

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 925**

51 Int. Cl.:

C04B 11/26 (2006.01)
C01B 17/50 (2006.01)
C01B 17/74 (2006.01)
C01B 25/232 (2006.01)
C01F 11/08 (2006.01)
C01F 11/46 (2006.01)
C04B 7/04 (2006.01)
C04B 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.01.2021** **PCT/EP2021/050035**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.07.2021** **WO21140076**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2021** **E 21700824 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2024** **EP 4087818**

54 Título: **Procedimiento integrado para la producción de una calidad de dióxido de azufre adecuada para un proceso de ácido sulfúrico, a partir de sulfato de calcio/fosfoyeso procedente de la producción de ácido fosfórico**

30 Prioridad:

08.01.2020 DE 102020100260

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.12.2024

73 Titular/es:

THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(50.0%)
ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen, DE y
THYSSENKRUPP AG (50.0%)

72 Inventor/es:

STOCKHOFF, PETER y
GUETTA, ZION

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 992 925 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

Procedimiento integrado para la producción de una calidad de dióxido de azufre adecuada para un proceso de ácido sulfúrico, a partir de sulfato de calcio/fosfoyeso procedente de la producción de ácido fosfórico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de dióxido de azufre usando sulfato de calcio, que se forma durante la producción de ácido fosfórico

El sulfato de calcio es un producto de desecho de la industria productora de ácido fosfórico y se produce como dihidrato y/o hemihidrato durante la digestión de minerales de fosfato con ácido sulfúrico. El sulfato de calcio formado durante la producción de ácido fosfórico también se conoce como fosfoyeso.

Debido a impurezas tales como fósforo, flúor, componentes radiactivos y metales pesados en el sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico, las posibilidades actuales de uso del sulfato de calcio, por ejemplo como aditivo del cemento, fertilizante, mortero o material de construcción de carreteras, son limitadas, de tal modo que en consecuencia sólo se usa el 15 % de la producción anual de sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico en todo el mundo. El 85 % restante de la producción anual de sulfato de calcio se almacena en depósitos o se vierte al mar.

Debido a la situación medioambiental actual, los lugares de almacenamiento de fosfoyesos o el vertido de fosfoyesos en el mar sólo se autorizan en condiciones más estrictas o no se autorizan en absoluto.

La calidad del fosfoyeso obtenida a partir del proceso del ácido fosfórico depende de factores tales como el fosfato de roca usado y las condiciones del proceso durante la digestión del fosfato bruto con ácido sulfúrico.

El fosfato bruto procesado se puede usar para la producción de fosfoyeso tras los siguientes procedimientos de procesamiento usando los posibles procedimientos de ácido fosfórico: 1. Calcinación, 2. Flotación, 3. Conversión en fosfato monocálcico o fosfato dicálcico con ayuda de ácidos inorgánicos. Los procesos mencionados son conocidos por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview; Int. J. Miner. Process. 85 (2008) 59-84; Abdel-Zaher M. Abouzeid; The Fertiliser Manual 3rd Edition; publicado por UNIDO & IFDC, edición de 1998; ISBN: 0792350324 9780792350323; así como Pyroprocessing for the minerals industry; Thyssenkrupp Polysius; identificador: 1625/D (1.0 12.11 Stu).

Según el procedimiento de producción, se obtienen de 4 a 5 toneladas de sulfato de calcio por tonelada de ácido fosfórico producido. Debido a las diferentes calidades/composiciones naturales de los minerales de fosfato y a los diferentes parámetros de procedimiento para la producción de ácido fosfórico, también se producen diferentes calidades de sulfatos de calcio.

El aumento de los requisitos para manipular el sulfato de calcio o el fosfoyeso producido plantea retos complejos a la industria productora de ácido fosfórico. Las estimaciones para el almacenamiento de por vida del fosfoyeso son de hasta 25 dólares por tonelada de yeso para las empresas productoras.

La conversión de fosfoyeso en clínker de cemento o en cemento y SO_2 o ácido sulfúrico se cita a menudo en la literatura como un ejemplo del posible uso industrial comercial y a gran escala del sulfato de calcio/fosfoyeso. La transformación de yeso y de fosfoyeso en cemento y ácido sulfúrico mediante el procedimiento Müller-Kühne o el procedimiento OSW-Krupp se conoce desde hace mucho tiempo; véanse, por ejemplo, los documentos de patente AT 284701 B o AT 292539 B.

El documento DE 3222721 C2 describe un procedimiento mejorado basado en el proceso Müller-Kühne mediante deshidratación parcial previa del yeso por centrifugación con secado posterior en dos etapas, en el que el gas residual que contiene SO_2 , que sale de la primera etapa de secado, es introducido directamente en el lavador de gases de la planta de ácido sulfúrico. El procedimiento descrito no hace ninguna referencia a la calidad del fosfoyeso con respecto a los componentes específicos y tampoco hace referencia a la calidad del gas residual SO_2 para la planta de ácido sulfúrico aguas abajo indicada.

Kandil et al, Journal of Radiation Research and Applied Sciences; 10; 2017, describen un proceso para la producción de sulfato de amonio a partir de fosfoyeso, en el que se usa ácido sulfúrico en un primer paso para lixiviar P_2O_5 , F, lantánidos y otros componentes. El procedimiento descrito no está relacionado con la conversión de fosfoyeso en clínker de cemento y ácido sulfúrico.

El documento EP 0041761 A1 se refiere exclusivamente a la recristalización de sulfato de calcio dihidratado en sulfato de calcio anhidrita en relación con la conversión de fosfoyeso en clínker de cemento y gas SO_2 . En la anhidrita de sulfato de calcio se pueden alcanzar contenidos de P_2O_5 inferiores al 0,01 % en peso y contenidos de flúor inferiores al 0,05 % en peso. De la anhidrita así obtenida se pueden extraer componentes cálcicos y dióxido de azufre a altas temperaturas. Se menciona la posibilidad de reciclar el ácido sulfúrico usado en el proceso del ácido fosfórico, pero no se tienen en cuenta factores influyentes tales como la granulometría del yeso y la relación sólido/líquido (S/L), que tienen una influencia directa en el balance hídrico del complejo del ácido fosfórico.

- El documento GB 120991 describe la fabricación de cemento mediante el procedimiento Müller-Kühne a base de sulfato de calcio hemihidratado, que se produce por recristalización de sulfato de calcio dihidratado durante la producción de ácido fosfórico. Hoy en día, este tipo de procedimiento se conoce como procedimiento DHH (dihidrato-hemihidrato).
- 5 También se describe la producción de ácido sulfúrico y de cemento Portland a partir del hemihidrato. No se describe el tratamiento del sulfato de calcio con un ácido tras la separación del ácido fosfórico.
- El documento US 3547581 se refiere a un procedimiento para la preparación de yeso filtrado a partir de la producción de ácido fosfórico, en el que el yeso se calienta a temperaturas de 200 °C a 400 °C tras la adición de sílice y ácido sulfúrico y se calcina para formar hemihidrato o anhidrita. El producto resultante se lava con agua, lo que puede reducir el contenido de fosfato y fluoruro del yeso. Debido a las altas temperaturas necesarias, se trata de un procedimiento que consume mucha energía e implica un gran número de pasos. Además, el procedimiento según el documento US3547581 requiere el calentamiento y la adición de sílice en comparación con el concepto de procedimiento según la invención aquí presentada. No se describe la preparación de una suspensión añadiendo ácido al sulfato de calcio.
- 10 El documento DE 1671215 se refiere a un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico y la fabricación de cemento a partir de residuos de sulfato de calcio, tales como el fosfoyeso, que trata la producción de la harina cruda.
- 15 **[0015]** El documento DE 1912183 describe un proceso para la producción de clínker de cemento con bajo contenido en flúor a partir de fosfoyeso, en el que el flúor del fosfoyeso se reduce selectivamente calentando el yeso de desecho en estado finamente molido a temperaturas comprendidas entre 500 y 900°C.
- 20 El documento US 4415543 describe un procedimiento en el que el contenido de fluoruros y fosfatos en el fosfoyeso se reduce mediante el lavado con agua y un posterior calentamiento.
- 25 Es conocida en principio la recuperación de dióxido de azufre usando sulfato de calcio, que se forma como subproducto sólido en un proceso de producción de ácido fosfórico durante la reacción de fosfato de roca con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico y se separa por filtración,.
- 30 En el proceso de fabricación de cemento a partir de fosfoyeso/sulfato de calcio, el azufre se libera del sulfato de calcio/fosfoyeso en forma de dióxido de azufre gaseoso y se expulsa mezclado con el gas residual del proceso de clínker.
- En la fabricación convencional/tradicional de cemento, se elimina el polvo de los gases de escape, producidos después de usar el calor residual, antes de ser emitidos al medio ambiente a través de chimeneas. Aquí, los niveles de partículas de polvo en los gases de escape oscilan entre 5 mg/m³ y 100 mg/m³.
- 35 El uso de gas residual que contiene dióxido de azufre procedente de la producción de clínker a partir de fosfoyeso/sulfato de calcio como material de base para la producción de ácido sulfúrico requiere el cumplimiento de concentraciones para los componentes que pueden afectar negativamente a la producción de ácido sulfúrico. Además de las partículas de polvo, también incluye componentes que pueden tener un efecto perjudicial en el proceso del ácido sulfúrico.
- 40 Por ejemplo, el documento CN102502524B divulga un procedimiento para la producción de dióxido de azufre a partir de sulfato de calcio (a partir de fosfoyeso) y azufre elemental. El material de partida es el fosfoyeso, que primero se convierte en yeso hemihidratado mediante tratamiento térmico, se mezcla con áridos y se transforma en dióxido de azufre y óxido de calcio mediante la combustión de azufre elemental. Tras su purificación, el dióxido de azufre se puede usar para producir ácido sulfúrico.
- 45 El documento CN1948131A divulga un procedimiento por el cual se puede producir ácido sulfúrico a partir de gas residual de dióxido de azufre de baja concentración, procedente de la descomposición térmica de fosfoyeso de la producción de ácido fosfórico con la mezcla de gas de dióxido de azufre de alta concentración procedente de la combustión de azufre elemental.
- 50 Un procedimiento para la producción de ácido fosfórico con recuperación de los subproductos se conoce por el documento US 4 312 842 A .
- 55 El documento US 4 608 238 A divulga un procedimiento para tratar residuos de fosfoyeso procedentes de la producción de ácido fosfórico.
- El documento US 4 415 543 A divulga un procedimiento para tratar residuos de fosfoyeso procedentes de la producción de ácido fosfórico.
- 60 La producción de ácido sulfúrico es conocida por el documento CA 828060 A .
- En general, la bibliografía sólo describe los respectivos procesos individuales, tales como la preparación del fosfoyeso, la descomposición térmica del fosfoyeso en clínker de cemento y dióxido de azufre. Las posibles conexiones con procesos anteriores y/o posteriores sólo se mencionan ocasionalmente.
- 65

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para usar el sulfato de calcio (fosfoyeso) generado durante la producción de ácido fosfórico para producir productos valiosos, que se pueden usar a escala industrial para cumplir los requisitos medioambientales y económicos.

Por otra parte, la invención subyacente a este objetivo consiste en proporcionar un proceso en el que el gas residual que contiene dióxido de azufre producido durante la producción de clínker se trata con respecto a los posibles constituyentes que pueden afectar negativamente a los procesos usados comercialmente para la producción de ácido sulfúrico. La ventaja de este procedimiento reside en la flexibilidad de la aplicación de las etapas de tratamiento necesarias para la composición respectiva de los gases de escape que contienen SO₂. Debido a la posible presencia de impurezas tales como polvo, cloruros, fluoruros, arsénico, mercurio, selenio, óxidos de nitrógeno, etc., debe elaborarse un concepto de limpieza de gases a medida.

Según la invención, este objetivo se consigue mediante un procedimiento conforme a la reivindicación de patente 1. En particular, el objetivo se consigue mediante un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico y clínker de cemento usando sulfato de calcio, que se forma y separa como subproducto sólido en un proceso de producción de ácido fosfórico durante la reacción del fosfato bruto con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- a) se trata con un ácido el sulfato de calcio separado del ácido fosfórico para obtener una suspensión de sulfato de calcio purificado,
- b) se separa como sólido de la fase líquida el sulfato de calcio purificado de la suspensión resultante,
- c) se mezcla el sulfato de calcio purificado separado con aditivos y agentes reductores para obtener una mezcla de harina cruda para la producción de clínker de cemento,
- d) se quema la mezcla de harina cruda para obtener el clínker de cemento, por lo que se forma dióxido de azufre como gas residual,
- e) se somete el dióxido de azufre formado a depuración de gases residuales, y
- f) se alimenta como materia prima a un proceso de producción de ácido sulfúrico para producir el ácido sulfúrico, por lo que el ácido sulfúrico producido se puede usar como materia prima en la producción de ácido fosfórico y/o destinarse a otros usos.

En particular, el procedimiento según la invención es un procedimiento integrado. El enfoque integrador como concepto global desde el fosfoyeso hasta el clínker de cemento y el dióxido de azufre en el procedimiento integrado permite la coordinación de dependencias/factores de influencia para la selección optimizada del procedimiento y la flexibilidad asociada del control del proceso con la posibilidad de integrarse en complejos de plantas de ácido fosfórico y ácido sulfúrico ya existentes. De este modo, todos los parámetros y etapas del procedimiento del complejo global pueden armonizarse para lograr calidades de producto específicas basadas en una composición de educto variable, tal como la composición de educto de la apatita usada en la producción de ácido fosfórico o el fosfoyeso de la producción actual o de las existencias. Esto no se ha tenido en cuenta hasta la fecha. Las combinaciones de características del procedimiento integrador según la invención no pueden derivarse de la técnica anterior.

En lo sucesivo, los términos complejo y planta se usarán indistintamente en este contexto. La fase líquida separada obtenida en la etapa b) puede ser introducida en la unidad de reacción para la producción de ácido fosfórico como materia prima.

Los siguientes puntos en particular pueden mencionarse como ventajas del procedimiento según la invención, en particular el procedimiento integrado:

1. Uso del sulfato de calcio/fosfoyeso producido como materia prima para la fabricación de productos valiosos
2. Conversión de sulfato de calcio/fosfoyeso en clínker de cemento como materia prima para la fabricación de cemento y la producción de dióxido de azufre como materia prima para la producción de ácido sulfúrico
3. Reducción del impacto del vertido de sulfato de calcio/fosfoyesos en el medio ambiente
4. Recuperación y circulación del azufre usado en el proceso del ácido fosfórico y/o uso posterior, lo que sólo da lugar a una necesidad de azufre adicional para compensar las pérdidas en el proceso global. Ejemplos generales son la recirculación del ácido sulfúrico o la uso del fosfoyeso procedente de las existencias. En este último caso, el ácido sulfúrico debe exportarse, ya que el suministro de fosfoyeso de fuentes externas, en particular las existencias, da lugar a un excedente de azufre en el proceso global. Por lo tanto, la igualación del balance de azufre sólo es necesaria como parte de la recirculación del ácido sulfúrico en particular
5. Aumento del rendimiento de fósforo del fosfato bruto, mejorando así la uso del fosfato bruto usado para la producción de ácido fosfórico
6. Reducción de la huella de CO₂ mediante el uso de sulfato de calcio/fosfoyeso como materia prima para la fabricación de clínker de cemento
7. Uso integrada de los componentes existentes de la planta del complejo de ácido fosfórico y sulfúrico, reduciendo así los costes de inversión adicionales

El enfoque del procedimiento integrado aquí descrito puede resumirse en 5 categorías de procesos de fabricación:

- Producción de fosfoyeso de calidad adecuada para el proceso de clínker de cemento según las etapas a) y b) del procedimiento según la invención,

- Preparación de la mezcla de harina cruda específica para el proceso de clínker de cemento según la etapa c) del procedimiento según la invención,
 - Producción del clínker de cemento según la etapa d) del procedimiento según la invención y, si es necesario, transformación posterior del clínker de cemento en cemento,
 - 5 • Producción de gas de dióxido de azufre de una calidad adecuada para el proceso de ácido sulfúrico según la etapa d) del procedimiento según la invención, en el que el gas de dióxido de azufre puede tener que someterse aún a purificación de gas residual antes de ser alimentado a la etapa e),
 - Preparación del ácido sulfúrico según la etapa f) del procedimiento según la invención.
- 10 El procedimiento según la invención para la producción de ácido sulfúrico y clínker de cemento usando sulfato de calcio se integra preferentemente en un proceso de producción de ácido fosfórico. La producción de ácido fosfórico es un proceso en húmedo común en el que se hace reaccionar o se digiere el fosfato harina cruda con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico (ácido fosfórico de digestión).
- 15 Las rocas fosfáticas sedimentarias y magmáticas se usan como fosfato bruto, que normalmente se procesa antes de su uso. El tratamiento suele incluir la trituración y la concentración del contenido de fósforo. Para su procesamiento, el mineral de fosfato o el fosfato bruto, en particular el mineral que contiene apatita, puede someterse, por ejemplo, a calcinación, a flotación y/o a conversión en fosfato monocálcico o fosfato dicálcico con ayuda de ácidos inorgánicos.
- 20 La producción de ácido fosfórico por vía húmeda es generalmente conocida por los expertos en la materia. Pueden encontrarse descripciones generales del proceso, por ejemplo, en la Enciclopedia de química industrial de Ullmann, 5ª edición, 1991, vol. I, p. 1. A19, "Ácido fosfórico y fosfato", pp. 465-505.
- 25 La planta de producción de ácido fosfórico comprende preferentemente una unidad de procesamiento de roca fosfórica, una unidad de reacción para hacer reaccionar el fosfato bruto con ácido sulfúrico y una unidad de filtración para separar el sulfato de calcio. Por regla general, la planta de producción de ácido fosfórico incluye también una planta de producción de ácido sulfúrico, lo que da lugar a un complejo ácido fosfórico-ácido sulfúrico.
- 30 Para la producción de clínker de cemento y ácido sulfúrico según el procedimiento de la invención, se puede usar sulfato de calcio o fosfoyeso, por ejemplo, de los siguientes procesos existentes conocidos por el experto para la producción de ácido fosfórico: 1. Proceso de dihidratación (DH), 2. Proceso del hemihidrato (HH), 3. Proceso dihidrato-hemihidrato (DHH). Proceso de hemihidrato-dihidrato (HDH) y 5. Proceso de filtración de hemihidrato de ataque de dihidrato (DA-HF).
- 35 Para la presente invención, se usará uno de los cinco procesos anteriores, por lo que en los procesos 3. a 5. (DHH/HDH/DA-HF) se produce la recristalización del sulfato de calcio, que no es necesaria para el procedimiento según la invención.
- 40 De acuerdo con el procedimiento según la invención, en la etapa a) el sulfato de calcio obtenido, por ejemplo, por uno de los cinco procedimientos anteriores, se trata con un ácido después de la separación de la producción de ácido fosfórico, con lo que se aumenta el rendimiento de P_2O_5 .
- Por lo tanto, el sulfato de calcio separado de la producción de ácido fosfórico no se somete preferentemente a recristalización antes de ser alimentado a la etapa a).
- 45 En el procedimiento de producción de ácido fosfórico, el sulfato de calcio se forma como un subproducto sólido durante la reacción del fosfato de roca con el ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico, que se separa del ácido fosfórico. La separación puede realizarse, por ejemplo, por centrifugación, filtración, sedimentación o evaporación, siendo preferible la separación mecánica. El sulfato de calcio sólido se separa preferentemente por filtración de ácido fosfórico. La separación comprende o consiste en separar el sulfato de calcio formado del ácido fosfórico (ácido producto) (primera separación),
- 50 preferentemente por filtración. Dependiendo del proceso, el sólido de sulfato de calcio separado por medio de la primera separación (preferentemente torta de filtración) se puede someter, si es necesario, a uno o más lavados con un líquido, en particular agua, con posterior separación, preferentemente filtración, del líquido.
- 55 Para el sulfato de calcio separado del ácido fosfórico, que se usa en la etapa a), se puede usar el sulfato de calcio obtenido directamente después de la primera separación del ácido fosfórico, ya que no es absolutamente necesario un lavado posterior. Esto permite reducir la superficie del filtro en el proceso del ácido fosfórico. Sin embargo, también es posible, para el sulfato de calcio separado del ácido fosfórico y usado en la etapa a), usar sulfato de calcio que, tras la primera separación del ácido fosfórico, haya sido sometido a uno o más lavados con un líquido, preferentemente agua, antes de ser alimentado a la etapa a).
- 60 Alternativamente, el sulfato de calcio almacenado en existencias procedentes de la producción de ácido fosfórico se puede usar como sulfato de calcio usado en la etapa a). En caso necesario, el sulfato de calcio procedente de las existencias también deberá ser tratado mecánicamente antes de su uso en la etapa a). Además, se puede lavar el sulfato de calcio de las existencias con un líquido, preferentemente agua, mediante uno o varios lavados antes de su uso en la etapa a).

- La reacción del fosfato natural con el ácido sulfúrico tiene lugar en el complejo de producción de ácido fosfórico en la unidad de reacción de la planta de ácido fosfórico. La mezcla de reacción resultante se transporta a la unidad de separación, preferentemente a la unidad de filtración, de la planta de ácido fosfórico, donde se separa o se filtra el ácido fosfórico del sulfato de calcio formado en una o más etapas de separación. El sulfato de calcio para su uso en la etapa a) se toma de la unidad de separación o de la unidad de filtración, preferentemente de la primera etapa de separación, y/o el sulfato de calcio almacenado en existencias procedentes de la producción de ácido fosfórico se usa como sulfato de calcio para su uso en la etapa a).
- El sulfato de calcio separado usado en el paso a) es preferentemente sulfato de calcio en forma de dihidrato, hemihidrato o una combinación de los mismos.
- En el paso a) del proceso según la invención, el sulfato de calcio separado de la producción de ácido fosfórico se trata con un ácido. El ácido se añade al sulfato de calcio para llevar a cabo el tratamiento. De este modo, tras el tratamiento se obtiene una suspensión de sulfato de calcio purificado. La suspensión resultante puede ser un lodo o una pasta, por ejemplo. El tratamiento puede reducir las impurezas del sulfato de calcio, que tienen un impacto negativo en el proceso posterior del clínker de cemento y en la calidad del cemento, hasta lograr el contenido requerido por el proceso posterior del clínker de cemento.
- Se añade un ácido para tratar el sulfato de calcio en el paso a). El ácido es preferentemente un ácido diluido. Los ácidos diluidos son ácidos que se diluyen con agua (ácidos acuosos). El ácido, preferentemente el ácido diluido, es preferentemente un ácido inorgánico, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfuroso y/o ácido sulfúrico, siendo particularmente preferidos el ácido sulfuroso y/o el ácido sulfúrico.
- En el paso a), el ácido se añade preferentemente en una cantidad tal que la relación sólido/líquido (relación S/L) en la suspensión esté en el intervalo de 1/10 a 1/1, preferentemente de 1/5 a 1/1, más preferentemente de 1/5 a 1/1,3, incluso más preferentemente de 1/4 a 1/2. La relación sólido/líquido (relación S/L) se refiere a la masa del sólido en kilogramos y al volumen del líquido en litros a una temperatura de referencia de 20 °C.
- La concentración del ácido usado se selecciona de manera que el ácido resultante del tratamiento según la etapa a) esté, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 12 molar, preferentemente en el intervalo de 3 a 10 molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 8 molar, siendo el ácido un ácido acuoso. Por 1 molar se entiende 1 mol de ácido por 1 litro de solución a 20 °C. Dado que el sulfato de calcio a tratar puede contener agua, la concentración del ácido añadido puede ser superior a la concentración del ácido resultante tras la adición. En general, la molaridad del ácido añadido se sitúa preferentemente en los intervalos mencionados anteriormente y a continuación para el ácido resultante.
- El ácido resultante del tratamiento según la etapa a) es preferentemente un ácido sulfuroso de 1 a 12 molar, preferentemente de 5 a 8 molar o un ácido sulfúrico de 1 a 12 molar, preferentemente de 5 a 8 molar. Por lo tanto, el ácido añadido es preferentemente un ácido sulfuroso o un ácido sulfúrico.
- El tratamiento en el paso a) se lleva a cabo, por ejemplo, a una temperatura de reacción en el intervalo entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 15 °C a 100 °C, preferentemente de 30 °C a 80 °C, más preferentemente de 45 °C a 75 °C.
- La duración del tratamiento en la etapa a) o el tiempo de permanencia de la reacción para ajustar el contenido de impurezas en el ácido es, por ejemplo, del orden de 5 minutos a 120 minutos, preferentemente de 15 a 100 minutos, en particular de 15 a 90 minutos, especialmente preferentemente de 20 a 60 minutos.
- Durante el tratamiento de la etapa a), la suspensión o la mezcla de reacción se mantiene preferentemente en movimiento, por ejemplo mediante circulación, agitación o insuflación de gas, para ajustar el contenido de impurezas.
- Para el paso a), el sulfato de calcio generado en la producción de ácido fosfórico se alimenta desde la unidad de separación, preferentemente la unidad de filtración, de la producción de ácido fosfórico a una unidad de reacción de sulfato de calcio o el sulfato de calcio se alimenta desde una reserva de la producción de ácido fosfórico. Allí, el sulfato de calcio se trata con el ácido añadido. La unidad de reacción de sulfato de calcio puede ser un simple dispositivo de agitación, por ejemplo, un recipiente de agitación.
- En la etapa b) del procedimiento según la invención, se separa como sólido de la fase líquida el sulfato de calcio purificado de la suspensión resultante después del tratamiento. La suspensión resultante puede ser un lodo. La separación de los sólidos o del sulfato de calcio purificado y de la fase líquida de la suspensión es, en particular, una separación mecánica y puede llevarse a cabo, por ejemplo, por centrifugación o filtración, siendo preferible la filtración.
- El sulfato de calcio purificado obtenido en la etapa b), tal como se obtiene tras la separación, puede ser dihidrato, hemihidrato, anhidrita o en forma de mezcla de al menos dos de dichos componentes, preferentemente sulfato de calcio en forma de anhidrita. La composición deseada del sulfato de calcio depende del nivel requerido de reducción de P_2O_5 , por lo que un productor de cemento/clínker determina el nivel requerido de reducción de P_2O_5 . El tratamiento con ácido y

la posterior separación de la fase líquida pueden reducir el contenido de fósforo y flúor en el sulfato de calcio en particular, que están contenidos como impurezas. La fase líquida separada suele ser una solución acuosa ácida que contiene, entre otras cosas, agua y P_2O_5 .

- 5 Según la invención, el sulfato de calcio purificado separado obtenido en el paso b) contiene al menos un 5 % en peso, preferentemente al menos un 30 % en peso, según la invención al menos un 50 % en peso de anhidrita, basado en sulfato de calcio seco.
- 10 El valor $D_v(50)$ de la distribución granulométrica del sulfato de calcio producido en la etapa b), en particular el sulfato de calcio anhidrita, después de la purificación es, por ejemplo, 0,5 – 100 μm , particularmente preferentemente 1 – 50 μm , especialmente 2 – 30 μm . El valor $D_v(50)$ se define como el valor en el que el 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro superior al valor especificado.
- 15 En una forma de realización preferente, en el paso b) la fase líquida obtenida tras la separación del sólido se usa como materia prima en la producción de ácido fosfórico. La fase líquida o el filtrado se pueden usar en la producción de ácido fosfórico existente, en particular en el complejo ácido fosfórico-ácido sulfúrico existente, como el denominado "ácido de reciclaje", que puede alimentarse a la unidad de reacción de la producción de ácido fosfórico para la reacción con el fosfato natural.
- 20 Para el paso b), la suspensión/lechada contenida en la unidad de reacción de sulfato de calcio se transfiere a una unidad de separación de sulfato de calcio, en la que el líquido y el sólido resultante (sulfato de calcio purificado) pueden separarse entre sí. La unidad de separación puede ser, por ejemplo, una unidad de filtración o una unidad de centrifugado, siendo preferible una unidad de filtración.
- 25 El sulfato de calcio separado purificado y preparado obtenido en el paso b) se puede usar directamente como sulfato de calcio separado purificado. Sin embargo, también es posible que el sulfato de calcio purificado obtenido en la etapa b) se someta a una o más etapas de purificación adicionales, en particular para eliminar las tierras raras y, si es necesario, para eliminar elementos radiactivos y/o metales pesados, tales como Cd, Pb, Hg, antes de que el sulfato de calcio purificado se alimente a la etapa c). A continuación se explican los pasos de limpieza adicionales opcionales.
- 30 El sulfato de calcio purificado usado en la etapa c) tiene preferentemente un contenido de P_2O_5 inferior al 0,5 % en peso, preferentemente inferior al 0,25 % en peso, más preferentemente inferior al 0,05 % en peso, y un contenido de fluoruro inferior al 0,5 % en peso, más preferentemente inferior al 0,25 % en peso, más preferentemente inferior al 0,15 % en peso, y aún más preferentemente inferior al 0,05 % en peso. Preferentemente, tras la etapa b) se obtiene ya un sulfato de calcio purificado con el grado de purificación indicado con respecto a P_2O_5 y flúor. La etapa de purificación según las etapas a) y b) y, en su caso, la etapa de purificación para eliminar las tierras raras también se pueden usar para eliminar total o parcialmente los metales pesados indeseables y/o los elementos radiactivos, en particular los elementos radiactivos, contenidos en el sulfato de calcio.
- 35
- 40 En el paso c) del proceso según la invención, el sulfato de calcio separado, purificado y preparado, se mezcla con aditivos y agente reductor para obtener una mezcla de harina cruda para la producción de clínker de cemento. El sulfato de calcio se mezcla con los aditivos necesarios para la calidad requerida del clínker de cemento en la proporción correcta. Como ya se ha mencionado, el proceso Müller-Kühne y el proceso OSW-Krupp para la conversión de sulfato de calcio con aditivos y agentes reductores en clínker de cemento y SO_2 o ácido sulfúrico se conocen desde hace mucho tiempo. Para
- 45 más información, consúltase la bibliografía especializada, por ejemplo, la Enciclopedia de química industrial de Ullmann, 5ª edición, 1986, vol. I, p.1. A5, "Cemento y hormigón", p. 489-537, o la especificación de patente AT 292539 B. En general, el clínker de cemento se produce a partir de una mezcla de materias primas conocida como harina cruda, que contiene óxido de calcio, dióxido de silicio y óxidos de aluminio y hierro, véase, por ejemplo, la Enciclopedia de química industrial de Ullmann, 5ª edición, 1986, vol.II, p. 1. A5, "Cemento y hormigón", pp. 489-537 o la especificación de patente AT 292539 B.
- 50 Los componentes para producir la harina cruda en la etapa c) pueden ser, además de fosfoyeso/sulfato de calcio purificado, los aditivos para la composición del clínker conocidos por el experto, que se mezclan con el sulfato de calcio, estando el componente cálcico de la mezcla de harina cruda formado en su totalidad por el sulfato de calcio purificado separado. Completo no excluye la posibilidad de que el calcio pueda estar presente en pequeñas cantidades o como impurezas en los aditivos. Completo significa aquí que al menos el 95 %, preferentemente al menos el 99 %, incluso más preferentemente al menos el 99,9 % del calcio contenido en el clínker de cemento procede del sulfato de calcio purificado separado. Esto significa que los aditivos usados están exentos o en gran parte exentos de calcio. Los aditivos son, en particular, portadores de Al, tales como bauxitas, arcillas y fangolitas, esquistos, etc., portadores de Fe, tales como minerales de hierro, lateritas, etc. y portadores de Si, tales como arenas, areniscas, cuarcitas, arcillas y fangolitas, esquistos, etc. y uno o más agentes reductores, como un portador de carbono y/o hidrocarburo, por ejemplo carbón, coque, coque de petróleo o carbón/coque producido a partir de materias primas renovables (biocarbón/coque) y/o azufre elemental.
- 55
- 60
- 65 Se entiende que el tipo y la cantidad de los aditivos se seleccionan de tal manera que, junto con el sulfato de calcio, produzcan una harina cruda con una composición química adecuada para un clínker de cemento.

- Los combustibles sólidos, por ejemplo el carbón, el coque, el coque de petróleo, los combustibles secundarios sólidos, etc., así como los combustibles líquidos, por ejemplo el petróleo, el fuelóleo pesado, los combustibles secundarios líquidos, etc., o los combustibles gaseosos, por ejemplo el gas natural, el biogás, el hidrógeno, así como una combinación de los combustibles mencionados, son adecuados como combustible.
- También se pueden añadir aditivos y/o mineralizadores para acelerar la descomposición del sulfato de calcio purificado y/o para mejorar la formación de minerales de clínker.
- Como harina cruda para la producción de clínker de cemento se designa la mezcla de las sustancias sulfato de calcio, todos los aditivos estándar del cemento y aditivos/mineralizantes, incluidos los agentes reductores.
- Para la preparación de harina cruda en la etapa c), el sulfato de calcio purificado se seca preferentemente hasta alcanzar un contenido de humedad residual deseado, por ejemplo, en un secador de tambor y/o un secador de flujo arrastrado y/o un lecho fluidizado, donde el contenido de agua del sulfato de calcio secado es, por ejemplo, inferior al 22 % en peso, preferentemente del 12 al 14 % en peso, más preferentemente inferior al 5 % en peso, incluso más preferentemente inferior al 1 % en peso. En este caso, el contenido de agua se refiere únicamente al agua libre; no se tiene en cuenta el agua hidratada presente.
- El sulfato de calcio seco y todos los demás aditivos se introducen en una instalación convencional de almacenamiento y/o mezcla. Para ello se usan, por ejemplo, un lecho de mezcla longitudinal y/o un lecho de mezcla redondo y/o un almacenamiento en artesa y/o un almacenamiento abierto y/o silos convencionales tales como silos de mezcla tangencial, silos multicelda, silos cónicos o silos multicámara. Por ejemplo, un lecho mixto de este tipo se describe en el documento DE 10252585 o este tipo de silos se describe con más detalle en los documentos DE10118142 o DE 10344040.
- Las materias primas (sulfato de calcio y aditivos) se muelen por separado o conjuntamente hasta alcanzar la finura necesaria para el proceso de fabricación del clínker. Esta trituración puede realizarse como secado por molienda, en el que se usa el calor residual del proceso (por ejemplo, gases precalentados) y/o calor suministrado especialmente (por ejemplo, gases de escape de un generador de gas caliente).
- Para la trituración se usan unidades de trituración tales como al menos un molino vertical de rodillos y/o una prensa de rodillos y/o un molino de bolas agitador y/o un molino de bolas y/o un molino vertical de rodillos y/o un molino de barras y/o un molino magnético. Las unidades correspondientes se conocen, por ejemplo, por los derechos de propiedad de los documentos DE 102012111217, DE 102014108334 o DE 102017114831.
- Las materias primas trituradas se introducen juntas o por separado en uno o varios silos para su almacenamiento intermedio y/o su homogeneización.
- La composición química de la mezcla de harina cruda se comprueba continuamente antes de introducirla en el proceso de clínker y, en caso de desviaciones de los valores objetivo especificados, se corrige modificando las dosificaciones.
- La harina cruda pretratada de este modo se introduce en la planta de clínker en cantidades dosificadas, si es necesario junto con un agente reductor.
- El agente reductor se usa para favorecer la eliminación del SO_2 durante la descomposición térmica del sulfato de calcio purificado. El agente reductor se tritura y/o se muele por separado hasta alcanzar la finura requerida. Esta trituración puede realizarse como secado por molienda. El agente reductor así preparado se introduce en la planta de clínker junto con la harina cruda pretratada y/o por separado en uno o varios puntos de la planta de clínker.
- Alternativamente, la harina cruda puede ser alimentada a un dispositivo de moldeo para producir aglomerados con un contenido líquido de la mezcla del 9 % en peso - 22 % en peso, preferentemente entre el 12 % en peso - 14 % en peso. Estos aglomerados pueden secarse y almacenarse temporalmente en una instalación separada. A continuación, la harina cruda aglomerada pasa a la unidad de precalentamiento y al proceso de combustión. Los aglomerados tienen un tamaño superior a 250 μm , preferentemente superior a 500 μm hasta el rango de los mm bajos. Por ejemplo, una prensa y/o un disco y/o un tambor y/o un reactor mecánico de lecho fluidizado y/o un mezclador agitador conformador pueden actuar como dispositivo conformador.
- En la etapa d) del proceso según la invención, la harina cruda producido en la etapa c) se convierte en clínker de cemento mediante un proceso térmico, en particular en una unidad de proceso de clínker de cemento, en la que se forma dióxido de azufre como gas residual. El clínker de cemento producido en la etapa d) se puede usar para la fabricación de cemento.
- En el paso d), la harina cruda se precalienta preferentemente a una temperatura de hasta 800 °C usando gases de los procesos de cocción o de enfriamiento para reducir el consumo de energía, y se expulsa cualquier humedad superficial adherida y se calcinan los aditivos al menos parcialmente.

Con un precalentamiento adicional por encima de 800 °C, la parte principal del sulfato de calcio se descompone bajo la influencia del agente reductor para formar SO₂.

5 El precalentamiento y la descomposición de la harina cruda se pueden realizar, por ejemplo, en un intercambiador de calor, preferentemente de flujo arrastrado.

10 El gas de proceso que contiene SO₂ se separa preferentemente después del dispositivo de precalentamiento mediante un sistema de separación y se alimenta a un proceso de uso, tal como una planta de ácido sulfúrico.

15 En una etapa posterior, tiene lugar la descomposición final de la harina cruda y la posterior formación del clínker de cemento (cocción del clínker); los gases de proceso de esta etapa se introducen en el intercambiador de calor. La harina cruda se cuece en un horno, preferentemente rotatorio. La temperatura de cocción para la producción de clínker de cemento puede ser, por ejemplo, del orden de 1200 °C a 1600 °C, preferentemente a una temperatura de 1200 °C a 1500 °C. El tiempo de cocción puede ser, por ejemplo, de 5 minutos a 60 minutos.

20 En una forma de realización preferente, la harina cruda se cuece con aire de proceso enriquecido con oxígeno que contiene más del 21 % en volumen, preferentemente más del 45 % en volumen, más preferentemente más del 60 % en volumen y hasta el 100 % en volumen, de oxígeno. El aire de proceso adecuado puede producirse fácilmente añadiendo oxígeno. Una forma de realización especialmente favorecida es el proceso de oxicomustión. Los detalles del proceso de oxicomustión se describen, por ejemplo, en los documentos EP 2449328 A1, EP 1037005 B1, WO 2019-211196 A1, WO 2019-211202 A1 o JP 2007-126328 A, a los que se hace referencia.

25 Usando aire de proceso enriquecido con oxígeno, se puede aumentar la concentración de SO₂ en el gas de proceso, lo que facilita la extracción de ácido sulfúrico de los gases que contienen SO₂.

30 El aire de proceso antes mencionado puede haberse usado previamente para enfriar el material cocido. También es concebible que este aire de proceso se introduzca directamente en el horno. También sería concebible que el gas de proceso se extrajera, al menos parcialmente, en un sistema de derivación y/o del reactor de flujo arrastrado, enriqueciéndolo después con oxígeno e introduciéndolo de nuevo en el proceso de combustión.

35 El clínker que sale del horno se enfría preferentemente a una temperatura inferior a 120 °C, preferentemente inferior a 100 °C, mediante un sistema de enfriamiento adecuado. El aire de escape más frío puede alimentar, al menos parcialmente, el proceso de combustión y/o el proceso de precalentamiento y/o la producción de harina cruda y/o el proceso de secado de sulfato de calcio. El aire de proceso suministrado al sistema de refrigeración puede estar enriquecido, al menos parcialmente, con oxígeno. También es concebible que al menos parte del aire de escape más frío se pueda usar para generar electricidad. El material enfriado por el proceso de enfriamiento se alimenta a un dispositivo de almacenamiento y/o envasado después de otras posibles etapas del proceso.

40 El clínker de cemento producido de este modo puede transformarse posteriormente en cemento. El clínker de cemento o el cemento fabricados mediante este procedimiento tienen una huella de carbono inferior a la de un clínker o un cemento convencionales fabricados a partir de rocas que contienen carbonatos.

45 Los procesos mencionados anteriormente, como por ejemplo el uso de fosfoyeso como materia prima neutra en CO₂ y el uso del proceso de oxicomustión, reducen la huella de CO₂ de la planta de cemento. Además, el uso de electricidad al menos parcialmente renovable para hacer funcionar los componentes del sistema puede reducir aún más la huella de CO₂.

50 En el paso e) del procedimiento según la invención, el dióxido de azufre formado en el paso d) se somete a purificación de gas.

55 El dióxido de azufre que se va a purificar sale preferentemente de la unidad de tratamiento de clínker a una temperatura de 200 °C a 450 °C. Si es necesario, se enfría previamente el dióxido de azufre a esta temperatura en una unidad de refrigeración. Si es necesario, se enfría previamente el dióxido de azufre que se va a purificar a esta temperatura en una unidad de refrigeración.

El procedimiento según la invención se caracteriza porque la purificación del dióxido de azufre en la etapa e) comprende

60 e1) de separación en seco de las partículas.

Según la invención, en este paso se depositan partículas con un tamaño superior a 100 µm.

La purificación del dióxido de azufre en la etapa e) comprende además las siguientes etapas opcionales e2), e3) y e4).

- La etapa e2) comprende una deposición en húmedo, según la invención, para depositar partículas con un tamaño de 20 a 100 μm .
- 5 La etapa e3) comprende una separación, un corte en seco, de las partículas con un tamaño inferior a 20 μm .
- La etapa e4) comprende una separación de los óxidos de nitrógeno del gas de dióxido de azufre.
- 10 El procedimiento según la invención se caracteriza preferentemente porque la separación en seco de las partículas del dióxido de azufre se realiza en las etapas e1) y/o e3) mediante un ciclón, un separador de flujo rotativo y/o un precipitador electrostático en seco.
- 15 El procedimiento según la invención se caracteriza preferentemente porque la separación en húmedo de partículas del dióxido de azufre en la etapa e2) se lleva a cabo mediante un lavador Venturi, un lavador quenching/columna y/o un precipitador electrostático húmedo.
- El procedimiento según la invención se caracteriza preferentemente porque la humedad residual, que puede estar presente en el dióxido de azufre después de la separación en húmedo, se separa por condensación.
- 20 El procedimiento según la invención se caracteriza preferentemente porque la separación de los óxidos de nitrógeno del dióxido de azufre tiene lugar en la etapa e4) por descomposición de los óxidos de nitrógeno en N_2 y H_2O . Los procedimientos que se pueden usar con este fin son conocidos por los expertos y se describen, por ejemplo, en Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing, de Douglas K. Louie, 2ª edición de 2008, publicada por DKL Engineering.
- 25 Los óxidos de nitrógeno se descomponen preferentemente mediante procesos de tratamiento de gases tales como la reducción catalítica selectiva, la reducción no catalítica selectiva y/o las tecnologías de depuración, o mediante conversión química en húmedo en la fase líquida en el proceso de ácido sulfúrico.
- 30 El término reducción catalítica selectiva (SCR) se refiere a una tecnología para reducir los óxidos de nitrógeno en los gases de escape. La reacción química en el catalizador SCR es selectiva, lo que significa que preferentemente se reducen los óxidos de nitrógeno (NO , NO_2), mientras que se suprimen en gran parte las reacciones secundarias no deseadas.
- Preferentemente, se añade amoníaco al gas de escape para la reacción. Los productos de la reacción son agua (H_2O) y nitrógeno (N_2). La reacción es una dosificación conjunta de óxidos de nitrógeno con amoníaco para dar nitrógeno. Se pueden usar dos tipos de catalizadores: El primero consiste preferentemente en dióxido de titanio, pentóxido de vanadio y dióxido de wolframio, mientras que el otro usa preferentemente zeolitas.
- 35 El SO_2 purificado en la etapa e) se alimenta en la etapa f) como materia prima a una planta de producción de ácido sulfúrico para producir ácido sulfúrico, por ejemplo mediante el proceso de contacto simple o doble. La producción de ácido sulfúrico a partir de SO_2 es bien conocida por los expertos. Los detalles pueden encontrarse en la literatura técnica, por ejemplo, Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing, de Douglas K. Louie, 2ª edición, 2008, publicado por DKL Engineering, o la Enciclopedia de química industrial de Ullmann, 5ª edición, 1994, vol. II, p. 1. A25, "Ácido sulfúrico y trióxido de azufre", pp. 635-705.
- 40 El ácido sulfúrico producido en la etapa f) se puede usar, por ejemplo, en la producción de ácido fosfórico como materia prima para la reacción con el fosfato natural. Alternativamente, el ácido sulfúrico producido se puede usar para otros fines, según sea necesario. El gas de dióxido de azufre tratado se puede alimentar opcionalmente a la planta de producción de ácido fosfórico existente o a una nueva planta de producción de ácido sulfúrico.
- 45 En una variante opcional del procedimiento según la invención, el procedimiento comprende una etapa de purificación adicional para el sulfato de calcio obtenido tras la etapa b), que se lleva a cabo antes de que el sulfato de calcio se mezcle con los aditivos y agentes reductores según la etapa c). Durante este paso adicional de purificación, los metales de tierras raras pueden lavarse del sulfato de calcio, que puede contener como impurezas.
- 50 [En la etapa de purificación adicional opcional para eliminar las tierras raras del sulfato de calcio antes de alimentarlo a la etapa c), el sulfato de calcio purificado obtenido en la etapa b) se trata preferentemente con un líquido, preferentemente agua o con una solución acuosa que contenga sal y/o ligando quelante. Tras el tratamiento, el sulfato de calcio se separa como sólido de la fase líquida de la suspensión resultante. A continuación, el sulfato de calcio purificado y separado se introduce en la etapa c). La fase líquida contiene una o más tierras raras como iones disueltos y puede someterse a un tratamiento posterior para recuperar las tierras raras. Por ejemplo, este procesamiento incluye la conversión de sulfatos de tierras raras poco solubles en formas solubles.
- 55 El procedimiento según la invención también se puede usar para eliminar elementos radiactivos y/o metales pesados. El sulfato de calcio purificado obtenido tras la etapa b) muestra un claro agotamiento de elementos radiactivos, tales como el torio y el uranio, si las condiciones de reacción (relación S/L, tiempo de residencia, concentración del ácido y temperatura) se ajustan adecuadamente. En el paso de purificación opcional adicional para la extracción de tierras raras,
- 60
- 65

los metales pesados (y otros componentes radiactivos) tales como el cadmio y el plomo también se pueden eliminar seleccionando el paso de purificación adecuado. Por lo tanto, el sulfato de calcio purificado puede tener un contenido reducido de fósforo y flúor y, posiblemente, de tierras raras, elementos radiactivos y/o metales pesados antes de pasar a la etapa c). Se entiende que el contenido reducido del elemento respectivo se refiere a la comparación con el contenido del elemento respectivo en el sulfato de calcio añadido a la etapa a).

El enfoque integrador o procedimiento integrador de la invención se caracteriza en particular por las siguientes características o ventajas:

- El proceso para producir clínker de cemento o cemento puede llevarse a cabo de forma flexible con respecto a la calidad inicial del fosfoyeso y en combinación con el proceso de ácido fosfórico,
- El ácido sulfúrico producido a partir del gas residual SO_2 puede ser introducido en el complejo global y consumirse, así como producirse y circular, por ejemplo
- Las siguientes operaciones de ingeniería de procesos pueden, por ejemplo, combinarse en su totalidad u opcionalmente para la producción de clínker de cemento/cemento y ácido sulfúrico a partir de sulfato de calcio:

- Modificación química y térmica del proceso del ácido fosfórico para la producción selectiva de un fosfoyeso de calidad adecuada para el proceso del clínker de cemento
- Separación mecánica del fosfoyeso del proceso de ácido fosfórico en curso, por ejemplo centrifugando, filtrando, evaporando o sedimentando el lodo de sulfato de calcio/fosfoyeso
- Separación químico-térmica y mecánica del fósforo del fosfoyeso, por ejemplo por conversión química, recristalización, precipitación, floculación,
- Separación químico-térmica y mecánica del flúor del fosfoyeso, por ejemplo por conversión química, recristalización, precipitación, floculación,
- Separación químico-térmica y mecánica de los componentes radiactivos del fosfoyeso, por ejemplo mediante conversión química bajo calentamiento/enfriamiento, recristalización, precipitación, floculación,
- Separación químico-térmica y mecánica de los metales pesados del fosfoyeso, por ejemplo por conversión química bajo calentamiento/enfriamiento, recristalización, precipitación, floculación,
- Separación químico-térmica y mecánica de las tierras raras del fosfoyeso, por ejemplo mediante conversión química bajo calentamiento/enfriamiento, recristalización, precipitación, floculación,
- Deshidratación química y/o térmica y/o mecánica del fosfoyeso, por ejemplo mediante calentamiento/enfriamiento, floculación y precipitación, filtración
- Tratamiento mecánico del fosfoyeso seco, por ejemplo mediante trituración y tamizado,
- Mezcla del fosfoyeso con aditivos a una mezcla de harina cruda para conseguir calidades específicas y comerciales de clínker de cemento/cemento
- Separación térmica y mecánica del dióxido de azufre de la mezcla de harina cruda durante el proceso de combustión en la producción de clínker de cemento
- Conversión térmica y química de la mezcla de harina cruda en clínker de cemento
- Conversión química y mecánica del clínker de cemento en cemento de calidad comercial
- Depuración química en seco y en húmedo de los gases de escape separados que contienen dióxido de azufre, por ejemplo mediante electrofiltración, absorción
- Modificación química y térmica del proceso del ácido sulfúrico para la integración y el uso del dióxido de azufre generado en plantas de producción de ácido sulfúrico
- Conversión química de los gases de escape purificados que contienen dióxido de azufre en ácido sulfúrico de calidad comercial que se puede volver a usar en el proceso del ácido fosfórico, por ejemplo mediante el proceso de contacto simple o doble.

En función de la calidad disponible del sulfato de calcio usado, los procesos de fabricación deben seleccionarse de forma flexible y armonizarse en la elección de las operaciones y parámetros de ingeniería de procesos. La calidad del sulfato de calcio obtenido del proceso del ácido fosfórico depende de factores tales como el fosfato natural usado y las condiciones del proceso durante la digestión del fosfato natural con ácido sulfúrico.

El grado de purificación, en particular con respecto a la reducción del contenido de fósforo y/o de flúor, del sulfato de calcio en la etapa a) puede ser ajustado teniendo en cuenta las impurezas contenidas en los aditivos usados y los valores guía de fósforo y flúor que deben respetarse para el clínker de cemento. Los valores de referencia para el fósforo son preferentemente un máximo del 1,0 % en peso, más preferentemente un máximo del 0,5 % en peso, aún más preferentemente un máximo del 0,1 % en peso de P_{205} y/o los valores de referencia para el flúor son preferentemente un máximo del 0,5 % en peso, más preferentemente un máximo del 0,25 % en peso, aún más preferentemente un máximo del 0,1 % en peso de F. Esto es posible gracias al enfoque integrador, ya que todas las fases del proceso se consideran conjuntamente, teniendo en cuenta sus requisitos respectivos. El grado de limpieza puede establecerse ajustando los parámetros del paso a), por ejemplo, la proporción S/L, la concentración de ácido, la temperatura de tratamiento y la duración.

El balance de líquido, en particular el balance de agua, de la producción de ácido fosfórico no se modifica, o se modifica de forma insignificante, mediante el procedimiento integrado, en particular porque el uso de líquido, en particular agua, para purificar el sulfato de calcio en el proceso según la etapa a) puede acoplarse al balance de líquido, en particular el

balance de agua, de la producción de ácido fosfórico. El balance de líquido o balance hídrico de la producción de ácido fosfórico comprende el líquido o el agua que se introducen en la producción y el líquido o el agua que se descargan de la producción. Los cambios en el balance de líquidos, especialmente en el balance de agua, tienen una influencia significativa en la eficiencia de los pasos del proceso de producción de ácido fosfórico.

Para llevar a cabo el proceso según la invención se usa una planta a modo de ejemplo para la producción de ácido sulfúrico y clínker de cemento usando sulfato de calcio, que se forma y separa como subproducto sólido en un proceso de producción de ácido fosfórico durante la reacción de fosfato bruto con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico. Las instalaciones incluyen los siguientes servicios:

- a) una unidad de reacción de sulfato de calcio apta para tratar en ella el sulfato de calcio separado del ácido fosfórico con un ácido para obtener una suspensión de sulfato de calcio purificado,
- b) una unidad de separación de sulfato de calcio adecuada para separar como sólido de la fase líquida el sulfato de calcio purificado de la suspensión resultante,
- c) una unidad de mezcla de harina cruda adecuada para mezclar en ella el sulfato de calcio purificado separado con aditivos y agente reductor a fin de obtener una mezcla de harina cruda para la producción de clínker de cemento,
- d) una unidad de producción de clínker de cemento, en particular una combinación de un precalentador, al menos un dispositivo de combustión y un enfriador, que son adecuados para precalentar, quemar y enfriar la mezcla de harina cruda para obtener el clínker de cemento, por lo que se forma dióxido de azufre como gas residual,
- (e) un sistema de depuración de los gases de escape de dióxido de azufre capaz de eliminar las impurezas de los gases de escape de dióxido de azufre; y/o
- f) una planta de producción de ácido sulfúrico a la que se alimenta el gas residual de dióxido de azufre formado y opcionalmente purificado en la unidad de producción de clínker de cemento como materia prima para producir ácido sulfúrico, en donde la planta de producción de ácido sulfúrico puede formar parte de la planta de producción de ácido fosfórico o ser una planta externa de producción de ácido sulfúrico.

La planta de producción de ácido sulfúrico de la etapa f) funciona preferentemente según el procedimiento de contacto simple o de contacto doble. La producción de ácido sulfúrico a partir de SO_2 es bien conocida por los expertos. Se pueden encontrar detalles al respecto en la bibliografía especializada, por ejemplo, Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing, de Douglas K. Louie, 2ª edición, 2014, o Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 5ª edición, 1994, vol. I, p.1. A25, "Ácido sulfúrico y trióxido de azufre", pp. 635-705.

El sistema se puede usar para el procedimiento según la invención descrito anteriormente. Para más detalles sobre las instalaciones y unidades individuales, se remite a la información anterior. La información anterior sobre el procedimiento se aplica en consecuencia al sistema.

En la planta según la invención, es preferible que la unidad de separación de sulfato de calcio esté conectada fluidicamente a la planta de producción de ácido fosfórico, por ejemplo a través de una tubería, de tal modo que la fase líquida obtenida en la unidad de separación de sulfato de calcio pueda introducirse como materia prima en la producción de ácido fosfórico.

Se prefiere que en la planta según la invención el sulfato de calcio separado para el paso a) pueda alimentarse desde una unidad de separación de la producción de ácido fosfórico, que separa el ácido fosfórico del sulfato de calcio, o desde una reserva de sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico.

A continuación, la invención se describe con referencia a ejemplos de realizaciones, que se explican con más detalle con referencia a las figuras. Las realizaciones no pretenden limitar en modo alguno el alcance de la invención reivindicada.

La Fig. 1 muestra un diagrama de flujo esquemático para la uso del sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico mediante un complejo integrado para la producción de clínker de cemento y ácido sulfúrico.

La Fig. 2 muestra un diagrama de flujo esquemático para la uso de sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico usando un complejo integrado para la producción de clínker de cemento y ácido sulfúrico como el de la Fig. 1, en el que también se muestran etapas de proceso alternativas o adicionales.

La Fig. 3 muestra un diagrama de flujo esquemático para purificar el gas SO_2 obtenido durante la producción de clínker de cemento.

La Fig. 1 muestra un diagrama de flujo de la producción de ácido fosfórico (complejo existente) y un procedimiento integrado para la producción de clínker de cemento y ácido sulfúrico a partir de sulfato de calcio derivado de la producción de ácido fosfórico (complejo integrado). La roca fosfórica se procesa en una unidad de tratamiento 1 para obtener el fosfato natural. El fosfato bruto se hace reaccionar en la unidad de reacción de la planta de ácido fosfórico 2 con ácido sulfúrico procedente de la planta de producción de ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico y sulfato de calcio sólido como subproducto. El sulfato de calcio generado en la producción de ácido fosfórico se separa del ácido fosfórico en la unidad de filtración 3 de la planta de ácido fosfórico y se alimenta a la unidad de reacción de sulfato de calcio 5. Allí, el sulfato de calcio se trata con ácido de tal modo que después del tratamiento se obtiene, por ejemplo, un ácido 1-12 molar,

en particular un ácido sulfúrico 1-12 molar. Por ejemplo, puede añadirse ácido sulfúrico 1-12 molar para el tratamiento. El tratamiento puede llevarse a cabo tras la adición del ácido, por ejemplo a una temperatura de 15-100 °C durante 5 a 120 min, agitando preferentemente la suspensión resultante, por ejemplo mediante agitación. Las impurezas del sulfato de calcio, que tienen un impacto negativo en el proceso posterior del clínker de cemento y en la calidad del cemento, se reducen al contenido requerido por el proceso del clínker de cemento. En una unidad de separación de sulfato de calcio 6, que es preferentemente una unidad de filtración, el líquido y el sólido resultante se separan entre sí. El líquido, en particular el filtrado, se puede usar en el complejo ácido fosfórico-ácido sulfúrico existente. El sulfato de calcio tratado se alimenta a la unidad 7 de preparación de harina cruda antes del proceso de clínker de cemento. Aquí se mezcla el sulfato de calcio con los aditivos necesarios en la proporción correcta para conseguir la calidad requerida del clínker de cemento. La harina cruda de clínker de cemento preparado se alimenta a la unidad de proceso de clínker de cemento 8, donde la harina cruda se precalienta preferentemente en un intercambiador de calor antes de ser alimentada a la unidad de proceso 8 (no mostrada). En la unidad de proceso de clínker de cemento 8, el dióxido de azufre se separa del sulfato de calcio y se alimenta al tratamiento de gases residuales de dióxido de azufre 9 como gas residual de la unidad de proceso de clínker de cemento. El gas de dióxido de azufre tratado puede alimentar opcionalmente la planta de producción de ácido sulfúrico 4 existente. Alternativamente, el gas de dióxido de azufre tratado puede alimentar opcionalmente una nueva planta de producción de ácido sulfúrico (véase 13 en la Fig. 2). El calcio restante en la unidad de proceso de clínker de cemento reacciona con los aditivos para formar clínker de cemento. La temperatura de cocción para la producción de clínker de cemento puede ser, por ejemplo, del orden de 1200 °C a 1600 °C y un tiempo de cocción de 5 minutos a 60 minutos. El clínker de cemento así producido se enfría y puede seguir transformándose en cemento.

La Fig. 2 muestra un diagrama de flujo esquemático para la uso de sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico con ayuda de un complejo integrado para la producción de clínker de cemento y ácido sulfúrico según la Fig. 1, en el que también se muestran pasos del proceso alternativos o adicionales. A continuación se describen los pasos alternativos o adicionales del proceso; de lo contrario, se remite las explicaciones de la Fig. 1. La Fig. 2 muestra una fuente alternativa para el sulfato de calcio usado en el paso a). En lugar del sulfato de calcio procedente de la unidad de filtración de la planta de ácido fosfórico 3, se puede usar un sulfato de calcio de una reserva 10 para el sulfato de calcio usado en el paso a), que es sulfato de calcio depositado procedente de la producción de ácido fosfórico. Además, la Fig. 2 muestra el paso de procesamiento opcional para eliminar las tierras raras, que comprende una unidad de reacción para extraer los metales de tierras raras del sulfato de calcio 11 y la unidad de separación de sulfato de calcio 12 para separar la fase líquida del sulfato de calcio purificado. Además, la Fig. 2 muestra que el dióxido de azufre obtenido del tratamiento de SO₂ 9 se puede usar para la producción de ácido sulfúrico en la planta de producción de ácido sulfúrico 4 existente y/o en una nueva planta de producción de ácido sulfúrico 13.

La Fig. 3 muestra un diagrama de flujo esquemático para purificar el gas SO₂ en la planta 9 de tratamiento de gases residuales de dióxido de azufre. El gas residual SO₂ de la planta de clínker se alimenta primero a un sistema de separación en seco 14, preferentemente para separar partículas mayores de 100 µm. Además, el tratamiento de gases puede tener una separación húmeda 15 opcional aguas abajo, preferentemente para separar partículas con un tamaño de 20 a 100 µm, y una separación opcional de partículas 16, preferentemente con un tamaño inferior a 20 µm. Un sistema de separación de óxidos de nitrógeno 17 se conecta preferentemente a continuación de los sistemas de separación de partículas 14, 15, 16.

Lista de símbolos de referencia

1	Unidad de tratamiento de roca fosfórica o mineral de fosfato
2	Unidad de reacción de la planta de ácido fosfórico
3	Unidad de filtración de la planta de ácido fosfórico
4	Planta de producción de ácido sulfúrico (existente)
5	Unidad de reacción de sulfato de calcio
6	Unidad de separación de sulfato de calcio
7	Unidad de preparación de harina cruda
8	Unidad de proceso de clínker de cemento
9	Tratamiento de gases de escape de dióxido de azufre
10	Sulfato de calcio procedente de las existencias (de la producción de ácido fosfórico)
11	Extracción de tierras raras a partir de sulfato de calcio
12	Unidad de separación de sulfato de calcio
13	Planta de producción de ácido sulfúrico (nueva)
14	Separación en seco
15	Separación en húmedo opcional
16	Fase de limpieza final opcional
17	Eliminación opcional de óxidos de nitrógeno

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de ácido sulfúrico y clínker de cemento a partir del sulfato de calcio que se forma y se separa como subproducto sólido en un proceso de producción de ácido fosfórico durante la reacción del fosfato de roca con el ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:
 - a) se trata con un ácido el sulfato de calcio separado del ácido fosfórico para obtener una suspensión de sulfato de calcio purificado,
 - b) se separa el sulfato de calcio, purificado como sólido de la fase líquida, de la suspensión resultante,
 - c) se mezcla el sulfato de calcio, purificado y separado, con aditivos y agentes reductores para obtener una mezcla de harina cruda para la producción de clínker de cemento,
 - d) se quema la mezcla de harina cruda para obtener el clínker de cemento, por lo que se forma dióxido de azufre como gas residual,
 - e) se somete el dióxido de azufre formado a depuración de gases residuales, y
 - f) se alimenta como materia prima a un proceso de producción de ácido sulfúrico para producir el ácido sulfúrico, en donde el ácido sulfúrico producido se puede usar como materia prima en la producción de ácido fosfórico y/o destinarse a otros usos,**caracterizado porque** la purificación del dióxido de azufre en la etapa e) comprende las etapas siguientes:
 - e1) Separación en seco de partículas mayores de 100 μm ,
 - e2) Separación en húmedo de partículas con un tamaño de 20 a 100 μm ,
 - (e3) Separación de partículas inferiores a 20 μm ; y
 - e4) Separación de óxidos de nitrógeno,
 en el que el sulfato de calcio purificado y separado obtenido en la etapa b) contiene al menos un 50 % en peso de anhídrita sobre la base de sulfato de calcio seco.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el procedimiento es un procedimiento integrado.
3. El procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la producción de ácido fosfórico se lleva a cabo según un proceso seleccionado entre un proceso de dihidrato (DH), un proceso de hemihidrato (HH), un proceso de dihidrato-hemihidrato (DHH), un proceso de hemihidrato-dihidrato (HDH) y un proceso de filtración de dihidrato-ataque-hemihidrato (DA-HF), preferentemente entre un proceso de dihidrato (DH) y un proceso de hemihidrato (HH).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el sulfato de calcio usado en la etapa a) es el sulfato de calcio obtenido de una unidad de separación de la producción de ácido fosfórico, en donde preferentemente el sulfato de calcio sólido obtenido tras la primera separación del ácido fosfórico, preferentemente torta de filtración de sulfato de calcio, de la producción de ácido fosfórico es usado directamente o tras uno o más lavados con líquido, preferentemente agua, y/o se usa el sulfato de calcio almacenado en las existencias procedentes de la producción de ácido fosfórico.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa a), se añade el ácido en una cantidad tal que la relación en peso de sólido a líquido (relación S/L) en la suspensión está comprendida entre 1/10 y 1/1, preferentemente entre 1/5 y 1/1, y/o el ácido resultante del tratamiento según la etapa a) es un ácido 1 a 12 molar, preferentemente 3 a 10 molar, más preferentemente 5 a 8 molar, y/o en el que el ácido se selecciona entre ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfuroso y/o ácido sulfúrico, y/o en el que el tratamiento de la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 15 y 100 °C, preferentemente entre 30 y 80 °C, más preferentemente entre 45 y 75 °C, y/o en el la duración del tratamiento en el paso a) está en el intervalo de 5 a 120 minutos, preferentemente de 15 a 90 minutos, más preferentemente de 20 a 60 minutos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el valor $D_v(50)$ de la distribución granulométrica del sulfato de calcio, en particular del sulfato de calcio anhídrita, obtenido en la etapa b) está comprendido entre 0,5 y 100 μm , preferentemente entre 1 y 50 μm , en particular entre 2 y 30 μm .
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la fase líquida obtenida en la etapa b) se usa como materia prima en la producción de ácido fosfórico, en particular como cantidad parcial del ácido sulfúrico necesario para digerir el fosfato natural.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los aditivos para producir la mezcla de harina cruda en el paso c) son materias primas o compuestos que comprenden uno o más óxidos seleccionados entre óxidos de Si, Al, Fe y opcionalmente Ca o precursores de los mismos, y/o como agentes se añaden los reductores carbono y/o hidrocarburos al sulfato de calcio, y/o el clínker de cemento producido en la etapa d) se usa para la producción de cemento.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la separación en seco de las partículas del dióxido de azufre se lleva a cabo en las etapas e1) y/o e3) mediante un ciclón, un separador de decantación, un separador de flujo rotativo y/o un precipitador electrostático.
- 5 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la eliminación de partículas del dióxido de azufre en la etapa e2) se lleva a cabo mediante un lavador Venturi, un lavador rotativo y/o un lavador de chorro y en el que preferentemente la humedad residual en el dióxido de azufre se separa por condensación y/o mediante un precipitador electrostático húmedo.
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la separación de los óxidos de nitrógeno del dióxido de azufre tiene lugar en la etapa e4) mediante la descomposición de los óxidos de nitrógeno en N_2 y H_2O .
- 15 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el sulfato de calcio purificado obtenido en la etapa b) se somete a una etapa de purificación adicional para eliminar las tierras raras antes de pasar a la etapa c), en la que el sulfato de calcio purificado obtenido en la etapa b) es tratado con un líquido, preferentemente con agua o con una solución acuosa que contenga sal y/o ligando quelante, y el sulfato de calcio purificado adicional es separado de la fase líquida como sólido de la suspensión así obtenida, preferentemente con agua o con una solución acuosa que contenga sal y/o ligando quelante, alimentándose el sulfato de calcio purificado adicionalmente a la etapa c) y estando presentes en la fase líquida una o más tierras raras.
- 20 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el grado de purificación del sulfato de calcio en la etapa a) se determina teniendo en cuenta las impurezas contenidas en los aditivos usados para la harina cruda y los valores tipo de fósforo y flúor que deben respetarse para el clínker de cemento, que son preferentemente un máximo del 1,0 % en peso, preferentemente un máximo del 0,5 % en peso, aún más preferentemente un máximo del 0,1 % en peso de P_2O_5 y/o preferentemente un máximo del 0,5 % en peso, más preferentemente un máximo del 0,25 % en peso, aún más preferentemente un máximo del 0,1 % en peso de F, y/o
- 25 el equilibrio líquido, preferentemente el equilibrio hídrico, de la producción de ácido fosfórico no se ve alterado por el procedimiento integrado, o lo hace de manera insignificante, en particular porque la entrada de líquido, preferentemente la entrada de agua, para purificar el sulfato de calcio en el procedimiento integrado está acoplada al equilibrio líquido, preferentemente el equilibrio hídrico, de la producción de ácido fosfórico.
- 30

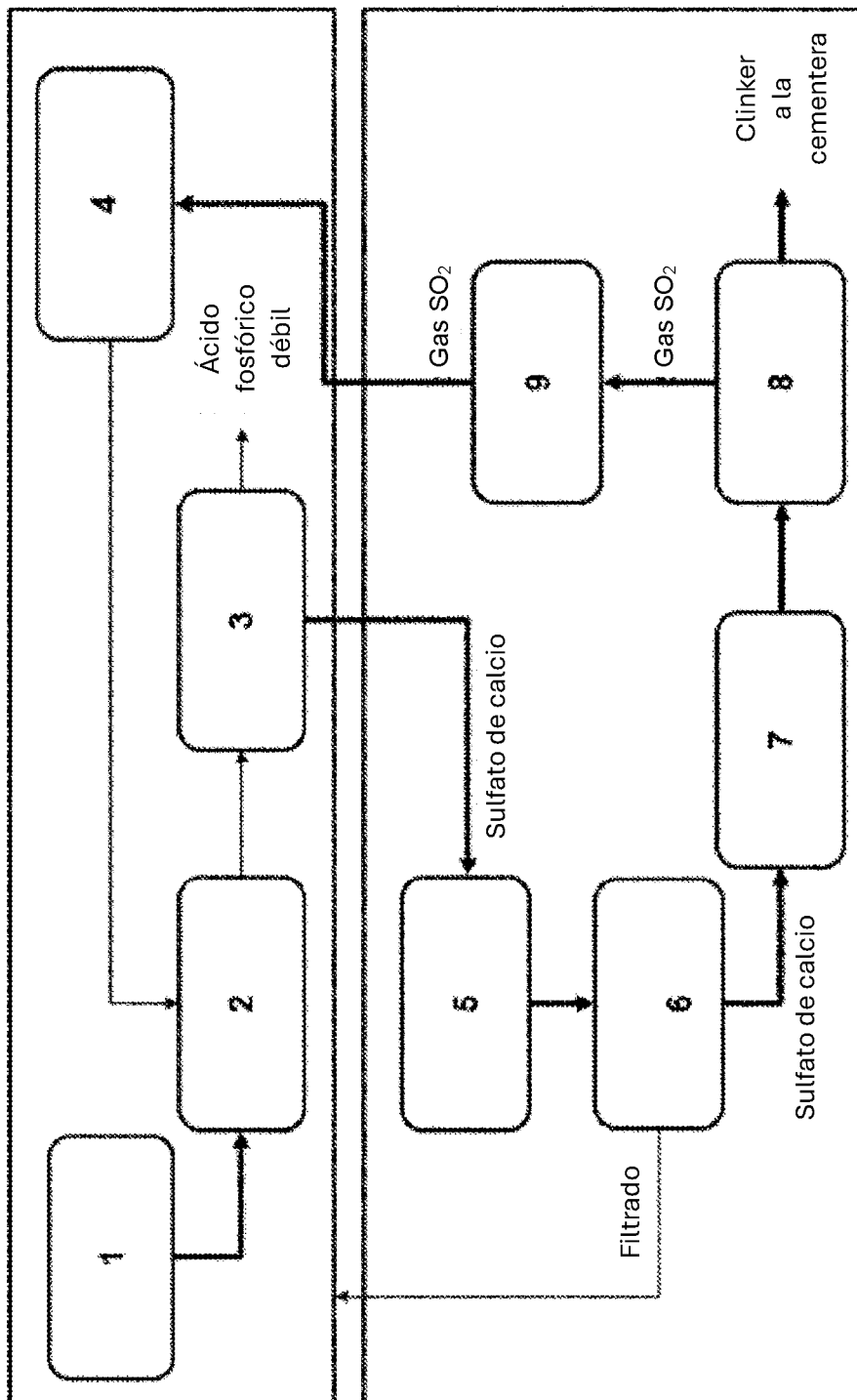


Fig. 1

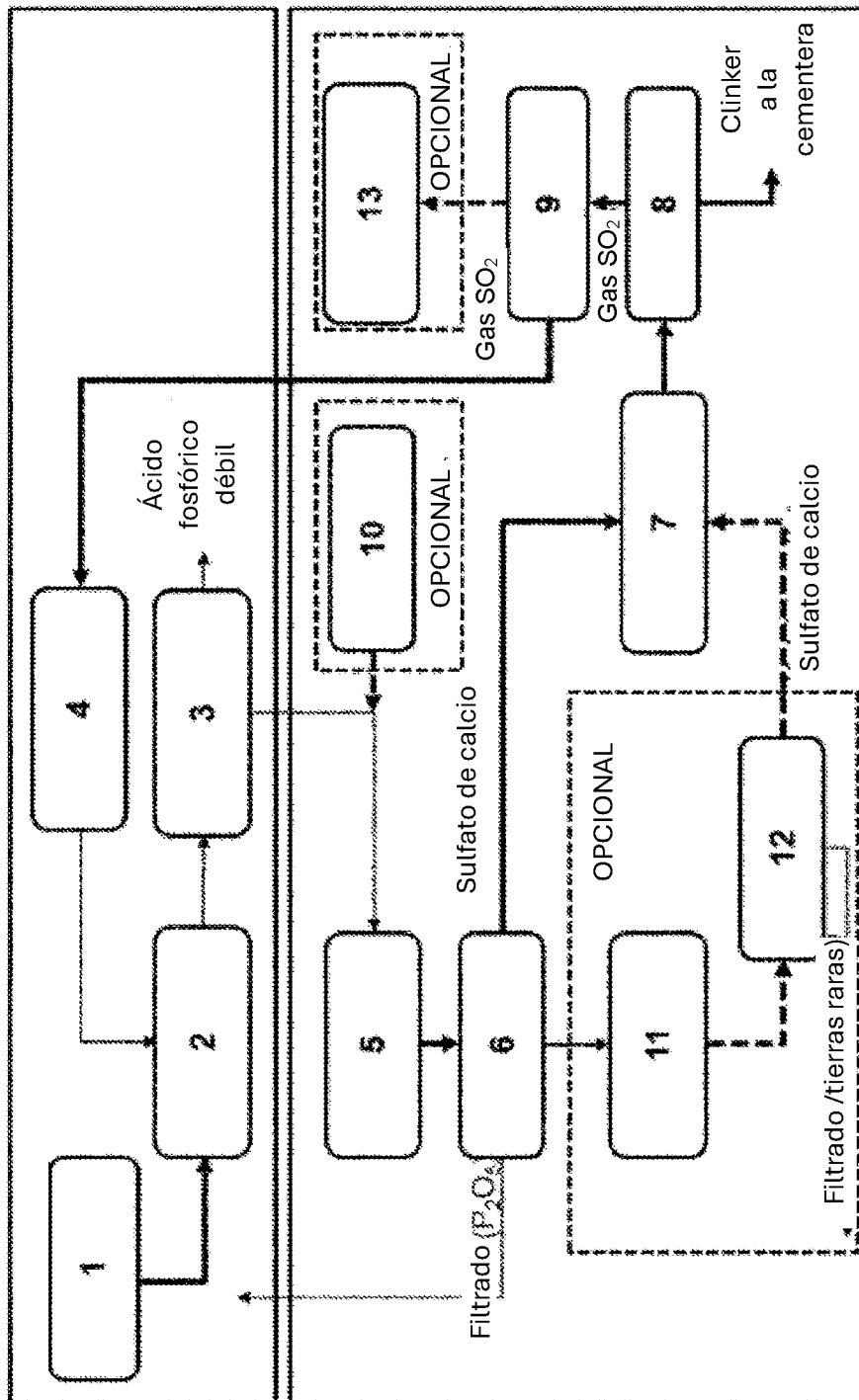


Fig. 2

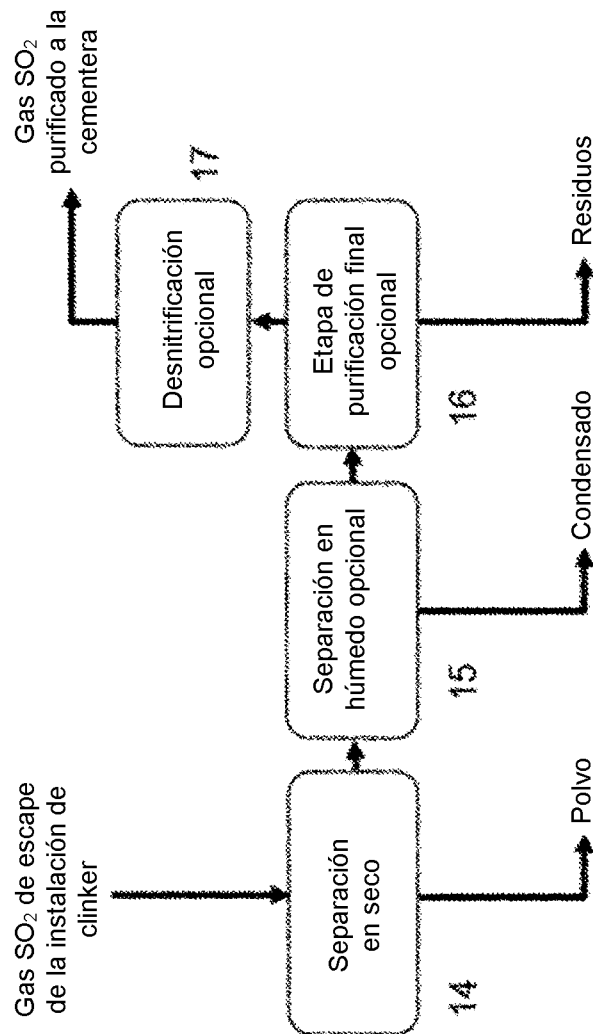


Fig. 3