

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 935 123**

51 Int. Cl.:

C04B 7/44

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2016** **PCT/EP2016/073498**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2018** **WO18059715**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2016** **E 16781310 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022** **EP 3519369**

54 Título: **Proceso que permite el uso de combustibles alternativos con contenido de cloro elevado en la producción de clínker**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2023

73 Titular/es:

CEMEX INNOVATION HOLDING LTD. (100.0%)
General-Guisan-Strasse 6
6300 Zug, CH

72 Inventor/es:

QUINTERO MORA, NESTOR ISAIAS;
MEDINA AYALA, CARLOS y
MARTINEZ BURCKHARDT, JUAN CARLOS

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 935 123 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

Proceso que permite el uso de combustibles alternativos con contenido de cloro elevado en la producción de clínker

5 **Campo de la invención**

La invención propone una solución para permitir el uso de combustibles alternativos, principalmente el uso de materiales de desecho o Refuse Derived Fuels (Combustibles derivados de residuos - RDF) que contienen un contenido de cloro elevado, en un horno para la producción de clínker, en particular la producción de clínker Portland. La invención consiste esencialmente en introducir en el horno un aditivo requerido, en concreto, azufre, para reducir la velocidad de evaporación de cloro de los combustibles alternativos en el horno y para fijarlo en el clínker, de manera que se evite la formación de acumulaciones, obstrucciones, bloqueos y anillos en el horno debido a la presencia de estos componentes de cloruro volátiles.

15 **Antecedentes de la invención**

La utilización de Municipal Solid Wastes (Desechos sólidos municipales - MSW) procesados y derivados en Solid Waste Recovery Fuels (Combustibles de recuperación de desechos sólidos - SRF) y/o Combustibles derivados de residuos (RDF) para sustituir combustibles fósiles como gas, coque o coque de petróleo es una práctica común en la industria de fabricación de cemento para satisfacer objetivos de reducción de CO₂ y objetivos de sostenibilidad mediante la reducción del uso de combustibles fósiles. Dichos RDF se procesan para garantizar un valor calorífico homogéneo de aproximadamente 3000 kcal/kg a 8000 kcal/kg, dependiendo de los diversos constituyentes (los RDF consisten, por lo tanto, en gran parte en componentes combustibles de desechos municipales tales como plásticos y desechos biodegradables, incluyendo madera, papel, tejidos y materiales textiles, pinturas por ejemplo).

Uno de los principales inconvenientes en el uso de RDF en la industria del cemento es el contenido relativamente elevado de cloro de los RDF, relacionado principalmente con su contenido en plástico (PVC), materiales textiles sintéticos y pinturas. El contenido de cloro de RDF varía típicamente del 0,1 % en peso a más del 3 % en peso. Convencionalmente, se admite que los RDF con contenidos de cloro por debajo del 0,15 por ciento en peso se considerarán de “bajo contenido de cloro”, los RDF con contenidos de cloro de entre el 0,15 y el 0,5 por ciento en peso se caracterizarán como “cloro medio”, mientras que los RDF con contenido de cloro por encima del 1,5 por ciento en peso se denominará “contenido de cloro elevado”.

El proceso de fabricación del cemento se puede dividir principalmente en dos partes:

- la línea de producción de clínker, que implica precalentamiento, calcinación y sinterización y enfriamiento de una harina cruda, que típicamente comprende un precalentador para precalentar la harina cruda a aproximadamente 700-800 °C con los gases calientes de la combustión descendente, un calcinador o precalcinador donde la piedra caliza presente en la harina cruda se calcina y se transforma en cal a temperaturas de entre 800 °C y 900 °C, un horno rotatorio operado a temperaturas de entre 1300 °C - 1500 °C, y un enfriador a la salida del horno rotatorio para enfriar el clínker antes de su transformación en cemento.
- la línea de producción de cemento que consiste en moler el clínker producido hasta obtener un material finamente dividido y añadir diversos aditivos como yeso, caliza o diversos materiales cementicios complementarios (puzolanas, cenizas volátiles, escorias, etc.) para obtener los diferentes tipos de cementos.

Para mayor claridad, los presentes inventores se referirán en la presente invención al proceso de fabricación de clínker que opera a temperaturas máximas situadas entre 1300 °C y 1500 °C.

Se sabe desde hace muchos años que a estas temperaturas el factor de evaporación del cloro es cercano al 100 %, lo que significa que todo el cloro introducido en la línea de producción de clínker se evaporará y acumulará en la atmósfera del horno rotatorio y partes corriente abajo.

También se sabe que el contenido de HCl de los humos y gases que salen de la línea de producción de clínker a través de la chimenea de humos principal es muy bajo (típicamente inferior a 2 mg/m³) y que el contenido de cloro del clínker producido se sitúa por debajo del 0,01 por ciento en peso.

Por lo tanto, el cloro evaporado dentro de las líneas de producción de cemento se acumula y después precipita sobre superficies más frías (a temperaturas típicamente situadas entre 800 °C y 1100 °C) (por ejemplo, cámara de humo, conducto ascendente, parte inferior de los últimos ciclones del precalentador, etc.) provocando la formación de acumulaciones de material, obstrucciones, bloqueos y anillos de horno que requieren apagados importantes de la línea de producción de varias horas a varios días, lo que afecta gravemente a la productividad y a la viabilidad económica de la línea de producción que opera en estas condiciones.

También es de conocimiento común en la industria del clínker que el mecanismo de bloqueo ocurre muy rápidamente (después de unas pocas horas de producción) cuando la entrada de cloro en los combustibles es igual o superior al

0,5 por ciento en peso (combustible de “cloro medio”) por lo que la disponibilidad de una producción de clínker en esas condiciones se reducirá por completo debido a la frecuencia de las paradas.

Para superar los problemas relacionados con el uso de RDF como sustitución parcial o total de los combustibles fósiles, se aplican diversas soluciones convencionalmente en la industria del cemento o clínker.

- La reducción de la entrada global de cloro a través de la combustión (por debajo del 0,15 por ciento en peso) disminuirá las acumulaciones, obstrucciones o bloqueos debido a la volatilización elevada del cloro. Esto se puede conseguir operando una sustitución muy baja de combustibles fósiles con RDF que contiene cloro o usando combustibles de RDF que contienen cloro por debajo del 0,15 por ciento en peso. Sin embargo, estas soluciones son a veces muy difíciles de implementar puesto que los requisitos para usar RDF tanto para criterios de sostenibilidad como criterios económicos están aumentando y puesto que la disponibilidad de RDF de bajo contenido de cloro está disminuyendo por un lado y el precio de dichos combustibles procesados aumenta constantemente, alcanzando niveles donde dichos combustibles están descalificados para su uso en la industria de producción de clínker.
- Una práctica muy habitual en la industria del clínker es usar los denominados sistemas de derivación, situados entre la entrada del horno y el sistema de precalentamiento de la línea de producción de clínker. Dichos sistemas derivan parte de los gases de combustión calientes del horno rotatorio usando un dispositivo de enfriamiento/precipitación externo para extraer el exceso de cloro que desencadenaría acumulaciones rápidas y problemas de obstrucción [documentos US6068826 o DE 197 18 017, US2007098035, WO2009095120]. El uso y la implementación de sistemas de derivación para reducir el contenido de cloro de los gases de combustión y, por lo tanto, permitir el uso de RDF de cloro medio o elevado mientras se opera el horno sin apagados importantes (se realizan operaciones de limpieza mecánica frecuentes mientras se opera el horno evitando apagados periódicos) se consideran hoy en día la única solución técnica disponible. Los sistemas de derivación típicamente permiten retirar del 3 al 25 % en peso del cloro evaporado por hora, por lo que el uso de un sistema de derivación permite usar RDF con contenidos de cloro de hasta el 1,5 % en peso.

Sin embargo, el uso de tecnología de sistemas de derivación genera una serie de inconvenientes importantes. En primer lugar, la instalación de un sistema de derivación representa un importante coste de equipo adicional (\$2-5 millones de USD), así como un consumo de energía adicional para enfriar los gases de combustión extraídos del horno.

En segundo lugar, un sistema de derivación afectará fuertemente a la eficiencia de la producción de clínker, puesto que se extraerá una gran cantidad de harina cruda calcinada junto con el cloro volátil, lo que reducirá la cantidad de clínker producido al final. Típicamente, se pierde el 3-10 % en peso de la harina cruda calcinada como polvo de paso, dicha harina cruda, que contiene del 3 % al 25 % de cloro, es retirada por el sistema de derivación para acomodar el exceso de carga de cloro del RDF. Esto representa cantidades muy importantes de subproductos que han de eliminarse que varían de 105 a 350 toneladas/día para una línea de producción de clínker de tamaño mediano de 3500 toneladas de clínker por día.

Por último, el polvo de derivación producido que contiene cloro deberá procesarse o eliminarse, lo que desencadena costes y/o tarifas adicionales:

- debido a su naturaleza, muchos países prohíben el vertido de dichos subproductos, sin embargo, en países donde esto todavía es posible, los costes por tonelada variarán entre 20 EUROS y 60 EUROS,
- una alternativa está representada por el lavado del polvo de derivación para obtener una materia prima limpia de cloro y un tratamiento posterior de la solución de salmuera obtenida a partir del procedimiento de lavado. El procedimiento requiere que se realicen inversiones para el lavado del material y posteriormente para la neutralización de la solución salina generada. Los sobrecostes del proceso entero se sumarán a los costes adicionales ya generados por el sistema de derivación.

La invención tiene como objetivo proporcionar una solución técnica para utilizar RDF con alto contenido de cloro en los procesos de producción de clínker, lo que permite la mayor sustitución de combustible posible (hasta un 85 %), sin la necesidad de una derivación de cloro y los inconvenientes relacionados.

La invención se aplica a líneas de producción de clínker existentes y nuevas, caracterizadas por un consumo de combustible por kg de clínker producido que varía del 700 kcal/kg de clínker al 1500 kcal/kg de clínker producido (producción de clínker gris y blanco, respectivamente).

Descripción de la invención

Definiciones

- 5 Por harina cruda o mezcla cruda, los presentes inventores se refieren a la mezcla de materiales antes de entrar al precalentador. La harina cruda consiste en piedra caliza, arcilla, mineral de hierro, entre otros materiales que primero se secan, trituran, muelen y después se introducen en el precalentador.
- 10 Por harina caliente, los presentes inventores se refieren al material calcinado, es decir, la harina cruda que ha pasado a través del precalentador y se ha calentado allí a aproximadamente 1000 °C, antes de entrar al horno.
- Por clinker de cemento, los presentes inventores se refieren al material sinterizado que sale del horno y del enfriador de clinker que contiene silicatos de calcio sintéticos y minerales de aluminatos de calcio.
- 15 Por clinkerización o sinterización los presentes inventores entienden las reacciones físico-químicas que tienen lugar en el horno para producir clinker de cemento.
- Por cemento los presentes inventores entienden un aglutinante que fragua, endurece y une los materiales. El cemento más común es el Ordinary Portland Cement (Cemento Portland Ordinario - OPC) y una serie de cementos Portland mezclados con otros materiales cementosos. Por LSF (Factor de saturación de cal), los presentes inventores entienden la relación de peso entre el óxido de calcio y la suma de los óxidos de aluminio, hierro y silicio en la harina cruda o en el clinker de cemento.
- 20 Por AM (módulo de alúmina), los presentes inventores se refieren a la relación de peso entre el óxido de aluminio y el hierro y los óxidos.
- 25 Por horno los presentes inventores se refieren al reactor químico rotatorio que transforma harina caliente en clinker de cemento.
- 30 Por precalcinador los presentes inventores entienden la transformación de la caliza de la harina cruda en CaO.
- Por combustibles los presentes inventores entienden cualquier material que tenga un valor calorífico mínimo de 300 kcal/kg.
- 35 Por combustibles carbonáceos o combustibles fósiles, los presentes inventores se refieren a los combustibles que se extraen o se minan de la tierra, por ejemplo, carbón, petróleo, turba o combustible que son subproductos del proceso de refinación del petróleo, tales como el coque de petróleo.
- Por factor de evaporación los presentes inventores entienden un porcentaje que representa la cantidad de un componente volátil que permanece en un sistema, calculado con la siguiente ecuación: $100\% - (\text{peso de salida} / \text{peso de entrada})$.
- 40 Por kcal/kg de clinker los presentes inventores se refieren a la entrada total de energía que se necesita para transformar la harina cruda en clinker enfriado.
- 45 Por RDF los presentes inventores se refieren a Combustibles derivados de residuos, también llamados Combustible recuperado sólido/Combustible recuperado especificado (SRF), que es un combustible producido a partir de desechos sólidos a través de las etapas de destrucción y deshidratación. Consiste principalmente de desechos municipales, tales como plásticos y desechos biodegradables.
- 50 Por contenido de azufre en un combustible, los presentes inventores se refieren al contenido de azufre en % en peso.
- Por contenido de azufre en una harina cruda, harina caliente y clinker, los presentes inventores entienden el contenido de azufre expresado en % en peso de SO₃.
- 55 Por contenido de cloro, los presentes inventores se refieren al contenido de cloro (Cl) en % en peso.
- La presente invención propone una nueva solución de radicales que va en la dirección opuesta a lo que se hace clásicamente para permitir el uso de RDF que contienen contenidos de cloro de medios a elevados. La solución propuesta se basa en un proceso que reducirá la velocidad de evaporación del cloro desde los combustibles (RDF) en el horno (usualmente superior al 99 %) para fijarlo en el clinker para reducir el ciclo del cloro en el horno de cemento y mantener una atmósfera más limpia dentro del horno de cemento, evitando obstrucciones o bloqueos.
- 60 Las normas internacionales (Norma Europea EN-197-1, ACI 222 y ACI 318) limitan en la mayoría de los casos la cantidad total de cloro en el producto de cemento final al 0,10 por ciento en peso de cloro. En condiciones normales de operación, es decir, sin adición de azufre, el contenido de cloro que se fija en el clinker a cualquier temperatura de
- 65

1300 °C a 1500 °C, cuando se usa RDF con contenido de cloro bajo, medio o elevado, es típicamente inferior al 0,01 por ciento en peso.

5 Esta fijación de parte del cloro en el clínker se posibilita mediante el uso de un aditivo en el horno que permitirá elevar la cantidad de cloro fijado en el clínker del 0,01 por ciento en peso a valores que varían del 0,05 al 0,09 por ciento en peso.

10 El aditivo necesario que se introduce en el horno para fijar el cloro en el sistema de clínker es típicamente un sulfato (SO_4^{2-}), en cualquier forma conocida de la lista de materiales sulfatados tales como yeso natural, yeso sintético, cenizas volátiles con contenido de azufre, placas de yeso, anhidrita, anhidrita sintética, yeso de París o cualquier material similar que contenga azufre que se añada a la harina cruda, siempre que dicho material tenga una cantidad mínima de azufre del 30 % calculada como SO_3 (equivalente) y siempre que el contenido de azufre máximo recomendado como SO_3 en el cemento final sea del 3 % o el 4 %, según norma EN-197-1 y ASTM-C-150-09, aunque se aceptan niveles superiores. El contenido mínimo de azufre del 30 % garantiza el nivel de azufre necesario para realizar la invención.

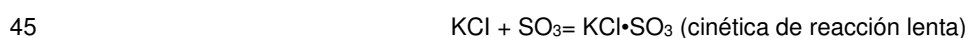
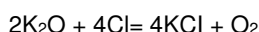
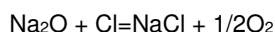
15 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un método para reducir la velocidad de evaporación de cloro de un Combustible derivado de residuos (RDF) utilizado en un horno para la producción de clínker, sin necesidad de una derivación de cloro, y fijar el cloro en el clínker fijando el contenido de azufre añadido en el clínker, comprendiendo dicho método añadir azufre en el horno por medio de un combustible carbonáceo utilizado y/o adiciones de azufre a la harina cruda, en donde el RDF tiene un contenido de cloro superior al 1,5 % en peso, y en donde dicho combustible carbonáceo tiene del 4,5 % al 8 % en peso de azufre y/o dichas adiciones de azufre a la harina cruda se añaden como una composición de un material sulfatado que tiene un mínimo de 30 % en peso de azufre expresado como SO_3 en su composición.

25 Parte del azufre requerido puede ser proporcionado por el combustible cuando se usa coque de adición o coque de petróleo que pueden contener entre el 4,5 y el 8 por ciento en peso de azufre expresado como S.

30 El azufre añadido a partir del sulfato en el contenido de harina cruda o de parte de los combustibles utilizados, se fija en el clínker y, dependiendo de la cantidad añadida, el contenido de SO_3 medido en el clínker final varía típicamente del 1 al 5 por ciento en peso, lo que permite fijar hasta el 0,09 por ciento en peso de cloro en el clínker.

Según una primera realización del método de la presente invención, el contenido de azufre que se consigue en el clínker para fijar el cloro está entre el 1,5 % y el 5 % en peso.

35 La afinidad del azufre por el cloruro puede explicarse por un proceso de sulfonación del cloruro de sodio (NaCl) y el cloruro de potasio (KCl), por lo que tanto el azufre como el cloruro se fijarán en la matriz del clínker usando un exceso de disponibilidad de SO_3 :



Este mecanismo de fijación permite agotar la concentración de cloro en la atmósfera del horno y operar la línea de producción de clínker en condiciones normales de productividad, evitando paradas y tiempos muertos.

50 La capacidad de las líneas de producción de clínker varía típicamente de 1000 toneladas de clínker/día a 10.000 toneladas de clínker por día. El consumo de combustibles en el horno y potencialmente en el precalcinador para aquellas líneas de producción equipadas con precalcinadores, se sitúa para el Clínker Portland ordinario entre 700 kcal/kg de clínker y 1000 kcal/kg de clínker, dependiendo de la eficiencia del precalentador y de la recuperación de calor desde el enfriador de clínker. Los requerimientos de energía para el clínker blanco en líneas de producción de clínker dedicadas para la fabricación de cemento blanco, por ejemplo, se sitúa entre 1200 kcal/kg de clínker y 1550 kcal/kg de clínker debido a limitaciones técnicas/químicas y mayores temperaturas de operación.

La Tabla 1 a continuación muestra los intervalos de valores caloríficos de los diversos combustibles utilizados en la industria del cemento:

60

Tabla 1 - Intervalos de valores caloríficos (en kcal/kg) de los diversos combustibles utilizados en la industria del cemento

Combustible	Intervalo de capacidad calorífica (kcal/kg)	Comentarios
Gas natural	1100 - 12000	Sin cloro o azufre significativos
Carbón marrón	3000-7000	Dependiendo del contenido de humedad, sin cloro o azufre significativos
Coque de petróleo	7000-8500	Que contiene el 4-8 por ciento en peso de azufre
RDF	4000-6000	Dependiendo de la composición, que contiene cloro
Harina de animales	3000-4000	Sin cloro o azufre significativos
Biomasa	3000-4000	Sin cloro o azufre significativos
Fueloil	9000 - 11000	Sin cloro o azufre significativos
Neumáticos	6000-10000	Sin cloro o azufre significativos

El valor calorífico típico utilizado en la industria del cemento es de 4500 kcal/kg para RDF (que contiene cloro), 7500 kcal/kg para coque de petróleo (que contiene un promedio del 4,5-8 % de azufre) y 6000 kcal/kg para lignito.

- 5 La alimentación de combustible en una línea de producción de clínker se realiza principalmente a través del quemador principal del horno y si está disponible al precalcinador. Las líneas de producción de clínker pueden usar un único tipo de combustible, pero en realidad las líneas de producción que usan combustibles no fósiles normalmente usan una mezcla de diferentes combustibles, mezclando combustibles fósiles y no fósiles.
- 10 La entrada máxima de cloro (a través de RDF), por hora por tonelada de clínker producido, que no desencadena ninguna perturbación en la producción (lo que significa que la limpieza durante la producción sin impacto en la capacidad de producción o los costes aún es posible) en una línea de producción de clínker sin adiciones de azufre del combustible o de la harina cruda se sabe que es de aproximadamente el 0,01 por ciento en peso.
- 15 Pasando este límite, se requiere la adición de azufre según la presente invención para reducir la velocidad de evaporación del cloro en el horno y fijar el azufre junto con el cloruro en el clínker.

En cualquier caso, el cloro máximo que se puede fijar en el clínker usando la invención no puede exceder el 0,1 por ciento en peso del clínker producido (por ejemplo, 1 kg/tonelada de clínker) para cumplir con las normas.

- 20 En condiciones ligeramente oxidantes (exceso de oxígeno del 1-6 % en volumen en la atmósfera de entrada del horno opuesta al quemador principal) el azufre añadido de los combustibles o de adiciones equivalentes de SO₃ en la harina cruda se fijará en el clínker, variando típicamente entre el 1 y el 5 %. Las condiciones oxidantes típicamente se consiguen adaptando la relación entre el aire de combustión y el combustible o añadiendo aire adicional. Las
- 25 condiciones oxidantes, representadas por el exceso de oxígeno, se controlan mediante una sonda de oxígeno situada en el horno, muestreando los gases y analizándolos. La Tabla 2 a continuación muestra el ejemplo de la cantidad de azufre que se fijará usando el 100 % del requerimiento de combustible en forma de combustible de coque de petróleo que contiene el 5,5 por ciento en peso de azufre, para diferentes líneas de producción de clínker caracterizadas por
- 30 valores crecientes de kcal/kg de clínker producido (de 750 kcal/kg de clínker que representaría una línea de producción de clínker moderna, muy eficiente energéticamente, a 1500 kcal/kg de clínker que caracterizaría una línea de producción de clínker blanco).

Tabla 2: contenido de azufre máximo de clínkers que usan combustibles 100 % coque de petróleo que tienen una capacidad calorífica de 7500 kcal/kg para diversos niveles de requerimientos energéticos para producir clínkers.

Kcal/Kg de clínker	% en peso de azufre en el clínker	% en peso de SO ₃ en el clínker
750	0,55	1,375
800	0,59	1,475
900	0,66	1,65
1000	0,73	1,82
1500	1,1	2,75

Sin embargo, no todo el azufre contenido en el combustible se incorporará al clínker debido a la evaporación (40-60 %). Típicamente, se espera que como máximo el 60 % del azufre se fije al clínker en condiciones oxidantes.

- 40 Sin embargo, en la producción según el campo de la invención, parte del combustible fósil se sustituye por RDF que contiene cloro, pero sin o con azufre limitado, por lo que el contenido de azufre en el clínker procedente de los combustibles será inferior a los valores indicados en la Tabla 2, dependiendo de la relación de sustitución. Por ejemplo, una producción de clínker según la Tabla 2 que opera a 900 kcal/kg de clínker producido, que tiene una velocidad de sustitución del 40 % con RDF que tiene un valor calorífico de 5000 kcal/kg limitará la cantidad de SO₃ en el clínker a
- 45 0 0,594 porcentaje en peso.

Sin embargo, las pruebas experimentales realizadas según la presente invención en diversas líneas de producción de clínker han demostrado que la fijación de cloro en el clínker (que representa una reducción de la velocidad de evaporación de cloro en el horno) solo aumenta del valor convencional del 0,01 por ciento en peso de cloro en el horno clínker cuando el nivel de azufre fijado en el clínker supera el 1,5 por ciento en peso, preferiblemente el 2 por ciento en peso. Típicamente, el nivel de azufre fijado en el clínker está entre el 1,5 % y el 5 % en peso.

Puede observarse que las adiciones de equivalente de SO_3 se tienen que hacer a través de la harina cruda para conseguir el nivel de azufre fijado en el clínker, puesto que el azufre de los combustibles no es suficiente para alcanzar los niveles mínimos para fijar el cloro en el clínker (véase la Tabla 2).

Otros resultados experimentales realizados a escala de laboratorio mostraron que el nivel de fijación de cloro en el clínker no depende de la temperatura entre 1300 °C y 1450 °C y depende principalmente de la fijación simultánea de azufre en el clínker (Ejemplo 1).

Según una segunda realización de la presente invención, la adición de azufre se realiza enriqueciendo la harina cruda con adiciones de azufre, eligiéndose el material sulfatado del grupo que consiste en yeso natural, yeso sintético, cenizas volátiles con contenido de azufre, placas de yeso, anhidrita, anhidrita sintética, yeso de París o una combinación.

En particular, yeso de París, yeso sintético, anhidritas naturales o hemihidratos, o cualquier otro mineral o desecho mineral que contenga al menos el 30 % de SO_3 respetando las normas del clínker y el cemento en todos los aspectos (composición, limitaciones en metales pesados, etc.).

Breve descripción de las figuras

Figura 1: muestra el factor de evaporación de cloro en clínkers sintetizados en laboratorio en función del azufre añadido a 2 temperaturas: 1300 °C y 1450 °C. "BL" significa "Línea Base" y "Ad" significa Aditivo (adición de azufre por medio de la adición de yeso).

Ejemplos de la invención

Ejemplo 1:

Se realizaron pruebas de laboratorio en clínkers Portland sintetizados preparados a partir de polvos químicos disponibles en el mercado de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Peso de las muestras crudas: Muestras de gránulos de prensa de 30 g

LSF, AM y otros módulos de los clínkers sintetizados son valores típicos de Factor de saturación de cal (LSF) de 95-96, Silica Ratio (Relación de sílice - SR) de 2,4-2,5 y Relación de alúmina de 1,3-1,4.

Adiciones de cloro: todas las muestras contenían el 0,1 %

Adiciones de azufre usando yeso natural y expresadas en porcentaje en peso del clínker correspondiente.

Horno utilizado: horno de cámara al aire

Duración del tratamiento a temperatura (1300 o 1450 °C): 2 horas

Mediciones: El azufre (expresado como SO_3) y el cloro se midieron usando fluorescencia de rayos X.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1.

Se puede observar que la evaporación de cloro disminuye significativamente cuando se añade el 1,5 % en peso de aditivo de azufre. Esta reducción es aún más significativa cuando se añaden cantidades entre el 2 % en peso y el 3 % en peso. La reducción de la evaporación del cloro significa que la diferencia en el cloro queda fija en el clínker.

Los Ejemplos 2 a 4 son pruebas de campo en una planta de cemento y pretenden confirmar los resultados obtenidos en el Ejemplo 1.

Ejemplo 2:

El mismo enfoque usado en el Ejemplo 1 se usó en este Ejemplo, en una planta de cemento.

La planta de cemento donde se realizó el ensayo está equipada con un precalentador de 4 etapas. El horno tiene una longitud de 68 metros y un 4 % de inclinación. Se midieron varios parámetros de proceso (tales como parámetros relacionados con la mezcla bruta, el combustible, el horno y el clínker), así como las cantidades de cloro en el clínker,

antes de cualquier aumento en el contenido de SO₃ según el método de la invención. Dichos parámetros de proceso se pueden observar en la Tabla 3.

El combustible fósil utilizado fue coque de petróleo que contenía el 4,6 por ciento en peso de azufre expresado como S, aunque también se añadió RDF como combustible alternativo, que contenía el 0,6 por ciento en peso de cloro.

Tabla 3 - Parámetros de proceso antes y después de la adición de azufre

Planta A (Clínker gris)

Proceso	Variable	Antes	Después
Horno	Prod. de clínker (tdp)	1650	1680
Horno	Velocidad (rpm)	1,6	1,7
Horno	O ₂ (%)	6	6
Horno	Temp. final (°C)	845	852
Horno	Consumo de energía (kcal/kg elk)	899	905
Mezcla cruda	Factor de saturación de cal (LSF)	99	99
Mezcla cruda	Relación de sílice	2,4	2,4
Mezcla cruda	SO ₃ (%)	0,25	1,25
Mezcla cruda	Cl (%)	0,05	0,05
Clínker	LSF	95	95
Clínker	SR	2,3	2,3
Clínker	SO ₃ (%)	0,70	2,0
Clínker	Cl (%)	0,015	0,085
Clínker	Cal libre (%)	1,3	1,4
Coque de petróleo	Azufre (S)	4,6	4,6
Combustible alternativo	Cloro (Cl)	0,6	0,6
Energía	Tasa de sustitución (%) de RDF kcal/kcal	68	78

En el escenario “antes”, la producción de clínker fue de 1650 toneladas por día. La mezcla cruda tenía un contenido de SO₃ del 0,25 % en peso. Se midió una cantidad de SO₃ fijada en el clínker del 0,70 por ciento en peso.

Para probar el método de la invención, el contenido de SO₃ en la mezcla cruda se aumentó del 0,25 por ciento en peso al 1,25 por ciento en peso, aumentando la cantidad de yeso natural. Los demás parámetros de la mezcla cruda permanecieron iguales. Se analizó el clínker y se observó que el SO₃ fijado en el clínker aumentó del 0,70 por ciento en peso al 2,0 por ciento en peso, así como el cloro fijado en el clínker, del 0,015 por ciento en peso antes al 0,085 por ciento en peso después, aún por debajo de los límites impuestos por las Normas Internacionales. La producción aumentó de 1650 toneladas por día a 1680 toneladas por día.

Las propiedades del clínker no se vieron afectadas.

Ejemplo 3:

El mismo enfoque utilizado en el Ejemplo 1 se usó en este ejemplo, esta vez en una planta con mayor capacidad.

Los parámetros registrados se pueden encontrar en la Tabla 4.

El combustible fósil utilizado fue coque de petróleo que contenía el 7 por ciento en peso de azufre expresado como S, aunque también se añadió RDF como combustible alternativo, que contenía el 1,05 por ciento en peso de cloro.

Tabla 4 - Parámetros de proceso antes y después de la adición de azufre

Planta B (Clínker gris)

Proceso	Variable	Antes	Después
Horno	Prod. de clínker (tdp)	3255	3301
Horno	Velocidad (rpm)	3,2	3,3
Horno	O ₂ (%)	2,5	3,1
Horno	Temp. final (°C)	1146	1167

Horno	Consumo de energía (kcal/kQ elk)	811	816
Mezcla cruda	LSF	98	98
Mezcla cruda	SR	2,6	2,6
Mezcla cruda	SO ₃ (%)	0,05	1,5
Mezcla cruda	Cl (%)	0,01	0,01
Clínker	LSF	97	97
Clínker	SR	2,6	2,6
Clínker	SO ₃ (%)	0,88	3,05
Clínker	Cl (%)	0,01	0,096
Clínker	Cal libre (%)	1,5	1,6
Coque de petróleo	Azufre (S)	7	7
Combustible alternativo	Cloro (Cl)	1,05	1,05
Energía	Tasa de sustitución (%) de RDF kcal/kcal	50	58

En el escenario “antes”, la producción de clínker fue de 3255 toneladas por día. La mezcla cruda tenía un contenido de SO₃ del 0,1 % en peso. Se midió una cantidad de SO₃ fijada en el clínker del 0,88 por ciento en peso.

- 5 Para probar el método de la invención, el contenido de SO₃ en la mezcla cruda se aumentó del 0,1 por ciento en peso al 1,5 por ciento en peso, usando anhídrita. Los demás parámetros de la mezcla cruda permanecieron iguales. Se analizó el clínker y se observó que el SO₃ fijado en el clínker aumentó del 0,88 por ciento en peso al 3,05 por ciento en peso, así como el cloro fijado en el clínker, del 0,01 por ciento en peso antes al 0,096 por ciento en peso después, aún por debajo de los límites impuestos por las Normas Internacionales. La producción aumentó de 3255 toneladas por día a 3301 toneladas por día.

Las propiedades del clínker no se vieron afectadas.

Ejemplo 4

- 15 El mismo enfoque utilizado en los Ejemplos 1 y 2 se usó en este ejemplo, esta vez en una línea de producción de cemento blanco. Los parámetros registrados se pueden encontrar en la Tabla 5.

20 La planta donde se realizó la prueba tiene un precalentador de 4 etapas, un horno de 68 metros de largo y un 3 % de inclinación.

Los combustibles utilizados fueron los mismos que en el Ejemplo 2. El combustible fósil utilizado fue coque de petróleo que contenía el 7 por ciento en peso de azufre expresado como S, aunque también se añadió RDF como combustible alternativo, que contenía el 1,05 por ciento en peso de cloro.

25 Tabla 5 - Parámetros de proceso antes y después de la adición de azufre.

Planta C (Clínker blanco)

Proceso	Variable	Antes	Después
Horno	Prod. de clínker (tdp)	1302	1310
Horno	Velocidad (rpm)	2,5	2,5
Horno	O ₂ (%)	2,0	2,1
Horno	Temp. final (°C)	1055	1042
Horno	Consumo de energía (kcal/kq elk)	1290	1303
Mezcla cruda	LSF	96	97
Mezcla cruda	SR	4,3	4,3
Mezcla cruda	SO ₃ (%)	0,12	1,0
Mezcla cruda	Cl (%)	0,1	0,1
Clínker	LSF	97	97
Clínker	SR	4,3	4,3
Clínker	SO ₃ (%)	1,0	2,7
Clínker	Cl (%)	0,02	0,09
Clínker	Cal libre (%)	1,6	1,8

Coque de petróleo	Azufre (S)	7	7
Combustible alternativo	Cloro (Cl)	1,05	1,05
Energía	Tasa de sustitución (%) de RDF kcal/kcal	48	58

En el escenario “antes”, la producción de clínker blanco fue de 1302 toneladas por día. La mezcla cruda tenía un contenido de SO₃ del 0,12 % en peso. Se midió una cantidad de SO₃ fijada en el clínker del 1,0 por ciento en peso.

- 5 Para probar el método de la invención, el contenido de SO₃ en la mezcla cruda se aumentó del 1,0 por ciento en peso al 2,7 por ciento en peso, usando anhidrita. Los demás parámetros de la mezcla cruda permanecieron iguales. Se analizó el clínker blanco y se observó que el SO₃ fijado en el clínker aumentó del 1,0 por ciento en peso al 2,7 por ciento en peso, así como el cloro fijado en el clínker, del 0,02 por ciento en peso antes al 0,09 por ciento en peso después, aún por debajo de los límites impuestos por las Normas Internacionales. La producción aumentó de 1302 toneladas por día a 1310 toneladas por día.

Las propiedades del clínker blanco no se vieron afectadas por el aumento de azufre.

- 15 Se puede observar a partir de los diversos ejemplos y pruebas que se requieren adiciones adicionales de azufre en la harina cruda para alcanzar el nivel de fijación de cloro en el clínker que permitirá operar la línea de producción de clínker usando RDF sin instalar sistemas de derivación.

- 20 La cantidad requerida de azufre según la invención la proporciona principalmente la fuente de azufre añadida a la harina cruda, incluso en el caso de que el combustible carbonáceo utilizado junto con RDF contenga hasta el 7 % de SO₃.

Típicamente, la relación de peso entre el azufre proporcionado por el combustible y el contenido de azufre en el clínker se sitúa entre el 0 (en el caso de que el combustible carbonáceo no contenga azufre) y el 0,15, que también se determinó a partir de resultados y pruebas no descritos.

- 25 Típicamente, el nivel de azufre que ha de conseguirse en el clínker para fijar el cloro se sitúa entre el 1,5 % y el 5 % en peso de equivalentes de SO₃.

- 30 Según la Tabla 2, la cantidad de SO₃ en el clínker procedente del combustible se limitará al 0,9-1 % en peso dependiendo de la sustitución del combustible carbonáceo por RDF.

Por lo tanto, el contenido final de SO₃ en el clínker según la invención provendrá principalmente del SO₃ añadido en la harina cruda. El aporte mínimo del SO₃ procedente de la harina cruda en el clínker final es del 50 al 70 % en peso, preferiblemente del 55 al 65 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Método para reducir la velocidad de evaporación de cloro de un combustible derivado de residuos (RDF) utilizado en un horno para la producción de clínker, sin necesidad de una derivación de cloro, y fijar el cloro en el clínker fijando el contenido de azufre añadido en el clínker, comprendiendo dicho método añadir azufre en el horno por medio de un combustible carbonáceo utilizado y/o adiciones de azufre a la harina cruda,
5
en donde el RDF tiene un contenido de cloro superior al 1,5 % en peso,
y en donde dicho combustible carbonáceo tiene del 4,5 % al 8 % en peso de azufre y/o dichas
10 adiciones de azufre a la harina cruda se añaden como una composición de un material sulfatado que tiene un mínimo de 30 % en peso de azufre expresado como SO₃ en su composición.
2. Método según la reivindicación 1 caracterizado por que el material sulfatado se elige del grupo que consiste en yeso natural, yeso sintético, ceniza volátil con contenido de azufre, placa de yeso, anhidrita, anhidrita sintética, yeso de París o una combinación de los mismos.
15
3. Método según la reivindicación 1, en donde el contenido de azufre que se consigue en el clínker para fijar el cloro está entre el 1,5 % y el 5 % en peso.

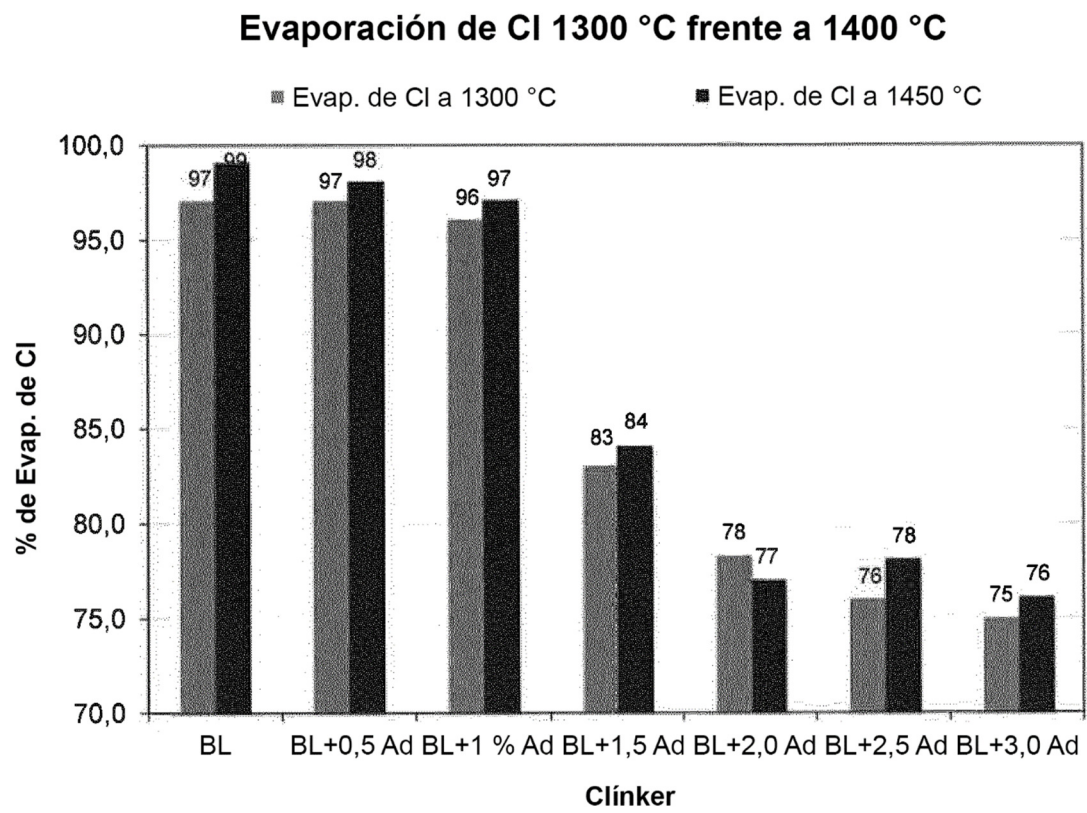


Figura 1