



19

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD DE

**PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL**

21. EXPEDIENTE No.

07-20539

54. TITULO: PROCESO PARA PRODUCIR CLINKER DE CEMENTO
PORTLAND Y CLINKER OBTENIDO

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C04B 7/00

71. SOLICITANTE: CEMEX TRADEMARKS WORLDWIDE LTD.

DOMICILIO: Romerstrasse 13, CH-2555 Brugg Bei Biel -
SUIZA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

01 MAR. 2007

22. BOGOTA, D.C.,

F.N. 05-03-2007

Poder, Curación

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I☒ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: CEMEX TRADEMARKS
WORLDWIDE LTD.Dirección: Romerstrasse 13, CH-2555 Brugg
Bel Biel - SUIZANacionalidad o Domicilio: Brugg-Bel Biel,
SUIZA

Lugar de Constitución: SUIZA

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO (74)

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 610 7420 Fax: 610 0706

E-mail: info@castellanosvco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 39'779.654 TPA 70,819

④

INVENTOR (ES) (72)

Nombre: HOMERO RAMIREZ TOBIAS, CARLOS ENRIQUE CASTILLO LINTON

Dirección: Talla 341, Col. Contry Tesoro, MX-Monterrey, N.L., MEXICO; Ojo de Agua
445, Col. Pozorero Anahuac, MX-San Nicolás de Los Garza, N.L., MEXICO

Nacionalidad o Domicilio: MEXICANA

⑤

PCT (88)

Solicitud Internacional No.

PCT/IB/2005/001942

Fecha

08/07/2005

Publicación Internacional No.

WO 2006/016210 A2

Fecha

16/02/2006

⑥

Título (54)

PROCESO PARA PRODUCIR CLINKER DE CEMENTO PORTLAND Y CLINKER
OBTENIDO

⑦

Clasificación Internacional (51)

C04B 7/00

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒NO ☐

MX

05/08/2004

PA/a/2004/007614

⑨

Comprobante de pago No.

07-13,824

Fecha

Febrero 15 de 2007

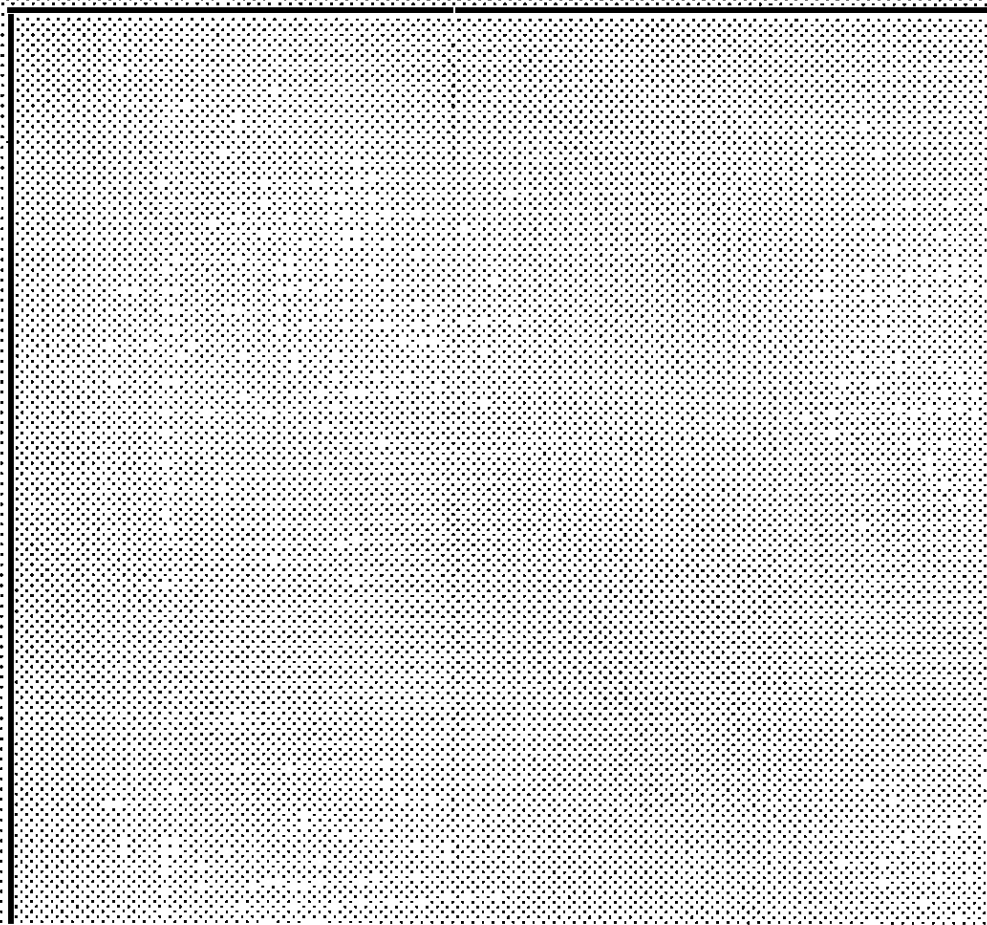
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☐ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros Tarjeta Propietario, Extracto para la Publicación

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

C.C. No. 39'779.854 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

01 MAR. 2007

PI457
3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 13,824
FECHA : FEBRERO 15 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 07-020539- -00000-0000
Fec: 2007-03-01 14:20:33 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEYII
Eve: 379 FASENACIONALII
Act 411 PRESENTACION Folios: 115

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
IVARG CASTELLANDS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	51030711	15/02/2007	2,616,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
16 February 2006 (16.02.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/016210 A2

(51) International Patent Classification:
C04B 7/00 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/IB2005/001942

(22) International Filing Date: 8 July 2005 (08.07.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
PA/a/2004/007614 5 August 2004 (05.08.2004) MX

(71) Applicant (for all designated States except US): CE-MEX TRADEMARKS WORLDWIDE LTD [CH/CH];
Romerstrasse 13, CH-2555 Brugg Bei Biel (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): RAMIREZ TOBIAS, Homero [MX/MX]; Talia 341, Col. Contry Tesoro, MX-Monterrey, N.L. (MX). CASTILLO LINTON, Carlos, Enrique [MX/MX]; Ojo de Agua 445, Col. Potrero Anahuac, MX-San Nicilos de Los Garza, N.L. (MX).

(74) Agent: BREESE DERAMBURE MAJEROWICZ; 38, Avenue de l'Opera, F-75002 Paris (FR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 2006/016210 A2

(54) Title: PROCESS TO PRODUCE PORTLAND CEMENT CLINKER AND OBTAINED CLINKER

(57) Abstract: A process for producing Portland cement clinker at low temperatures fixing the sulfur produced by burning high sulfur content coke fuel. The invention also describes a Portland cement clinker that includes new additional phases.

**PROCESS TO PRODUCE PORTLAND CEMENT CLINKER AND
OBTAINED CLINKER**

FIELD OF THE INVENTION

5

This invention relates to a process to produce a cement clinker and, specifically, it relates to a process to produce low-temperature Portland cement clinker fixing the SO₃ of the pet-coke produced by the firing of high sulfur content pet-coke.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

The processes and plants used to manufacture Portland cement clinker are well known. Generally, the manufacturing process consists in preparing a raw meal (raw mixture) comprising a mixture of materials such as limestone (CaCO₃), clay (argillaceous materials) (e.g., SiO₂, Al₂O₃) and iron minerals (e.g., Fe₂O₃). Typically, the raw meal preparation includes the steps of drying, pulverizing and supplying said materials in adequate proportions to achieve a clinker with the required composition to obtain a raw meal mixture having the final quality desired. Once the raw meal is prepared, pulverized and homogenized with the required composition, the next steps in the process of manufacturing of the Portland cement clinker are carried out: i) feeding said prepared raw meal to a kiln passing through a pre-heater; ii) calcining said preheated raw meal to transform the CaCO₃ into CaO and CO₂; iii) feeding the calcined meal to a sintering

CONFIRMATION COPY

kiln; and iv) sintering (also known as clinkering) the calcined meal to form the clinker phases such as tricalcium silicate (alite - C_3S), dicalcium silicate (belite - C_2S), tricalcium aluminate (C_3A) and tetracalcium aluminoferrite (C_4AF) and other minor phases.

5 In order to carry out this process, high amounts of energy are required during the drying, calcining and sintering (clinkering) steps to maintain the high temperatures in the process, which being about $1450^{\circ}C$., whereby requires the consumption of large amounts of fuel.

10 Currently, the availability of fuels with a high sulfur (S) content and their lower cost represent an opportunity for the cement industry, however, their use requires special operation and handling with new methods to facilitate their use without detriment to the continuous operation of the kiln.

15 One of the available lower cost fuels is petroleum coke having a high sulfur content. Due to its nature, it typically has a high elemental sulfur content (S) ranging from 4.5% to more than 7%. The sulfur included in the fuel has a significant effect when included in the combustion process in the manufacture of cement clinker. On the one hand, this type of fuel generates the heat necessary to maintain
20 the high process temperature. On the other hand, it produces SO_2 which, added to the SO_2 coming from the sulfur content in the raw materials conventionally used to form the raw meal, represents a significant amount. This sulfur content can produce blockages in the preheater when precipitating in the colder zones of the preheater
25 or the kiln ($800-900^{\circ}C$) if steps or special measures are not taken or adequate compensating methods are not used for processing.

As is known, the SO_2 contained both in the combustion gases as well as in the raw meals come in direct contact with the CaO (lime) and other compounds, forming sulfated calcium compounds (calcium sulfites and sulfates CaSO_3 and CaSO_4). When subjected to the high temperatures for forming the clinker phases, which are higher than the decomposition temperature, the sulfated compounds decompose again into SO_2 and CaO . The latter reacts to form new clinker compounds, and the SO_2 carried in the combustion gases returns back towards the kiln solids inlet to again react with incoming fresh CaO . In this way, a continuous cycle is set up with ever increasing sulfur concentrations. Upon reaching high enough concentrations of SO_2 , and having no outlet, sulfur compounds precipitate on the coldest areas of the preheater forming accumulations and blockages, such as in the preheater, the fume chamber, in the kiln itself, etc. This causes disturbances in the continuous operation of the process by reducing efficiency and, in more serious cases, stops the operation altogether; for example, when rings form in the clinkering kiln.

In the art, there have been efforts attempting to design installations, equipment and/or processes to enable the use of high sulfur content solid fuels by seeking to solve the problems related to the formation and excessive accumulation of SO_2 . However, the majority of the processes and/or plants to manufacture Portland cement clinker using high sulfur content solid fuel present certain disadvantages with respect to the complexity of the processes and equipment, as well as high costs. A more detailed discussion of

efforts carried out in relation to this technology are established in United States of America patent n°6,599,123 dated July 29th, 2003, entitled "Method for producing a cement clinker using coke with a high sulfur content". One proposed solution to the problems associated with the use of high sulfur content solid fuel is that which is described in United States of America Patent No. 6,383,283 granted on May 7th, 2002 to Joseph E. Doument, entitled "Control of the production of cement clinker through the analysis of sulfur in the final product". Unfortunately, the processes and/or plants referred to in said document, which use high sulfur content fuels in order to produce Portland cement clinker, are of no use for manufacturing a clinker at low temperatures where the raw meal does not include sulfurized components and agents that will encourage the creation of new clinker phases.

Processes for the production of a cement clinker at low temperatures or with low energy consumption that reduce the consumption of fuel are done by introducing mineralizing agents into the raw feeding mixture. Conventionally, mineralizing agents such as fluorite (CaF_2) and calcium sulfate (CaSO_4) are used as components in raw meal. It is known that the addition of mineralizing agents may alter the speed at which the clinkering reaction occurs, thus speeding up the reaction and decreasing the energy required for the clinkering reaction.

For example, United States of America Patent No. 5,698,027 describes a method and plant for producing mineralized Portland cement clinker, in which the preferred mineralizing source is a by-

product of the desulfurizing of combustion gases. The process and the plant described require equipment and additional stages for the treatment or feeding of the by-product of the combustion gases for the clinker production process. Furthermore, in order to avoid blockage or accumulation problems resulting from the decomposition of the calcium sulfate, the feeding of the mineralizing agent shall occur in: i) the calcination zone, ii) the tertiary air duct, or iii) the precalcination zone. Patent 5,698,027 is wrong when it suggests that mineralizer must be fed directly into the raw meal introduced into the clinkering kiln. Likewise, it neither shows nor provides examples of how high sulfur content solid fuel (for example petroleum coke) can be used as a mineralizing source in all stages of the process.

Spanish Patent No. 8605210 granted to the Superior Council for Scientific Investigation, entitled "Procedure for obtaining low energy consumption clinker using fluorite and sulfates as raw components" provides a method in which raw meal is mixed together with fluorite and the sulfate component ($\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$). This Spanish patent does not mention the specific application of coke fuel with high sulfur content and its specific process, in which sulfur released by burning the fuel is fixed in the calcinated meal inside the clinkering kiln in order to create the sulfate component without the problems of accumulation and blockage that occur when using this kind of fuel. In due course, the method described uses a corrector of the resultant clinker composition in order to adjust the content of the phase formation agent.

International Publication No. WO 93/21122 dated October 28th,

1992, published in the name of Aalborg Portland A/S, entitled "Composition of Cement" describes the combination of a mineralized cement, in other a words a cement produced using a mineralizer, with an "expander" in order to obtain a significant reduction in the consumption of energy and low CO₂ and NO_x emissions. It is known that adding a mineralizing agent to the clinker will increase its reactivity in order to use less in the preparation of cement. This document refers to the fact that the sulfate component may be introduced into the kiln as part of the fuel, in other words using fuel that contains sulfur. However, it does not describe the specific application of a fuel that contains sulfur nor of a solid coke fuel with high sulfur content or a specific process in which sulfur released by burning fuel is fixed in the calcinated meal in the clinkering kiln in order to create the sulfate component, without having to deal with the problems faced when using these types of fuel.

In accordance with the above, there is no document in this field that describes or suggests a process for producing Portland cement clinker at low temperatures fixing sulfur produced by burning coke fuel with a high sulfur content greater than 6.5% in which no sulfated compounds are used in the raw meal. Furthermore, none of the above-mentioned documents describe the phases of the clinker produced by means of this process. Therefore, a process is needed that will allow clinker to be produced more economically and more efficiently at low temperatures using high sulfur content fuels such as petroleum coke. This will avoid problems of CaSO₄ decomposition as well as those problems linked to blockage and incrustations due to

high concentrations of SO_2 and/or SO_3 in the system.

As a result, one of the aims of this invention is to provide a low energy process for producing cement clinker in which an increased percentage of sulfur generated by the combustion of solid fuel with a high sulfur content is established in the clinker, without the use of sulfated component in the raw meal and with the addition of an agent that encourages the formation of phases.

Another aim of this invention is to produce a clinker with new phases, but with characteristics similar to those of a Portland cement clinker.

A further aim of the invention is to provide a cement clinker that will eventually require the addition of a corrector of the resultant clinker composition depending on the quality and sulfur content of the solid fuel.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention involves a method for producing Portland cement clinker at low temperatures that includes the stages of: preparing a raw meal based on the Lime Saturation Factor (LSF), the Silica Module (SM) and the Alumina Module (AM) and the adjustment to the fineness of the raw mixture, the LSF being less than 1, the SM between 2 and 3 and the AM between 0 and 3, and the adjustment to the fineness shall be approximately 80% of the fineness in a mesh n.200 (approximately 75 microns); feeding the raw meal; preheating the raw meal; calcining the preheated raw meal; sintering the

calcinated raw meal in order to produce the Portland cement clinker;
and cooling the cement clinker; in which the control modules in stage
a) for the preparation of raw meal are based on the sulfur content of
the solid fuel that will be burnt and fixed in the calcinated raw meal;
5 and where the raw meal does not include sulfated compounds but
instead an agent is added in order to encourage the formation of
clinker phases in the raw meal before step b) feeding; and the
operating parameters of the kiln are controlled in order to allow an
increased or total fixing of the sulfur generated by burning solid fuel
10 in the calcinated raw meal such as CaSO_4 in order to create new
additional phases.

The invention also includes the production of a Portland type
cement clinker produced at low temperatures by burning petroleum
coke with a sulfur content of at least 6.5%, where the clinker
15 includes new additional phases.

DETAILED DESCRIPTION OF ILLUSTRATIVE PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

20 As we know, a conventional process for producing Portland
cement clinker includes the steps of: i) feeding the raw meal; ii)
preheating the raw meal using a preheating system; iii)
precalcinating the preheated raw meal using a precalciner; iv)
sintering the calcinated raw meal in a preferably rotating kiln in order
25 to produce the cement clinker; and v) cooling the resultant cement
clinker.

The raw meal fed to the rotating kiln is preheated and partially decarbonated in a preheating system and in a precalciner using the heat of the combustion gases drawn from the rotating kiln and from the precalciner. As the combustion gases and the raw meal are mixed, the lime (CaO) in the raw meal and the sulfur dioxide (SO_2) in the combustion gases react to form sulfated calcium compounds such as calcium sulfite (CaSO_3). The calcium sulfite is formed in the preheater and kiln inlet. The calcium sulfite reacts with the oxygen inside the preheating system to form calcium sulfate (CaSO_4), if there is enough oxygen. If there is not enough oxygen in the atmosphere at the kiln solids inlet to create a vigorously oxidizing atmosphere, the calcium sulfate may decompose into lime (CaO) and sulfur dioxide (SO_2) to generate accumulations in the kiln solids inlet. If there is not sufficient oxygen in the rotating kiln, carbon monoxide (CO) will be created which is a super reducer and which will facilitate the decomposition of the calcium sulfate at temperatures of less than 1500°C . This decomposition also leads to an increase in the sulfur dioxide concentration in the gas inside the kiln, which leads to deposits of sulfur compounds on the walls of the preheating system or in the kiln solids inlet. The deposits of sulfur compounds increase when it burns a solid fuel with a high sulfur content (i.e., over 6.5%), such as petroleum coke, due to the increased concentration of sulfur dioxide in the gas of the kiln. The increased sulfur circulation in the gases causes an increase in the amount of sulfated compounds. This can result in deposits to a degree sufficient to block the kiln inlet, the preheater (including the

preheater cyclones and the lines connecting the cyclones), thus stopping production.

To ensure the efficient use of the petroleum coke with a high sulfur content (over 6.5% by weight), the raw meal must be subjected to a previous treatment to improve its physical-chemical characteristics. Therefore, the preparation of components of the raw meal mixture for the production of Portland cement clinker at low temperatures using this invention are carried out in accordance with the teachings of United States of America Patent No. 6,599,123, which is included herein as reference.

For the treatment of the raw meal, also called targeted improvement, it is considered the evaluation and improvement of the burnability of the raw meal by means of adjustment to the control modules, the adjustment to the fineness of the raw meal measured in meshes n.200 (75 microns) and n.50 (300 microns).

The raw meal is generally composed of limestone (CaCO_3), clays (SiO_2 , Al_2O_3) and iron mineral (Fe_2O_3), in adequate ratios to achieve the quality desired for the cement clinker, i.e., in an adequate amount of the compounds mainly required to form the clinker, for example, tricalcium silicate. Control of the ratios of the raw materials is carried out by means of the relationship of the compounds (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3) called control modules. In general said control modules are: the Lime Saturation Factor (LSF), Silica Module (SM) and Alumina Module (AM).

The control modules are calculated in accordance with the following equations:

a) Lime Saturation Factor

$LSF=CaO/(2.8\ SiO_2 + 1.18\ Al_2O_3 + 0.65\ Fe_2O_3).$

b) Silica module

$SM= SiO_2 /(Al_2O_3 + Fe_2O_3).$

5 c) Alumina module

$AM= Al_2O_3 / Fe_2O_3$

As is known, high values in the control modules, for example, in the Lime Saturation Factor (LSF), the Silica Module (SM) and the Alumina Module (AM), result in raw meals difficult to transform into clinker (low burnability), see Table 1. These show the burnability of the raw meal as a function of the LSF. In addition, we know that the fineness of the raw meal (particle size) also affects the burnability thereof, while for a finer raw meal (see Table 2) the burnability improves.

TABLE 1

% of Free Lime

	LSF	T = 1350.degree. C.	T = 1450.degree. C.
20	88	1.415	0.408
	90	1.63	0.815
	92	2.068	0.827
	94	3.0385	1.304
	96	3.78	2.00
25	98	5.44	2.979

TABLE 2

	Mesh-		Mesh-				
5	200		200				
	(for		(for	LSF 92		LSF 98	
	LSF	Sam-	LSF	% of Free Lime		% of Free Lime	
	92)	ple	98)	1380.degree. C.		1450.degree. C.	1380.degree. C.
10							
	1450.degree. C.						
	76.75	1	76.75	1.95	0.74	*	*
	78.75	2	78.00	1.82	0.67	2.75	1.44
	80.74	3	80.40	1.62	0.62	2.21	1.11
	82.66	4	83.70	1.45	0.51	1.88	0.92
15	85.17	5	84.30	1.42	0.49	1.86	0.74
	87.00	6	86.80	1.35	0.45	1.69	0.68
	89.00	7	88.00	1.31	0.41	1.61	0.61

Using the treatment or optimization process of physical-chemical characteristics and the fineness of the raw meal, it is possible to make efficient use of a solid fuel with high sulfur content, thus avoiding problems linked to the burning of said fuel, in particular blockage during the preheater stages, blockage of the fume chamber and the formation of rings in the sintering kiln due to high concentrations of sulfur in combustion gases.

Using this invention, the values of the control modules for the

formulation of the raw meal mixture will be modified or optimized as a result of the solid fuel with high sulfur content that will be burned. Preferably, the values of the control modules for the formulation of the raw meal mixture will be principally based on the amount of sulfur
5 contained in the solid fuel to be burned, for example petroleum coke, which will be established at a higher percentage in the resulting clinker, such as calcium sulfate.

As well as conventional components (limestone $[\text{CaCO}_3]$, clays $[\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3]$ and iron mineral $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$, the raw meal for this invention
10 includes an agent that encourages the formation of phases or a mixture that is different to a sulfate compound. One preferred technique of this invention is the non-use of sulfated components in the raw meal. The agent used to encourage the formation of phases of the invention is selected from residual slag from the steel, copper,
15 etc industries; calcium fluorosilicate, heavy metal salts such as zinc, copper, molybdenum; alkaline sodium, potassium or lithium salts, fluorite, slag from precious materials such as gold, silver and platinum. The agent used to encourage the formation of phases shall be added to the raw meal in an amount that will vary by
20 approximately 0.1 to 1.0% of the weight of the raw meal.

The addition of the agent that will encourage the formation of phases in this invention or a mixture of agents that are non-sulfated compounds and which are not normally used in raw meal, can alter the speed at which the clinkering reaction occurs and decrease the
25 consumption of energy required for said clinkering reaction in order to obtain the clinker at a temperature of approximately 1300°C .

After the raw meal has been treated in order to optimize its physical-chemical characteristics as mentioned above and after the agent for encouraging the formation of phases has been added in a proportion of approximately 0.1 to 1% of the total weight of said raw meal, it is fed into a preheater and subsequently into a precalciner in order to submit the optimized raw meal to heating, drying and decarbonating operations. This is carried out through close contact with the combustion gases of the fuel fed into the burner of the precalciner and/or into the main burner of the rotating clinkering kiln, in which the S produced as SO_2 mainly by the combustion gases of the petroleum coke with high sulfur content (greater than 6.5%), comes into close contact with the raw meal in order to fix itself in said raw meal and together with the CaO form sulfated compounds such as $CaSO_3$ and $CaSO_4$ among others, produced by the reaction of the lime (CaO) of the raw meal and the sulfur dioxide (SO_2) contained in said combustion gases.

The applicants for this invention have discovered that the use of an optimized raw meal that does not include the addition of sulfated components, but which includes at least one agent to encourage the formation of clinker phases, combined with the control of certain parameters of the process such as: i) residence time of the optimized raw meal, ii) control of the SO_3 and the O_2 in the kiln inlet ensures the oxidation of the sulfur compound provided by the fuel (for example coke with a sulfur content of at least 6.5%), iii) control of the CO in the kiln inlet in an amount less than or equal to 500 p.p.m, and iv) control of the temperature (between 1250 and 1300°C)

inside the kiln, allows increased, if not total fixing of the sulfur generated by burning solid fuel in the calcinated raw meal such as CaSO_4 in order to create new additional desired phases, such as $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ and/or CS .

5 Subsequently, a corrector of the resultant clinker composition is used in order to adjust the content of the agent to encourage the formation of phases. Said corrector of the composition is selected from a group including anhydrate, bastnasite, pyrite, langbeinite, barium, any industrial residue that contains sulfur, gases resulting
10 from the desulfurization of combustion gases, cement kiln powders, etc.

 In other words and as established in United States of America patent n°6,599,123, reducing the temperature in the clinkering stage is fundamental as an operational measure in order to be able to use
15 coke with high sulfur content (for example, at least 6.5%), thus avoiding as far as possible problems associated with said coke.

 According to the invention, the operating conditions of the clinkering kiln must be selected in such a way that, together with the optimized raw material, the agent to encourage the formation of
20 clinker phases and the above-mentioned controls, the sulfur of the petroleum coke with high sulfur content, i.e. with more than 6.5% of the weight of sulfur can be efficiently fixed in the clinker.

 An important factor to achieve reduction of the clinkering temperature and to minimize the problems related to the sulfated
25 compounds produced by the reaction of CaO and the combustion gases of the fuel with high sulfur content to obtain a clinker with

adequate properties, resides in the measurement of the sulfur content which is fixed and which is a part of the clinker composition measured as SO_3 . The control parameter for the SO_3 in the clinker is established as a function of the produced sulfur is produced by means of burning the solid fuel.

The process for producing cement clinker of the present invention, also considers as another important factor for the control of the process, the measurement of the SO_3 in the calcinated material coming from the previous cyclone to the kiln inlet, the increase in the SO_3 content in this calcinated material indicates that the sulfur cycle (inside the system) is concentrating. Thus, the clinker produced in the rotating clinkering kiln utilizing the process of the present invention using coke with a high sulfur content allows for a reduction in, and even eliminates the need for, the addition of a corrector of the resultant clinker composition (e.g., gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) in the cement, as regulator of the setting times.

We provide the following examples only for illustrative purposes and in no way are they intended to limit the scope of the present invention.

EXAMPLES

Example 1

A raw meal is prepared based on a solid fuel with high sulfur content, such as petroleum coke with more than 8.5% sulfur. The

materials of which the raw meal is composed include limestone and clays and are treated in order to prepare an optimized raw meal of which 65.3% of its weight is limestone and 29.3% of its weight is clay, based on the total weight of the raw meal, which exhibits the following control modules:

Materials	
Limestone	65.3%
Clays	29.3%
LFS	95-96%
SM	2.7-2.8
AM	2.8-2.9

Before the optimized raw meal is fed, fluorite is added in the amount of 0.25% based on the total weight of the optimized raw meal in order to encourage the formation of phases.

The optimized raw meal is fed into a clinkering kiln passing through a preheater and a precalciner where SO_3 and O_2 content is controlled at the kiln inlet in order to ensure oxidation of the sulfur compound, and it is checked that CO content at the kiln inlet is less than or equal to 500 p.p.m. The clinkering reaction in the kiln takes place at a temperature of 1300°C and adequate residence time is required in order to allow increased fixing of up to 100% of the sulfur

generated by the burning of the solid fuel in the calcinated raw meal such as CaSO_4 and other sulfated compounds. This will create a clinker with the following additional mineralogical phases:

5

Mineralogical phases of the clinker	
C_3S	++++
C_2S	+++
C_3A	++
C_4AF	++
$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$	+
CS	+

Once the clinkering reaction has occurred and new additional phases have been formed, the clinker is conducted to a grill cooler where the resulting clinker has the following composition:

10

15

Compound	Clinker (%)
SiO ₂	21.34
Al ₂ O ₃	5.77
Fe ₂ O ₃	2.02
CaO	64.80
MgO	1.37
SO ₃	3.12
Na ₂ O	0.38
K ₂ O	0.74
TiO ₂	0.24
P ₂ O ₅	0.08
Mn ₂ O ₃	0.05
CaF ₂	0.51
TOTAL	100.4
Free Lime	1.05
LFS	95.48
SM	2.74
AM	2.86

Example 2.

- 5 A raw meal is prepared using a solid fuel with a high sulfur content, such as petroleum coke with more than 8.5% sulfur. The materials of which the raw meal is composed include limestone,

clays, iron mineral and T ash and are treated in order to prepare an optimized raw meal of which 66.4% of its weight is limestone, 29.1% clays, 1.5% iron mineral and between 3.0% and 5.0% T ash, based on the total weight of the raw meal, which exhibit the following control

5 modules:

Materials	
Limestone	66.4%
Clays	29.1%
Iron Mineral	1.5%
Ash T	3.0 a 5.0%
LFS	96 - 97%
SM	2.0-2.4
AM	1.9 - 2.0

10 Before the optimized raw meal is fed, fluorite is added in the amount of 0.30% based on the total weight of the optimized raw meal In order to encourage the formation of phases.

The optimized raw meal is fed into a clinkering kiln passing through a preheater where SO₃ and O₂ content is controlled at the

15 kiln inlet in order to ensure oxidation of the sulfur compound, and it is checked that CO content at the kiln inlet is less than or equal to 500 p.p.m. The clinkering reaction in the kiln takes place at a

temperature of 1300°c and adequate residence time is required in order to allow increased fixing of up to 100% of the sulfur generated by the burning of the solid fuel in the calcinated raw meal such as CaSO₄ and other sulfated compounds. This will create a clinker with

5 the following additional mineralogical phases:

Mineralogical phases of the clinker	
C ₃ S	++++
C ₂ S	+++
C ₄ AF	++
C ₃ A	++
C $\underline{\text{S}}$	+

10 Once the clinkering reaction has occurred and new additional phases have been formed, the clinker is conducted to a satellite cooler where the resulting clinker has the following composition:

15

Compound	Clinker (%)
SiO ₂	20.32
Al ₂ O ₃	5.91
Fe ₂ O ₃	3.16
CaO	63.79
MgO	1.26
SO ₃	2.99
Na ₂ O	0.29
K ₂ O	1.09
TiO ₂	0.26
P ₂ O ₅	0.10
Mn ₂ O ₃	0.12
CaF ₂	0.71
TOTAL	100.0
Free Lime	0.77
LFS	96.75
SM	2.24
AM	1.87

Example 3

A raw meal is prepared based on a solid fuel of petroleum coke with more than 8.5% sulfur in order to produce a white clinker. The materials of which the raw meal is composed include limestone and kaolin and are treated in order to prepare an optimized raw meal of which 80% of its weight is limestone and 19.75% of its weight is kaolin, based on the total weight of the raw meal, which exhibits the following control modules:

10

Materials	
Limestone	80.0%
Kaolin	19.75%
LFS	95 - 97%
SM	2.7 - 2.8
AM	2.8 - 2.9

Before the optimized raw meal is fed, fluorite is added in the amount of 0.25% based on the total weight of the optimized raw meal in order to encourage the formation of phases.

The optimized raw meal is fed into a clinkering kiln passing through a preheater and a precalciner where SO₃ and O₂ content is controlled at the kiln inlet in order to ensure oxidation of the sulfur

compound, and it is checked that CO content at the kiln inlet is less than or equal to 500 p.p.m. The clinkering reaction in the kiln takes place at a temperature of 1350°c and adequate residence time is required in order to allow Increased fixing of up to 100% of the sulfur generated by the burning of the solid fuel in the calcinated raw meal such as CaSO₄ and other sulfated compounds. This will create a clinker with the following additional mineralogical phases:

Mineralogical phases of the clinker	
C ₃ S	++++
C ₂ S	+++
C ₃ A	NO
C ₄ AF	NO
C ₄ A ₃ <u>S</u>	+
C <u>S</u>	+

Once the clinkering reaction has occurred and new additional phases have been formed, the clinker is conducted to a grill cooler where the resulting clinker has the following composition:

Compound	White clinker (%)
SiO ₂	22.69
Al ₂ O ₃	5.82
Fe ₂ O ₃	0.18
CaO	86.76
MgO	0.73
SO ₃	3.37
Na ₂ O	0.08
K ₂ O	0.11
TiO ₂	0.06
P ₂ O ₅	0.07
Mn ₂ O ₃	0.01
CaF ₂	0.46
TOTAL	
Free Lime	1.11
LFS	94.67
SM	3.78
AM	32.33

Even though the invention has been illustrated and described to
5 a certain extent, we must emphasize the fact that numerous possible
modifications may be required for this invention. Therefore, the

invention should not be considered to be restricted in any way except by that which is demanded by the above technique and by the spirit of the attached claims.

CLAIMS

1. A method for producing Portland cement clinker at low temperatures including the stages of:

- 5 a) preparing a raw meal based on the Lime Saturation Factor (LSF), the Silica Module (SM) and the Alumina Module (AM) and the adjustment of the fineness of the raw mixture, with the LSF being less than 1, the SM between 2 and 3 and the AM between 0 and 3, and the adjustment of fineness must be approximately 80% of the
- 10 fineness in a mesh n.200 (approximately 75 micrones);
- b) feed the raw meal;
- c) preheat the raw meal;
- d) calcinate the preheated raw meal;
- e) sinter the calcinated raw meal in order to produce
- 15 Portland cement clinker; and
- f) cool the cement clinker;

This process is characterized by the following:

the control modules in stage a) for preparation of the raw meal are based on the sulfur content of the solid fuel that will be burned

20 and fixed in the calcinated raw meal;

the raw meal does not include sulfated compounds, instead it contains an agent that is added in order to encourage the formation of clinker phases in the raw meal before step b) feeding; and

the operating parameters of the kiln are controlled as followed:

- 25 i) Residence time of the raw meal in the kiln;

- ii) SO_3 and O_2 at the inlet of the kiln in order to ensure the oxidation of the sulfur compound created by the fuel with a sulfur content of at least 6.5%;
- iii) CO at the kiln inlet less than or equal to 500 p.p.m.;
- 5 and
- iv) Temperature in the kiln between 1250 and 1300°C;
- in order to allow, if not total, at least increased fixing of the sulfur generated by burning solid fuel in the calcinated raw meal such as CaSO_4 in order to create new additional phases.

10

2. A process according to claim 1, also characterized by the fact that the solid fuel used to preheat, decarbonate and sinter the raw meal is petroleum coke with a sulfur content of more than 6.5% of its total weight.

15

3. A process according to claim 1, also characterized by the fact that the agent used to encourage the formation of clinker phases is selected from the group made up of: residual slag from the steel, copper and similar industries; calcium fluorosilicate, heavy metal salts such as zinc, copper, molybdenum; alkaline sodium, potassium

20 or lithium salts, fluorite, slag from precious materials such as gold, silver and platinum.

4. A process according to claim 1, characterized by the fact

25 that it includes the step of:

adding a corrector of the resultant clinker composition in order

to adjust the content of the agent and encourage the formation of phases.

5. A process according to claim 4, also characterized by the fact that the corrector of the resultant clinker composition is selected from the group made up of: anhydrite, bastnasite, pyrite, langbeinite, barium, any industrial residue that contains sulfur, desulfurization gases from combustion gases, cement kiln powders and/or mixtures of the same.

10

6. A Portland cement clinker produced at low temperatures by burning petroleum coke with a sulfur content of at least 6.5% and without using sulfated compounds in the raw meal, which includes the following phases:

15

- a) C_3S ;
- b) C_2S ;
- c) C_3A ;
- d) C_4AF ;

20

The clinker is characterized by the formation of the following new phases:

- e) C_4A_3S ; and
- f) CS .

WO 2006/016210

PCT/IB2005/001942

PROCESO PARA PRODUCIR CLINKER DE CEMENTO PORTLAND Y

CLINKER OBTENIDO

CAMPO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a un proceso para producir un clinker de cemento y específicamente se refiere a un proceso para producir clinker de cemento Portland a baja temperatura fijando el SO_3 del coque de petróleo producido mediante el quemado de coque de petróleo con alto contenido de azufre.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los procesos y las plantas utilizadas para manufacturar clinker de cemento Portland son bien conocidos. El proceso de manufactura consiste en general en preparar una mezcla bruta, la cual comprende una mezcla de materiales tales como piedra caliza (CaCO_3), arcilla (materiales argiláceos)(por ejemplo SiO_2 , Al_2O_3), y materiales ferrosos (por ejemplo Fe_2O_3). La preparación de la mezcla bruta incluye típicamente

15 los pasos de secado, pulverizado y suministro de tales materiales en proporciones adecuadas con el fin de obtener un clinker que tenga la composición requerida para obtener una mezcla bruta que posea la calidad final deseada. Una vez que la mezcla bruta ha sido preparada, pulverizada y homogenizada con la composición requerida, entonces se llevan a cabo los siguientes pasos en el proceso de manufactura del

20 clinker de cemento Portland: i) alimentación de dicha mezcla bruta preparada a un horno atravesando un pre-calentador; ii) calcinación de dicha mezcla bruta precalentada con el fin de transformar el CaCO_3 en CaO y CO_2 ; iii) alimentación de la mezcla calcinada a un horno de sinterización; y iv) sinterización (también conocida como clinkerización) de la mezcla calcinada con el fin de formar fases de clinker tales

25 como silicato tricálcico (alita - C_3S), silicato dicálcico (belita - C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y aluminoferrita tetracálcica (C_4AF) y otras fases menores.

Para llevar a cabo este proceso se requieren altas cantidades de energía durante los pasos del secado, calcinado y sinterización (clinkerización) con el fin de mantener las

altas temperaturas en el proceso, las cuales son de aproximadamente 1450°C, requiriéndose entonces el consumo de enormes cantidades de combustible.

Actualmente la disponibilidad de combustibles con alto contenido de azufre (S) y su bajo costo constituyen una oportunidad para la industria del cemento, sin embargo su utilización requiere operación y manejo especiales con métodos nuevos con el propósito de facilitar su uso sin detrimento para la operación ininterrumpida del horno.

Uno de los combustibles de bajo costo que está disponible es el coque de petróleo que tiene alto contenido de azufre. Debido a su naturaleza, el coque de petróleo tiene un elevado contenido de azufre elemental (S) que está entre 4,5% y más de 7%. El azufre incluido en el combustible tiene un efecto significativo al ser incluido en el proceso de combustión en la manufactura de clínker de cemento. Por otro lado, este tipo de combustible genera el calor necesario para mantener la alta temperatura del proceso. Además este tipo de combustible produce SO₂, el cual representa una cantidad considerable añadido al SO₂ proveniente del contenido de azufre de las materia primas usadas convencionalmente para formar la mezcla bruta. Si no se toman medidas especiales o no se usan los métodos de compensación apropiados para el procesamiento, este contenido de azufre puede producir bloqueos en el precalentador al precipitarse en las zonas más frías del precalentador o del horno (800-900°C).

Como se sabe, el SO₂ contenido tanto en los gases de combustión como también en las mezclas brutas entra en contacto directo con el CaO (óxido de calcio) y con otros compuestos, formando compuestos sulfatados de calcio (sulfitos y sulfatos de calcio CaSO₃ y CaSO₄). Al ser sometidos a las altas temperaturas para formar las fases del clínker, temperaturas las cuales son más elevadas que la temperatura de descomposición, los compuestos sulfatados se descomponen de nuevo convirtiéndose en SO₂ y CaO. Este último reacciona para formar nuevos compuestos de clínker, y el SO₂ transportado en los gases de combustión retorna hacia la entrada

de sólidos del horno para reaccionar otra vez con el CaO fresco que ingresa. De este modo se establece un ciclo ininterrumpido con concentraciones cada vez mayores de azufre. Al alcanzar concentraciones suficientemente altas de SO₂ y no teniendo salida alguna, los compuestos de azufre se precipitan en las áreas más frías del precalentador formando acumulaciones y bloqueos, por ejemplo en el precalentador, en la campana de humos, en el horno mismo, etc. Esto causa alteraciones en la operación continua del proceso, reduciendo la eficiencia y en casos más graves deteniendo completamente la operación; por ejemplo cuando se forman anillos en el horno de clinkerización.

En este campo de la técnica se han hecho intentos por diseñar instalaciones, equipo y/o procesos que posibiliten el uso de combustibles sólidos de alto contenido de azufre buscando resolver los problemas relacionados con la formación y la excesiva acumulación de SO₂. No obstante, la mayoría de los procesos y/o de las plantas para manufacturar clinker de cemento Portland que usan combustible sólido de alto contenido de azufre presentan ciertas desventajas con respecto a la complejidad de los procesos y del equipo, así como también altos costos. En la Patente de los Estados Unidos de América No. 6,599,123 fechada el 29 de Julio de 2003, titulada "Método para producir un clinker de cemento utilizando coque con un alto contenido de azufre", se establece una discusión más detallada de los intentos llevados a cabo en relación con esta tecnología. Una de las soluciones propuestas para los problemas asociados con el uso de combustible sólido de alto contenido de azufre es la descrita en la Patente de los Estados Unidos de América No. 6,383,283 concedida el 7 de Mayo de 2002 a Joseph E. Doument, titulada "Control de la producción de clinker de cemento mediante el análisis del azufre en el producto final". Desafortunadamente los procesos y/o las plantas a los que se hace alusión en dicho documento, que usan combustibles de alto contenido de azufre para producir clinker de cemento Portland, no son útiles para producir un clinker a temperaturas bajas en

donde la mezcla bruta no incluye componentes sulfurizados y agentes que estimulen la creación de nuevas fases de clinker.

Los procesos para la producción de un clinker de cemento a bajas temperaturas o con bajo consumo de energía que reduzca el consumo de combustible se logran mediante la introducción de agentes de mineralización a la mezcla bruta de alimentación. Convencionalmente se usan como componentes en mezcla bruta agentes de mineralización tales como fluorita (CaF_2) y sulfato de calcio (CaSO_4). Se sabe que la adición de agentes de mineralización puede alterar la velocidad a la cual tiene lugar la reacción de clinkerización, acelerando así la reacción y reduciendo la energía requerida para la reacción de clinkerización.

La Patente de los Estados Unidos de América No. 5,698,027, por ejemplo, describe un método y una planta para producir clinker mineralizado de cemento Portland, en donde la fuente preferida de mineralización es un subproducto del desazufamiento de los gases de combustión. El proceso y la planta descritos requieren equipo y pasos adicionales para el tratamiento o la alimentación del subproducto de los gases de combustión para el proceso de producción del clinker. Además, con el fin de evitar los problemas de bloqueo o de acumulación que resultan de la descomposición del sulfato de calcio, la alimentación del agente de mineralización ha de tener lugar en: i) la zona de calcinación, ii) el conducto de aire terciario, o iii) la zona de precalcinación.

La Patente 5,698,027 está errada al sugerir que el agente de mineralización debe alimentarse directamente a la mezcla bruta introducida en el horno de clinkerización. Asimismo dicha patente no muestra ni proporciona ejemplos de cómo el combustible sólido de alto contenido de azufre (por ejemplo coque de petróleo) puede ser utilizado como fuente de mineralización en todos los pasos del proceso.

La Patente española No. 8605210 concedida al Consejo Superior para la Investigación Científica, titulada "Procedimiento para obtener clinker con bajo consumo de energía usando fluorita y sulfatos como componentes brutos", proporciona un método en el cual la mezcla bruta se mezcla junto con fluorita y el

componente de sulfato ($\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$). Esta patente española no menciona la aplicación específica del combustible de coque con alto contenido de azufre y su proceso específico, en el cual el azufre liberado quemando el combustible se fija a la mezcla calcinada dentro del horno de clinkerización con el fin de crear el componente de sulfato sin los problemas de acumulación y bloqueo que se presentan al utilizar este tipo de combustible. A su debido tiempo, el método descrito utiliza un corrector de la composición de clínker resultante con el propósito de ajustar el contenido del agente de formación de fases.

La Publicación Internacional No. WO 93/21122 fechada el 28 de Octubre de 1992, publicada en nombre de Aalborg Portland A/S, titulada "Composición de cemento", describe la combinación de un cemento mineralizado, en otras palabras un cemento producido utilizando un agente de mineralización, con un "expansor" para obtener una reducción significativa en el consumo de energía y bajas emisiones de CO_2 y NO_x .

Se sabe que adicionar un agente de mineralización al clínker aumentará su reactividad con el fin de usar menos energía en la preparación del cemento. El documento mencionado hace referencia al hecho de que el componente de sulfato puede ser introducido en el horno como parte del combustible, en otras palabras usando combustible que contiene azufre. Sin embargo, dicho documento no describe la aplicación específica de un combustible que contiene azufre ni de un combustible sólido de coque con alto contenido de azufre, así como tampoco un proceso específico en el cual el azufre liberado mediante el combustible quemado se fija en la mezcla calcinada en el horno de clinkerización para crear el componente de sulfato sin tener que ocuparse de los problemas enfrentados al utilizar estos tipos de combustible.

De acuerdo con lo expuesto aquí arriba, no existe en este campo documento alguno que describa o sugiera un proceso para producir clinker de cemento Portland a bajas temperaturas

5 fijando el azufre producido mediante quemado de combustible de coque con un alto contenido de azufre mayor de 6,5% en el cual no se utilicen compuestos sulfatados en la mezcla bruta. Además, ninguno de los documentos mencionados arriba describe las fases del clinker producido por medio de tal proceso. Por consiguiente se necesita un proceso que permita la producción de clinker más económicamente y más eficientemente a bajas temperaturas usando combustibles de alto contenido de
10 azufre tales como por ejemplo coque de petróleo. Esto evitará problemas de descomposición del CaSO_4 y también evitará los problemas asociados con el bloqueo y las incrustaciones debidas a las altas concentraciones de SO_2 y/o de SO_3 en el sistema.

Como resultado, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un
15 proceso de baja energía para producir clinker de cemento, proceso en el cual se establece un porcentaje aumentado de azufre generado mediante la combustión de combustible sólido que tiene un alto contenido de azufre, sin usar un componente sulfatado en la mezcla bruta y con la adición de un agente que estimula la formación de fases.

20 Otro objetivo de la presente invención es producir un clinker con fases nuevas, pero con características similares a aquellas de un clinker de cemento Portland.

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un clinker de cemento que, dependiendo tanto de la calidad como también del contenido de azufre del combustible sólido,

25 requiera eventualmente la adición de un corrector de la composición de clinker resultante.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención involucra un método para producir clínker de cemento Portland a bajas temperaturas que incluye los pasos de: preparación de una mezcla bruta basada en el Factor de Saturación de Cal (LSF), en el Módulo de Sílice (SM) y en el Módulo de Alúmina (AM) y en el ajuste a la finura de la mezcla bruta, siendo el LSF menor de 1, siendo el SM entre 2 y 3, y siendo el AM entre 0 y 3, y el ajuste a la finura ha de ser aproximadamente 80% de la finura en una malla n.200 (aproximadamente 75 micrones); alimentación de la mezcla bruta; precalentamiento de la mezcla bruta; calcinación de la mezcla bruta precalentada; sinterización de la mezcla bruta calcinada con el fin de producir el clínker de cemento Portland; y enfriamiento del clínker de cemento; en donde los módulos de control en la etapa a) para la preparación de la mezcla bruta se basan en el contenido de azufre del combustible sólido que será quemado y fijado en la mezcla bruta calcinada; y donde la mezcla bruta no incluye compuestos sulfatados, sino que en lugar de ellos se adiciona un agente con el fin de estimular la formación de fases de clínker en la mezcla bruta antes de la etapa b) alimentación; y los parámetros de operación del horno son controlados con el fin de permitir un aumento o una fijación total del azufre generado mediante el quemado del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, tal como CaSO_4 , para crear fases adicionales nuevas.

La presente invención también incluye la producción de un clínker de cemento tipo Portland producido a bajas temperaturas mediante quemado de coque de petróleo con un contenido de azufre de por lo menos 6,5%, en donde el clínker incluye fases adicionales nuevas.

DESCRIPCION DETALLADA DE FORMAS DE REALIZACION

ILUSTRATIVAS PREFERIDAS DE LA INVENCION

Tal como lo sabemos, un proceso convencional para producir clínker de cemento Portland incluye los pasos de: i) alimentación de la mezcla bruta; ii) precalentamiento de la mezcla bruta usando un sistema de precalentado; iii) precalcinación de la mezcla bruta precalentada usando un precalcinator; iv) sinterización de la mezcla

bruta calcinada en un horno preferentemente rotatorio con el fin de producir el clinker de cemento; y v) enfriamiento del clinker de cemento resultante.

La mezcla bruta alimentada al horno rotatorio es precalentada y parcialmente descarbonatada en un sistema de precalentamiento y en un precalcinador usando el calor de los gases de combustión extraídos del horno rotatorio y del precalcinador. A

medida que son mezclados los gases de combustión y la mezcla bruta, la cal (CaO) de la mezcla bruta y el dióxido de azufre (SO_2) de los gases de combustión reaccionan para formar compuestos de calcio sulfatados, tales como sulfito de calcio (CaSO_3). El sulfito de calcio se forma en el precalentador y en la entrada del horno.

Si hay suficiente oxígeno, entonces el sulfito de calcio reacciona con el oxígeno que se encuentra en el interior del sistema de precalentamiento para formar sulfato de calcio (CaSO_4). Si no hay suficiente oxígeno en la atmósfera en la entrada de sólidos del horno como para crear una atmósfera vigorosamente oxidante, entonces el sulfato de calcio puede descomponerse convirtiéndose en cal (CaO) y dióxido de azufre (SO_2), generando acumulaciones en la entrada de sólidos del horno.

Si no hay suficiente oxígeno en el horno rotatorio, entonces se creará monóxido de carbono (CO), el cual es un super-reductor y el cual facilita la descomposición del sulfato de calcio a temperaturas menores de 1500°C . Esta descomposición también da lugar a un aumento de la concentración de dióxido de azufre en el gas dentro del horno, lo que a su vez da lugar a depósitos de compuestos de azufre en las paredes del sistema de precalentamiento o en la entrada de sólidos del horno.

Los depósitos de compuestos de azufre se incrementan cuando se quema un combustible sólido con alto contenido de azufre (es decir con un contenido mayor de 6,5%), tal como por ejemplo coque de petróleo, debido al aumento de la concentración de dióxido de azufre en el gas del horno. El incremento de circulación de azufre en los gases produce un aumento de la cantidad de compuestos sulfatados. Esto puede dar como resultado depósitos en un grado suficiente como para bloquear la entrada del horno, el precalentador (incluyendo los ciclones del

precalentador y los conductos que conectan los ciclones), deteniendo así la producción.

Para garantizar el uso eficiente del coque de petróleo de alto contenido de azufre (más de 6,5% del peso), la mezcla bruta ha de ser sometida a un tratamiento previo con el propósito de mejorar sus características físico-químicas. Por consiguiente, la preparación de los componentes de la mezcla bruta para la producción de clínker de cemento Portland a bajas temperaturas usando la presente invención se lleva a cabo de acuerdo con las enseñanzas de la Patente de los Estados Unidos de América No. 6,599,1234, la cual se incluye aquí a manera de referencia.

Para el tratamiento de la mezcla bruta, también llamado mejoramiento dirigido, se toma en consideración la evaluación y el mejoramiento de la combustibilidad de la mezcla bruta mediante el ajuste a los módulos de control, el ajuste a la finura de la mezcla bruta medida en mallas n.200 (75 micrones) y n.50 (300 micrones).

La mezcla bruta está compuesta generalmente de piedra caliza (CaCO_3), arcillas (SiO_2 , Al_2O_3) y mineral de hierro (Fe_2O_3), en proporciones apropiadas para alcanzar la calidad deseada para el clínker de cemento, es decir en una cantidad apropiada de los compuestos principalmente requeridos para formar el clínker, por ejemplo silicato tricálcico. El control de las proporciones de las materias brutas se lleva a cabo por medio de la relación de los compuestos (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3) denominada módulos de control. En general dichos controles son: el Factor de Saturación de Cal (LSF), el Módulo de Sílice (SM) y el Módulo de Alúmina (AM).

Los módulos de control se calculan de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

a) Factor de saturación de cal

$$\text{LSF} = \text{CaO} / (2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

b) Módulo de sílice

$$\text{SM} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

c) Módulo de alúmina

$$\text{AM} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

5

Tal como se sabe, los valores altos en los módulos de control, por ejemplo en el factor de saturación de cal (LSF), en el módulo de sílice (SM) y en el módulo de alúmina (AM), dan por resultado mezclas brutas difíciles de transformar en clínker (baja combustibilidad), ver Tabla 1. Ella muestra la combustibilidad de la mezcla bruta en función del LSF. Además, nosotros sabemos que la finura de la mezcla bruta (tamaño de partícula) también afecta su combustibilidad, pudiendo apreciarse que la combustibilidad se incrementa para una mezcla bruta más fina (ver Tabla 2).

TABLA 1
% de Cal Libre

LSF	T = 1350 grados C	T = 1450 grados C
88	1.415	0.408
90	1.63	0.815
92	2.068	0.827
94	3.0385	1.304
96	3.78	2.00
98	5.44	2.979

15

TABLA 2

			FSC 92		FSC 98	
MALLA	MUESTRA	MALLA	1380 °C	1450 °C	1380°C	1450 °C
76.75	1	76.75	1.95	0.74	*	*
78.75	2	78.00	1.82	0.67	2.75	1.44
80.74	3	80.40	1.62	0.62	2.21	1.11
82.66	4	83.70	1.45	0.51	1.88	0.92
85.17	5	84.30	1.42	0.49	1.86	0.74
87.00	6	86.60	1.35	0.45	1.69	0.68

89.00	7	88.00	1.31	0.41	1.61	0.61
-------	---	-------	------	------	------	------

5

Usando el tratamiento o proceso de optimización de las características físico-químicas y la finura de la mezcla bruta es posible hacer uso eficiente de un combustible sólido con alto contenido de azufre, evitando de esta forma problemas asociados con el quemado de dicho combustible, en particular el bloqueo durante los pasos de precalentamiento, el bloqueo de la campana de humos y la formación de anillos en el horno de sinterización debido a las altas concentraciones de azufre en los gases de combustión.

10

Usando la presente invención, los valores de los módulos de control para la formulación de la mezcla bruta se modifican o se optimizan como resultado del combustible sólido con alto contenido de azufre que ha de ser quemado. Preferentemente los valores de los módulos de control para la formulación de la mezcla bruta están basados principalmente en la cantidad de azufre contenida en el combustible sólido que ha de quemarse, por ejemplo coque de petróleo, la cual será establecida en un porcentaje más alto en el clinker resultante, tal como por ejemplo sulfato de calcio.

15

20

Además de componentes convencionales (piedra caliza $[CaCO_3]$, arcillas $[SiO_2, Al_2O_3]$ y minerales de hierro $[Fe_2O_3]$), la mezcla bruta para la presente invención incluye un agente que estimula la formación de fases o bien una mezcla que es distinta de un compuesto de sulfato. Una técnica preferida de esta invención es la no-utilización de componentes sulfatados en la mezcla bruta.

25

El agente usado para estimular la formación de fases de la invención se selecciona entre escoria residual de las industrias de acero, cobre, etc.; fluorosilicato de calcio, sales de metales pesados tales como zinc, cobre, molibdeno; sodio alcalino, sales de potasio o litio, fluorita, escoria de materiales preciosos tales como oro, plata y platino. El agente utilizado para estimular la formación de fases ha de ser adicionado a la

mezcla bruta en una cantidad que varía entre aproximadamente 0,1 y 1,0% del peso de la mezcla bruta.

La adición del agente que ha de estimular la formación de fases en esta invención o bien una mezcla de agentes que son compuestos no-sulfatados y que normalmente no se usan en la mezcla bruta, puede alterar la velocidad a la cual tiene lugar la reacción de clinkerización y puede al mismo tiempo reducir el consumo de energía requerido para dicha reacción de clinkerización con el fin de obtener el clínker a una temperatura de aproximadamente 1300°C.

Después de que la mezcla bruta ha sido tratada con el fin de optimizar sus características físico-químicas, tal como se mencionó anteriormente, y después de que el agente para la estimulación de la formación de fases ha sido adicionado en una proporción de aproximadamente 0,1 a 1,0% del peso total de dicha mezcla bruta, entonces la mezcla bruta se alimenta a un precalentador y posteriormente a un precalcinador con el fin de someter a operaciones de calentamiento, secamiento y descarbonatación la mezcla bruta optimizada. Esto se lleva a cabo en contacto estrecho con los gases de combustión del combustible alimentado al quemador del calcinador y/o al quemador principal del horno rotatorio de clinkerización, en donde el S producido como SO₂, principalmente mediante los gases de combustión del coque de petróleo con alto contenido de azufre (mayor de 6,5%), entra en contacto estrecho con la mezcla bruta para fijarse en dicha mezcla bruta y para formar junto con el CaO compuestos sulfatados tales como CaSO₃ y CaSO₄, entre otros, producidos por la reacción de la cal (CaO) de la mezcla bruta y el dióxido de azufre (SO₂) contenido en los mencionados gases de combustión.

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el uso de una mezcla bruta optimizada que no incluye la adición de componentes sulfatados pero que sí incluye por lo menos un agente para estimular la formación de fases de clínker, en combinación con el control de ciertos parámetros del proceso tales como:

i) tiempo de permanencia de la mezcla bruta optimizada, ii) control del SO_3 y del O_2 en la entrada del horno, garantiza la oxidación del componente de azufre proporcionado por el combustible (por ejemplo coque con un contenido de azufre de por lo menos 6,5%), y iii) control del CO en la entrada del horno en una cantidad menor o igual a 500 p.p.m. y iv) control de la temperatura (entre 1250 y 1300°C) dentro del horno, permite la fijación incrementada si no total del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, como por ejemplo CaSO_4 , con el fin de crear fases nuevas adicionales deseadas, como por ejemplo $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ y/o CS.

Posteriormente se utiliza un corrector de la composición de clínker resultante con el fin de ajustar el contenido del agente estimulador de formación de fases. Dicho corrector de la composición se selecciona entre un grupo que incluye, anhidrita, bastnasita, pirita, langbeinita, bario, cualquier residuo industrial que contenga azufre, gases resultantes del desazuframiento de los gases de combustión, polvos de hornos de cemento, etc.

En otras palabras y tal como lo estableció la Patente de los Estados Unidos de América No. 6,599,123, la reducción de la temperatura en la etapa de clinkerización es fundamental como medida operacional con el fin de poder utilizar coque con alto contenido de azufre (por ejemplo por lo menos 6,5%), evitando de este modo en la medida de lo posible problemas asociados con el mencionado coque.

De acuerdo con la presente invención, las condiciones de operación del horno de clinkerización han de seleccionarse de tal manera que, junto con el material bruto optimizado, con el agente estimulador de formación de fases de clínker y con los controles arriba mencionados, el azufre del coque de petróleo con alto contenido de azufre, es decir mayor de 6,5% de peso de azufre, pueda ser fijado eficazmente en el clínker.

Un factor importante para lograr la reducción de la temperatura de clinkerización y para minimizar los problemas relacionados con los compuestos sulfatados

producidos por la reacción del CaO y los gases de combustión del combustible con alto contenido de azufre con el fin de obtener un clinker con propiedades adecuadas, radica en la medición del contenido de azufre que se fija y que es una parte de la composición de clinker medida como SO₃. El parámetro de control para el SO₃ en el clinker se establece como una función del azufre producido mediante el quemado del combustible sólido.

El proceso para producir clinker de cemento de la presente invención también considera como otro factor importante para el control del proceso la medición del SO₃ en el material calcinado proveniente del ciclón anterior hacia la entrada del horno; el aumento del contenido de SO₃ en este material calcinado indica que el ciclo de azufre (dentro del sistema) se está concentrando. Así, el clinker producido en el horno rotatorio de clinkerización utilizando el proceso de la presente invención empleando coque con alto contenido de azufre permite una reducción en la adición -e inclusive elimina la necesidad de la adición- de un corrector para la composición de clinker resultante (por ejemplo yeso [CaSO₄.2H₂O]) en el cemento como regulador de los tiempos de fraguado.

A continuación proporcionamos los siguientes ejemplos tan solo con propósitos ilustrativos y de ninguna manera con la intención de limitar el alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se prepara una mezcla bruta basada en un combustible sólido con alto contenido de azufre, por ejemplo coque de petróleo con más de 8,5% de azufre. Los materiales de los cuales está compuesta la mezcla bruta incluyen piedra caliza y arcillas y son tratados con el fin de preparar una mezcla bruta optimizada, de la cual -con respecto

al peso total de la mezcla bruta- 65,3% de peso es piedra caliza y 29,3% es arcilla, exhibiendo dicha mezcla bruta los siguientes módulos de control

Materiales	
Piedra caliza	65,3 %
Arcillas	29,3 %
LFS	95 - 96 %
SM	2,7 - 2,8
AM	2,8 - 2,9

5 Antes de que la mezcla bruta optimizada sea alimentada se adiciona fluorita en una cantidad de 0,25% con respecto al peso total de la mezcla bruta optimizada con el fin de estimular la formación de fases.

La mezcla bruta optimizada se alimenta al horno de clinkerización atravesando un precalentador y un precalcinador, siendo controlado el contenido de SO₃ y de O₂ en la entrada del horno con el fin de garantizar la oxidación del compuesto de azufre, y
10 se verifica que el contenido de CO en la entrada del horno es menor o igual a 500 p.p.m. La reacción de clinkerización en el horno tiene lugar a una temperatura de 1300°C y se requiere un adecuado tiempo de permanencia con el fin de permitir una fijación aumentada de hasta el 100% del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, como CaSO₄ y otros compuestos
15 sulfatados. Esto ha de crear un clínker con las siguientes fases mineralógicas adicionales:

Fases mineralógicas del clínker	
C ₃ S	++++
C ₂ S	+++
C ₃ A	++

C₄AF	++
C₄A₃S	+
C_S	+

Una vez que ha tenido lugar la reacción de clinkerización y que se han formado fases nuevas adicionales, entonces el clinker es conducido a un enfriador de rejilla en donde el clinker resultante tiene la siguiente composición:

5

Compuesto	Clinker (%)
SiO ₂	21,34
Al ₂ O ₃	5,77
Fe ₂ O ₃	2,02
CaO	64,80
MgO	1,37
SO ₃	3,12
Na ₂ O	0,36
K ₂ O	0,74
TiO ₂	0,24
P ₂ O ₅	0,08
Mn ₂ O ₃	0,05
CaF ₂	0,51
TOTAL	100,4
Cal libre	1,05
LFS	95,46
SM	2,74
AM	2,86

5

Eiemplo 2

10

Se prepara una mezcla bruta usando un combustible sólido con un alto contenido de azufre, como coque de petróleo con más de 8,5% de azufre. Los materiales de los cuales está compuesta la mezcla bruta incluyen piedra caliza, arcillas, minerales de hierro y ceniza T y son tratados con el fin de preparar una mezcla bruta optimizada, de la cual -con respecto al peso total de la mezcla bruta- 66,4% del peso es piedra caliza, 29,1% es arcillas, 1,5% es mineral de hierro y entre 3,0% y 5,0% es ceniza T, exhibiendo dicha mezcla bruta los siguientes módulos de control

Materiales	
Piedra caliza	66,4 %
Arcillas	29,1 %
Mineral de hierro	1,5 %
Ceniza T	3,0 - 5,0 %
LFS	96 - 97 %
SM	2,0 - 2,4
AM	1,9 - 2,0

15

Antes de que la mezcla bruta optimizada sea alimentada se adiciona fluorita en una cantidad de 0,30% con respecto al peso total de la mezcla bruta optimizada con el fin de estimular la formación de fases.

5

La mezcla bruta optimizada se alimenta al horno de clinkerización atravesando un precalentador y un precalcinador en donde se controla el contenido de SO₃ y de O₂ en la entrada del horno con el fin de garantizar la oxidación del compuesto de azufre, y se verifica que el contenido de CO en la entrada del horno es menor o igual a 500 p.p.m. La reacción de clinkerización en el horno tiene lugar a una temperatura de 1300°C y se requiere un adecuado tiempo de permanencia con el fin de permitir una fijación aumentada de hasta el 100% del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, como CaSO₄ y otros compuestos sulfatados. Esto ha de crear un clínker con las siguientes fases mineralógicas adicionales:

10

Fases mineralógicas del clínker	
C ₃ S	++++
C ₂ S	+++
C ₄ AF	++
C ₃ A	++
C _S	+

15

Una vez que ha tenido lugar la reacción de clinkerización y que se han formado fases nuevas adicionales, entonces el clínker es conducido a un enfriador satélite en donde el clínker resultante tiene la siguiente composición:

Compuesto	Clinker (%)
SiO ₂	20,32
Al ₂ O ₃	5,91
Fe ₂ O ₃	3,16
CaO	63,79
MgO	1,26
SO ₃	2,99
Na ₂ O	0,29
K ₂ O	1,09
TiO ₂	0,26
P ₂ O ₅	0,10
Mn ₂ O ₃	0,12
CaF ₂	0,71
TOTAL	100
Cal libre	0,77
LFS	96,75
SM	2,24
AM	1,87

Ejemplo 3

Se prepara una mezcla bruta basada en un combustible sólido de coque de petróleo con más de 8,5% de azufre con el fin de producir clínker blanco. Los materiales de los cuales está compuesta la mezcla bruta incluyen piedra caliza y caolina y son tratados con el fin de preparar una mezcla bruta optimizada, de la cual -con respecto al peso total de la mezcla bruta- 80% de su peso es piedra caliza y 19,75% de su peso es caolina, exhibiendo dicha mezcla bruta los siguientes módulos de control:

Materiales	
Piedra caliza	80,0 %
Caolina	19,75 %
LFS	95 - 97 %
SM	2,7 - 2,8
AM	2,8 - 2,9

Antes de que la mezcla bruta optimizada sea alimentada se adiciona fluorita en una cantidad de 0,25% del peso total de la mezcla bruta optimizada con el fin de estimular la formación de fases.

La mezcla bruta optimizada se alimenta al horno de clinkerización atravesando un precalentador y un precalcinator en donde se controla el contenido de SO_3 y de O_2 en la entrada del horno con el fin de garantizar la oxidación del compuesto de azufre, y se verifica que el contenido de CO en la entrada del horno es menor o igual a 500 p.p.m. La reacción de clinkerización en el horno tiene lugar a una temperatura de 1350°C y se requiere un adecuado tiempo de permanencia con el fin de permitir una fijación aumentada de hasta el 100% del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, como CaSO_4 y otros compuestos sulfatados. Esto ha de crear un clínker con las siguientes fases mineralógicas adicionales:

Fases mineralógicas del clínker	
C ₃ S	++++
C ₂ S	+++
C ₃ A	NO
C ₄ AF	NO
C ₄ A ₃ <u>S</u>	+
C <u>S</u>	+

Una vez que ha tenido lugar la reacción de clinkerización y que se han formado fases nuevas adicionales, entonces el clínker es conducido a un enfriador de rejilla en donde el clínker resultante tiene la siguiente composición:

Compuesto	Clinker (%)
SiO ₂	22,69
Al ₂ O ₃	5,82
Fe ₂ O ₃	0,18
CaO	66,76
MgO	0,73
SO ₃	3,37
Na ₂ O	0,08
K ₂ O	0,11
TiO ₂	0,06
P ₂ O ₅	0,07
Mn ₂ O ₃	0,01
CaF ₂	0,46
TOTAL	
Cal libre	1,11
LFS	94,67
SM	3,78
AM	32,33

5

Aunque la invención ha sido ilustrada y descrita hasta cierto punto, tenemos que enfatizar el hecho de que esta invención puede requerir numerosas modificaciones posibles. Por lo tanto no se debe considerar que la invención está limitada en modo alguno excepto por aquello que exige la técnica mencionada arriba y por el espíritu de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir clínker de cemento Portland a bajas temperaturas incluyendo los pasos de:

5 a) preparar una mezcla bruta basada en el Factor de Saturación de Cal (LSF), en el Módulo de Sílice (SM) y en el Módulo de Alúmina y en el ajuste de la finura de la mezcla bruta, siendo el LFS menor de 1, siendo el SM entre 2 y 3 y siendo el AM entre 0 y 3, y el ajuste de finura ha de ser aproximadamente 80% de la finura en una malla n.200 (aproximadamente 75 micrones);

b) alimentar la mezcla bruta;

c) precalentar la mezcla bruta;

10 d) calcinar la mezcla bruta precalentada;

e) sinterización de la mezcla bruta calcinada con el fin de producir clínker de cemento Portland; y

f) enfriar el clínker de cemento;

Este proceso está caracterizado por lo siguiente:

15 Los módulos de control en el paso a) para la preparación de la mezcla bruta están basados en el contenido de azufre del combustible sólido que ha de ser quemado y fijado en la mezcla bruta calcinada;

La mezcla bruta no incluye compuestos sulfatados, en lugar de ellos contiene un agente que se adiciona con el fin de estimular la formación de fases de clínker en la mezcla bruta antes del paso b) alimentación; y

20 Los parámetros operativos del horno se controlan de la siguiente manera:

i) Tiempo de permanencia de la mezcla bruta en el horno;

ii) SO_3 y O_2 en la entrada del horno con el fin de garan-

25 tizar la oxidación del compuesto de azufre creado por el combustible con un alto contenido de azufre de por lo menos 6,5%;

iii) CO en la entrada del horno menor o igual a 500 p.p.m.;
y

iv) Temperatura en el horno entre 1250 y 1300°C;

con el fin de permitir si no una fijación total por lo menos una fijación aumentada del
azufre generado por el quemado del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada,
como CaSO_4 , con el propósito de crear fases nuevas adicionales.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado también por
el hecho de que el combustible sólido utilizado para el precalentamiento, la
descarbonatación y la sinterización de la mezcla cruda es coque de petróleo con un
contenido de azufre mayor de 6,5% de su peso total.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado también por
el hecho de que el agente usado para estimular la formación de fases de clínker se
selecciona entre el grupo constituido por: escoria residual de las industrias de acero,
cobre y similares; fluorosilicato de calcio, sales de metales pesados tales como zinc,
cobre, molibdeno; sodio alcalino, sales de potasio o litio, fluorita, escoria de
materiales preciosos tales como oro, plata y platino.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el
hecho de incluir el paso de:

adicionar un corrector de la composición de clínker resultante con el fin de
ajustar el contenido del agente y estimular la formación de fases.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado también por
el hecho de que el corrector de la composición de clínker resultante se selecciona
entre el grupo
constituido por: anhidrita, bastnasita, pirita, langbeinita,
bario, cualquier residuo industrial que contenga azufre, gases resultantes del
desazuframiento provenientes de gases de
combustión, polvos de hornos de cemento y/o mezclas de ellos.

6. Un clinker de cemento Portland producido a bajas temperaturas mediante el quemado de coque de petróleo con un contenido de azufre de por lo menos 6,5% y sin utilizar compuestos sulfatados en la mezcla bruta, que incluye las siguientes fases:

- 5
- a) C_3S ;
 - b) C_2S ;
 - c) C_3A ;
 - d) C_4AF ;

10 El clinker está caracterizado por la formación de las siguientes fases nuevas:

- e) C_4A_3S ; y
- f) CS .

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference xxx	FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/B2005/001942	International filing date (day/month/year) 08.07.2005	Priority date (day/month/year) 05.08.2004	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C04B7/345 C04B7/44 C04B28/02 C04B28/16			
Applicant CEMEX TRADEMARKS WORLDWIDE LTD et al.			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau a total of 26 sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☒ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the International application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the International application ☒ Box No. VIII Certain observations on the International application			
Date of submission of the demand 05.06.2006		Date of completion of this report 17.11.2006	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523658 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Gattinger, Irene Telephone No. +49 89 2399-6097 	

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/IB2005/001942

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-23 received on 08.06.2006 with letter of 02.06.2006

Claims, Numbers

1-6 received on 08.06.2006 with letter of 02.06.2006

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing

3. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:
 - ☒ the description, pages 24-26
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):
4. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
 - ☐ the description, pages
 - ☒ the claims, Nos. 1-6
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/B2005/001942

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	1-5
	No: Claims	6
Inventive step (IS)	Yes: Claims	1-5
	No: Claims	6
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-6
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/IB2005/001942

Re Item I

Basis of the report

The amendments filed with the letter dated 08.06.2006 introduce subject-matter which extends beyond the content of the application as filed, contrary to Article 34(2)(b) PCT. The amendments concerned are the following:

The applicant has deleted the following feature in claim 1 and 6:

"at low temperatures"

This feature is indispensable as such for the function of the invention in the light of the technical problem which it seeks to solve. In effect - although the relative term "low temperature" is considered unclear (Article 6 PCT) - it is defining a delimitation to conventionally applied high clinkering temperatures (1450 °C) and is thus essential to the invention. The deletion of said feature is therefore a generalisation of claims 1 and 6 and introduces subject-matter which extends beyond the content of the application as filed, contrary to Article 34(2)(b) PCT.

Basis for the present report are therefore the originally filed claims.

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Reference is made to the following documents:

D1: US-A-3 251 701 (KLEIN ALEXANDER)

D2: EP-A-1 428 804 (CEMEX TRADEMARKS WORLDWIDE LTD) 16 June 2004

D3: EP-A-1 277 709 (CEMEX TRADEMARKS WORLDWIDE LTD) 22 January 2003

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/IB2005/001942

2. The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claim 6 is not novel in the sense of Article 33(2) PCT.

The document D1 discloses (the references in parentheses applying to this document) a cement clinker comprising besides C_3S and C_2S phases also C_3A , C_4AF as well as $C_4A_3\hat{S}$, $C\hat{S}$ phases (columnn 5; table 1-A).

Although the sulfur content of the clinker phases according to D1 originates from a raw meal component containing sulfate and not from a sulfur containing fuel, the subject-matter of independent claim 6 is directed to a product per se. As claim 6 does not specify how the different sulfur sources influence for instance the relative amounts of the phases or rather the product according to claim 6 is not distinguishable from the cement according to D1, the subject-matter of claim 6 can not be considered novel.

3. The document D2 is regarded as being the closest prior art to the subject-matter of claim 1, and shows (the references in parentheses applying to this document):

A process for producing cement clinker at low temperatures (examples 1-3: 1250 and 1350 °C) with high sulfur fuel such as petroleum coke (sulfur content > 5 %), whereby the raw mix contains no SO_3 and a mineralizing additive such as calcium fluoride is added (page 6). The subject-matter of claim 1 differs from D2 in that neither the raw mix modules nor raw mix fineness or the CO content at the kiln inlet are specified. The subject-matter of claim 1 is therefore novel (Article 33(2) PCT).

The problem to be solved by the present invention may be regarded as inhibiting blockings on the preheater or the forming of rings on the rotary kiln due to the sulfur content of the petroleum coke fuel.

The solution to this problem proposed in claim 1 of the present application is considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reasons:

Although document D3 discloses suitable raw mix modules (LSF, AM and SM) as

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/IB2005/001942

well as necessary raw meal fineness for producing cement clinker heated with use of petroleum coke (sulfur content > 4.5%), D3 only vaguely mentions the control of the oxidizing conditions at the kiln inlet ([0018]).

Claims 2 to 5 are dependent on claim 1 and as such also meet the requirements of the PCT with respect to novelty and inventive step.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because claims 1, 4 and 6 are not clear.

- The relative terms "low temperature" used in claims 1 and 6 has no well-recognised meaning and leaves the reader in doubt as to the meaning of the technical feature to which it refers, thereby rendering the definition of the subject-matter of said claims unclear, Article 6 PCT.
- Claim 4 is unclear as it is not defined how an additive which is added to the "resulting clinker", that is to say after calcination and sintering, can encourage the formation of "phases".
- Within the description a citation is "incorporated by reference" (page 10; line 10), which is not allowable according to PCT-Guidelines II-4.17.
- The statement "one preferred technique of this invention is the non-use of sulfated components" (page 13; lines 11-13) is contradictory to claims 1 and 6, which discloses this feature as being essential for the invention.
- The vague and imprecise statement in the description on page 23, last line to page 26 implies that the subject-matter for which protection is sought may be different to that defined by the claims, thereby resulting in lack of clarity (Article 6 PCT) when used to interpret them.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/IB2005/001942

PROCESS TO PRODUCE PORTLAND CEMENT CLINKER AND
OBTAINED CLINKER

FIELD OF THE INVENTION

5

This invention relates to a process to produce a cement clinker and, specifically, it relates to a process to produce low-temperature Portland cement clinker fixing the SO₃ of the pet-coke produced by the firing of high sulfur content pet-coke.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

The processes and plants used to manufacture Portland cement clinker are well known. Generally, the manufacturing process consists in preparing a raw meal (raw mixture) comprising a mixture of materials such as limestone (CaCO₃), clay (argillaceous materials) (e.g., SiO₂, Al₂O₃) and iron minerals (e.g., Fe₂O₃). Typically, the raw meal preparation includes the steps of drying, pulverizing and supplying said materials in adequate proportions to achieve a clinker with the required composition to obtain a raw meal mixture having the final quality desired. Once the raw meal is prepared, pulverized and homogenized with the required composition, the next steps in the process of manufacturing of the Portland cement clinker are carried out: i) feeding said prepared raw meal to a kiln passing through a pre-heater; ii) calcining said preheated raw meal to transform the CaCO₃ into CaO and CO₂; iii) feeding the calcined meal to a sintering

kiln; and iv) sintering (also known as clinkering) the calcined meal to form the clinker phases such as tricalcium silicate (alite - C_3S), dicalcium silicate (belite - C_2S), tricalcium aluminate (C_3A) and tetracalcium aluminoferrite (C_4AF) and other minor phases.

5 In order to carry out this process, high amounts of energy are required during the drying, calcining and sintering (clinkering) steps to maintain the high temperatures in the process, which being about $1450^{\circ}C$., whereby requires the consumption of large amounts of fuel.

10 Currently, the availability of fuels with a high sulfur (S) content and their lower cost represent an opportunity for the cement industry, however, their use requires special operation and handling with new methods to facilitate their use without detriment to the continuous operation of the kiln.

15 One of the available lower cost fuels is petroleum coke having a high sulfur content. Due to its nature, it typically has a high elemental sulfur content (S) ranging from 4.5% to more than 7%. The sulfur included in the fuel has a significant effect when included in the combustion process in the manufacture of cement clinker. On the one hand, this type of fuel generates the heat necessary to maintain
20 the high process temperature. On the other hand, it produces SO_2 which, added to the SO_2 coming from the sulfur content in the raw materials conventionally used to form the raw meal, represents a significant amount. This sulfur content can produce blockages in the preheater when precipitating in the colder zones of the preheater
25 or the kiln ($800-900^{\circ}C$) if steps or special measures are not taken or adequate compensating methods are not used for processing.

As is known, the SO_2 contained both in the combustion gases as well as in the raw meals come in direct contact with the CaO (lime) and other compounds, forming sulfated calcium compounds (calcium sulfites and sulfates CaSO_3 and CaSO_4). When subjected to the high temperatures for forming the clinker phases, which are higher than the decomposition temperature, the sulfated compounds decompose again into SO_2 and CaO . The latter reacts to form new clinker compounds, and the SO_2 carried in the combustion gases returns back towards the kiln solids inlet to again react with incoming fresh CaO . In this way, a continuous cycle is set up with ever increasing sulfur concentrations. Upon reaching high enough concentrations of SO_2 , and having no outlet, sulfur compounds precipitate on the coldest areas of the preheater forming accumulations and blockages, such as in the preheater, the fume chamber, in the kiln itself, etc. This causes disturbances in the continuous operation of the process by reducing efficiency and, in more serious cases, stops the operation altogether; for example, when rings form in the clinkering kiln.

In the art, there have been efforts attempting to design installations, equipment and/or processes to enable the use of high sulfur content solid fuels by seeking to solve the problems related to the formation and excessive accumulation of SO_2 . However, the majority of the processes and/or plants to manufacture Portland cement clinker using high sulfur content solid fuel present certain disadvantages with respect to the complexity of the processes and equipment, as well as high costs. A more detailed discussion of

efforts carried out in relation to this technology are established in United States of America patent n°6,599,123 dated July 29th, 2003, entitled "Method for producing a cement clinker using coke with a high sulfur content". One proposed solution to the problems associated with the use of high sulfur content solid fuel is that which is described in United States of America Patent No. 6,383,283 granted on May 7th, 2002 to Joseph E. Doument, entitled "Control of the production of cement clinker through the analysis of sulfur in the final product". Unfortunately, the processes and/or plants referred to in said document, which use high sulfur content fuels in order to produce Portland cement clinker, are of no use for manufacturing a clinker at low temperatures where the raw meal does not include sulfurized components and agents that will encourage the creation of new clinker phases.

Processes for the production of a cement clinker at low temperatures or with low energy consumption that reduce the consumption of fuel are done by introducing mineralizing agents into the raw feeding mixture. Conventionally, mineralizing agents such as fluorite (CaF_2) and calcium sulfate (CaSO_4) are used as components in raw meal. It is known that the addition of mineralizing agents may alter the speed at which the clinkering reaction occurs, thus speeding up the reaction and decreasing the energy required for the clinkering reaction.

For example, United States of America Patent No. 5,698,027 describes a method and plant for producing mineralized Portland cement clinker, in which the preferred mineralizing source is a by-

product of the desulfurizing of combustion gases. The process and the plant described require equipment and additional stages for the treatment or feeding of the by-product of the combustion gases for the clinker production process. Furthermore, in order to avoid blockage or accumulation problems resulting from the decomposition of the calcium sulfate, the feeding of the mineralizing agent shall occur in: i) the calcination zone, ii) the tertiary air duct, or iii) the precalcination zone. Patent 5,698,027 is wrong when it suggests that mineralizer must be fed directly into the raw meal introduced into the clinkering kiln. Likewise, it neither shows nor provides examples of how high sulfur content solid fuel (for example petroleum coke) can be used as a mineralizing source in all stages of the process.

Spanish Patent No. 8605210 granted to the Superior Council for Scientific Investigation, entitled "Procedure for obtaining low energy consumption clinker using fluorite and sulfates as raw components" provides a method in which raw meal is mixed together with fluorite and the sulfate component ($\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$). This Spanish patent does not mention the specific application of coke fuel with high sulfur content and its specific process, in which sulfur released by burning the fuel is fixed in the calcinated meal inside the clinkering kiln in order to create the sulfate component without the problems of accumulation and blockage that occur when using this kind of fuel. In due course, the method described uses a corrector of the resultant clinker composition in order to adjust the content of the phase formation agent.

International Publication No. WO 93/21122 dated October 28th.

1992, published in the name of Aalborg Portland A/S, entitled "Composition of Cement" describes the combination of a mineralized cement, in other a words a cement produced using a mineralizer, with an "expander" in order to obtain a significant reduction in the consumption of energy and low CO₂ and NO_x emissions. It is known that adding a mineralizing agent to the clinker will increase its reactivity in order to use less in the preparation of cement. This document refers to the fact that the sulfate component may be introduced into the kiln as part of the fuel, in other words using fuel that contains sulfur. However, it does not describe the specific application of a fuel that contains sulfur nor of a solid coke fuel with high sulfur content or a specific process in which sulfur released by burning fuel is fixed in the calcinated meal in the clinkering kiln in order to create the sulfate component, without having to deal with the problems faced when using these types of fuel.

In accordance with the above, there is no document in this field that describes or suggests a process for producing Portland cement clinker at low temperatures fixing sulfur produced by burning coke fuel with a high sulfur content greater than 6.5% in which no sulfated compounds are used in the raw meal. Furthermore, none of the above-mentioned documents describe the phases of the clinker produced by means of this process. Therefore, a process is needed that will allow clinker to be produced more economically and more efficiently at low temperatures using high sulfur content fuels such as petroleum coke. This will avoid problems of CaSO₄ decomposition as well as those problems linked to blockage and incrustations due to

high concentrations of SO_2 and/or SO_3 in the system.

As a result, one of the aims of this invention is to provide a low energy process for producing cement clinker in which an increased percentage of sulfur generated by the combustion of solid fuel with a high sulfur content is established in the clinker, without the use of sulfated component in the raw meal and with the addition of an agent that encourages the formation of phases.

Another aim of this invention is to produce a clinker with new phases, but with characteristics similar to those of a Portland cement clinker.

A further aim of the invention is to provide a cement clinker that will eventually require the addition of a corrector of the resultant clinker composition depending on the quality and sulfur content of the solid fuel.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention involves a method for producing Portland cement clinker at low temperatures that includes the stages of: preparing a raw meal based on the Lime Saturation Factor (LSF), the Silica Module (SM) and the Alumina Module (AM) and the adjustment to the fineness of the raw mixture, the LSF being less than 1, the SM between 2 and 3 and the AM between 0 and 3, and the adjustment to the fineness shall be approximately 80% of the fineness in a mesh n.200 (approximately 75 microns); feeding the raw meal; preheating the raw meal; calcining the preheated raw meal; sintering the

calcinated raw meal in order to produce the Portland cement clinker;
and cooling the cement clinker; in which the control modules in stage
a) for the preparation of raw meal are based on the sulfur content of
the solid fuel that will be burnt and fixed in the calcinated raw meal;
5 and where the raw meal does not include sulfated compounds but
instead an agent is added in order to encourage the formation of
clinker phases in the raw meal before step b) feeding; and the
operating parameters of the kiln are controlled in order to allow an
increased or total fixing of the sulfur generated by burning solid fuel
10 in the calcinated raw meal such as CaSO_4 in order to create new
additional phases.

The invention also includes the production of a Portland type
cement clinker produced at low temperatures by burning petroleum
coke with a sulfur content of at least 6.5%, where the clinker
15 includes new additional phases.

DETAILED DESCRIPTION OF ILLUSTRATIVE PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

20 As we know, a conventional process for producing Portland
cement clinker includes the steps of: i) feeding the raw meal; ii)
preheating the raw meal using a preheating system; iii)
precalcinating the preheated raw meal using a precalciner; iv)
sintering the calcinated raw meal in a preferably rotating kiln in order
25 to produce the cement clinker; and v) cooling the resultant cement
clinker.

The raw meal fed to the rotating kiln is preheated and partially decarbonated in a preheating system and in a precalciner using the heat of the combustion gases drawn from the rotating kiln and from the precalciner. As the combustion gases and the raw meal are mixed, the lime (CaO) in the raw meal and the sulfur dioxide (SO_2) in the combustion gases react to form sulfated calcium compounds such as calcium sulfite (CaSO_3). The calcium sulfite is formed in the preheater and kiln inlet. The calcium sulfite reacts with the oxygen inside the preheating system to form calcium sulfate (CaSO_4), if there is enough oxygen. If there is not enough oxygen in the atmosphere at the kiln solids inlet to create a vigorously oxidizing atmosphere, the calcium sulfate may decompose into lime (CaO) and sulfur dioxide (SO_2) to generate accumulations in the kiln solids inlet. If there is not sufficient oxygen in the rotating kiln, carbon monoxide (CO) will be created which is a super reducer and which will facilitate the decomposition of the calcium sulfate at temperatures of less than 1500°C . This decomposition also leads to an increase in the sulfur dioxide concentration in the gas inside the kiln, which leads to deposits of sulfur compounds on the walls of the preheating system or in the kiln solids inlet. The deposits of sulfur compounds increase when it burns a solid fuel with a high sulfur content (i.e., over 6.5%), such as petroleum coke, due to the increased concentration of sulfur dioxide in the gas of the kiln. The increased sulfur circulation in the gases causes an increase in the amount of sulfated compounds. This can result in deposits to a degree sufficient to block the kiln inlet, the preheater (including the

preheater cyclones and the lines connecting the cyclones), thus stopping production.

To ensure the efficient use of the petroleum coke with a high sulfur content (over 6.5% by weight), the raw meal must be subjected to a previous treatment to improve its physical-chemical characteristics. Therefore, the preparation of components of the raw meal mixture for the production of Portland cement clinker at low temperatures using this invention are carried out in accordance with the teachings of United States of America Patent No. 6,599,123, which is included herein as reference.

For the treatment of the raw meal, also called targeted improvement, it is considered the evaluation and improvement of the burnability of the raw meal by means of adjustment to the control modules, the adjustment to the fineness of the raw meal measured in meshes n.200 (75 micrones) and n.50 (300 micrones).

The raw meal is generally composed of limestone (CaCO_3), clays (SiO_2 , Al_2O_3) and iron mineral (Fe_2O_3), in adequate ratios to achieve the quality desired for the cement clinker, i.e., in an adequate amount of the compounds mainly required to form the clinker, for example, tricalcium silicate. Control of the ratios of the raw materials is carried out by means of the relationship of the compounds (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3) called control modules. In general said control modules are: the Lime Saturation Factor (LSF), Silica Module (SM) and Alumina Module (AM).

The control modules are calculated in accordance with the following equations:

11

a) Lime Saturation Factor

$$\text{LSF} = \text{CaO} / (2.8 \text{ SiO}_2 + 1.18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \text{ Fe}_2\text{O}_3).$$

b) Silica module

$$\text{SM} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3).$$

5 c) Alumina module

$$\text{AM} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

As is known, high values in the control modules, for example, in the Lime Saturation Factor (LSF), the Silica Module (SM) and the Alumina Module (AM), result in raw meals difficult to transform into clinker (low burnability), see Table 1. These show the burnability of the raw meal as a function of the LSF. In addition, we know that the fineness of the raw meal (particle size) also affects the burnability thereof, while for a finer raw meal (see Table 2) the burnability improves.

TABLE 1

% of Free Lime

	LSF	T = 1350.degree. C.	T = 1450.degree. C.
20	88	1.415	0.408
	90	1.63	0.815
	92	2.068	0.827
	94	3.0385	1.304
	96	3.78	2.00
25	98	5.44	2.979

TABLE 2

5	Mesh-		Mesh-		LSF 92		LSF 98	
	200		200					
	(for		(for		LSF 92		LSF 98	
	LSF	Sam-	LSF	% of Free Lime		% of Free Lime		
	92)	ple	98)	1380.degree. C.		1450.degree. C.		1380.degree. C.
C.								
10	1450.degree. C.							
	76.75	1	76.75	1.95	0.74	*	*	
	78.75	2	78.00	1.82	0.67	2.75	1.44	
	80.74	3	80.40	1.62	0.62	2.21	1.11	
	82.66	4	83.70	1.45	0.51	1.88	0.92	
15	85.17	5	84.30	1.42	0.49	1.86	0.74	
	87.00	6	86.60	1.35	0.45	1.69	0.68	
	89.00	7	88.00	1.31	0.41	1.61	0.61	

Using the treatment or optimization process of physical-chemical characteristics and the fineness of the raw meal, it is possible to make efficient use of a solid fuel with high sulfur content, thus avoiding problems linked to the burning of said fuel, in particular blockage during the preheater stages, blockage of the fume chamber and the formation of rings in the sintering kiln due to high concentrations of sulfur in combustion gases.

Using this invention, the values of the control modules for the

formulation of the raw meal mixture will be modified or optimized as a result of the solid fuel with high sulfur content that will be burned. Preferably, the values of the control modules for the formulation of the raw meal mixture will be principally based on the amount of sulfur
5 contained in the solid fuel to be burned, for example petroleum coke, which will be established at a higher percentage in the resulting clinker, such as calcium sulfate.

As well as conventional components (limestone $[\text{CaCO}_3]$, clays $[\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3]$ and iron mineral $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$, the raw meal for this invention
10 includes an agent that encourages the formation of phases or a mixture that is different to a sulfate compound. One preferred technique of this invention is the non-use of sulfated components in the raw meal. The agent used to encourage the formation of phases of the invention is selected from residual slag from the steel, copper,
15 etc industries; calcium fluorosilicate, heavy metal salts such as zinc, copper, molybdenum; alkaline sodium, potassium or lithium salts, fluorite, slag from precious materials such as gold, silver and platinum. The agent used to encourage the formation of phases shall be added to the raw meal in an amount that will vary by
20 approximately 0.1 to 1.0% of the weight of the raw meal.

The addition of the agent that will encourage the formation of phases in this invention or a mixture of agents that are non-sulfated compounds and which are not normally used in raw meal, can alter the speed at which the clinkering reaction occurs and decrease the
25 consumption of energy required for said clinkering reaction in order to obtain the clinker at a temperature of approximately 1300°C.

After the raw meal has been treated in order to optimize its physical-chemical characteristics as mentioned above and after the agent for encouraging the formation of phases has been added in a proportion of approximately 0.1 to 1% of the total weight of said raw meal, it is fed into a preheater and subsequently into a precalciner in order to submit the optimized raw meal to heating, drying and decarbonating operations. This is carried out through close contact with the combustion gases of the fuel fed into the burner of the precalciner and/or into the main burner of the rotating clinkering kiln, in which the S produced as SO₂ mainly by the combustion gases of the petroleum coke with high sulfur content (greater than 6.5%), comes into close contact with the raw meal in order to fix itself in said raw meal and together with the CaO form sulfated compounds such as CaSO₃ and CaSO₄ among others, produced by the reaction of the lime (CaO) of the raw meal and the sulfur dioxide (SO₂) contained in said combustion gases.

The applicants for this invention have discovered that the use of an optimized raw meal that does not include the addition of sulfated components, but which includes at least one agent to encourage the formation of clinker phases, combined with the control of certain parameters of the process such as: i) residence time of the optimized raw meal, ii) control of the SO₂ and the O₂ in the kiln inlet ensures the oxidation of the sulfur compound provided by the fuel (for example coke with a sulfur content of at least 6.5%), iii) control of the CO in the kiln inlet in an amount less than or equal to 500 p.p.m, and iv) control of the temperature (between 1250 and 1300°C)

15

inside the kiln, allows increased, if not total fixing of the sulfur generated by burning solid fuel in the calcinated raw meal such as CaSO_4 in order to create new additional desired phases, such as $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ and/or CS .

5 Subsequently, a corrector of the resultant clinker composition is used in order to adjust the content of the agent to encourage the formation of phases. Said corrector of the composition is selected from a group including anhydrate, bastnasite, pyrite, langbeinite, barium, any industrial residue that contains sulfur, gases resulting
10 from the desulfurization of combustion gases, cement kiln powders, etc.

In other words and as established in United States of America patent n°6,599,123, reducing the temperature in the clinkering stage is fundamental as an operational measure in order to be able to use
15 coke with high sulfur content (for example, at least 6.5%), thus avoiding as far as possible problems associated with said coke.

According to the invention, the operating conditions of the clinkering kiln must be selected in such a way that, together with the optimized raw material, the agent to encourage the formation of
20 clinker phases and the above-mentioned controls, the sulfur of the petroleum coke with high sulfur content, i.e. with more than 6.5% of the weight of sulfur can be efficiently fixed in the clinker.

An important factor to achieve reduction of the clinkering temperature and to minimize the problems related to the sulfated
25 compounds produced by the reaction of CaO and the combustion gases of the fuel with high sulfur content to obtain a clinker with

16

adequate properties, resides in the measurement of the sulfur content which is fixed and which is a part of the clinker composition measured as SO_3 . The control parameter for the SO_3 in the clinker is established as a function of the produced sulfur is produced by means of burning the solid fuel.

The process for producing cement clinker of the present invention, also considers as another important factor for the control of the process, the measurement of the SO_3 in the calcinated material coming from the previous cyclone to the kiln inlet, the increase in the SO_3 content in this calcinated material indicates that the sulfur cycle (inside the system) is concentrating. Thus, the clinker produced in the rotating clinkering kiln utilizing the process of the present invention using coke with a high sulfur content allows for a reduction in, and even eliminates the need for, the addition of a corrector of the resultant clinker composition (e.g., gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) in the cement, as regulator of the setting times.

We provide the following examples only for illustrative purposes and in no way are they intended to limit the scope of the present invention.

EXAMPLES

Example 1

A raw meal is prepared based on a solid fuel with high sulfur content, such as petroleum coke with more than 8.5% sulfur. The

materials of which the raw meal is composed include limestone and clays and are treated in order to prepare an optimized raw meal of which 65.3% of its weight is limestone and 29.3% of its weight is clay, based on the total weight of the raw meal, which exhibits the following control modules:

Materials	
Limestone	65.3%
Clays	29.3%
LFS	95-96%
SM	2.7-2.8
AM	2.8-2.9

Before the optimized raw meal is fed, fluorite is added in the amount of 0.25% based on the total weight of the optimized raw meal in order to encourage the formation of phases.

The optimized raw meal is fed into a clinkering kiln passing through a preheater and a precalciner where SO_3 and O_2 content is controlled at the kiln inlet in order to ensure oxidation of the sulfur compound, and it is checked that CO content at the kiln inlet is less than or equal to 500 p.p.m. The clinkering reaction in the kiln takes place at a temperature of 1300°C and adequate residence time is required in order to allow increased fixing of up to 100% of the sulfur

18

generated by the burning of the solid fuel in the calcinated raw meal such as CaSO_4 and other sulfated compounds. This will create a clinker with the following additional mineralogical phases:

5

Mineralogical phases of the clinker	
C_3S	++++
C_2S	+++
C_3A	++
C_4AF	++
$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$	+
CS	+

10

Once the clinkering reaction has occurred and new additional phases have been formed, the clinker is conducted to a grill cooler where the resulting clinker has the following composition:

15

19

Compound	Clinker (%)
SiO ₂	21.34
Al ₂ O ₃	5.77
Fe ₂ O ₃	2.02
CaO	64.80
MgO	1.37
SO ₃	3.12
Na ₂ O	0.36
K ₂ O	0.74
TiO ₂	0.24
P ₂ O ₅	0.08
Mn ₂ O ₃	0.05
CaF ₂	0.51
TOTAL	100.4
Free Lime	1.05
LFS	95.46
\$M	2.74
AM	2.86

Example 2.

- 5 A raw meal is prepared using a solid fuel with a high sulfur content, such as petroleum coke with more than 8.5% sulfur. The materials of which the raw meal is composed include limestone,

20

clays, iron mineral and T ash and are treated in order to prepare an optimized raw meal of which 66.4% of its weight is limestone, 29.1% clays, 1.5% iron mineral and between 3.0% and 5.0% T ash, based on the total weight of the raw meal, which exhibit the following control modules:

Materials	
Limestone	66.4%
Clays	29.1%
Iron Mineral	1.5%
Ash T	3.0 a 5.0%
LFS	98 - 97%
SM	2.0-2.4
AM	1.9 - 2.0

Before the optimized raw meal is fed, fluorite is added in the amount of 0.30% based on the total weight of the optimized raw meal in order to encourage the formation of phases.

The optimized raw meal is fed into a clinkering kiln passing through a preheater where SO_3 and O_2 content is controlled at the kiln inlet in order to ensure oxidation of the sulfur compound, and it is checked that CO content at the kiln inlet is less than or equal to 500 p.p.m. The clinkering reaction in the kiln takes place at a

21

temperature of 1300°C and adequate residence time is required in order to allow increased fixing of up to 100% of the sulfur generated by the burning of the solid fuel in the calcinated raw meal such as CaSO_4 and other sulfated compounds. This will create a clinker with the following additional mineralogical phases:

Mineralogical phases of the clinker	
C_3S	++++
C_2S	+++
C_4AF	++
C_3A	++
CS	+

Once the clinkering reaction has occurred and new additional phases have been formed, the clinker is conducted to a satellite cooler where the resulting clinker has the following composition:

22

Compound	Clinker (%)
SiO ₂	20.32
Al ₂ O ₃	5.91
Fe ₂ O ₃	3.16
CaO	63.79
MgO	1.26
SO ₃	2.99
Na ₂ O	0.29
K ₂ O	1.09
TiO ₂	0.26
P ₂ O ₅	0.10
Mn ₂ O ₃	0.12
CaF ₂	0.71
TOTAL	100.0
Free Lime	0.77
LFS	98.75
SM	2.24
AM	1.87

5

Even though the invention has been illustrated and described to a certain extent, we must emphasize the fact that numerous possible modifications may be required for this invention. Therefore, the
5 invention should not be considered to be restricted in any way except by that which is demanded by the above technique and by the spirit of the attached claims.

CLAIMS

1. A method for producing Portland cement clinker including the stages of:

- 5 a) preparing a raw meal based on the Lime Saturation Factor (LSF), the Silica Module (SM) and the Alumina Module (AM) and the adjustment of the fineness of the raw mixture, with the LSF being less than 1, the SM between 2 and 3 and the AM between 0 and 3, and the adjustment of fineness must be approximately 80% of the
- 10 fineness in a mesh n.200 (approximately 75 micrones);
- b) feed the raw meal;
- c) preheat the raw meal;
- d) calcinate the preheated raw meal;
- e) sinter the calcinated raw meal in order to produce
- 15 Portland cement clinker; and
- f) cool the cement clinker;

This process is characterized by the following:

the control modules in stage a) for preparation of the raw meal are based on the sulfur content of the solid fuel that will be burned

20 and fixed in the calcinated raw meal;

the raw meal does not include sulfated compounds, instead it contains an agent that is added in order to encourage the formation of clinker phases in the raw meal before step b) feeding; and

the operating parameters of the kiln are controlled as followed:

- 25 i) Residence time of the raw meal in the kiln;

25

ii) SO_3 and O_2 at the inlet of the kiln in order to ensure the oxidation of the sulfur compound created by the fuel with a sulfur content of at least 6.5%;

iii) CO at the kiln inlet less than or equal to 500 p.p.m.;
and

iv) Temperature in the kiln between 1250 and 1300°C;

in order to allow, if not total, at least increased fixing of the sulfur generated by burning solid fuel in the calcinated raw meal such as CaSO_4 in order to create new additional phases.

10

2. A process according to claim 1, also characterized by the fact that the solid fuel used to preheat, decarbonate and sinter the raw meal is petroleum coke with a sulfur content of more than 6.5% of its total weight.

15

3. A process according to claim 1, also characterized by the fact that the agent used to encourage the formation of clinker phases is selected from the group made up of: residual slag from the steel, copper and similar industries; calcium fluorosilicate, heavy metal salts such as zinc, copper, molybdenum; alkaline sodium, potassium or lithium salts, fluorite, slag from precious materials such as gold, silver and platinum.

20

4. A process according to claim 1, characterized by the fact that it includes the step of:

25

adding a corrector of the resultant clinker composition in order

to adjust the content of the agent and encourage the formation of phases.

5. A process according to claim 4, also characterized by the fact that the corrector of the resultant clinker composition is selected from the group made up of: anhydrite, bastnasite, pyrite, langbeinite, barium, any industrial residue that contains sulfur, desulfurization gases from combustion gases, cement kiln powders and/or mixtures of the same.

10

6. A Portland cement clinker produced by burning petroleum coke with a sulfur content of at least 6.5% and without using sulfated compounds in the raw meal, which includes the following phases:

- a) C_3S ;
- b) C_2S ;
- c) C_3A ;
- d) C_4AF ;

15

The clinker is characterized by the formation of the following new phases:

- e) $C_4A_3\hat{S}$; and/ or
- f) $C\hat{S}$.

20

WO 2006/016210

PCT/IB2005/001942

PROCESO PARA PRODUCIR CLINKER DE CEMENTO PORTLAND Y**CLINKER OBTENIDO****CAMPO DE LA INVENCION**

5 Esta invención se refiere a un proceso para producir un clínter de cemento y específicamente se refiere a un proceso para producir clínter de cemento Portland a baja temperatura fijando el SO_3 del coque de petróleo producido mediante el quemado de coque de petróleo con alto contenido de azufre.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los procesos y las plantas utilizadas para manufacturar clínter de cemento Portland son bien conocidos. El proceso de manufactura consiste en general en preparar una mezcla bruta, la cual comprende una mezcla de materiales tales como piedra caliza (CaCO_3), arcilla (materiales argiláceos)(por ejemplo SiO_2 , Al_2O_3), y materiales ferrosos (por ejemplo Fe_2O_3). La preparación de la mezcla bruta incluye típicamente
15 los pasos de secado, pulverizado y suministro de tales materiales en proporciones adecuadas con el fin de obtener un clínter que tenga la composición requerida para obtener un mezcla bruta que posea la calidad final deseada. Una vez que la mezcla bruta ha sido preparada, pulverizada y homogenizada con la composición requerida, entonces se llevan a cabo los siguientes pasos en el proceso de manufactura del
20 clínter de cemento Portland: i) alimentación de dicha mezcla bruta preparada a un horno atravesando un pre-calentador; ii) calcinación de dicha mezcla bruta precalentada con el fin de transformar el CaCO_3 en CaO y CO_2 ; iii) alimentación de la mezcla calcinada a un horno de sinterización; y iv) sinterización (también conocida como clínterización) de la mezcla calcinada con el fin de formar fases de clínter tales
25 como silicato tricálcico (alita - C_3S), silicato dicálcico (belita - C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y aluminoferrita tetracálcica (C_4AF) y otras fases menores.

Para llevar a cabo este proceso se requieren altas cantidades de energía durante los pasos del secado, calcinado y sinterización (clínterización) con el fin de mantener las

altas temperaturas en el proceso, las cuales son de aproximadamente 1450°C, requiriéndose entonces el consumo de enormes cantidades de combustible.

Actualmente la disponibilidad de combustibles con alto contenido de azufre (S) y su bajo costo constituyen una oportunidad para la industria del cemento, sin embargo su utilización requiere operación y manejo especiales con métodos nuevos con el propósito de facilitar su uso sin detrimento para la operación ininterrumpida del

horno. Uno de los combustibles de bajo costo que está disponible es el coque de petróleo que tiene alto contenido de azufre. Debido a su naturaleza, el coque de petróleo tiene un elevado contenido de azufre elemental (S) que está entre 4,5% y más de 7%. El azufre incluido en el combustible tiene un efecto significativo al ser incluido en el proceso de combustión en la manufactura de clínker de cemento. Por otro lado, este tipo de combustible genera el calor necesario para mantener la alta temperatura del proceso. Además este tipo de combustible produce SO₂, el cual representa una cantidad considerable añadido al SO₂ proveniente del contenido de azufre de las materia primas usadas convencionalmente para formar la mezcla bruta. Si no se toman medidas especiales o no se usan los métodos de compensación apropiados para el procesamiento, este contenido de azufre puede producir bloqueos en el precalentador al precipitarse en las zonas más frías del precalentador o del horno (800-900°C).

Como se sabe, el SO₂ contenido tanto en los gases de combustión como también en las mezclas brutas entra en contacto directo con el CaO (óxido de calcio) y con otros compuestos, formando compuestos sulfatados de calcio (sulfitos y sulfatos de calcio CaSO₃ y CaSO₄). Al ser sometidos a las altas temperaturas para formar las fases del clínker, temperaturas las cuales son más elevadas que la temperatura de descomposición, los compuestos sulfatados se descomponen de nuevo convirtiéndose en SO₂ y CaO. Este último reacciona para formar nuevos compuestos de clínker, y el SO₂ transportado en los gases de combustión retorna hacia la entrada

de sólidos del horno para reaccionar otra vez con el CaO fresco que ingresa. De este modo se establece un ciclo ininterrumpido con concentraciones cada vez mayores de azufre. Al alcanzar concentraciones suficientemente altas de SO₂ y no teniendo salida alguna, los compuestos de azufre se precipitan en las áreas más frías del precalentador formando acumulaciones y bloqueos, por ejemplo en el precalentador, en la campana de humos, en el horno mismo, etc. Esto causa alteraciones en la operación continua del proceso, reduciendo la eficiencia y en casos más graves deteniendo completamente la operación; por ejemplo cuando se forman anillos en el horno de clinkerización.

En este campo de la técnica se han hecho intentos por diseñar instalaciones, equipo y/o procesos que posibiliten el uso de combustibles sólidos de alto contenido de azufre buscando resolver los problemas relacionados con la formación y la excesiva acumulación de SO₂. No obstante, la mayoría de los procesos y/o de las plantas para manufacturar clinker de cemento Portland que usan combustible sólido de alto contenido de azufre presentan ciertas desventajas con respecto a la complejidad de los procesos y del equipo, así como también altos costos. En la Patente de los Estados Unidos de América No. 6,599,123 fechada el 29 de Julio de 2003, titulada "Método para producir un clinker de cemento utilizando coque con un alto contenido de azufre", se establece una discusión más detallada de los intentos llevados a cabo en relación con esta tecnología. Una de las soluciones propuestas para los problemas asociados con el uso de combustible sólido de alto contenido de azufre es la descrita en la Patente de los Estados Unidos de América No. 6,383,283 concedida el 7 de Mayo de 2002 a Joseph E. Doument, titulada "Control de la producción de clinker de cemento mediante el análisis del azufre en el producto final". Desafortunadamente los procesos y/o las plantas a los que se hace alusión en dicho documento, que usan combustibles de alto contenido de azufre para producir clinker de cemento Portland, no son útiles para producir un clinker a temperaturas bajas en

donde la mezcla bruta no incluye componentes sulfurizados y agentes que estimulen la creación de nuevas fases de clínker.

Los procesos para la producción de un clínker de cemento a bajas temperaturas o con bajo consumo de energía que reduzca el consumo de combustible se logran mediante la introducción de agentes de mineralización a la mezcla bruta de alimentación. Convencionalmente se usan como componentes en mezcla bruta agentes de mineralización tales como fluorita (CaF_2) y sulfato de calcio (CaSO_4). Se sabe que la adición de agentes de mineralización puede alterar la velocidad a la cual tiene lugar la reacción de clinkerización, acelerando así la reacción y reduciendo la energía requerida para la reacción de clinkerización.

La Patente de los Estados Unidos de América No. 5,698,027, por ejemplo, describe un método y una planta para producir clínker mineralizado de cemento Portland, en donde la fuente preferida de mineralización es un subproducto del desazuframiento de los gases de combustión. El proceso y la planta descritos requieren equipo y pasos adicionales para el tratamiento o la alimentación del subproducto de los gases de combustión para el proceso de producción del clínker. Además, con el fin de evitar los problemas de bloqueo o de acumulación que resultan de la descomposición del sulfato de calcio, la alimentación del agente de mineralización ha de tener lugar en: i) la zona de calcinación, ii) el conducto de aire terciario, o iii) la zona de precalcinación.

La Patente 5,698,027 está errada al sugerir que el agente de mineralización debe alimentarse directamente a la mezcla bruta introducida en el horno de clinkerización. Asimismo dicha patente no muestra ni proporciona ejemplos de cómo el combustible sólido de alto contenido de azufre (por ejemplo coque de petróleo) puede ser utilizado como fuente de mineralización en todos los pasos del proceso.

La Patente española No. 8605210 concedida al Consejo Superior para la Investigación Científica, titulada "Procedimiento para obtener clínker con bajo consumo de energía usando fluorita y sulfatos como componentes brutos", proporciona un método en el cual la mezcla bruta se mezcla junto con fluorita y el

componente de sulfato ($\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$). Esta patente española no menciona la aplicación específica del combustible de coque con alto contenido de azufre y su proceso específico, en el cual el azufre liberado quemando el combustible se fija a la mezcla calcinada dentro del horno de clinkerización con el fin de crear el componente de sulfato sin los problemas de acumulación y bloqueo que se presentan al utilizar este tipo de combustible. A su debido tiempo, el método descrito utiliza un corrector de la composición de clínker resultante con el propósito de ajustar el contenido del agente de formación de fases.

La Publicación Internacional No. WO 93/21122 fechada el 28 de Octubre de 1992, publicada en nombre de Aalborg Portland A/S, titulada "Composición de cemento", describe la combinación de un cemento mineralizado, en otras palabras un cemento producido utilizando un agente de mineralización, con un "expansor" para obtener una reducción significativa en el consumo de energía y bajas emisiones de CO_2 y NO_x .

Se sabe que adicionar un agente de mineralización al clínker aumentará su reactividad con el fin de usar menos energía en la preparación del cemento. El documento mencionado hace referencia al hecho de que el componente de sulfato puede ser introducido en el horno como parte del combustible, en otras palabras usando combustible que contiene azufre. Sin embargo, dicho documento no describe la aplicación específica de un combustible que contiene azufre ni de un combustible sólido de coque con alto contenido de azufre, así como tampoco un proceso específico en el cual el azufre liberado mediante el combustible quemado se fija en la mezcla calcinada en el horno de clinkerización para crear el componente de sulfato sin tener que ocuparse de los problemas enfrentados al utilizar estos tipos de combustible.

De acuerdo con lo expuesto aquí arriba, no existe en este campo documento alguno que describa o sugiera un proceso para producir clínker de cemento Portland a bajas temperaturas

5 fijando el azufre producido mediante quemado de combustible de coque con un alto contenido de azufre mayor de 6,5% en el cual no se utilicen compuestos sulfatados en la mezcla bruta. Además, ninguno de los documentos mencionados arriba describe las fases del clínker producido por medio de tal proceso. Por consiguiente se necesita un proceso que permita la producción de clínker más económicamente y más eficientemente a bajas temperaturas usando combustibles de alto contenido de
10 azufre tales como por ejemplo coque de petróleo. Esto evitará problemas de descomposición del CaSO_4 y también evitará los problemas asociados con el bloqueo y las incrustaciones debidas a las altas concentraciones de SO_2 y/o de SO_3 en el sistema.

Como resultado, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un
15 proceso de baja energía para producir clínker de cemento, proceso en el cual se establece un porcentaje aumentado de azufre generado mediante la combustión de combustible sólido que tiene un alto contenido de azufre, sin usar un componente sulfatado en la mezcla bruta y con la adición de un agente que estimula la formación de fases.

20 Otro objetivo de la presente invención es producir un clínker con fases nuevas, pero con características similares a aquellas de un clínker de cemento Portland.

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un clínker de cemento que, dependiendo tanto de la calidad como también del contenido de azufre del combustible sólido,

25 requiera eventualmente la adición de un corrector de la composición de clínker resultante.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención involucra un método para producir clínker de cemento Portland a bajas temperaturas que incluye los pasos de: preparación de una mezcla bruta basada en el Factor de Saturación de Cal (LSF), en el Módulo de Sílice (SM) y en el Módulo de Alúmina (AM) y en el ajuste a la finura de la mezcla bruta, siendo el LSF menor de 1, siendo el SM entre 2 y 3, y siendo el AM entre 0 y 3, y el ajuste a la finura ha de ser aproximadamente 80% de la finura en una malla n.200 (aproximadamente 75 micrones); alimentación de la mezcla bruta; precalentamiento de la mezcla bruta; calcinación de la mezcla bruta precalentada; sinterización de la mezcla bruta calcinada con el fin de producir el clínker de cemento Portland; y enfriamiento del clínker de cemento; en donde los módulos de control en la etapa a) para la preparación de la mezcla bruta se basan en el contenido de azufre del combustible sólido que será quemado y fijado en la mezcla bruta calcinada; y donde la mezcla bruta no incluye compuestos sulfatados, sino que en lugar de ellos se adiciona un agente con el fin de estimular la formación de fases de clínker en la mezcla bruta antes de la etapa b) alimentación; y los parámetros de operación del horno son controlados con el fin de permitir un aumento o una fijación total del azufre generado mediante el quemado del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, tal como CaSO_4 , para crear fases adicionales nuevas.

La presente invención también incluye la producción de un clínker de cemento tipo Portland producido a bajas temperaturas mediante quemado de coque de petróleo con un contenido de azufre de por lo menos 6,5%, en donde el clínker incluye fases adicionales nuevas.

DESCRIPCION DETALLADA DE FORMAS DE REALIZACION

ILUSTRATIVAS PREFERIDAS DE LA INVENCION

Tal como lo sabemos, un proceso convencional para producir clínker de cemento Portland incluye los pasos de: i) alimentación de la mezcla bruta; ii) precalentamiento de la mezcla bruta usando un sistema de precalentado; iii) precalcincación de la mezcla bruta precalentada usando un precalcincador; iv) sinterización de la mezcla

bruta calcinada en un horno preferentemente rotatorio con el fin de producir el clinker de cemento; y v) enfriamiento del clinker de cemento resultante.

La mezcla bruta alimentada al horno rotatorio es precalentada y parcialmente descarbonatada en un sistema de precalentamiento y en un precalcinador usando el calor de los gases de combustión extraídos del horno rotatorio y del precalcinador. A medida que son mezclados los gases de combustión y la mezcla bruta, la cal (CaO) de la mezcla bruta y el dióxido de azufre (SO_2) de los gases de combustión reaccionan para formar compuestos de calcio sulfatados, tales como sulfito de calcio (CaSO_3). El sulfito de calcio se forma en el precalentador y en la entrada del horno.

Si hay suficiente oxígeno, entonces el sulfito de calcio reacciona con el oxígeno que se encuentra en el interior del sistema de precalentamiento para formar sulfato de calcio (CaSO_4). Si no hay suficiente oxígeno en la atmósfera en la entrada de sólidos del horno como para crear una atmósfera vigorosamente oxidante, entonces el sulfato de calcio puede descomponerse convirtiéndose en cal (CaO) y dióxido de azufre (SO_2), generando acumulaciones en la entrada de sólidos del horno.

Si no hay suficiente oxígeno en el horno rotatorio, entonces se creará monóxido de carbono (CO), el cual es un super-reductor y el cual facilita la descomposición del sulfato de calcio a temperaturas menores de 1500°C . Esta descomposición también da lugar a un aumento de la concentración de dióxido de azufre en el gas dentro del horno, lo que a su vez da lugar a depósitos de compuestos de azufre en las paredes del sistema de precalentamiento o en la entrada de sólidos del horno.

Los depósitos de compuestos de azufre se incrementan cuando se quema un combustible sólido con alto contenido de azufre (es decir con un contenido mayor de 6,5%), tal como por ejemplo coque de petróleo, debido al aumento de la concentración de dióxido de azufre en el gas del horno. El incremento de circulación de azufre en los gases produce un aumento de la cantidad de compuestos sulfatados. Esto puede dar como resultado depósitos en un grado suficiente como para bloquear la entrada del horno, el precalentador (incluyendo los ciclones del

precalentador y los conductos que conectan los ciclones), deteniendo así la producción.

Para garantizar el uso eficiente del coque de petróleo de alto contenido de azufre (más de 6,5% del peso), la mezcla bruta ha de ser sometida a un tratamiento previo con el propósito de mejorar sus características físico-químicas. Por consiguiente, la preparación de los componentes de la mezcla bruta para la producción de clínker de cemento Portland a bajas temperaturas usando la presente invención se lleva a cabo de acuerdo con las enseñanzas de la Patente de los Estados Unidos de América No. 6,599,1234, la cual se incluye aquí a manera de referencia.

Para el tratamiento de la mezcla bruta, también llamado mejoramiento dirigido, se toma en consideración la evaluación y el mejoramiento de la combustibilidad de la mezcla bruta mediante el ajuste a los módulos de control, el ajuste a la finura de la mezcla bruta medida en mallas n.200 (75 micrones) y n.50 (300 micrones).

La mezcla bruta está compuesta generalmente de piedra caliza (CaCO_3), arcillas (SiO_2 , Al_2O_3) y mineral de hierro (Fe_2O_3), en proporciones apropiadas para alcanzar la calidad deseada para el clínker de cemento, es decir en una cantidad apropiada de los compuestos principalmente requeridos para formar el clínker, por ejemplo silicato tricálcico. El control de las proporciones de las materias brutas se lleva a cabo por medio de la relación de los compuestos (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3) denominada módulos de control. En general dichos controles son: el Factor de Saturación de Cal (LSF), el Módulo de Sílice (SM) y el Módulo de Alúmina (AM).

Los módulos de control se calculan de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

a) Factor de saturación de cal

$$\text{LSF} = \text{CaO} / (2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

b) Módulo de sílice

$$\text{SM} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

c) Módulo de alúmina

$$\text{AM} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

5 Tal como se sabe, los valores altos en los módulos de control, por ejemplo en el factor de saturación de cal (LSF), en el módulo de sílice (SM) y en el módulo de alúmina (AM), dan por resultado mezclas brutas difíciles de transformar en clínker (baja combustibilidad), ver Tabla 1. Ella muestra la combustibilidad de la mezcla
bruta en función del LSF. Además, nosotros sabemos que la finura de la mezcla
bruta (tamaño de partícula) también afecta su combustibilidad, pudiendo apreciarse
que la combustibilidad se incrementa para una mezcla bruta más fina (ver Tabla 2).

TABLA 1
% de Cal Libre

10	LSF	T = 1350 grados C	T = 1450 grados C
	88	1.415	0.408
	90	1.63	0.815
	92	2.068	0.827
	94	3.0385	1.304
15	96	3.78	2.00
	98	5.44	2.979

TABLA 2

			FSC 92		FSC 98	
MALLA	MUESTRA	MALLA	1380 °C	1450 °C	1380°C	1450 °C
76.75	1	76.75	1.95	0.74	*	*
78.75	2	78.00	1.82	0.67	2.75	1.44
80.74	3	80.40	1.62	0.62	2.21	1.11
82.66	4	83.70	1.45	0.51	1.88	0.92
85.17	5	84.30	1.42	0.49	1.86	0.74
87.00	6	86.60	1.35	0.45	1.69	0.68

89.00	7	88.00	1.31	0.41	1.61	0.61
-------	---	-------	------	------	------	------

Usando el tratamiento o proceso de optimización de las características físico-químicas y la finura de la mezcla bruta es posible hacer uso eficiente de un combustible sólido con alto contenido de azufre, evitando de esta forma problemas asociados con el quemado de dicho combustible, en particular el bloqueo durante los pasos de precalentamiento, el bloqueo de la campana de humos y la formación de anillos en el horno de sinterización debido a las altas concentraciones de azufre en los gases de combustión.

Usando la presente invención, los valores de los módulos de control para la formulación de la mezcla bruta se modifican o se optimizan como resultado del combustible sólido con alto contenido de azufre que ha de ser quemado. Preferentemente los valores de los módulos de control para la formulación de la mezcla bruta están basados principalmente en la cantidad de azufre contenida en el combustible sólido que ha de quemarse, por ejemplo coque de petróleo, la cual será establecida en un porcentaje más alto en el clinker resultante, tal como por ejemplo sulfato de calcio.

Además de componentes convencionales (piedra caliza $[CaCO_3]$, arcillas $[SiO_2, Al_2O_3]$ y minerales de hierro $[Fe_2O_3]$), la mezcla bruta para la presente invención incluye un agente que estimula la formación de fases o bien una mezcla que es distinta de un compuesto de sulfato. Una técnica preferida de esta invención es la no-utilización de componentes sulfatados en la mezcla bruta.

El agente usado para estimular la formación de fases de la invención se selecciona entre escoria residual de las industrias de acero, cobre, etc.; fluorosilicato de calcio, sales de metales pesados tales como zinc, cobre, molibdeno; sodio alcalino, sales de potasio o litio, fluorita, escoria de materiales preciosos tales como oro, plata y platino. El agente utilizado para estimular la formación de fases ha de ser adicionado a la

mezcla bruta en una cantidad que varía entre aproximadamente 0,1 y 1,0% del peso de la mezcla bruta.

La adición del agente que ha de estimular la formación de fases en esta invención o bien una mezcla de agentes que son compuestos no-sulfatados y que normalmente no se usan en la mezcla bruta, puede alterar la velocidad a la cual tiene lugar la reacción de clinkerización y puede al mismo tiempo reducir el consumo de energía requerido para dicha reacción de clinkerización con el fin de obtener el clinker a una temperatura de aproximadamente 1300°C.

Después de que la mezcla bruta ha sido tratada con el fin de optimizar sus características físico-químicas, tal como se mencionó anteriormente, y después de que el agente para la estimulación de la formación de fases ha sido adicionado en una proporción de aproximadamente 0,1 a 1,0% del peso total de dicha mezcla bruta, entonces la mezcla bruta se alimenta a un precalentador y posteriormente a un precalcinador con el fin de someter a operaciones de calentamiento, secamiento y descarbonatación la mezcla bruta optimizada. Esto se lleva a cabo en contacto estrecho con los gases de combustión del combustible alimentado al quemador del calcinador y/o al quemador principal del horno rotatorio de clinkerización, en donde el S producido como SO₂, principalmente mediante los gases de combustión del coque de petróleo con alto contenido de azufre (mayor de 6,5%), entra en contacto estrecho con la mezcla bruta para fijarse en dicha mezcla bruta y para formar junto con el CaO compuestos sulfatados tales como CaSO₃ y CaSO₄, entre otros, producidos por la reacción de la cal (CaO) de la mezcla bruta y el dióxido de azufre (SO₂) contenido en los mencionados gases de combustión.

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el uso de una mezcla bruta optimizada que no incluye la adición de componentes sulfatados pero que sí incluye por lo menos un agente para estimular la formación de fases de clinker, en combinación con el control de ciertos parámetros del proceso tales como:

i) tiempo de permanencia de la mezcla bruta optimizada, ii) control del SO_3 y del O_2 en la entrada del horno, garantiza la oxidación del componente de azufre proporcionado por el combustible (por ejemplo coque con un contenido de azufre de por lo menos 6,5%), y iii) control del CO en la entrada del horno en una cantidad menor o igual a 500 p.p.m. y iv) control de la temperatura (entre 1250 y 1300°C) dentro del horno, permite la fijación incrementada si no total del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, como por ejemplo CaSO_4 , con el fin de crear fases nuevas adicionales deseadas, como por ejemplo $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ y/o CS.

Posteriormente se utiliza un corrector de la composición de clínker resultante con el fin de ajustar el contenido del agente estimulador de formación de fases. Dicho corrector de la composición se selecciona entre un grupo que incluye, anhidrita, bastnasita, pirita, langbeinita, bario, cualquier residuo industrial que contenga azufre, gases resultantes del desazuframiento de los gases de combustión, polvos de hornos de cemento, etc.

En otras palabras y tal como lo estableció la Patente de los Estados Unidos de América No. 6,599,123, la reducción de la temperatura en la etapa de clinkerización es fundamental como medida operacional con el fin de poder utilizar coque con alto contenido de azufre (por ejemplo por lo menos 6,5%), evitando de este modo en la medida de lo posible problemas asociados con el mencionado coque.

De acuerdo con la presente invención, las condiciones de operación del horno de clinkerización han de seleccionarse de tal manera que, junto con el material bruto optimizado, con el agente estimulador de formación de fases de clínker y con los controles arriba mencionados, el azufre del coque de petróleo con alto contenido de azufre, es decir mayor de 6,5% de peso de azufre, pueda ser fijado eficazmente en el clínker.

Un factor importante para lograr la reducción de la temperatura de clinkerización y para minimizar los problemas relacionados con los compuestos sulfatados

producidos por la reacción del CaO y los gases de combustión del combustible con alto contenido de azufre con el fin de obtener un clinker con propiedades adecuadas, radica en la medición del contenido de azufre que se fija y que es una parte de la composición de clinker medida como SO₃. El parámetro de control para el SO₃ en el clinker se establece como una función del azufre producido mediante el quemado del combustible sólido.

El proceso para producir clinker de cemento de la presente invención también considera como otro factor importante para el control del proceso la medición del SO₃ en el material calcinado proveniente del ciclón anterior hacia la entrada del horno; el aumento del contenido de SO₃ en este material calcinado indica que el ciclo de azufre (dentro del sistema) se está concentrando. Así, el clinker producido en el horno rotatorio de clinkerización utilizando el proceso de

la presente invención empleando coque con alto contenido de azufre permite una reducción en la adición -e inclusive elimina la necesidad de la adición- de un corrector para la composición de clinker resultante (por ejemplo yeso [CaSO₄.2H₂O]) en el cemento como regulador de los tiempos de fraguado.

A continuación proporcionamos los siguientes ejemplos tan solo con propósitos ilustrativos y de ninguna manera con la intención de limitar el alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se prepara una mezcla bruta basada en un combustible sólido con alto contenido de azufre, por ejemplo coque de petróleo con más de 8,5% de azufre. Los materiales de los cuales está compuesta la mezcla bruta incluyen piedra caliza y arcillas y son tratados con el fin de preparar una mezcla bruta optimizada, de la cual -con respecto

al peso total de la mezcla bruta- 65,3% de peso es piedra caliza y 29,3% es arcilla, exhibiendo dicha mezcla bruta los siguientes módulos de control

Materiales	
Piedra caliza	65,3 %
Arcillas	29,3 %
LFS	95 - 96 %
SM	2,7 - 2,8
AM	2,8 - 2,9

Antes de que la mezcla bruta optimizada sea alimentada se adiciona fluorita en una cantidad de 0,25% con respecto al peso total de la mezcla bruta optimizada con el fin de estimular la formación de fases.

La mezcla bruta optimizada se alimenta al horno de clinkerización atravesando un precalentador y un precalcinador, siendo controlado el contenido de SO₃ y de O₂ en la entrada del horno con el fin de garantizar la oxidación del compuesto de azufre, y se verifica que el contenido de CO en la entrada del horno es menor o igual a 500 p.p.m. La reacción de clinkerización en el horno tiene lugar a una temperatura de 1300°C y se requiere un adecuado tiempo de permanencia con el fin de permitir una fijación aumentada de hasta el 100% del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, como CaSO₄ y otros compuestos sulfatados. Esto ha de crear un clíner con las siguientes fases mineralógicas adicionales:

Fases mineralógicas del clíner	
C ₃ S	++++
C ₂ S	+++
C ₃ A	++

C ₄ AF		++
C ₄ A ₃ S		+
C _S		+

Una vez que ha tenido lugar la reacción de clinkerización y que se han formado fases nuevas adicionales, entonces el clinker es conducido a un enfriador de rejilla en donde el clinker resultante tiene la siguiente composición:

5

Compuesto	Clínker (%)
SiO ₂	21,34
Al ₂ O ₃	5,77
Fe ₂ O ₃	2,02
CaO	64,80
MgO	1,37
SO ₃	3,12
Na ₂ O	0,36
K ₂ O	0,74
TiO ₂	0,24
P ₂ O ₅	0,08
Mn ₂ O ₃	0,05
CaF ₂	0,51
TOTAL	100,4
Cal libre	1,05
LFS	95,46
SM	2,74
AM	2,86

5

Ejemplo 2

10

Se prepara una mezcla bruta usando un combustible sólido con un alto contenido de azufre, como coque de petróleo con más de 8,5% de azufre. Los materiales de los cuales está compuesta la mezcla bruta incluyen piedra caliza, arcillas, minerales de hierro y ceniza T y son tratados con el fin de preparar una mezcla bruta optimizada, de la cual -con respecto al peso total de la mezcla bruta- 66,4% del peso es piedra caliza, 29,1% es arcillas, 1,5% es mineral de hierro y entre 3,0% y 5,0% es ceniza T, exhibiendo dicha mezcla bruta los siguientes módulos de control

Materiales	
Piedra caliza	66,4 %
Arcillas	29,1 %
Mineral de hierro	1,5 %
Ceniza T	3,0 - 5,0 %
LFS	96 - 97 %
SM	2,0 - 2,4
AM	1,9 - 2,0

15

Antes de que la mezcla bruta optimizada sea alimentada se adiciona fluorita en una cantidad de 0,30% con respecto al peso total de la mezcla bruta optimizada con el fin de estimular la formación de fases.

5

La mezcla bruta optimizada se alimenta al horno de clinkerización atravesando un precalentador y un precalcinador en donde se controla el contenido de SO₃ y de O₂ en la entrada del horno con el fin de garantizar la oxidación del compuesto de azufre, y se verifica que el contenido de CO en la entrada del horno es menor o igual a 500 p.p.m. La reacción de clinkerización en el horno tiene lugar a una temperatura de 1300°C y se requiere un adecuado tiempo de permanencia con el fin de permitir una fijación aumentada de hasta el 100% del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, como CaSO₄ y otros compuestos sulfatados. Esto ha de crear un clínter con las siguientes fases mineralógicas adicionales:

10

Fases mineralógicas del clínter	
C ₃ S	++++
C ₂ S	+++
C ₄ AF	++
C ₃ A	++
C _S	+

15

Una vez que ha tenido lugar la reacción de clinkerización y que se han formado fases nuevas adicionales, entonces el clínter es conducido a un enfriador satélite en donde el clínter resultante tiene la siguiente composición:

Compuesto	Clínker (%)
SiO ₂	20,32
Al ₂ O ₃	5,91
Fe ₂ O ₃	3,16
CaO	63,79
MgO	1,26
SO ₃	2,99
Na ₂ O	0,29
K ₂ O	1,09
TiO ₂	0,26
P ₂ O ₅	0,10
Mn ₂ O ₃	0,12
CaF ₂	0,71
TOTAL	100
Cal libre	0,77
LFS	96,75
SM	2,24
AM	1,87

5

Aunque la invención ha sido ilustrada y descrita hasta cierto punto, tenemos que enfatizar el hecho de que esta invención puede requerir numerosas modificaciones posibles. Por lo tanto no se debe considerar que la invención está limitada en modo alguno excepto por aquello que exige la técnica mencionada arriba y por el espíritu de las reivindicaciones adjuntas.

5

10

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir clínker de cemento Portland incluyendo los pasos de:

20

a) preparar una mezcla bruta basada en el Factor de Saturación de Cal (LSF), en el Módulo de Sílice (SM) y en el Módulo de Alúmina y en el ajuste de la finura de la mezcla bruta, siendo el LFS menor de 1, siendo el SM entre 2 y 3 y siendo el AM entre 0 y 3, y el ajuste de finura ha de ser aproximadamente 80% de la finura en una malla n.200 (aproximadamente 75 micrones);

25

b) alimentar la mezcla bruta;

c) precalentar la mezcla bruta;

d) calcinar la mezcla bruta precalentada;

e) sinterización de la mezcla bruta calcinada con el fin de producir clínker de cemento Portland; y

f) enfriar el clínker de cemento;

Este proceso está caracterizado por lo siguiente:

Los módulos de control en el paso a) para la preparación de la mezcla bruta están basados en el contenido de azufre del combustible sólido que ha de ser quemado y fijado en la mezcla bruta calcinada;

5 La mezcla bruta no incluye compuestos sulfatados, en lugar de ellos contiene un agente que se adiciona con el fin de estimular la formación de fases de clínker en la mezcla bruta antes del paso b) alimentación; y

Los parámetros operativos del horno se controlan de la siguiente manera:

10 i) Tiempo de permanencia de la mezcla bruta en el horno;

ii) SO_3 y O_2 en la entrada del horno con el fin de garantizar la oxidación del compuesto de azufre creado por el combustible con un alto contenido de azufre de por lo menos 6,5%;

15 iii) CO en la entrada del horno menor o igual a 500 p.p.m.; y

iv) Temperatura en el horno entre 1250 y 1300°C;

con el fin de permitir si no una fijación total por lo menos una fijación aumentada del azufre generado por el quemado del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, como CaSO_4 , con el propósito de crear fases nuevas adicionales.

20 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado también por el hecho de que el combustible sólido utilizado para el precalentamiento, la descarbonatación y la sinterización de la mezcla cruda es coque de petróleo con un contenido de azufre mayor de 6,5% de su peso total.

25 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado también por el hecho de que el agente usado para estimular la formación de fases de clínker se selecciona entre el grupo constituido por: escoria residual de las industrias de acero, cobre y similares; fluorosilicato de calcio, sales de metales pesados tales

como zinc, cobre, molibdeno; sodio alcalino, sales de potasio o litio, fluorita, escoria de materiales preciosos tales como oro, plata y platino.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de incluir el paso de:

adicionar un corrector de la composición de clínker resultante con el fin de ajustar el contenido del agente y estimular la formación de fases.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado también por el hecho de que el corrector de la composición de clínker resultante se selecciona entre el grupo constituido por: anhidrita, bastnasita, pirita, langbeinita, bario, cualquier residuo industrial que contenga azufre, gases resultantes del desazufamiento provenientes de gases de combustión, polvos de hornos de cemento y/o mezclas de ellos.

6. Un clínker de cemento Portland producido a bajas temperaturas mediante el quemado de coque de petróleo con un contenido de azufre de por lo menos 6,5% y sin utilizar compuestos sulfatados en la mezcla bruta, que incluye las siguientes fases:

a) C_3S ;

b) C_2S ;

c) C_3A ;

d) C_4AF ;

El clínker está caracterizado por la formación de las siguientes fases nuevas:

e) C_4A_3S ; y

f) CS .

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT		114
(21) N° de solicitud:		(51) Int. Cl.:		
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) CEMEX TRADEMARK WORLDWIDE LTD.		
(30) Prioridad	(31) N° Prioridad PA/a/2004/00 7614	32) Fecha 05/08/2004	(33) País MX	(72) Inventor(es) HOMERO RAMIREZ TOBIAS, CARLOS ENRIQUE CASTILLO LINTON
				(74) Apoderado: DRA. MARGARITA CASTELLANOS A.
(85) Fecha limite inicio fase nacional:			(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT			Fecha: 16/02/2006	
Fecha de presentación de la solicitud: 08/07/2005			N° publicación: WO 2006/016210 A2	
N° de solicitud PCT/IB2005/001942				
(54) Título: PROCESO PARA PRODUCIR CLINKER DE CEMENTO PORTLAND Y CLINKER OBTENIDO				

Reivindicación(es):

Un método para producir clínker de cemento Portland a bajas temperaturas incluyendo los pasos de:

- a) preparar un mezcla bruta basada en el Factor de Saturación de Cal (LSF), en el Módulo de Sílice (SM) y en el Módulo de Alúmina y en el ajuste de la finura de la mezcla bruta, siendo el LFS menor de 1, siendo el SM entre 2 y 3 y siendo el AM entre 0 y 3, y el ajuste de finura ha de ser aproximadamente 80% de la finura en una malla n.200 (aproximadamente 75 micrones);
- b) alimentar la mezcla bruta;
- c) precalentar la mezcla bruta;
- d) calcinar la mezcla bruta precalentada;
- e) sinterización de la mezcla bruta calcinada con el fin de producir clínker de cemento Portland; y
- f) enfriar el clínker de cemento;

Este proceso está caracterizado por lo siguiente:

Los módulos de control en el paso a) para la preparación de la mezcla bruta están basados en el contenido de azufre del combustible sólido que ha de ser quemado y fijado en la mezcla bruta calcinada;

La mezcla bruta no incluye compuestos sulfatados, en lugar de ellos contiene un agente que se adiciona con el fin de estimular la formación de fases de clínker en la mezcla bruta antes del paso b) alimentación; y

Los parámetros operativos del horno se controlan de la siguiente manera:

- i) Tiempo de permanencia de la mezcla bruta en el horno;
- ii) SO₃ y O₂ en la entrada del horno con el fin de garantizar la oxidación del compuesto de azufre creado por el combustible con un alto contenido de azufre de por lo menos 6,5%;
- iii) CO en la entrada del horno menor o igual a 500 p.p.m.; y
- iv) Temperatura en el horno entre 1250 y 1300°C;

con el fin de permitir si no una fijación total por lo menos una fijación aumentada del azufre generado por el quemado del combustible sólido en la mezcla bruta calcinada, como CaSO₄, con el propósito de crear fases nuevas adicionales.

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

**REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION
DEL TRÁMITE**

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION (X) MODELO DE UTILIDAD ()	(X)	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente	(X)	(✓)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	(X)	(✓)
- Descripción de la invención	(X)	(✓)
- Dibujos de ser estos pertinentes	()	(X)
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	(X)	(✓)

COMPLETA (X) INCOMPLETA ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

EZQUEMA DE TRAZADO ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica del Esquema de Trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma responsable: Claudia M Neiva

Fecha: _____

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CASTELLANOS ABONDANO MARGARITA

REFERENCIA	Radicación No.	7 20539
	Solicitud internacional	PCT/IB2005/001942
	Fecha inicio fase nacional	05/03/2007
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	4312

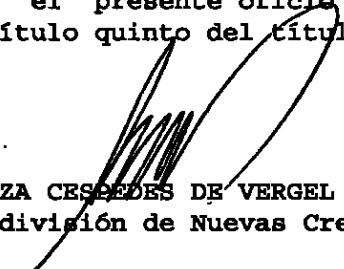
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESEADES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 19 3 ABR. 2007
adpall