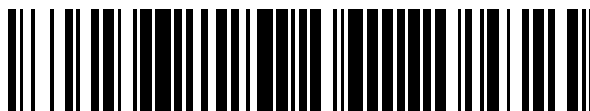


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 527**

51 Int. Cl.:

**C01B 25/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2015 PCT/US2015/052402**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16049554**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2015 E 15784986 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3197828**

54 Título: **Métodos y sistemas de producción de pentóxido de fósforo con mayor resistencia a la compresión del aglomerado**

30 Prioridad:

**26.09.2014 US 201462056254 P**  
**01.12.2014 US 201462085778 P**  
**24.09.2015 US 201514864731**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.08.2020**

73 Titular/es:

**NOVAPHOS INC. (100.0%)**  
**3200 County Road 630 W**  
**Fort Meade, FL 33841, US**

72 Inventor/es:

**BLAKE, DAVID B.;**  
**PACHPOR, SOURABH A.;**  
**HANDMAN, LAWRENCE M.;**  
**FOWLER, THEODORE P.;**  
**TRAINHAM, JAMES A. y**  
**VIGNOVIC, MARK**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 777 527 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 y sistemas de producción de pentóxido de fósforo con mayor resistencia a la compresión del aglomerado

5 **Antecedentes**

La Fig. 1 muestra el diagrama de flujo de bloques divulgado en la Patente de los Estados Unidos nº 7.378.070, titulado "Phosphorous Pentoxide Producing Method", concedida a Joseph A. Megy (denominada en lo sucesivo, "Patente de Megy"), y que describe el Proceso Duro Mejorado (IHP). La Fig. 1 también se divulga en la Patente de los Estados Unidos nº 7.910.080, con el mismo título, inventor y descripción del IHP. El documento US2013/136682 y el documento WO2008/153521 divulgan además métodos de producción de pentóxido de fósforo.

En un principio, se esperaba que diversos procesos y equipos conocidos fueran adecuados para su uso en la implementación del IHP más allá de la escala piloto y de laboratorio, en la escala de planta de demostración. Sin embargo, algunos de los procesos y/o equipos conocidos revelaron unas restricciones de producción no deseadas en el IHP que no se observaron anteriormente en otros contextos. Por consiguiente, estaban justificados una investigación y desarrollo adicionales para reducir las restricciones de producción y lograr, y posiblemente superar, una eficacia de la producción en las operaciones escaladas que fue observada en el laboratorio y en la planta piloto.

20 **Breve descripción de los dibujos**

A continuación se describen algunas realizaciones con referencia a los siguientes dibujos anexos.

La Fig. 1 muestra un organigrama de el Proceso Duro Mejorado de la Patente de los Estados Unidos nº 7.378.070.

La Fig. 2 muestra un organigrama de un horno rotatorio de endureción y reducción con un almacenamiento intermedio de productos.

La Fig. 3 muestra un organigrama de hornos con sistema de rejilla móvil (secador/precalentador) de endureción y reducción con recuperación de calor.

La Fig. 4 muestra un organigrama de la endureción de rejilla recta seguida de un horno de reducción sin almacenamiento intermedio.

La Fig. 5 muestra un organigrama de la endureción de rejilla recta seguida de un horno de reducción con almacenamiento intermedio.

La Fig. 6 muestra un organigrama de la recuperación de calor utilizando el reciclaje de productos agregados.

La Fig. 7 muestra un organigrama del quemador secundario posterior al depurador del producto ácido.

La Fig. 8 muestra un organigrama de la cámara de combustión posterior al depurador del producto ácido.

La Fig. 9 muestra un organigrama de la recuperación del calor con una planta de cogeneración.

La Fig. 10 muestra un organigrama del sistema integrado de recuperación de calor y el horno de rejilla.

La Fig. 11 muestra un gráfico de la resistencia de tres tipos de pellas endurecidas en un intervalo de temperaturas durante 30 minutos que muestra cada uno un endurecimiento significativo a 1000-1100 C. Las pellas de  $\text{CaCO}_3$  se analizaron para dilucidar el mecanismo de endurecimiento.

La Fig. 12 muestra un gráfico de los aumentos en la densidad para pellas endurecidas a 1000-1100 C que se corresponden con aumentos en la resistencia de las pellas. La densidad del  $\text{CaCO}_3$  no aumenta a 1100 C.

La Fig. 13 muestra un gráfico del peso perdido de las pellas de mena al aumentar la temperatura de cocción.

La Fig. 14 muestra un gráfico del volumen perdido de las pellas de mena a 1000 y 1100 C, pero no el  $\text{CaCO}_3$ , lo que es coherente con los cambios en la densidad.

La Fig. 15 muestra un gráfico de la resistencia a la compresión frente al tiempo de ejecución de la endureción.

La Fig. 16 muestra un gráfico del porcentaje de polvo generado después de la prueba de volteo frente al tiempo de ejecución de la endureción (horas).

La Fig. 17 muestra un gráfico de la resistencia a la compresión frente a la temperatura de endureción para diferentes composiciones de polímeros orgánicos.

La Fig. 18 muestra un gráfico de la resistencia a la compresión frente a la temperatura de endureción, con el tiempo de endureción y el tamaño de molienda del constituyente aglomerado como parámetros.

La Fig. 19 muestra un gráfico de la resistencia a la compresión frente a la temperatura para una adición de silicato de sodio del 5 % en peso.

La Fig. 20 muestra un gráfico del rendimiento de  $\text{P}_2\text{O}_5$  frente al tiempo a 1200 C para dos tamaños de molienda diferentes.

La Fig. 21 muestra un gráfico de rendimiento de  $\text{P}_2\text{O}_5$  frente al tiempo a una temperatura con la temperatura y el tamaño de molienda de los constituyentes del aglomerado.

60 **Descripción detallada**

Los métodos y sistemas de producción de pentóxido de fósforo descritos en el presente documento reducen significativamente el polvo formado en el Proceso Duro Mejorado (IHP). El escalamiento del IHP mostró una formación significativa de polvo en el horno usado para la reducción carbotérmica de la mena de fósforo. Los métodos incluyen procesos para modificar los aglomerados de suministro para reducir la formación de polvo en el

horno de reducción y eliminar el polvo cuando se forman en el proceso. Los métodos también incluyen procesos para eliminar los contaminantes de la mena, dando lugar a un producto de ácido fosfórico de mayor calidad.

5 La "formación de polvo" en el Horno (denominado en el presente documento horno de reducción) en la Fig. 1 no se observó como un problema a escala piloto, como se describe en la Patente de Megy. El polvo tiene cuatro efectos perjudiciales principales: 1) el polvo del horno de reducción es transportado al margen libre del horno de reducción y puede retroreaccionar con el  $P_4O_{10}/P_2O_5$  para formar metafosfato de calcio, dando como resultado una pérdida del rendimiento; 2) los depósitos de metafosfato de calcio en las superficies del horno y del conducto; 3) el polvo puede consistir en componentes individuales de la materia prima susceptibles de fundir a baja temperatura; y 4) el polvo  
10 puede ser transportado al depurador del producto (Fig. 1), que puede quedar inutilizable, además de que el polvo puede reaccionar con el ácido del producto reduciendo el rendimiento global. Se observó, a la escala de planta de demostración, donde el diámetro interior del horno de reducción era de 6 pies y la longitud era de 94 pies, que la formación de polvo era causada por el desgaste y la rotura del aglomerado (bolas, pellas, etc.). Los aglomerados producidos por el proceso mostrado en la Figura 1 (mostrado como BOLEO) se produjeron a través de un tambor de bole  
15 y mostraron unas resistencias de compresión del aglomerado de 25 lb<sub>f</sub> o menos (libra (fuerza); 111 Newtons (N)) (véase el Ejemplo 1).

La observación de que los aglomerados intactos que salían del horno de reducción mostraban una resistencia a la compresión que superaba con creces las 50 lb<sub>f</sub> (222 N) condujo a los métodos y sistemas del presente documento.  
20 Las pruebas de laboratorio mostraron que los aglomerados endurecidos presentaban unos bajos desgaste y rotura en las pruebas de volteo. Se iniciaron estudios de laboratorio adicionales para comprender el fenómeno del endurecimiento. Se descubrió que el endurecimiento de los aglomerados se produjo en un estrecho intervalo de temperatura de aproximadamente 930 a 1.125 °C, que está por debajo de la temperatura de reducción carbotérmica de la mena de fósforo de 1.180 °C.

25 La ingeniería de procesos descrita en los métodos y sistemas del presente documento es el medio práctico para conseguir aglomerados endurecidos con una resistencia a la compresión superior a 25 lb<sub>f</sub> (111 N) si se calientan a unas temperaturas superiores a 900 °C, tal como por encima de 930 °C, denominada en el presente documento endurecimiento. El proceso de endurecimiento puede ejecutarse en unas condiciones reductoras o inertes, de forma que se reduzca o se minimice la oxidación del carbono. También, en los métodos y sistemas del presente documento se describe el uso de aditivos poliméricos para fortalecer inicialmente los aglomerados antes de que sean endurecidos térmicamente.  
30

La endurecimiento de los aglomerados de suministro (incluidas las pellas) no es un proceso nuevo. En la industria del hierro, la endurecimiento se ha practicado durante más de 50 años. Las pellas de mena de hierro tienen una composición conocida: 63-65 % de Fe (≈93 % de  $Fe_2O_3$ ), 3-5 % de  $SiO_2$ , 3-5 % de coque de pet., los componentes restantes son principalmente CaO y MgO. Las pellas de mena de hierro se suministran a un sistema de endurecimiento de rejilla-horno o de rejilla recta y se calientan con unas temperaturas de gas conocidas de 1.000-1.300 °C. Las pellas de mena de hierro alcanzan una resistencia a la compresión superior a 200 lb<sub>f</sub> (890 N). Las fuentes de resistencia de las pellas de mena de hierro es la oxidación de los óxidos de hierro ferroso a óxidos de hierro férrico, lo que da como resultado algunos enlaces y puentes con la recristalización de los óxidos de hierro. El proceso de endurecimiento de la mena de hierro se lleva a cabo en un entorno de oxidación donde se usa coque de pet. como combustible.  
35

45 Es sorprendente que dicho proceso de tratamiento térmico fortalezca aglomerado que contiene el fosfato para reducir el polvo en el Proceso Duro Mejorado. Las diferencias químicas entre las pellas de mena de hierro y los aglomerados de fosfato son sorprendentes, conteniendo los aglomerados aproximadamente un 56 % de  $SiO_2$ , un 20 % de CaO, un 11 % de  $P_2O_5$ , un 8 % de coque de pet., un 2 % de arcilla, con un cada uno 1 % de MgO, Todo el  $Fe_2O_3$  y el  $Al_2O_3$  sobre una base seca. El proceso de endurecimiento del aglomerado que contiene fósforo se lleva a cabo en condiciones de reducción, de modo que la oxidación del coque de pet. se reduce y por debajo de la temperatura de reducción carbotérmica de  $P_2O_5$ .  
50

Se investigó un estudio inicial de la química de endurecimiento del aglomerado que contiene fósforo a través de un análisis de difracción de rayos X (XRD) y de microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis de muestras de aglomerado después del tratamiento térmico a 500, 800, 950, 1025 y 1100 C produjo las siguientes observaciones:  
55

1. Se identificó dolomita en la muestra de 500 °C, pero no estaba presente en muestras por encima de 800 °C.
  2. El puente se encuentra principalmente entre partículas de sílice y cola amorfa (descrito en 3, a continuación) que no se adhieren a las partículas de carbono ni de fluorapatito.
  3. El material de puente es material amorfo de silicato de calcio (magnesio) con una cantidad sorprendentemente grande de fosfato contenido.
  4. Se encontraron algunas partículas de calcita en la muestra de 500 °C, pero parece que la mayor parte de la calcita está dentro de las partículas de fluorapatito. Las partículas de fluorapatito desarrollan porosidad a 1.000 °C donde se esperaría que la calcita se descompusiera.
  5. La química de endurecimiento requiere aproximadamente 930 °C para formar los puentes de fortalecimiento. Nótese que esto está justo por encima de la temperatura de descomposición conocida de la calcita.
- 60  
65

6. Los puentes humedecen claramente la sílice sobre largos límites alrededor de las partículas.

La observación, los datos y la innovación de la planta de laboratorio y de demostración (escala de 12.000 toneladas (10.900 toneladas métricas)), dieron lugar a una nueva tecnología de procesos que supera una deficiencia importante: la formación de polvo en el horno conectado, como se describe en la Patente de Megy y se muestra en la Figura 1. Los métodos y sistemas del presente documento proporcionan unas mejoras específicas del proceso que reducen y eliminan significativamente el polvo. Los métodos y sistemas del presente documento añaden etapas de proceso y modificaciones del equipo y proporcionan otras mejoras en el proceso, como la eliminación de metales y de cloruro del suministro del horno de reducción, disminuyendo así la contaminación por ácido del producto, al proceso descrito en la Patente de Megy (véanse las Figuras 2-10 para los organigramas alternativos), como se describe a continuación:

a) en la Patente de Megy, los aglomerados descritos incluyen: composición, contenido volátil y tamaño. La descripción del proceso en la Patente de Megy no describe específicamente la etapa de "Boleo" mostrada en la Figura 1 del diagrama de flujo. Nótese que, en los métodos y sistemas del presente documento, se puede usar un tambor de boleo, un disco de boleo o un sistema de granuladora para formar aglomerados. En lo sucesivo, el sistema de granuladora se define como la extrusión de la mezcla deseada. Los componentes pueden incluir sílice, mena de fosfato, coque de pet. y arcilla (bentonita y/o natural) y pueden ser extruidos a través de un troquel en cilindros y cortados a unas longitudes tales que la relación longitud-diámetro (L/D)  $\approx$  1:1. Puede seguir una etapa de esferoidización para eliminar los bordes afilados. El aglomerado puede estar húmedo o seco durante la esferoidización, lo que se logra volteando o vibrando los aglomerados, cribando los bordes eliminados y reciclando el material del borde.

b) La planta de demostración inicial (primera planta a gran escala de 12.000 toneladas; la reducción a la práctica de la Patente de Megy) usa solo un "tambor de boleo" para fusionar los ingredientes de suministro (mena de fosfato, sílice, coque de petróleo) en aglomerados de suministro. Estos aglomerados muestran una resistencia a la compresión de 25 lb<sub>f</sub> (111 N) o menos, generalmente de entre 10-20 lb<sub>f</sub> (44,5-89,0 N). Se observó que dichos aglomerados no tienen una resistencia a la compresión suficiente para ser procesados en el horno de reducción conectado sin un desgaste y/o pérdida de integridad y produciendo polvo significativo dentro del horno. El polvo reduce el rendimiento a través de la retroreacción en el margen libre del horno y afecta significativamente a la operabilidad del horno y del equipo anterógrado.

c) Los métodos y sistemas del presente documento pueden reducir significativamente (en más del 90 %) la formación de polvo en el horno conectado mediante la introducción de etapas de proceso adicionales que endurecen los aglomerados hasta más de 25 lb<sub>f</sub> (111 N) de resistencia a la compresión. En ciertas condiciones del proceso, la resistencia compresiva puede exceder las 100 lb<sub>f</sub> (445 N).

d) Los métodos y sistemas del presente documento también pueden aumentar la recuperación de calor, permitiendo una mayor integración del calor.

e) Los métodos y sistemas del presente documento también pueden aumentar la concentración de P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que salen del horno conectado desde aproximadamente el 8 % hasta más del 14 %, lo que reducirá el tamaño de la planta de ácido ayudando a compensar la inversión de capital adicional introducida por las etapas de procesamiento adicionales.

f) Los métodos y sistemas del presente documento describen diversos procesos para tratar térmicamente los aglomerados (enduración) y/o la introducción de un aglutinante polimérico/recubrimiento antes del tratamiento térmico o en ausencia de una etapa de tratamiento térmico individual que no se describe en la Patente de Megy.

g) Los métodos y sistemas del presente documento pueden añadir tubos de soporte a los puertos dentro del horno reductor que se extienden por encima de la altura del lecho. Los tubos de soporte disminuyen o eliminan la captura de aglomerados y de polvo en los puertos de aire por encima del lecho que se vierten desde los puertos a medida que giran al ápice del horno, lo que da lugar a una mayor formación de polvo y dispersión del polvo en el margen libre del horno.

h) Los métodos y sistemas del presente documento también pueden incluir el almacenamiento intermedio de los aglomerados después de una enduración, lo que aumentará la disponibilidad de la planta (horas de funcionamiento reales/horas de funcionamiento planificadas y no planificadas).

i) Los métodos y sistemas del presente documento pueden proporcionar la eliminación del polvo que se forma durante el proceso de enduración y en el horno conectado.

j) Los métodos y sistemas del presente documento pueden proporcionar la eliminación de contaminantes minerales como aluminio, arsénico, cadmio, cloruro, plomo y mercurio.

k) Estos métodos y sistemas del presente documento pueden proporcionar la cogeneración de electricidad o calor para fines del proceso o de servicios domésticos.

l) El método y los sistemas del presente documento pueden aumentar la resistencia del aglomerado crudo a unas temperaturas desde las ambientales hasta las de enduración.

m) El método y los sistemas del presente documento pueden lograr una enduración mediante una rejilla, un sistema de rejilla-horno o un horno. El horno puede ser rotatorio de corriente a favor, rotatorio de contracorriente o de túnel.

Los presentes métodos y sistemas pueden proporcionar diversos procesos para endurecer los aglomerados de materia prima por encima de 25 lb<sub>f</sub> (111 N) de resistencia a la compresión antes de que sean suministrados al horno conectado, y eliminar el polvo formado durante el proceso de enduración y en el horno conectado, disminuyendo así

el polvo hasta unos niveles aceptables, lo que no reduce el rendimiento ni el funcionamiento del depurador del producto.

5 En el laboratorio y en pruebas a escala de planta de demostración se observó que los aglomerados podían ser endurecidos (endurecidas por encima de 25 lb<sub>f</sub> (111 N) de resistencia a la compresión si se calentaban a unas temperaturas superiores a 900 °C, tales como por encima de 930 °C). El proceso de endurecimiento se puede realizar en condiciones de reducción/inertes que endurezcan los aglomerados y disminuyan o eliminen el agotamiento de carbono y la reducción carbotérmica de la mena de fósforo (por debajo de la temperatura de reacción de 1.180 °C).  
10 Adicionalmente, los aglomerados que salen del proceso de endurecimiento pueden enfriarse indirectamente en condiciones de reducción/inertes, por lo que mantienen su resistencia y contenido de carbono salvo que los aglomerados endurecidos se suministren directamente al horno conectado. Las figuras 2-8 muestran diversos procesos para llevar a cabo este proceso de endurecimiento.

15 La Fig. 2 muestra uno de los diseños más conservadores, donde los aglomerados crudos (aglomerados elaborados mediante un tambor o un disco de boleado o un sistema de granuladora) son suministrados sobre un secador de rejilla y luego se suministran a un horno de endurecimiento, seguido de un enfriador, un separador de polvo/depurador, un almacenamiento intermedio, y finalmente al horno de reducción conectado. Un beneficio de dicho sistema es la capacidad para endurecer los aglomerados, mantener su dureza y eliminar el polvo antes de suministrar los aglomerados al horno de reducción rotatorio. El almacenamiento intermedio puede estar dimensionado para entre  
20 unas pocas horas y días. Permite el desacoplamiento de la sección de preparación del suministro del proceso de la sección principal de reacción y de formación del producto final. El contenedor de almacenamiento intermedio puede estar aislado o no. El aislamiento del almacenamiento de los aglomerados endurecidos puede reducir los requisitos de calor en las etapas anterógradas del proceso. También se muestra el uso de polímero soluble en agua y de arcilla de bentonita o arcilla natural. En los métodos y sistemas del presente documento, los aditivos de arcilla pueden usarse solos o como una mezcla. Aunque es beneficioso, cualquiera de los sistemas de la Figura 2-10 puede funcionar sin la arcilla. También es posible omitir o eliminar el enfriador indirecto y el almacenamiento intermedio. La corriente de gas que sale del horno de endurecimiento en la Figura 2 contiene componentes gaseosos y polvo  
25 arrastrado. Los componentes gaseosos son una mezcla de contaminantes orgánicos e inorgánicos volátiles (por ejemplo, Al, Cd, Pb, Hg, As, Cl) y son eliminados después del ciclón por un depurador. El polvo es separado por el ciclón y suministrado de vuelta al sistema de suministro. El polvo también puede contener algunos de los contaminantes inorgánicos y se puede usar una pequeña purga para evitar que dichos contaminantes se concentren en el suministro. La Figura 2 no muestra la integración de calor, ya que ésta se mostrará en los dibujos posteriores.

35 Una variación en la Figura 2 se muestra en la Figura 3, y es añadir una sección de REJILLA MÓVIL DE PRECALENTAMIENTO a alta temperatura a la REJILLA MÓVIL DEL SECADOR. Parte de esta variación es mantener un entorno reductor en la sección de la rejilla. La composición del gas de transferencia de calor puede ser reductora y contienen poco oxígeno, por lo que el carbono del aglomerado no está oxidado. El entorno reductor puede conseguirse mediante el reciclaje del efluente gaseoso que sale del DEPURADOR DEL ÁCIDO DEL PRODUCTO de vuelta al ENFRIADOR DEL AGREGADO, donde el gas calentado es suministrado al HORNO DE  
40 ENDURACIÓN y después a la REJILLA MÓVIL DE PRECALENTAMIENTO, después a la REJILLA MÓVIL DEL SECADOR y finalmente al SECADOR ROTATORIO. El ENFRIADOR DEL AGREGADO es un intercambiador de calor de gas-sólidos capaz de utilizar un gas reductor, aire o un gas inerte para enfriar los sólidos de descarga del horno. La recuperación de calor a partir del ENFRIADOR DEL AGREGADO se utiliza en diversas ubicaciones dentro de la planta, permitiendo una sustancial integración del calor. Este organigrama tiene múltiples ubicaciones donde el polvo puede ser eliminado si se forma: desde la corriente de gas que sale del HORNO DE ENDURACIÓN a través del CICLÓN DE POLVO A ALTA TEMPERATURA, el sistema de rejillas móvil, después del ENFRIADOR POR  
45 ROCIADO INDIRECTO CON AGUA y después del DEPURADOR DEL ÁCIDO DEL PRODUCTO. Después de la endurecimiento, un sistema de ciclón-depurador puede separar el polvo del efluente gaseoso del horno de endurecimiento. Como con todos estos sistemas, puede haber disponible una derivación conveniente cuando falla el ciclón-depurador. La planta de ácido puede servir para éste propósito, pero puede usar un sistema de eliminación de sólidos para atrapar el polvo que lo protege de quedar inutilizable. Este sistema de eliminación de sólidos puede proteger también la planta de ácido del polvo que se forma en el horno de reducción. Los contaminantes gaseosos son eliminados a través de la COLUMNA DE ADSORCIÓN DE GAS antes de que esta corriente sea suministrada en la REJILLA MÓVIL DE PRECALENTAMIENTO. Debería apreciarse que puede producirse algo de arrastre de polvo  
50 desde un ciclón de etapa única, lo que puede dar lugar a un taponamiento de la columna de adsorción. Para reducir o minimizar este problema puede añadirse bien un ciclón de segunda etapa o bien un sistema de filtro, o ambos. Entonces el gas efluente de la planta de ácido puede ser calentado y reciclado como gas reductor.

60 La Figura 4 muestra potencialmente el diseño de capital más bajo y usa un SECADOR/calentador de rejilla recta para endurecer los aglomerados antes de que sean suministrados directamente al HORNO ROTATORIO CONECTADO. La sección de rejilla es una combinación de un secador y un calentador. De nuevo, la composición del gas de transferencia de calor en la sección de la rejilla puede ser reductora y contener poco oxígeno para disminuir el agotamiento de carbono. Esto se logra reciclando el gas efluente que sale del DEPURADOR DEL ÁCIDO DEL PRODUCTO al enfriador del agregado, donde el gas calentado proporciona calor a la REJILLA recta.  
65 Los contaminantes gaseosos se eliminan en una columna de adsorción antes del SECADOR ROTATORIO. Este diseño no proporciona refrigeración o almacenamiento indirecto intermedio para los aglomerados.

La Figura 5 es similar a la Figura 4, pero añade un enfriador indirecto y un almacenamiento intermedio. También ofrece una eliminación de sólidos similar como se describió anteriormente en el organigrama descrito en la Figura 3. Los contaminantes gaseosos se eliminan de la misma manera que se muestra en la Figura 4.

5 En la Figura 6 mostramos cómo recuperar el calor reciclando una porción del producto agregado de vuelta al horno de reducción. Los aglomerados endurecidos se comunican con el HORNO ROTATORIO DE REDUCCIÓN desde tres fuentes: 1) Directamente desde el HORNO DE ENDURACIÓN; 2) Desde el HORNO DE ENDURACIÓN a través de un ENFRIADOR POR ROCIADO INDIRECTO CON AGUA, seguido de un TAMIZ DE PLETINA DOBLE; y 3) Desde el ALMACENAMIENTO DE LAS PELLAS ENDURADAS a través del TAMIZ DE PLETINA DOBLE. Nótese que, en este caso, parte del producto agregado se puede reciclar entre el ALMACENAMIENTO DE LAS PELLAS ENDURADAS y el TAMIZ DE PLETINA DOBLE. La elección del enrutamiento del suministro y la proporción entre el agregado de reciclaje y el suministro endurecido depende de la temperatura y la composición del aglomerado para controlar el aumento de la temperatura en el horno.

15 Las figuras 7 y 8 proporcionan alternativas para el control de la temperatura en el HORNO REDUCTOR. La Figura 7 muestra la introducción de un QUEMADOR SECUNDARIO DEL DEPURADOR POSTERIOR DEL ÁCIDO DEL PRODUCTO, y la Figura 8 proporciona una CÁMARA DE COMBUSTIÓN PREVIA DEL DEPURADOR DEL ÁCIDO DEL PRODUCTO. En ambos casos, cuando se usa para el control de la temperatura, el horno reductor se hace funcionar con oxígeno estequiométrico deficiente para una combustión completa. La atmósfera reductora dentro del horno disminuye el agotamiento del carbono, lo que contribuye al control de la temperatura, reduce la formación de polvo y aumenta el rendimiento de conversión del fosfato.

20 En la Figura 7, el gas efluente del HORNO DE REDUCCIÓN se comunica con el DEPURADOR DEL ÁCIDO DEL PRODUCTO (planta de ácido), que elimina el pentóxido de fósforo del gas que produce el ácido del producto. La filtración líquida dentro de la planta de ácido elimina el polvo que se recoge junto con el pentóxido de fósforo dentro del líquido circulante. El gas de escape del depurador de ácido del producto se comunica con un QUEMADOR POSTERIOR, que oxida el monóxido de carbono y el hidrógeno no quemados a dióxido de carbono y vapor de agua inofensivos. El gas de descarga del quemador secundario pasa a través de la recuperación de calor antes de ser evacuado a la atmósfera.

25 La Figura 8 muestra que el HORNO DE REDUCCIÓN del gas se comunica con una CÁMARA DE COMBUSTIÓN, que oxida el monóxido de carbono y el hidrógeno no quemados a dióxido de carbono y vapor de agua inofensivos. El gas efluente de la CÁMARA DE COMBUSTIÓN se comunica con el DEPURADOR DEL ÁCIDO DEL PRODUCTO (planta de ácido), que elimina el pentóxido de fósforo del gas que produce el ácido del producto. La filtración líquida dentro de la planta de ácido elimina el polvo que se recoge junto con el pentóxido de fósforo dentro del líquido circulante. El gas de escape del DEPURADOR DEL ÁCIDO DEL PRODUCTO es evacuado a la atmósfera.

30 La Figura 9 es similar a la Figura 2, excepto por que muestra la integración del calor, la eliminación de los contaminantes y la cogeneración de energía eléctrica o de calor. La temperatura de los aglomerados de suministro en la rejilla del secador no excederá los 300 °C para reducir o prevenir la oxidación del carbono. Este organigrama muestra cómo dividir la planta en dos secciones independientes para aumentar la operabilidad. Los contaminantes se eliminan después de la endurecimiento en un ciclón de polvo y un depurador.

35 La Figura 10 representa el sistema de rejilla-horno con recuperación de calor y eliminación de contaminantes. Esto es similar a la Figura 3, y la sección de alta temperatura de la rejilla debe ser mantenida en un entorno reductor. Para proteger los componentes de la rejilla, el gas reductor puede ser suministrado en flujo descendente hasta la rejilla. La eliminación de contaminantes se realiza a través de un depurador del gas de combustión.

40 Las figuras 2-10 muestran la adición de un polímero soluble en agua (se puede usar un polímero insoluble en agua, pero se requiere una etapa de mezcla adicional) a la etapa del proceso de boleo. Aunque es beneficioso, cualquiera de dichos sistemas puede hacerse funcionar sin el polímero. El propósito del polímero es fortalecer el aglomerado antes de que alcance las temperaturas de endurecimiento en los hornos de endurecimiento y /o reducción o en la rejilla de endurecimiento, disminuyendo así la formación de polvo. El aglutinante del polímero puede ser orgánico o inorgánico. Hay ventajas frente a un polímero inorgánico, ya que algunos son estables a unas temperaturas que se aproximan a las temperaturas de endurecimiento. Esto le da al aglomerado una mayor probabilidad de mantener la integridad (disminución de la formación de polvo) antes de que las reacciones de endurecimiento puedan producirse cerca de los 1.000 °C. Lo más convenientemente, puede ser añadido de cuatro formas: 1) el polímero soluble en agua se mezcla y se dispersa por toda la mezcla de sólidos antes del proceso de boleo; 2) el polímero se pulveriza y se dispersa durante el proceso de boleo; 3) los aglomerados se recubren después de ser formados; o 4) una combinación de cualquiera de los anteriores. Los aglomerados cargados de polímero salen del proceso de boleo y son suministrados a un secador de rejilla donde se produce la reacción del polímero a temperaturas superiores a 40 °C, fortaleciendo el aglomerado.

65 También se puede añadir un polímero al organigrama original descrito en la patente de Megy. El aglomerado fortalecido con polímeros mantiene el aglomerado unido el tiempo suficiente para reducir el polvo antes de que el

aglomerado se fortalezca aún más mediante la endureción (el aglomerado alcanza unas temperaturas  $>930\text{ }^{\circ}\text{C} < 1.125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en la porción delantera del horno de reducción antes de que se alcance la temperatura de la reacción de reducción de la mena de fósforo de  $1.180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

- 5 Las figuras 2-10 tienen las siguientes etapas de proceso en común: dimensionamiento/cribado de los materiales de suministro, secado seguido de una reducción de tamaño hasta el tamaño de partícula deseado, la mezcla y finalmente una etapa de aglomeración. Hay variaciones en estas etapas, que incluye: una molienda individual de los componentes de suministro seguida de la mezcla, la combinación de secado y de reducción de tamaño en una sola etapa si se utilizan molinos barridos por gas, y una molienda conjunta de dos o más de los componentes de suministro, seguidos de una mezcla.

15 Por consiguiente, un ejemplo de un método de producción de pentóxido de fósforo incluye la formación de aglomerados de suministro previo que contienen partículas de mena de fosfato, partículas de material carbonáceo y partículas de sílice y el calentamiento de los aglomerados de suministro previo en una atmósfera reductora o inerte a una temperatura de endureción de desde más de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta menos de  $1.180\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el mantenimiento de la temperatura de endureción durante 15 minutos o más. Los aglomerados de suministro previo pueden ser aglomerados crudos o secos. El método incluye la formación de aglomerados de suministro y el aumento de una resistencia de compresión de los aglomerados de suministro hasta más de  $25\text{ lb}_f$  ( $111\text{ N}$ ), usando el calentamiento, los aglomerados de suministro muestran una proporción molar entre calcio y sílice menor de 1 y una proporción molar de silicato-(calcio + magnesio) superior a 2. Se forma un lecho de horno reductor usando los aglomerados de suministro, se genera un gas efluente del horno y se recoge pentóxido de fósforo del gas efluente del horno.

25 A modo de ejemplo, la resistencia a la molienda puede ser superior a  $50\text{ lb}_f$  ( $222\text{ N}$ ) El calentamiento puede producirse en un horno de endureción seleccionado entre un horno de túnel, un horno rotatorio de corriente a favor y un horno rotatorio a contracorriente. En su lugar o además, el calentamiento puede producirse en un calentador de rejilla. La temperatura de endureción puede ser de entre  $930$  y  $1.125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . También, la temperatura de endureción puede mantenerse durante entre 30 y 90 minutos.

30 El método puede incluir además la adición de aire sobre el lecho a través de una pluralidad de puertos a lo largo de la longitud del lecho. El aire sobre el lecho puede entrar en el margen libre del horno a través de una pluralidad de tubos de soporte que se extienden desde los respectivos puertos hasta una altura por encima del lecho. El método puede incluir además el precalentamiento de los aglomerados de suministro previo en un calentador de rejilla a una temperatura de precalentamiento de desde  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta menos de  $1.180\text{ }^{\circ}\text{C}$  antes de calentar a la temperatura de endureción, lo que se produce en un horno de endureción. Los aglomerados de suministro previo pueden contener además partículas de arcilla. El método puede incluir además la preparación de las partículas de mena de fosfato, las partículas de material carbonáceo, las partículas de arcilla (si están presentes) y las partículas de sílice, de manera que el 80 % o más muestren un tamaño inferior a 200 de malla ( $74\text{ }\mu\text{m}$ ). El método puede incluir además la depuración del gas efluente del horno en un depurador del ácido del producto y la generación de un gas efluente del depurador, haciendo que el gas efluente del depurador sea reductor y el precalentamiento en el calentador de rejilla usando el gas efluente reductor del depurador. El gas efluente del depurador puede ser calentado por los sólidos de descarga del horno, como en el enfriador del agregado analizado anteriormente en relación con la Figura 3. Los aglomerados de suministro previo pueden contener uno o más contaminantes seleccionados entre el grupo que consiste en Al, As, Cd, Cl, Pb y Hg, y el método puede incluir además la disminución de una concentración de los contaminantes en los aglomerados de suministro usando el calentamiento cuando se compara con los aglomerados de suministro previo.

50 Otro ejemplo de un método de producción de pentóxido de fósforo incluyó la formación de aglomerados crudos que contienen partículas de mena de fosfato, las partículas de material carbonáceo, las partículas de sílice y un polímero, y el secado de los aglomerados crudos a una temperatura de secado de entre  $40$  y  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mostrando los aglomerados secos una resistencia a la compresión superior a  $25\text{ lb}_f$  ( $111\text{ N}$ ). El método incluye el calentamiento de los aglomerados secos en una atmósfera reductora o inerte a una temperatura de endureción de entre más de  $900$  y menos de  $1.180\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el mantenimiento de la temperatura de endureción durante 15 minutos o más. El método también incluye la formación de aglomerados de suministro y el aumento de una resistencia a la compresión de los aglomerados de suministro hasta más de  $50\text{ lb}_f$  ( $222\text{ N}$ ) usando el calentamiento, mostrando los aglomerados de suministro una proporción molar entre calcio y sílice menor de 1 y una proporción molar de sílice y (calcio + magnesio) mayor que 2. Se forma un lecho de horno reductor usando los aglomerados de suministro, se genera un gas efluente del horno y se recoge pentóxido de fósforo del gas efluente del horno.

60 A modo de ejemplo, la resistencia a la molienda puede estar por encima de  $100\text{ lb}_f$  ( $445\text{ N}$ ). La temperatura de endureción puede ser de entre  $950$  y  $1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y mantenerse durante 30 minutos o más. Los aglomerados crudos pueden contener además partículas de arcilla. La temperatura de secado puede ser de entre  $40$  y  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El polímero puede contener un compuesto seleccionado entre acrílicos, siliconas, poliimidias reticulables, epoxis, silicatos de sodio, de potasio o de litio, y una combinación de polímeros orgánicos e inorgánicos. El polímero puede contener  $\text{Na}_2(\text{SiO}_2)_n\text{O}$ . Cuando se usa un polímero de silicato, se puede evitar la incorporación de arcilla. Los aglomerados secos pueden contener uno o más contaminantes seleccionados entre el grupo que consiste en Al, As, Cd, Cl, Pb y Hg y el método puede incluir además la disminución de una concentración de los contaminantes en los

aglomerados de suministro que usan el calentamiento cuando se comparan con los aglomerados secos. El método puede incluir además la preparación de las partículas de mena de fosfato, las partículas de material carbonáceo, las partículas de arcilla y las partículas de sílice, de forma que el 80 % o más muestren un tamaño inferior a 200 de malla (74  $\mu\text{m}$ ).

5 Otro ejemplo más de un método de producción de pentóxido de fósforo incluye la extrusión de un material para formar aglomerados crudos que contienen partículas de mena de fosfato, partículas de material carbonáceo, partículas de sílice, y del 2 al 5 % en peso de partículas de arcilla (base seca). El método incluye el secado de los  
10 aglomerados crudos extruidos a una temperatura de secado de entre 40 y 150 °C, mostrando los aglomerados secos una resistencia a la compresión superior a 50 lb<sub>f</sub> (222 N) y calentar los aglomerados secos en una atmósfera reductora o inerte a una temperatura de endurecimiento de desde más de 900 hasta menos de 1.180 °C, y mantener la temperatura de endurecimiento durante 15 minutos o más. El método incluye la formación de aglomerados de suministro y el aumento de una resistencia de compresión de los aglomerados de suministro hasta más de 200 lb<sub>f</sub> (890 N), usando el calentamiento, los aglomerados de suministro muestran una proporción molar entre calcio y sílice menor  
15 de 1 y una proporción molar de silicato-(calcio + magnesio) superior a 2. Se forma un lecho de horno reductor usando los aglomerados de suministro, se genera un gas efluente del horno y se recoge pentóxido de fósforo del gas efluente del horno.

20 A modo de ejemplo, la temperatura de endurecimiento puede ser de entre 1.000 y 1.100 °C y mantenerse durante entre 30 y 90 minutos. El método puede incluir además la preparación de las partículas de mena de fosfato, las partículas de material carbonáceo, las partículas de arcilla y las partículas de sílice, de forma que el 80 % o más muestren un tamaño inferior a 325 de malla (44  $\mu\text{m}$ ). Los aglomerados secos pueden contener uno o más contaminantes seleccionados entre el grupo que consiste en Al, As, Cd, Cl, Pb y Hg y el método puede incluir además la  
25 disminución de una concentración de los contaminantes en los aglomerados de suministro que usan el calentamiento cuando se comparan con los aglomerados secos.

#### EJEMPLO 1 -- DATOS DE LABORATORIO A

Se ejecutaron dos secuencias de laboratorio como sigue:

30 1) Comparar las resistencias de las pellas secas de las formulaciones de coque calcinado (con guijarro de alto contenido de magnesio [Mag]) a -230 de malla (63  $\mu\text{m}$ ) y -325 de malla (44  $\mu\text{m}$ ) molido a la temperatura ambiente y después de una cocción durante 30 minutos a 1.000 °C. La materia prima eran los relaves Dierks molidos de laboratorio, guijarro Hi Mag, coque de pet. calcinado y un 1 % de bentonita molida a -230 de malla (63  $\mu\text{m}$ ) y a -  
35 325 de malla (44  $\mu\text{m}$ ); R=2,5. Los relaves Dierks son un material de relleno de un sitio de eliminación de relaves de arena en Fort Meade, Florida.  
2) Comparar las resistencias de las pellas secas de coque calcinado (con guijarro de alto Mag) molidas a -230 de malla (63  $\mu\text{m}$ ) y a -325 de malla (44  $\mu\text{m}$ ) y una formulación de CaCO<sub>3</sub> molida a -230 de malla (63  $\mu\text{m}$ ) a 400, 600, 700, 800, 900 y 1.100 °C. Se añadió un uno por ciento de bentonita a la muestra de -325 de malla (44  $\mu\text{m}$ ) y no se añadió bentonita a la muestra de -230 de malla (63  $\mu\text{m}$ ). Se usó un cuatro por ciento de bentonita para desarrollar la resistencia suficiente en la formulación de CaCO<sub>3</sub>/arena/coque.

#### Preparación de aglomerados

45 La formulación para los aglomerados y la preparación fue como sigue:

1) formulación de coque de petróleo calcinado de -230 y -325 de malla (63 y 44  $\mu\text{m}$ ) -

50 1 parte de guijarro de alto Mag, 1,54 partes de relaves Dierks y 0,247 partes de coque calcinado. Tres componentes molidos con mortero y mano de mortero de laboratorio para pasar un tamiz de 230 de malla (63  $\mu\text{m}$ ) (primera muestra) o un tamiz de 325 de malla (44  $\mu\text{m}$ ) (segunda muestra). Se añadió un 1 % de bentonita antes de mezclar con un 14 % en peso de agua y fabricar las pellas en un troquel de 1/2 pulgada por debajo de 300 lb<sub>f</sub> (1334 N) de presión. Las pellas se pesaron y se midieron, y después se secaron y se pesaron y se midieron de nuevo. Algunos aglomerados se molieron sin cocer y mostraron una resistencia de pella en crudo menor de 20 lb<sub>f</sub> (89,0), el resto se  
55 coció a unas temperaturas seleccionadas en el horno de tubo de laboratorio en un fundidor con el tubo purgado con nitrógeno. Las pellas cocidas se pesaron, se midieron y se molieron.

2) Formulación CaCO<sub>3</sub> -

60 Se molieron en el laboratorio 1 parte de CaCO<sub>3</sub> puro de laboratorio, 9 partes de relaves Dierks, 1 parte de coque verde y 0,4 partes de bentonita para pasar tamices de malla de 230 (63  $\mu\text{m}$ ). Se mezclaron con un 14 % de agua y se formaron en pellas de 1/2 pulgada de diámetro bajo 300 lb<sub>f</sub> (1334 N) de presión. Después, las pellas se trataron como anteriormente.

65 Resultados

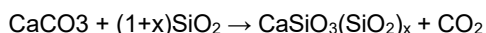


Los resultados de las dos secuencias se notifican juntos. La observación principal es que la resistencia de la pella (aglomerado) no se mejoró hasta que la temperatura alcanzó los 1000 C, como se muestra en la Figura 11.

5 También se midió la variación de la densidad del aglomerado con la temperatura de cocción (Figura 12), lo que mostró que el fortalecimiento del aglomerado a 1.000-1.100 °C estaba acompañado por un aumento significativo de la densidad para las formulaciones de -230 y -325, pero no para la formulación de CaCO<sub>3</sub>.

10 La pérdida de peso en las pellas tras la cocción y el cambio en el volumen de los aglomerados frente a la temperatura se muestran en las Figuras 13 y 14. Los aglomerados de mena perdieron un volumen considerable a 1.000 y a 1.100 °C, pero los aglomerados de CaCO<sub>3</sub> no. Todos los aglomerados tenían una pérdida de peso que aumentaba con la temperatura de cocción del aglomerado.

15 Dado que el aglomerado de CaCO<sub>3</sub> y las pellas de mena desarrollan resistencia a la misma temperatura, los datos sugieren que la reacción de CaCO<sub>3</sub> con SiO<sub>2</sub> se produce a unos 950 °C (conocido por reaccionar a una velocidad razonable a 930 °C) y está implicada en el fortalecimiento de las pellas. La reacción involucrada es:



20 EJEMPLO 2 -- DATOS DE LABORATORIO B

La Tabla 1 proporciona datos sobre el endurecimiento del aglomerado en función del tiempo y la temperatura. Se colocaron cinco aglomerados con la composición y el tamaño mostrados en la Tabla 1 en un crisol y se calentaron en un horno de laboratorio Thermolyne 47900 y se mantuvieron a unas temperaturas de entre 1.000 y 1.100 °C bajo una purga de nitrógeno de 10 ft<sup>3</sup>/h. La temperatura inicial del horno se estableció en aproximadamente 350 °C y después se elevó hasta la temperatura deseada y se mantuvo durante el tiempo indicado en la Tabla 1. Después, los aglomerados se retiraron del crisol y se enfriaron al aire antes de medir la resistencia a la compresión.

Tabla 1. Resistencia del aglomerado en función de la temperatura y el tiempo.

Cinco aglomerados de 5/16 pulgadas de diámetro por ronda y composición sobre base seca de aproximadamente un 55,7 % de SiO <sub>2</sub> , un 20,4 % de CaO, un 10,9 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , un 1,2 % de MgO, un 7,5 % de coque de pet., un 2,1 % de arcilla, cada uno con un 1,1 % de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .			
Temperatura, °C	Tiempo, min.	Resistencia de la bola, lbf (N)	Promedio de resistencia de la bola, lbf (N)
1.000	30	24 (107) 30 (133) 12 (53,4) 27 (120) 40 (178)	27 (120)
1.000	60	31 (138) 23 (102) 37 (165) 50 (222) 35 (156)	35 (156)
1.000	90	19 (84,5) 35 (156) 26 (116) 36 (160) 43 (191)	32 (142)
1.025	30	48 (213) 27 (120) 31 (138) 36 (160) 31 (138)	35 (156)
1.025	60	32 (142) 63 (280) 65 (289) 23 (102) 48 (214)	46 (205)
1.025	90	47 (209) 45 (200) 47 (209) 45 (200) 48 (214)	46 (205)
1.050	30	52 (231) 79 (351) 58 (258) 103 (458) 108 (480)	80 (356)
1.050	60	82 (364) 72 (320) 55 (265) 56 (249) 71 (316)	67 (298)
1.050	90	68 (302) 52 (231) 64 (285) 43 (191) 65 (289)	58 (258)
1075	30	72 (320) 118 (525) 80 (356) 87 (387) 105 (467)	92 (409)
1075	60	48 (214) 68 (302) 64 (285) 54 (240) 47 (209)	56 (249)

30 EJEMPLO 3 - DATOS DE LABORATORIO C

El uso de una resina de polímero orgánico, 43-ACRYLIC/IND POWDER, CÓDIGO WC66-6707M, Proveedor: PPG Industries, para fortalecer los aglomerados antes de la endurecimiento, se muestra en la Tabla 2. Se prepararon diecisiete muestras de aglomerado, 5 con polímero y 12 sin mezclar a fondo los ingredientes (que se muestran a continuación) compactados en una prensa hidráulica a 300 lbf (1334 N), se secaron a 100 °C durante 12 minutos, después se probaron con compresión. Se preparó una composición conocida para una comparación inicial que no contenía arcilla ni polímero orgánico. La resistencia media a la compresión entre los aglomerados con polímero

orgánico y sin polímero orgánico fue de 64,8 lb<sub>f</sub> (288 N) frente a 15,2 lb<sub>f</sub> (67,6 N), respectivamente.

La adición de polímero orgánico aumentó significativamente la resistencia a la compresión cuando se secó a 100 °C. La Figura 17 muestra la dependencia de la temperatura de la resistencia a la compresión para tres composiciones de aglomerados diferentes preparadas de forma similar a las muestras anteriores: 1) con un 10 % de arcilla sin polímero; 2) un 8 % de polímero sin arcilla; y 3) un 10 % de polímero y un 4 % de arcilla. El caso sin polímero muestra que la resistencia a la compresión es independiente de la temperatura hasta que se alcanzan las temperaturas de endurecimiento. Todas las muestras que contienen polímero perdieron resistencia a la compresión a menos de 15 lb<sub>f</sub> (66,7 N) a unas temperaturas superiores a 300 °C. La experiencia de funcionamiento del horno de la planta de demostración demostró que la rotura del aglomerado y la formación de polvo comenzarán probablemente en el horno después de que los aglomerados pierdan resistencia a la compresión por debajo de 25 lb<sub>f</sub> (111 N) a unas temperaturas superiores a 300 °C. Por lo tanto, el aglutinante de polímero beneficioso es aquel que es estable hasta las temperaturas de endurecimiento - aproximadamente 930 °C. Dado que ningún polímero orgánico identificado hasta la fecha era estable durante períodos sostenidos por encima de 500 °C, se cree que solo los polímeros inorgánicos logran el resultado deseado. El ejemplo 9 muestra los resultados para un polímero inorgánico. Una combinación de aglutinantes de polímeros orgánicos e inorgánicos puede ser beneficiosa ya que el polímero orgánico proporcionaría una excelente resistencia a bajas temperaturas y un polímero inorgánico la resistencia requerida a altas temperaturas.

Tabla 2. Comparación de aglomerados con y sin un aditivo de polímero orgánico.

Composición de aglomerado sin polímero: 57,1 % de SiO <sub>2</sub> , 20,4 % de CaO, 11,2 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 8,3 % de coque de pet. con aproximadamente un 1 % de MgO cada uno, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de base seca.		
Composición de aglomerado con polímero añadido: 51,5 % de SiO <sub>2</sub> , 18,4 % de CaO, 10,1 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 7,4 % de coque de pet., 10 % de polímero con aproximadamente un 0,9 % de MgO cada uno, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de base seca.		
	Resistencia a la compresión, lb <sub>f</sub> (N)	Resistencia media a la compresión, lb <sub>f</sub> (N)
Composición de aglomerado sin polímero	17,9 (79,6) 15,0 (66,7) 17,8 (79,2) 19,5 (86,7) 15,3 (68,1) 12,7 (56,5) 13,8 (61,3) 14,5 (64,5) 14,1 (62,7) 13,0 (57,8) 12,8 (56,9) 15,7 (69,8)	15,2 (67,6)
Aglomerado con un 10 % de polímero sin arcilla	70,6 (314) 50,1 (223) 55,8 (248) 73,1 (325) 74,2 (330)	64,8 (288)

EJEMPLO 4 -- DATOS DE LA PLANTA DE DEMOSTRACIÓN A

El horno se hizo funcionar a 982 °C, medida según el punto más caliente en el ladrillo del horno con un tiempo de permanencia aproximado de una hora. Las bolas crudas secas eran suministradas con la calidad típica; 20+ lb<sub>f</sub> (89,0 N) de resistencia a la compresión y una dimensionamiento del 50 % +3/8 pulgadas. Las muestras se sacaron directamente de la descarga del horno y se dejaron enfriar al aire en una bandeja de muestra. Después de enfriar, la resistencia a la compresión promedió 84 lb<sub>f</sub> (374 N). Estas bolas se voltearon y el polvo generado fue inferior al 0,2 %. La prueba se repitió, pero a una temperatura ligeramente superior de ≈1.038 °C y unas condiciones de suministro y de muestreo similares a la prueba anterior. La resistencia a la compresión promedió 105 lb<sub>f</sub> (467 N). Después del volteo, el polvo seguía por debajo del 0,2 % de media. Estas bolas tenían el aspecto de un interior gris oscuro con una cáscara exterior muy delgada de un gris más claro. Debido a que las bolas estaban expuestas al oxígeno, puede haberse quemado un poco de carbono, lo que podría reducir los rendimientos. El rendimiento de estas bolas se probó en el laboratorio y se logró un 85 %.

EJEMPLO 5 -- DATOS DE LA PLANTA DE DEMOSTRACIÓN B

La Figura 15 y 16 muestran los efectos de la endurecimiento sobre la resistencia a la compresión del aglomerado (bola/pella) y la formación de polvo frente a las bolas no endurecidas, respectivamente. Los resultados generados eran de dos pruebas de planta diferentes, realizadas nominalmente en las mismas condiciones de funcionamiento: temperatura del horno en el punto caliente de 1.038 °C, velocidad de suministro de 5-6 toneladas/hora, tiempo de permanencia de los sólidos de 45-60 minutos, concentración de oxígeno en el gas efluente del 6-8 %. La Figura 15 muestra que la resistencia a la compresión del aglomerado endurecido aumenta en más de un factor de 5 frente a un aglomerado no endurecido. La Figura 16 muestra que la propensión al polvo se reduce en un orden de magnitud al endurecer los aglomerados. El muestreo de las bolas de suministro al horno y de las bolas que salen del horno después de la endurecimiento y que luego se analizan en un probador de caídas generó los datos de la Figura 16.

EJEMPLO 6

La Tabla 3 muestra el cambio en la concentración de contaminantes en los aglomerados de suministro antes y después de la endurecimiento a 1.080 °C durante 30 y 60 minutos. Los aglomerados de suministro se prepararon en un disco de boleado de laboratorio (36 cm de diámetro) y luego se secaron aproximadamente a 100 °C. Los aglomerados se colocaron después en un crisol y se calentaron en un horno con un barrido de nitrógeno durante 30 minutos y 60 minutos. La concentración de arsénico se redujo en un factor de 3, el cadmio se redujo desde 1,47 mg/kg hasta indetectable, el plomo se redujo desde 4,25 mg/kg en un factor de 7,8 después de 30 minutos, y hasta límites

indetectables después de 60 minutos, el aluminio se redujo a la mitad, el mercurio se redujo hasta límites indetectables después de 60 minutos, y el cloruro se redujo en un factor de 15 después de 60 minutos.

5 Tabla 3. Concentración del elemento seleccionado en los aglomerados de suministro y concentración en el aglomerado después de una endureción a 1.080 °C durante 30 y 60 minutos.

I - El valor reportado está entre el límite de detección del método de laboratorio y el límite de cuantificación práctica de laboratorio.  
U - El compuesto fue analizado, pero no detectado. El valor mostrado es la unidad de detección del método de laboratorio.

Analito	Unidades	Aglomerados de suministro	30 minutos de endureción	60 minutos de endureción
Arsénico	mg/kg	9,29	3,15	2,88
Bario	mg/kg	30	36,7	48,7
Cadmio,	mg/kg	1,47	0,07 U	0,07 U
Cromo	mg/kg	24,1	22	22,9
Plomo	mg/kg	4,25	0,54	0,16 U
Selenio	mg/kg	0,80 U	0,80 U	0,80 U
Plata	mg/kg	0,06 U	0,06 U	0,06 U
Mercurio	mg/kg	0,0231	0,022 I	0,011 I
Aluminio	mg/kg	6.330	2.910	3.370
Cloruro	mg/kg	61,9	2,57	3,97

#### EJEMPLO 7

10 La Tabla 4 muestra el cambio en la concentración de contaminantes en los aglomerados de suministro antes y después de la endureción a 950 °C durante 15 y 60 minutos. Los aglomerados de suministro se prepararon en un disco de boleo de laboratorio (36 cm de diámetro) y luego se secaron aproximadamente a 100 °C. Los aglomerados se colocaron después en un crisol y se calentaron en un horno con un barrido de nitrógeno durante 15 minutos y 60 minutos. La concentración de arsénico se redujo en un factor de 1,5, la de cadmio se redujo desde 1,57 mg/kg hasta indetectable en 60 minutos, el plomo se redujo desde 5,7 mg/kg en un factor de 4 después de 15 minutos, y en un factor de 6 después de 60 minutos, y el aluminio en un factor de 1,4. Una comparación entre la Tabla 3 y la Tabla 4 indica que las temperaturas más altas facilitan la eliminación de contaminantes.

15 Tabla 4. Concentración del elemento seleccionado en los aglomerados de suministro y concentración en el aglomerado después de una endureción a 950 °C durante 15 y 60 minutos.

I - El valor reportado está entre el límite de detección del método de laboratorio y el límite de cuantificación práctica de laboratorio.  
U - El compuesto fue analizado, pero no detectado. El valor mostrado es la unidad de detección del método de laboratorio.

Analito	Unidades	Aglomerados de suministro	15 minutos de endureción	60 minutos de endureción
Arsénico	mg/kg	9,64	6,51	6,51
Bario	mg/kg	58,1	64,4	51,4
Cadmio,	mg/kg	1,57	0,11 I	0,07 U
Cromo	mg/kg	30,5	17,0	27,6
Plomo	mg/kg	5,71	1,35	0,9
Selenio	mg/kg	0,80 U	0,80 U	0,80 U
Plata	mg/kg	0,06 U	0,06 U	0,06 U
Aluminio	mg/kg	6.120	4.650	4.250

#### 20 EJEMPLO 8

25 La Figura 18 muestra la resistencia a la compresión de los aglomerados endurecidos en función de la temperatura, con ambos tiempos para la endureción y el tamaño de molienda de los componentes de los aglomerados como parámetros. Los aglomerados de suministro se prepararon de forma similar a como en los Ejemplos 7 y 8. Los resultados muestran que la química de la endureción comienza cerca de 930 °C para el tamaño de molienda fina (partículas de -325 de malla (44 µm)) y mesetas alrededor de 1.100 °C. El tamaño de molienda más pequeño facilita la química de la endureción, ya que los aglomerados de tamaño de molienda constituyente grueso (partículas de -200 de malla (74 µm)) no se endurecen a unas temperaturas por debajo de 1.025 °C. La resistencia a la compresión de endureción mejora al aumentar del tiempo de endureción.

#### EJEMPLO 9

35 La Figura 19 muestra la resistencia a la compresión frente a la temperatura de los aglomerados que contienen un 5 % de silicato de sodio sobre una base seca. Los componentes del aglomerado eran: un 53 % de sílice, un 33,5 %

de fosfato, un 8,5 % de coque de pet. y un 5 % de silicato de sodio. Los aglomerados se formaron en un disco de boleo de laboratorio (36 cm de diámetro) y se secaron a 200 °C durante 15 minutos. Cuando se seca la solución de silicato de sodio forma una estructura polimérica inorgánica  $\text{Na}_2(\text{SiO}_2)_n\text{O}$  comúnmente conocido como vidrio soluble. Se ejecutaron tres pruebas de repetición que mostraron una buena reproducibilidad. La resistencia a la compresión inicial era de 30-35  $\text{lb}_f$  (133-156 N) con menos de un 0,1 % de formación de polvo en una prueba de desgaste de 15 minutos. La resistencia a la compresión es constante hasta que la temperatura alcanza los 700 °C, donde el aglomerado pierde resistencia a la compresión a un promedio de las tres pruebas inferior a 20  $\text{lb}_f$  (89,0 N). La resistencia a la compresión se recupera a 800 °C y aumenta drásticamente cuando se alcanzan las temperaturas de endurecimiento, con una resistencia a la compresión mayor que el doble de los valores iniciales a 1.100 °C.

EJEMPLO 10

Los aglomerados se prepararon de una forma similar a los Ejemplos 7-9. Los constituyentes del aglomerado eran mena de fosfato (35 %), sílice (55 %) y coque de pet. (10 %). Antes de la aglomeración, los constituyentes fueron molidos usando un molino de bolas hasta dos tamaños diferentes, 80 % de -200 de malla (74  $\mu\text{m}$ ) y 80 % de -325 de malla (44  $\mu\text{m}$ ). Tras el secado, los aglomerados se endurecieron en primer lugar a 1.100 °C durante 60 minutos, y después se calentaron a diversas temperaturas de reducción de 1.200 °C, 1.250 °C, 1.300 °C y 1.350 °C durante unos tiempos de reducción variables, midiendo el rendimiento del  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La Figura 20 muestra el rendimiento de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en función del tiempo a 1.200 °C. El tamaño de molienda fino proporciona unos rendimientos mayores en todos los tiempos de reducción. La Figura 21 muestra el rendimiento de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en función del tiempo a unas temperaturas de reducción de entre 1.200 °C y 1.350 °C y un tamaño de molienda del 80 % a -200 de malla (74  $\mu\text{m}$ ) y del 80 % a -325 de malla (44  $\mu\text{m}$ ). A unas temperaturas de 1.250 °C y por encima, los rendimientos son del 90 % o superiores después de 30 minutos, independientemente del tamaño de la molienda. De manera similar, después de 45 minutos los rendimientos están por encima del 95 %.

EJEMPLO 11

La Tabla 5 muestra el cambio en la concentración de cloruro en los aglomerados de suministro antes y después de la endurecimiento a 1.100 °C durante 30 y 60 minutos. Los aglomerados de suministro se prepararon en un disco de boleo y luego se secaron a aproximadamente 100 °C. Los aglomerados se colocaron después en un crisol y se calentaron en un horno con un barrido de nitrógeno durante 30 minutos y 60 minutos. La concentración de cloruro se reduce en más del 50 %.

Tabla 5. Concentración del elemento seleccionado en los aglomerados de suministro y concentración en el aglomerado después de una endurecimiento a 1.100 °C durante 30 y 60 minutos.

Analito	Unidades	Aglomerados de suministro	30 minutos de endurecimiento	60 minutos de endurecimiento
Cloruro	mg/kg	1150	378	507

EJEMPLO 12

Los aglomerados de suministro se formaron usando una granuladora de laboratorio descrita a continuación. Los cilindros de 12,7 mm de diámetro se dividieron en aproximadamente 2:1 a 1:1 L/D antes de la endurecimiento. Los aglomerados se formaron a partir de una mezcla de mena de fosfato (55 %), coque de pet. (10 %), arena (35 %) y después se añadió bentonita entre un 2-4 % de base seca antes de añadir agua. Los sólidos secos totales fueron 5.000 g y los mejores resultados se lograron con agua añadida de 850 ml. Se probaron dos tamaños de molienda, 80 % a -200 de malla (74  $\mu\text{m}$ ) y 80 % a -325 de malla (44  $\mu\text{m}$ ).

Descripción de la granuladora -- extrusora de laboratorio J. C. Steele and Sons: 1) diámetro del tornillo sin fin 76 mm; 2) dos barriles de extrusión en línea con revestimientos reemplazables; 3) el barril trasero es para suministrar material al troquel de sellado (para mantener el vacío); 4) la cámara/barril delantero es para extruir a través de un troquel de formación sometido a vacío; 5) los orificios del troquel eran de 12,7 mm; 6) la velocidad del troquel del tornillo sin fin era de 29,7 rpm.

Resistencia del cilindro crudo -- Los cilindros comprimidos eran muy superiores en la resistencia en crudo seca en comparación con las esferas hechas en un disco de boleo de la misma composición. Los cilindros de 12,7 mm promediaron 70  $\text{lb}_f$  (311 N) en comparación con las esferas del mismo diámetro de 20  $\text{lb}_f$  (89,0 N).

Resistencia a la endurecimiento -- La resistencia media a la endurecimiento de los cilindros de aglomerado era 3-4 veces mayor que las esferas de aglomerados formadas usando un tambor de boleo. Los cilindros de aglomerado endurecido promediaron 350-450  $\text{lb}_f$  (1.557-2.001 N) de resistencia a la compresión frente a las esferas de aglomerados de 100- $\text{lb}_f$  (445 N) de resistencia a la compresión (mismo tamaño de molienda). El 80 % del tamaño de molienda de -325 dio la mayor resistencia de compresión. Los cilindros también comenzaron a endurecer a unas temperaturas más bajas. Las pruebas indicaron que la endurecimiento comenzó producirse a 900 °C frente a 930 °C para las esferas. La densidad del cilindro aumentó aproximadamente 1,8 veces la de las esferas.

5 Potencial de polvo de volteo -- Los cilindros de aglomerados de suministro "como tales" tenían un menor potencial para empolverar con respecto a las esferas de suministro secas, pero se empolvieron más cuando se endureaban. Esto era debido a los bordes rectos del cilindro, que tenían tendencia a desgastarse cuando se volteaban o se manipulaban independientemente de la resistencia. Las pruebas de volteo se realizaron en un cilindro rotatorio de 17,8 cm de diámetro, 20,3 mm de longitud, carga de aglomerado de 500 g y 20 rpm durante 15 minutos. El polvo se recogió del probador de volteo y se midió como partículas que pasaban -40 de malla (420  $\mu$ m). Empolvamiento del cilindro seco: 1-3 % con respecto al empolvamiento de la esfera seca: 3-5 %. Empolvamiento del cilindro endureado: 2 % con respecto al empolvamiento de la esfera endureada:  $\approx$  0,3-0,5 %. De nuevo, estos eran unos cilindros que todavía tenían sus bordes rectos.

10 Se repitieron las pruebas con unos bordes de cilindro previamente redondeados y después se midió el potencial de polvo. Los niveles de polvo cayeron cuando los bordes estaban previamente redondeados. Empolvamiento del cilindro seco con bordes previamente redondeados:  $\approx$  0,5-1 %. Empolvamiento del cilindro endureado con bordes previamente redondeados: 0,3 %.

15 En cuanto al empolvamiento, a pesar de que la resistencia inicial de las pellas es mucho mayor que las bolas, se espera que los cilindros se empolvaren tanto como las bolas o más debido a que los bordes se desgastan, pero será tan buena o mejor cuando los bordes estén previamente redondeados.

## REIVINDICACIONES

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

- 5 formar aglomerados de suministro previo que contienen partículas de mena de fosfato, partículas de material carbonáceo y partículas de sílice;  
 calentar los aglomerados de suministro previo en una atmósfera reductora o inerte a una temperatura de  
 endurecimiento de desde más de 900 °C hasta menos de 1.180 °C y mantener la temperatura de endurecimiento durante  
 15 minutos o más  
 10 en donde el calentamiento de los aglomerados de suministro previo y el mantenimiento de la temperatura de  
 endurecimiento forma aglomerados de suministro con una resistencia a la molienda superior a 25 lb<sub>f</sub> (111 N),  
 mostrando los aglomerados de suministro una proporción molar entre calcio y sílice menor que 1 y una  
 proporción molar entre sílice y (calcio + magnesio) superior a 2;  
 15 formando un lecho de horno reductor en un horno de reducción usando los aglomerados de suministro; y  
 generando gas efluente del horno y recogiendo pentóxido de fósforo a partir del gas efluente del horno.

2. El método de la reivindicación 1, en donde:

la formación de los aglomerados de suministro previo comprende:

- 20 formar aglomerados crudos que contienen partículas de mena de fosfato, partículas de material carbonáceo,  
 partículas de sílice y un polímero; y  
 secar los aglomerados crudos a una temperatura de secado de entre 40 y 300 °C para formar los  
 aglomerados de suministro previo, mostrando los aglomerados de suministro previo una resistencia a la  
 25 molienda por encima de 25 lb<sub>f</sub> (111 N);

en donde el calentamiento de los aglomerados de suministro previo y el mantenimiento de la temperatura de  
 endurecimiento proporciona un aumento en la resistencia a la molienda de los aglomerados de suministro hasta más  
 de 50 lb<sub>f</sub> (222 N).

30

3. El método de la reivindicación 1, en donde:

la formación de los aglomerados de suministro previo comprende:

- 35 extruir un material para formar aglomerados crudos que contienen partículas de mena de fosfato, partículas  
 de material carbonáceo, partículas de sílice y del 2 al 5 % en peso (base seca) de partículas de arcilla; y  
 secar los aglomerados crudos extruidos a una temperatura de secado de entre 40 y 150 °C para formar los  
 aglomerados de suministro previo, mostrando los aglomerados de suministro previo una resistencia a la  
 40 molienda por encima de 50 lb<sub>f</sub> (222 N); en donde

el calentamiento de los aglomerados de suministro previo y el mantenimiento de la temperatura de endurecimiento  
 proporciona un aumento en la resistencia a la molienda de los aglomerados de suministro hasta más de 200 lb<sub>f</sub>  
 (890 N).

45 4. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en donde una resistencia a la molienda de los aglomerados de suministro  
 es superior a 50 lb<sub>f</sub> (222 N), opcionalmente en donde la resistencia a la molienda es superior a 100 lb<sub>f</sub> (445 N).

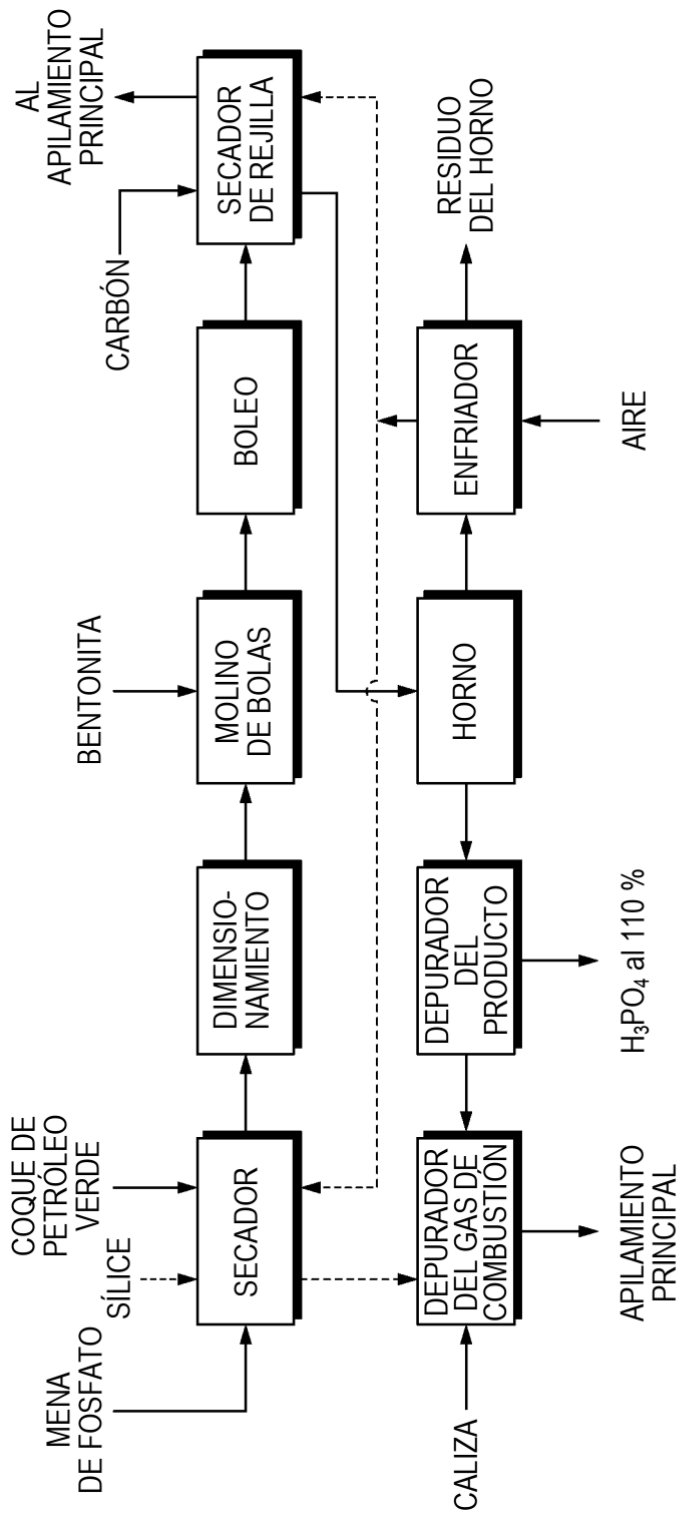
50 5. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde el calentamiento de los aglomerados de suministro previo  
 y el mantenimiento de la temperatura de endurecimiento se produce en un horno de endurecimiento seleccionado entre un  
 horno de túnel, un horno rotatorio de corriente a favor y un horno rotatorio a contracorriente; o en donde el  
 calentamiento de los aglomerados de suministro previo y el mantenimiento de la temperatura de endurecimiento se  
 produce en un calentador de rejilla.

55 6. El método de cualquier reivindicación anterior en donde la temperatura de endurecimiento es de entre 930 y 1.125 °C,  
 opcionalmente en donde la temperatura de endurecimiento es de entre 950 y 1.100 °C y se mantiene durante 30 minutos  
 o más, opcionalmente en donde la temperatura de endurecimiento es de entre 1.000 y 1.100 °C y se mantiene durante  
 entre 30 y 90 minutos.

60 7. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la temperatura de endurecimiento se mantiene durante entre  
 30 y 90 minutos.

65 8. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además el precalentamiento de los aglomerados  
 de suministro previo en un calentador de rejilla a una temperatura de precalentamiento de desde 950 °C hasta  
 menos de 1.180 °C antes del calentamiento a la temperatura de endurecimiento, lo que se produce en un horno de  
 endurecimiento.

9. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además la preparación de las partículas de mena de fosfato, de las partículas de material carbonáceo y de las partículas de sílice de modo que el 80 % o más muestren un tamaño inferior a 200 de malla (74  $\mu\text{m}$ ), opcionalmente en donde los aglomerados de suministro previo contienen además partículas de arcilla y que comprende además la preparación de las partículas de mena de fosfato, las partículas de material carbonáceo, de las partículas de arcilla y de las partículas de sílice, de modo que el 80 % o más presenten un tamaño inferior a 200 de malla (74  $\mu\text{m}$ ), opcionalmente en donde el 80 % o más muestran un tamaño inferior a 325 malla (44  $\mu\text{m}$ ).
10. El método de la reivindicación 8, que además comprende:
- depurar el gas efluente del horno en un depurador del ácido del producto y generar un gas efluente del depurador que es reductor; y  
precalentar en el calentador de rejilla usando el gas efluente reductor del depurador.
11. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además la adición de aire sobre el lecho a través de una pluralidad de puertos en el horno reductor a lo largo de una longitud del lecho, en donde se añade una pluralidad de tubos de soporte a los puertos y son de altura suficiente para extenderse sobre el lecho de aglomerados.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde los aglomerados de suministro previo comprenden uno o más contaminantes seleccionados entre el grupo que consiste en Al, As, Cd, Cl, Pb y Hg, y en donde el método comprende además la disminución de una concentración de los contaminantes en los aglomerados de suministro usando el calentamiento cuando se comparan con los aglomerados de suministro previo, opcionalmente en donde la temperatura de endurecimiento se mantiene durante 60 minutos o más.
13. El método de la reivindicación 2, en donde la temperatura de secado es de entre 40 y 150 °C y los aglomerados crudos contienen además partículas de arcilla.
14. El método de la reivindicación 2, en donde el polímero comprende un compuesto seleccionado entre acrílicos, siliconas, poliimidias reticulables, epoxis, silicatos de sodio, de potasio o de litio, y una combinación de polímeros orgánicos e inorgánicos; o en donde el polímero comprende  $\text{Na}_2(\text{SiO}_2)_n\text{O}$ .



**FIG. 1**



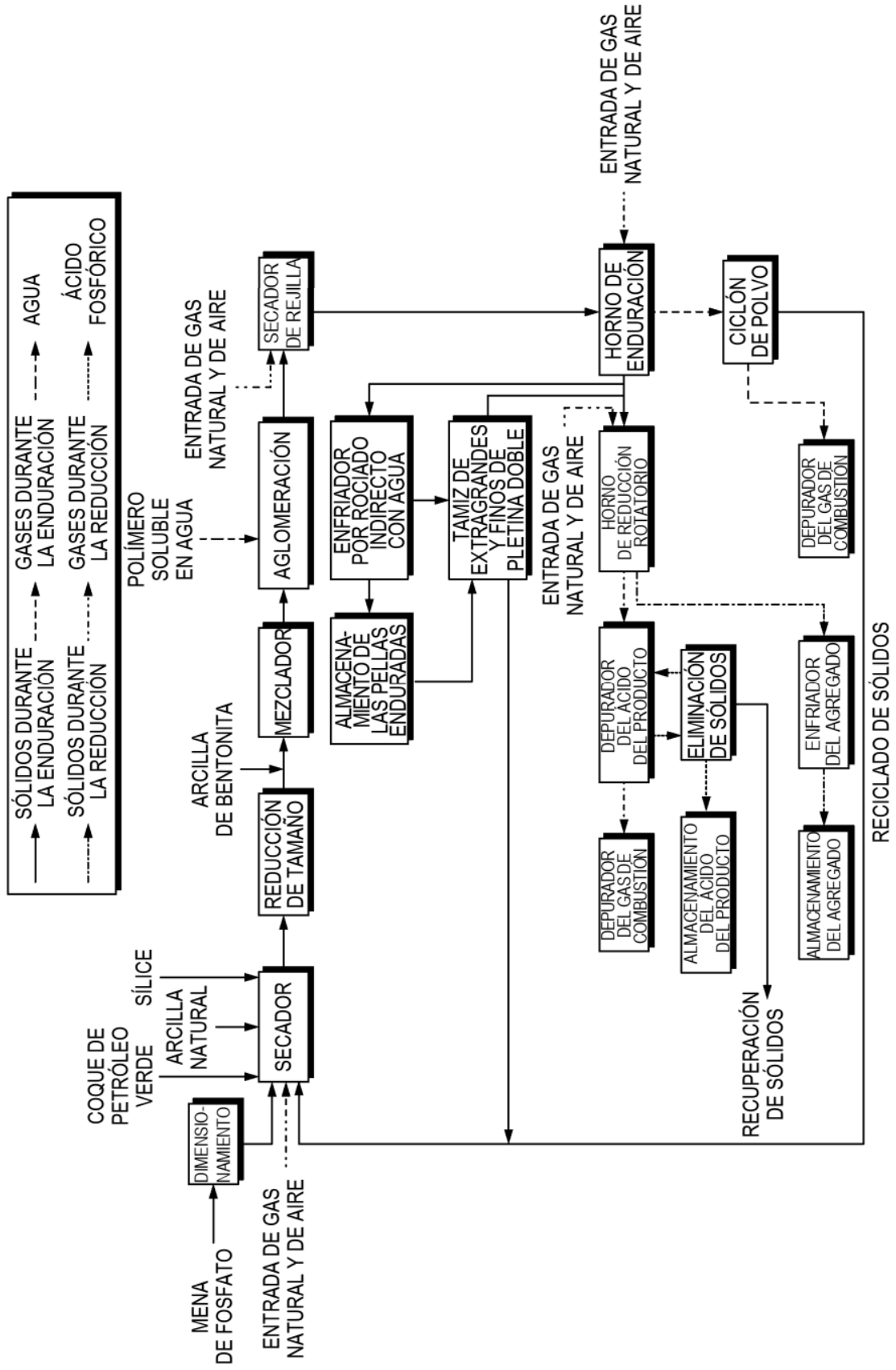


FIG. 2

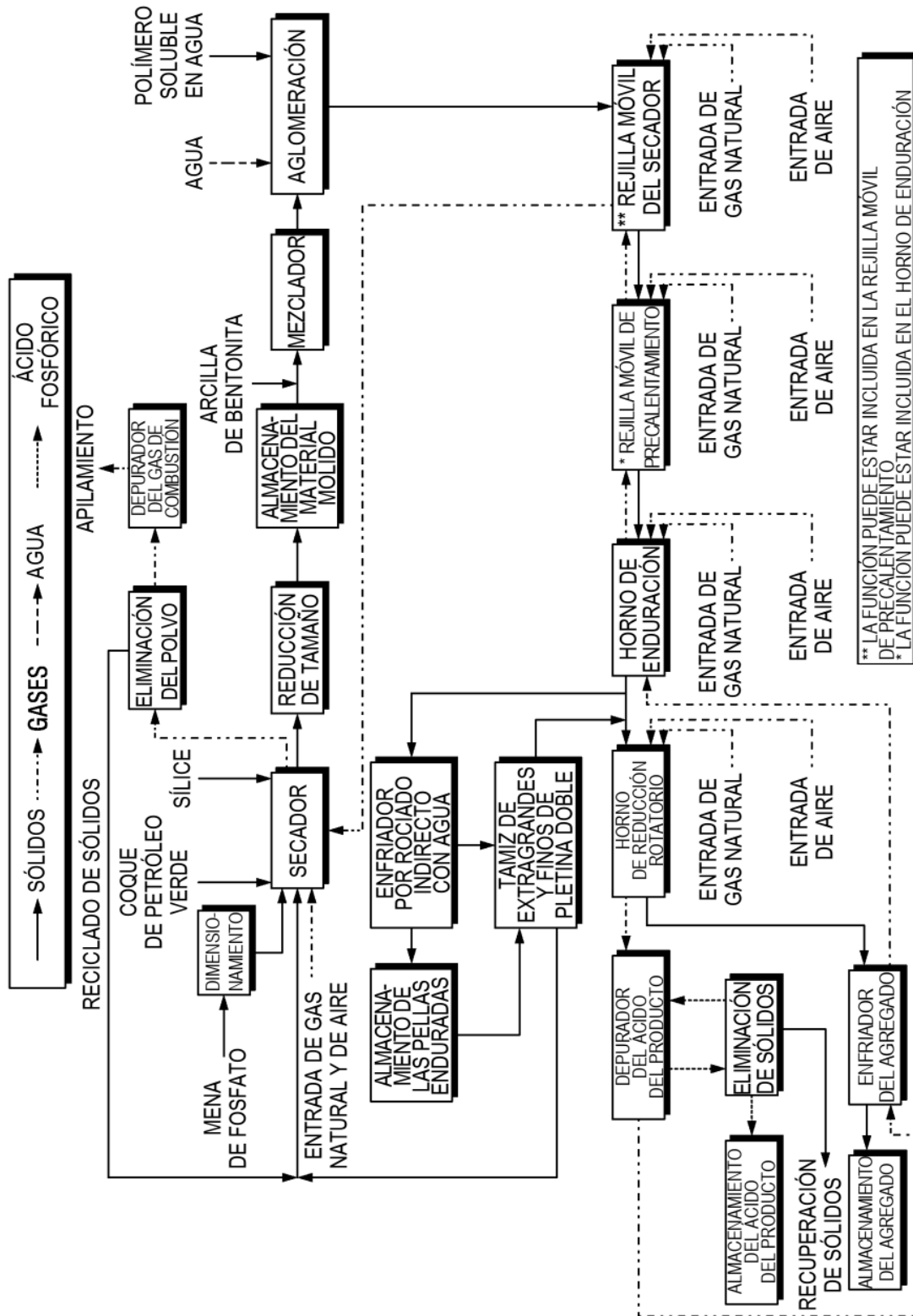


FIG. 3

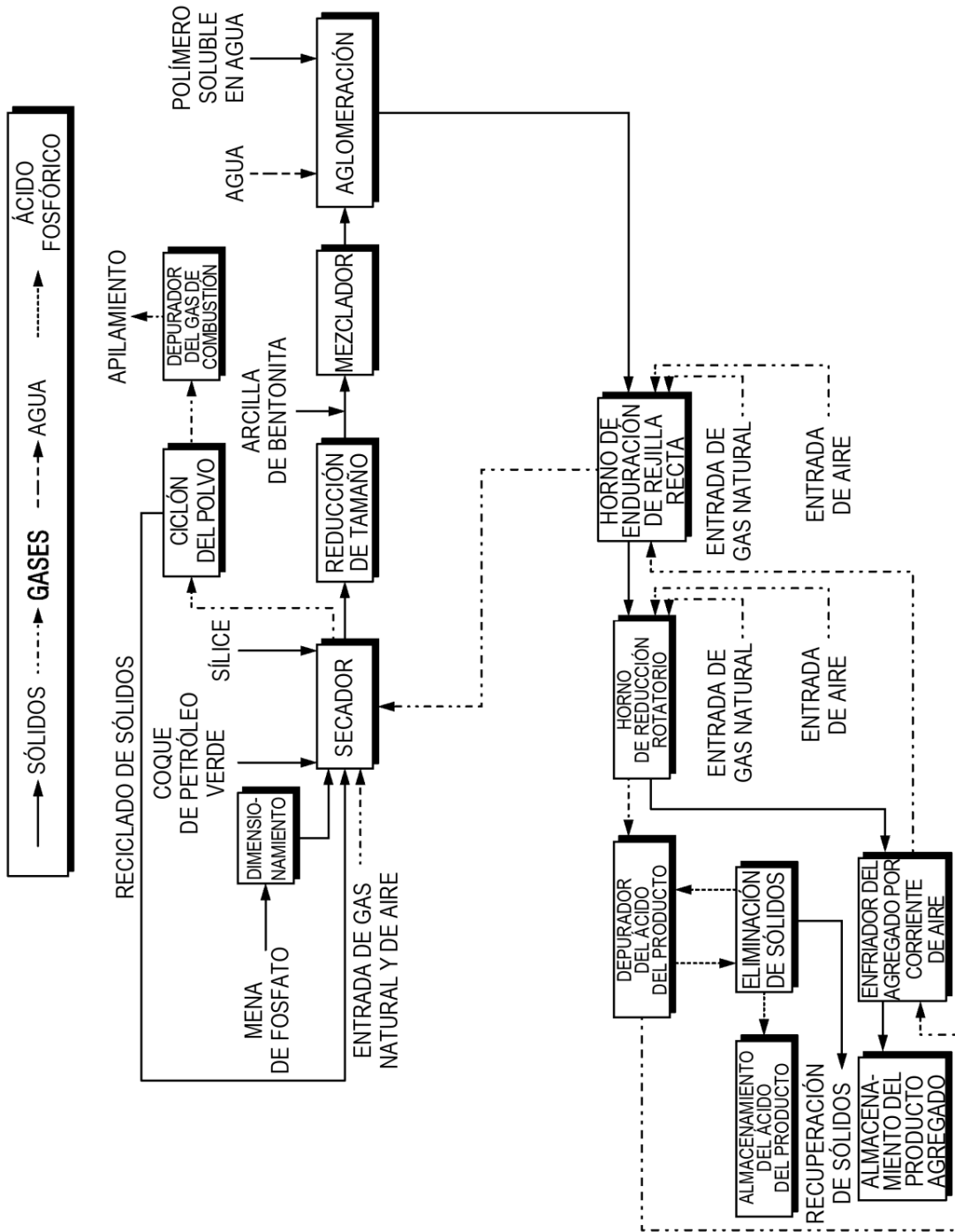


FIG. 4

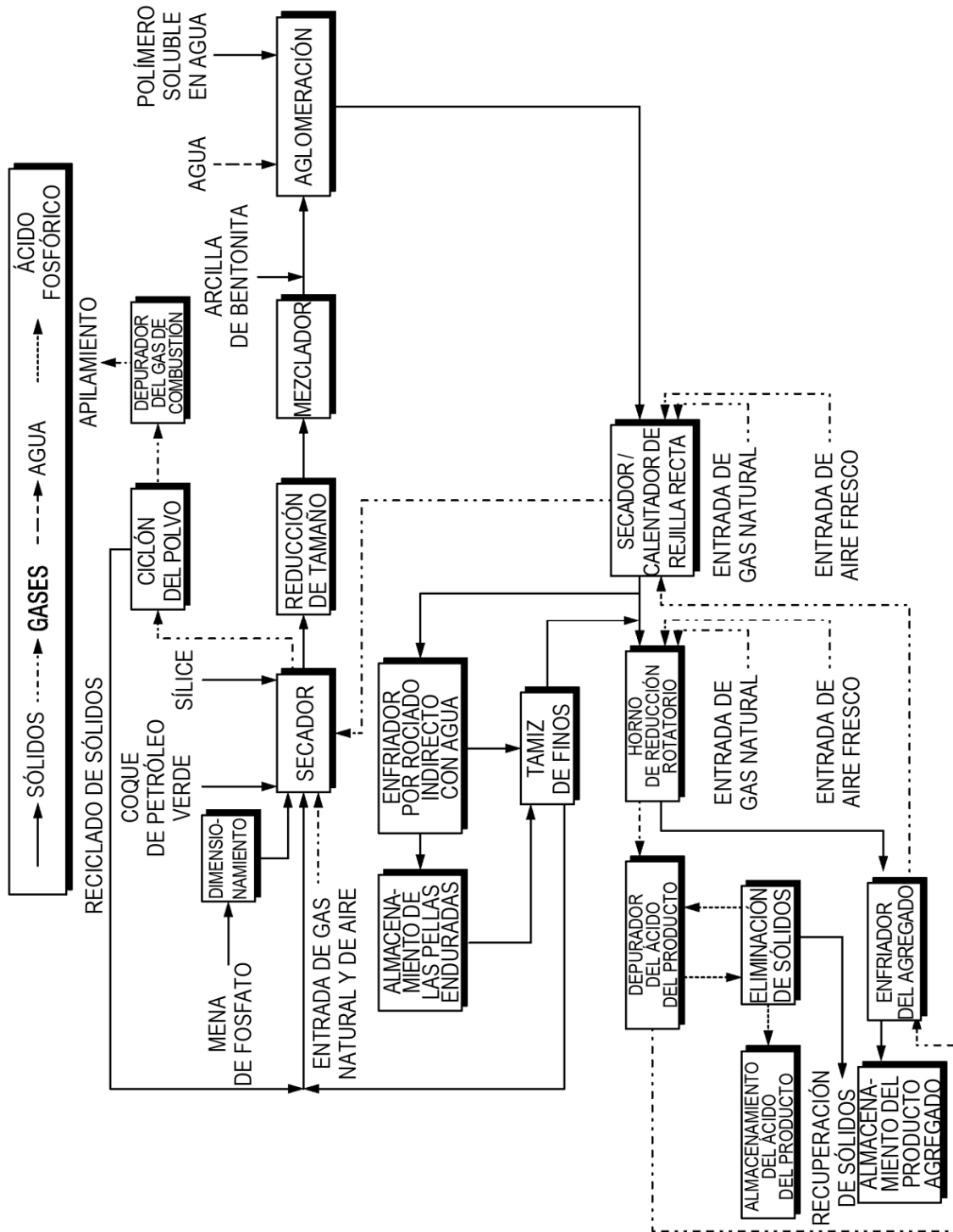


FIG. 5

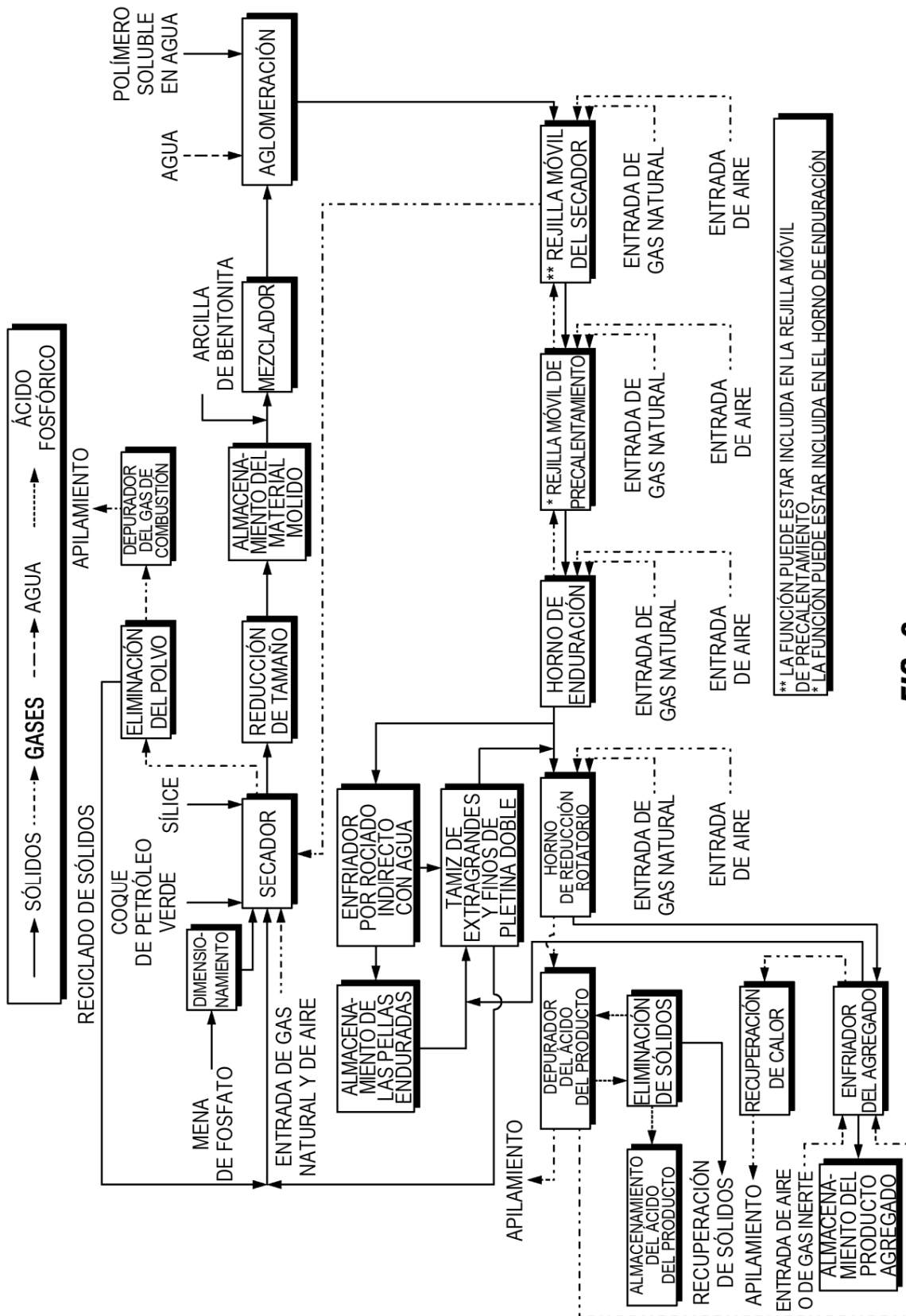


FIG. 6

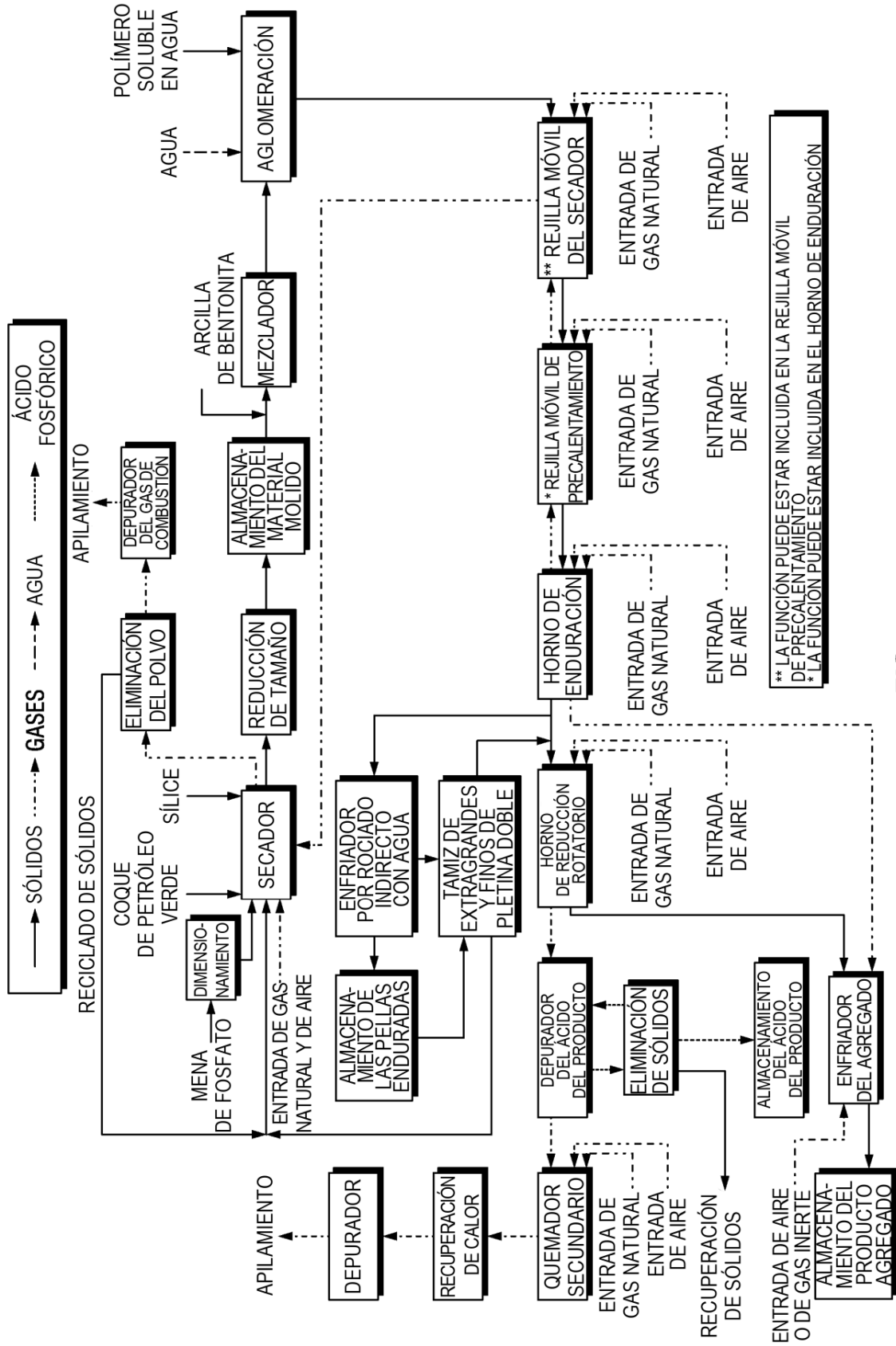


FIG. 7

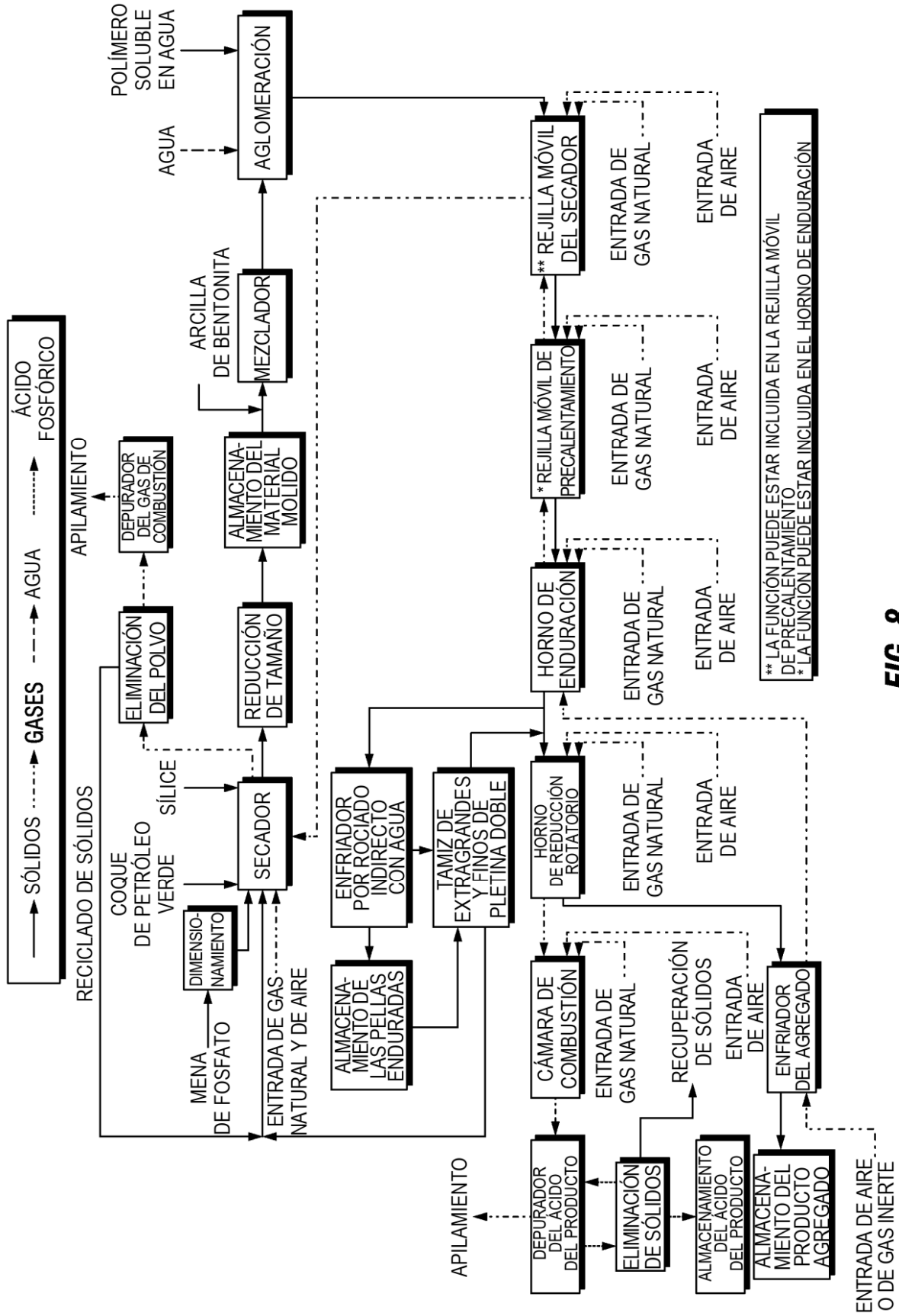
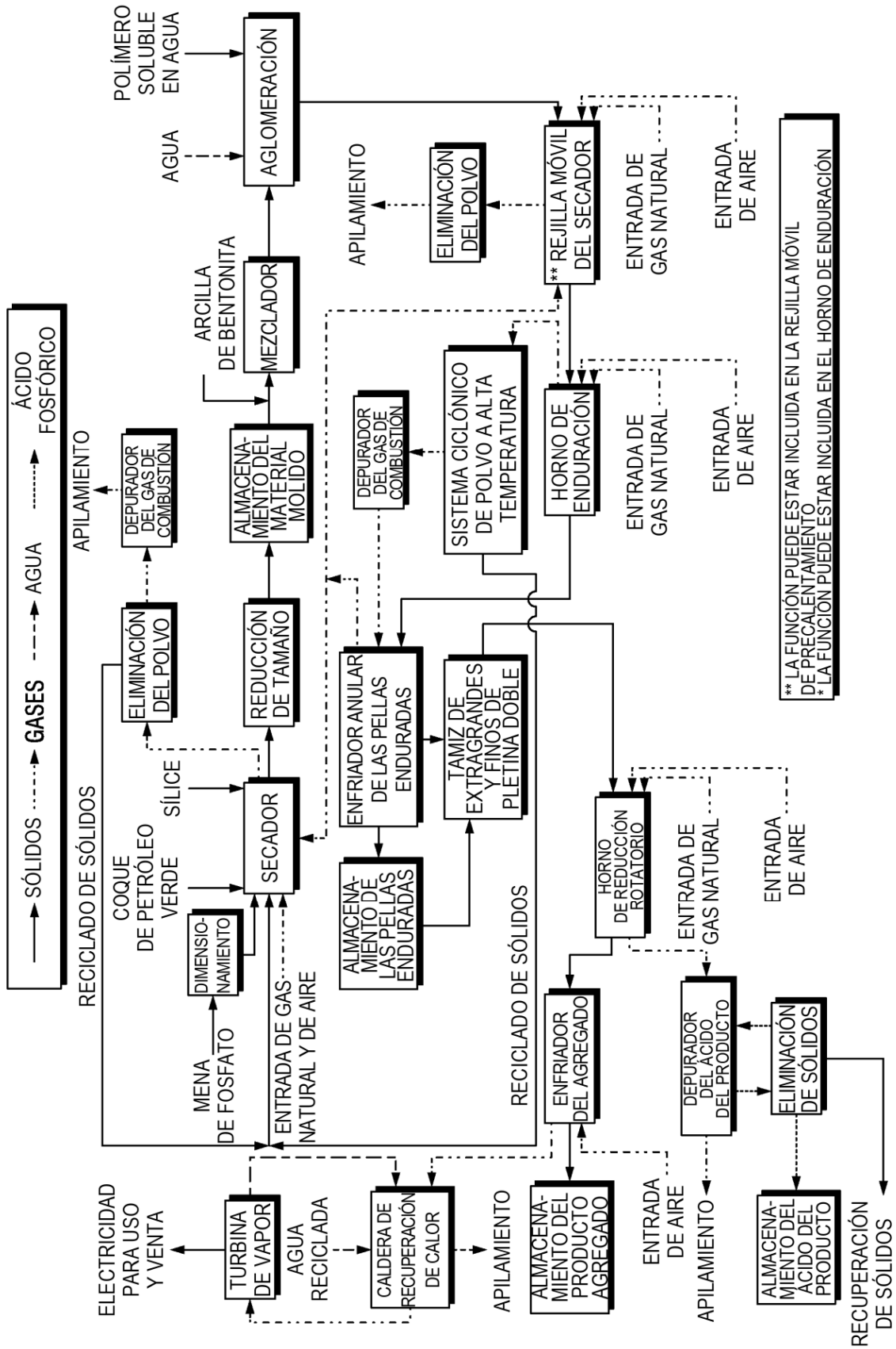


FIG. 8



\*\* LA FUNCIÓN PUEDE ESTAR INCLUIDA EN LA REJILLA MÓVIL DE PRECALENTAMIENTO  
\* LA FUNCIÓN PUEDE ESTAR INCLUIDA EN EL HORNO DE ENDURACIÓN

FIG. 9



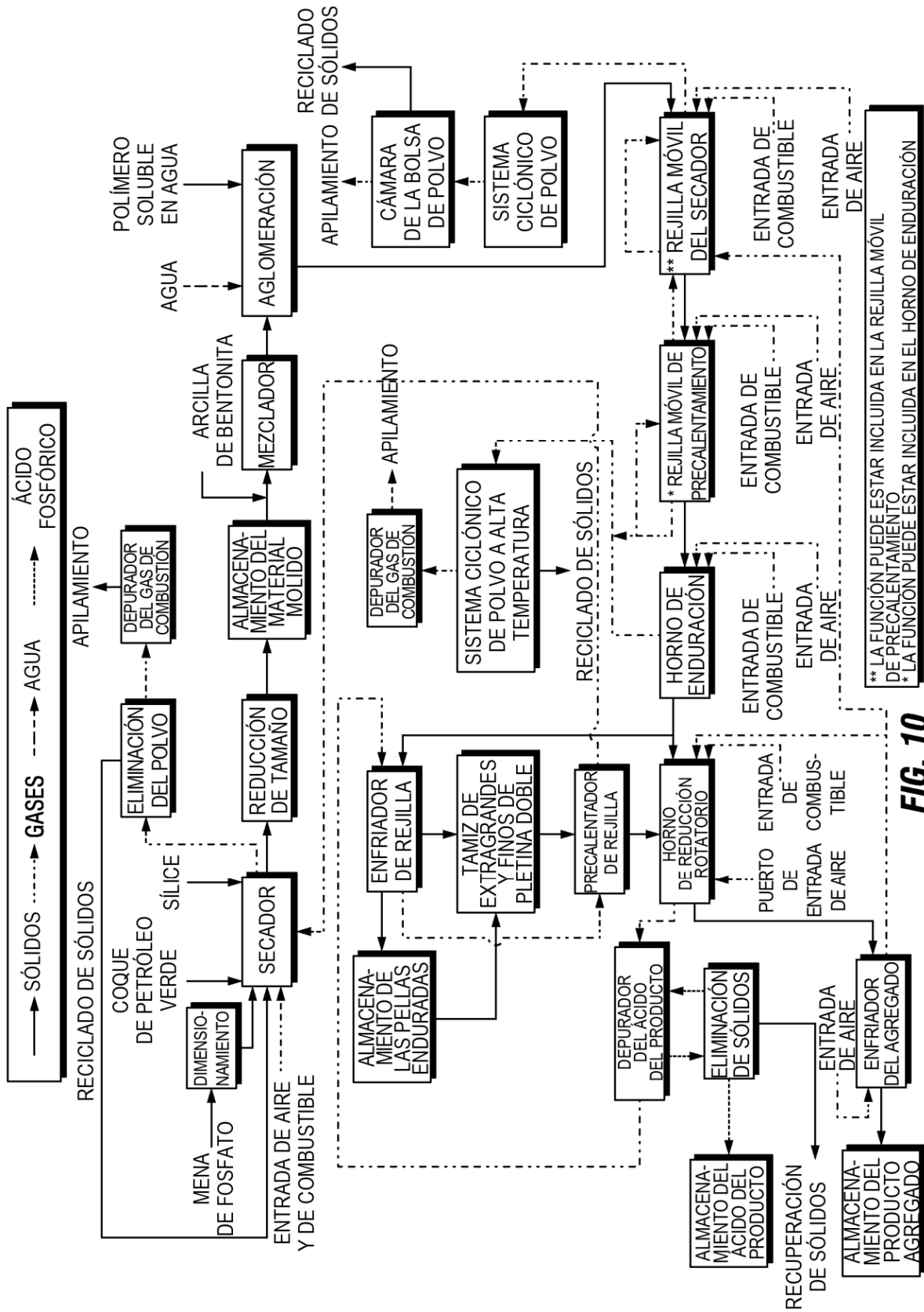


FIG. 10

\*\* LA FUNCIÓN PUEDE ESTAR INCLUIDA EN LA REJILLA MÓVIL DE PRECALENTAMIENTO  
 \* LA FUNCIÓN PUEDE ESTAR INCLUIDA EN EL HORNO DE ENDURACIÓN

### Fortalecimiento de las pellas frente a la temperatura

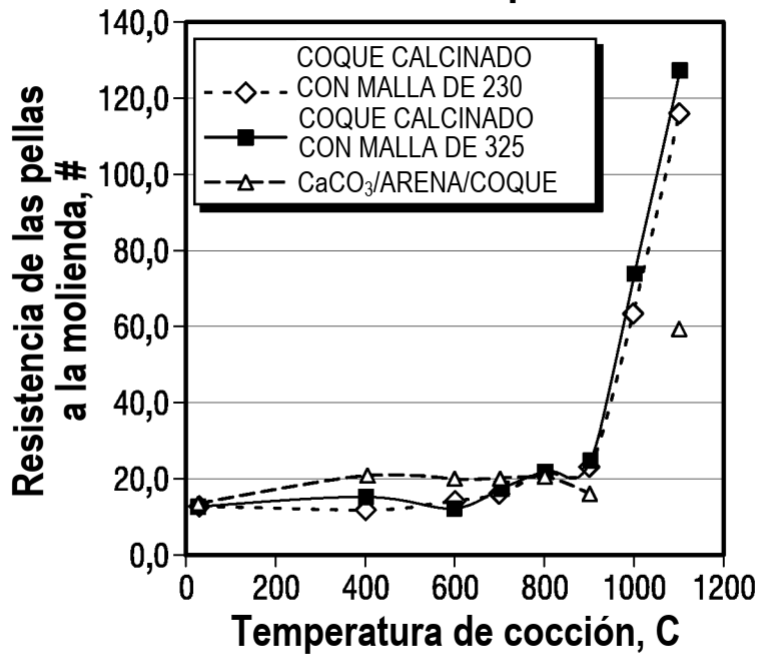


FIG. 11

### Pérdida de densidad durante la cocción, %

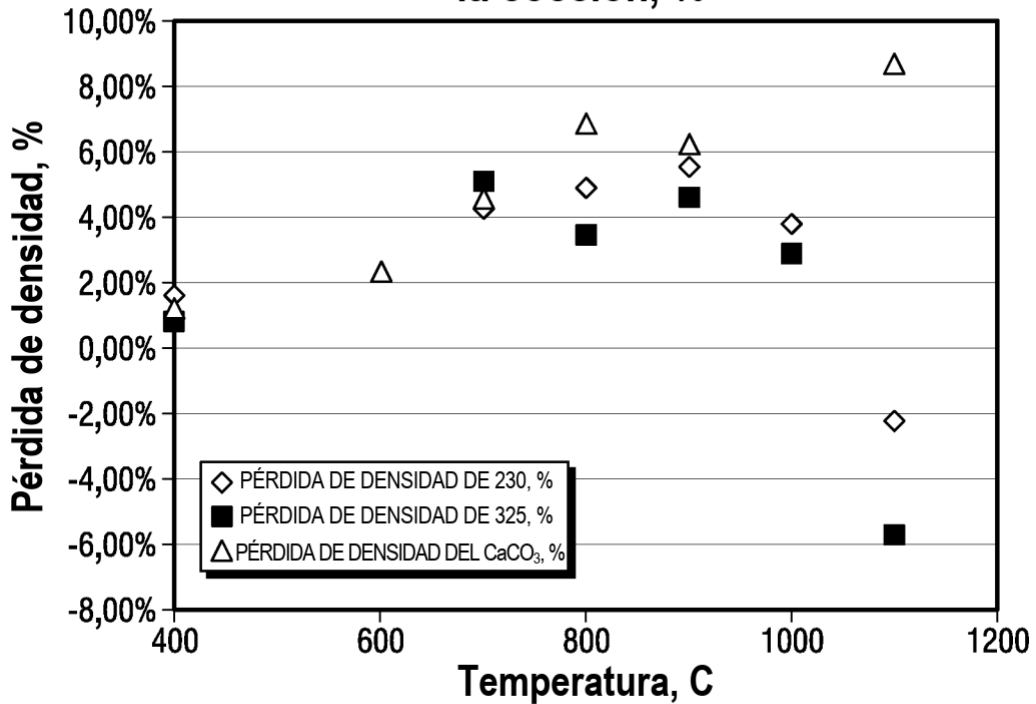
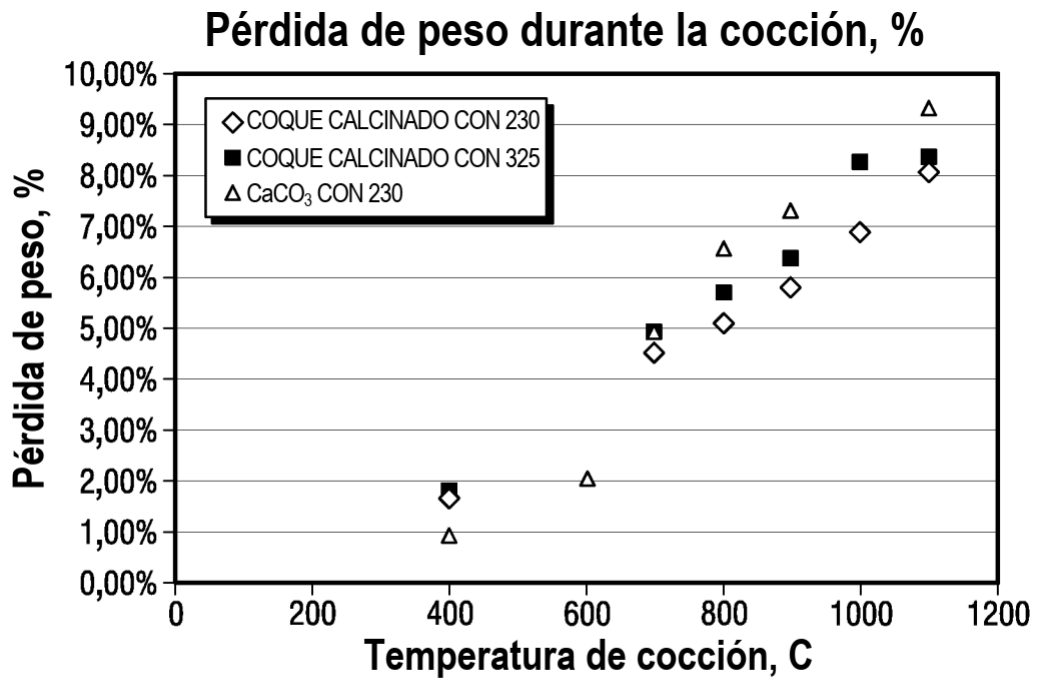
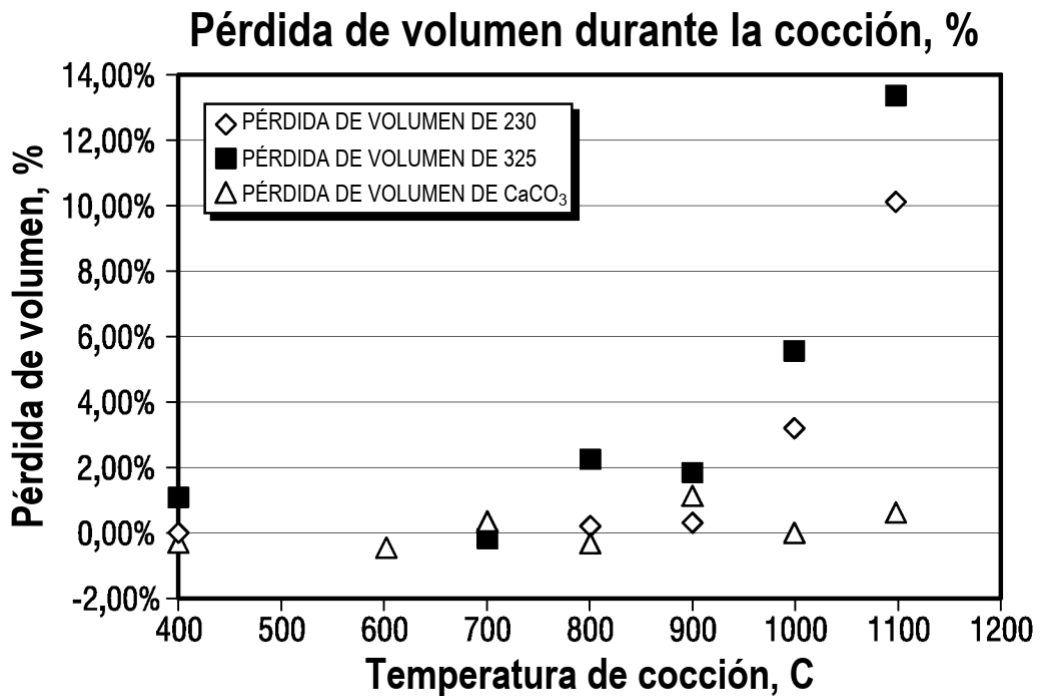


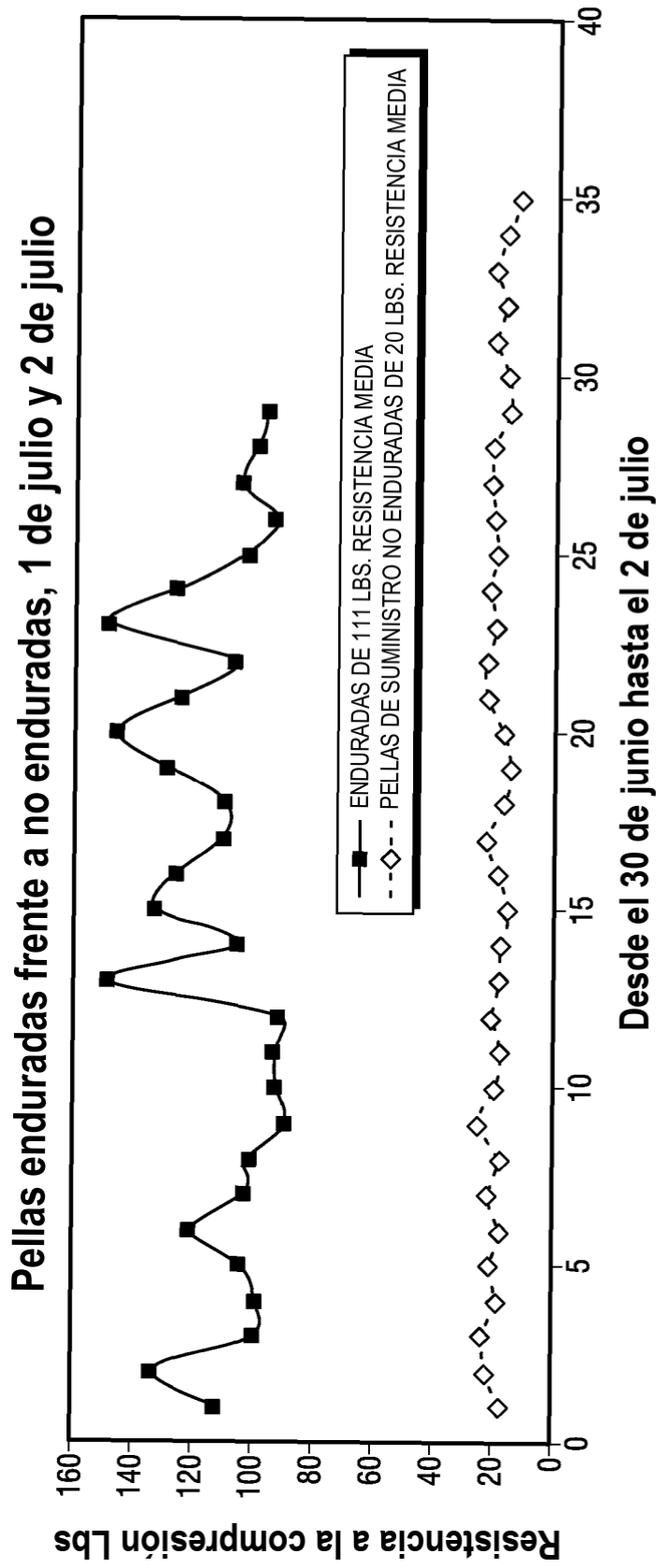
FIG. 12



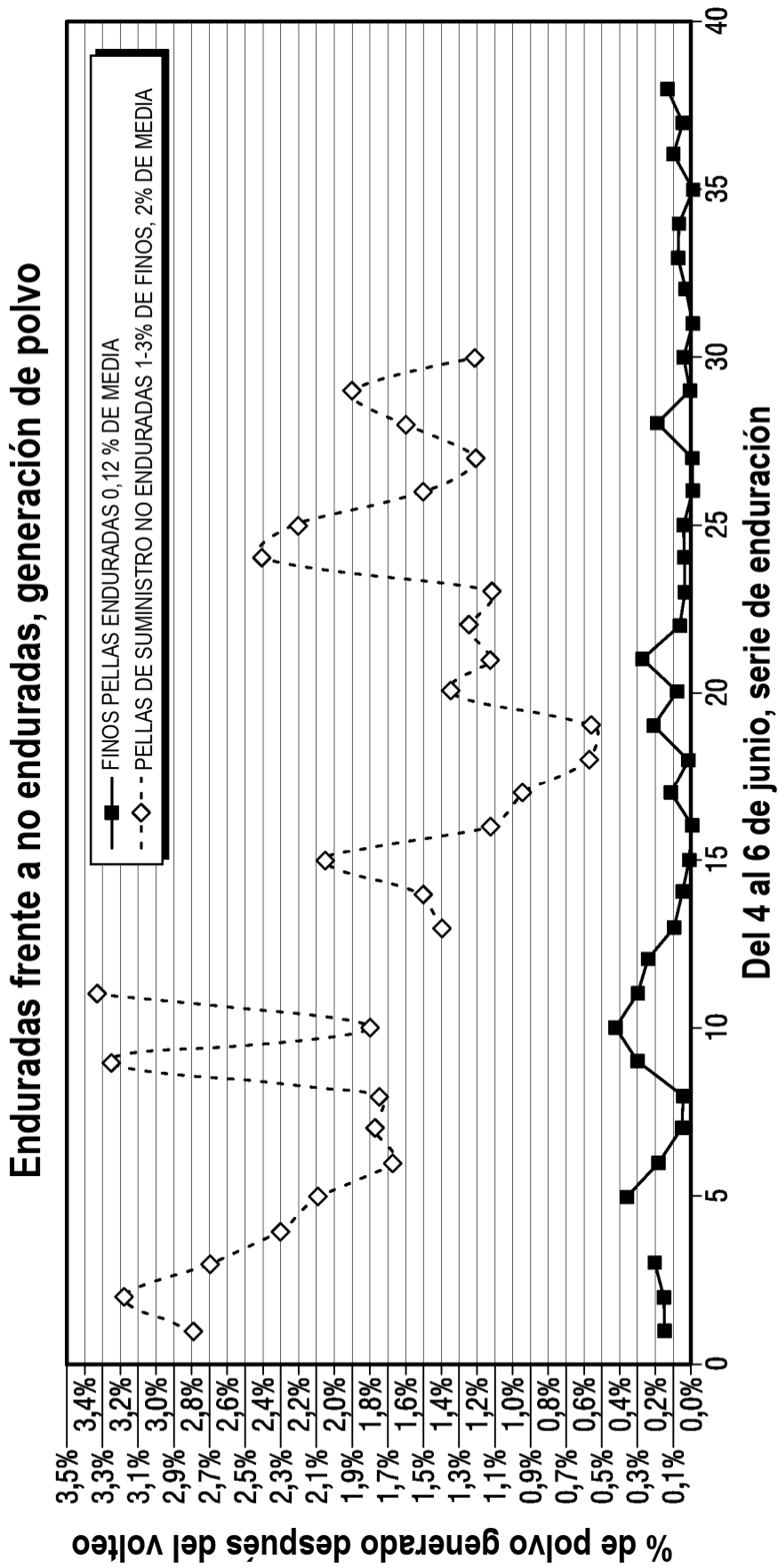
**FIG. 13**



**FIG. 14**

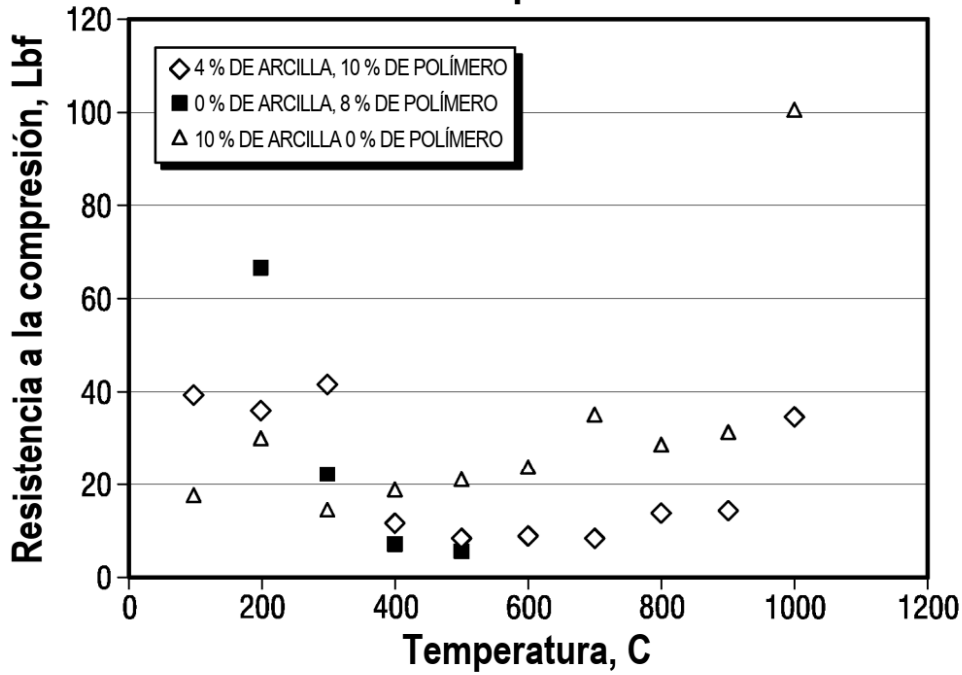


**FIG. 15**



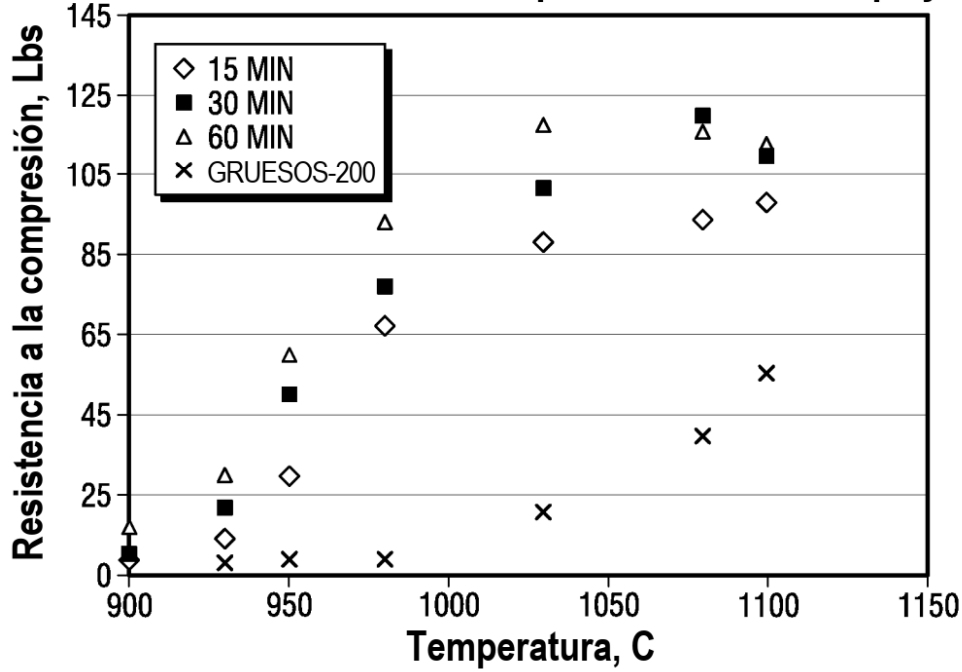
**FIG. 16**

**Resistencia a la compresión frente a la temperatura**



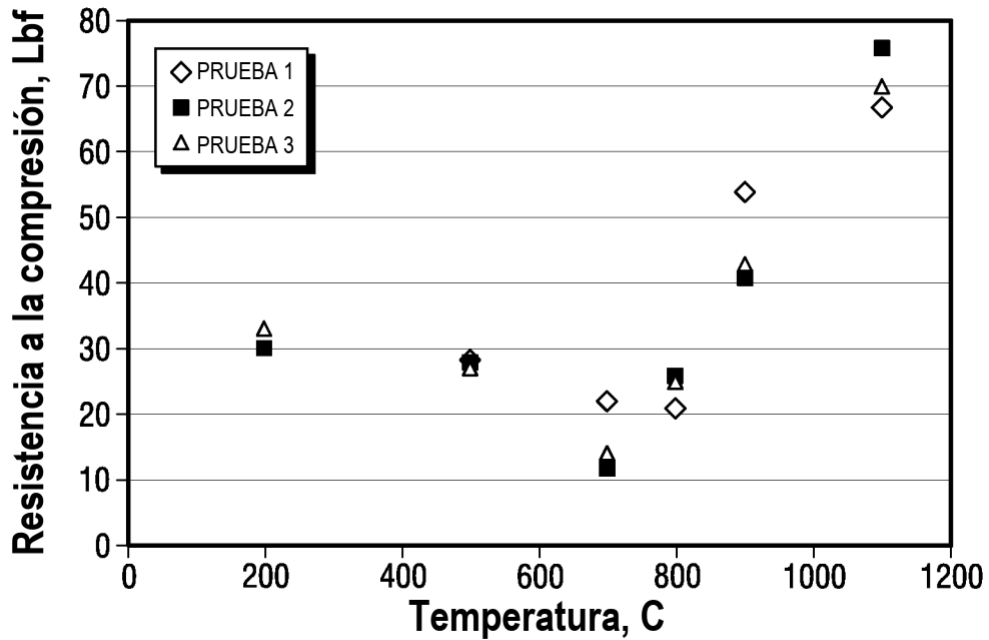
**FIG. 17**

**80%-325 Resistencia a la compresión frente al tiempo y la temperatura**



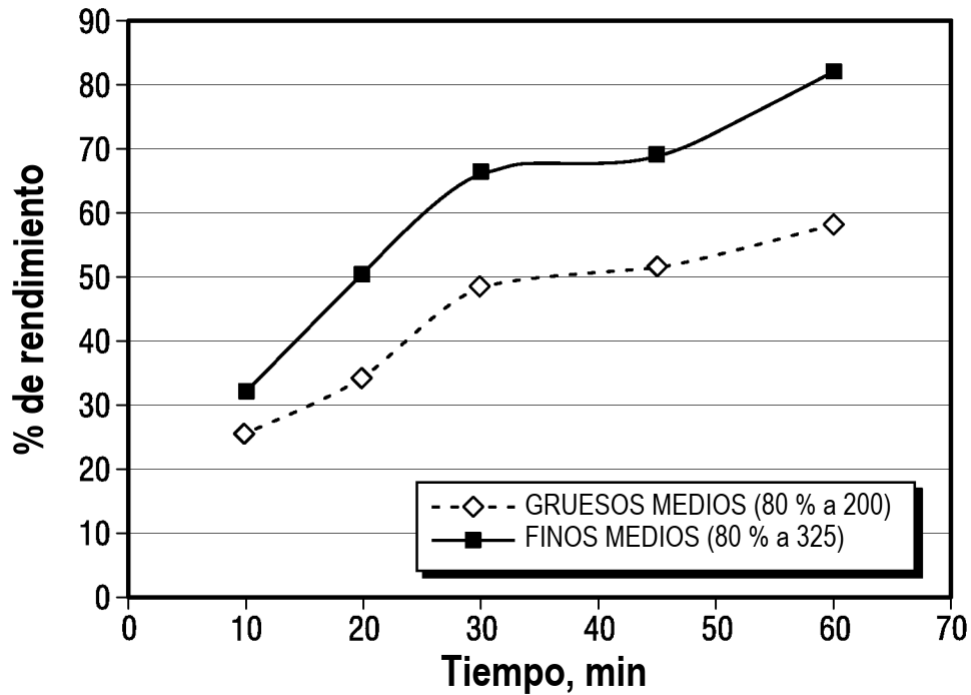
**FIG. 18**

**Silicato de sodio al 5 %, resistencia a la compresión frente a la temperatura**



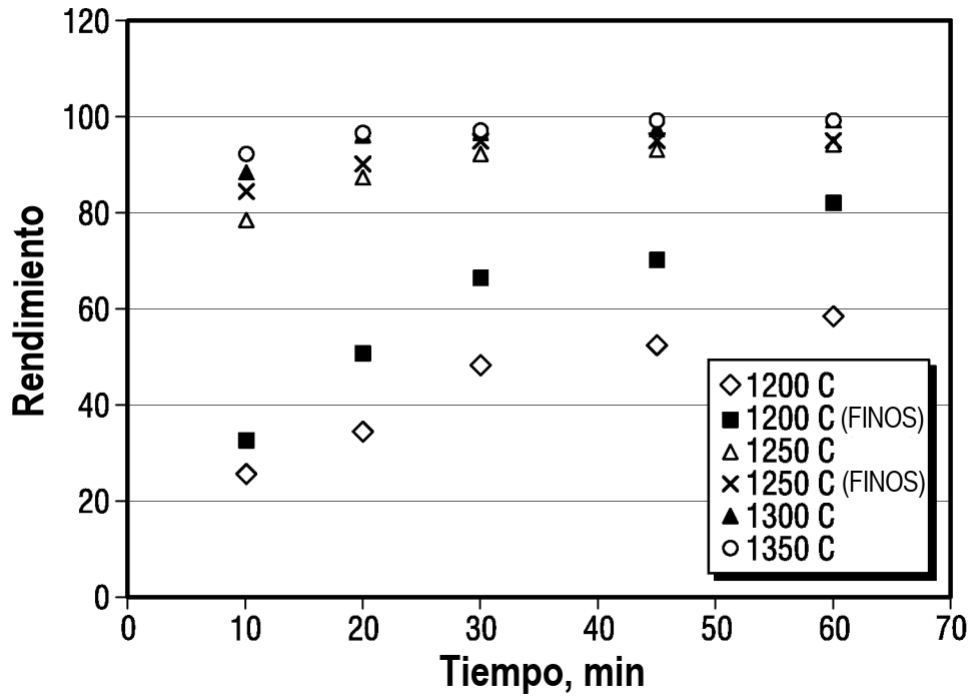
**FIG. 19**

**Rendimiento de la molienda de gruesos frente a finos a 1200 C  
35 % de mena de fosfato, 55 % de sílice, 10 % de coque de pet.**



**FIG. 20**

**Rendimiento frente al tiempo y la temperatura**  
**Molienda de finos (80 % a 325) frente a molienda de gruesos (80 % a 200)**



**FIG. 21**