



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) - **0153 105**

Int.Cl.³ 3(51) C 01 B 25/01

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B/ 224 090 (22) 24.09.80 (44) 23.12.81

(71) siehe (72)
(72) LORENZ, HANS; PISKE, BARBARA, DIPL.-CHEM.; KURZE, ROLF, DR. DIPL.-CHEM.; KUNZE, GERDA; DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB STICKSTOFFWERK PIESTERITZ, FACHABT. FN, 4602 WITTENBERG, LUTHERSTADT, STR.
DER NEUERER

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BINDEMITELEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln, die insbesondere für die Agglomeration von Rohphosphaten geeignet sind. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein Bindemittel für die Agglomeration feinkörniger Rohphosphate unter Zusatz von Elektrofilterstaub herzustellen, das auch bei Einsatz von Tonen beliebiger Provenienz förder- und verspruehfähig bleibt. Erfindungsgemäß wird durch den Zusatz von Tonmehlen oder den Einsatz von teilweise getrocknetem Ton ein gut verspruehbares Bindemittel mit optimalem Tonanteil erhalten.

Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für die Agglomerierung feinkörniger Stoffe, insbesondere für die Agglomerierung von Rohphosphaten.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Feinkörnige Stoffe werden nach bekannten Verfahren agglomeriert. Dies geschieht durch Preßgranulation oder Aufbaugranulation. Für das zuletzt genannte Verfahren wird vorteilhafterweise die Tellergranulierung angewendet. Es ist auch bekannt, hierbei mit Granulierflüssigkeit bzw. mit Bindemitteln zu arbeiten.

Bekannte Verfahren der Agglomeriertechnik verwenden als Bindemittelkomponente Ton oder Bentonit (DBP 1209931). Ein anderes, an sich die Festigkeit des Rohphosphatgranulates erhöhender Bindemittelbestandteil ist der bei der elektrothermischen Phosphorerzeugung anfallende Elektrofilterstaub, der auch aus wirtschaftlichen und umweltschutztechnischen Gründen in den Prozeß zurückgeführt werden sollte. Das kann z.B. durch Einbinden des Staubes in das Bindemittel geschehen. (DOS 1567611, DAS 1300911).

Hierbei zeigt es sich nun, daß das Einbringen des Elektrofilterstaubes in das Bindemittel erhebliche Schwierigkeiten insofern mit sich bringen kann, als bei vielen Tonmaisichen eine beträchtlich hohe Viskosität auftritt, die ein Fördern und Versprühen des Bindemittels stark behindert oder gar ausschließt und so die Granalienbildung erheblich beeinträchtigt. Die bekannten Verfahren zur Herabsetzung der Zähigkeit von Ton-Wasser-Maisichen versagen in Gegenwart des Elektrofilterstaubes.

So gelingt es nicht, eine Maische mit Ton folgender mineralogischer Zusammensetzung (I): 5 bis 8 % Quarz, 12 bis 15 % Illit, ca. 65 % Kaolinit, 10 bis 13 % mixed layer, ca. 3 % Eisenoxid in Gegenwart von an sich erprobten Verflüssigungsreagenzien wie Soda, Natriumtripolyphosphat, Ammoniumsalzen, Pyrophosphaten und Elektrofilterstaub im förderfähigen Zustand zu halten.

Ähnliches Verhalten wurde auch an Tonmaterial mit der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung (II):

64 % SiO_2 , 19,4 % Al_2O_3 , 2,9 % Fe_2O_3 , 0,59 % CaO , 0,66 % MgO , 0,13 % Na_2O , 1,3 % K_2O und einem Glühverlust von 9,15 % beobachtet.

Auch die seit längerer Zeit bekannte Anwendung von Natriumhumat kompensiert den Einfluß des Elektrofilterstaubes nicht. Ein anderes bekanntes Verfahren (DOS 1567611)

umgeht den Nachteil einer Viskositätserhöhung, der durch die Verwendung des Elektrofilterstaubes auftritt, indem die Tonmenge drastisch gesenkt wird und dafür inerte Phosphatfeinststaub in das Bindemittel eingebracht wird, der jedoch nicht in jedem Fall bei der Verarbeitung von Rohphosphaten anfällt.

Ein anderes Verfahren verwendet neben Elektrofilterstaubmaisiche und Bentonitmaisiche Alkalipolyphosphat (DOS 1567611, DAS 1667567). Aber auch in diesem Fall ist mit einer hohen Viskosität des Bindemittels zu rechnen, da insbesondere

Bentonite stark quellen. Für den Fall der getrennten Dosierung der Bentonit- und Filterstaubmaische (DOS 1300911) auf die Teller ist eine schwierigere technologische Beherrschung des Granuliertvorganges zu vermerken.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, ein Bindemittel für die Agglomerierung feinkörniger Rohphosphate unter Zusatz von Elektrofilterstaub herzustellen, das auch bei Einsatz beliebiger Tonzusammensetzungen förder- und versprühfähig bleibt und in der technologisch bedingten zur Verfügung stehenden Zeit das Rohphosphat ausreichend zu benetzen vermag.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln mit einem Bindemittelgewicht von 1300 - 1400 g/l zu entwickeln, wobei die eingesetzte Tonmenge den bestimmten Tonsorten und der Menge des einzusetzenden Elektrofilterstaubes anzupassen ist. Es wurde nun gefunden, daß man den unkontrollierten Einfluß des Elektrofilterstaubes auf das Fließverhalten der Bindemittel durch den Zusatz von Tonmehlen oder den Einsatz von teilweise getrockneten Ton wesentlich herabsetzen und gut versprühfähige Bindemittel mit optimalem Tongehalt erhalten kann. Tonmehl ist bei 150 °C getrockneter und anschließend zerkleinerter Ton.

Man nimmt die Bindemittelherstellung in folgender Weise vor:

In eine Lösung eines Alkaliphosphatsalzes mit 1 bis 8 Gew.% Salzgehalt wird Elektrofilterstaub oder eine Elektrofilterstaubmaische mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 24 Gew.%, insbesondere 14 bis 22 Gew.%, eingetragen und verrührt. Anschließend werden grubenfeuchter Ton in einer Menge von 90 bis 60 Teilen, berechnet als Ton 100 %ig und

Tonmehl in einer Menge von 10 bis 40 Teilen bzw. getrockneter Ton mit einer Restfeuchte von 2 bis 18 % dosiert und 1,5 bis 4 Std. geschlämmt. Es stellen sich Bindemittelergewichte zwischen 1200 und 1420 g ein.

Das Bindemittel wird nach Ablauf der Schlämmzeit abgeseiht und damit dann Rohphosphat auf Granuliertellern agglomeriert.

Die Erfindung soll an einigen Beispielen erläutert werden.

Beispiel 1 a

In 115 kg einer wäßrigen Dinatriumhydrogenphosphatlösung mit 0,7 Gew.% P_2O_5 werden 9 kg Elektrofilterstaub von der elektrothermischen Phosphorherstellung eingetragen und verrührt. Anschließend werden 76 kg grubenfeuchter Ton(I) mit einem Wassergehalt von 21,35 % und mit einem durchschnittlichen SiO_2 -Gehalt von 51 % in dieser Maische ca. 3 Std. lang geschlämmt. Danach stellt sich ein Litergewicht von 1280 g ein.

Mit einem Rotationsviskosimeter wird eine Fließkurve aufgenommen. Die aus der Fließkurve entnommene dynamische Viskosität beträgt 230 cp bei einer Schubspannung von 260 dyn/cm^2 . Mit dieser Suspension wird Rohphosphat auf einem 60-cm-Granulierteller granuliert. Die Granalien haben nach dem Trocknen und Brennen eine Festigkeit von 86,6 kp/Granalie.

Beispiel 1 b

Es wird wie im Beispiel 1 a verfahren, jedoch kommen nur 83 % der dort angegebenen Tonmenge berechnet als 100 % Ton und 17 % Tonmehl zur Anwendung.

Es wird eine Suspension mit einem Litergewicht von 1275 g erhalten. Aus der aufgestellten Fließkurve wird bei der Schubspannung von 260 dyn/cm^2 die erheblich niedrigere Viskosität von 40 cP entnommen.

Die mit dieser Bindemittelsuspension hergestellten Rohphosphatgranalien haben nach dem Trocknen und Brennen eine Festigkeit von 101 kp/Granalie.

Beispiel 2 a

2750 l wäßrige Natriumphosphatlösung mit einem P_2O_5 -Gehalt von ca. 0,95 Gew.% werden mit 2700 l Elektrofilterstaubmaische von der elektrothermischen Phosphorherstellung verrührt. Die Elektrofilterstaubmaische hat einen Feststoffgehalt von 16,4 %. In die beide Komponenten enthaltende Maische werden 3170 kg Ton, wie er im Beispiel 1 verwendet wurde, drei Stunden unter Rühren geschlämmt. Von diesem Bindemittel mit dem Litergewicht 1272 g wird mit einem Rotationsviskosimeter eine Fließkurve aufgenommen, die bei der Schubspannung $\tau = 300 \text{ dyn/cm}^2$ die Viskosität $\eta = 115 \text{ cP}$ ausweist.

Nach dem Absieben wird das Bindemittel zum Granulieren von Rohphosphat eingesetzt. Nach dem Trocknen und Brennen wird eine Granalienfestigkeit von 90,3 kp/Granalie gemessen.

Beispiel 2 b

Der Ansatz nach Beispiel 2 a wird wie folgt geändert:

Statt 3170 kg Ton werden nur 2600 kg Ton und 445 kg Tonmehl und zusätzlich 1251 Wasser geschlämmt.

Das Litergewicht des erhaltenen Bindemittels beträgt 1264 g. Die bei der Schubspannung 300 dyn/cm^2 ermittelte Viskosität liegt bei nur 40 cP.

Nach dem Absieben wird mit diesem Bindemittel Rohphosphat granuliert. Die Granalienfestigkeit nach dem Trocknen und Brennen beträgt 92,5 kp/Granalie.

Beispiel 3 a

In einem 9 m^3 -Rührwerksbehälter werden 2700 l Natriumphosphatlösung mit einem P_2O_5 -Gehalt von 0,66 Gew.% vorgelegt. Dazu werden 2500 l Elektrofilterstaubmaische mit einem Feststoffgehalt von 14,65 Gew.% dosiert. Beide Komponenten werden verrührt und sodann 3520 kg Ton, wie im Beispiel 1 verwendet wurde, aber mit einem Wassergehalt von 23,6 Gew.%, eingetragen und 3,5 Std. geschlämmt. Man erhält ein viskoses Bindemittel mit einem Litergewicht von

1280 g. Aus der mit dem Rotationsviskosimeter ermittelten Fließkurve ist bei der Schubspannung 400 dyn/cm^2 die Viskosität nicht angebbar.

Dieses Bindemittel läßt sich nicht mehr verdüsen.

Beispiel 3 b

Es wird unter den Bedingungen des Beispiels 3 a gearbeitet, jedoch wird ein $1/3$ der Tonmenge, berechnet als 100 % Ton, durch Tonmehl, entsprechend 900 kg Tonmehl, ersetzt und noch 275 l Wasser zudosiert, um die Gesamtmasse von ca. 8950 kg zu erreichen. Es wird ein Bindemittel mit dem Litergewicht 1261 g erhalten. Die Viskosität liegt bei 48 cP bei der dazugehörigen Schubspannung von 400 dyn/cm^2 .

Die mit diesem Bindemittel auf einem Granulierteller hergestellten Rohphosphatpellets erreichen nach dem Trocknen und Brennen die Festigkeit 133 kp/Granalie.

Beispiel 4 a

In 2400 l einer 1,43 Gew.% P_2O_5 enthaltenen Natriumphosphatlösung werden 2800 l Elektrofilterstaubmaische mit einem Feststoffgehalt von 17,4 Gew.% eingerührt. Unter weiterem Rühren werden in diese Suspension 3400 kg Ton, wie er im Beispiel 1 verwendet wurde, aber mit einem Wassergehalt von 20,8 Gew.% eingetragen.

Nach dreistündigem Rühren erhält man ein Bindemittel mit dem Litergewicht 1282 g.

Die Fließkurve zeigt bei der Schubspannung 220 dyn/cm^2 einen Viskositätswert von 350 cP.

Die mit diesem Bindemittel hergestellten Rohphosphatgranalien erreichen nach dem Trocknen und Brennen eine Festigkeit von 100 kp/Granalie.

Beispiel 4 b

Anstelle des im Beispiel 4 a eingesetzten Tons mit 21,2 Gew.% Wasser werden 2750 kg dieses Tons, der auf einen Restwassergehalt von 2,15 Gew.% getrocknet worden war, und 650 l Wasser eingesetzt.

Man erhält ein Bindemittel mit dem Litergewicht 1298 g. Die Fließkurve weist bei der Schubspannung 220 dyn/cm^2 die Viskosität 26 cP aus.

Mit dem Bindemittel wird auf einem Granulierteller Rohphosphat granuliert. Die erhaltenen Granalien erreichen nach dem Trocknen und Brennen eine Festigkeit von 84 kp/Granalie.

Beispiel 5 a

In einem 230 l-Rührwerksbehälter werden 130 l Natriumphosphatlösung mit einem P_2O_5 -Gehalt von 0,3 Gew.% vorgelegt und 9 kg Elektrofilterstaub von der elektrothermischen Phosphorherstellung eingeührt.

In diese Suspension werden 59 kg grubenfrischer Ton(I) aus der Lausitz mit einem Wassergehalt von 18,2 Gew.% eingetragen und 2 Std. gerührt.

Man erhält ein Bindemittel mit dem Litergewicht 1196 g. Die von dem Bindemittel mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters aufgenommene Fließkurve zeigt eine Viskosität von 175 cP bei der Schubspannung 260 dyn/cm^2 .

Nach dem Trocknen und Brennen sind die mit diesem Bindemittel hergestellten Rohphosphatgranalien bis zu einer Bruchlast von 102 kp/Granalie beständig.

Beispiel 5 b

Ton, wie er im Beispiel 5 a eingesetzt worden ist, wird auf einen Restwassergehalt von 2 Gew.% getrocknet, davon werden 49 kg als Bindemittelton analog dem Beispiel 5 a verarbeitet, die Natriumphosphatlösung wurde vorher mit 10 l Wasser versetzt.

Das Bindemittel-Litergewicht beträgt 1215 g.

Aus der Fließkurve wird bei der Schubspannung 260 dyn/cm^2 die Viskosität mit 21 cP abgelesen.

Die Festigkeit der mit diesem Bindemittel hergestellten Granalien ist mit 104 kp/Granalie der Granalien des Beispiels 5 a vergleichbar.

Beispiel 6 a

In einer 230 l-Rührmaschine werden in 76 l Wasser 2 kg Natriumphosphat gelöst und anschließend 11 kg Elektrofilterstaub von der elektrothermischen Phosphorproduktion eingetragen und verrührt. Danach werden 111 kg grubenfeuchter Ton mit einem Wassergehalt von 27,7 Gew.% dazugegeben und 2,5 Std. geschlämmt. Der Braunkohlenbegleit-Ton (Amsdorfer Ton) hat einen Al_2O_3 -Gehalt von 18 bis 25 Gew.% und einen SiO_2 -Gehalt von 47,5 bis 58 Gew.%. Nach Ablauf der Schlammzeit werden das Bindemittel-Litergewicht zu 1402 g und die Viskosität des Bindemittels zu 230 cP bei einer Schubspannung von 140 dyn/cm^2 ermittelt. Mit diesem Bindemittel wird nach dem Absieben Rohphosphat granuliert. Die Granalien besitzen nach dem Trocknen und Brennen die Festigkeit 120 kp/Granalie.

Beispiel 6 b

Der Ansatz des Beispiels 6 a wird mit folgenden Änderungen wiederholt: Als Lösewasser werden 89 l verwendet und es kommen 98 kg vorgetrockneter Ton mit einem Restwassergehalt von 18,1 Gew.% zur Anwendung. Nach dem Schlämmen erhält man ein Bindemittel mit einem Litergewicht von 1397 g. Die aus der Fließkurve entnommene Viskosität beträgt 58 cP bei einer Schubspannung von 140 dyn/cm^2 . Das mit diesem Bindemittel granuliert Rohphosphat gibt Granalien mit einer Festigkeit von 137 kp/Granalie.

Beispiel 6 c

Der Ansatz des Beispiels 6 a wird mit folgenden Änderungen wiederholt: Als Lösewasser werden 102 l verwendet und es kommen 85 kg getrockneter Ton mit einem Restwassergehalt von 6,7 % zur Anwendung.

Nach dem Schlämmen erhält man ein Bindemittel mit einem Litergewicht von 1401 g. Die aus der Fließkurve entnommene Viskosität beträgt 22 cP bei einer Schubspannung von 140 dyn/cm². Das mit diesem Bindemittel granulierte Rohphosphat gibt Granalien mit einer Festigkeit von 137 kp/Granalie.

ErfindungsanspruchPunkt 1

Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosem Bindemittel für die Agglomerierung feinkörniger Rohphosphate aus Tonen, Alkalisalzen der Phosphorsäure und Elektrofilterstaub von der elektrothermischen Phosphorproduktion, dadurch gekennzeichnet, daß Ton mit einem Wassergehalt von 2 bis 18 Gew.%, vorzugsweise 2 - 12 Gew.% eingesetzt wird.

Punkt 2

Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosem Bindemittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der angestrebte Wassergehalt dadurch erreicht wird, daß man 10 bis 40 %, vorzugsweise 15 bis 35 % der einzusetzenden Tonmenge, berechnet als 100 % Ton, durch bei 150 °C getrockneten und zerkleinerten Ton ersetzt.

Punkt 3

Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosem Bindemittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte einzusetzende Ton auf den bestimmten Wassergehalt vortrocknet wird.