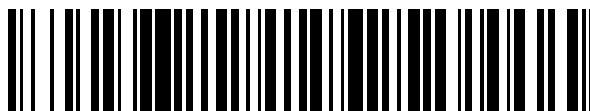


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 214**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C01B 25/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2007 PCT/US2007/013834**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2008 WO08153521**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2007 E 07796036 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2160438**

54 Título: **Métodos para producir pentóxido de fósforo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2019

73 Titular/es:
**JDCPHOSPHATE, INC. (100.0%)
3200 County Road 630 W
Fort Meade FL 33841, US**

72 Inventor/es:
MEGY, JOSEPH A

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 715 214 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos para producir pentóxido de fósforo

Campo técnico

5 La invención se refiere a métodos para producir pentóxido de fósforo efectuado en hornos de secado rotatorios a contracorriente.

Antecedentes de la invención

10 Un método conocido para producir pentóxido de fósforo (P_2O_5 , normalmente presente como el dímero P_4O_{10} en fase gaseosa) implica preparar aglomerados de materia prima que contienen mineral de fosfato, sílice y coque en el lecho de un horno de secado rotatorio para reducir químicamente el mineral de fosfato y generar efluentes gaseosos de metal de fósforo (P_4) y monóxido de carbono (CO) gaseosos en la zona libre de reacción del horno de secado, donde se queman (se oxidan) con aire para proporcionar calor para el procedimiento. Puede referirse como el procedimiento del ácido fosfórico en horno de secado (KPA, en inglés). El metal de fósforo oxidado es un óxido de fósforo (normalmente P_4O_{10}) que puede depurarse de los efluentes gaseosos del horno de secado con una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) y agua para preparar un producto de ácido fosfórico adecuado.

15 La química del procedimiento KPA es similar a otro procedimiento conocido como el procedimiento del ácido en horno para la fabricación de ácido fosfórico. En el procedimiento en horno, las materias primas se calientan y se funden parcialmente. Se lleva a cabo una reacción de reducción endotérmica en un receptáculo denominado horno eléctrico donde se suministra calor mediante el uso de calentamiento por resistencia eléctrica en el lecho. El metal de fósforo se recupera del efluente gaseoso del horno con atomizaciones de agua fría como metal de fósforo líquido que puede transportarse a otro receptáculo denominado quemador donde se genera un calor considerable mientras se está quemando con aire. El óxido de fósforo resultante se absorbe en agua para preparar un ácido fosfórico de alta pureza, concentrado.

20 El horno eléctrico en el procedimiento del horno no utiliza el calor generado del metal de fósforo que se quema que emana en el receptáculo de quemador. También, el horno eléctrico no utiliza calor de la combustión del monóxido de carbono que genera. Aunque se usó extensamente en el pasado siglo para producir ácido fosfórico, el coste de la electricidad cuando se compara con el coste de ácido sulfúrico dio como resultado el cierre de la mayoría de las plantas de ácido de horno a favor de otro procedimiento conocido como el procedimiento del ácido sulfúrico para preparar ácido fosfórico.

30 Si el calor generado en la combustión de los efluentes gaseosos de la reacción de reducción del procedimiento en horno podía utilizarse para proporcionar los requerimientos de calor del procedimiento de reducción, reemplazando de ese modo el calentamiento eléctrico, entonces se podía economizar. Convertir el agente reductor de carbono del procedimiento en horno en dióxido de carbono podía generar suficiente calor, si se usa con eficacia, para reemplazar todo el calor añadido por la electricidad en el procedimiento del horno. Una visión de dicho potencial motivó a muchos investigadores durante años a desarrollar conceptos donde pudiera realizarse integración del calor. Las siguientes referencias describen los diversos intentos: Levermore (Patente de EE. UU. núm. 2,075,212), Lapple (Patentes de EE. UU. números 3,235,330 y 3,241,917), Saeman (Patente de EE. UU. núm. 3,558,114), Megy (Patentes de EE. UU. números 4,351,809 y 4,351,813), Hard (Patente de EE. UU. número 4,389,384) y Park (Patente de EE. UU. núm. 4,420,466). Todos los procedimientos descritos usan un horno de secado rotatorio con un lecho reductor y una zona libre de reacción oxidante y de manera colectiva están en el sector de los procedimientos KPA.

45 Un horno de secado en un concepto de secado en horno transmitido en la patente de Levermore abordaba la cuestión de la integración del calor de una manera conceptual razonable, pero no fue práctica debido a que no había disponible material de construcción para el horno de secado interno. En el procedimiento de Levermore se calentaron los sólidos aglomerados que contenían mineral de fosfato, sílice y material carbonoso y se condujo la reacción de reducción endotérmica en un horno de secado interno mantenido en el interior de un horno de secado externo. Los efluentes gaseosos de P_4 y CO de la reacción de reducción en el horno de secado interno pasaron entre la pared exterior del horno de secado interno y la pared interna del horno de secado externo, donde se admitió aire para oxidar el P_4 y CO, generándose suficiente calor para suministrar los requerimientos del horno de secado interno. Después se hizo pasar el calor por la pared exterior del horno de secado interno.

50 Las patentes de Lapple y Megy reconocieron que podían mantenerse una zona libre de reacción de oxidación separada y un lecho reductor en un horno de secado sin una pared de separación, pero fracasaron debido a los problemas de fusión durante la reacción de reducción del fosfato. Lapple y Megy especifican una relación molar de calcio a sílice en la alimentación al horno de secado mayor que 1,0.

55 En la patente de Park se describe un procedimiento que requiere mineral con menos sílice que puede conseguirse más económicamente y una operación en horno de secado muy caliente que no parece suficientemente atractiva para fomentar la comercialización de momento.

El procedimiento en la patente de Saeman implica llevar a cabo la reacción de reducción en horno de secado rotatorio en una suspensión fundida, contenida en la envoltura del horno protegida por congelación de una capa de sólidos en el interior de la pared del horno de secado. Este procedimiento ha sido abandonado.

5 El procedimiento en la patente de Hard fue prometedor y se hizo operar una planta piloto continua basándose en un horno de secado de 83,8 centímetros {33 pulgadas} de diámetro por 9,1 metros {30 pies} de largo con la dirección del presente autor a principios de los años 80. Los resultados se publicaron en Leder, *et al.*, «A New Process for Technical Grade Phosphoric Acid», *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1985, 24, 888-897, pero se abandonó el procedimiento ya que sus explicaciones no eran suficientemente completas para mostrar cómo llevar a cabo un procedimiento comercial económico. Los rendimientos en planta piloto eran bajos, con un rendimiento máximo de un 72 % cuando funcionaba en un modo comercial sin coque de asiento, y un 86 % cuando se usaba una gran cantidad de coque de asiento. Otros problemas incluían: 1) velocidades de producción que eran bajas lo que indicó un requerimiento de alto coste de capital para el procedimiento, 2) alta temperatura de operación (mayor que 1435 °C) para alcanzar altos rendimientos, lo que puso la operación próxima a tener problemas de fusión y requirió mezclas de sílice mayores en la alimentación del horno de secado de lo deseado para una operación comercial y 3) grandes problemas de mantenimiento. La alta temperatura y la oxidación parcial del carbono de los sólidos del horno de secado dieron como resultado la transferencia de cantidades significativas de flúor, sodio, potasio y azufre al efluente gaseoso del horno de secado, produciéndose depósitos en el extremo posterior del horno de secado y los conductos de los efluentes de gases, contaminación del ácido producto y costes extra asociados a los gases ácidos depurados del procedimiento. Los efluentes de gases del procedimiento se redujeron requiriendo el coste añadido de un posquemador. La combinación de estos problemas era tal que nadie había intentado comercializar el procedimiento de Hard, a pesar de que hace ahora más de veinte años que se hizo operar la planta piloto.

Como se puede apreciar a partir de las dificultades previas descritas anteriormente, el procedimiento KPA puede mejorar más.

Breve descripción de los dibujos

25 La invención es como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones de la invención se describen en las reivindicaciones 2 a 15. Las realizaciones de la invención se describen, a continuación, con referencia a los siguientes dibujos adjuntos.

La figura 1 es un diagrama de bloques de un procedimiento KPA según un aspecto de la invención.

30 La figura 2 es un gráfico perteneciente al ejemplo 1 que muestra las temperaturas de fusión con respecto a la relación molar de calcio a sílice y que muestra las temperaturas para rendimiento mayor que un 97 % al cabo de 1, 2 y 4 horas con respecto a la relación molar de calcio a sílice.

La figura 3 es un gráfico que muestra la volatilidad para diversos elementos con respecto a la temperatura.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

35 Por investigación y desarrollo del procedimiento KPA, la observación, el estudio y la profundización dieron como resultado diversas mejoras del procedimiento que superaron las deficiencias de los procedimientos descritos en Hard y otras referencias mencionadas en la sección antecedentes anterior. La presente invención proporciona altos rendimientos de ácido fosfórico, uso eficaz de los requerimientos de materia prima carbonosa, altas producciones del horno de secado, larga vida útil del refractario, formación de sinoita ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) limitada, efluente gaseoso oxidante y capacidad de limitar la pérdida de sodio, potasio, flúor y azufre de los sólidos del horno de secado.

40 Los esfuerzos ahora confirman que las limitaciones del rendimiento presentes en la planta piloto continua de Hard resultaron principalmente de quemar el carbono en una envoltura que se formaba en la porción exterior del aglomerado a medida que se calentaba a más de 1180 °C, a cuya temperatura empezaba la reducción del mineral de fosfato. El carbono se quemaba (se oxidaba) desde la superficie exterior de la esfera por reacción con gases oxidantes de la zona libre de reacción del horno de secado (por ejemplo, CO_2 , P_4O_{10} y H_2O). Asumiendo que un aglomerado estaba en la forma de una esfera de 1,0 centímetro y se quemaba un 30 % en peso (% en peso) del carbono, después se formaba una envoltura blanca de aproximadamente 800 micrómetros de espesor en el exterior de la esfera. El mineral de fosfato en la envoltura no se reducía, incluso después de alcanzar la temperatura de la reacción ya que no había carbono en la misma para reducirse y el rendimiento era limitado.

50 También se volatilizaron de la envoltura en gran parte sodio, potasio, azufre y flúor, pero fueron retenidos en el núcleo que contenía carbono residual. Así, limitar que se queme el carbono puede reducir la pérdida de sodio, potasio, azufre y flúor del lecho.

55 Como resultado de la investigación descrita en la presente memoria, se ha descubierto recientemente que después de que empieza la reducción del fosfato y empieza a formarse el vapor de metal de fósforo en el núcleo de un aglomerado, el metal de fósforo puede encontrar gases oxidantes en la envoltura oxidada de la esfera o en el lecho entre las esferas. El P_4 que viene del núcleo puede oxidarse a P_4O_{10} que puede reaccionar con el mineral de fosfato no reaccionado en la envoltura para formar metafosfato de calcio. El metafosfato de calcio tiene un punto de fusión

de 973 °C (que está por debajo de la temperatura de reducción) y es estable frente a la desproporción a pirofosfato de calcio y P_4O_{10} a las temperaturas del horno de secado, siempre que la presión de vapor de P_4O_{10} sea mayor que 133,3 Pa {1 milímetro de mercurio}. Dicha formación de metafosfato de calcio limitó más, asimismo, el rendimiento del procedimiento de Hard más allá de la pérdida de rendimiento asociada directamente con el carbono quemado.

5 Sin embargo, los esfuerzos que se han hecho para limitar que se queme el carbono también pueden disminuir la transferencia de P_4O_{10} al lecho y, por lo tanto, disminuir la reacción de P_4O_{10} con mineral y la formación de metafosfato de calcio. Así, cobra importancia doblemente reducir que se queme el carbono del lecho para limitar la reacción inversa indicada, mejorando más el rendimiento y reteniéndose también más sodio, potasio, azufre y flúor perdidos de otro modo del lecho.

10 Si el vapor de metal de fósforo y el monóxido de carbono asociado de la reacción de reducción se desprenden suficientemente rápido entonces arrastran los gases oxidantes del lecho y limitan la oxidación adicional del carbono del lecho. El vigor del desprendimiento está directamente relacionado con la relación superficie a volumen del lecho. En hornos de secado suficientemente grandes, se detiene eficazmente el quemado del carbono durante el periodo en que está teniendo lugar la reacción de reducción del fósforo. Una vez que tiene lugar la reacción de reducción, el
15 producto sólido de la reacción incluye un metasilicato de calcio ($CaSiO_3$) amorfo (vítreo) que encapsula el carbono restante, protegiéndolo de más oxidación.

Puesto que la pérdida de carbono de la esfera porque se queme el carbono puede conducir a una reducción del rendimiento, limitar que se queme el carbono a niveles bajos puede proporcionar altos rendimientos. Puede conseguirse controlar que se queme el carbono principalmente aplicando una o más de las siguientes medidas, que
20 son aditivas en su efecto de reducir que se queme el carbono:

1) Reducir la relación superficie a volumen del lecho del horno de secado.

2) Usar un sistema de control que incluya puertos de aire descendiendo la longitud del horno de secado para introducir aire sobre el lecho a una velocidad controlada para proporcionar un calentamiento rápido de la
25 alimentación del horno de secado a la temperatura a la que transcurre la reacción de reducción del fosfato (es decir, mayor que 1180 °C) y mantener la temperatura de reducción durante la mayor parte de la longitud del horno de secado.

3) Usar un diseño del horno de secado apropiado para reducir la turbulencia en la región del horno de secado donde los sólidos del horno de secado se calientan de 700 °C a 1180 °C, cuando empieza la reacción de reducción del fosfato.

30 4) Usar materia prima carbonosa no calcinada para proporcionar un efluente gaseoso de hidrocarburos durante el calentamiento de la alimentación del horno de secado a la temperatura de la reacción para proteger el lecho con gases reductores y que reaccionen con gases oxidantes.

5) Usar material carbonoso finamente molido e íntimamente mezclado en los aglomerados de la alimentación para disminuir la temperatura de la reducción completa de fosfato a las velocidades de alimentación comerciales
35 a aproximadamente 1180 °C.

6) Añadir una cantidad pequeña, pero suficiente, de materia prima carbonosa no calcinada junto con los aglomerados de la alimentación del horno de secado como asiento para que reaccione preferentemente con los gases de oxidación entrantes, en particular óxido de fósforo, de la zona libre de reacción.

40 Según un aspecto relacionado de la invención, un método para producir pentóxido de fósforo incluye formar un lecho del horno de secado usando aglomerados de alimentación en un horno de secado rotatorio en contracorriente, teniendo el lecho una longitud y conteniendo los aglomerados partículas de mineral de fosfato, partículas de material carbonoso, y suficientes partículas de sílice para que los aglomerados presenten una relación molar de calcio a sílice menor que 1,0. El método incluye mantener la temperatura del lecho a 1180 °C, o más, a lo largo de al menos un 50 % de la longitud del lecho sin que exceda de 1380 °C a lo largo de toda la longitud del lecho. Se genera el
45 efluente gaseoso del horno de secado y se recoge pentóxido de fósforo del efluente de gases del horno de secado, descargándose del horno de secado un residuo que contiene aglomerados tratados y menos de un 10 % del aporte de fosfato de los aglomerados al horno de secado que queda en el residuo como fosfato.

Como resultado de la investigación descrita en la presente memoria, se descubrió recientemente que reducir la relación de superficie a volumen del lecho quizá proporcione el beneficio más significativo, en particular junto con el
50 uso de coque de petróleo no calcinado o carbón como fuente de materia prima carbonosa en los aglomerados. Para tratar un determinado volumen de lecho, se proporciona una cantidad estequiométrica de oxígeno para generar suficiente calor en el efluente de gases para ejecutar el procedimiento. Suministrar el oxígeno del aire mueve un volumen específico de gases de la zona libre de reacción del horno de secado en contracorriente a los sólidos del horno de secado.

55 En el aumento de escala, los hornos de secado de tamaño comercial normalmente exceden de un diámetro mínimo por encima del cual las pérdidas de calor de la envoltura del horno de secado se hacen insignificantes. El área

transversal del lecho y la zona libre de reacción se aumentan de escala con el cuadrado del diámetro del horno de secado. Puesto que el área transversal del lecho es directamente proporcional al cuadrado del diámetro del horno de secado, así el volumen del lecho es, la cantidad estequiométrica de oxígeno para el volumen del lecho, y el correspondiente volumen específico de gases de la zona libre de reacción del aire que proporciona el oxígeno. Sin embargo, el área transversal de la zona libre de reacción también es directamente proporcional al cuadrado del diámetro del horno de secado, así la velocidad del gas que fluye contracorriente a los sólidos del horno de secado es independiente del diámetro del horno de secado a una determinada temperatura de operación.

Puesto que la celeridad de los gases respecto a los sólidos del horno de secado es aproximadamente la misma, la turbulencia es aproximadamente la misma y la transferencia de gases oxidantes de la zona libre de reacción al lecho es aproximadamente la misma sin tener en cuenta el diámetro del horno de secado, siempre que la configuración del horno de secado sea la misma. El horno de secado puede incluir damas para controlar mejor la profundidad de los sólidos por la longitud del horno de secado, especialmente cuando se desea un volumen de lecho incrementado. Las damas pueden tener una concepción cónica, larga, para limitar la turbulencia que de otro modo puede resultar de su uso.

La superficie disponible para transferencia de calor de los gases de la zona libre de reacción a los sólidos del horno de secado en el lecho es directamente proporcional a la longitud del horno de secado. Si se usa aire estequiométrico para oxidar el fósforo, el monóxido de carbono y los hidrocarburos del lecho, entonces el flujo total de gases en el horno de secado se incrementa para un volumen de lecho incrementado. Así, la celeridad de los gases en el horno de secado es directamente proporcional a la longitud del horno de secado.

Se usan hornos de secado largos en procedimientos de transferencia de calor para que sea máxima la utilización de calor en procedimientos como la producción de cemento por proceso húmedo, etc. En un procedimiento KPA, se usa una cantidad estequiométrica de carbono para reducir el fósforo del lecho. La reducción produce una cantidad específica de combustibles a partir del lecho que, cuando se oxidan con aire, proporcionan un exceso moderado de calor en el horno de secado. El calor en exceso proporciona una temperatura del efluente de gases del horno de secado mayor de la que se requeriría. Un resultado directo es que un horno de secado adecuado para el procedimiento KPA puede ser más corto en vez de más largo. El horno de secado más corto presenta una condición que también beneficia que se queme el carbono a medida que se reduce la velocidad de los gases de la zona libre de reacción. Así, en el procedimiento KPA, la velocidad con que se quema el carbono se incrementa en los hornos de secado más largos a medida que se incrementa la velocidad de los gases de la zona libre de reacción.

La evaluación de tres fuentes de datos llevó a que se quemara el carbono en hornos de secado discontinuos y comerciales. Como primera fuente, se dispone de suficientes datos en Folmo *et al.*, «Ilmenite Direct Reduction Project in Norway using the GRATE-CAR(TM) Process», Conferencia del AIME (Instituto Americano de Ingenieros de Minas, por sus siglas en inglés), 1992, complementado por información de los ingenieros Allis Chalmers que pusieron en marcha la instalación. Los datos pertenecen a la velocidad con que se quema el carbono en un horno de secado reductor de 5,8 metros {19 pies} de diámetro por 70,7 metros {232 pies} de largo que trata mineral de ilmenita en Tyssedal, Noruega, desde 1986 para producir hierro metálico y un residuo de TiO_2 de mayor valor. Se mantuvieron los sólidos del horno de secado a aproximadamente 1170 °C y se quemó el carbono a un régimen de aproximadamente 0,5 kg {1,1 libra} por hora por 0,1 m² {pie cuadrado}. Aunque no se proporcionan suficientes datos en el artículo de Folmo para estimar la celeridad en la zona libre de reacción, el horno de secado fue alargado un poco, lo que probablemente dio como resultado un caudal de gases en la zona libre de reacción de quizás 7,6 metros {25 pies} por segundo, como es común en los hornos de secado de esta conformación.

Como segunda fuente, en el artículo de Leder discutido en la sección antecedentes anterior, la temperatura del lecho del horno de secado fue de promedio aproximadamente 1200 °C por la longitud donde se determinó que se quemaba carbono en un promedio en el intervalo de 0,09 a 0,14 kilogramos {de 0,2 a 0,3 libras} por hora por 0,1 m² {pie cuadrado}. La celeridad de los gases en este horno de secado mucho más corto fue un promedio de aproximadamente 1,0 metro {3,3 pies} por segundo.

Como tercera fuente, se determinó cuidadosamente que un horno de secado discontinuo de 34,3 centímetros {13,5 pulgadas} usado en el ejemplo 3 descrito a continuación producía que se quemaran de carbono de aproximadamente 0,9 kilogramos {2 libras} por hora por 0,1 m² {pie cuadrado} durante el tiempo que se estuvieron calentando los sólidos a la temperatura de reacción.

La primera observación que puede realizarse a partir de los datos anteriores implica que se quema carbono como una primera aproximación que está directamente relacionada con la superficie del lecho del horno de secado, que a su vez está directamente relacionada con el diámetro del horno de secado y la longitud del horno de secado. En los dos sistemas de horno de secado continuos anteriores, la cantidad de superficie en los sistemas de horno de secado cambia por un factor de 55, pero que se quema carbono solo por un factor de 3 a 4. La mayor parte de la velocidad de quemado superior en el horno de secado más grande se debe al caudal incrementado de los gases de la zona libre de reacción.

La tasa de quemado de carbono en el horno de secado discontinuo es un factor de 7 a 10 mayor que en el horno de secado continuo a pesar de que la celeridad del gas de la zona libre de reacción «aparente» es solo de 0,1 metros

{0,44 pies} por segundo. El horno de secado discontinuo se cierra con una tapa perpendicular con un orificio de 22,9 centímetros {9 pulgadas}. De hecho todos los gases del horno de secado salen por el orificio relativamente pequeño con una celeridad de salida de aproximadamente 1,5 metros {5 pies} por segundo. El flujo de gas por el orificio relativamente pequeño arrastra a otro gas en el horno de secado que se bifurca hacia el lecho cuando golpea la tapa, estableciéndose un fuerte flujo de gas de reciclado. Cuando este flujo de gas golpea el lecho en la porción inferior de la tapa, incide directamente en la superficie del lecho y el momento conduce a los gases oxidantes directamente al lecho, dando como resultado que se queme más carbono. La alta turbulencia en el horno de secado discontinuo ocasiona que se queme mucho carbono y limita un rendimiento elevado en los procedimientos de reducción en el horno de secado discontinuo. El horno de secado discontinuo representa la herramienta estándar usada comúnmente en el desarrollo de los procedimientos en horno de secado. El aumento del quemado asociado a la turbulencia en el horno de secado discontinuo lleva aparentemente a los investigadores a subestimar las provisiones para reducir los procedimientos en lecho.

En un horno de secado continuo que opera como se conoce previamente, los aglomerados de la alimentación entran a aproximadamente 125 °C y están lejos del extremo de entrada del horno de secado en el momento en que alcanzan la temperatura de 700 °C, cuando se quema el carbono del lecho lo suficientemente rápido como para que sea un problema para el procedimiento. En ese punto, los gases en el horno de secado fluyen suavemente sobre los sólidos del horno de secado con turbulencia mínima. En los aspectos de la presente invención, podría reducirse la turbulencia incrementada tapando los extremos del horno de secado en vez de usar una dama abrupta para retener los sólidos en el lecho.

La cantidad de carbono presente en el lecho del horno de secado se refiere al volumen del lecho, que se relaciona con el cuadrado del diámetro del horno de secado. La cantidad de carbono que se quema es proporcional a la superficie que se relaciona con la primera potencia del diámetro del horno de secado. Por lo tanto, la fracción de carbono que se quema en el lecho del horno de secado está relacionada directamente con la inversa del diámetro del horno de secado. Como se muestra en el ejemplo 3 a continuación, la magnitud de la tasa de quemado de carbono es tal que en un horno de secado discontinuo pequeño (por ejemplo, un horno secador discontinuo de 34,3 centímetros {13,5 pulgadas} de diámetro) es difícil que quede carbono en los sólidos del horno de secado después de calentarlos a la temperatura de reacción. En hornos de secado continuos, grandes, queda una fracción de carbono mucho mayor en los sólidos del horno de secado.

Otro factor que afecta directamente a la cantidad que se quema de carbono es cuánto tiempo se exponen los sólidos del horno de secado a los gases oxidantes de la zona libre de reacción a medida que se calientan a la temperatura de reacción. En el procedimiento KPA, calentar rápidamente los aglomerados de la alimentación a la temperatura de reacción implica un medio de oxidar parte de los gases de salida de fósforo y monóxido de carbono de la reacción de reducción del fosfato descendiendo a lo largo del horno de secado usando el sistema de control del horno de secado descrito a continuación para la figura 1 y/o el ejemplo 5.

En un horno de secado de planta piloto continuo de 1,8 metros {6 pies} de diámetro, (21,9 metros {72 pies} de longitud diseñado para baja turbulencia, un sistema de horno de secado con una relación de superficie a volumen de lecho multiplicada por el tiempo de calentamiento del lecho menor que $164 \text{ minutos} \cdot \text{m}^2/\text{m}^3$ ($50 \text{ minutos} \cdot \text{pie}^2/\text{pie}^3$) puede obtener rendimientos mayores que un 92 % con alta producción, baja volatilización de impurezas, vida útil del refractario prolongada y eliminación de la reacción de competición de la sinoita descrita a continuación. Como se explica a continuación con más detalle, los hornos de secado de diámetro más grande de más de 3,7 metros {12 pies} que operan en condiciones idénticas de otro modo pueden proporcionar mayores rendimientos, por ejemplo, mayores que un 95 %.

Junto con el uso de material carbonoso no calcinado en los aglomerados de la alimentación, la relación superficie/volumen en el lecho del horno de secado proporciona incluso más beneficio. El material carbonoso no calcinado se descompone cuando se calienta para formar hidrocarburos gaseosos (en su mayoría metano) y un residuo de carbono estable conocido en la industria como «carbono fijo», que no se volatiliza a las temperaturas del procedimiento y es el agente reaccionante usado para reducir el mineral de fosfato. Los compuestos volátiles en los componentes carbonosos del mineral de fosfato y el carbón empiezan a desprenderse tan pronto como se calientan los aglomerados de la alimentación por encima de la temperatura ambiente. El coque de petróleo verde, que ya se ha sometido a temperaturas de coquización, pueden empezar a desprender hidrocarburos a aproximadamente 600 °C. La mayor parte de los materiales carbonosos acaban desprendiendo sus hidrocarburos por aproximadamente 950 °C.

Durante el calentamiento del lecho, no tiene lugar típicamente oxidación del carbono fijo por el aire en una tasa significativa hasta que alcanza temperaturas por encima de aproximadamente 700 °C, con posterioridad a que los compuestos volátiles del coque de petróleo verde en los sólidos del horno de secado empiecen a ejercer su efecto protector a aproximadamente 600 °C. Aun así, puede tener lugar transferencia de P_4O_{10} al lecho desde el momento en que los sólidos entran en el horno de secado hasta que alcanzan la temperatura de reacción. Así, el tiempo que supone llevar los sólidos del horno de secado desde la entrada del horno de secado a 1180 °C define «el tiempo de calentamiento» en el contexto del presente documento, a menos que se indique de otro modo. Sin embargo, está claro que la disponibilidad del material carbonoso no calcinado en los sólidos del horno de secado hace el procedimiento algo más tolerante a una velocidad de calentamiento de los sólidos del horno de secado más lenta.

- Durante el periodo vulnerable cuando los aglomerados de la alimentación se están calentando a la temperatura de reacción, la observación indica que la volatilización de los hidrocarburos gaseosos proporciona un arrastre gaseoso, que limita significativamente el transporte de especies oxidantes de la zona libre de reacción del horno de secado al lecho del horno de secado. La extensión del arrastre gaseoso de hidrocarburos es directamente proporcional al diámetro del horno de secado. Esto es, la cantidad de compuestos volátiles presentes en el lecho es directamente proporcional al volumen del lecho (es decir, el cuadrado del diámetro del horno de secado), mientras el área en que los compuestos volátiles salen del lecho es proporcional al área del lecho (es decir, el diámetro del horno de secado). Así, el flujo de hidrocarburos desde la superficie del lecho es directamente proporcional al diámetro del horno de secado.
- 5 Sin embargo, la cantidad de compuestos volátiles en el coque de petróleo verde es del orden de diez veces menor que la cantidad de metal fósforo y monóxido de carbono formados después de que un volumen determinado de aglomerados alcanza 1180 °C. Por lo tanto, la eficacia del arrastre de los gases oxidantes de la zona libre de reacción se incrementa con el aumento a escala del horno de secado a diámetros más grandes, haciendo más importantes las operaciones a escala comercial para realizar esta protección.
- 10 También es importante no permitir que los compuestos volátiles en el coque de petróleo se eleven demasiado puesto que proporcionan calor a un sistema de horno de secado con un efluente gaseoso oxidante y, si se elevan demasiado, entonces se hace más difícil la operación de un horno de secado oxidante. Además, los compuestos volátiles añaden hidrógeno al horno de secado, produciendo por último agua que limita la concentración de ácido fosfórico que puede prepararse a partir del procedimiento. Sin embargo, el coque de petróleo verde con menos de un 12 % en peso de compuestos volátiles puede ser adecuado para uso en el procedimiento KPA. La reducción en la cantidad de carbono quemada con el diámetro creciente del horno de secado debido al efecto de arrastre de los gases volátiles multiplica la reducción en la cantidad de carbono quemada con el diámetro creciente del horno de secado debido a la limitación de la superficie del transporte de gases oxidantes al lecho, proporcionando así una bajada agravada de la cantidad de carbono quemada con el aumento a escala del horno de secado.
- 15 Los hidrocarburos que se desprenden del lecho del horno de secado pueden presentar otro efecto directo sobre la reducción de la cantidad de carbono quemada del lecho del horno de secado. Los hidrocarburos volátiles pueden reaccionar con los gases oxidantes de la zona libre de reacción de manera que se cree un producto que no pueda reducirse por el carbono en el lecho del horno de secado. Considérese la siguiente reacción:
- $$20 \text{CH}_4 \text{ (del lecho)} + \text{CO}_2 \text{ (de la zona libre de reacción)} \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$$
- 25 Ninguno de los productos de reacción puede reducirse por el carbono en el lecho. Como resultado, el hidrocarburo no solo arrastra los gases oxidantes del lecho, sino que también intercepta los gases oxidantes restantes y los transforma en gases no oxidantes. Obsérvese que este efecto también está directamente relacionado con la relación superficie/volumen en el lecho del horno de secado y multiplica la reducción en la fracción quemada de carbono por los dos mecanismos discutidos anteriormente.
- 30 A pesar de que el uso de material carbonoso no calcinado desprende compuestos volátiles eficaces en la reducción sustancial de la combustión de carbono en hornos de secado suficientemente grandes, su desprendimiento del lecho es en gran parte completo a 950 °C, abandonando el lecho en gran parte desprotegido entre 950 °C y 1180 °C, donde la reacción de reducción de mineral de fosfato transcurre a una velocidad razonable. Para minimizar la cantidad de carbono quemada durante ese intervalo, los sólidos del horno de secado que entran pueden calentarse a la temperatura de reacción tan rápido como sea posible.
- 35 Las provisiones especiales pueden prepararse para calentar rápidamente los sólidos del horno de secado. El procedimiento KPA es inusual por que esencialmente todo el combustible requerido para calentar el horno de secado y los aglomerados de la alimentación y proporcionar calor para la reacción endotérmica de reducción de fosfato se genera como resultado de la propia reacción de reducción. La reacción forma metal de fósforo y efluente de gases de monóxido de carbono según la reacción:
- $$40 \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 9 \text{SiO}_2 + 15 \text{C} \rightarrow 3/2 \text{P}_4(\text{gas}) + 15 \text{CO}(\text{gas}) + 9 \text{CaSiO}_3 + \text{CaF}_2$$
- 45 La combustión del monóxido de carbono y metal de fósforo de la reacción de reducción, los compuestos volátiles de coque que se queman y la oxidación de algo del carbono del lecho generan todo el calor necesario para el procedimiento KPA. No obstante, el calor debe distribuirse hacia abajo del horno de secado que se tiene que usar con eficacia. Los gases de combustión calientes que resultan de quemar el fósforo y el monóxido de carbono no tienen suficiente calor latente suficiente para suministrar las necesidades endotérmicas de la reacción de reducción del fosfato. Por lo tanto, los intentos previos por Hard, Megy, etc. para efectuar el procedimiento KPA haciendo pasar aire completamente al extremo del quemador del horno de secado dio como resultado temperaturas incontroladas por una longitud pequeña del horno de secado cerca del quemador.
- 50 Dicha reacción incontrolada tuvo lugar en la planta piloto del horno de secado continuo del artículo de Leder discutido en la sección antecedentes anterior y no se limita solo a su ejecución, sino que se fuerza a que opere con formulaciones de alimentación de alto contenido en sílice, efluentes gaseosos reductores y un pico de alta temperatura cerca del extremo del quemador. Junto con rendimientos moderados, las restricciones del
- 55

procedimiento dieron como resultado provisiones comerciales disminuidas para el procedimiento. Un medio para propagar el calor generado quemando el gas de metal de fósforo y monóxido de carbono abajo del horno de secado es limitar la cantidad de oxígeno presente en el sitio de reacción cerca del quemador. Limitar el oxígeno deja al fósforo y el monóxido de carbono en la zona libre de reacción que se quema después con aire frío de los puertos de aire por encima del lecho como se requiere para suministrar una temperatura uniforme abajo del horno de secado.

Los hornos de secado con puerto no son comunes, pero se han usado previamente en varios procedimientos comerciales de hornos de secado para suministrar aire por encima del lecho para la combustión abajo del horno de secado o poner aire u otros gases bajo el lecho como un agente reaccionante. Usar un horno de secado con puertos para suministrar aire por encima del lecho controlado al procedimiento KPA permite que se mantenga la temperatura en un perfil de temperatura óptimo para promover la reacción de reducción del fosfato por la mayor parte de la longitud del horno de secado y llevar los sólidos del horno de secado que entran rápidamente a la temperatura de reacción. Por la reducción del tiempo que emplean los aglomerados de la alimentación del horno de secado en alcanzar la temperatura de la reacción puede reducirse el carbono quemado. Como se discute a continuación en relación con la figura 1, puede aplicarse un sistema de control para conseguir los efectos deseados de adición de aire por encima del lecho.

Se acumulan otros diversos beneficios al establecimiento de una zona de reacción larga a una temperatura del lecho del horno de secado mínima suficiente, incluyendo: velocidades de tratamiento muy mejoradas debido a tiempos de reacción más largos para la transferencia del calor, vida útil del refractario más larga, reducción de formación de clínker e interacciones de los sólidos del refractario-horno de secado, eliminación de la formación de sinoita y minimización de la pérdida de azufre, sodio, potasio y flúor del lecho.

Como resultado de la investigación descrita en la presente memoria, se descubrió recientemente que la reacción de la sinoita tiene lugar durante la operación del procedimiento KPA si se efectúa a temperaturas mayores. La reacción del nitrógeno de la zona libre de reacción y sílice con carbono fijo en el lecho del horno de secado reductor compete con la reacción de reducción del fosfato por encima de 1310 °C. Entre 1180 °C y 1310 °C tiene lugar la reacción del fósforo, pero no la reacción de la sinoita. Si se calienta el residuo del horno de secado del KPA a por encima de 1310 °C después de que se haya reducido el mineral de fosfato, entonces transcurre la reacción de la sinoita, utilizando el carbono en exceso. Cuando se agota el carbono del residuo de sólidos del horno de secado, se vuelve más pegajoso y más difícil de manipular. La sinoita no ayuda de otro modo al procedimiento KPA, así es útil lograr una producción máxima y la descarga de sólidos del horno de secado del horno de secado tan pronto como se haya reducido el mineral de fosfato.

Un método adicional para limitar que se queme el carbono en el horno KPA incluye añadir una pequeña cantidad de piezas de pequeño tamaño, sueltas, de un material carbonoso junto con los aglomerados de la alimentación de materia prima del horno de secado de KPA. Si el horno de secado tiene una relación superficie/volumen del lecho suficientemente pequeña y una velocidad de calentamiento de la alimentación suficientemente rápida, entonces son suficientes pequeñas cantidades de material carbonoso en una cantidad entre aproximadamente un 1 % y 2 % del peso de los aglomerados de la alimentación para proporcionar que se queme carbono de sacrificio en todos los aglomerados de la alimentación mientras se calientan a la temperatura de reacción. Tales adiciones de carbono de sacrificio fuera de los aglomerados de la alimentación son más eficaces que añadir más carbono a la mezcla de materias primas que constituyen los aglomerados.

Existe una ventaja en el uso de material carbonoso no calcinado puesto que los compuestos volátiles de ahí contribuyen al efecto de arrastre de los compuestos volátiles y a la reacción con el flujo de oxígeno que entra de la zona libre de reacción, disminuyendo la condensación de P_4O_{10} y la formación de metafosfato de calcio. Es particularmente ventajoso usar material carbonoso que desprenda algunos compuestos volátiles entre 100 °C y 650 °C, lo que limita la transferencia de P_4O_{10} de la zona libre de reacción del horno de secado a los aglomerados de materias primas frías que entran en el horno de secado. El P_4O_{10} se condensa de otro modo en las esferas de alimentación frías a menos de 485 °C y pueden reaccionar con fluoroapatito ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) para formar metafosfato de calcio. Adicionalmente, el P_4O_{10} puede reaccionar con carbono a aproximadamente 800 °C. El enriquecimiento de las esferas de alimentación con fósforo de tal manera recicla esencialmente el fósforo del extremo posterior del horno de secado al extremo frontal. Tal enriquecimiento acentúa el carbono quemado poniendo una demanda incrementada en carbono para reducir de nuevo el fósforo en el P_4O_{10} condensado y/o el metafosfato de calcio. Aunque la transferencia de masa lenta de la zona libre de reacción del horno de secado al lecho limita la extensión de este suceso, en particular en hornos de secado más grandes, puede aminorarse además por la volatilización a baja temperatura de compuestos orgánicos del material carbonoso.

Si el mineral de fosfato tiene un nivel orgánico adecuado es útil para este fin. El carbón también tiene compuestos orgánicos volátiles a baja temperatura que son útiles para este fin. El material carbonoso puede ser más eficaz si se dimensiona en piezas pequeñas que presenten una superficie máxima para el flujo de oxígeno que entra. El tamaño de partícula no debería ser tan pequeño como para que se ocluya como polvo en los gases de la zona libre de reacción del horno de secado. Se ha encontrado que es eficaz el material carbonoso en el intervalo de tamaño de 0,6 centímetros {1/4 pulgada} a 1,3 centímetros {1/2 pulgada}.

- Puede ser importante para el procedimiento una molienda fina del material carbonoso y su distribución eficaz en los aglomerados de materia prima. Jacob *et al.*, «Reduction of Tricalcium Phosphate by Carbon», *I&EC*, vol. 21, número 11, 1929, 1126-1132 y Mu *et al.*, «Thermodynamics and Kinetics of the Mechanism of Reduction of Phosphate Ores by Carbon», *Met. Trans. B*, 17B, 1986, 861-868 discuten que la reducción de fosfato con carbono es una reacción de primer orden, pero ni describen el efecto de la superficie del carbono sobre la velocidad de reacción ni el efecto de la mezcla íntima. La observación indica que la etapa que controla la velocidad en el procedimiento KPA es la difusión de moléculas de fósforo y sílice por una capa de metasilicato de calcio creciente alrededor de cada partícula de carbono. A medida que aumenta el espesor de la capa, la reacción se ralentiza, dando el comportamiento de velocidad de reacción de primer orden conocido.
- 5 Moler el carbono más fino no solo proporciona una mayor superficie para un peso de carbono determinado, sino que también disminuye la distancia entre las partículas de carbono. Así, la trayectoria de la difusión para las partículas de carbono se acorta para el fosfato y la sílice. Basándose en los datos de investigación descritos en la presente memoria, se descubrió recientemente que el diámetro de partícula de carbono se retrae a medida que este reacciona, dando como resultado un vacío entre el carbono y el mineral de fosfato/sílice que puede añadir resistencia extra a la reducción de fosfato cuando el tamaño de partícula del carbono es mayor que la malla 200. Con tales partículas de carbono de tamaño más grande, existe una velocidad de reacción más lenta debido a una superficie específica menor. También, la distancia añadida entre las partículas da como resultado un incremento logarítmico en el tiempo que les lleva a consumir a una temperatura determinada todo el fosfato entre las partículas.
- 10 La mezcla íntima del carbono asegura la realización de las características de difusión ventajosas y puede lograrse de manera eficaz por comolienda de las materias primas. De otro modo, las partículas de carbono, a pesar de ser más pequeñas, pueden agruparse entre sí y proporcionar menos beneficio puesto que un grupo de partículas pequeñas actúa como una sola partícula grande. Mantener una temperatura de reacción mayor puede incrementar la velocidad de difusión de fosfato/sílice para superar la falta de mezcla o un tamaño de partícula de carbono más grande. Sin embargo, una temperatura de reacción mayor puede reducir la producción del horno de secado, incrementar la volatilización de las impurezas del lecho, incrementar el carbono quemado, conducir a una vida útil del refractario reducida y a crear otros problemas. La observación indica que el coque de petróleo verde molido del circuito abierto, el 80 % en peso del cual presenta un tamaño menor que la malla 200, que proporciona una cantidad de carbono fijo 1,3 veces el requerimiento de carbono teórico para la reducción de todo el fosfato en el mineral, puede llevar a cabo más del 95 % de la reducción del fosfato en menos de dos horas cuando se mezcla íntimamente en los aglomerados. Sin embargo, más del 95 % de la reducción de fosfato lleva más de seis horas si se usa en su lugar coque de malla -140 / +200. Molienda de «circuito abierto» se refiere a molienda discontinua hasta que una carga de material satisface la especificación frente a «circuito cerrado» donde el material que satisface la especificación se retira de manera continua y queda otro material para molienda adicional. La molienda de circuito abierto genera, así, más finos.
- 20 Según la invención, un método de producción de pentóxido de fósforo incluye formar un lecho del horno de secado usando aglomerados de alimentación en un horno de secado rotatorio a contracorriente, teniendo el lecho una longitud y conteniendo los aglomerados partículas de mineral de fosfato, partículas de material carbonoso, y suficientes partículas de sílice para que los aglomerados presenten una relación molar de calcio a sílice menor que 1,0. Los aglomerados individuales presentan sustancialmente una misma composición elemental, una misma relación molar de calcio a sílice, y una misma proporción de carbono fijo en exceso comparado con un requerimiento de carbono teórico para la reducción de todo el fosfato en el mineral. La comolienda y otros conceptos descritos en la presente memoria pueden proporcionar dichos aglomerados. El método incluye mantener la temperatura del lecho a 1180 °C o más a lo largo de una porción del lecho y establecer una relación de superficie a volumen del lecho multiplicada por un tiempo para calentamiento del lecho hasta 1180 °C menor que 164 minutos-m²/m³ (50 minutos-pie²/pie³) para obtener un rendimiento mayor que un 90 %.
- 25 Como ejemplo, la temperatura del lecho puede mantenerse a 1260 °C, o más, a lo largo de al menos el 50 % del lecho. Mantener la temperatura del lecho puede incluir no exceder de 1380 °C a lo largo de todo del lecho. El método puede incluir además proteger el lecho con los compuestos volátiles que se desprenden del material carbonoso durante el calentamiento del lecho desde aproximadamente 600 °C a aproximadamente 950 °C. También, el lecho del horno de secado puede incluir, inicialmente, de aproximadamente un 1 % a aproximadamente 2 %, en peso, de coque o carbón de asiento. Dicho asiento puede proteger el lecho con compuestos volátiles que se desprenden del coque o carbón de asiento durante el calentamiento del lecho desde aproximadamente 100 °C a aproximadamente 650 °C.
- 30 Puede añadirse aire y/u oxígeno sobre el lecho a través de diversos puertos a lo largo del lecho, teniendo los puertos suficiente ubicación, número y producción para disminuir el tiempo de calentamiento del lecho hasta 1180 °C comparado con un tratamiento idéntico de otro modo sin el aire y/u oxígeno sobre el lecho. Los sistemas de control pueden proporcionar un seguimiento de la temperatura en la superficie interna del horno de secado en diversos puntos a lo largo del lecho, poniendo en contacto la superficie interna del lecho, y también siguiendo el contenido de oxígeno y de monóxido de carbono de los efluentes gaseosos del horno de secado. Un seguimiento adicional del contenido de dióxido de carbono puede proporcionar una comprobación frente a los valores obtenidos para el contenido de oxígeno y monóxido de carbono.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

Las Patentes de Lapple y Megy introducidas en la sección antecedentes especifican una relación molar de calcio a sílice mayor que 1,0. Sin embargo, la observación indica que una composición eutéctica entre el producto de metasilicato de calcio de la reacción de reducción y fluorapatito no reaccionado surge en algún momento por la etapa de reducción en dichos procedimientos y da como resultado problemas de fusión en los intentos para llevar a cabo dichos procedimientos en hornos de secado rotatorios. Se cree que todos los intentos para llevar a cabo el procedimiento KPA con relaciones molares de calcio a sílice mayores que 1,0 no pueden tener éxito a menos que se apliquen relaciones de calcio a sílice muy altas, como se explicaba en la Patente de Park. Por consiguiente, la invención está limitada ventajosamente a una relación menor que 1,0.

La figura 1 muestra un diagrama de bloques que demuestra el flujo del procedimiento para el procedimiento KPA. Puede tratarse una variedad de minerales de fosfato por el procedimiento KPA ajustando la composición de la materia prima para alojar en la misma el nivel de impurezas. Por ejemplo, si la mezcla de materia prima contiene menos de aproximadamente un 1,5 % en peso de Al_2O_3 , entonces pueden tratarse las mezclas de sílice con relaciones molares de calcio a sílice que se aproximen a 1,0. Por otra parte, si se tratan minerales con hasta aproximadamente un 3 % en peso de Al_2O_3 , entonces la relación de calcio a sílice puede ser menor que 0,5 para reducir los problemas de fusión en el horno de secado y proporcionar suficiente ventana de temperaturas para la operación comercial. No existe necesidad de retirar finos del mineral. Algunos finos son beneficiosos en la formación de aglomerados fuertes para el procedimiento KPA. Si se usa mineral lavado para control de impurezas o para reducir la humedad en el mineral de alimentación, entonces las adiciones de bentonita o de otra arcilla a la mezcla de materias primas ayuda a preparar esferas suficientemente fuertes.

La cantidad de sílice añadida también afecta al equilibrio de calor total del horno de secado. Se usan cantidades mayores que las estequiométricas de carbono fijo para reducir completamente el mineral de fosfato en el procedimiento KPA. La reducción de mineral de fosfato produce una cantidad estequiométrica de vapor de metal de fósforo y combustible de monóxido de carbono. Así, el procedimiento KPA tiende a desarrollar más calor del que es suficiente utilizar en el horno de secado con un efluente gaseoso oxidante. La sílice adicional en la mezcla utiliza algo del calor aunque a expensas de costes de molinera y manipulación adicionales.

Los depósitos de mineral de fosfato, tal como es extraído, tienen con frecuencia suficiente contenido de sílice para satisfacer los requerimientos del procedimiento KPA. A veces se usa una mezcla del mineral lavado y no lavado para proporcionar suficientes arcillas para aglutinante, pero puede tener lugar cierta eliminación de arcilla para satisfacer el nivel deseado de aluminio para un nivel de adición de sílice determinado. El nivel de potasio y sodio en el mineral puede ser un problema si son niveles inusualmente altos. Las impurezas de hierro pueden reducir el rendimiento por combinación con fósforo para formar una aleación de ferrofósforo que permanezca en el residuo del horno de secado. En los niveles normalmente encontrados en los depósitos de mineral de fosfato de EE. UU., el hierro reduce el rendimiento a óxido de fósforo en el efluente gaseoso por un porcentaje entre un 1,5 % y 3 %.

En algunos casos, puede ser económicamente ventajoso usar mineral de fosfato con roca de fosfato en guijarros retirada para otros usos y la sílice restante, mezcla de roca de fosfato beneficiada por flotación de ácidos grasos para ajustar el nivel de sílice. Los altos niveles de humedad en la mezcla de mineral de fosfato tal como es extraído, que es caro secar, puede afectar a la selección de la materia prima para el procedimiento. La arcilla añadida al procedimiento normalmente contiene altos niveles de humedad asociados, pero normalmente tiene una distribución de tamaño de partícula en gran parte por debajo de la malla 200. Así, no se requiere que se mueva la arcilla y puede añadirse arcilla húmeda a las otras materias primas molidas en seco, suministrando también el agua requerida en la aglomeración o en la operación de esferoidización. Dicha medida reduce los requerimientos de secado global cuando la arcilla húmeda es el aglutinante.

Puede seleccionarse el mineral de fosfato para usar en el procedimiento KPA de manera que se minimice su coste. Si una mina sirve para tanto KPA como plantas de producción de ácido fosfórico dihidratado, entonces se dispone de opciones adicionales para seleccionar el mineral de fosfato a partir de uno de los vapores parcialmente beneficiados como componente de la mezcla de materias primas de KPA.

En depósitos de mineral seco, la alimentación de mineral de fosfato al procedimiento KPA puede ser matriz de mineral de fosfato tal como se extrae. Parte de la matriz puede garantizar el lavado si la concentración de Al_2O_3 es demasiado alta y pueden desearse adiciones de sílice si el mineral no contiene suficiente sílice.

Puede añadirse suficiente material carbonoso al mineral de fosfato para dar como resultado un contenido de carbono fijo en la mezcla de materia prima de aproximadamente 1,3 veces el carbono teórico requerido para reducir el fosfato contenido en la mezcla de materias primas. El contenido en compuestos volátiles del material carbonoso puede limitarse a menos de un 12 % en peso para conseguir un equilibrio térmico favorable en el horno de secado del procedimiento KPA (manteniéndose un efluente gaseoso oxidante) y para limitar la adición de hidrógeno a las materias primas. El nivel de aporte de hidrógeno al horno de secado limita la concentración máxima de ácido fosfórico que puede prepararse en el procedimiento KPA. Puede usarse coque de petróleo verde como material carbonoso con compuestos volátiles en el intervalo entre un 8 % y 10 %, en peso, donde son suficientemente altos para ofrecer que el carbono esté protegido de ser quemado en hornos de secado más grandes, pero no tan alto como para que las adiciones de hidrógeno interfieran con la producción de ácido fosfórico al 76 % del procedimiento KPA.

- Puede usarse coque de petróleo verde con alto contenido de azufre en el procedimiento KPA puesto que la mayoría del azufre permanece en el residuo del horno de secado en un procedimiento efectuado óptimamente. Con la producción de energía como principal uso alternativo para el coque de petróleo, el coque de petróleo con alto contenido de azufre es generalmente más barato que el coque de petróleo con bajo contenido de azufre debido al
- 5 gasto que supone retirar el azufre del gas residual de las centrales eléctricas. Aunque el carbón puede ser igualmente eficaz para tales fines en el procedimiento KPA, solo el carbón con contenido de compuestos volátiles inusualmente bajo presenta niveles de hidrógeno suficientemente bajos para restringir los problemas de equilibrio térmico y la limitación de la concentración del producto de ácido fosfórico. Alternativamente, el carbón puede calcinarse, pero entonces el coste del tratamiento adicional se convierte en un factor.
- 10 Un ejemplo de una mezcla de alimentación de materia prima adecuada para un depósito favorable en el estado de EE. UU. de Idaho es una matriz de mineral primario tal como se extrae que ha sido tratada para retirar el material mayor que 7,6 centímetros {3 pulgadas} y 0,09 partes de coque petróleo verde de tamaño 7,6 centímetros {3 pulgadas} y menor. Para suministrar un horno de secado rotatorio con un diámetro de 5,8 metros {19 pies} (en el interior de los ladrillos) para preparar 200 000 toneladas inglesas cortas al año (base de P_2O_5) en la forma de ácido superfosfórico (SPA) se requieren aproximadamente 104 326 kilogramos {230 000 libras}/hora ($kg\{lb\}/h$) de mineral
- 15 de matriz primario y 10 433 kg/h {23 000 lb/h } de coque de petróleo verde.
- En el flujo del procedimiento de la figura 1, se analiza y se mide la humedad de las materias primas para formar una mezcla de materias primas secada después a un 1,5 % en peso de humedad en secador rotatorio usando calor residual del refrigerador rotatorio usado posteriormente en el procedimiento. Se dimensiona la mezcla de minerales seca a aproximadamente 1 centímetro {3/8 pulgadas} en un circuito de trituración/tamizado y se hace pasar a un molino de esferas de circuito abierto para molienda en seco al 80 % - malla 200. A continuación, se añade humedad al 9 % en peso a la mezcla de materias primas comolidas y el resultado se conformó en esferas en un circuito de tamizado con tambor/rodillo de esferoidización con la adición de un 3 % en peso de agua adicional en las atomizaciones del tambor de esferoidización para controlar el crecimiento de las esferas. Las esferas presentan
- 20 desde más de 0,6 centímetros {1/4} a menos de 1,3 centímetros {1/2 pulgadas} (+1/4 / -1/2) de diámetro.
- Después, se estratifican las esferas verdes húmedas en una cinta de acero inoxidable perforada y se secan en un secador de cinta a baja temperatura con calor residual del refrigerador de sólidos gastados del horno de secado posterior en el procedimiento. Además, se añade desde un 1 % en peso (por ejemplo, 1134 kilogramos {2500 lb/h }) de carbón bituminoso medido a +0,6 centímetros {1/4} / -1,3 centímetros {1/2 pulgada} a las esferas de la alimentación húmedas a medida que pasan al secador de cinta continuo. La alimentación de aglomerados/carbón bituminoso sale del secador a 125 °C y pasa a un horno de secado rotatorio de 5,8 metros {19 pies} de diámetro (en el interior de los ladrillos).
- 30 El horno de secado de la figura 1 es un horno de secado con puertos equipado con un canal circunferencial con una junta móvil que pasa aire desde los sopladores fuera del horno de secado a través de los cabezales con válvulas de control del volumen y puertos al interior de la pared del horno de secado donde el aire se distribuye a lo largo del canal en el ladrillo y después a la zona libre de reacción del horno de secado a través de rendijas en el ladrillo. Se abren y se cierran las válvulas de cierre en cada uno de los cabezales durante cada rotación para que pase aire a la zona libre de reacción solo cuando los puertos estén por encima del lecho del horno de secado. El artículo de Folmo referido anteriormente describe dicho horno de secado.
- 35 Sin embargo, el horno de secado de la figura 1 incluye adicionalmente un sistema de control de la temperatura y los efluentes gaseosos. El horno de secado está equipado con termopares integrados cada 1,8 metros {6 pies} que miden la temperatura del ladrillo aproximadamente un centímetro {3/8 pulgadas} por debajo de la superficie caliente del ladrillo. La temperatura detectada por estos termopares puede relacionarse con la temperatura de la superficie del ladrillo cuando se mide mediante un pirómetro óptico cuando está vacío el horno de secado. Cuando está operando el procedimiento KPA, la llama del quemador de fósforo opaca, blanca, complica la visión del pirómetro óptico, que es la manera común de determinar las temperaturas internas del horno de secado en otros procedimientos. Aun así, los datos de temperatura obtenidos de los termopares pueden depender del control de la adición de aire por los puertos y, así, el perfil de temperatura a lo largo del horno de secado.
- 40 Los aglomerados de la alimentación del horno de secado se calientan rápidamente a 1180 °C por los gases de la zona libre de reacción que fluye en contracorriente, calientes, y se mantienen por encima de esa temperatura durante la mayor parte de la longitud del horno de secado ajustando la adición de aire por su longitud para conseguir las correspondientes lecturas de los termopares integrados del ladrillo. El extremo de la alimentación del horno de secado incluye una dama cónica para reducir la turbulencia asociada a la dama usada comúnmente en estos hornos de secado para retener sólidos. La reducción de la turbulencia en el extremo de la alimentación logra mayor beneficio que en el extremo del quemador puesto que el producto de reacción de metasilicato de calcio que encapsula las partículas de carbono proporciona cierta protección más cerca del extremo del quemador. Se mantiene una pequeña llama en el quemador para estabilizar el frente del horno de secado y lograr un equilibrio térmico global.
- 50 Se incluye un analizador de efluentes gaseosos capaz de analizar CO , CO_2 y O_2 y es seguido de manera continua para asegurar que el horno de secado mantenga efluentes gaseosos ligeramente oxidantes. El sistema de control de
- 60

la adición de aire anterior puede mantener el perfil de temperatura deseado del horno de secado. Sin embargo, puede usarse el analizador del efluente gaseoso para seguir si pueden asegurarse otros cambios en el procedimiento, conforme a la discusión en la presente memoria, de manera que el aire añadido sea también suficiente para oxidar todo el P_4 y el CO , con un ligero exceso de O_2 .

- 5 Los sólidos del horno de secado calientes en la figura 1 salen del horno de secado pasada una cortina de aislamiento a un refrigerador rotatorio. Se recupera calor de las esferas calientes en una corriente de aire que se usa para secar las materias primas combinadas y las esferas verdes del tambor de esferoidización. Las esferas enfriadas salen del refrigerador, por una válvula de aislamiento a una cinta transportadora que retira las esferas gastadas a un lugar de eliminación.
- 10 Los gases calientes que contienen el producto de P_4O_{10} que salen del horno de secado de la figura 1 a aproximadamente $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pasan por un ciclón y después van a una torre de atomización que pone en contacto el efluente gaseoso con ácido fosfórico concentrado enfriado y recirculado que absorbe aproximadamente la mitad del P_4O_{10} allí y enfría el efluente gaseoso a aproximadamente $260\text{ }^\circ\text{C}$. El ácido fosfórico del producto (P_2O_5 al 76 %) se divide desde esta corriente de reciclado. Se retira el ácido fosfórico restante de los gases que salen de la torre de atomización en un tubo venturi de alta caída de presión, que tiene ácido fosfórico diluido enfriado y recirculado como el líquido de lavado usado cuando se requiere para recuperar volumen de líquido en el líquido de la torre de atomización.

- Un ventilador de tiro inducido (TI) extrae los gases a través del horno de secado y el sistema depurador de los efluentes gaseosos de la figura 1. Los gases que salen del ventilador TI se tratan con un depurador de desulfuración de los gases de escape para retirar los componentes ácidos del efluente gaseoso antes de que se descarguen al entorno.

Ejemplo 1

- El mineral de fosfato en bruto de la formación Meade cerca de Soda Springs, Idaho, se combinó con mineral de sílice en bruto de una mina cerca de Soda Springs, Idaho, y coque de petróleo verde retrasado de una refinera de petróleo de la Costa del Golfo de manera que la relación molar de calcio a sílice fuera 0,56 y el carbono fijo en el coque de petróleo fuera 1,3 veces el teórico para reducir el fosfato en la mezcla. La mezcla contenía 13,43 % en peso de P_2O_5 , 21,33 % en peso de CaO , 42,42 % en peso de SiO_2 y 7,38 % en peso de carbono fijo sobre una base seca. Se secó la mezcla y se molió después al 80,2 % - malla 200 en un molino de esferas de circuito abierto. Se añadió un doce por ciento de agua a la mezcla molida y se conformó en una boquilla en varios gránulos de 1,3 centímetros {1/2 pulgada} de diámetro que se secaron después en un horno a $137,8\text{ }^\circ\text{C}$ { $280\text{ }^\circ\text{F}$ }. Se puso un gránulo en un crisol de grafito con una tapa de grafito y el crisol y su contenido se calentaron a $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $1180\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvieron durante una hora en una atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar el crisol a temperatura ambiente, se analizó el gránulo para determinar cuánto fósforo se había desprendido del gránulo. El experimento se repitió con el tiempo a $1180\text{ }^\circ\text{C}$ incrementado a dos horas y después a cuatro horas. Se encontró que el 61 %, 82 % y 97 % del fósforo se había desprendido del gránulo en 1, 2 y 4 horas a $1180\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Se ejecutaron adicionalmente más de cien experimentos usando el mismo procedimiento con temperaturas, niveles de impurezas, tiempos de reacción, relaciones molares de calcio a sílice, tamaños de molienda y niveles de adición de carbono diversos. Algunas de las variables más significativas se resumen en la figura 2.

Ejemplo 2

- 40 Se analizaron varios de los gránulos gastados del ejemplo 1 y se compararon con los análisis de los gránulos alimentados para determinar el destino de las impurezas en las composiciones de la alimentación. Los elementos que se volatilizaron parcial o totalmente del gránulo durante la reducción del fosfato junto con la fracción en peso del elemento en el gránulo de la alimentación, fueron: Ag (<1 ppm), As (10,2 ppm), C (8,2 %), Cd (33 ppm), Cl (90 ppm), Cs (1,3 ppm), F (1,27 %), Ga (3 ppm), Hg (0,22 ppm), K (0,44 %), N (0,13 %), Na (0,25 %), P (6,55 %), Pb (7 ppm), Rb (18 ppm), S (0,73 %), Se (6,8 ppm), Tl (1 ppm) y Zn (688 ppm). Los elementos que estaban presentes en cantidades significativas, que eran de interés, y que se desprendían de los gránulos de la alimentación fueron K, Na, S y F. La figura 3 muestra la fracción en peso de estos elementos que se volatilizaron del gránulo por un intervalo de temperaturas mantenidas cuando se compara con el peso de los elementos en los aglomerados de la alimentación. La composición de los gránulos ensayados en este estudio de volatilización es la misma que la que se proporciona en los ensayos a $1180\text{ }^\circ\text{C}$ proporcionados en el ejemplo 1.

Así, en un entorno completamente reductor, parte de estos elementos se volatilizaron desde los sólidos del horno de secado. En la extensión en que se forme una envoltura oxidante a partir del carbono quemado, se espera que la pérdida de estos elementos sea mucho mayor allí.

Ejemplo 3

- 55 La mezcla de mineral/sílice/coque de petróleo verde comolidos, indicada en el ejemplo 1 anterior, se combinó con un 9 % en peso de humedad y se conformó en esferas de +0,6 centímetros {1/4} / -1,3 centímetros {1/2 pulgada} en un recipiente para esferoidización de 0,9 metros {3 pies} con un 3 % en peso de humedad adicional añadido mediante

atomizaciones de control en el recipiente de esferoidización. Se secaron las esferas en un secador de bandejas y se trató una carga de nueve kilos (veinte libras) de esferas en un horno de secado rotatorio discontinuo de 34,3 centímetros {13,5 pulgadas} de diámetro por 56,5 centímetros {22 1/4 pulgadas} de largo a 1320 °C. Se encendió el horno de secado con un volumen de 0,028 m³ {1 pie³} a 0,057 m³ {2 pie³}/minuto (pcm (pie cúbico por minuto)) de propano, a aproximadamente 44 pcm de aire y de 0 pcm a 2 pcm de oxígeno cuando fue necesario para mantener la temperatura en el punto de ajuste. El horno de secado estaba provisto de un termopar integrado y tenía materiales refractarios de circonio.

Se precalentó el horno de secado a 1189 °C y se cargaron nueve kilos (veinte libras) de esferas en el horno de secado discontinuo con una cuchara. Se muestrearon muestras de los sólidos del horno de secado cada quince minutos y se analizaron para determinar el carbono quemado y la extensión de la reducción de fosfato. La superficie del lecho del horno de secado alcanzó 1271 °C por la muestra a los 15 minutos, sobrepasó 1332 °C por la muestra a los 30 minutos y la temperatura fue de 1320 °C para la muestra a los 45 minutos. El contenido de carbono de la esfera que entraba fue del 8,75 %, pero la suma de compuestos volátiles y carbono que reaccionaron con óxido de hierro y carbonato durante el calentamiento se estimó en el 0,96 %, dejando 0,7 kilogramos {1,56 libras} de carbono fijo en los 9,1 kilogramos {20 libras} de carga del horno. La cantidad de fósforo que se había desprendido, el carbono que se había quemado y el carbono que quedaba en las esferas se proporcionan para las tres muestras en la tabla 2.

Tabla 2. Carbono quemado y fósforo desprendido del ensayo del horno de secado discontinuo de 34,3 centímetros {13,5 pulgadas}.

| Muestra | P desprendido | C reaccionado | C quemado | C restante |
|------------|---------------|---------------|-----------|------------|
| 15 minutos | 10 % | 8 % | 49 % | 43 % |
| 30 minutos | 27 % | 21 % | 62 % | 17 % |
| 45 minutos | 29 % | 23 % | 75 % | 2 % |

A partir de estos datos el 62 % del carbono fijo que estaba en la esfera se quemó mediante los gases oxidantes en 16 minutos a medida que los sólidos del lecho se calentaban desde 700 °C a 1180 °C, cuando comenzó la reacción de reducción del fosfato. La superficie del lecho era de 0,2 metros cuadrados {1,69 pies cuadrados} y el volumen del lecho fue de 0,0079 metros cúbicos {0,28 pies cúbicos}. Por lo tanto, el régimen con que se quemaba el carbono fue de 1,6 kilogramos {3,46 libras} por hora por 0,1 metro cuadrado {pie cuadrado} y el tiempo de calentamiento - relación superficie a volumen es igual a 318 minutos-m²/m³ (97 min-pie²/pie³).

Los nueve kilos (veinte libras) de aglomerados de alimentación cargados en el horno de secado contenían coque de petróleo verde con 0,086 kilogramos {0,19 libras} de compuestos volátiles. Puesto que estos compuestos volátiles emergían del lecho durante un periodo de aproximadamente quince minutos, su flujo era de aproximadamente 0,20 kilogramos {0,45 libras} por hora por 0,1 m² {pie²}. Los gases de fósforo y monóxido de carbono de la operación fueron 29 % en peso de la masa de mineral de fosfato total cargada en el horno de secado discontinuo y ascendió a 0,30 kilogramos {0,67 libras} durante aproximadamente veinte minutos o aproximadamente 0,54 kilogramos {1,19 libras} por hora por 0,1 m² {pie²}. El carbono quemado y la reducción del fosfato tuvieron lugar tan rápidamente con respecto a las muestras a los 15 minutos en el horno de secado discontinuo muy pequeño que el efecto protector de los compuestos volátiles del coque verde no fue suficiente para que se observara claramente. No obstante, la existencia de un efecto protector del metal de fósforo y el monóxido de carbono se sugirió en los datos de este ensayo.

Las muestras de las esferas de producto al cabo de 45 minutos en el horno de secado se dividieron en dos y se observó una envoltura blanca y un núcleo negro con una separación brusca entre ellos. El espesor de la envoltura se midió en una serie de puntos alrededor de la circunferencia en varias esferas diferentes para obtener un espesor promedio. A partir de estas mediciones y del diámetro de la esfera, se determinó que la fracción en volumen de la envoltura con el carbono quemado era un 70 % y que era bastante consistente en varias esferas. Se determinó que la envoltura contenía sílice, Ca₃(PO₄)₂ y era probable que una fase amorfa fuera metafosfato de calcio. Se analizó el fósforo en la envoltura en un 22,5 % en peso, que estaba enriquecido considerablemente sobre el nivel de fósforo de partida en la esfera de la alimentación. El núcleo contenía menos de un 1 % en peso de fósforo residual. La composición de la envoltura indicó la reacción del metal fósforo en la envoltura o el área entre las esferas con gases oxidantes de la zona libre de reacción, formándose P₄O₁₀ que, a su vez, reaccionó con fluorapatito en la envoltura para formar la fase amorfa. En la tabla 3 se enumeran los análisis de la esfera de alimentación, la envoltura y el núcleo.

ES 2 715 214 T3

Tabla 3. Análisis del núcleo y la envoltura de la muestra a los 45 minutos en el ensayo del horno de secado discontinuo del ejemplo 3.

| Componente | Esfera de alimentación | Núcleo | Envoltura |
|-------------------------------|------------------------|---------|-----------|
| P ₂ O ₅ | 13,95 % | 0,3 %* | 20,7 % |
| CaO | 20,16 % | 23,25 % | 18,42 % |
| MgO | 0,279 % | 0,324 % | 0,240 % |
| SiO ₂ | 24,6 % | 42,33 % | 35,34 % |
| K ₂ O | 0,326 % | 0,390 % | 0,149 % |
| F | 1,54 % | 0,647 % | 0,057 % |
| S | 0,783 % | 0,488 % | 0,022 % |
| *De análisis XRD | | | |

Ejemplo 4

5 Una mezcla de matriz de mineral de fosfato lavada, pero no beneficiada, directamente de una mina de fosfato de Florida y coque de petróleo calcinado con un análisis de 11,0 % de P₂O₅, 15,9 % de CaO, 56,2 % de SiO₂ y 11,4 % de carbono fijo, respectivamente, se molió al 80 % -325 en un molino de esferas en seco y se conformaron esferas usando un recipiente para esferoidización. Estas esferas tenían una relación molar de calcio a sílice en la alimentación de 0,304 y carbono fijo en una cantidad 2,45 veces la cantidad teórica para reducir el mineral de fosfato allí. Se hicieron pasar las esferas secas a un horno de secado en contracorriente de 83,8 centímetros {33 pulgadas} de diámetro (en el interior de los ladrillos) por 9,1 metros {30 pies} de largo a 272,2 kilogramos {600 libras} por hora, alcanzando por último una temperatura del lecho de 1520 °C cerca del extremo del quemador del horno de secado en el punto más alejado en el horno de secado que podía observarse con un pirómetro óptico. La llama blanca y densa del fósforo que se estaba quemando complicó que se hicieran mediciones de la temperatura adicionales en el horno de secado.

20 Durante la operación continua del horno de secado, se detuvo por poco tiempo el horno de secado y se tomaron muestras de los sólidos del horno de secado en la descarga del horno de secado y con una sonda larga a 1,1 metros {3 3/4 pies}, 2,3 metros {7 1/2 pies}, 4,0 metros {13 1/4 pies} y 4,6 metros {15 pies} del extremo caliente del horno de secado. Se analizaron en las muestras el carbono, el calcio y el fósforo. El porcentaje de fósforo y carbono volatilizados, la masa (lb/h) de carbono consumido en la reducción del fósforo (C (P rx)) y la masa (lb/h) de carbono quemado (CQ) en cada localización de la muestra se calcularon con los resultados mostrados en la tabla 4.

Tabla 4. Datos analíticos a partir de la operación de la planta piloto KPA continua.

| Distancia de la alimentación | % pérdida de P | % pérdida de C | lb C (P rx)/h* | lb CQ/h |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Alimentación | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4,6 metros {15 pies} | 2 | 20,2 | 0,27 kg {0,6} | 6,0 kg {13,3} |
| 5,7 metros {18,75 pies} | 10 | 35,7 | 1,27 kg {2,8} | 9,8 kg {21,6} |
| 6,9 metros {22,5 pies} | 49 | 52,6 | 6,2 kg {13,7} | 10,1 kg {22,3} |
| 8 metros {26,25 pies} | 65 | 58,6 | 8,2 kg {18,1} | 9,98 kg {22,0} |
| 9,1 metros {30 pies} | 72 | 61,4 | 9,1 kg {20,1} | 9,93 kg {21,9} |

ES 2 715 214 T3

| Distancia de la alimentación | % pérdida de P | % pérdida de C | lb C (P rx)/h* | lb CQ/h |
|--|----------------|----------------|----------------|---------|
| * Esta es la cantidad de carbono en libras/h que se consumió por reacción para reducir el mineral de fosfato en la esfera. | | | | |

5 El horno de secado no tenía puertos y todo el oxígeno requerido para oxidar el fósforo y el monóxido de carbono que emanaban del lecho se quemaron con aire añadido en el extremo del quemador del horno de secado. La posición observada donde se volatilizaba el fósforo, proporcionado en la tabla 4, mostró que la mayor parte del fósforo y el monóxido de carbono se generaban y se quemaban en una estrecha longitud del horno de secado en el extremo del quemador del horno de secado. Así, tuvo lugar un pico estrecho de temperatura con la temperatura máxima de 1520 °C para conseguir el rendimiento del 72 % de fósforo durante el corto espacio de tiempo de duración del pico de temperatura. El horno de secado tuvo, en general, un efluente gaseoso que era reductor, que significa que no contenía oxígeno en exceso. Típicamente, el efluente gaseoso reductor contenía, así, CO no oxidado y podía contener incluso algo de P₄ no oxidado.

10 Los sólidos del horno de secado tenían un tiempo de calentamiento relativamente largo donde los sólidos del horno de secado estaban a una temperatura entre 700 °C y 1180 °C, tiempo durante el cual se quemó el carbono de la envoltura. El coque de petróleo calcinado usado en la formulación de la alimentación no desprendió compuestos volátiles para proteger el lecho del horno de secado durante el calentamiento. Sin embargo, una vez que comenzó la generación significativa del metal de fósforo y el monóxido de carbono desprendidos de los sólidos del horno de secado aproximadamente 5,8 metros {19 pies} en el horno de 9,1 metros {30 pies}, la velocidad de carbono quemado se hizo cero esencialmente como se muestra en la columna lb CQ/h de la tabla 4.

15 La cantidad de fósforo y monóxido de carbono que se desprendían por hora en el horno de secado fue de 40,8 libras por hora, que se desprendió durante aproximadamente una longitud de 1,8 metros {6 pies} del horno de secado, en que los sólidos emplearon aproximadamente 30 minutos y que tuvo una superficie del lecho de 1,2 m² {13,37 pie²}. En este caso, el flujo resultante de 2,8 kilogramos {6,1 libras} por hora por 0,1 m² {pie cuadrado} limitó sustancialmente el transporte de gas oxidante al lecho y dejó de quemarse esencialmente el carbono durante el periodo de reducción del fosfato. El residuo vítreo de metasilicato de calcio del producto también encapsuló el carbono restante y ayudó a proteger el carbono evitando que se quemara.

20 Las esferas gastadas que salían del horno de secado se rompían por la mitad y se observaba que tenían una envoltura blanca y un interior negro con una línea nítida de demarcación entre las dos áreas. La envoltura blanca no tenía carbono fijo y quedaban altos niveles de fósforo. El núcleo negro tenía una reducción de fósforo de más del 96 % y quedaba carbono en el núcleo.

25 El tiempo de calentamiento del lecho desde la temperatura de la alimentación a 1180 °C fue aproximadamente 2,23 horas, que proporciona un valor del tiempo de calentamiento - relación de superficie a volumen del lecho de 1096 minutos-m²/m³ (334 minutos-pie²/pie³). El régimen de carbono quemado durante el calentamiento fue de 0,12 kilogramos {0,272 libras} por hora por 0,1 m² {pie cuadrado}.

Ejemplo hipotético 5

35 Las observaciones hechas en los ejemplos precedentes permiten el cálculo del rendimiento de un horno de secado KPA comercial a escala completa que funciona según los diversos aspectos de la invención. Las esferas de la alimentación del horno de secado preparadas a partir de mineral de matriz en bruto con una relación molar de calcio a sílice de 0,5 y un contenido de carbono fijo de 1,3 veces la cantidad teórica para reducir el fosfato en el mineral se preparan combinando una parte de mineral de fosfato de matriz bruto con un 15 % del P₂O₅ contenido de la formación de Mead en Idaho, obstaculizada para retirar material sobredimensionado de +7,6 cm {3 pulgadas} y 0,09 partes de coque de petróleo verde de tres pulgadas de tamaño y menor. Se secó esta mezcla en un horno de secado rotatorio, medido a 1 cm {3/8 pulgadas} y menos y se molió conjuntamente en un molino de esferas de circuito abierto al 80 % - malla 200. Se conforma el mineral molido en esferas de +0,6 cm {1/4} / - 1,3 cm {1/2 pulgada} en un tambor de esferoidización que se secó en un secador con rejilla. Se añade un uno y medio por ciento de carbón medido a +0,6 cm {1/4} / -1,3 cm {1/2 pulgadas} a las esferas previamente al secador con rejilla.

45 Esta alimentación se trata a una velocidad de 222 260 kilogramos {490 000} libras por hora en un horno de secado rotatorio de 5,8 metros {19 pies} de diámetro (en el interior de los ladrillos) por 67,1 metros {220 pies} de largo equipado con un sistema con puertos para suministrar aire sobre el lecho cuando se requería para proporcionar el perfil de temperaturas deseado, termopares para ladrillo integrados y un analizador de efluentes gaseosos capaz de analizar CO, CO₂ y O₂. La carga del horno de secado es un 15 % y la preparación de la carga del horno de secado lleva una hora y media en el horno de secado. Se calienta a 1260 °C en 30 minutos y se mantiene la temperatura a 1260 °C hasta que se descargan los sólidos del horno de secado una hora más tarde. El volumen del lecho es de 281,6 m³ {9945 pie³} y la superficie del lecho es de 334,5 m² {3600 pie²}.

El carbón que tiene un 25 % de compuestos volátiles que produce aproximadamente 399 kg {880 libras} por hora de compuestos volátiles mientras se calienta la mezcla de la alimentación del horno de secado entrante desde una temperatura de entrada de 125 °C a 600 °C que tiene lugar en 10 minutos. Así, el flujo de hidrocarburos en el extremo frío del horno de secado es de 1,0 kg {2,3 libras} por hora por 0,1 m² {pie²}, que por comparación con el flujo de la reducción de fosfato que proporcionó protección anteriormente, es suficiente para proporcionar un efecto protector moderado para evitar que condense P₄O₁₀ de la zona libre de reacción en las esferas frías.

Calentar las esferas desde 600 °C a 950 °C lleva otros 10 minutos. Durante este tiempo los compuestos volátiles del coque de petróleo verde y el carbón ascienden a 2032 kg {4480 libras} que proporciona un flujo protector de 20,4 kg {45 libras} por hora por 0,1 m² {pie cuadrado}. Además, el peso molecular ligero de los compuestos volátiles y su capacidad para reaccionar con los gases oxidantes entrantes los hace más eficaces que los flujos de metal de fósforo y de monóxido de carbono que se encontraron que eran eficazmente protectores para un flujo tan grande como un noveno en el ejemplo 4.

Durante el calentamiento de 950 °C a 1180 °C que lleva unos diez minutos adicionales, se quema el carbono en las esferas a una velocidad de aproximadamente 0,45 kg {1 libra} por hora por 0,1 m² {pie cuadrado} por 154,2 metros cuadrados {1660 pies cuadrados} o aproximadamente 753 kg {1660 libras} por hora de carbono quemado. El carbono sacrificado intercepta aproximadamente el 40 % de la oxidación de entrada, así, el carbono fijo quemado fuera de las esferas es aproximadamente 453,6 kg {1000 libras} por hora o aproximadamente 1/40 del carbono fijo en las esferas de entrada. Esto da como resultado que el carbono se queme fuera de la envoltura delgada en el exterior de las esferas de la alimentación que no se reduce después de que las esferas alcancen la temperatura de reacción. Así, resulta una pérdida de rendimiento de más de un 2 % como resultado del carbono quemado en este área.

El tiempo de calentamiento - relación volumen a superficie del lecho en este horno de secado comercial es de 36 minutos-m²/m³ (11 minutos-pie²/pie³).

Después de que las esferas alcanzan 1180 °C hasta que se descargan del extremo del horno de secado se reduce un total del 98 % del mineral de fosfato dando lugar a 41 639 kg {91 800 libras} por hora de flujo de metal de fósforo y monóxido de carbono por 616 metros cuadrados {6630 pies cuadrados} de lecho o un flujo de 6,3 kg {13,8 libras} por hora por 0,1 m² {pie cuadrado} de mineral varias veces el flujo encontrado en el ejemplo 4 que es sustancialmente protector para evitar que se queme el carbono. Durante este tiempo, el carbono fijo del carbón en el exterior de las esferas y el núcleo rico en carbono en el interior de la esfera permiten algo de reducción de fósforo en la envoltura, mitigando algo la pérdida de rendimiento de carbono quemado en la envoltura. El tres por ciento del fósforo que se forma queda en el lecho en forma de ferrophos debido a la cantidad relativamente alta de hierro encontrado en el mineral de la matriz.

Puesto que el carbono quemado está ahora en un nivel bajo, puede dejarse que la reducción de fosfato en las esferas tenga lugar a una temperatura óptima que sea suficiente para hacer reaccionar el fosfato durante un intervalo de tiempo regulado de una hora en la zona caliente del horno de secado, pero suficientemente bajo para reducir la pérdida de sodio, potasio, fósforo y azufre en la zona libre de reacción al tiempo que se retira el fósforo del residuo del horno de secado. La operación a esta temperatura relativamente baja, pero por una longitud extendida del horno de secado, también proporciona alta producción, larga vida útil del refractario, liberación de los problemas asociados con la fusión en la carga del horno de secado y liberación de los problemas asociados con la formación de sinoita en el horno de secado. La cantidad relativamente baja de carbono quemado, en general, permite la operación del horno de secado con un efluente de gases oxidantes de manera que se evite una cámara de poscombustión.

Así, este ejemplo proporciona un procedimiento en el que coque de petróleo verde relativamente barato proporciona el agente reaccionante y calor para producir producto de ácido fosfórico de alta calidad (P₂O₅ al 76 %) a la velocidad de 237 228 kg {523 000 libras} de P₂O₅ por hora a partir de un mineral de matriz tal y como es extraído y para producir un residuo del horno de secado que sea insoluble y que pueda usarse para vertedero de residuos.

Según un aspecto relacionado de la invención, un método para producir pentóxido de fósforo incluye conformar un lecho de horno de secado usando aglomerados de alimentación e, inicialmente, de aproximadamente uno a aproximadamente dos por ciento en peso de coque o carbón de asiento en un horno de secado rotatorio en contracorriente, teniendo el lecho una longitud y teniendo una relación superficie a volumen menor que aproximadamente 3,77 m²/m³ (1,15 pie²/pie³) y teniendo el horno de secado un diámetro interno de al menos aproximadamente 1,8 metros {6 pies}. Los aglomerados contienen partículas de mineral de fosfato, partículas de material carbonoso que contienen de aproximadamente un 8 % a aproximadamente 12 %, en peso, de compuestos volátiles y suficientes partículas de sílice para que los aglomerados presenten una relación molar de calcio a sílice de desde 0,5 a menos de 1,0, presentando al menos aproximadamente un 80 % de todas las partículas un tamaño menor que malla 200. Los aglomerados individuales presentan sustancialmente una misma composición elemental, una misma relación molar de calcio a sílice y una misma proporción de carbono fijo en exceso al menos aproximadamente 1,3 veces el requerimiento de carbono teórico para la reducción de todo el fosfato en el mineral.

5 El método puede incluir mantener la relación superficie a volumen del lecho con una dama de entrada
suficientemente cónica para reducir la turbulencia comparado con un tratamiento idéntico de otro modo con una
dama no cónica. El método también puede incluir añadir aire y/u oxígeno sobre el lecho por diversos puertos a lo
largo del lecho, teniendo los puertos una ubicación, un número y una producción suficientes para disminuir el tiempo
de calentamiento del lecho a 1180 °C comparado con un tratamiento idéntico de otro modo sin aire y/u oxígeno
sobre el lecho. El método puede incluir además mantener una temperatura del lecho a 1180 °C, o más, a lo largo de
al menos un 50 % de la longitud del lecho sin que exceda de 1310 °C a lo largo de todo el lecho. El método puede
10 incluir aún además generar efluentes gaseosos del horno de secado y recoger pentóxido de fósforo del efluente de
gases del horno de secado, descargándose del horno de secado un residuo que contenga aglomerados tratados y
menos de un 10 % del aporte al horno de secado de fosfato en los aglomerados que quedan en el residuo como
fosfato. Como ejemplo, puede quedar en el residuo menos de un 5 % del fosfato aportado. El cálculo de la relación
máxima superficie a volumen para este aspecto de la invención asume una longitud del horno de secado de 21,95
15 metros {72 pies} y una carga de sólidos de un 15 %. Generalmente, la relación de aspecto del horno de secado
puede ser de aproximadamente 12 o menos (es decir, 1,8 metros {6 pies} de diámetro x 3,7 metros {12} = 21,95
metros {72 pies}). Puede permitirse una relación tan baja como aproximadamente 10.

Las características descritas en la presente memoria asociadas a otros aspectos de la invención pueden ser útiles
con el presente aspecto de la invención.

Se ha descrito la invención en un lenguaje más o menos específico en cuanto a características estructurales y
metódicas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de pentóxido de fósforo que comprende:

conformar un lecho del horno de secado usando aglomerados de alimentación en un horno de secado rotatorio a contracorriente, teniendo el lecho una longitud;

5 conteniendo los aglomerados partículas de mineral de fosfato, partículas de material carbonoso y suficientes partículas de sílice para que los aglomerados presenten una relación molar de calcio a sílice menor que 1,0; presentando sustancialmente los aglomerados individuales una misma composición elemental, una misma relación molar de calcio a sílice y una misma proporción de carbono fijo en exceso comparado con un requerimiento de carbono teórico para la reducción de todo el fosfato en el mineral;

10 mantener una temperatura del lecho a 1180 °C, o más, a lo largo de una porción de la longitud del lecho y establecer una relación de superficie a volumen del lecho multiplicada por un tiempo para calentar el lecho hasta 1180 °C menor que 164 minutos-m²/m³ (50 minutos-pie²/pie³), incluyendo el establecimiento de la relación superficie a volumen del lecho multiplicada por el tiempo de calentamiento del lecho proporcionar además una configuración del horno de secado, un volumen y una composición del lecho y condiciones del procedimiento del horno de secado suficientes, en combinación, para que el horno de secado presente

15 menos de 164 minutos-m²/m³ (50 minutos-pie²/pie³) y
generar efluentes gaseosos del horno de secado y recoger pentóxido de fósforo del efluente de gases del horno de secado, descargándose del horno de secado un residuo que contiene aglomerados tratados, quedando en el residuo como fosfato menos de un 10 % del aporte al horno de secado de fosfato en los

20 2. El método según la reivindicación 1, que comprende además:

comoler una mezcla que contiene mineral de fosfato, material carbonoso y sílice y conformar aglomerados de alimentación a partir de la mezcla comolida y

mantener la temperatura del lecho sin que exceda de 1380 °C a lo largo de toda la longitud del lecho.

25 3. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde la relación molar de calcio a sílice es de 0,5 a menos de 1,0.

4. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde la temperatura del lecho se mantiene a 1260 °C, o más, a lo largo de al menos el 50 % de la longitud del lecho.

30 5. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el material carbonoso comprende partículas de coque de petróleo verde no calcinadas.

6. El método según la reivindicación 5, en donde al menos un 80 % de todas las partículas de coque de petróleo verde no calcinadas presentan un tamaño menor que la malla 200.

7. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas de material carbonoso contienen menos de un 12 % en peso de compuestos volátiles.

35 8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 7, que comprende mantener la temperatura del lecho a 1180 °C, o más, a lo largo de al menos un 50 % de la longitud del lecho sin que exceda de 1310 °C a lo largo de toda la longitud del lecho.

40 9. El método según cualquier reivindicación precedente, que comprende mantener la temperatura del lecho a 1260 °C, o más, a lo largo de al menos un 50 % de la longitud del lecho sin que exceda de 1310 °C a lo largo de toda la longitud del lecho.

10. El método según cualquier reivindicación precedente, que comprende además proteger el lecho con compuestos volátiles que se desprenden del material carbonoso durante el calentamiento del lecho desde aproximadamente 600 °C a aproximadamente 950 °C.

45 11. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el lecho del horno de secado comprende además, inicialmente, de aproximadamente un 1 % a aproximadamente 2 %, en peso, de coque o carbón de asiento y el método comprende además proteger el lecho con compuestos volátiles que se desprenden del coque o el carbón de asiento durante el calentamiento del lecho desde aproximadamente 100 °C a aproximadamente 650 °C.

50 12. El método según cualquier reivindicación precedente, que comprende además mantener el lecho con una dama de entrada suficientemente cónica para que se reduzca la turbulencia comparado con un tratamiento idéntico de otro modo con una dama no cónica.

13. El método según cualquier reivindicación precedente, que comprende además:

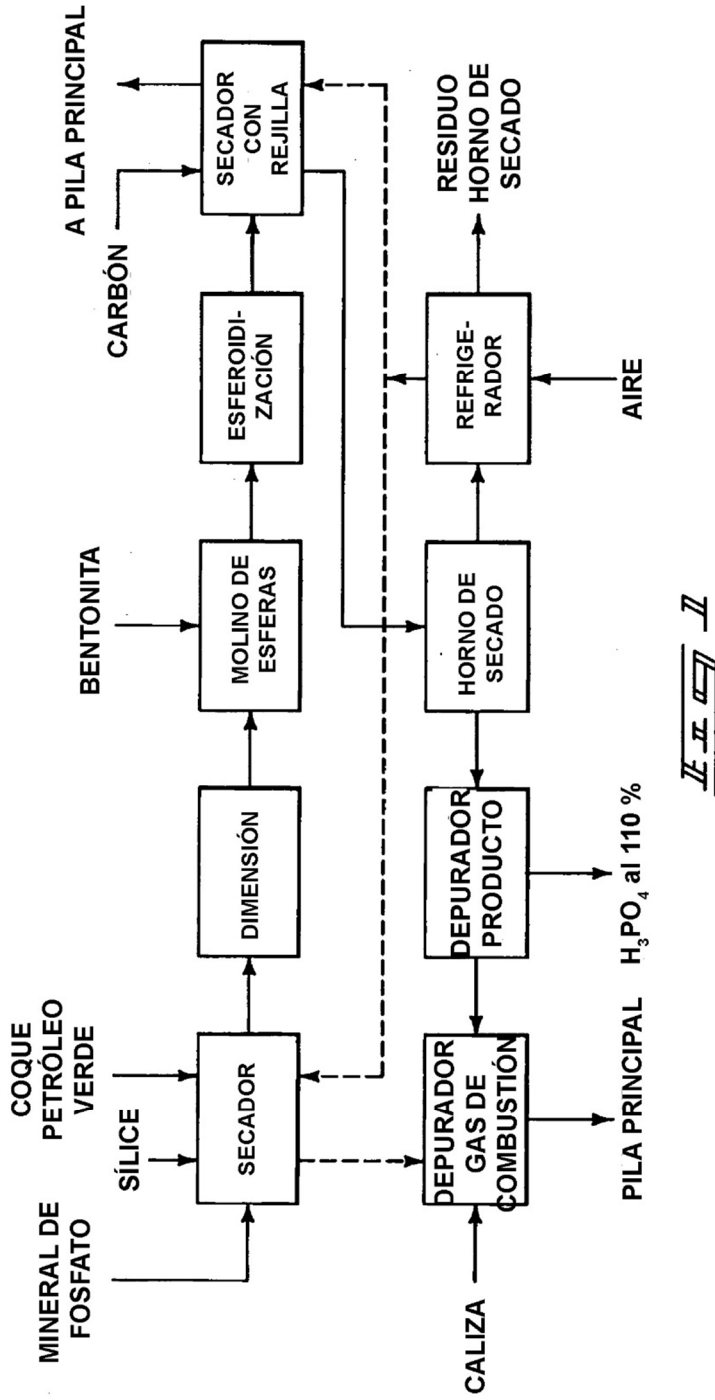
añadir aire y/u oxígeno sobre el lecho por diversos puertos a lo largo de la longitud del lecho, teniendo los puertos una ubicación, un número y una producción suficientes para disminuir el tiempo de calentamiento del lecho hasta 1180 °C comparado con un tratamiento idéntico de otro modo sin aire y/u oxígeno sobre el lecho.

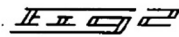
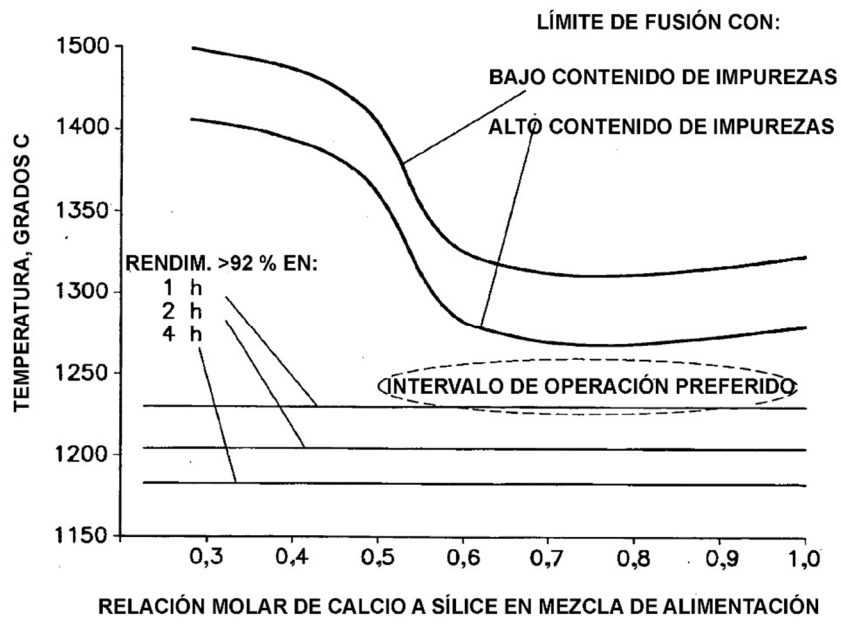
5 14. El método según la reivindicación 13, que comprende:

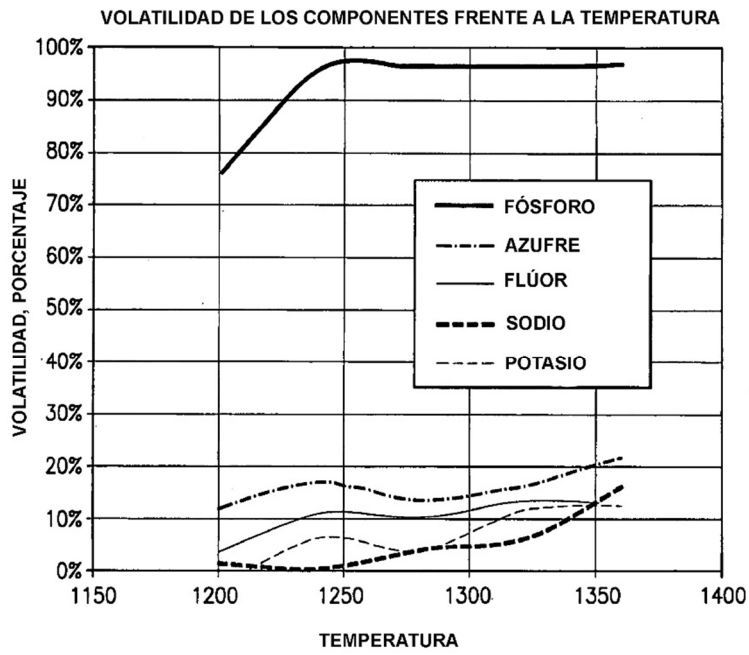
seguir la temperatura en una superficie interna del horno de secado en diversos puntos a lo largo de la longitud del lecho, estando en contacto la superficie interna con el lecho;

seguir el contenido de oxígeno y de monóxido de carbono del efluente gaseoso del horno de secado y

10 controlar la adición de aire y/u oxígeno sobre el lecho basándose en al menos el seguimiento del oxígeno y el monóxido de carbono y el seguimiento de la temperatura.







II