

# PATENTSCHRIFT 149 202

**Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	149 202	(44)	01.07.81	Int. Cl. <sup>3</sup> 3(51) C 01 B 25/023
(21)	AP C 01 B / 219 200	(22)	21.02.80	
(31)	P 29 07 059.5	(32)	23.02.79	(33) DE

---

(71) siehe (73)

(72) Lehr, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Heymer, Gero, Dr. Dipl.-Chem.;  
Stephan, Hans-Werner, Dipl.-Ing.; Thümmeler, Ursus, Dr.  
Dipl.-Chem., DE

(73) HOECHST AG, Frankfurt/Main, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,  
Wallstraße 23/24

---

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von rotem Phosphor

---

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung von rotem Phosphor durch thermische Umwandlung von geschmolzenem gelbem Phosphor wird der gelbe Phosphor in eine auf eine Temperatur von 280 bis 590 °C vorgeheizte verschlossene Kugelmühle über deren Hohlwelle kontinuierlich in einer solchen Menge je Zeiteinheit eingetragen, daß in der Kugelmühle ohne weitere äußere Wärmezufuhr die Reaktionstemperatur aufrechterhalten bleibt. Die je Zeiteinheit eingetragene Menge von gelbem Phosphor wird bei Temperaturanstieg verringert und bei Temperaturabfall erhöht. Der Eintrag von gelbem Phosphor in die Kugelmühle wird bei maximal 50% ihres Füllvolumens beendet. Nach dem Abkühlen wird der rote Phosphor in der Kugelmühle nach Überschichten mit Wasser einer Naßmahlung unterworfen und schließlich als wäßrige Suspension entnommen. Zur Durchführung des Verfahrens kann eine Vorrichtung verwendet werden, welche aus einer mit Kugeln gefüllten und mit drehbar gelagerten Wellen 1, 2 versehenen Trommel 3 besteht, wobei mindestens eine Welle eine Hohlwelle ist und wobei an der Hohlwelle 2 eine Dosiereinrichtung 10 für gelben Phosphor angeordnet ist.



219200 -1-

Berlin, den 7. 7. 1980  
AP C, 01 B/ 219 200  
56 795 12

## Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von rotem Phosphor

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von rotem Phosphor durch thermische Umwandlung von geschmolzenem gelbem Phosphor in einer geschlossenen Reaktionszone sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Unter gelbem Phosphor wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die weiße bzw. farblose Modifikation des Phosphors verstanden.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der DE-OS 2 804 340 ist ein Verfahren zur Herstellung von rotem Phosphor durch thermische Umwandlung von gelbem Phosphor in einem geschlossenen Reaktionsbehälter bekannt, wonach man feinverteilten roten Phosphor im Behälter auf eine Temperatur von oberhalb etwa 250 °C erhitzt. Auf das erhitzte und kontinuierlich bewegte Bett aus rotem Phosphor spritzt man geschmolzenen gelben Phosphor und zieht aus dem Behälter kontinuierlich ein Gemisch von gelbem und rotem Phosphor ab. Aus dem Gemisch entfernt man schließlich den gelben Phosphor durch Verdampfen.

Die Einrichtung zur Gewinnung von pulverförmigem rotem Phosphor nach der DE-PS 520 382 besteht aus einer mit

**219200**

- 2 -

Kugeln gefüllten Trommel, welche mit zwei drehbar gelagerten Wellen versehen ist, von denen die eine Welle eine Hohlwelle ist. Die Trommel, welche eine mit einem Deckel verschließbare Luke aufweist, ist in einer geschlossenen Kammer drehbar, welche von unten mit Ofengasen beheizbar ist. Die Hohlwelle weist an ihrem äußeren Ende eine Stopfbüchse auf, in welche ein abgewinkeltes feststehendes Rohr läuft, das in einem mit Wasser gefüllten Gefäß abgetaucht ist.

Nachteilig ist bei dem bekannten Verfahren, daß das aus dem Behälter abgezogene Produkt nur bestenfalls zu 95 % aus rotem Phosphor besteht. Die erforderliche Entfernung des gelben Phosphors aus dem Produkt auf destillativem Wege ist recht aufwendig.

Mit der bekannten Einrichtung ist zwar ein hochprozentiger roter Phosphor erhältlich, doch ist infolge des reinen Chargenbetriebes die damit erzielte Raum-Zeit-Ausbeute unbefriedigend.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens, mit dem roter Phosphor in guter Ausbeute und hoher Reinheit hergestellt werden kann.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zu schaffen, in der roter Phosphor durch thermische

219200 <sup>3</sup>  
- 2a -

Umwandlung von gelbem Phosphor hergestellt werden kann, wobei bei teilkontinuierlichem Ablauf und befriedigender Raum-Zeit-Ausbeute ein nahezu reiner roter Phosphor erhalten wird. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß in eine auf eine Temperatur von 280 bis 590 °C, vorzugsweise auf 340 bis 390 °C, vorgeheizte verschlossene Kugelmühle über deren Hohlwelle der gelbe Phosphor kontinuierlich in einer solchen Menge je Zeiteinheit eingetragen wird, daß in der Kugelmühle ohne weitere äußere Wärmezufuhr die Reaktionstemperatur aufrechterhalten wird, wobei die je Zeiteinheit einge-

- tragene Menge von gelbem Phosphor bei Temperaturanstieg verringert und bei Temperaturabfall erhöht wird; daß der Eintrag von gelbem Phosphor in die Kugelmühle bei maximal 50 % ihres Füllvolumens beendet wird; daß
- 5 der rote Phosphor nach dem Abkühlen in der Kugelmühle nach Überschichten mit Wasser einer Naßmahlung unterworfen wird und daß aus der Kugelmühle eine wäßrige Suspension von rotem Phosphor entnommen wird.
- 10 Das Verfahren gemäß der Erfindung kann wahlweise auch noch dadurch gekennzeichnet sein, daß
- a) die Kugelmühle vor dem Eintrag des gelben Phosphors evakuiert ist;
- 15 b) die Kugelmühle vor dem Eintrag des gelben Phosphors mit Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, gefüllt ist;
- c) die Kugelmühle mit Eisenkugeln mit Durchmessern von
- 20 2 bis 50 cm gefüllt ist;
- d) das Volumen der Eisenkugeln 0,1 bis 20 % des Volumens der Kugelmühle beträgt;
- 25 e) der Phosphordampf-Druck in der Kugelmühle in Abhängigkeit von der Temperatur 1 bis 45 bar beträgt;
- f) der in der Kugelmühle befindliche Phosphor nach Be-
- 30 endigung des Eintrages von gelbem Phosphor bis zu 15 Stunden, vorzugsweise bis zu 3 Stunden, bei 200 bis 590° C bei drehender Kugelmühle getempert wird.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht aus einer mit Kugeln gefüllten und mit drehbar gelagerten Wellen versehenen Trommel, wobei mindestens eine Welle eine Hohlwelle ist und ist durch  
5 eine an der Hohlwelle angeordnete Dosiereinrichtung für gelben Phosphor gekennzeichnet.

Diese Vorrichtung kann wahlweise auch noch dadurch aus-  
gestaltet sein, daß

10

g) die Dosiereinrichtung aus einem gewinkelten Zuführungsrohr für gelben Phosphor besteht, in dessen einem Schenkel eine Dosierstange angeordnet ist, welche mit Hilfe eines Kolbens betätigbar ist und daß das Zuführungsrohr von einem ersten Mantel und einem zweiten Mantel konzentrisch umgeben ist, wobei die Ringräume zwischen dem Zuführungsrohr und den Mänteln über Eintrittsstutzen und Austrittsstutzen mit Warmwasser beaufschlagbar sind;

15

20

h) der Eintrittsstutzen und der Austrittsstutzen in je einem feststehenden Ring eingesetzt sind, wobei die Ringe den Warmwasserkreislauf mit Hilfe von elastischen Dichtungen abdichten;

25

i) das Zuführungsrohr und der Mantel durch in sie konzentrisch zur Dosierstange eingesetzte Faltenbälge in in Achsrichtung flexibel sind;

30

k) am Deckel ein kreisförmiger Schild mit Hilfe einer Strebe befestigt ist, wobei der Schild senkrecht zur Achse der Trommel angeordnet ist und der Mittelpunkt des Schildes etwa mit der Trommelachse zusammenfällt.

219200 - 6 -

Beim Verfahren gemäß der Erfindung befindet sich stets nur eine sehr kleine Menge von gelbem Phosphor in der Reaktionszone, so daß die exotherme Umwandlung in roten Phosphor nicht außer Kontrolle geraten kann. Durch die Trennung des in der Kugelmühle befindlichen Phosphors nach Beendigung des Eintrages von gelbem Phosphor wird eine Verbesserung der Produktqualität erreicht. Füllt man die Kugelmühle mit Kugeln verschiedenen Durchmessers, so wird nach der Naßmahlung eine wäßrige Suspension von feinkörnigem rotem Phosphor erhalten.

Die Kapazität einer Kugelmühle zur Herstellung von rotem Phosphor nach dem Stand der Technik läßt sich durch Umrüstung in eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mehr als verdoppeln, was in erster Linie auf das Entfallen des langwierigen und gefährlichen Hochheizens der mit gelbem Phosphor gefüllten Kugelmühle zurückzuführen ist.

Durch die Anordnung des kreisförmigen Schildes in der Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird verhindert, daß der eingespritzte gelbe Phosphor auf die gegenüberliegende Stirnseite der Trommel auftrifft und dort nach der Umwandlung als roter Phosphor haften bleibt. Ein in dieser Weise anhaftender roter Phosphor kann durch die rotierende Kugelfüllung nur sehr schwierig abgetragen werden.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Beispiel erläutert.

In der beigefügten Zeichnung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch und

**219200**

- 7 -

teilweise im Schnitt dargestellt. Dabei zeigen:

Fig. 1: eine Seitenansicht auf eine Kugelmühle mit Dosiereinrichtung für gelben Phosphor,

Fig. 2: eine vergrößerte Darstellung der Dosiereinrichtung.

Eine mit drehbar gelagerten Hohlwellen 1; 2 versehene und mit Kugeln gefüllte Trommel 3 ist durch einen Motor 4 antreibbar. Die in einem Isoliergehäuse 5 angeordnete Trommel 3 ist mit einer Heizeinrichtung 6, beispielsweise einem Gasbrenner, beheizbar. Die Trommel 3 weist in ihrem zylindrischen Teil eine Öffnung 7 auf, welche mit einem Deckel 8 verschließbar ist. Am Deckel 8 ist mit Hilfe einer Strebe ein kreisförmiger Schild 9 befestigt, welcher senkrecht zur Trommelachse angeordnet ist und dessen Mittelpunkt etwa mit der Trommelachse zusammenfällt.

Während die eine Hohlwelle 1 der Trommel 3 verschlossen ist, ist an der anderen Hohlwelle 2 die Dosiereinrichtung für gelben Phosphor angeordnet. Die Dosiereinrichtung besteht aus einem Zuführungsrohr 11, um welches ein von Warmwasser (60 °C) durchflossener erster Mantel 12 mit Eintrittsstutzen 13 und Austrittsstutzen 14 angeordnet ist. Durch das Zuführungsrohr 11 tritt bei geöffneter Stellung einer Dosierstange 15 halber Phosphor nach Passieren einer Stopfbüchse 16 in die Trommel 3 ein. Die Betätigung der Dosierstange 15 erfolgt mit Hilfe eines pneumatisch oder hydraulisch betätigbaren Kolbens 17, wobei die Hübe der Dosierstange 15 durch zwei Faltenbälge 23; 24 kompensiert werden. Um den der Trommel 3 zugewandten Bereich des Rohres 11 ist ein zweiter, von Warmwasser durchflossener Mantel 18 angeordnet, dessen Eintrittsstutzen 19 und Austrittsstutzen 20 in je einen feststehenden Messingring 21; 22 eingesetzt sind, wobei die Messingringe 21; 22 den Warmwasserkreislauf mit Hilfe von

## Beispiel 1

Eine mit Dosiereinrichtung versehene Kugelmühle mit einem Volumen von 140 l, welche mit 65 Eisenkugeln mit Durch-

5 messern von 5 bis 10 cm gefüllt ist, wird nach Füllung mit Stickstoff verschlossen und auf 360°C aufgeheizt. Im Laufe von 70 Minuten werden 50 kg geschmolzener gelber Phosphor in die Kugelmühle eindosiert, wobei der Druck in ihr von 1,5 bar auf 6,5 bar ansteigt. Nach Beendigung

10 der Eindosierung wird bei drehender Kugelmühle noch 30 Minuten bei 360° C getempert. Anschließend wird die Kugelmühle drehend in 9 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Öffnen wird die Kugelmühle vollständig mit

15 Wasser gefüllt. Nach erneutem Verschließen der Kugelmühle erfolgt eine zweistündige Naßmahlung. Der Feststoff der anschließend aus der Kugelmühle ausgetragenen Suspension besteht zu 99,5 % aus rotem Phosphor.

## Beispiel 2

20 Eine mit Dosiereinrichtung versehene Kugelmühle mit einem Volumen von 5 m<sup>3</sup>, welche mit 3700 kg Eisenkugeln mit Durchmessern von 2 bis 20 cm gefüllt ist, wird mit Stickstoff gespült und verschlossen. Nach Aufheizen auf 350° C

25 werden in die Kugelmühle im Laufe von 3 Stunden 2000 kg geschmolzener gelber Phosphor eindosiert, wobei der gelbe Phosphor je Zeiteinheit so dosiert wird, daß eine Temperatur von etwa 350° C in der Kugelmühle aufrechterhalten wird. Während der Eindosierung des gelben Phosphors steigt

30 der Druck in der Kugelmühle von 1,5 auf 7,0 bar an. Nach Beendigung der Eindosierung wird bei drehender Kugelmühle noch 2 Stunden bei 350° C getempert. Anschließend wird die Kugelmühle drehend in 10 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Öffnen wird die Kugelmühle zu 75 %

35 mit Wasser gefüllt und nach erneutem Verschließen erfolgt eine zweistündige Naßmahlung. Der Feststoff der anschließend aus der Kugelmühle ausgetragenen Suspension besteht

**219200****9**  
**- 9 -**Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von rotem Phosphor durch thermische Umwandlung von geschmolzenem gelbem Phosphor in einer geschlossenen Reaktionszone, gekennzeichnet dadurch, daß in eine auf eine Temperatur von 280 bis 590 °C, vorzugsweise auf 340 bis 390 °C, vorgeheizte verschlossene Kugelmühle über deren Hohlwelle der gelbe Phosphor kontinuierlich in einer solchen Menge je Zeiteinheit eingetragen wird, daß in der Kugelmühle ohne weitere äußere Wärmezufuhr die Reaktionstemperatur aufrechterhalten wird, wobei die je Zeiteinheit eingetragene Menge von gelbem Phosphor bei Temperaturanstieg verringert und bei Temperaturabfall erhöht wird; daß der Eintrag von gelbem Phosphor in die Kugelmühle bei maximal 50 % ihres Füllvolumens beendet wird; daß der rote Phosphor nach dem Abkühlen in der Kugelmühle nach Oberschichten mit Wasser einer Naßmahlung unterworfen wird und daß aus der Kugelmühle eine wäßrige Suspension von rotem Phosphor entnommen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kugelmühle vor dem Eintrag des gelben Phosphors evakuiert ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kugelmühle vor dem Eintrag des gelben Phosphors mit Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, gefüllt ist.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Kugelmühle mit Eisenkugeln mit Durchmessern von 2 bis 50 cm gefüllt ist.

**219200** - <sup>10</sup> -

5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Volumen der Eisenkugeln 0,1 bis 20 % des Volumens der Kugelmühle beträgt.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Phosphordampf-Druck in der Kugelmühle in Abhängigkeit von der Temperatur 1 bis 45 bar beträgt.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß der in der Kugelmühle befindliche Phosphor nach Beendigung des Eintrages von gelbem Phosphor bis zu 15 Stunden, vorzugsweise bis zu 3 Stunden, bei 200 bis 590 °C bei drehender Kugelmühle getempert wird.
8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Punkten 1 bis 7, bestehend aus einer mit Kugeln gefüllten und mit drehbar gelagerten Wellen versehenen Trommel, wobei mindestens eine Welle eine Hohlwelle ist, und wobei die Trommel in einem Isoliergehäuse angeordnet sowie in ihrem zylindrischen Teil mit einer mit einem Deckel verschließbaren Öffnung versehen ist, und wobei unterhalb der Trommel innerhalb des Isoliergehäuses eine Heizeinrichtung angeordnet ist, gekennzeichnet dadurch, daß an der Hohlwelle (2) eine Dosiereinrichtung für gelben Phosphor angeordnet ist.
9. Vorrichtung nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Dosiereinrichtung aus einem gewinkelten Zuführungsrohr(11) für gelben Phosphor besteht, in dessen einem Schenkel eine Dosierstange (15) angeordnet ist, welche

**219200**- 11  
- 110 -

mit Hilfe eines Kolbens (17) betätigbar ist und daß das Zuführungsrohr (11) von einem ersten Mantel (12) und einem zweiten Mantel (18) konzentrisch umgeben ist, wobei die Ringräume zwischen dem Zuführungsrohr (11) und den Mänteln (12; 18) über Eintrittsstutzen (13; 19) und Austrittsstutzen (14; 20) mit Warmwasser beaufschlagbar sind.

10. Vorrichtung nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß der Eintrittsstutzen (19) und der Austrittsstutzen (20) in je einem feststehenden Ring (21; 22) eingesetzt sind, wobei die Ringe (21; 22) den Warmwasserkreislauf mit Hilfe von elastischen Dichtungen abdichten.
11. Vorrichtung nach Punkt 8 oder 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Zuführungsrohr (11) und der Mantel (18) durch in sie konzentrisch zur Dosierstange (15) eingesetzte Faltenbälge (23; 24) in Acherichtung flexibel sind.
12. Vorrichtung nach einem der Punkte 8 bis 11, gekennzeichnet dadurch, daß am Deckel (8) ein kreisförmiger Schild (9) mit Hilfe einer Strebe befestigt ist, wobei der Schild (9) senkrecht zur Achse der Trommel (3) angeordnet ist und der Mittelpunkt des Schildes (9) etwa mit der Trommelachse zusammenfällt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

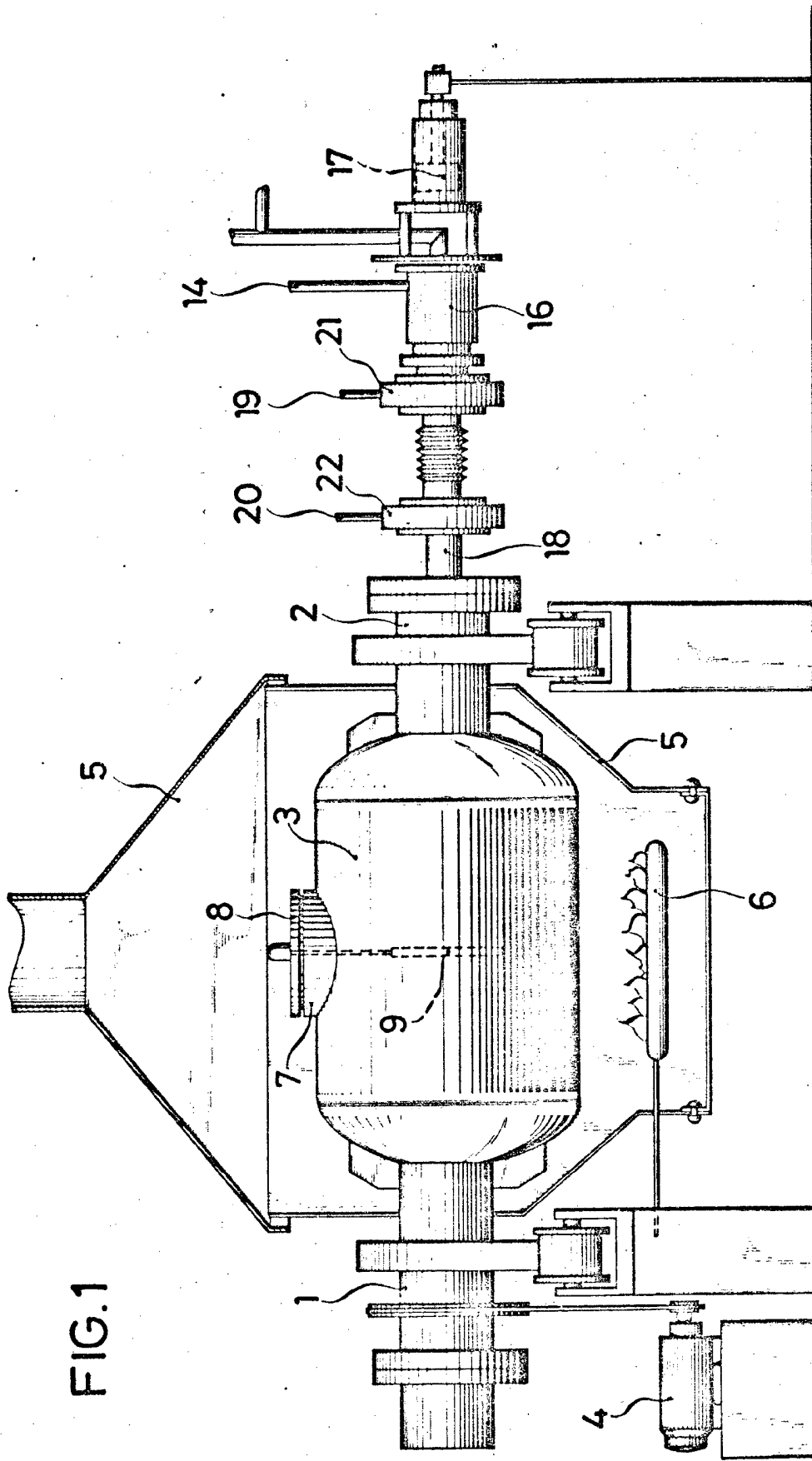


FIG. 1

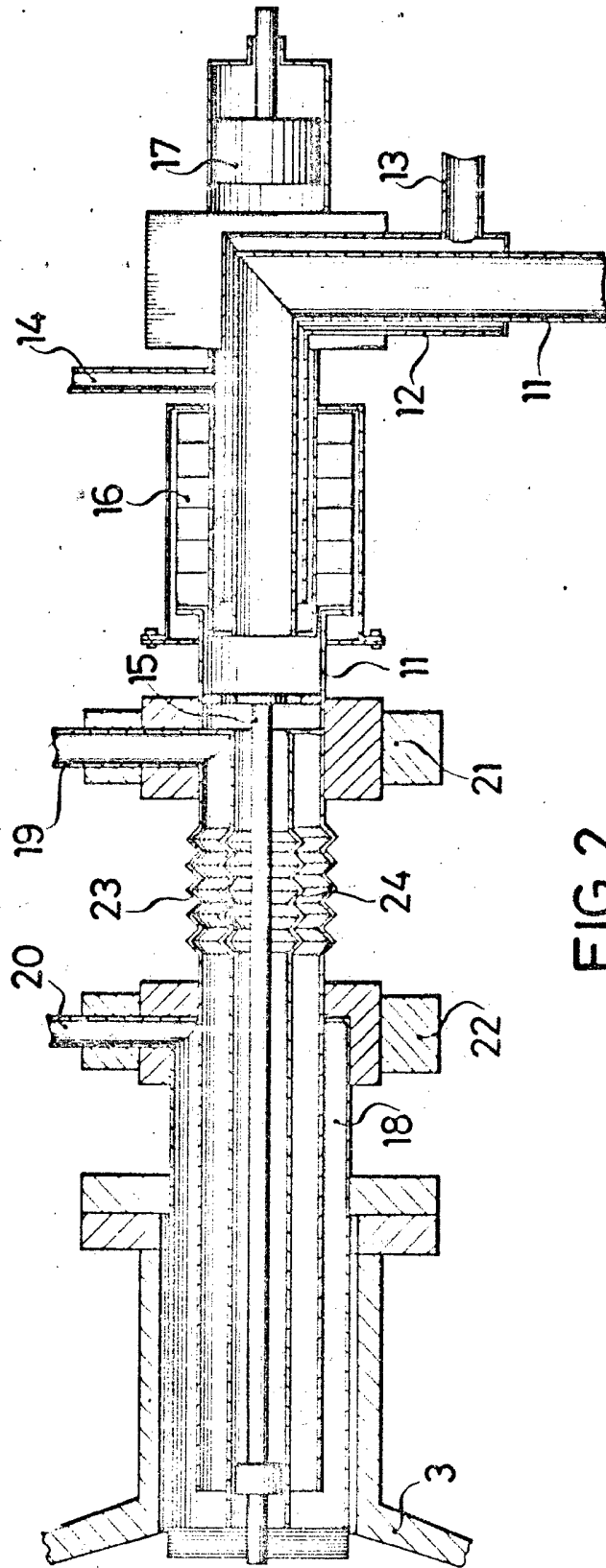


FIG. 2