge aus Gemischtmauerwerk von Mullit-Korund- und Chrommagnetsteinen der o.g. Zusammensetzung im Verhältnis Mullit-Korundsteine:Chrommagnetsteine von 2:3 bis 3:2,
- e) 2 - 5 % der Ofenlänge aus Schamottemauerwerk der o.g. Zusammensetzung

besteht, zur Ausbildung erforderlicher Ofenansätze, deren Stärke ca. 25 - 40 cm beträgt, führt, die die Funktion der bisher notwendigen Ofeneinbauten erfüllen, ohne daß eine Einblasung von Magnetstaub zur Verhinderung starker Ansatzbildungen, die zu Ofenbetriebstörungen führen, notwendig wäre.

Dabei ist es wichtig, daß die einzelnen Mauerwerke der erfindungsgemäßen Mauerwerkskombination in Übereinstimmung mit der Länge der Reaktionszonen stehen, in denen die thermischen Teilreaktionen der Bildung eines entfluorierten Glühphosphates aus einer Mischung von Rohphosphat, Monocalciumphosphat oder Phosphorsäure und Soda bei verschiedenen Temperaturen ablaufen. Dabei entspricht die Zone der Ofenausmauerung mit Schamotte etwa dem Temperaturbereich bis 900 °C. In dieser Zone erfolgt die Trocknung der Ausgangsmischung sowie die Umsetzung der sauren Phosphate (Monocalciumphosphat oder Phosphorsäure) zu Dicalciumphosphat und Dinatriumphosphat. Oberhalb 900 °C bis 1000 °C ist das Existenzgebiet der freien Pyrophosphate (Calcium- und Natriumpyrophosphat). Für dieses Gebiet wird eine Ausmauerung mit Mullit-Korundsteinen vorgesehen, da in diesem Gebiet eine starke Ansatzbildung auf Grund des Angriffes dieser Phosphate sowohl bei der Anwendung von Chrommagnetsteinen als auch bei Schamottsteinen erfolgt. In der Temperaturzone zwischen 1000 °C bis 1250 °C erfolgt die Umsetzung der Pyrophosphate mit dem Rohphosphat unter Bildung der tertiären Phosphate. In dieser Zone wird erfindungsgemäß eine Chrommagnetsteinausmauerung verwendet, da in dieser Zone eine vorteilhafte Ansatzbildung erfolgt, die die Funktion von Einbauten übernimmt und dem Gut eine ausreichende Verweilzeit auch bei hohen Durchsatzleistungen garantiert. Im Falle der Anwendung von hochtonerdehaltigen Futtersteinen hätte in dieser Zone zur Gewährung eines technisch vertretbaren Durchsatzes eine Ausstattung des Ofenfutters

mit Hubleisten, Stauringen, Brücken etc. erfolgen müssen.

In der Reaktionszone oberhalb 1250 °C erfolgt im wesentlichen die Umwandlung der gebildeten  $\beta$ -Formen der tertiären Phosphate in die citronensäurelöslichen  $\alpha$ -Formen. In dieser Temperaturzone kommt es jedoch bei der alleinigen Anwendung von Chrommagnetsteinen zu einer sehr starken Ansatzbildung, die sich dadurch auf das gewünschte Ausmaß von ca. 30 cm reduzieren läßt, wenn man den Drehrohrofen in dieser Temperaturzone mit einem Mischmauerwerk, bestehend aus Mullit-Korundsteinen und Chrommagnetsteinen im Verhältnis 2:3 bis 3:2, versieht.

An die heiße Sinterzone schließt sich erfindungsgemäß eine Kühlzone an, die aus Schamottemaerwerk besteht und den Abschluß der erfindungsgemäßen Ausmauerung bildet. Da einerseits keine Temperaturen über 1200 °C mehr vorliegen und andererseits keine sauren Phosphate mehr auftreten, ist für diesen letzten Abschnitt der Drehrohrofenausmauerung ein Mauerwerk aus Schamottesteinen vorteilhaft.

Die erfindungsgemäße Drehrohrofenausmauerung gestattet eine stabile Steuerung des Drehrohrofenprozesses zur Erzeugung von entfluoriertem Glühphosphat aus Rohstoffmischungen, die neben Rohphosphat Zuschläge an Monocalciumphosphat oder Phosphorsäure und Soda enthalten und in den DDR-Patenten DD-PS 78 231, 80 429 und 84 996 beschrieben sind, ohne daß dafür besondere Einbauten in Form von Hubleisten, Brücken oder Stauringen (DD-PS 93 620) notwendig sind, um die Innenausmauerung des Drehrohrofens dem Reaktionsverlauf bei diesen Prozessen anzupassen, noch daß ein zusätzliches Einblasen basischer Magnesiumverbindungen zur Vermeidung starker unerwünschter Ansätze in der heißen Ofenzone notwendig wäre.

Die Erfindung soll nunmehr anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Ein Drehrohrofen für die thermische Phosphatentfluorierung mit einem Mantelinnendurchmesser von 3,20 m und einer Gesamtlänge von 100 m wird vom Ofeneinlauf aus mit einem Mauerwerk, bestehend aus folgender Kombination von Ausmauerungsabschnitten, versehen:

- 71 m Schamotteausmauerung mit Schamottesteinen, deren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt 37 % beträgt,
- 4 m Mullit-Korundmauerwerk, dessen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt 78 % beträgt,
- 18 m Chrommagnetsteinmauerwerk, dessen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt 28 % und dessen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt 5 % beträgt,
- 3 m Gemischtmauerwerk, bestehend aus Korund- und Chrommagnetsteinen im Verhältnis 3:2, und
- 4 m Schamotteausmauerung.

Eine Rohmischung, bestehend aus 100 Gew.-Teilen Khouribga-Rohphosphat ( $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt 33,2 %), 56,8 Gew.-Teilen Doppelsuperphosphat (48,4 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und 21,6 Teilen Soda (49,1 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), wird in einem Drehrohrofen von 100 m Länge und einem lichten Durchmesser von 3,2 m, welcher mit einer Ausmauerung von höchtonerdehaltigen Steinen versehen ist, bei einer Sinterzonentemperatur von 1450 °C thermisch entfluoriert, wobei eine Durchsatzleistung von 8 t Klinker pro Stunde erzielt wird. Der gleiche Drehrohrofen erbrachte unter Anwendung der erfindungsgemäßen Ausmauerung einen Durchsatz von 17 t Klinker pro Stunde. Eine vollständige Ausmauerung des Drehrohrofens mit Chrommagnetsteinen erbrachte unter den gleichen Bedingungen zwar eine anfängliche Durchsatzleistung von 16 t, führte jedoch innerhalb von wenigen Tagen zum Aufbau starker Ansätze in der Reaktionszone oberhalb 1000 °C, die beim Abbrechen zu Steinausbrüchen und zu einer Beeinträchtigung der Haltbarkeit des Ofenfutters führten.

Erfindungsanspruch

Innenausmauerung eines Drehrohrofens zur Herstellung von entfluoriertem Glühphosphat aus einer Mischung von Rohphosphat, Monocalciumphosphat oder Phosphorsäure und Soda, dadurch gekennzeichnet, daß der für den hydrothermischen Entfluorierungsprozeß oberhalb von 1250 °C verwendete Drehrohrofen auf die Ofenlänge vom Einlauf her mit einer Mauerwerkskombination versehen ist, welche der Reihe nach zu

- a) 65 - 75 % der Ofenlänge aus Schamottemauerwerk, dessen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zwischen 35 - 50 Gew.% liegt,
  - b) 3 - 7 % der Ofenlänge aus hochtonerdehaltigem Mauerwerk, dessen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mindestens 75 Gew.% beträgt,
  - c) 15 - 20 % der Ofenlänge aus Chrommagnesitmauerwerk, dessen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt mindestens 20 Gew.% und dessen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt maximal 10 Gew.% beträgt,
  - d) 3 - 7 % der Ofenlänge aus Gemischtmauerwerk von hochtonerdehaltigen und Chrommagnesitsteinen der o.g. Zusammensetzung im Verhältnis Mullit-Korundsteine:Chrommagnesitsteine von 2:3 bis 3:2,
  - e) 2 - 5 % der Ofenlänge aus Schamottemauerwerk der o.g. Zusammensetzung
- besteht.