

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0721729-3 A2**

(22) Data de Depósito: 13/06/2007
(43) Data da Publicação: 13/02/2013
(RPI 2197)



(51) *Int.Cl.:*
C08K 3/00
C08K 3/32

(54) **Título:** MÉTODOS DE RODUÇÃO DE PENTÓXIDO FOSFOROSO

(73) **Titular(es):** Josepha A. Megy

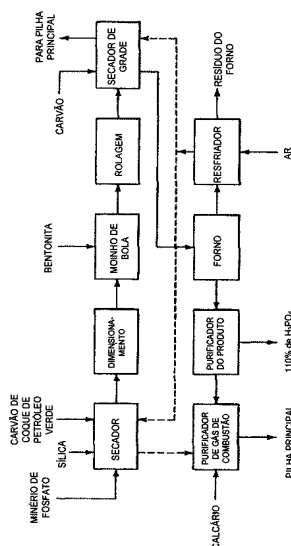
(72) **Inventor(es):** Joseph A. Megy

(74) **Procurador(es):** Alexandre Ferreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007013834 de 13/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/153521 de 18/12/2008

(57) **Resumo:** MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE PENTÓXIDO FOSFOROSO. Um método de produção de pentóxido fosforoso inclui formar um leito de forno usando aglomerados de alimento com uma relação em mol de cálcio para sílica de menos que 1,0 e mantendo uma temperatura de leito a ou acima de 1180°C ao longo de pelo menos 50% do comprimento de leito sem exceder 1380° C ao longo do comprimento de leito total. Menos que 10% do consumo de fosfato do aglomerado para o forno permanece no resíduo de forno como fosfato. Outro método inclui manter uma temperatura de leito a ou acima de 1180°C ao longo de uma porção do comprimento de leito e estabelecendo uma relação de superfície para volume de leito multiplicada por um tempo para o aquecimento de leito até 1180° C de menos que 50 minuto-cm²/cm³.



“MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE PENTÓXIDO FOSFOROSO”

CAMPO TÉCNICO

A invenção pertence aos métodos para produzir pentóxido fosforoso realizado em fornos giratórios contra-corrente.

5 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Um método conhecido para produzir pentóxido fosforoso (P_2O_5 , normalmente presente como o dímero P_4O_{10} na fase de gás) envolve processamento de aglomerado de matéria-prima contendo minério de fosfato, sílica, e carvão de coque no leito de um forno giratório para quimicamente reduzir o minério de fosfato e gerar metal fosforoso gasoso (P_4) e gás efluente de monóxido de carbono (CO) para a borda livre do forno onde eles são queimados (oxidados) com ar fornecer calor ao processo. Pode ser referido como o processo de ácido fosfórico de forno (KPA). O metal fosforoso oxidado é um óxido fosforoso (normalmente, P_4O_{10}) que pode ser purificado dos gases efluentes do forno com uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) e água para tornar um produto de ácido fosfórico adequado.

15 A química do processo de KPA é semelhante a outro processo conhecido como o processo de ácido de forno para a fabricação de ácido fosfórico. No processo de forno, as matérias-primas são aquecidas e parcialmente fundidas. Uma reação de redução endotérmica é realizada em um recipiente chamado forno elétrico onde o calor é fornecido pelo uso de aquecimento de resistência elétrica no leito. O metal fosforoso é recuperado do gás efluente do forno com sprays de água fria enquanto o metal fosforoso líquido pode ser transportado para outro recipiente chamado o queimador onde ele gera calor considerável ao mesmo tempo em que sendo queimado com ar. O óxido fosforoso resultante é absorvido em água para preparar um ácido fosfórico de pureza elevada concentrado.

25 O forno elétrico no processo de forno não usa o calor gerado da queima do metal fosforoso que surge no recipiente do queimador. Além disso, o forno elétrico não usa calor da queima do monóxido de carbono que gera. Embora amplamente usado no último século para produzir ácido fosfórico, o custo de eletricidade quando comparado ao custo de ácido sulfúrico resultou na paralisação da maioria de usinas de ácido de forno a favor de outros processos conhecidos como o processo de ácido sulfúrico para fabricar ácido fosfórico.

30 Se o calor gerado na queima dos gases efluentes da reação de redução do processo de forno puder ser utilizado para fornecer os requerimentos de calor do processo de redução, desse modo substituindo o aquecimento elétrico, então economias poderiam ser percebidas. A conversão do redutor de carbono do processo de forno para gás carbônico pode gerar calor suficiente, se usado eficazmente, para substituir todo o calor adicionado pela eletricidade no processo de forno. Uma visão de tal potencial motivou muitos pesquisadores durante anos a desenvolver conceitos onde a integração de calor poderia ser percebida. As seguintes referências descrevem as várias tentativas: Levermore (Patente U.S. No.

2.075.212), Lapple (Patente U.S. Nos. 3.235.330 e 3.241.917), Saeman (Patente U.S. No. 3.558.1 14), Megy (Patente U.S. Nos. 4.351.809 e 4.351.813), Hard (Patente U.S. Nos. 4.389.384), e Park (Patente U.S. No. 4,420,466). Todos os processos descritos usam um forno giratório com um leito de redução e uma borda livre oxidante e estão coletivamente dentro do reino de processos de KPA.

Um forno dentro de um conceito de forno remetido na patente de Levermore focou o assunto de integração de calor de um modo conceitual razoável, porém não prático porque nenhum material de construção para o forno interno estava disponível. O processo de Levermore aqueceu os sólidos aglomerados contendo minério de fosfato, sílica, e material carbonado e conduziu a reação de redução endotérmica em um forno interno mantido dentro de um forno externo. Os gases efluentes P_4 e CO da reação de redução no forno interno passaram entre a parede externa do forno interno e a parede interna do forno externo, onde o ar foi admitido para oxidar o P_4 e CO, gerando calor suficiente para fornecer os requerimentos do forno interno. O calor então atravessou a parede externa do forno interno.

As patentes de Lapple e Megy reconheceram que uma borda livre oxidante separada e leito de redução poderiam ser mantidos em um forno sem uma parede de separação, porém falhou por causa dos problemas de fusão durante a reação de redução de fosfato. Lapple e Megy especificam uma relação em mol de cálcio para sílica no alimento para o forno maior que 1,0.

A patente de Park descreve um processo que requer minério com menos sílica do que é a bom preço disponível e uma operação de forno muito quente que não pareceu atracente o bastante para encorajar a comercialização até hoje.

O processo na patente de Saeman envolve realizar a reação de redução de forno giratório em uma suspensão fundida, contida dentro do invólucro do forno protegido congelando-se uma camada de sólidos no lado de dentro da parede do forno. Este processo foi abandonado.

O processo na patente de Hard mostrou esperança e uma usina piloto continua com base em um diâmetro de 83,02 cm pelo forno de 9,14 metros de comprimento foi operada sob a direção do presente inventor em 1980. Os resultados foram publicados em Leder, e outros, A New Process for Technical Grade Phosphoric Acid. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1985, 24, 888-897, porém o processo foi abandonado por que seus ensaios não foram completos o bastante para mostrar como realizar um processo comercial econômico. As produções da usina piloto foram baixas, com uma produção máxima de 72% quando realizada de um modo comercial sem carvão de coque de base, e 86% quando uma grande quantidade de carvão de coque de base foi usada. Outros problemas incluíram: 1) taxas de processamento que foram baixas que indicaram um requerimento de custo elevado de capital para o processo, 2) temperatura elevada de operação (maior que 1435°C) para

alcançar produções elevadas, que colocam a operação perto de problemas de fusão e misturas de sílica mais elevadas requeridas no alimento de forno do que o desejado para operação comercial, e 3) grandes problemas de manutenção. A temperatura alta e oxidação parcial de carbono dos sólidos de forno resultaram em transferência de quantidades significantes de flúor, sódio, potássio, e enxofre para o gás efluente do forno, produzindo depósitos na extremidade posterior do forno e linhas de gás efluente, contaminação do produto ácido, e custos extras associados à purificação de gases ácidos do processo. Os gases efluente do processo reduziram requerendo o custo adicional de um queimador subsequente. A combinação destes problemas foi tal que ninguém tentou comercializar o processo de Hard embora fosse agora mais de vinte anos desde que a usina piloto foi operada.

Como pode ser apreciado das dificuldades anteriores descritas acima, o processo de KPA pode ser melhorado também.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As modalidades preferidas da invenção são descritas abaixo com referência aos seguintes desenhos acompanhantes.

Fig. 1 é um diagrama em blocos de um processo de KPA de acordo com um aspecto da invenção.

Fig. 2 é um gráfico que pertence ao Exemplo 1 mostrando temperaturas de fusão com respeito à relação em mol de cálcio para sílica e mostrando as temperaturas para mais que 97% de produção em 1, 2, e 4 horas com respeito à relação em mol de cálcio para sílica.

Fig. 3 são um gráfico mostrando a volatilidade para vários elementos com respeito à temperatura.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Através de pesquisa e desenvolvimento do processo de KPA, observação, estudo, e perspicácia resultaram em várias melhoras de processo que superam deficiências dos processos descritos em Hard e outras referências mencionadas na seção de Antecedentes acima. Vários aspectos da presente invenção fornecem produções elevadas de ácido fosfórico, uso eficiente de requerimentos de matéria-prima carbonada, grandes processamentos de forno, vida de prateleira longa, formação de sinoite limitada ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), oxidação de gás efluente, e a capacidade de limitar a perda de sódio, potássio, flúor, e enxofre dos sólidos de forno.

Os esforços confirmam agora que as limitações de produção presentes na usina piloto contínua de Hard resultaram principalmente da queima de carbono em um invólucro que se formou no lado de fora da porção do aglomerado quando aquecido até mais que 1180°C , temperatura na qual a redução de minério de fosfato começou. O carbono queimou (oxidou) da superfície externa da bola por reação com gases oxidantes da borda livre de forno (por

exemplo, CO_2 , P_4O_{10} , e H_2O). A adoção de um aglomerado foi na forma de uma bola de 1,0 centímetro e 30% em peso (% em peso) do carbono foi queimado, em seguida um invólucro branco de cerca de 800 micrômetros de espessura se formou no lado de fora da bola. O minério de fosfato no invólucro não foi reduzido, mesmo após alcançar temperatura de reação quando não houve nenhum carbono nele para reduzi-lo, e a produção foi limitada.

Além disso, sódio, potássio, enxofre e flúor foram em grande parte volatilizados do invólucro, porém ficaram retidos no núcleo contendo carbono residual. Deste modo, a limitação da queima de carbono pode reduzir a perda de sódio, potássio, enxofre e flúor do leito.

Como um resultado da pesquisa descrita aqui, descobriu-se recentemente que depois que a redução de fosfato começa e o vapor de metal fosforoso começa a se formar no núcleo de um aglomerado, o metal de fosforoso pode encontrar gases oxidantes no invólucro oxidado da bola ou no leito entre as bolas. O P_4 que emerge do núcleo pode oxidar em P_4O_{10} que pode reagir com o minério de fosfato não reagido no invólucro para formar metafosfato de cálcio. O metafosfato de cálcio tem um ponto de fusão de 973°C (que está abaixo da temperatura de redução) e é estável contra a desproporção ao pirofosfato de cálcio e P_4O_{10} em temperaturas de forno, contanto que a pressão de vapor de P_4O_{10} seja maior que 1 milímetro de mercúrio. Tal formação de metafosfato de cálcio provavelmente também limitou a produção no processo de Hard além de perda de produção diretamente associada com a queima de carbono.

Porém, esforços tomados para limitar a queima de carbono também podem diminuir a transferência de P_4O_{10} para o leito e, então, diminuir a de P_4O_{10} com minério e formação de metafosfato de cálcio. Deste modo, torna-se duplamente importante reduzir a queima de carbono do leito para limitar a contra reação indicada, também melhorando a produção e também retendo mais de sódio, potássio, enxofre e flúor de outro modo perdido do leito.

Se o vapor de metal fosforoso e monóxido de carbono associado da reação de redução evoluem rápido o bastante, então eles varrem os gases oxidantes para longe do leito e limitam a oxidação adicional do carbono do leito. O vigor da evolução está relacionado diretamente com a relação de superfície para volume do leito. Em fornos suficientemente grandes, a queima de carbono é parada eficazmente durante o período quando a reação de redução de fósforo está ocorrendo. Uma vez que a reação de redução ocorre, o produto de reação sólido inclui um metassilicato de cálcio (CaSiO_3) amorfo (vítreo) que encapsula qualquer carbono restante, protegendo de outra oxidação.

Uma vez que a perda de carbono da bola através da queima de carbono pode conduzir a uma redução na produção, a limitação da queima de carbono para baixos níveis pode fornecer produções elevadas. O controle da queima de carbono pode ser obtido principalmente implementando-se uma ou mais das seguintes medições, que são aditivas em seu efeito na redução de queima de carbono:

1) Reduzir a relação de superfície para volume do leito de forno.

2) Usar um sistema de controle que inclui aberturas de ar abaixo do comprimento do forno para introduzir sobre o leito ar a uma taxa controlada para fornecer um aquecimento rápido do alimento de forno à temperatura onde a reação de redução de fosfato prossegue (isto é, mais que 1180°C) e mantendo a temperatura de redução acima da maioria do comprimento do forno.

3) usar desígnio de forno apropriado para reduzir a turbulência na região do forno onde os sólidos de forno aquecem de 700 a 1180°C onde a reação de redução de fosfato começa.

4) usar matéria-prima carbonada não calcinada para fornecer um gás efluente de hidrocarbonetos durante o aquecimento do alimento de forno a temperatura de reação para cobrir o leito na redução de gases e reagir com gases oxidantes.

5) usar material carbonado finamente moído e intimamente misturado nos aglomerados do alimento para reduzir a temperatura de redução de fosfato total em taxas de alimento comerciais para cerca de 1180°C.

6) adicionar uma pequena, porém suficiente, quantidade de matéria-prima carbonada não calcinada junto com os aglomerados de alimento de forno como base para preferencialmente reagir com gases oxidando de entrada, particularmente óxido de fósforo, da borda livre.

De acordo com um aspecto da invenção, um método de produção de pentóxido fosforoso inclui formar um leito de forno que usa aglomerados de alimento em um forno giratório contra-corrente, um leito que tem um comprimento e os aglomerados que contêm partículas de minério de fosfato, partículas de material carbonado, e partículas de sílica suficientes para os aglomerados exibirem uma relação em mol de cálcio para sílica de menos que 1,0. O método inclui manter uma temperatura de leito em ou acima de 1180°C ao longo de pelo menos 50% do comprimento de leito sem exceder 1380°C ao longo do comprimento de leito total. O gás efluente do forno é gerado e pentóxido fosforoso é coletado do gás efluente do forno, o forno descarrega um resíduo que contém aglomerados processados e menos que 10% do fosfato dos aglomerados entram no forno permanecendo no resíduo como fosfato.

Como um resultado da pesquisa descrita aqui, descobriu-se recentemente que a redução da relação de superfície para volume do leito talvez forneça o benefício mais significativo, particularmente em combinação com o uso de carvão ou carvão de coque de petróleo não calcinado como a fonte de matéria-prima carbonada nos aglomerados. Para processar um determinado volume de leito, uma quantidade estequiométrica de oxigênio é fornecida para gerar calor suficiente no gás efluente para realizar o processo. O fornecimento do oxigênio de ar move um volume específico de gases de borda livre do forno contrário aos

sólidos do forno.

Ao aumentar, os fornos comercialmente dimensionados normalmente excedem um diâmetro mínimo acima do qual as perdas de calor do invólucro do forno se tornam menores. A área transversal do leito e borda livre ambas aumenta com o diâmetro quadrado do forno. Uma vez que a área transversal é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro, então é o volume de leito, a quantidade estequiométrica de oxigênio para o volume de leito, e o volume específico correspondente de gases de borda livre do ar que fornece o oxigênio. Porém, a área transversal da borda livre também é diretamente proporcional ao diâmetro quadrado do forno, desse modo a velocidade do gás que flui contrário aos sólidos do forno é independente do diâmetro de forno em uma determinada temperatura de operação.

Uma vez que a velocidade de gás relativo aos sólidos de forno é aproximadamente a mesma, a turbulência é aproximadamente a mesma e a transferência de gases oxidantes da borda livre no leito é aproximadamente a mesma independente do diâmetro de forno, contanto que a configuração do forno seja a mesma. O forno pode incluir represas para controlar melhor a profundidade dos sólidos sobre o comprimento de forno, especialmente quando volume de leito aumentado é desejado. As represas podem ter um acesso longo, estreito para limitar a turbulência que pode de outro modo resultar de seu uso.

A área de superfície disponível para transferência de calor dos gases de borda livre para os sólidos de forno no leito é diretamente proporcional ao comprimento do forno. Se o ar estequiométrico é usado para oxidar o fósforo, monóxido de carbono e hidrocarboneto do leito, então o fluxo total de gás no forno aumenta para um volume de leito aumentado. Deste modo, a velocidade de gás no forno é diretamente proporcional ao comprimento de forno.

Os fornos longos são usados em processos de transferência de calor para maximizar a utilização de calor em processos como produção de cimento de processo úmido etc. Em um processo de KPA, uma quantidade estequiométrica de carbono é usada para reduzir o fósforo do leito. A redução produz uma quantidade específica de combustíveis do leito que, quando oxidado com ar, determina um excesso modesto de calor no forno. O calor em excesso determina uma temperatura de gás efluente de forno mais elevada do que seria requerido. Um resultado direto é que um forno adequado para o processo de KPA pode ser mais curto em lugar de mais longo. O forno mais curto apresenta uma condição que também beneficia queima de carbono quando a velocidade de gás de borda livre é reduzida. Deste modo, no processo de KPA, a taxa de queima de carbono aumenta em fornos mais longos quando a velocidade de gás de bordas livres aumenta.

A avaliação de três fontes de dados forneceu a queima de carbono em fornos comerciais e em batelada. Como a primeira fonte, os dados suficientes estão disponibilizados por Folmo e outros, Ilmenite Direct Reduction Project in Norway using the GRATE-CAR(TM) Process. AIME Conference, 1992, completados por informação de engenheiros de Allis

Chalmers que ligaram o aparelho. Os dados pertencem a taxa de queima de carbono em um diâmetro de 5,79 metros reduzindo 70,71 metros de comprimento de forno processando minério de ilmenita em Tyssedal, Noruega desde 1986 para produzir ferro metálico e um resíduo de TiO_2 de valor mais elevado. Os sólidos de forno foram mantidos em cerca de 1170°C e a queima de carbono foi cerca de 499 gramas por hora por pé quadrado. Embora dados não suficientes sejam dados no artigo de Folmo para calcular a velocidade de borda livre, o forno foi um pouco alongado, que provavelmente resultou em uma taxa de fluxo de gás de borda livre de talvez 7,62 metros por segundo, como é comum em fornos de sua forma.

Como a segunda fonte, no artigo de Leder descrito na seção de Antecedentes acima, a temperatura do leito de forno calculou a média de cerca 1200°C sobre o comprimento onde a queima de carbono foi determinado para calcular a média na faixa de 90,72 a 136,07 gramas por hora por pé quadrado. A velocidade de gás neste forno muito menor calculou a média de cerca de 1 metro por segundo.

Como a terceira fonte, um forno em batelada de 34,29 cm usado no Exemplo 3 descrito abaixo foi determinado cuidadosamente para produzir queima de carbono de cerca de 907,18 gramas por hora por pé quadrado durante o tempo que os sólidos estavam aquecendo a temperatura de reação.

A primeira observação que pode ser feita dos dados acima envolve a queima de carbono como uma primeira aproximação sendo relacionada diretamente à área de superfície do leito de forno, que sucessivamente está relacionada diretamente com o diâmetro do forno e o comprimento do forno. Nos dois sistemas de forno contínuos acima, a quantidade de superfície nos sistemas de forno muda por um fator de 55, porém a queima de carbono somente por um fator de 3-4. A maioria da taxa de queima mais alta no forno maior é devido à taxa de fluxo aumentada dos gases de borda livre.

A taxa de queima de carbono no forno em batelada é um fator de 7-10 mais alto do que o forno contínuo embora a velocidade de gás de borda livre "aparente" seja somente 13,41 centímetros por segundo. O forno em batelada é fechado com uma tampa perpendicular com um buraco de 22,86 cm nela. Na realidade todos os gases de forno saem pelo buraco relativamente pequeno a uma velocidade de saída de cerca de 1,52 metros por segundo. O fluxo de gás pelo buraco relativamente pequeno leva consigo outros gases no forno que diverge para o leito quando ele encosta-se à tampa, estabelecendo um forte fluxo de gás de reciclo. Quando este fluxo de gás encosta no leito na porção inferior da tampa, ele invade diretamente na superfície do leito e o impulso direciona os gases oxidantes diretamente no leito, resultando em queima de carbono aumentada. A turbulência elevada no forno em batelada causa queima de carbono elevada e limita a produção elevada em processos de redução no forno em batelada. O forno em batelada representa a ferramenta padrão geralmente usada no desenvolvimento de processos de forno. A queima aumentada associada com a

turbulência no forno em batelada aparentemente levou os pesquisadores a subestimar os prospectos para reduzir processos de leito.

Em um forno contínuo operado como previamente conhecido, os aglomerados de alimento entram em cerca de 125°C, e estão bem longe da extremidade de entrada do forno até que eles alcancem a temperatura de 700°C onde o carbono queima fora do leito rápido o bastante para ser uma preocupação para o processo. Neste ponto, os gases no forno fluem suavemente em cima dos sólidos de forno com turbulência mínima. Em aspectos da presente invenção, a turbulência aumentada poderia ser reduzida se afilando as extremidades do forno em lugar de usar uma represa abrupta para reter os sólidos no leito.

A quantidade de carbono presente no leito de forno se refere ao volume do leito, que se refere ao quadrado do diâmetro do forno. A queima de carbono é proporcional à área de superfície que se refere à primeira força do diâmetro do forno. Então, a fração de carbono que queima fora do leito de forno diretamente se refere ao inverso do diâmetro do forno. Como mostrado no Exemplo 3 abaixo, a magnitude da taxa de queima de carbono é tal que em um forno em batelada pequeno (por exemplo, forno em batelada de 34,29 cm de diâmetro) é difícil de ter qualquer carbono deixado nos sólidos de forno depois de aquecê-lo em temperatura de reação. Em fornos grandes, contínuos uma fração muito maior do carbono permanece nos sólidos de forno.

Outro fator que diretamente afeta a quantidade de queima de carbono é quanto tempo os sólidos de forno são expostos aos gases oxidantes da borda livre quando eles aquecem em temperatura de reação. No processo de KPA, o aquecimento rápido dos aglomerados de alimento em temperatura de reação envolve um meio de oxidar parte dos gases efluentes de fósforo e monóxido de carbono da reação de redução de fosfato abaixo do comprimento do forno usando o sistema de controle de forno descrito abaixo para Fig. 1 e/ou Exemplo 5.

Em um forno de usina piloto contínuo de 1,83 metros de diâmetro (22 metros de comprimento) designado para baixa turbulência, um sistema de forno com a relação de superfície para volume de leito multiplicada pelo tempo de aquecimento de leito menor que 50 minutos-cm²/cm³ pode obter produções maiores que 92% com processamento alto, baixa volatilização de impureza, vida de prateleira prolongada, e eliminação da reação de sinoite competitivo descritos abaixo. Como explicado abaixo em detalhe adicional, os fornos de diâmetro maior maiores que 3,65 metros que operam de outro modo sob condições idênticas podem fornecer maiores produções, por exemplo, maiores que 95%.

Em combinação com o uso de material carbonado não calcinado nos aglomerados de alimento, a relação de superfície/volume no leito de forno fornece ainda mais benefício. O material carbonado não calcinado se decompõe ao aquecer para formar hidrocarbonetos gasosos (principalmente metano) e um resíduo de carbono estável conhecido na indústria

como "carbono fixo," que não faz volatiliza a temperaturas de processo e é o reagente usado para reduzir o minério de fosfato. Os voláteis em componentes carbonados de minério de fosfato e carvão começam a evoluir assim que os aglomerados de alimento são aquecidos acima da temperatura ambiente. O carvão de coque de petróleo verde, já tendo sido submetido a temperaturas de cozimento, pode começar a evoluir hidrocarboneto em cerca de 600°C. A maioria dos materiais carbonados termina a evolução de seus hidrocarbonetos em cerca de 950°C.

Durante o aquecimento do leito, a oxidação de carbono fixo por ar em uma taxa significativa tipicamente não ocorre até alcançar temperaturas acima de cerca de 700°C, bem depois dos voláteis de carvão de coque de petróleo verde em sólidos de forno começarem a exercer seu efeito protetor em cerca de 600°C. Mesmo assim, a transferência de P_4O_{10} para o leito pode ocorrer do tempo que os sólidos entram no forno até que eles alcancem a temperatura de reação. Deste modo, o tempo que ele leva para trazer os sólidos de forno da entrada de forno para 1180°C define o "tempo de aquecimento" no contexto do documento presente, a menos que de outro modo indicado. Porém, está claro que a disponibilidade de material carbonado não calcinado nos sólidos de forno torna o processo um pouco mais tolerante para uma taxa de aquecimento de sólidos de forno mais lentos.

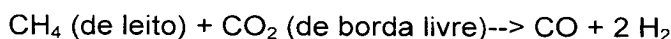
Durante o período vulnerável quando os aglomerados de alimento estão sendo aquecidos a temperatura de reação, observação indica aquela volatilização de hidrocarbonetos gasosos fornece uma varredura de gás, significativamente limitando o transporte de espécies oxidantes da borda livre de forno para o leito do forno. A extensão da varredura de gás de hidrocarboneto é diretamente proporcional ao diâmetro do forno. Isto é, a quantidade de voláteis presentes no leito é diretamente proporcional ao volume do leito (isto é, o quadrado do diâmetro do forno) ao mesmo tempo em que a área que os voláteis saem do leito é proporcional à área do leito (isto é, o diâmetro do forno). Deste modo, o fluxo de hidrocarboneto da superfície do leito é diretamente proporcional ao diâmetro do forno.

Porém, a quantidade de voláteis em carvão de coque de petróleo verde está na ordem de dez vezes menor do que a quantidade de metal fosforoso e monóxido de carbono formado depois que um determinado volume de aglomerados alcance 1180°C. Então, a eficácia na varredura de gases oxidantes da borda livre aumenta com o aumento do forno para diâmetros maiores, tornando as operações de escala comercial mais importantes para perceber esta proteção.

Também é importante não permitir que os voláteis no carvão de coque de petróleo se coloquem muito alto uma vez que eles fornecem calor a um sistema de forno com um gás efluente oxidante e, se muito alto, então eles tornam a operação de um forno oxidante mais difícil. Além disso, os voláteis adicionam hidrogênio ao forno, no final das contas produzindo água que limita a força de ácido fosfórico que pode ser feito do processo. Porém, o carvão

de coque de petróleo verde com menos de 12% em peso de voláteis pode ser adequado para uso no processo de KPA. A redução na queima de carbono com diâmetro de forno crescente devido ao efeito de varredura dos gases voláteis multiplica a redução em queima de carbono com diâmetro de forno crescente devido à limitação de área de superfície de transporte de gás oxidante para o leito, deste modo determinando a redução composta de queima de carbono com o aumento do forno.

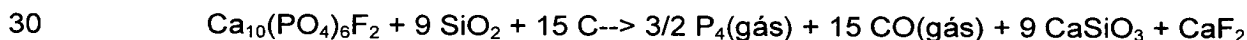
Os hidrocarbonetos evoluindo do leito de forno podem ter outro efeito direto na redução de queima de carbono do leito de forno. Os hidrocarbonetos voláteis podem reagir com os gases oxidando da borda livre de um modo que crie um produto que não é redutível pelo carbono no leito de forno. Considere a seguinte reação:



Nenhum dos produtos de reação é redutível pelo carbono no leito. Como um resultado, o hidrocarboneto não somente varre os gases oxidantes para longe do leito, mas também intercepta os gases oxidantes restantes e os transforma em gases não oxidantes. Note que este efeito também é diretamente relacionado com a relação de superfície/volume no leito de forno e multiplica a redução em fração de queima de carbono pelos dois mecanismos descritos acima.

Embora o uso de material carbonado não calcinado evolua voláteis eficazes substancialmente reduzindo queima de carbono em fornos grandes o bastante, sua evolução do leito é grandemente completa em 950°C, deixando a leito grandemente desprotegido entre 950 e 1180°C, onde a reação de redução de minério de fosfato prossegue a uma taxa razoável. Para minimizar a queima de carbono durante tal intervalo, sólidos de forno que entram podem ser aquecidos a temperatura de reação tão rapidamente quanto possível.

Providências especiais podem ser feitas para rapidamente aquecer os sólidos de forno. O processo de KPA é incomum pelo fato de que essencialmente todo o combustível exigido para aquecer o forno e aglomerados de alimento e fornecer o calor para a reação de redução de fosfato endotérmica é gerado como um resultado da própria reação de redução. A reação forma gases efluentes de metal fosforoso e monóxido de carbono de acordo com a reação:



A combustão do monóxido de carbono e metal fosforoso da reação de redução, a queima de voláteis de carvão de coque, e a oxidação de algum do carbono do leito gera todo o calor necessário para o processo de KPA. Não obstante, o calor deve ser distribuído para baixo do forno a ser eficazmente usado. Os gases de combustão quentes que são o resultado da queima de fósforo e monóxido de carbono não têm calor latente suficiente para fornecer as necessidades endotérmicas da reação de redução de fosfato. Então, tentativas anteriores por Hard, Megy, etc. para realizar o processo KPA passando-se o ar completa-

mente na extremidade do queimador do forno resultou em temperaturas descontroladas em um comprimento pequeno do forno perto do queimador.

Uma tal reação descontrolada ocorreu na usina piloto de forno contínuo do artigo de Leder descrito na seção de Antecedentes acima e não somente limitou seu desempenho, porém forçou que fosse operada em formulações de alimento de sílica elevadas, reduzindo o gás efluente, e um pico de temperatura alta perto da extremidade do queimador. Junto com produções modestas, as restrições de processamento resultaram em prospectos comerciais reduzidos para o processo. Um meio de espalhar o calor gerado pela queima do gás de metal fosforoso e monóxido de carbono para baixo do forno é limitar a quantidade de oxigênio presente no sítio da reação perto do queimador. A limitação do oxigênio deixa fósforo e monóxido de carbono na borda livre que é então queimada com ar frio de cima das aberturas de ar de leito quando necessário para fornecer uma temperatura uniforme abaixo o forno.

Os fornos com portas não são comuns, porém foram previamente usados em vários processos de forno comercial para fornecer ar de leito adicional para reduzir a combustão de forno ou colocar ar ou outros gases sob o leito como um reagente. O uso de um forno com porta para fornecer ar de leito adicional controlado ao processo de KPA permite que a temperatura seja mantida a um perfil de temperatura ideal para remeter a reação de redução de fosfato sobre a maioria do comprimento de forno e levar os sólidos de forno que entram rapidamente até a temperatura de reação. Reduzindo-se o tempo que os aglomerados de alimento de forno gastam para alcançar a temperatura de reação, a queima de carbono pode ser reduzida. Como descrito abaixo em relação a Fig. 1, um sistema de controle pode ser implementado para alcançar os efeitos desejados de adição de ar de leito adicional.

Vários outros benefícios se originam do estabelecimento de uma zona de reação longa em uma temperatura de leito de forno mínima apenas o suficiente, incluindo: taxas de processamento muito melhoradas devido aos tempos de reação mais longos para transferência de calor, vida de prateleira mais longa, redução da formação de clinquer e interações de sólidos de forno refratário, eliminando a formação de sinoite, e minimizando a perda de enxofre, sódio, potássio, e flúor do leito.

Como um resultado da pesquisa descrita aqui, descobriu-se recentemente que a reação de sinoite ocorre durante a operação do processo de KPA se realizada em temperaturas mais altas. A reação de nitrogênio da borda livre e sílica com carbono fixo na redução de leito de forno, compete com a reação de redução de fosfato acima de 1310°C. Entre 1180°C e 1310°C a reação de fósforo ocorre, porém não a reação de sinoite. Se o resíduo do forno de KPA for aquecido a mais de 1310°C depois do minério de fosfato ter sido reduzido, então a reação de sinoite prossegue, gastando qualquer carbono em excesso. Quando o carbono é exausto dos sólidos de forno residuais, ele fica mais pegajoso e mais difícil de

controlar. O sinoite de outro modo não ajuda o processo de KPA, assim é útil adquirir processamento máximo e descarregar os sólidos de forno do forno assim que o minério de fosfato ter sido reduzido.

Um método adicional de limitar a queima de carbono no forno de KPA inclui adicionar uma quantidade pequena de pedaços de tamanho pequeno, soltos de um material carbonado junto com os aglomerados de alimento de matéria-prima ao forno de KPA. Se o forno tem uma relação de superfície/volume de leito pequena o bastante e uma taxa de aquecimento de alimento rápida o bastante, então quantidades pequenas de material carbonado em cerca de 1-2% do peso dos aglomerados de alimento são suficientes para fornecer queima de carbono sacrificial ao longo dos aglomerados de alimento, ao mesmo tempo em que aquecendo em temperatura de reação. Tais adições de carbono sacrificial fora dos aglomerados de alimento são mais eficazes do que adicionando mais carbono à mistura de matéria-prima que compõe os aglomerados.

Uma vantagem existe em usar material carbonado não calcinado uma vez que os voláteis dele contribuem com o efeito de varredura de voláteis e com a reação com o fluxo de oxigênio de entrada da borda livre, diminuindo a condensação de P_4O_{10} e formação de metafosfato de cálcio. É particularmente vantajoso usar o material carbonado que evolui alguns voláteis entre 100°C e 650°C, que limita a transferência de P_4O_{10} da borda livre do forno para os aglomerados de matéria-prima frios que entram no forno. O P_4O_{10} de outro modo condensa nas bolas de alimento frias a menos que 485°C e pode reagir com fluorapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) para formar metafosfato de cálcio. Adicionalmente, P_4O_{10} pode reagir com carbono em cerca de 800°C. O enriquecimento de bolas de alimento com fosforoso de tal maneira essencialmente recicla o fósforo da extremidade posterior do forno para a extremidade dianteira. Tal enriquecimento acentua a queima de carbono colocando-se uma demanda aumentada em carbono para reduzir novamente o fósforo no P_4O_{10} e/ou metafosfato de cálcio condensados. Embora a transferência de massa lenta da borda livre de forno para o leito limite a extensão desta ocorrência, particularmente em fornos maiores, a transferência pode ser também mitigada pela volatilização de temperatura baixa de orgânicos do material carbonado.

Se o minério de fosfato tem um nível orgânico adequado, então ele é útil para este propósito. O carvão também tem orgânicos voláteis de baixa temperatura que são úteis para este propósito. O material carbonado pode ser mais eficaz se dimensionado para pedaços pequenos que apresentam área de superfície máxima para o fluxo de oxigênio de entrada. O tamanho de partícula não deveria ser tão pequeno que entrasse como pó nos gases de borda livre do forno. Descobriu-se que o material carbonado na faixa de tamanho de 0,635 centímetros a 1,27 centímetros é eficaz.

A moagem fina do material carbonado e sua distribuição eficaz nos aglomerados de

matéria-prima pode ser importante para o processo. Jacob e outros, Reduction of Tricalcium Phosphate by Carbon. I&EC. Vol. 21, No. 1 1, 1929, 1 126- 1132 e Mu e outros. Thermodynamics and Kinetics of the Mechanism of Reduction of Phosphate Ores by Carbon. Met. Trans. B, 17B, 1986, 861-868 discutem que a redução de fosfato com carbono é uma reação de primeira ordem, porém não descreve o efeito de área de superfície de carbono na taxa de reação ou o efeito de mistura íntima. A observação indica que a etapa de controle de taxa no processo de KPA é a difusão de moléculas de fósforo e sílica através de um crescimento de camada de metassilicato de cálcio ao redor de cada partícula de carbono. Quando a camada engrossa, a reação reduz a velocidade, determinando o comportamento de taxa de reação de primeira ordem conhecido.

A moagem do carbono mais fino não somente determina uma área de superfície mais elevada para um determinado peso de carbono, porém também diminui a distância entre as partículas de carbono. Deste modo, a trilha de difusão para as partículas de carbono é encurtada pelo fosfato e sílica. Com base nos dados de pesquisa descritos aqui, descobriu-se recentemente que o diâmetro de partícula de carbono encolhe quando reage, resultando em um vácuo entre o carbono e o minério de fosfato/sílica que pode adicionar resistência extra a redução de fosfato quando o tamanho de partícula de carbono é maior que malha 200. Com tais partículas de carbono de tamanho maior, uma taxa de reação mais lenta existe devido a uma área de superfície específica menor. Além disso, a distância adicionada entre os resultados de partículas em um aumento logarítmico no tempo leva a uma determinada temperatura ao consumo de todo o fosfato entre as partículas.

A mistura íntima do carbono assegura a realização das características de difusão vantajosas e pode ser eficazmente realizada por co-moagem das matérias-primas. Caso contrário, as partículas de carbono, embora menores, podem se acumular junto e pode fornecer menos benefício uma vez que uma aglomeração de partículas pequenas funciona tipo uma única partícula grande. Manter uma temperatura de reação mais alta pode aumentar a taxa de difusão de fosfato/sílica para superar uma falta de mistura ou um tamanho de partícula de carbono maior. Porém, a temperatura de reação mais alta pode reduzir o processamento de forno, aumenta a volatilização de impurezas de leito, aumenta a queima de carbono, conduz a vida de prateleira reduzida, e cria outros problemas. A observação indica que o carvão de coque de petróleo verde moído de circuito aberto, 80% em peso do qual exibe um tamanho menor de malha 200, fornecendo uma quantidade de carbono fixo que é 1,3 vezes um requerimento de carbono teórico para redução de todo o fosfato no minério, pode realizar mais de 95% de redução de fosfato em menos de duas horas quando intimamente misturado nos aglomerados. Porém, mais de 95% de redução de fosfato leva mais de seis horas se carvão de coque de -140/+malha 200 for usado ao invés. A moagem de "circuito aberto" refere-se à moagem em batelada que até que uma carga de material atenda a especi-

ficação quando oposta ao "circuito fechado" onde material que atende a especificação é continuamente removido e o outro material permanece para outra moagem. A moagem de circuito aberto deste modo gera mais minérios finos.

De acordo com outro aspecto da invenção, um método de produção de pentóxido fosforoso inclui formar um leito de forno que usa aglomerados de alimento em um forno giratório contra-corrente, o leito que tem um comprimento e os aglomerados que contêm partículas de minério de fosfato, partículas de material carbonado, e partículas de sílica suficientes para os aglomerados exibirem uma relação em mol de cálcio para sílica de menos que 1,0. Os aglomerados individuais substancialmente exibem uma mesma composição elementar, uma mesma relação em mol de cálcio para sílica, e uma mesma proporção de carbono fixo em excesso comparado com um requerimento de carbono teórico para redução de todo o fosfato no minério. A co-moagem e outros conceitos descritos aqui podem fornecer tais aglomerados. O método inclui manter uma temperatura de leito em ou acima de 1180°C ao longo de uma porção do comprimento de leito e estabelecendo uma relação de superfície para volume de leito multiplicada por um tempo para aquecimento do leito até 1180°C de menos que 50 minuto-cm²/cm³ para obter uma produção maior que 90%.

Por via de exemplo, a temperatura de leito pode ser mantida em ou acima de 1260°C ao longo de pelo menos 50% do comprimento de leito. Manter a temperatura de leito pode incluir não exceder a 1380°C ao longo do comprimento de leito total. O método pode também incluir cobrir o leito com voláteis que evoluem do material carbonado durante o aquecimento de leito de cerca de 600 a cerca de 950°C. Além disso, o leito de forno pode incluir, inicialmente, de cerca de 1 a cerca de 2% em peso de carvão ou carvão de coque de base. Tal base pode cobrir o leito com voláteis que evoluem do carvão ou carvão de coque de base durante o aquecimento de leito de cerca de 100 a cerca de 650°C.

Ar e/ou oxigênio de leito adicionais podem ser adicionados através de uma pluralidade de portas ao longo do comprimento de leito, as portas sendo de local, número, e produtividade suficiente para diminuir um tempo durante o aquecimento de leito até 1180°C comparado com o processamento de outro modo idêntico sem o ar e/ou oxigênio de leito adicionais. Os sistemas de controle podem fornecer monitoramento de temperatura em uma superfície interna do forno em uma pluralidade de pontos ao longo do comprimento de leito, a superfície interna contatando o leito, e também monitoramento de conteúdo de oxigênio e monóxido de carbono do gás efluente de forno. Outro monitoramento do conteúdo de gás carbônico pode fornecer uma verificação contra os valores obtidos para conteúdo de oxigênio e monóxido de carbono.

As patentes de Lapple e Megy introduzidas na seção de Antecedentes especificam uma relação em mol de cálcio para sílica maior que 1,0. Porém, a observação indica que uma composição eutética entre o produto de metassilicato de cálcio da reação de redução e

fluorapatita não reagida surge por meio da etapa de redução em tais processos e resulta em problemas de fusão em tentativas para realizar tais processos em fornos giratórios. Acredita-se que todas as tentativas para realizar o processo de KPA com relações em mol de cálcio para sílica maiores que 1,0 não podem ter êxito a menos que implementando relações muito elevadas de cálcio para sílica, como ensinado na patente de Park. Por conseguinte, os aspectos da invenção aqui são vantajosamente limitados a uma relação menor que 1,0.

Fig. 1 mostra um diagrama em bloco que demonstra o fluxo de processo para o processo de KPA. Uma faixa de minérios de fosfato pode ser processada pelo processo de KPA ajustando-se a composição de matéria-prima para acomodar o nível de impureza nele.

Por exemplo, se a mistura de matéria-prima contém menos de cerca de 1,5% em peso de Al_2O_3 , então as misturas de sílica podem ser processadas com relações em mol de cálcio para sílica se aproximando de 1,0. Por outro lado, se minérios até cerca de 3% em peso de Al_2O_3 são processados, então a relação de cálcio para sílica pode ser menor que 0,5 para reduzir problemas de fusão no forno e fornecer janela de temperatura suficiente para operação comercial. Nenhuma necessidade existe de remover minérios finos do minério. Alguns minérios finos são benéficos na formação de aglomerados fortes para o processo de KPA. Se minério lavado é usado para controle de impureza ou então para reduzir umidade no minério de alimento, então bentonita ou outras adições de argila a mistura de matéria-prima ajudam tornar as bolas suficientemente fortes.

A quantidade de sílica adicionada também afeta o equilíbrio de calor total do forno. Quantidades maiores de estequiômétricas de carbono fixo são usadas para completamente reduzir o minério de fosfato no processo de KPA. A redução de minério de fosfato produz uma quantidade estequiométrica de vapor de metal fosforoso e combustível de monóxido de carbono. Deste modo, o processo de KPA tende a desenvolver calor mais que suficiente a ser utilizado no forno com um gás efluente oxidante. A sílica adicional na mistura usa um pouco do calor embora à custa de custos de manipulação e moagem adicionais.

Os depósitos de minério de fosfato, como minado, freqüentemente têm conteúdo de sílica suficiente para atender aos requerimentos do processo de KPA. Às vezes uma mistura do minério lavado e não lavado é usada para fornecer argilas suficientes para aglutinantes, porém alguma remoção de argila pode ocorrer para alcançar o nível de alumínio desejado para um determinado nível de adição de sílica. O nível de potássio e sódio no minério pode ser um problema se em níveis extraordinariamente altos. As impurezas de ferro podem reduzir a produção combinando-se com fósforo para formar uma liga ferrofosforosa que fica no resíduo do forno. Em níveis normalmente encontrados nos depósitos de minério de fosfato US, o ferro reduz a produção a óxido de fósforo dentro do gás efluente em 1,5-3%.

Em alguns casos pode ser economicamente vantajoso usar minério de fosfato com pedra de fosfato de seixo removida para outros usos e a mistura de sílica, pedra de fosfato

restante beneficiada através de flutuação de ácido graxo para ajustar o nível de sílica. Os níveis elevados de umidade na mistura de minério de fosfato minado que são caras para secar podem afetar a seleção de matéria-prima para o processo. A argila adicionada ao processo normalmente contém níveis de umidade associados elevados, porém normalmente

5 têm uma distribuição de tamanho de partícula em grande parte em malha 200. Deste modo, a argila não necessita ser moída e argila úmida pode ser adicionada às outras matérias-primas moídas secas, também fornecendo a água requerida na operação de aglomeração ou rolagem. Tal medição reduz os requerimentos de secagem totais quando argila úmida for o aglutinante.

10 A seleção do minério de fosfato para usar no processo de KPA pode ser feita para minimizar seu custo. Se uma mina serve para KPA e usinas de produção de ácido fosfórico de diidrato, então opções adicionais estão disponíveis na seleção de minério de fosfato de um dos vapores parcialmente beneficiados como um componente da mistura matéria-prima de KPA.

15 Em depósitos de minério seco, o alimento de minério de fosfato para o processo de KPA pode ser como matriz de minério de fosfato minada. Parte da matriz pode autorizar lavagem se a concentração de Al_2O_3 for muito alta e adições de sílica podem ser desejadas se o minério não contiver sílica bastante.

O material carbonado suficiente pode ser adicionado ao minério de fosfato para resultar em conteúdo de carbono fixo na mistura de matéria-prima de cerca de 1,3 vezes o carbono teórico exigido para reduzir o fosfato contido na mistura de matéria-prima. O conteúdo volátil do material carbonado pode ser limitado para menos de 12% em peso para alcançar um equilíbrio de aquecimento favorável no forno de processo de KPA (mantendo um gás efluente oxidante) e para limitar adição de hidrogênio às matérias-primas. O nível de

20 entrada de hidrogênio para o forno limita a concentração máxima de ácido fosfórico que pode ser feita no processo de KPA. Carvão de coque de petróleo verde pode ser usado como o material carbonado com voláteis na faixa de 8-10% em peso, onde eles são elevados o bastante para oferecer proteção contra queima de carbono em fornos maiores, porém não tão elevado que as adições de hidrogênio interfiram com a produção de 76% de ácido fosfórico do processo de KPA.

25 30

Enxofre, carvão de coque de petróleo verde elevados podem ser usados no processo de KPA uma vez que a maioria do enxofre permanece com o resíduo de forno em um processo otimamente realizado. Com produção de força como o uso alternativo principal para carvão de coque de petróleo, carvão de coque de petróleo de enxofre elevado é geralmente mais barato do que carvão de coque de petróleo de enxofre baixo devido à despesa de remoção de enxofre do gás de chaminé de usinas de força. Ao mesmo tempo em que o carvão pode ser igualmente eficaz para tais propósitos no processo de KPA, somente car-

35

vão com voláteis extraordinariamente baixos tem níveis de hidrogênio baixos o suficiente para reduzir os problemas de equilíbrio de calor e limitação da concentração do produto de ácido fosfórico. Alternativamente, o carvão pode se calcinado, entretanto o custo de processamento adicional se torna um fator.

5 Um exemplo de uma mistura de alimento de matéria-prima adequada para um depósito favorável no estado dos EUA de Idaho é uma parte como matriz de minério bruto minado que foi processada para remover material maior que 7,62 centímetros e 0,09 partes carvão de coque de petróleo verde classificado segundo o tamanho em 7,62 centímetros e abaixo. Para suprir um forno giratório de 5,79 metros de diâmetro (dentro dos tijolos) para
10 preparar 200.000 toneladas brutas por ano (base de P_2O_5) na forma de ácido super fosfórico (SPA) requer cerca de 104.326 quilograma/hora (kg/hr) de minério de matriz bruta e 10.432 kg/hr de carvão de coque de petróleo verde.

No fluxo do processo da Fig. 1, as matérias-primas são analisadas quanto à umidade e medidas juntas para formar uma mistura de matéria-prima em seguida secada para
15 1,5% em peso de umidade em um secador giratório usando calor residual do refrigerador giratório usado depois no processo. A mistura de minério seca é classificada segundo o tamanho em cerca de 0,95 cm em um circuito de moagem/peneiragem e passada em um moinho de bola seco de circuito aberto para moer a 80% -malha 200. Em seguida, 9% em peso de umidade são adicionados à mistura de matéria-prima co-moída e o resultado formado em
20 bolas em um circuito de peneira de tambor de rolagem/rolo com a adição de 3% em peso de água adicional nos sprays de tambor de rolagem para controlar o crescimento da bola. As bolas exibem um diâmetro maior que 0,64 cm a menor que 1,27 cm (+0,64/-1,27).

Depois disso, as bolas verdes úmidas são colocadas em camadas em uma esteira de aço inoxidável perfurada e secadas em um secador de esteira de temperatura baixa com
25 calor residual dos sólidos gastos no forno resfriado depois no processo. Além disso, 1% em peso (isto é, 1.134 kg/hr) de carvão betuminoso classificado segundo o tamanho em +0,64/-1,27 centímetros é adicionado às bolas de alimento úmidas uma vez que eles passam no secador de esteira contínuo. Os aglomerados/alimento de carvão bituminoso deixam o secador em 125°C e passam em um forno giratório de 5,79 metros de diâmetro (dentro dos
30 tijolos).

O forno da Fig. 1 é um forno com porta equipado com um canal circunferencial com um selo móvel que passa ar de sopradores fora do forno por cabeçotes com válvulas de controle de volume e portas para dentro da parede de forno onde o ar é distribuído ao longo de um canal no tijolo e em seguida para a borda livre do forno por rachas no tijolo. As válvulas
35 desligadas em cada dos cabeçotes são ligadas e desligadas durante cada rotação para passar ar na borda livre somente quando as portas estiverem acima do leito do forno. O artigo de Folmo referenciado acima descreve tal forno.

Porém, o forno da Fig. 1 adicionalmente inclui um sistema de controle de temperatura e gás efluente. O forno é ajustado com pilhas termoeletricas embutidas a cada 1,83 metros que medem a temperatura do tijolo em cerca de 0,952 centímetros abaixo da superfície quente do tijolo. A temperatura vista por estas pilhas termoeletricas pode ser relacionada com a temperatura de superfície de tijolo quando medida por um pirômetro óptico quando o forno está vazio. Quando o processo de K.PA está operando, a chama de queima de fósforo branco, opaca obscurece a visão de um pirômetro óptico, que é o modo comum de determinar temperaturas de forno internas em outros processos. Mesmo assim, os dados de temperatura obtidos das pilhas termoeletricas podem ser confiados para controlar adição de ar pelas portas e, deste modo, perfil de temperatura ao longo do comprimento de forno.

Os aglomerados de alimento de forno são aquecidos rapidamente a 1180°C pelos gases de borda livre de fluxo contrários quente e mantidos acima daquela temperatura sobre a maioria do comprimento de forno ajustando-se a adição de ar ao longo de seu comprimento para alcançar as leituras de pilha termoeletrica de tijolo embutida correspondentes. A extremidade de alimento do forno inclui uma represa estreita para reduzir a turbulência associada com uma represa geralmente usada nestes fornos para reter os sólidos. A redução em turbulência na extremidade de alimento alcança maior benefício do que na extremidade do queimador uma vez que o produto de reação de metassilicato de cálcio que encapsula as partículas de carbono fornece um pouco de proteção mais próxima da extremidade do queimador. Uma chama pequena é mantida no queimador para estabilizar a frente do forno e alcançar equilíbrio de calor total.

Um analisador de gás efluente capaz de analisar o CO, CO₂, e O₂ é incluído e continuamente monitorado para assegurar que o forno mantenha um gás efluente ligeiramente oxidando. O sistema de controle de adição de ar acima pode manter o perfil de temperatura de forno desejado. Porém, o analisador de gás efluente pode ser usado para monitorar se outras mudanças de processo poderiam ser autorizadas, de acordo com o descrito aqui, de forma que o ar adicionado seja também suficiente para oxidar todo P₄ e CO, com O₂ em excesso leve.

Os sólidos de forno quente na Fig. 1 saem do forno depois de uma cortina de isolamento em um refrigerador giratório. O calor é recuperado das bolas quentes em uma corrente de ar que é usada para secar as matérias-primas combinadas e as bolas verdes do tambor de rolagem. As bolas esfriadas saem do refrigerador, por uma válvula de isolamento para uma esteira transportadora que remove as bolas gastas para um local para coleta.

Os gases quentes que contêm o produto de P₄O₁₀ que saem do forno da Fig. 1 em cerca de 1100°C atravessam um ciclone de pó e então vão para uma torre de spray que contata o gás efluente com ácido fosfórico recirculado, forte esfriado que absorve aproximadamente a metade do P₄O₁₀ nele e esfria o gás efluente para cerca de 260°C. O ácido fosfó-

rico do produto (76% de P_2O_5) é partido de sua corrente de reciclo. O ácido fosfórico restante é removido dos gases que deixam a torre de pulverização em uma queda de pressão elevada Venturi, que tem ácido fosfórico recirculado, fraco esfriado como o líquido de purificação usado quando exigido para a preparação de volume líquido no líquido da torre de pulverização.

Um ventilador de corrente induzida (ID) puxa os gases pelo forno e sistema de purificação de gás efluente da Fig. 1. Os gases que saem do ventilador de ID são tratados com um purificador de dessulfurização de gás de combustão para remover componentes ácidos do gás efluente antes de descarregá-los no ambiente.

EXEMPLO 1

Minério de fosfato bruto da formação de Meade perto de Soda Springs, Idaho foi combinado com minério de sílica bruta de uma mina perto de Soda Springs, Idaho e carvão de coque de petróleo verde prolongado de uma refinaria de petróleo da costa do golfo tal que a relação em mol cálcio para sílica fosse 0,56 e o carbono fixo no carvão de coque de petróleo fosse 1,3 vezes o teórico para reduzir o fosfato na mistura. A mistura conteve 13,43% em peso de P_2O_5 , 21,33% em peso de CaO, 42,42% em peso de SiO_2 , e 7,38% em peso carbono fixo em uma base seca. A mistura foi secada e então moída para 80,2% - malha 200 em um moinho de bola de circuito aberto. Doze por cento de água foi adicionado à mistura moída e formada em uma matriz em várias pelotas de 0,27 centímetros de diâmetro que foram então secadas em um forno a 137,78°C. Uma pelota foi colocada em um cadinho de grafita com uma tampa de grafita e o cadinho e seus conteúdos aquecidos em 20°C/min a 1180°C e mantido durante uma hora sob uma atmosfera de nitrogênio. Depois de esfriar o cadinho em temperatura ambiente a pelota foi analisada para determinar quanto de fósforo evoluiu da pelota. A experiência foi repetida com o tempo em 1180°C aumentado para duas horas e em seguida para quatro horas. Descobriu-se que 61%, 82% e 97% do fósforo evoluíram da pelota em 1, 2, e 4 horas em 1180°C, respectivamente.

Mais de 100 experiências foram adicionalmente realizadas usando o mesmo procedimento com uma faixa de temperatura, níveis de impureza, tempos de reação, relações em mol de cálcio para sílica, tamanhos de grão, e níveis de adição de carbono. Algumas das variáveis mais significantes estão resumidas na Figura 2.

EXEMPLO 2

Várias das pelotas gastas do Exemplo 1 foram analisadas e comparadas com as análises das pelotas de alimento para determinar o destino de impurezas nas composições de alimento. Os elementos que volatilizaram parcialmente ou totalmente da pelota durante a redução de fosfato junto com a fração de peso do elemento na pelota de alimento, foram 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), Ti (1 ppm), e Zn (688 ppm). Os elementos que estavam presentes em quantidades significantes, que eram de preocupação, e que evoluíram das pelotas de alimento foram K, Na, S, e F. A Figura 3 mostra a fração de peso destes elementos que volatilizaram da pelota em uma faixa de temperaturas de controle quando comparado com o peso dos elementos nos aglomerados de alimento. A composição das pelotas testada neste estudo de volatilização é igual como determinado nos testes a 1180°C dados no Exemplo 1.

Deste modo, em um ambiente completamente reduzido, parte destes elementos volatilizou dos sólidos de forno. Na medida em que um invólucro oxidante se forma da queima de carbono, a perda destes elementos é esperada ser muito mais elevada nisto.

EXEMPLO 3

A mistura de minério co-moído/sílica/carvão de coque de petróleo verde indicada no EXEMPLO 1 acima foi misturada com 9% em peso de umidade e formada em bolas de +0,64/-1,27 centímetros em uma panela de rolagem de 91,44 centímetros com um adicional de 3% em peso de umidade adicionada por pulverizações de controle na panela de rolagem. As bolas foram secadas em um secador de bandeja, e uma carga de 9,07 quilogramas foi processada em um forno giratório em batelada de 34,29 centímetros de diâmetro por 56,51 cm de comprimento a 1320°C. O forno foi aceso com 30,48 a 60,96 cm³/minuto (cfm) de propano, cerca de 44 cfm de ar, e 0 a 2 cfm de oxigênio quando necessário para manter a temperatura no ponto de fixação. O forno foi ajustado com uma pilha termoelétrica embutida e teve refratários de zircônio.

O forno foi pré-aquecido a 1189°C e 9,07 quilogramas de bolas foram carregados para o forno em batelada com um invólucro. As amostras dos sólidos de forno foram amostradas a cada quinze minutos e analisadas para determinar a queima de carbono e a extensão de redução de fosfato. A superfície do leito de forno alcançou 1271°C pela amostra de 15 minutos, excedendo para 1332°C pela amostra de 30 minutos, e foi 1320°C para a amostra de 45 minutos. O conteúdo de carbono da bola de entrada foi 8,75%, porém a soma de voláteis e carbono que reagiram com óxido de ferro e carbonato durante o aquecimento foi estimado em 0,96% deixando 707,60 gramas de carbono fixo na carga de 9,07 quilogramas para o forno. A quantidade de fósforo que evoluiu, o carbono que queimou, e o carbono que permanece nas bolas são determinados para as três amostras na Tabela 2.

Tabela 2. Queima de carbono e fósforo evoluído de teste de forno em batelada de 34,29 centímetros.

Amostra	P evoluído	C Reagido	C Queimado	C Restante
15 minutos	10%	8%	49%	43%
30 minutos	27%	21%	62%	17%
45 minutos	29%	23%	75%	2%

A partir destes dados 62% do carbono fixo que ficou na bola foram queimados oxidando-se os gases em 16 minutos quando os sólidos de leito aqueceram de 700°C a 1180°C onde a reação de redução de fosfato começou. A área de superfície do leito foi 51,51 cm² e o volume do leito foi 8,53 cm³. Então a taxa de queima de carbono foi 1,57 quilogramas por hora por centímetro quadrado, e o tempo de aquecimento que regula a relação de superfície para volume é igual 97 min-cm²/cm³.

Os 9,07 quilogramas de aglomerados de alimento carregados para o forno contiveram carvão de coque de petróleo verde com 86,18 gramas de voláteis. Uma vez que estes voláteis emergiram do leito durante cerca de um período de quinze minutos, seu fluxo foi cerca de 204,12 gramas por hora por cm². Os gases de fósforo e monóxido de carbono da execução foram 29% em peso da massa de minério de fosfato total carregada para o forno em batelada e totalizou 303,90 gramas durante cerca de vinte minutos ou cerca de 539,77 gramas por hora por cm². A queima de carbono e redução de fosfato estavam ocorrendo tão rapidamente com respeito às amostras de 15 minutos no forno em batelada muito pequeno que o efeito protetor dos voláteis do carvão de coque verde não foi suficiente para ser observado claramente. Não obstante, foi sugerida nos dados deste teste a existência de um efeito protetor do metal fosforoso e monóxido de carbono.

As amostras das bolas de produto depois de 45 minutos no forno foram divididas em duas, e um invólucro branco e núcleo preto com uma divisa aguda entre elas foi observado. A espessura do invólucro foi medida em vários pontos ao redor da circunferência em várias bolas diferentes para obter uma espessura média. Destas medições e do diâmetro da bola, a fração de volume do invólucro com o carbono queimado foi determinada ser 70%, e bastante consistente em várias bolas. O invólucro foi determinado para conter sílica, Ca₃(PO₄)₂, e uma fase amorfa provável de ser metafosfato de cálcio. O fósforo no invólucro foi analisado em 22,5% em peso, que é consideravelmente enriquecido acima do nível de fósforo inicial na bola de alimento. O núcleo conteve menos de 1% em peso fósforo residual. A composição de invólucro indicou a reação de metal fosforoso no invólucro ou a área entre as bolas com gases oxidantes da borda livre, formando P₄O₁₀ que, sucessivamente, reagiu com fluorapatita no invólucro para formar a fase amorfa. A Tabela 3 lista as análises da bola de alimento, invólucro, e núcleo.

Tabela 3. Análise do núcleo e do invólucro da amostra de 45 minutos em teste de forno em batelada do Exemplo 3.

Componente	Bola Livre	Núcleo	Invólucro
P ₂ O ₅	13,95%	0,3%*	20,7%
Cão	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 análise de XRD.

EXEMPLO 4.

Uma mistura de matriz de minério de fosfato lavado, porém não beneficiado direto de uma mina de fosfato da Flórida e carvão de coque de petróleo calcinado com uma análise de 11,0% de P₂O₅, 15,9% de CaO, 56,2% de SiO₂, e 11,4% de carbono fixado respectivamente, foi moída em 80% -325 em um moinho de bola seco e formada em bolas usando uma panela de rolagem. Estas bolas tiveram uma relação em mol de cálcio para sílica no alimento de 0,304 e carbono fixado em 2,45 vezes a quantidade teórica para reduzir o minério de fosfato nela. As bolas secas foram passadas em um forno contra-corrente de 83,82 centímetros de diâmetro (dentro dos tijolos) por 9,14 metros de comprimento a 272,15 quilogramas por hora, no final das contas alcançando uma temperatura de leito de 1520°C perto da extremidade do queimador do forno no ponto mais afastado no forno que poderia ser observado com um pirômetro óptico. A chama densa, branca de queima de fósforo obscureceu a preparação da medição de temperatura também no forno.

Durante a operação de forno contínua, o forno foi parado brevemente e as amostras de sólidos de forno foram tomadas na descarga do forno e com uma sonda longa em 1,14 metros, 2,29 metros, 4,04 metros, e 4,57 metros da extremidade quente do forno. As amostras foram analisadas quanto ao teor de carbono, cálcio, e fósforo. A porcentagem de fósforo e carbono volatilizado, a massa (grama/hr) de carbono consumido na redução de fósforo (C (P rx)), e a massa (grama/hr) de carbono queimado (CBO) em cada local de amostra foram calculados com os resultados mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Dados analíticos de funcionamento de usina piloto de KPA contínua.

Distância do Alimento	% de perda de P	% de perda de C	C em grama (P rx)/hr*	CBO em grama/hr
Metros	0	0	0	0
4,57 metros	2	20,2	0,6	13,3
5,72 metros	10	35,7	2,8	21,6
6,86 metros	49	52,6	13,7	22,3
8,00 metros	65	58,6	18,1	22,0
9,14 metros	72	61,4	20,1	21,9

*Esta é a quantidade de carbono em gramas/hr que foi consumido reagindo-se para reduzir minério de fosfato dentro da bola.

O forno não teve portas e todo o oxigênio requerido para oxidar o fósforo e monóxido

do de carbono que surge do leito foi queimado com ar adicionado à extremidade do queimador do forno. A posição observada onde o fósforo foi volatilizado determinada na Tabela 4 mostrou que a maioria do fósforo e monóxido de carbono foi gerada e queimada em um comprimento estreito do forno na extremidade do queimador do forno. Deste modo, um aumento de temperatura estreita ocorreu com a temperatura máxima de 1520°C para adquirir a produção de fósforo de 72% durante a duração de tempo curto do aumento de temperatura. O forno total teve um gás efluente que foi reduzindo, significando que não conteve nenhum oxigênio em excesso. Tipicamente, a redução de gás efluente deste modo contém CO não oxidado e pode ainda conter algum P₄ não oxidado.

Os sólidos de forno tiveram um tempo de aquecimento relativamente longo onde os sólidos de forno ficaram entre 700°C e 1180°C, tempo durante o qual o carbono foi queimado do invólucro. O carvão de coque de petróleo calcinado usado na formulação de alimento não evoluiu nenhum volátil para proteger o leito do forno durante o aquecimento. Porém, uma vez que a geração significativa do metal fosforoso e monóxido de carbono evoluídos dos sólidos de forno começou em cerca de 5,79 metros no forno de 9,14 metros, a taxa de queima de carbono foi parada essencialmente como mostrado na coluna de CBO em gramas/hr da Tabela 4.

A quantidade de fósforo e monóxido de carbono que evoluiu por hora no forno foi 18,51 quilogramas por hora que evoluíram sobre aproximadamente um comprimento de 1,83 metros do forno no qual os sólidos passaram cerca de 30 minutos e que teve uma área de superfície de leito de 4,08 m². Neste caso o fluxo resultante de 2,76 quilogramas por hora por metro quadrado substancialmente limitou o transporte de gás oxidante para o leito e essencialmente parou a queima de carbono durante o período de redução de fosfato. O resíduo vítreo de metassilicato de cálcio de produto também encapsulou o carbono restante e ajudou a proteger a queima de carbono.

As bolas gastas que saíram do forno foram quebradas pela metade e observadas ter um invólucro branco e um interior preto com uma linha aguda de demarcação entre as duas áreas. O invólucro branco teve nenhum carbono fixado e níveis altos de permanência de fósforo. O núcleo preto teve redução de fósforo em mais de 96% e permanência de carbono no núcleo.

O tempo de aquecimento do leito de temperatura de alimento a 1180°C foi cerca de 2,23 horas, que determina um valor de aquecimento de tempos de relação de superfície para volume de leito de 334 minutos-cm²/cm³. A taxa de queima de carbono durante o aquecimento foi 123,40 gramas por hora por centímetro quadrado.

EXEMPLO HIPOTÉTICO 5.

As observações feitas nos exemplos precedentes permitem o cálculo do desempenho de um funcionamento completo de forno KPA de escala comercial de acordo com os

vários aspectos da invenção. As bolas de alimento de forno feitas de minério de matriz bruto com relação em mol de cálcio para sílica de 0,5 e um conteúdo de carbono fixado de 1,3 vezes a quantidade teórica para reduzir o fosfato no minério, são feitas combinando-se 1 parte de minério de fosfato de matriz bruto com 15% de P_2O_5 contido da formação de Mead em Idaho, impedido de remover +7,62 centímetros de material enorme, e 0,09 partes de carvão de coque de petróleo verde com tamanho de 7,62 centímetros e menos. Esta mistura é secada em um secador giratório, com tamanho de 0,952 centímetros e menos e co-moída em um moinho de bola de circuito aberto para 80%-malha 200. O minério moído é formado em bolas de +0,64/-1,27 centímetros em um tambor de rolagem que é secado em um secador de grelha. Um por cento e meio de carvão com +0,64/-1,27 centímetros é adicionado às bolas antes do secador de grelha.

Este alimento é processado na taxa de 22.226 quilogramas por hora em um forno giratório de 5,79 metros de diâmetro (dentro dos tijolos) por 57,05 metros de comprimento equipado com um sistema de porta para fornecer sobre o leito, ar quando requerido para fornecer o perfil de temperatura desejado, em pilhas termoelétricas de tijolo de borda, e um analisador de gás efluente capaz de analisar o CO , CO_2 , e O_2 . O carregamento no forno é 15% e a carga do forno passa uma hora e meia no forno. Ele é aquecido a $1260^{\circ}C$ em 30 minutos e a temperatura mantida em $1260^{\circ}C$ até que os sólidos descarregam do forno uma hora depois. O volume de leito é $3.031,23\ m^3$ e a área de superfície do leito é $1.097,28\ m^2$.

O carvão que tem 25% de voláteis que produz cerca de 399 quilogramas por hora de voláteis ao mesmo tempo em que a mistura de alimento de forno de entrada é aquecida de uma temperatura de entrada de $125^{\circ}C$ a $600^{\circ}C$ que ocorre em 10 minutos. Deste modo, o fluxo de hidrocarbonetos na extremidade fria do forno é 1,04 quilogramas por hora por cm^2 , o qual por comparação com o fluxo de redução de fosfato que forneceu proteção acima, é suficiente para determinar um efeito protetor modesto para prevenir P_4O_{10} da borda livre de condensar nas bolas frias.

O aquecimento das bolas de $600^{\circ}C$ a $950^{\circ}C$ leva outros 10 minutos. Durante este tempo os voláteis do carvão de coque de petróleo verde e do carvão totalizam 2.032,09 quilogramas que fornecem um fluxo protetor de 20,41 quilogramas por hora por centímetro quadrado. Além disso, o peso molecular leve dos voláteis e sua capacidade de reagir com os gases oxidantes de entrada os torna mais eficazes do que os fluxos de metal fosforoso e monóxido de carbono que foram constatados ser eficazmente protetores a um fluxo de um nono como grande no Exemplo 4.

Durante o aquecimento de $950^{\circ}C$ a $1180^{\circ}C$ que levam um adicional de 10 minutos as bolas são submetidas a queima de carbono em uma taxa de cerca de 453,59 gramas por hora por centímetro quadrado em 506 metros quadrados ou cerca de 753 quilogramas por hora de queima de carbono. O carbono sacrificatório intercepta cerca de 40% da oxidação

de entrada então o carbono fixado queimado das bolas é cerca de 453,59 quilogramas por hora ou cerca de 1/40 do carbono fixado nas bolas de entrada. Isto resulta no carbono sendo queimado de um invólucro fino no lado de fora das bolas de alimento que não é reduzido depois que as bolas alcançarem a temperatura de reação. Deste modo uma perda em produção de exatamente mais 2% resulta de queima de carbono nesta área.

A relação de volume para área de superfície de leito que temporiza o tempo de aquecimento neste forno comercial é 11 minutos-cm²/cm³.

Depois que as bolas alcançaram 1180°C elas descarregam da extremidade do forno um total de 98% do minério de fosfato que é reduzido dando origem a 41.639,77 quilogramas por hora de fluxo de metal fosforoso e monóxido de carbono por 2.021 metros quadrados de leito ou um fluxo de 6,26 quilogramas por hora por metro quadrado de minério várias vezes o fluxo encontrado no Exemplo 4 para ser substancialmente protetor contra queima de carbono. Durante este tempo o carbono fixado do carvão no lado de fora das bolas e o núcleo rico em carbono dentro da bola permite alguma redução de fósforo no invólucro, mitigando um pouco da perda de produção de queima de carbono no invólucro. Três por cento do fósforo que se forma permanece no leito na forma de ferrophos devido à quantidade relativamente alta de ferro encontrada no minério de matriz.

Uma vez que a queima de carbono está agora em um nível baixo a redução do fosfato nas bolas pode ser permitida ocorrer a uma temperatura ideal que é suficiente para reagir o fosfato durante uma hora de tempo de permanência na zona quente do forno, porém baixa o bastante para reduzir a perda de sódio, potássio, flúor, e enxofre para a borda livre ao mesmo tempo em que o fósforo é removido do resíduo de forno. A operação nesta temperatura relativamente baixa, porém acima de um comprimento prolongado do forno, também determina o processamento elevado, vida de prateleira longa, liberdade de problemas associados com fusão na carga do forno, e liberdade de problemas associados com a formação de sinoite no forno. A queima de carbono total relativamente baixa permite a operação do forno com um gás efluente oxidante de forma que um queimador, por conseguinte seja evitado.

Deste modo, este exemplo fornece um processo onde o carvão de coque de petróleo verde relativamente barato fornece o reagente e aquecimento para produzir produto de ácido fosfórico de alta qualidade (76% de P₂O₅) na taxa de 237.229 quilogramas de P₂O₅ por hora de minério de matriz minado e para produzir um resíduo de forno sendo insolúvel e pode ser usado para aterro sanitário.

De acordo com um aspecto adicional da invenção, um método de produção de pentóxido fosforoso inclui formar um leito de forno usando aglomerados de alimento e, inicialmente, de cerca de 1 a cerca de 2% em peso de carvão de coque de base ou carvão em um forno giratório contra-corrente, o leito tendo um comprimento e tendo uma relação de super-

fície para volume de menos de cerca de $35,05 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ e o forno tendo um diâmetro interno de pelo menos cerca de 1,83 metros. Os aglomerados contêm partículas de minério de fosfato, partículas de material carbonado contendo de cerca de 8 a cerca de 12% em peso de voláteis, e partículas de sílica suficientes para os aglomerados exibirem uma relação em mol de cálcio para sílica de 0,5 a menos que 1,0, pelo menos cerca de 80% de todas as partículas exibindo um tamanho menor do que malha 200. Os aglomerados individuais substancialmente exibem uma mesma composição elementar, uma mesma relação em mol de cálcio para sílica, e uma mesma proporção de excesso carbono fixado pelo menos cerca de 1,3 vezes um requerimento de carbono teórico para redução de todo o fosfato no minério.

O método inclui manter a relação de superfície para volume de leito com uma represa de entrada suficientemente estreita tal que reduza a turbulência comparada com o processamento de outro modo idêntico com uma represa não estreita. O método também inclui adicionar ar e/ou oxigênio de leito adicionais por uma pluralidade de portas ao longo do comprimento do leito, as portas estando em local, número, e processamento suficientes para diminuir um tempo para aquecimento de leito até 1180°C comparado com o processamento de outro modo idêntico sem o ar e/ou oxigênio de leito adicionais. O método também inclui manter uma temperatura de leito em ou acima de 1180°C ao longo de pelo menos 50% do comprimento do leito sem exceder 1310°C ao longo do comprimento do leito total. O método ainda também inclui gerar gás efluente de forno e coletar pentóxido fosforoso do gás efluente do forno, o forno descaregando um resíduo que contém aglomerados processados, menos que 10% do consumo de fosfato dos aglomerados para o forno que permanece no resíduo como fosfato. Por via de exemplo, menos que 5% do fosfato de consumo poderia permanecer no resíduo. O cálculo da relação de superfície para volume máximo para este aspecto da invenção assume um comprimento de forno de 22 metros e um carregamento de sólidos de 15%. Geralmente, a relação de aspecto do forno pode ser cerca de 12 ou menos (isto é, 1,83 metros de diâmetro x 12 = 22 metros). Os vários aspectos da invenção podem permitir uma relação tão baixa quanto cerca de 10.

As características descritas aqui associadas com outros aspectos da invenção podem ser úteis com o aspecto presente da invenção.

A invenção foi descrita em linguagem mais ou menos específica como para características estruturais e metódicas. Porém, será entendido que a invenção não está limitada às características específicas mostradas e descritas, uma vez que os meios aqui descritos compreendem formas preferidas de colocar a invenção em efeito. Então, a invenção é reivindicada em quaisquer de suas formas ou modificações dentro do escopo apropriado das reivindicações anexas adequadamente interpretadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de produção de pentóxido fosforoso, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

5 formar um leito de forno que usa aglomerados de alimento em um forno giratório contra-corrente, o leito tendo um comprimento,

os aglomerados contendo partículas de minério de fosfato, partículas de materiais carbonado, e partículas de sílica suficientes para os aglomerados exibirem uma relação em mol de cálcio para sílica de menos que 1,0;

10 manter uma temperatura de leito em ou acima de 1180°C ao longo de pelo menos 50% do comprimento de leito sem exceder 1380°C ao longo do comprimento de leito total; e gerar gás efluente de forno e coletar pentóxido fosforoso do gás efluente de forno, o forno descarregando um resíduo que contém aglomerados processados, menos que 10% do consumo de fosfato do aglomerado pelo forno permanecendo no resíduo como fosfato.

15 2. Método de produção de pentóxido fosforoso, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

formar um leito de forno que usa aglomerados de alimento em um forno giratório contra-corrente, o leito tendo um comprimento,

20 os aglomerados que contêm partículas de minério de fosfato, partículas de material carbonado, e partículas de sílica suficientes para os aglomerados exibirem uma relação em mol de cálcio para sílica de menos que 1,0, aglomerados individuais substancialmente exibindo uma mesma composição elementar, uma mesma relação em mol de cálcio para sílica, e uma mesma proporção de carbono fixado em excesso comparado com um requerimento de carbono teórico para redução de todo o fosfato no minério;

25 manter uma temperatura de leito em ou acima de 1180°C ao longo de uma porção do comprimento de leito e estabelecendo uma relação de superfície para volume de leito multiplicada por um tempo para o aquecimento de leito até 1180°C de menos que 50 minuto-cm²/cm³; e

30 gerar gás efluente de forno e coletar pentóxido fosforoso do gás efluente de forno, o forno descarregando um resíduo que contém aglomerados processados, menos que 10% do consumo de fosfato do aglomerado para o forno que permanece no resíduo como fosfato.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os aglomerados compreendem bolas secadas que exibem mais que 10,64 a menos que 1,27 centímetros de diâmetro antes da secagem.

35 4. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o minério de fosfato compreende minério de fosfato não lavado.

5. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que onde o material carbonado compreende material carbonado não calcinado.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material carbonado não calcinado compreende carvão de coque de petróleo verde.

7. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as partículas de material carbonado compreendem partículas moídas de circuito aberto, 80% das quais exibe um tamanho menor do que malha 200.

8. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os aglomerados compreendem partículas de minério de fosfato, partículas de material carbonado, e partículas de sílica moídas juntas.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, antes de serem co-moídas com partículas de minério de fosfato e partículas de sílica, as partículas de material carbonado compreendem partículas moídas em bola de circuito fechado, 80% das quais exibe um tamanho menor que malha 200.

10. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que estabelecer a relação de superfície para volume de leito multiplicada pelo tempo de aquecimento do leito compreende fornecer também uma configuração de forno, uma composição e volume de leito, e condições de processo de forno suficientes, em combinação, para o forno exibir a relação.

11. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende manter a temperatura de leito a ou acima de 1260°C ao longo de pelo menos 50% do comprimento de leito.

12. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende manter a temperatura de leito sem exceder a 1380°C ao longo do comprimento de leito total.

13. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende manter a temperatura de leito a ou acima de 1260°C ao longo de pelo menos 50% do comprimento de leito sem exceder temperatura de leito de 1310°C ao longo do comprimento de leito total.

14. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende cobrir o leito com voláteis que evoluem do material carbonado durante o aquecimento do leito de cerca de 600 a cerca de 950°C.

15. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o leito de forno adicionalmente compreende, inicialmente, de cerca de 1 a cerca de 2% em peso de carvão de coque de base ou carvão.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende cobrir o leito com voláteis que evoluem do carvão de coque de base ou carvão durante o aquecimento do leito de cerca de 100 a cerca de 650°C.

17. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que

adicionalmente compreende manter o leito com uma represa de entrada suficientemente estreita tal que reduza a turbulência comparada com o processamento de outro modo idêntico com uma represa não estreita.

5 18. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

adicionar ar e/ou oxigênio de leito adicional por uma pluralidade de portas ao longo do comprimento de leito, as portas sendo de local, número, e processamento suficientes para diminuir um tempo para o aquecimento de leito até 1180°C comparado com o processo de outro modo idêntico sem ar e/ou oxigênio de leito adicional.

10 19. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

monitorar a temperatura em uma superfície interna do forno em uma pluralidade de pontos ao longo do comprimento de leito, a superfície interna que contata a leito; e

monitorar o teor de oxigênio e monóxido de carbono do gás efluente de forno.

15 20. Método de produção de pentóxido fosforoso, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

formar um leito de forno usando aglomerados de alimento e, inicialmente, de cerca de 1 a cerca de 2% em peso de carvão de coque de base ou carvão em um forno giratório contra-corrente, o leito tendo um comprimento e tendo uma relação de superfície para volume de menos de cerca de $45,72 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ e o forno tendo um diâmetro interno de pelo menos cerca de 1,83 metros;

20 os aglomerados que contêm partículas de minério de fosfato, partículas de material carbonado que contêm de cerca de 8 a cerca de 12% em peso de voláteis, e partículas de sílica suficientes para os aglomerados exibirem uma relação em mol de cálcio para sílica de 0,5 a menos que 1,0, pelo menos cerca de 80% de todas as partículas exibindo um tamanho menor que malha 200;

25 aglomerados individuais substancialmente exibindo uma mesma composição elementar, uma mesma relação em mol de cálcio para sílica, e uma mesma proporção de carbono fixado em excesso de pelo menos cerca de 1,3 vezes um requerimento de carbono teórico para redução de todo o fosfato no minério;

30 manter a relação de superfície para volume de leito com uma represa de entrada suficientemente estreita tal que reduza a turbulência comparada com o processamento de outro modo idêntico com uma represa não estreita;

35 adicionar ar e/ou oxigênio leito adicionais por uma pluralidade de portas ao longo do comprimento de leito, as portas sendo de local, número, e processamento suficientes para diminuir um tempo de aquecimento de leito até 1180°C comparado com o processamento de outro modo idêntico sem o ar e/ou oxigênio de leito adicionais;

manter uma temperatura de leito a ou acima de 1180°C ao longo de pelo menos 50% do comprimento de leito sem exceder 1310°C ao longo do comprimento de leito total; e

gerar gás efluente de forno e coletar pentóxido fosforoso do gás efluente de forno, o forno descarregando um resíduo que contém aglomerados processados, menos que 10% do consumo de fosfato do aglomerado para o forno que permanece no resíduo como fosfato.

21. Método, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material carbonado compreende carvão de coque de petróleo verde.

22. Método, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as partículas de material carbonado compreendem partículas moídas de circuito aberto, 80% das quais exibem um tamanho menor do que malha 200.

23. Método, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os aglomerados compreendem partículas de minério de fosfato, partículas de material carbonado, e partículas de sílica co-moídas juntas.

24. Método, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, antes de ser co-moídas com partículas de minério de fosfato e partículas de sílica, as partículas de material carbonado compreendem partículas moídas por bola de circuito fechado, 80% das quais exibem um tamanho menor que malha 200.

25. Método, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende manter a temperatura de leito a ou acima de 1260°C ao longo de pelo menos 50% do comprimento de leito.

26. Método, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende cobrir o leito com voláteis evoluindo do material carbonado durante o aquecimento de leito de cerca de 600 a cerca de 950°C.

27. Método, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende cobrir o leito com voláteis evoluindo do carvão de coque de base ou carvão durante o aquecimento do leito de cerca de 100 a cerca de 650°C.

28. Método, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

monitorar a temperatura em uma superfície interna do forno ao longo do comprimento de leito, a superfície interna contatando o leito; e

monitorar o teor de oxigênio, monóxido de carbono, e gás carbônico no gás efluente do forno.

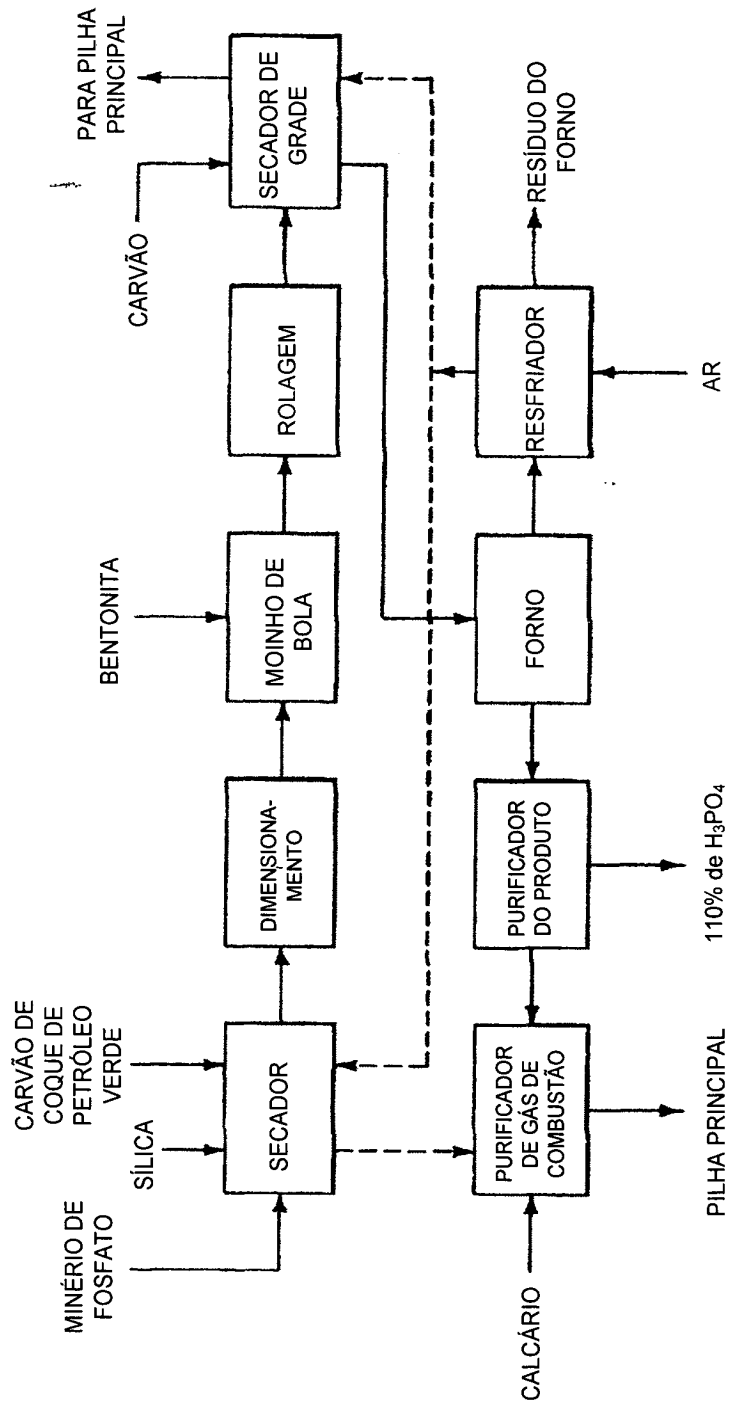
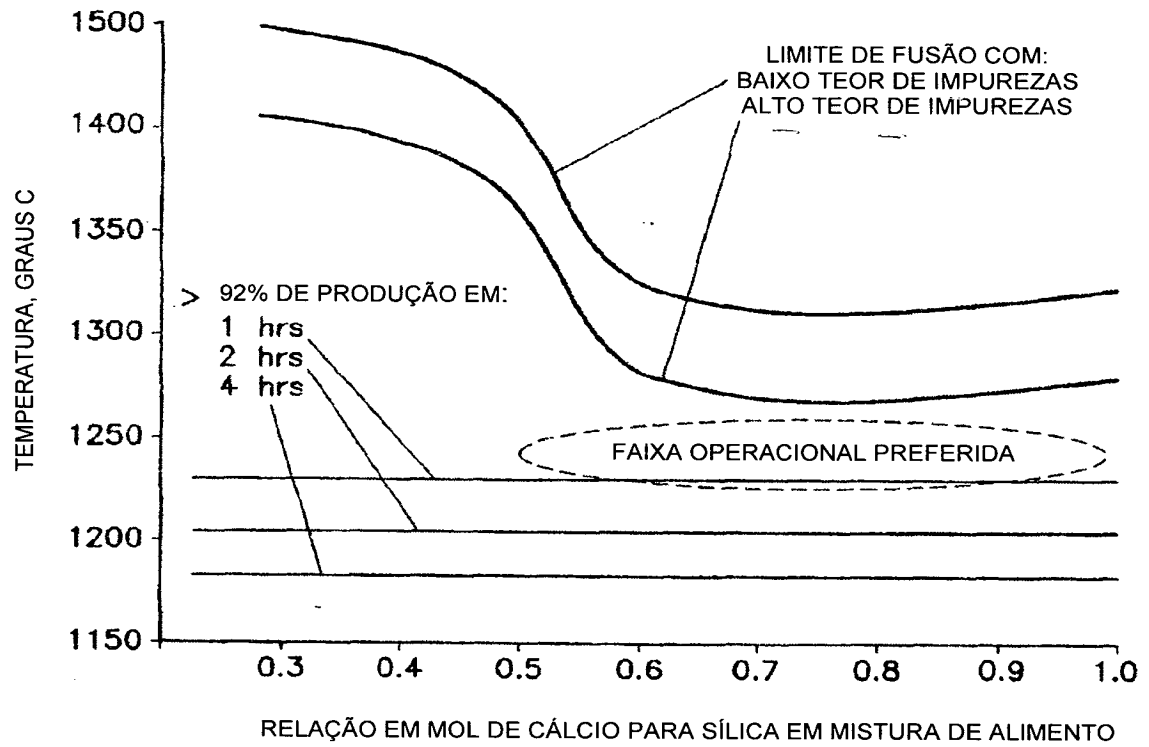
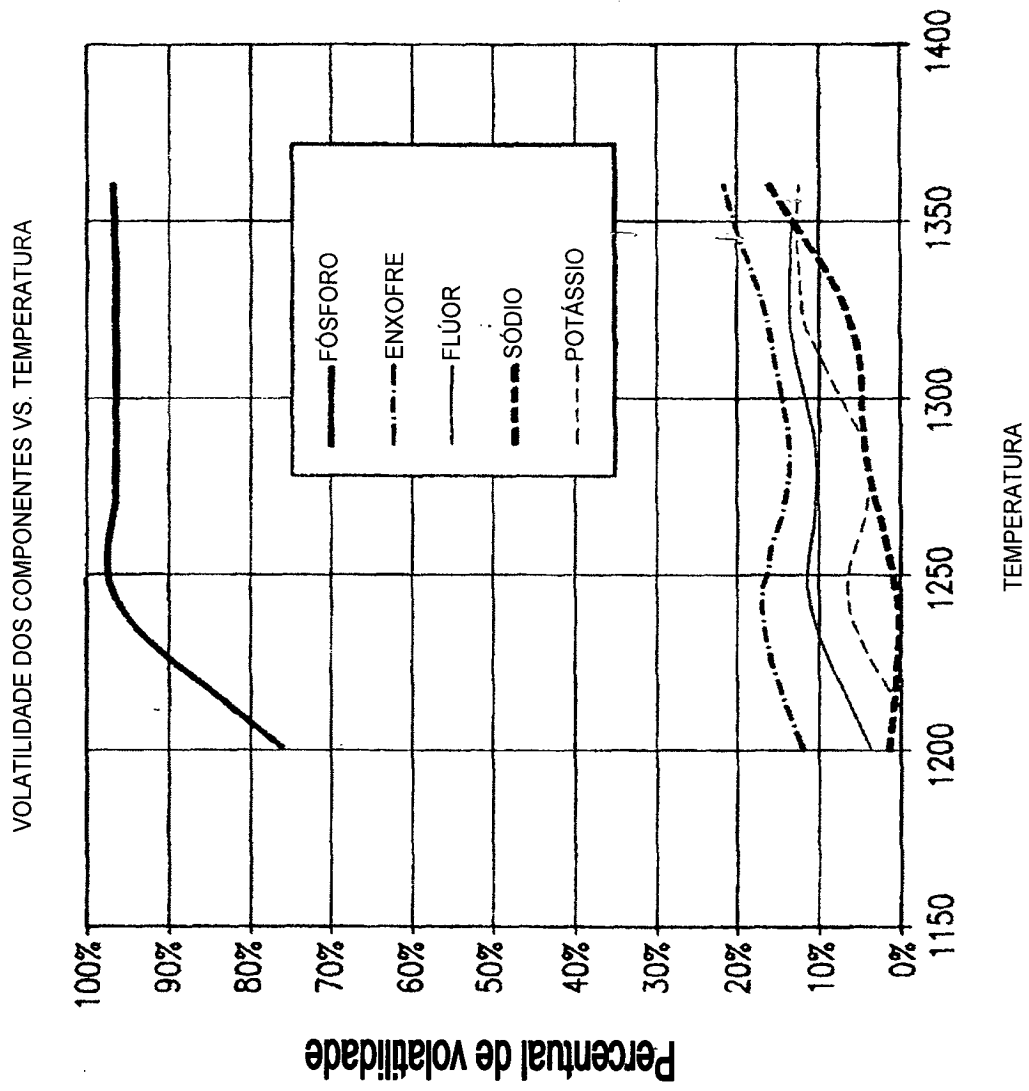


Fig. II



IL. II. III. IV.



IIII

RESUMO

“MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE PENTÓXIDO FOSFOROSO”

Um método de produção de pentóxido fosforoso inclui formar um leito de forno usando aglomerados de alimento com uma relação em mol de cálcio para sílica de menos que 1,0 e mantendo uma temperatura de leito a ou acima de 1180°C ao longo de pelo menos 50% do comprimento de leito sem exceder 1380°C ao longo do comprimento de leito total. Menos que 10% do consumo de fosfato do aglomerado para o forno permanece no resíduo de forno como fosfato. Outro método inclui manter uma temperatura de leito a ou acima de 1180°C ao longo de uma porção do comprimento de leito e estabelecendo uma relação de superfície para volume de leito multiplicada por um tempo para o aquecimento de leito até 1180°C de menos que 50 minuto-cm²/cm³.