



No. 14-156330- -00000-0000

Fecha: 2014-07-18 16:39:44

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 84



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION
PCT- FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. _____

22. TITULO **USO DE FIBROCEMENTO ORGÁNICO COMO
MATERIA PRIMA EN LA PRODUCCIÓN DE CLÍNKER
DE CEMENTO**

CLASIFICACION
INTERNACIONAL

SOLICITANTES **REDCO NV**

DOMICILIO **KAPELLE-OP-DEN-BOS, BELGICA**

APODERADO **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

Bogotá, D.C.,

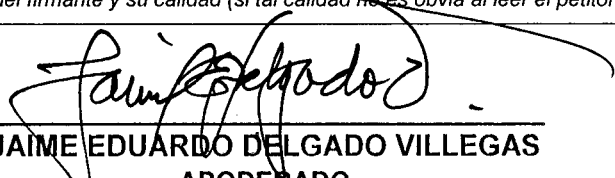


No. 14-156330- -00000-0000

Fecha: 2014-07-18 16:39:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 84

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2013/051577	Fecha 28/01/2013
Publicación Internacional No.		WO2013/110810 A1	Fecha 01/08/2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
USO DE FIBROCEMENTO ORGÁNICO COMO MATERIA PRIMA EN LA PRODUCCIÓN DE CLÍNKER DE CEMENTO			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
REDCO NV			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		No. TELÉFONO	
Kuiermansstraat 1 B-1880			
CIUDAD		CORREO ELECTRÓNICO	
KAPELLE-OP-DEN-BOS			
DEPARTAMENTO/ESTADO		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
PAÍS DE RESIDENCIA		BELGICA	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. SCHOON, 2. VAN DER HEYDEN,		Joris Luc	BE BE
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD DIRECCIÓN
1. BELGICA 2. BELGICA			BRUXELLES BOORTMEERBEEK Chaussée de la Hulpe 185 B-1170 Heikestraat 23 B-3190
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
DELGADO VILLEGAS		JAIME EDUARDO	C.C. 19.270.955 T.P. 43.308 C.S.J.
DIRECCIÓN		No. TELÉFONO	
Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202		2444096	
CIUDAD		CORREO ELECTRÓNICO	
BOGOTA D.C.,		mde@mde.com	
PAÍS		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL	
COLOMBIA			
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO (32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. OFICINA EUROPEA DE PATENTES		EP	12152942.4 27/01/2012

11	DECLARACION SOBRE USO DE RECURSOS GENETICOS O BIOLOGICOS		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☒ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N°	Fecha
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL		
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)			
 JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS APODERADO			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios: 52		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 16		10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del invento al solicitante o a su causante.	
3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios: 10		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☒ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

ASSIGNMENT OF PATENTS

between

CIMENTERIES CBR

and

REDCO NV

THIS Agreement is dated May 15, 2014

PARTIES

- (1) Cimenteries CBR, incorporated and registered in Belgium, whose registered office is at Chaussée de la Hulpe 185, B-1170 Brussels, Belgium (**CBR**).
- (2) REDCO NV incorporated and registered in Belgium, whose registered office is at Kuiermansstraat 1, B-1880 Kapelle-op-den-Bos, Belgium (**REDCO**).

Both parties individually being referred to as Party, and together as Parties.

BACKGROUND

- (A) The Parties are joint applicants of the international patent application PCT/EP2013/051577, published as WO2013/110810A1 (hereinafter the Patent Application);
- (B) Each of the Parties has the intent and interest to enter one or more national or regional phases for this Patent Application, for which the other Party has no such interest;
- (C) The Parties wish to make arrangements to facilitate the entry in the national or regional phase for this Patent Application (hereinafter the Aim).

AGREED TERMS

1. INTERPRETATION

- 1.1 The definitions and rules of interpretation in this clause apply in this agreement.
- 1.2 Clause and Schedule headings shall not affect the interpretation of this agreement.
- 1.3 The Schedules form part of this agreement and shall have effect as if set out in full in the body of this agreement. Any reference to this agreement includes the Schedules.
- 1.4 A reference to a statute or statutory provision shall include any subordinate legislation made from time to time under that statute or statutory provision.
- 1.5 **Writing** or **written** includes faxes and e-mail. Written notifications are to be made to the managing director of the Party, the address being as set out above.

- 1.6 Any words following the terms **including, include, in particular** or any similar expression shall be construed as illustrative and shall not limit the sense of the words preceding those terms.

2. ASSIGNMENT

2.1- In consideration of the sum of EUR 1.00 (receipt of which CBR expressly acknowledges), CBR hereby assigns to Redco, absolutely with full title guarantee, all its right, title and interest in and to the Patent Application, and in and to all and any inventions disclosed in the Patent Application for the REDCO-territory CL Chili; CO Colombia; PE Peru; TH Thailand; ZA SouthAfrica.

2.2.- In consideration of the sum of EUR 1.00 (receipt of which Redco expressly acknowledges), Redco hereby assigns to CBR, absolutely with full title guarantee, all its right, title and interest in and to the Patent Application, and in and to all and any inventions disclosed in the Patent Application for the CBR-territory AM Armenia; AZ Azerbaijan; BY Belarus; KG Kyrgyzstan; KZ Kazakhstan; RU Russia; TJ Tajikistan; TM Turkmenistan; UA Ukraine; EA Eurasia.

2.3.- These assignments set out in 2.1 and 2.2, include for Redco in the REDCO-territory, and for CBR the CBR-territory:

- (a) in respect of each and any invention disclosed in the Patent Application
 - (i) the right to claim priority (according to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property of 20 March 1883, as revised and amended from time to time) from and to prosecute and obtain grant of patents; and
 - (ii) the right to file divisional applications based thereon and to prosecute and obtain grant of patent on each and any such divisional application.
- (b) the right to register itself as applicant for the Patent Application or as applicant for any patent application derived from, or proprietor of any patent obtained from the Patent Application;
- (c) the absolute entitlement to any patent application derived from, or any patent obtained from the Patent Application; and
- (d) the right to bring, make, oppose, defend, appeal proceedings, claims or actions and obtain relief (and to retain any damages recovered) in respect of any infringement, or any other cause of action arising from ownership, of any patent obtained from the Patent Application, whether occurring before on or after the date of this agreement.

3. FURTHER ASSURANCE

Each of the assigning Parties shall, at its own cost, perform (or procure the performance of) all further acts and things, and execute and deliver (or procure the

6

execution or delivery of) all further documents, required by law or which the assigned Party requests, to vest in the assigned Party the full benefit of the right, title and interest assigned to it under this agreement, including, upon the assigned Party's request, signing documents necessary to obtain the full benefit of the right, title and interest assigned to the assigned Party under this agreement, including obtaining signature of its inventors.

4. WAIVER

No failure or delay by a Party to exercise any right or remedy provided under this agreement or by law shall constitute a waiver of that or any other right or remedy, nor shall it preclude or restrict the further exercise of that or any other right or remedy. No single or partial exercise of such right or remedy shall preclude or restrict the further exercise of that or any other right or remedy.

5. ENTIRE AGREEMENT

5.1 Each Party acknowledges that, in entering into this agreement, it has not relied on, and shall have no right or remedy in respect of, any statement, representation, assurance or warranty (whether made negligently or innocently) other than as expressly set out in this agreement and related to the Aim.

5.2 Nothing in this clause shall limit or exclude any liability for fraud.

6. VARIATION

No variation of this agreement shall be effective unless it is in writing and signed by the Parties (or their authorised representatives).

7. SEVERANCE

7.1 If any court or competent authority finds that any provision of this agreement (or part of any provision) is invalid, illegal or unenforceable, that provision or part-provision shall, to the extent required, be deemed to be deleted, and the validity and enforceability of the other provisions of this agreement shall not be affected.

7.2 The parties agree to negotiate in good faith a valid, enforceable substitute provision that most nearly effects the parties' original intent in entering into this Agreement or to provide an equitable adjustment in the event no such provision can be added.

8. GOVERNING LAW AND JURISDICTION

8.1 This agreement and any dispute or claim arising out of or in connection with it or its subject matter or formation (including non-contractual disputes or claims) shall be governed by and construed in accordance with the law of Belgium.

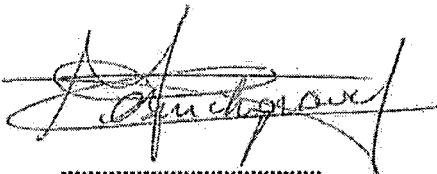
8.2 The Parties irrevocably agree that the courts of Belgium shall have exclusive jurisdiction to settle any dispute or claim that arises out of or in connection with this agreement or its subject matter or formation (including non-contractual disputes or claims).

This agreement has been entered into on the date stated at the beginning of it and has been executed in two copies, each party acknowledging receipt of its copy.

Signed by Mr. André Jacquemart
for and on behalf of Cimenteries
CBR,


.....
Managing Director

Signed by Ir. Johan Deburchgrave
for and on behalf of REDCO NV


.....
Managing Director

CESIÓN DE PATENTES

entre

CIMENTERIES CBR

y

REDCO NV

ESTE Acuerdo tiene fecha del 15 de mayo de 2014

PARTES

- (1) **Cimenteries CBR**, constituida y registrada en Bélgica, con domicilio social en Chaussée de la Hulpe 185, B-1170 Bruselas, Bélgica (**CBR**).
- (2) **REDCO NV** constituida y registrada en Bélgica, con domicilio social en Kuiermansstraat 1, B-1880 Kapelle-op-den-Bos, Bélgica (**REDCO**).

Ambas partes se denominan en el presente documento individualmente como Parte, y conjuntamente como Partes.

EXPONEN

- (A) Las Partes son solicitantes conjuntos de la solicitud de patente internacional PCT/EP2013/051577, publicada como WO2013/110810A1 (a continuación en el presente documento, la Solicitud de patente);
- (B) Cada una de las Partes está interesada y pretende entrar en una o más fases nacionales o regionales de esta Solicitud de patente en las que la otra Parte no está interesada.
- (C) Las Partes desean establecer acuerdos para facilitar la entrada en la fase nacional o regional de esta Solicitud de patente (a continuación en el presente documento, el Propósito).

TÉRMINOS ACORDADOS

1. INTERPRETACIÓN

- 1.1 Las definiciones y reglas de interpretación de esta cláusula son de aplicación en este acuerdo.
- 1.2 Los títulos Cláusula y Anexo no afectarán a la interpretación de este acuerdo.
- 1.3 Los Anexos forman parte de este acuerdo y tendrán el mismo efecto que si se hubieran incorporado plenamente en el cuerpo de este acuerdo. Cualquier referencia a este acuerdo incluirá los Anexos.
- 1.4 Una referencia a una ley o disposición legal incluirá cualquier legislación subordinada que se derive en cualquier momento de dicha ley o disposición legal.
- 1.5 **Escrito o por escrito** incluirá por fax o por correo electrónico. Las notificaciones escritas deberán hacerse al director gerente de la Parte, cuya dirección se ha indicado al inicio.

[constan dos firmas ilegibles]

- 1.6 Cualquier palabra que siga a los términos **incluyendo, incluye, en particular** o cualquier expresión similar deberá interpretarse como ilustrativa y no limitará el sentido de las palabras que anteceden a esos términos.

2. CESIÓN

2.1.- Por la contraprestación de la suma de 1,00 euro (de cuya recepción CBR acusa recibo expresamente), CBR por la presente cede a Redco, con carácter absoluto y con plena garantía de propiedad, todo su derecho, título e interés en y sobre la Solicitud de Patente, y en y sobre cualquier invención dada a conocer en la Solicitud de Patente para el territorio REDCO de CL Chile; CO Colombia; PE Perú; TH Tailandia; ZA Sudáfrica.

2.2.- Por la contraprestación de la suma de 1,00 euro (de cuya recepción Redco acusa recibo expresamente), Redco por la presente cede a CBR, con carácter absoluto y con plena garantía de propiedad, todo su derecho, título e interés en y sobre la Solicitud de Patente, y en y sobre cualquier invención dada a conocer en la Solicitud de Patente para el territorio CBR de AM Armenia; AZ Azerbaiyán; BY Bielorrusia; KG Kirguistán; KZ Kazajistán; RU Rusia; TJ Tayikistán; TM Turkmenistán; UA Ucrania; EA Eurasia.

2.3.- Estas cesiones establecidas en los puntos 2.1 y 2.2 incluyen para Redco en el territorio REDCO y para CBR en el territorio CBR:

- (a) con respecto a toda invención dada a conocer en la Solicitud de patente
 - (i) el derecho a reivindicar prioridad (conforme al Convenio de París para la Protección de la Propiedad Industrial del 20 de marzo de 1883, en su versión oportunamente revisada y enmendada) y a tramitar y obtener la concesión de patentes; y
 - (ii) el derecho a presentar solicitudes divisionales basándose en la misma y a tramitar y obtener la concesión de patentes en cada una de tales solicitudes divisionales.
- (b) el derecho a ser registrado como solicitante de la Solicitud de patente o como solicitante de cualquier solicitud de patente derivada de la Solicitud de patente, o como propietario de cualquier patente obtenida a partir de la misma;
- (c) el derecho absoluto sobre cualquier solicitud de patente derivada de la Solicitud de patente o cualquier patente obtenida a partir de la misma; y

[constan dos firmas ilegibles]

- (d) el derecho a interponer, presentar, oponerse a, defender, recurrir procedimientos, demandas o acciones legales y a obtener resarcimiento (y percibir indemnizaciones por daños y perjuicios) con respecto a cualquier infracción o cualquier otro motivo de acción que se derive de la propiedad de cualquier patente obtenida a partir de la Solicitud de patente, independientemente de que se haya producido antes o después de la fecha de este acuerdo.

3. GARANTÍA ADICIONAL

Cada una de las Partes firmantes realizará (o hará que se realice), a expensas propias, cualquier acto y acción adicional, y ejecutará y otorgará (o hará que se ejecute u otorgue) cualquier documento adicional, que sea necesario por ley o que la Parte beneficiaria de la cesión solicite, con el fin de conferir a la Parte beneficiaria de la cesión el pleno disfrute del derecho, título e interés que se le ha cedido en virtud de este acuerdo, incluyendo, a petición de la Parte beneficiaria de la cesión, la firma de documentos necesarios para obtener el pleno beneficio del derecho, título e interés que se le ha cedido a la Parte beneficiaria de la cesión en virtud de este acuerdo, incluyendo la obtención de la firma de sus inventores.

4. RENUNCIA

El hecho de que una Parte no ejerza o se retrase en el ejercicio de algún derecho o recurso jurídico previsto en virtud de este acuerdo o por ley no constituirá una renuncia a ese u otro derecho o recurso jurídico, ni impedirá ni restringirá el ejercicio posterior de ese o cualquier otro derecho o recurso jurídico. Un ejercicio único o parcial de tal derecho o recurso jurídico no impedirá ni restringirá el ejercicio posterior de ese o de cualquier otro derecho o recurso jurídico.

5. TOTALIDAD DEL ACUERDO

- 5.1 Cada una de las Partes reconoce que, al formalizar este acuerdo, no ha confiado, ni tendrá derecho alguno ni recurrirá a recurso jurídico alguno con respecto a, ninguna afirmación, manifestación, seguridad o garantía (ya sea realizada de forma negligente o inocentemente) aparte de lo establecido expresamente en este acuerdo y relacionado con el Propósito.
- 5.2 Nada de lo establecido en esta cláusula limitará o excluirá cualquier responsabilidad por fraude.

6. VARIACIÓN

Ninguna variación de este acuerdo será efectiva a menos que se haga por escrito y se firme por las Partes (o sus representantes autorizados).

[constan dos firmas ilegibles]

7. DIVISIBILIDAD

- 7.1 Si algún tribunal o autoridad competente determina que alguna disposición de este acuerdo (o parte de alguna disposición) es inválida, ilegal o inejecutable, esa disposición o parte de una disposición se considerará eliminada, en la medida en que sea necesario, y la validez y el carácter ejecutable de las demás disposiciones de este acuerdo no se verá afectado.
- 7.2 Las partes acuerdan negociar de buena fe una disposición válida y ejecutable para su sustitución, que plasme al máximo la intención original de las partes al formalizar este acuerdo o proporcionar un ajuste equitativo en caso de que no pueda añadirse tal disposición.

8. LEGISLACIÓN APLICABLE Y JURISDICCIÓN

- 8.1 Este acuerdo y cualquier disputa o reclamación que se derive del mismo o en relación con el mismo o su objeto o formulación (incluyendo disputas o reclamaciones extracontractuales) se regirán e interpretarán por y de conformidad con la legislación belga.
- 8.2 Las Partes acuerdan irrevocablemente que los tribunales de Bélgica tendrán jurisdicción exclusiva para solucionar cualquier disputa o reclamación que se derive de o esté relacionada con este acuerdo o su objeto o formulación (incluyendo disputas o reclamaciones extracontractuales).

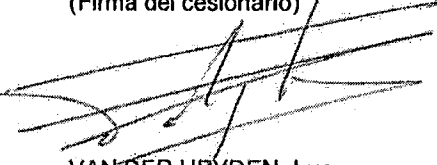
Este acuerdo ha sido formalizado en la fecha indicada al inicio y se ha ejecutado en dos copias, y ambas partes reconocen haber recibido su copia.

Firmado por el Sr. André Jacquemart
en nombre de Cimenteries CBR,

[firma ilegible]
Director gerente

Firmado por el Sr. Johan Deburchgrave
en nombre de REDCO NV

[firma ilegible]
Director gerente

ASSIGNMENT BY THIS AGREEMENT	CESIÓN POR EL PRESENTE CONTRATO
Assignor VAN DER HEYDEN, Luc (assignor's name)	Cedente: VAN DER HEYDEN, Luc (nombre del cedente)
addressed at Heikestraat 23; B-3190 Boortmeerbeek; (BE) Belgium (assignor's address)	domiciliado en Heikestraat 23; B-3190 Boortmeerbeek; (BE) Belgium (dirección del cedente)
assign (s) sell (s) and transfer (s) in whole ownership and dominion to:	cede (n), vende (n) y transfiere (n) en toda propiedad y dominio a
Assignee REDCO (assignee's name)	Cesionario: REDCO (nombre del cesionario)
addressed at Kuiermansstraat 1; B-1880 Kapelle-op- den-Bos; (BE) Belgium (assignee's address)	domiciliado en: Kuiermansstraat 1; B-1880 Kapelle-op- den-Bos; (BE) Belgium (dirección del cesionario)
all the rights, titles and interests on the following industrial property rights:	todos los derechos, títulos e intereses correspondientes a los siguientes privilegios de propiedad industrial:
PCT/EP2013/051577 (WO 2013/110810) Designated State: Colombia	PCT/EP2013/051577 (WO 2013/110810) Estado Designado: Colombia
The price of this transfer is the amount of: (consideration or price of the assignment)	El precio de esta transferencia es la cantidad de:
Freely fixed by the parties and already received by the assignor.	Libremente fijado por las partes y ya recibido por la parte cedente.
Date and place of execution by Assignor on the date of: 27/06/2014 in the City of: KAPELLE-OP-DEN-BOS	
	 REDCO Signature of the Assignee (Firma del cesionario)
	 VAN DER HEYDEN, Luc Signature of the Assignor (Firma del cedente)

MDE

■ ■ ■ ■ ■

Mario Delgado Echeverri e Hijos Ltda.

Abogados Consultores – Marcas y Patentes

I (We) undersigned / Se dirige a usted WIM VAN STEENLANDT citizen, adult and living in (ciudadano, mayor y vecino de) BELGIUM in my position of legal Representative of the company (en mi condición de Representante legal de la firma) REDCO with headquarters in (domiciliada en) Kuiermansstraat 1 B-1880 Kapelle-op-den-Bos, Belgica.

Grant ample an sufficient power of attorney to: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS and/or CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS, attorneys, adults, residing in Bogotá (Colombia), so that on our behalf and representation, carry out in Colombia the filing application of the patent of invention PCT/EP2013/051577. The representatives are authorized with broad powers in order to receive, desist, grant and others when it was necessary according with our interests; in the event that such procedures shall be transferred unto a judicial field, the legal representatives are authorized to act as plaintiff or defendant before the competent authorities, having an ample power to settle, to submit to arbitration, to waive, to present appeals and all other necessary special faculties.

For that purpose, I kindly request to grant ample powers to our attorneys, who shall be able to exercise the functions independently or collectively.

The Power hereof supports all the administrative actions that have been made by the moment from our representatives

Confiero poder general, amplio y suficiente a los Dres. JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS, y/o CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS, Abogados, mayores y vecinos de Bogotá, D.C. (Colombia), para que en nuestro nombre y representación adelanten en Colombia el trámite de registro de la Patente de Invención PCT/EP2013/051577.. Los Apoderados quedan con amplias facultades para recibir, desistir, transigir, sustituir y lo demás que fuere necesario en pro de nuestros intereses; y en caso de que el procedimiento debiera pasar a conocimiento judicial, quedan facultados para actuar como demandantes o demandados ante los Jueces que sean competentes, con poder amplio, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, interponer recursos y con todas las demás facultades especiales que fueren necesarias.

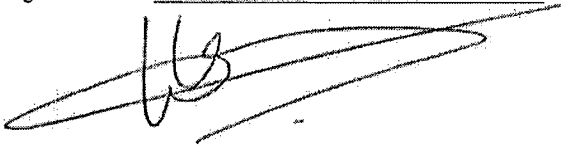
Con éste objeto, ruego le confieran personería suficiente a nuestros Apoderados quienes podrán obrar en forma conjunta o independiente e incluso sustituir el presente poder.

El presente poder ratifica todas las actuaciones administrativas que se hayan realizado hasta el momento por nuestros apoderados.

Granted and signed today / Dado y firmado hoy

JULY 7 2014
In / en KAPPELLE-OP-DEN-BOS - BELGIUM
By / por WIM VAN STEENLANDT

Signature / Firma



DESCRIPCIÓN

5 “Uso de fibrocemento orgánico como materia prima en la producción de clínker de cemento”

CAMPO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere en general a la producción de clínker de cemento en la que se hace uso de material de fibrocemento, que contiene fibras orgánicas, como materia prima además de las materias primas convencionales que se usan para la producción de clínker de cemento. Se produce clínker de cemento en un sistema que comprende una torre de ciclones y un horno de tambor giratorio. La

15 torre de ciclones comprende ciclones de intercambio de calor y una unidad de precalcinador en la que el combustible se somete a combustión para alimentar con calor la torre de ciclones. El horno de tambor giratorio se calienta por medio de combustible adicional que produce una llama al final del horno de tambor giratorio. La harina de clínker sin refinar se hace pasar a través de la torre de ciclones para

20 precalentarla. Mediante la combustión del combustible en la unidad de precalcinador, se produce una zona caliente en la torre de ciclones en la que la harina de clínker sin refinar se calienta hasta una temperatura de al menos 800°C con el fin de calcinar la harina de clínker sin refinar. La harina de clínker sin refinar calentada y calcinada se alimenta desde la torre de ciclones al interior del horno de

25 tambor giratorio en el que la harina de clínker sin refinar se calienta adicionalmente para que se funda y la harina de clínker sin refinar fundida se enfría posteriormente para producir el clínker de cemento.

30 ANTECEDENTES

En junio de 2005, el Consejo Empresarial Mundial para el Desarrollo Sostenible definió 5 indicadores clave de rendimiento dentro de la Iniciativa para la Sostenibilidad del Cemento [J.S. Damtoft *et al.*]. Estos indicadores cubren diversos

35 temas como la reducción de energía y el uso creciente de materias primas

alternativas, así como la reducción de emisiones de CO₂ que se está convirtiendo en un asunto clave en el desarrollo sostenible de la mayoría de empresas [H. Mikulcic *et al.*]. Las altas temperaturas necesarias para obtener una reactividad óptima en los hornos de clínker, normalmente de aproximadamente 1500°C, requieren mucha energía. En particular, la harina de clínker sin refinar ha de fundirse parcialmente para proporcionar una fase líquida en la que tienen lugar los procedimientos de sinterización. En los procedimientos actuales, se suministra la energía requerida quemando combustibles de hidrocarburos tanto tradicionales como alternativos así como materiales de combustible recuperados. A pesar de las emisiones de CO₂ significativas relacionadas con la combustión de estos materiales combustibles, las emisiones de CO₂ se generan principalmente por el uso de caliza como materia prima principal para el clínker. La caliza, que consiste principalmente en CaCO₃, liberará CO₂ durante la descarbonatación, suministrando CaO como constituyente principal de alita (3CaO·SiO₂), belita (2CaO·SiO₂), aluminato (3CaO·Al₂O₃) y ferrita (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃) que son las fases de clínker principales.

El uso de combustibles alternativos basados en materiales ricos en energía reciclados o subproductos no comercializables ricos en energía de, por ejemplo, procedimientos químicos, ya está bien establecido en la industria del cemento. Por ejemplo, el documento US 5614016 (F.L. Smidth & Co A/S, Dinamarca, 1997) y el documento US 2007/0122762 A1 (Buzzi Unicem, EE.UU., 2007) dan a conocer el uso de varias clases de materiales de desecho que son de manera sustancialmente completa combustibles y exotérmicos, preferiblemente neumáticos y plásticos, mezclados con la alimentación de materia prima y alimentados a una estación de precalcinación de un procedimiento de producción de clínker de cemento.

Por otra parte, el uso de materias primas alternativas basadas en materiales recuperados como reemplazo para la caliza se implementa con menos frecuencia. No obstante, el reemplazo de la caliza podría minimizar los efectos de la explotación de canteras y mejorar el impacto ambiental mediante la reducción de energía así como la reducción de la emisión de CO₂, actuando como fuente de CaO distinta de carbonato.

El documento US2005/0066860 A1 (T.J. Logan *et al.* EE.UU., 2005) da a conocer el uso de una mezcla de material de desecho orgánico (preferiblemente, lodos de

depuradora) y subproductos minerales (preferiblemente, un subproducto de la combustión de carbón tal como cenizas volantes, cenizas de fondo de horno, cenizas de lecho fluidizado, cenizas de caldera y subproductos de la desulfuración de gas de chimenea) en un procedimiento de fabricación de cemento, tanto como
5 combustible como combinada con la alimentación de materia prima al horno. El contenido de material inorgánico es de aproximadamente el 25 al 75% en peso. La mezcla se usa como alimentación de materia prima en una cantidad del 10 al 50% en peso basado en el peso total de la alimentación de materia prima. No se menciona un material de fibrocemento, ni un método de producción de un clinker de
10 cemento.

Se da a conocer el uso de material de fibrocemento, en el que las fibras no comprenden fibras orgánicas sino fibras de amianto, en la producción de clinker de cemento en el artículo "Cement-bound asbestos products successfully disposed of
15 and recycled in the clinker burning process", ZKG International, Bauverlag BV., Gettersloh, Alemania, vol. 48, n.º 11, 1 de enero de 1995. Se trituraron finamente láminas de cemento de amianto desmenuzadas hasta tamaños de partícula correspondientes a una harina sin refinar de cemento. La harina de cemento de amianto se inyectó en la llama de un horno giratorio a través del tubo interno de un
20 quemador de múltiples canales en una cantidad correspondiente a una entrada del 2% de la alimentación de harina sin refinar a una planta de horno. Debido a la temperatura muy alta de más de 1600°C, se destruyeron los componentes de amianto. Además, no pudieron detectarse fibras de amianto en el polvo de gas de escape. Una desventaja de un método de destrucción de este tipo es que las
25 propiedades de intercambio de calor de la torre de ciclones no se usan para precalentar el material de cemento de amianto, lo que da como resultado mayores necesidades energéticas del horno, especialmente cuando se usen mayores cantidades de fibras de amianto. En efecto, en la llama del horno giratorio debe conseguirse una cierta temperatura máxima en el procedimiento de producción de
30 clinker mientras que la adición de cemento de amianto relativamente frío en esta zona del horno reduce la temperatura en esa zona de temperatura máxima.

Con el fin de evitar una molienda fina del material de fibrocemento, en particular material de cemento de amianto, el documento WO 98/02392 propone sólo aplastar
35 el material de fibrocemento con el fin de obtener un granulado más grueso que

puede alimentarse a través del extremo de alimentación de entrada al interior del horno giratorio. Debido a la alta temperatura de aproximadamente 800°C en esta entrada, no se agotaron las fibras de amianto no destruidas del horno.

- 5 Se ha dado a conocer un método, en el que se usa material de fibrocemento orgánico como materia prima en la producción de clínker de cemento en un procedimiento de fabricación de cemento como fuente complementaria de materia prima hasta el 2% en peso del peso total de la harina, en la Global Cement Magazine, octubre de 2010, págs. 12-16. Se describe que el material de
- 10 fibrocemento se alimenta al interior de una tolva desde la que se alimenta al alimentador de un molino de harina de clínker sin refinar, es decir se mezcla con y se procesa junto con la harina de clínker convencional. A dicha concentración del 2% en peso, se concluyó que la calidad del clínker cumplía todavía con todos los requisitos de calidad, especialmente en cuanto a las cantidades de Al, Si, Ca y Fe, y
- 15 en menor grado de Mg, K, Na y S, y las emisiones a la atmósfera en la chimenea del horno cumplían todavía con todos los valores límite de emisión tal como se requiere por el permiso de explotación. Una ventaja de este método es que añadiendo el material de desecho de fibrocemento orgánico a los materias primas de clínker antes de tritararlos para producir la harina de clínker sin refinar, el material de
- 20 fibrocemento orgánico también se precalienta en la torre de ciclones (que se calienta mediante el gas del horno evacuado desde el horno giratorio para recuperar el calor del mismo) de manera que se añade el material de desecho de fibrocemento, de la misma manera eficiente energéticamente que las demás materias primas, a la entrada en la parte superior de la torre de ciclones de
- 25 intercambio de calor.

- Sin embargo, la solicitud actual da a conocer los efectos del uso de grandes cantidades de materiales de fibrocemento orgánico recuperados como materia prima alternativa para la producción de clínker Portland y describe además posibles
- 30 condiciones límite y/o limitaciones. En particular, pareció que la adición de grandes cantidades de material de fibrocemento orgánico o bien a la alimentación de harina de clínker sin refinar o bien directamente al interior del horno giratorio, producía compuestos orgánicos que aumentan el contenido de carbono orgánico total (COT) de los gases de escape procedentes de la instalación de producción de clínker y/o
- 35 que pueden depositarse sobre las paredes internas de la torre de ciclones

(precalentador).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5

Es el objeto de la invención proporcionar un método para la producción de clínker de cemento en un procedimiento de fabricación de cemento que usa fibrocemento orgánico como fuente complementaria de materia prima, de modo que puede prepararse un clínker de cemento basándose en más del 2% en peso de material de fibrocemento orgánico en relación con el peso total de la alimentación de materia prima (= harina de clínker sin refinar y material de fibrocemento orgánico), sin afectar ni a la calidad del clínker, ni a las emisiones a la atmósfera y sin provocar obstrucción/contaminación de la torre de ciclones.

10

15

Los inventores han encontrado ahora que el fibrocemento orgánico puede usarse como materia prima complementaria para la producción de clínker de cemento, en particular la producción de clínker de cemento Portland, en la que se produce clínker de cemento en un sistema que comprende una torre de ciclones con ciclones de intercambio de calor y con una unidad de precalcinador en la que el combustible se somete a combustión para alimentar con calor la torre de ciclones y un horno de tambor giratorio que tiene al menos un extremo de alimentación y que se calienta por medio de combustible adicional. En este sistema, la harina de clínker sin refinar se hace pasar a través de la torre de ciclones para precalentarla, el combustible se somete a combustión en dicha unidad de precalcinador para producir una zona caliente en la torre de ciclones en la que la harina de clínker sin refinar se calienta hasta una temperatura de al menos 800°C para calcinarla, la harina de clínker sin refinar calentada y calcinada se alimenta desde la torre de ciclones a través del extremo de alimentación del horno de tambor giratorio al interior de este horno de tambor giratorio en el que la harina de clínker sin refinar se calienta adicionalmente para que se funda y la harina de clínker sin refinar fundida se enfría posteriormente para producir el clínker de cemento. Con el fin de permitir el uso de mayores cantidades de material de fibrocemento orgánico como materia prima complementaria, en particular cantidades de más del 2% en peso de material de fibrocemento en relación con el peso total de la alimentación de materia prima, los presentes inventores han encontrado que el material de fibrocemento orgánico debe

20

25

30

35

añadirse a la harina de clinker sin refinar en la zona caliente producida por la combustión en la unidad de precalcinación y debe calentarse en esta zona caliente en menos de 5 segundos hasta una temperatura de al menos 800°C.

- 5 El material de fibrocemento orgánico se añade preferiblemente en forma de polvo seco. En la presente memoria descriptiva, el término "seco" significa que el material debe ser al menos relativamente seco, es decir debe ser al menos seco al aire o debe comprender en particular menos del 15% en peso, más particularmente menos del 10% en peso de agua (sin incluir el agua unida físicamente pero no el agua unida químicamente), basado en el peso total del material. Al menos el 90% en peso de las partículas del material de fibrocemento pulverulento deben tener preferiblemente un tamaño menor de 500 μm , preferiblemente menor de 200 μm y lo más preferiblemente menor de 100 μm (de manera que al menos el 90% en peso de estas partículas pasen a través de un tamiz que tiene aberturas de este tamaño).

15

- En esta solicitud, se mostrará además que el material de fibrocemento orgánico es un candidato interesante para el reciclado, incluso a cantidades mayores del 50% en peso en relación con el peso de la alimentación total, y que puede usarse como materia prima complementaria para la producción de clinker, en particular la producción de clinker de cemento Portland. La reducción esperada de emisión de CO_2 así como las ganancias de energía potencial deben tener un efecto positivo sobre la sostenibilidad de la producción de clinker de cemento, en particular la producción de clinker de cemento Portland.

25

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- La presente invención se describirá ahora en detalle con respecto a realizaciones específicas de la invención. Se entiende que las realizaciones descritas se proponen únicamente como ejemplos ilustrativos y, por tanto, que la invención no se limita a los mismos.

- Según un primer aspecto, la invención se refiere a un método para la producción de clinker de cemento en un sistema que comprende una torre de ciclones seguida por un horno de tambor giratorio. La torre de ciclones comprende varios ciclones

(habitualmente al menos 4 o incluso al menos 5) y una unidad de precalcinador en la que el combustible se somete a combustión para alimentar con calor la torre de ciclones (además del calor suministrado por el gas procedente del horno de tambor giratorio y/o del dispositivo de enfriamiento de clínker, en particular de un enfriador de rejillas) para calcinar la harina de clínker sin refinar al menos parcialmente. El

5 horno de tambor giratorio tiene al menos un extremo de alimentación y se calienta por medio de combustible adicional que produce una llama en el extremo de salida del horno de tambor giratorio. En este método de producción de clínker, se hace pasar harina de clínker sin refinar a través de dicha torre de ciclones para

10 precalentar esta harina de clínker de manera que el tamaño del horno de tambor giratorio y las necesidades energéticas, pueden reducirse considerablemente en comparación con sistemas sin un precalentador, en particular en comparación con los denominados hornos de humidificación u hornos de secado largos. Mediante la combustión de dicho combustible en la unidad de precalcinador se produce además

15 una zona caliente en la torre de ciclones en la que la harina de clínker sin refinar se calienta hasta una temperatura de al menos 800°C para calcinarla. Esta calcinación abarca al menos una descarbonatación de los carbonatos en la harina de clínker sin refinar de manera que preferiblemente al menos el 90% de los carbonatos en la harina de clínker sin refinar se descarbonatan (se convierten en CO₂ y en los óxidos

20 correspondientes). Puesto que la descarbonatación de los carbonatos en la harina de clínker sin refinar requiere mucha energía, la provisión de un precalcinador de este tipo permite reducir adicionalmente la longitud y necesidades energéticas del horno de tambor giratorio. La harina de clínker sin refinar calentada y calcinada que se calienta y se calcina en la torre de ciclones se alimenta desde esta torre de

25 ciclones a través del extremo de alimentación del horno de tambor giratorio al interior de este horno de tambor giratorio. En este horno, la harina de clínker sin refinar se calienta adicionalmente para que se funda, más particularmente en la zona líquida del horno en la que la harina de clínker sin refinar está en una fase líquida en la que tienen lugar procedimientos de sinterización, y la harina de clínker

30 sin refinar fundida se enfría posteriormente para producir el clínker de cemento. Los sistemas de producción de clínker que comprenden una unidad de precalcinador como comprende en el método de la presente invención, se denominan hornos con calcinador que pueden ser hornos con calcinador en línea (ILC, *in line calciner*) u hornos con calcinador en línea separada (SLC, *separate line calciner*).

Según la invención, se añade un material de fibrocemento que contiene fibras orgánicas (es decir un material de fibrocemento orgánico) en la zona caliente que se produce mediante la combustión en la unidad de precalcinador a dicha harina de clinker sin refinar y se calienta en esta zona caliente en menos de 5 segundos hasta una temperatura de al menos 800°C. Mediante un calentamiento tan rápido hasta una temperatura tal alta, tal como se demostrará más adelante, el material orgánico se descompondrá rápidamente (es decir, en un plazo de segundos) y se convertirá en CO₂ sin la emisión de cantidades no deseadas de carbono orgánico total (COT).

10 Dentro del contexto de la presente solicitud, cuando se menciona el material de fibrocemento orgánico o el material de fibrocemento que comprende fibras orgánicas, se hace referencia a una amplia variedad de materiales compuestos que comprenden al menos (i) cemento Portland, normalmente un cemento Portland CEM I, (ii) cierta cantidad de carga mineral tal como harina de caliza y opcionalmente una
15 puzolana fina, por ejemplo humo de sílice condensado (a continuación en el presente documento, (i) + (ii) se denomina el contenido de material inorgánico del material de fibrocemento) y (iii) unas fibras orgánicas o una mezcla de varios tipos de fibras orgánicas, normalmente fibras de celulosa, poli(alcohol vinílico) (PVA) y polipropileno (PP) (denominadas a continuación en el presente documento el
20 contenido de material orgánico del material de fibrocemento).

La celulosa es el compuesto orgánico más común en la Tierra. Aproximadamente el 33% de todo el material vegetal es celulosa. La estructura primaria de la celulosa es un polímero lineal unido entre sí mediante conexiones β -1-glucosídicas. El grado de
25 polimerización puede variar entre 6000 y 8000 monómeros pero disminuirá en el fibrocemento hasta un grado de polimerización de 2000 por la presencia de álcali procedente del cemento Portland. Para el mecanismo de descomposición térmica de la celulosa, no se han encontrado evidencias concluyentes, pero es cierto que se liberan cuatro componentes: anhidrocelulosa, alquitrán (componentes volátiles por
30 ejemplo levoglucosano), residuo de carbonización (componentes sólidos carbonizados) y gases (CO, CO₂ y CH₄). El mecanismo de la reacción de descomposición de Broido-Shafizadeh se acepta generalmente como el mecanismo más probable. La formación de cada uno de los 4 componentes está influenciada por la atmósfera de descomposición, la velocidad de calentamiento, la presencia de
35 álcali, etc.

El poli(alcohol vinílico) (PVA) tiene, bajo una atmósfera inerte, dos temperaturas claramente diferentes en las que se produce pérdida de peso durante el calentamiento. Las temperaturas están afectadas por la velocidad de calentamiento pero mediante extrapolación a una velocidad de calentamiento de 0°C/min, pueden establecerse las temperaturas a 380°C para el primer pico de pérdida de peso y a 470°C para el segundo. En la primera etapa, se producirá la deshidratación de PVA y se formarán polienos de cadena sencilla de alto peso molecular mediante reacciones de corte de cadena/despolimerización que ya podrían generar cantidades pequeñas de acetaldehído, acetona y furano. En la segunda etapa, se producirá un exceso de reacciones de descomposición que liberan grandes cantidades de acetaldehído, ácido acético, acetona y furano y también mediante reacciones de ciclación de Diels-Alder, pueden formarse compuestos aromáticos (por ejemplo, benceno). El mecanismo de descomposición de PP es muy complejo y varía enormemente dependiendo del grado de polimerización, la atmósfera de descomposición, la velocidad de calentamiento, la estructura polimérica (isotáctica, sindiotáctica, atáctica), etc. Una larga lista de posibles productos de degradación volátiles ya podría formarse por debajo de una temperatura de 150°C. Además las reacciones de corte de cadena/despolimerización generarán todas las clases de polienos que se volverán volátiles, reduciendo el grado de polimerización, y se liberarán en la corriente gaseosa del horno.

Se encontró que los productos de descomposición térmica de celulosa, PVA y PP no se degradan completamente cuando alcanzan la volatilidad a baja temperatura cuando se introducen, por ejemplo mezclados con la alimentación de materia prima común (la harina), y se captarán por la corriente gaseosa procedente del extremo opuesto del horno de cemento. Esto provoca el bloqueo de la torre de ciclones y genera un exceso de los límites de emisión de carbono orgánico total en la chimenea, especialmente en las realizaciones preferidas del método de la presente invención en las que se añade el material de fibrocemento en una cantidad de al menos el 2% en peso, preferiblemente de al menos el 5% en peso y más preferiblemente de al menos el 10% en peso, basado en el peso total de harina de clínker sin refinar y material de fibrocemento.

Se encontró que una solución a este problema era añadir la materia prima de

fibrocemento directamente en la zona caliente generada mediante la combustión en la unidad de precalcinador a la harina de clinker sin refinar. En el método de la presente invención, se produce clinker de cemento en un sistema que comprende una torre de ciclones con ciclones y con una unidad de precalcinador en la que el combustible se somete a combustión para alimentar con calor la torre de ciclones y un horno de tambor giratorio que tiene al menos un extremo de alimentación y que se calienta por medio de combustible adicional. Se hace pasar harina de clinker sin refinar a través de dicha torre de ciclones para precalentarla, dicho combustible se somete a combustión en dicha unidad de precalcinador para producir una zona caliente en la torre de ciclones en la que la harina de clinker sin refinar se calienta hasta una temperatura de al menos 800°C para calcinarla, la harina de clinker sin refinar calentada y calcinada se alimenta desde la torre de ciclones a través del extremo de alimentación del horno de tambor giratorio al interior de este horno de tambor giratorio en el que la harina de clinker sin refinar se calienta adicionalmente para que se funda y la harina de clinker sin refinar fundida se enfría posteriormente para producir el clinker de cemento. Según la presente invención, se añade el material de fibrocemento que contiene fibras orgánicas en dicha zona caliente a dicha harina de clinker sin refinar y se calienta en dicha zona caliente en menos de 5 segundos hasta una temperatura de al menos 800°C

Debido a la alta temperatura en esta zona caliente de la torre de ciclones, el material de fibrocemento se calienta en esta zona caliente en menos de 5 segundos (en particular, de 1 a 5 segundos) o incluso preferiblemente en menos de 2 segundos, hasta una temperatura de al menos 800°C. Más preferiblemente, el material de fibrocemento se calienta en la zona caliente hasta una temperatura de al menos 900°C, y esto en particular también en menos de 5 segundos o incluso en menos de 2 segundos. De esta manera, se obtiene una degradación térmica casi completa del material orgánico en el fibrocemento en unos pocos segundos, por ejemplo de 1 a 10 segundos. La materia orgánica se degrada así térmicamente casi completamente y se convierte en CO₂ sin la emisión de cantidades significativas de COT. Normalmente, usando el método según la invención, al menos el 85% del material orgánico presente en el material de fibrocemento se convierte en CO₂ en la torre de ciclones, en particular en la unidad de precalcinador de la misma, durante esos 1 a 5 segundos a unas temperaturas de al menos 800°C. Es importante que la cantidad de COT permanezca dentro de los límites de emisión fijados por ley donde funciona

la planta de procedimiento de clínker de cemento.

En una realización ventajosa, se añade el material de fibrocemento en la propia unidad de precalcinador a la harina de clínker sin refinar. Debido a la combustión del
5 combustible en esta unidad de precalcinador, el material de fibrocemento se calienta muy rápidamente hasta la alta temperatura requerida en esta unidad de precalcinador.

En una realización ventajosa adicional, se añade el fibrocemento en forma de polvo
10 seco en dicha zona caliente a dicha materia prima de clínker. Preferiblemente, se genera una corriente gaseosa ascendente en la torre de ciclones en la que el material de fibrocemento se dispersa en dicha forma de polvo seco.

En la práctica, se genera una corriente gaseosa ascendente en la torre de ciclones
15 por medio de uno o más ventiladores de tiro inducido (ventiladores TI) dispuestos en la parte superior de la torre de ciclones. El material de fibrocemento que se suministra en forma de polvo seco en esta torre de ciclones se dispersa así finamente en esta corriente gaseosa garantizando por tanto una transferencia de calor casi instantánea y por tanto un calentamiento rápido del material de
20 fibrocemento. En la práctica, el flujo de gas a través de la torre de ciclones se controla de tal manera que el gas contenido en la corriente gaseosa ascendente que pasa a través de la unidad de precalcinador tiene un tiempo de retención de al menos 2 segundos, preferiblemente de al menos 3 segundos, en esta unidad de precalcinador. En vista de la descomposición rápida de la materia orgánica en el
25 material de fibrocemento pulverulento, ningún o casi ningún compuesto orgánico se agotará de la torre de ciclones por la corriente gaseosa que pasa a través de la misma. La velocidad de flujo de esta corriente gaseosa es bastante alta puesto que la harina de clínker sin refinar tiene que mantenerse en suspensión por esta corriente gaseosa en la torre de ciclones. Los compuestos orgánicos producidos
30 mediante la descomposición de la materia orgánica se retiran por tanto de manera bastante rápida por esta corriente gaseosa de manera que se requiere una descomposición completa rápida para evitar valores de COT demasiado altos en los gases de escape.

35 Una ventaja adicional de la dispersión del material de fibrocemento en la corriente

gaseosa ascendente es que se consigue un mezclado intenso con la harina de clinker sin refinar. Por tanto, entrará un flujo de material homogéneo en el horno giratorio, listo para el procedimiento de clinkerización, incluso cuando se añaden cantidades relativamente grandes de material de fibrocemento. Cuando se añade el material de fibrocemento al horno giratorio, no se mezclará tan eficazmente con la harina de clinker sin refinar de manera que las reacciones químicas de formación de clinker no tendrán lugar correctamente o al menos de manera no óptima. Además, el material de fibrocemento no se calentará lo suficientemente rápido hasta la alta temperatura requerida de manera que se producirán compuestos orgánicos que se evacuarán muy rápidamente por el gran tiro de gases que se retiran por el(los) ventilador(es) TI fuera del horno. En los hornos modernos, que tienen bajas necesidades energéticas, la harina de clinker sin refinar se precalienta siempre en una torre de ciclones y el horno de tambor giratorio sólo se calienta mediante una llama en el extremo del mismo. La alimentación del material de fibra orgánica en este extremo de alta temperatura del horno de tambor giratorio para conseguir una descomposición rápida de la materia orgánica no es una solución apropiada ya que esto aumentará las necesidades energéticas del horno, especialmente cuando se usen grandes cantidades de materiales de fibra orgánica (puesto que no hay un precalentamiento de estos materiales de manera que disminuyen la temperatura de la zona de temperatura máxima del horno), ya que será difícil conseguir el mezclado intenso requerido de las materias primas y ya que debido al corto tiempo de residencia del material de fibrocemento en el horno puede que no se hayan conseguido todas las conversiones químicas/físicas requeridas para obtener un material de clinker de alta calidad.

El material de fibrocemento se eleva preferiblemente por la corriente gaseosa ascendente, en particular cuando este material de fibrocemento pulverulento se alimenta a un tubo ascendente. Cuando se introduce una partícula fina en una corriente gaseosa ascendente de este tipo, en principio existen 2 fuerzas que actúan sobre esta partícula. Una es FG, la fuerza de la gravedad y la otra es FW, la fuerza de elevación dinámica. La velocidad crítica de gas ascendente, en la que la partícula se elevará, puede calcularse tal como sigue;

$$V = (4 \times g \times d_p \times \rho_p / 3 \times c_w \times \rho_L)^{1/2}$$

- 13 -

g = fuerza de gravedad ($9,815 \text{ m/s}^2$)

d_p = diámetro de partícula en (m)

ρ_p = densidad de partícula (kg/m^3)

c_w = factor de fricción basado en el factor de forma de las partículas

ρ_L = densidad del gas en el tubo ascendente (m/s).

5

El material de fibrocemento se tritura preferiblemente hasta un tamaño de partícula tan pequeño que las partículas se elevarán en la corriente gaseosa ascendente, en particular el flujo desde el tubo ascendente hacia los ciclones del fondo.

10

En una realización preferida, el material de fibrocemento que se dispersa en forma pulverulenta seca en la corriente gaseosa en la torre de ciclones se retira de esta corriente gaseosa por medio de al menos uno de los ciclones de intercambio de calor y se suministra mediante este ciclón de intercambio de calor al extremo de alimentación del horno de tambor giratorio.

15

En una realización preferida adicional, se suministra oxígeno a la torre de ciclones en tal cantidad que tras la calcinación (es decir, la descarbonatación) de la harina de clínker sin refinar y la combustión de dicho combustible en la torre de ciclones, la corriente gaseosa ascendente contiene al menos el 2%V y preferiblemente al menos el 3%V de oxígeno. Esto garantiza una combustión sustancialmente completa del combustible y también una descomposición sustancialmente completa de la materia orgánica contenida en el material de fibrocemento orgánico.

20

25

El material de fibrocemento orgánico no es un combustible sino que es una materia prima. En efecto tiene un contenido de material inorgánico de al menos el 80% en peso seco, preferiblemente al menos el 85% en peso seco y más preferiblemente al menos el 90% en peso seco, basado en el peso seco total del material de fibrocemento.

30

Aunque el material de fibrocemento tiene sólo un contenido de materia orgánica bastante pequeño que puede producir energía cuando se descompone mediante una reacción exotérmica, se encontró que la cantidad producida de energía es superior a la cantidad de energía requerida para descarbonatar el material de

35

- fibrocemento ya que contiene, a diferencia de las materias primas de clínker convencionales, sólo una cantidad pequeña de carbonatos (producidos mediante la carbonatación natural de los materiales de cemento). Por consiguiente, se encontró que este material de fibra orgánica puede añadirse eficazmente a la zona de mayor
- 5 temperatura de la torre de ciclones (en el extremo aguas abajo de la misma) sin aumentar las necesidades energéticas de esta torre de ciclones. Por el contrario, se requiere menos energía. Además, alimentando el material de fibrocemento en la parte del fondo de la torre de ciclones, tiene que alimentarse menos harina de clínker sin refinar en la parte superior de la misma de manera que se requiere una
- 10 corriente gaseosa menor reduciendo el consumo de energía del ventilador TI y por tanto las necesidades energéticas por tonelada de clínker producida. En algunos casos, cuando el ventilador TI es el factor limitante, puede conseguirse una mayor salida del horno.
- 15 Según una realización de la invención, los materiales de fibrocemento son láminas de fibrocemento. Aunque normalmente son de entre 4 mm y 6 mm, las láminas de fibrocemento pueden tener un intervalo de tamaños. Las láminas son los productos comunes fabricados usando fibrocemento, usados comúnmente como pizarras para tejados y productos de fachada, tales como láminas de fibrocemento onduladas,
- 20 pizarras para tejados de fibrocemento y tableros de fibrocemento de densidad media o alta.
- Según una realización, los materiales de fibrocemento son láminas de fibrocemento producidas mediante la tecnología Hatschek. El principio de formación de lámina en
- 25 la denominada máquina Hatschek se asemeja mucho al principio de una antigua máquina de fabricación de papel por vía húmeda. Por medio de un tamiz giratorio, se captan capas delgadas de material (de aprox. 0,3 mm) de una suspensión acuosa de cemento, fibras, cargas y agua (de aprox. 80 a 120 g de sólidos/l de lechada), que componen la lechada de fibrocemento. Habitualmente, una máquina
- 30 Hatschek contiene de 3 a 4 tamices montados en serie. Pueden prepararse materiales compuestos de fibrocemento con grosores variables mediante el enrollado de varias capas de estas 3 a 4 monocapas manteniendo los materiales compuestos sobre un denominado tambor de formación. La nueva lámina opcionalmente se comprime posteriormente para densificarla o se hace pasar
- 35 opcionalmente a través de una estación de moldeo con el fin de producir láminas

- onduladas o productos de fibrocemento auxiliares. Los productos se endurecen mediante hidratación normal del cemento Portland a presión ambiental, indicado a continuación en el presente documento mediante "curado al aire" o por medio de reacciones hidrotermales de silicato de calcio, indicadas adicionalmente mediante
- 5 "tratamiento en autoclave". Excepto por la portlandita cristalina, los productos formados mediante hidratación normal corresponden principalmente a silicatos de calcio de naturaleza predominantemente amorfa o criptocristalina. En el caso de tratamiento en autoclave, las reacciones de silicato de calcio provocadas en una atmósfera de vapor de agua saturado de 7 a 10 bar conducen principalmente a
- 10 fases cristalinas junto a algunas menos cristalinas e incluso algunos materiales amorfos por XRD. Las fuentes de CaO más usadas comúnmente son cemento Portland y cal hidratada. El cuarzo es la fuente de SiO₂ preferida, pero la sílice presente en el cemento Portland también participa en las reacciones.
- 15 Usando el método según la invención, es posible ahora usar cantidades mucho mayores de material de fibrocemento en la materia prima como alimentación para la producción de clínker de cemento que las cantidades dadas a conocer en la técnica anterior. Se demostró que podrían usarse cantidades de hasta aproximadamente el 52% en peso, basado en el peso total de la alimentación de materia prima sin
- 20 afectar a la calidad del clínker, especialmente en cuanto a las cantidades de Al, Si, Ca y Fe, y en menor grado de Mg, K, Na y S, mientras que las emisiones a la atmósfera en la chimenea del horno cumplen todavía con todos los valores límite de emisión tal como se requiere por el permiso de explotación. Por tanto, según una realización, se usa una cantidad de material de fibrocemento que oscila entre el
- 25 0,001 y el 80% en peso, preferiblemente, entre el 1 y el 20% en peso, en relación con el peso total de la alimentación de materia prima.

A continuación, se describirá brevemente el procedimiento de fabricación de clínker de cemento. El clínker de cemento se fabrica combinando caliza (CaCO₃) con arcilla

30 y otros componentes minerales tales como arena y hierro para crear una alimentación de materia prima (harina). Tras precalentarse y precalcinar en una torre de ciclones, la alimentación de materia prima se introduce en un horno de tambor giratorio. Un horno de tambor giratorio es básicamente un cilindro giratorio revestido con ladrillos resistentes al calor. La alimentación de materia prima se

35 alimenta en el extremo superior, elevado o "frío" del horno, normalmente a una

- temperatura de aproximadamente 800°C. Dado que el horno gira lentamente, la alimentación de materia prima se voltea hacia abajo, hacia la parte inferior del extremo "caliente" del horno en la que arde una llama, alimentada por materiales energéticos clásicos, tales como carbón, aceite, coque de petróleo, gas natural o
- 5 materiales de desecho ricos energéticamente tales como disolventes, neumáticos, plásticos y pinturas de desecho, normalmente a una temperatura de aproximadamente 1450°C. Cuando se hace pasar a través de la torre de ciclones y durante su descenso a través del horno de tambor giratorio, gradualmente, se alteran las propiedades físicas y químicas, una de las cuales es la calcinación de la
- 10 caliza (por ejemplo, la conversión de caliza en cal (CaO), liberando CO_2) y la mezcla calcinada está fundida. El material de fundición se enfría a medida que sale del horno y precipita como clínker. Posteriormente, se tritura el clínker finamente, a menudo con una cantidad pequeña de yeso, para producir cemento.
- 15 Básicamente, existen dos tipos de procedimiento de fabricación del clínker de cementos: el procedimiento por vía húmeda y el procedimiento por vía seca. En el procedimiento por vía húmeda, se combina materia prima en forma de polvo o granulada, con agua para producir una lechada acuosa que se bombea directamente en el extremo frío del horno de tambor giratorio (no hay torre de
- 20 ciclones con precalentador). El procedimiento de formación de lechada ayuda a homogeneizar el material. El procedimiento por vía húmeda es el de que consume más energía porque el agua debe eliminarse por evaporación de la lechada.
- En el procedimiento por vía seca, la materia prima se alimenta al interior del horno
- 25 en forma de polvo o granulada relativamente seca. Básicamente, existen tres realizaciones del procedimiento por vía seca, que usan o bien una unidad de precalentador o bien una unidad de precalcinador delante de un horno giratorio o un horno de secado largo. Una unidad de precalentador presenta una torre de ciclones de intercambio de calor. La materia prima se alimenta al interior de la unidad de
- 30 precalentador en forma de polvo seco para conseguir una temperatura de al menos 800°C cuando se precalienta por los gases de salida calientes que salen del extremo superior del horno giratorio, antes de que la materia prima entre en el horno giratorio. Una unidad de precalcinador es similar a una unidad de precalentador, excepto porque en la torre de ciclones se proporciona una combustión separada que
- 35 promueve la calcinación adicional de la materia prima a una temperatura de al

menos 800°C. En un horno de secado largo, se alimenta materia prima seca directamente en el extremo superior del horno de tambor giratorio. Un horno de secado largo de este tipo está dotado de una abertura de alimentación en la mitad del horno, usada habitualmente para alimentar combustible al interior del horno a
5 una temperatura de al menos 800°C.

La invención también se refiere a un método para la producción de clínker de cemento en un sistema que comprende un horno de tambor giratorio calentado que tiene al menos un extremo de alimentación para recibir una alimentación de materia
10 prima, en el que el material de fibrocemento, que comprende fibras orgánicas, se introduce en dicho extremo de alimentación de dicho horno. El sistema comprende además una unidad de precalcinador que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida que se comunican con el extremo de alimentación del horno, el precalcinador puede funcionar para calcinar parcial o completamente una
15 alimentación de materia prima que pasa desde el extremo de entrada de la unidad de precalcinador al extremo de alimentación del horno. En este método, el material de fibrocemento se introduce en la unidad de precalcinador en una zona caliente que está a una temperatura de al menos 800°C. Por tanto, se añade el material de fibrocemento a la alimentación de materia prima en la unidad de precalcinador.

20 Ventajosamente, el material de fibrocemento se calienta hasta la temperatura de dicha zona caliente en de 1 a 5 segundos, preferiblemente en menos de 2 segundos.

25 Preferiblemente, el material de fibrocemento que se introduce en dicha unidad de precalcinador es una forma de polvo seco.

La invención se sustanciará ahora usando experimentos. Las siguientes figuras hacen referencia a:

30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: el [% en peso] de CaO en función del [% en peso] de SiO₂ sin pérdida
35 de ignición (950°C) de materiales de fibrocemento curados al aire. La

flecha marca la muestra de fibrocemento curada al aire seleccionada ARM/RS/S7.

- Figura 2: el [% en peso] de CaO en función del [% en peso] de SiO₂ sin pérdida de ignición (950°C) de materiales de fibrocemento tratados en autoclave. La flecha marca las muestras de fibrocemento tratadas en autoclave seleccionadas ARM/HD/S8 y ARM/MD/S5.
- Figura 3: Evolución de la composición de pizarras para tejados de fibrocemento curadas al aire producidas en Eternit Kapelle o/d Bos (Bélgica).
- Figura 4: Niveles de obstrucción crecientes en función del [% en peso] de SO₃ y el [% en peso] de Cl de harina de clínker caliente.
- Figura 5: Diagrama de circulación de componentes volátiles por la corriente gaseosa y de HCM (X = [SO₃], [Cl], [Na₂O], [K₂O] de la HCM).
- Figura 6: Análisis ATG/ATD de pizarras para tejados de fibrocemento curadas al aire (PT).
- Figura 7: Análisis ATG/ATD de materiales de fibrocemento de densidad alta tratados en autoclave (HD).
- Figura 8: Composiciones, % en peso de H₂O, E de descarb. y valores caloríficos brutos + valores caloríficos netos de las fibras orgánicas de harinas de clínker frías para CBR Lixhe y la muestra de ARM de pizarra para tejados de fibrocemento curada al aire usada (ARM/RS/S7).
- Figura 9: Composiciones, H₂O% en peso, E de descarb. y valores caloríficos brutos + valores caloríficos netos de las fibras orgánicas de harinas de clínker frías para CBR Antoing y la muestra de ARM de fibrocemento de densidad alta tratada en autoclave usada (ARM/HD/S8).

- Figura 10: Energías de deshidratación endotérmica para pastas de cemento a base de cemento Portland.
- 5 Figura 11: Cálculo integral de los gráficos de medición de CO y CO₂ de muestras curadas al aire y tratadas en autoclave medidas mediante EM.
- Figura 12: Medición mediante CG-EM desde el fondo hasta la parte superior a 390°C, 500°C y 800°C (curado al aire).
- 10 Figura 13: Medición mediante CG-EM desde el fondo hasta la parte superior a 390°C, 500°C y 800°C (tratado en autoclave).
- Figura 14: Representación esquemática de un horno con calcinador en línea.
- 15 Tal como resulta de la descripción anterior, el método de la presente invención ha de realizarse en un horno que comprende una unidad de precalcinador que crea la zona caliente en la que el material de fibrocemento ha de añadirse a la harina de clínker sin refinar. Tales hornos son los más ventajosos desde el punto de vista del consumo de energía y permite el uso más eficaz de los materiales de fibrocemento
- 20 orgánico, también en cantidades relativas bastante grandes de los mismos.
- En la práctica existen diferentes tipos de instalaciones de clínker de cemento que comprenden una unidad de precalcinador, concretamente calcinadores en línea (ILC) y calcinadores en línea separada (SLC). Más particularmente, la presente
- 25 invención puede aplicarse a los denominados hornos con precalentador, calcinadores con paso de aire, calcinadores en línea, calcinadores en línea con cámara de quemado y calcinadores separados con aire. Tales instalaciones las conoce bien el experto en la técnica de manera que sólo como ejemplo se describirá un calcinador en línea brevemente a continuación en el presente documento .
- 30 Tal como se ilustra esquemáticamente en la figura 14, un calcinador en línea comprende varios ciclones, en este caso cinco ciclones 1 a 5 conectados por medio de cuatro tubos 6 a 9 ascendentes y una unidad 10 de precalcinador que forman en conjunto una torre 11 de ciclones de intercambio de calor. Por medio de un
- 35 ventilador de tiro inducido (ventilador TI) en la tubería 12 de escape, se genera una

corriente gaseosa ascendente en la torre 11 de ciclones. La harina de clinker sin refinar se introduce normalmente en el tubo 6 ascendente entre el segundo ciclón 2 y el primer ciclón 1. Tras haber pasado por la torre 11 de ciclones, la harina de clinker sin refinar calentada y al menos parcialmente calcinada (descarbonatada) se conduce mediante una tubería 13 de alimentación de horno hasta el extremo 14 de alimentación del horno 15 de tambor giratorio. Puesto que ha pasado por la unidad 10 de precalcinador, en la que se genera una temperatura en el intervalo de 870 – 900°C, el grado de calcinación del material introducido en el horno 15 de tambor giratorio es de entre el 90 y el 95%. El material se transporta luego a través del horno 15 mediante la combinación de la inclinación del horno y el movimiento giratorio del mismo. En el extremo del horno 15 de tambor giratorio está dispuesto un quemador que produce una llama con aire suministrado a través de este quemador en el horno tal como se indica mediante la flecha 19. A medida que el material se aproxima a la llama, se eleva la temperatura del material y se produce la clinkerización. Tras abandonar el horno, el material se descarga sobre un enfriador 16 de rejillas en el que intercambia calor con aire secundario de modo que se enfríe para producir el clinker de cemento.

En la presente memoria descriptiva, debe entenderse que el término unidad 10 de precalcinador incluye no sólo el recipiente de precalcinador real sino también el tubo ascendente que conduce hacia el último ciclón 5 antes del horno 15 de tambor giratorio, puesto que forma un volumen con la cavidad del recipiente de precalcinador real y predomina una misma temperatura de calcinación alta en el mismo de manera que el material que pasa a través del recipiente de precalcinador se calcina adicionalmente en la parte del tubo ascendente de la unidad 10 de precalcinador. Con el fin de calentar esta unidad 10 de precalcinador y de generar una corriente gaseosa ascendente en la misma, los gases de combustión producidos mediante la combustión en el horno 15 de tambor giratorio, es decir el gas del horno que tiene una temperatura de aproximadamente 1000°C, se guía a través del tubo 17 ascendente de horno hasta el fondo de la unidad 10 de precalcinador. Además, también se guía aire terciario, calentado en el enfriador 16 de rejillas hasta una temperatura de aproximadamente 750 – 900°C, mediante un conducto 18 de aire terciario, hasta la unidad 10 de precalcinador. Este aire terciario entra en la unidad 10 de precalcinador de manera tangencial para crear una turbulencia moderada que garantiza un mezclado eficaz de combustible, harina sin

refinar y gas. La temperatura en la unidad 10 de precalcinador se controla adicionalmente por medio de un quemador al que se le suministra combustible y aire primario. Por tanto, el aire para la combustión del combustible en la unidad de precalcinador consiste en gas del horno, aire terciario del enfriador y combustible
5 que transporta/atomiza el aire suministrado a través del quemador de precalcinador en la unidad de precalcinador tal como se indica mediante la flecha 20. Aproximadamente del 55 al 60% del combustible se suministra al quemador de precalcinador mientras que la cantidad restante de combustible (del 40 al 45%) se suministra al quemador de horno.

10

En el método de la presente invención, se añade material de fibrocemento orgánico, en forma de polvo seco, a la harina de clínker sin refinar. La fibra de cemento orgánica se añade a esta harina de clínker sin refinar en una zona caliente en la torre de ciclones en la que el material de fibra orgánica se calienta rápidamente, en
15 menos de 5 segundos, hasta una temperatura de al menos 800°C. La fibra de cemento orgánica se añade preferiblemente en la unidad 10 de precalcinador, más particularmente en el recipiente 10a de la unidad 10 de precalcinador o en el tubo 10b ascendente de esta unidad 10 de precalcinador que conduce desde este recipiente hacia un ciclón final. De esta manera, se dispersa en la corriente gaseosa
20 ascendente y turbulenta en la unidad de precalcinador y se consigue una transferencia de calor instantánea. El calentamiento se acelera además mediante la alta temperatura del combustible que se somete a combustión en la unidad de precalcinador. De hecho, el material de fibra orgánica pasa por la zona de combustión de este combustible de manera que se calienta, en menos de 5
25 segundos o incluso en menos de 2 segundos, hasta una temperatura de al menos 900°C.

En lugar de alimentar el material de fibrocemento orgánico directamente al interior de la unidad 10 de precalcinador, también puede alimentarse a la misma mediante
30 el tubo 17 ascendente de horno. De hecho, mediante la corriente gaseosa ascendente en este tubo 17 ascendente de horno, se porta inmediatamente el polvo de fibrocemento orgánico al interior de la unidad 17 de precalcinador en la que se añade, en la zona caliente dentro de la unidad 10 de precalcinador, a la harina de clínker sin refinar.

35

PARTE EXPERIMENTAL

1 Materiales y Métodos

5

1.1. Materias primas clásicas (CRM, *classic raw materials*)

Como CRM representativas, se seleccionan materiales que se usan de manera diaria en tres fábricas de clinker de referencia. Estas fábricas son CBR Antoing (CRM/Ant) y CBR Lixhe (CRM/Lxh) en Bélgica y ENCI Maastricht (CRM/Maa) en los Países Bajos, pertenecientes todas al grupo Heidelberg Benelux. De cada una de estas tres fábricas de clinker Portland gris, se recogieron cuatro de sus CRM más importantes, más específicamente aquéllos que actúan como fuentes principales de los cuatro óxidos metálicos críticos en el clinker: CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃. CBR Antoing usa dos clases de caliza: rica (CFM/Ant/CR) y pobre (CFM/Ant/CP). Estas actúan como fuentes de CaO y SiO₂. CBR Lixhe usa toba (CFM/Lxh/Tu) y limo (CFM/Lxh/Lo), ENCI Maastricht una marga típica (CFM/Lxh/Ma) y arcilla arenosa (CFM/Lxh/SC) como fuente de CaO y SiO₂ respectivamente. Las 3 fábricas usan cenizas volantes (CFM/Ant,Lxh,Maa/FA) como fuente de Al₂O₃ y una fuente de Fe₂O₃ producida artificialmente (CFM/Ant,Lxh,Maa/IC). Se tomaron muestras de las cuatro CRM de cada fábrica de clinker en tres casos diferentes. Para generar muestras representativas, se homogeneizaron las muestras separadas de cada fábrica. Se trituraron estas muestras representativas durante 2 minutos en un molino de discos de Siebtechnik para obtener una finura suficiente para realizar pruebas analíticas. El análisis químico promedio de las calizas, según se midió mediante XRF se presenta en la tabla 1.

Tabla 1: Análisis químico promedio de las calizas de CBR Antoing (Ant), CBR Lixhe (Lxh) y ENCI Maastricht (Maa) en % en peso.

30

CRM	CRM/Ant/PL	CRM/Ant/RL	CRM/Lxh/Tu	CRM/Maa/Ma
CaO	42,9	50,1	51,8	50,8
SiO ₂	15,1	6,4	4,7	7,1
Al ₂ O ₃	2,2	0,9	0,4	0,8

Fe ₂ O ₃	0,9	0,4	0,3	0,4
K ₂ O	0,68	0,21	0,07	0,13
Na ₂ O	0,25	0,25	0,02	0,20
SO ₃	0,90	0,57	0,09	0,21
MgO	1,1	0,9	0,7	0,8
Cl	-	-	0,011	-
LOI a 975°C (O ₂)	35,04	40,18	42,03	40,18

1.2. Materia prima alternativa (ARM, *alternative raw material*): Fibrocemento

Se tomaron los materiales de fibrocemento usados para esta investigación de cuatro

5 líneas de producción diferentes, que se corresponden con dos productos para tejados, láminas de fibrocemento onduladas (ARM/CS) y pizarras para tejados de fibrocemento (ARM/RS) y dos productos de fachada, tableros de fibrocemento de densidad media (ARM/MD) o respectivamente tableros de fibrocemento de densidad alta (ARM/HD). Los productos para tejados se refieren a productos curados al aire

10 mientras que los productos de fachada se tratan en autoclave. Los productos curados al aire tienen formulaciones muy similares y contienen fibras de refuerzo sintéticas (poli(alcohol vinílico) y polipropileno), fibra de proceso (celulosa), cemento Portland, carga puzolánica e inerte. Las láminas onduladas (ARM/CS) contienen el doble de carga puzolánica que las pizarras (ARM/RS). La densidad de lámina

15 ondulada final asciende a valores de entre 1,45 y 1,50 g/cm³. En el caso de pizarras, la densidad es de aproximadamente 1,85 g/cm³. Los productos tratados en autoclave contienen principalmente fibras de refuerzo de celulosa y de proceso de celulosa, cemento Portland, harina de cuarzo y algún agente estabilizante. Además, cada una contiene alguna(s) carga(s) mineral(es) funcional(es) adicional(es)

20 específicas del productos. La densidad final del producto asciende a respectivamente 1,30 y 1,85 g/cm³ para tableros de fibrocemento de densidad media (ARM/MD) y tableros de fibrocemento de densidad alta (ARM/HD) respectivamente. Para cada fuente de ARM, se recuperó el material en 24 puntos de tiempo diferentes extendidos a lo largo de 6 meses tras lo cual se homogeneizaron

25 de 2 en 2. Tras aplastarse en un molino de corte de Retsch se trituraron esas muestras durante 1 minuto en un molino de discos de Siebtechnik para obtener una finura suficiente. Para cada uno de los 4 tipos de producto de fibrocemento, se presenta el análisis químico promedio determinado mediante XRF de las 12

muestras en la tabla 2.

Tabla 2: Análisis químico promedio de los materiales de fibrocemento en % en peso

ARM	Láminas de fibrocemento onduladas	Pizarras para tejados de fibrocemento	Tableros de fibrocemento de densidad alta tratados en autoclave	Tableros de fibrocemento de densidad media tratados en autoclave
	ARM/CS	ARM/RS	ARM/HD	ARM/MD
CaO	51,24	52,14	28,55	25,01
SiO ₂	18,85	18,42	44,2	51,06
Al ₂ O ₃	2,80	3,55	5,95	4,95
Fe ₂ O ₃	2,52	3,15	2,37	1,74
K ₂ O	0,37	0,28	0,22	0,15
Na ₂ O	0,20	0,17	0,06	0,12
SO ₃	1,87	1,35	0,69	0,61
MgO	1,38	1,57	0,59	0,71
TiO ₂	0,25	0,43	0,34	0,38
P ₂ O ₅	0,44	0,31	0,16	0,18
Cl	0,03	0,01	0,01	0,01
LOI a 975°C (O ₂)	19,65	18,11	16,13	14,83
C _{total}	3,94	4,10	3,66	3,44
S _{total}	0,86	0,66	0,33	0,31

5

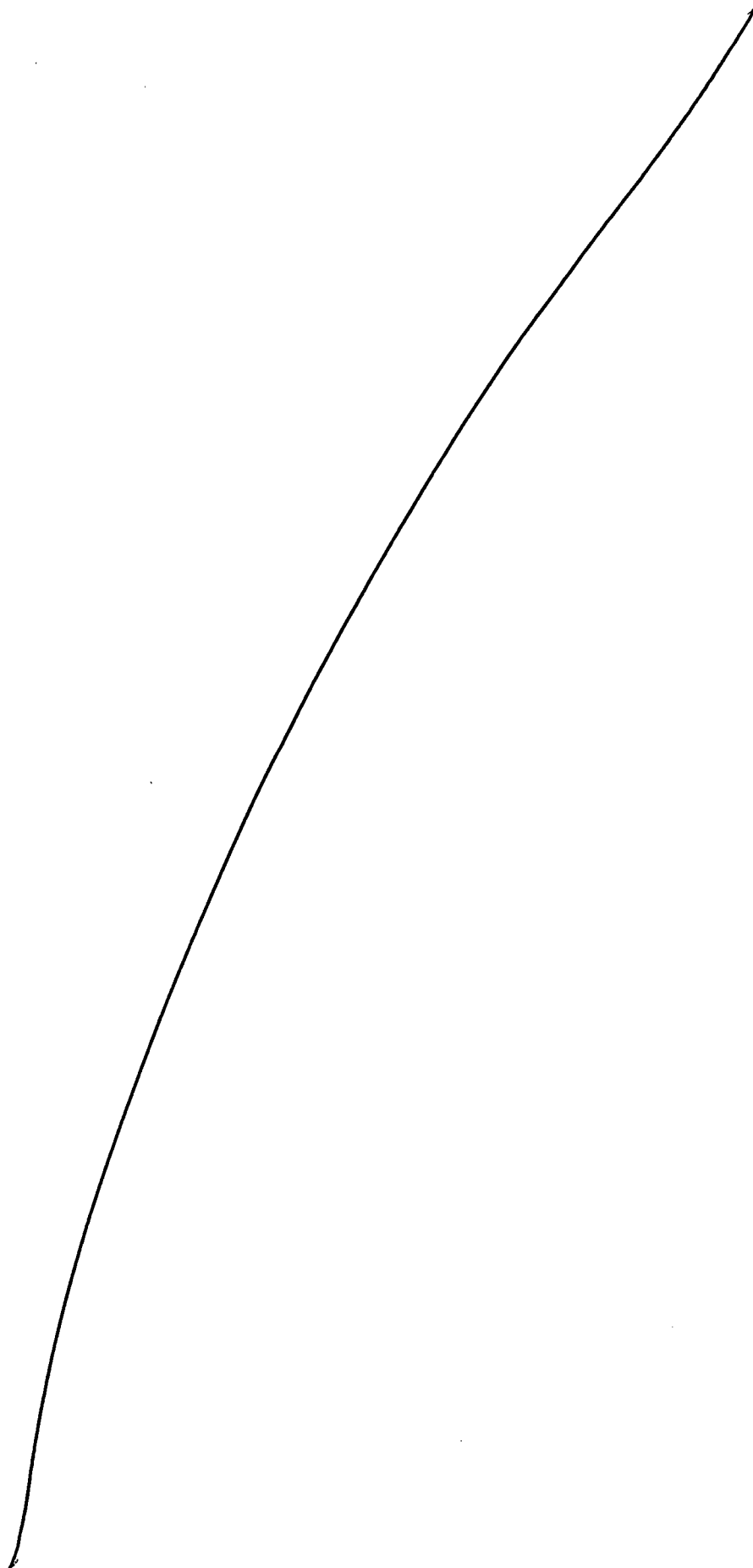
Se ilustra gráficamente la relación mutua entre el contenido de CaO y el de SiO₂ en las figuras 1 y 2 para los productos curados al aire y tratados en autoclave respectivamente. La figura 3 ilustra cómo la composición del compuesto de las pizarras para tejados (curadas al aire) aplicada en la planta de fibrocemento de la que se tomaron las muestras para este estudio, ha evolucionado a través de los años por el cambio a productos sin amianto. Basándose en la figura 3, puede concluirse que el reciclado selectivo de productos de fibrocemento generará una

10

materia prima alternativa con una baja variación química a lo largo del tiempo.

1.3. Pruebas de las propiedades de materias primas, clinker y cemento

- 5 Para preparar las diferentes composiciones de CCM, se aplastaron todas las materias primas por anticipado en un molino de discos de Siebtechnik. Se reunió la dosificación calculada para conseguir 500 g de CCM en un recipiente usado para el análisis de la resistencia a la abrasión micro-Deval. Se usó este procedimiento para
- 10 homogeneizar tan bien como fuese posible la harina sin refinar antes de tratarse térmicamente en un horno. Antes de la sinterización, se granularon en primer lugar las diferentes composiciones de CCM sobre placas de granulación (orificios de 5 mm). Se realizó la sinterización en un horno estático de alta temperatura eléctrico (Carbolite BLF1800) hasta 1450°C a una velocidad de calentamiento constante (10°C/min). Se mantuvieron las harinas de clinker calientes (HCM, *hot clinker meal*)
- 15 durante 1 h a 1450°C tras lo cual se enfriaron inmediatamente al aire hasta temperatura ambiente al aire libre para formar el clinker final. Se realizaron análisis mediante XRF con un aparato PW2404 de Philips según la norma EN 197-2 para caracterizar químicamente las materias primas clásicas (CRM) y alternativas (ARM), todas las harinas de clinker frías (CCM) y clinkeres finales. Para el análisis del C y
- 20 el S totales, se usó un aparato CS230 de Leco. Se usó un aparato STA 449F3 de Netzsch para evaluar mediante medición por ATG/ATD todos las CRM y ARM seleccionadas así como todas las composiciones de CCM sobre su mecanismo de descomposición térmica así como también sobre la energía requerida durante su calentamiento hasta 1450°C y se realizaron en una atmósfera del 5%V de O₂ y el
- 25 95%V de N₂ que se corresponde con el %V de O₂ típico en la atmósfera de un horno de clinker. Se usó un aparato Star para ATG/ATD de Mettler Toledo para evaluar los mismos materiales en una atmósfera de gas de N₂ puro, así como también para evaluar mediante ATG/ATD las pastas de cemento descritas en el párrafo 3.2 en una atmósfera del 5%V de O₂ y el 95%V de N₂. Como velocidad de calentamiento,
- 30 se eligió 10°C/min para ambos dispositivos, lo que proporcionó la mejor resolución para la evaluación de los gráficos. Naturalmente, un procedimiento de clinker industrial mostrará una velocidad de calentamiento mucho mayor, por ejemplo de 600°C/min en una torre de ciclones, lo que da como resultado lo más probablemente otros productos de reacción para compuestos sensibles a la velocidad de
- 35 calentamiento como las fibras orgánicas en las ARM. Se realizaron análisis



mediante DRX en un aparato D8 ADVANCE de Bruker refinado mediante el método de Rietveld para caracterizar de manera mineralógica todos los clínkeres finales. Sólo se realizaron estos análisis con los clínkeres finales. Se usó un sistema C7000 de calorímetro IKA para medir los valores caloríficos brutos de las CCM y las ARM de fibrocemento seleccionadas según la norma ISO 1928. Se usó un aparato Star para DSC de Mettler Toledo para determinar la energía requerida para la liberación de H₂O unida químicamente en las pastas de cemento descritas en el párrafo 3.2. Se prepararon cuatro pastas de 450 g de cemento de tipo CEM I y razones A/C de 0,25, 0,30 y 0,35. Para obtener la pasta con la menor razón A/C (0,18), se preparó una pasta con una razón A/C de 0,21, que se retiró posteriormente por filtración con vistas a obtener una razón A/C aún menor. Se almacenaron las pastas durante 28 días a 20 ± 1°C envueltas herméticamente en plástico y se secaron después a 105°C en los tiempos de curado respectivos que se habían seleccionado. Para el análisis de los componentes volátiles formados tras la degradación térmica de las fibras orgánicas en las ARM de fibrocemento, se usó un sistema de CG (3900) – EM (Saturn 2100T) de Varian y para los gases formados, un aparato Quadstar 422 de Balzers.

2 Teoría/cálculos

2.1. Limitaciones químicas y mineralógicas de cada clínker de referencia y horno de clínker

Para cada fábrica de clínker, se usaron los datos químicos y mineralógicos de los clínkeres producidos en los primeros 6 meses de 2011, para definir el clínker de referencia de cada fábrica de clínker (tabla 3):

Tabla 3: La composición química promedio del clínker de referencia de cada fábrica de clínker en % en peso

Clínker	Antoing	Lixhe	Maastricht
	Promedio	Promedio	Promedio
CaO	65,90	65,87	64,92
SiO ₂	21,42	21,42	20,40

Al ₂ O ₃	4,44	4,84	5,01
Fe ₂ O ₃	2,61	3,65	3,52
K ₂ O	0,74	0,57	0,47
Na ₂ O	0,21	0,30	0,34
SO ₃	1,21	0,51	0,92
MgO	1,70	2,01	2,08
Cl	0,068	0,017	0,020
CaO libre	1,46	0,55	2,33
LSF_MgO	98,24	98,19	98,20
C ₃ A	7,35	6,65	7,33
LiqSimple	19,18	22,73	22,97

Para impedir efectos no deseados tanto sobre el procedimiento de producción de clinker así como sobre la calidad del clinker y para permanecer dentro del marco de las normas sobre el cemento, se definieron límites químicos y mineralógicos específicos para cada fábrica de clinker y se usaron para evaluar la viabilidad de aplicar fibrocemento como materia prima alternativa (tabla 4).

Tabla 4: Limitaciones químicas y mineralógicas sobre el clinker final en % en peso

Clínter	Antoing	Lixhe	Maastricht
Cl	x < 0,08	x < 0,08	x < 0,08
SO ₃	x < 1,4	x < 1,2	x < 1,1
Na ₂ Oeq	x < 1,2	x < 1,2	x < 1,2
MgO	x < 4,0	x < 4,0	x < 4,0
Nivel de GdS	80,0 < x < 120,0	80,0 < x < 120,0	80,0 < x < 120,0
LSF_MgO	98,5 < x < 98,5	98,5 < x < 98,5	98,5 < x < 98,5
C ₃ A	7,4 < x < 7,4	6,7 < x < 6,7	7,3 < x < 7,3
LiqSimple	19,2 < x < 19,2	22,7 < x < 22,7	23,0 < x < 23,0

Uno de los posibles problemas en un horno de clínter se refiere a la obstrucción de material en los laterales del horno, mediante lo que puede alterarse el funcionamiento sin complicaciones del horno de clínter. Esto explica por qué los contenidos de SO₃, Na₂Oeq y Cl de los clínteres producidos en las tres fábricas de

clínker de referencia tienen que cumplir límites incluso más estrictos que los requeridos para seguir los criterios del cemento.

El [% en peso] de SO_3 es la forma general para describir todo el [% en peso] de SO_4^{2-} presente en el clínker o cemento. Puede producirse SO_4^{2-} de manera mineralógica en el clínker Portland en diferentes formas con su propia solubilidad específica y estará particularmente presente en las fases de alita (C_3S) y belita (C_2S). Se formará generalmente SO_3 tras la oxidación de compuestos de S en un horno de clínker. A menudo están presentes altas concentraciones de S en el combustible de coque de petróleo en el que se encuentran comúnmente contenidos de hasta el 3 al 6% en peso. Cuando se tienen en cuenta sus dosificaciones respectivas en la mezcla de harina sin refinar, también la caliza, arcilla o escoria de alto horno, usados como materias primas, pueden llevar a niveles significativos de S o SO_3 en el clínker, como puede observarse en la tabla 1. En un entorno rico en álcali, principalmente establecido por Na y K de las materias primas, pueden encontrarse estos sulfatos particularmente en la forma de sulfatos alcalinos. Si no está disponible el contenido de SO_3 suficiente para combinar todo el Na y K en sulfatos, se acumulará la mayoría del álcali libre en la fase de belita. El álcali libre aumentará la viscosidad de la masa fundida y disminuirá la formación de alita. También un exceso de álcali emitido a la fase gaseosa de un horno de clínker por su alta volatilidad, hará que los fenómenos de obstrucción aparezcan más rápido. Esto podría conducir a un desgaste más rápido de los ladrillos refractarios. Sin embargo cuando la cantidad de SO_3 supera considerablemente la cantidad que puede unirse por el álcali, se formará CaSO_4 , mientras que en el caso de un exceso moderado de SO_3 predominarán varias otras formas de sulfatos alcalinos como arcanita, aftitalita, thenardita y langbeinita de calcio. Además un desequilibrio entre el álcali y el SO_3 podría dañar el procedimiento del horno y tener influencias negativas sobre la calidad del clínker y por ello sobre la hidratación del cemento final. Como se describió anteriormente, se impone un equilibrio estequiométrico, expresado como el denominado valor de GdS calculado mediante la ecuación (1) que usa el análisis químico del clínker final.

$$\text{GdS} = 77,41 \cdot \text{SO}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \cdot 0,658) \quad (1)$$

Se recomiendan niveles de GdS de entre el 80 y el 120% en peso y por tanto se

implementan en las tres fábricas. Por este motivo se conservarán estos niveles de GdS en todas las simulaciones presentadas en este trabajo. Los niveles crecientes de Cl así como de SO₃ tienen niveles crecientes en la fase gaseosa de un horno de clinker, aumentan la obstrucción y por tanto se altera el procedimiento. Tal como se muestra en la figura 4, basándose en el [% en peso] de Cl y el [% en peso] de SO₃ presentes en la harina de clinker caliente (HCM) puede evaluarse el riesgo de obstrucción/recubrimiento del horno, y clasificarse (poco recubrimiento, limpieza frecuente requerida, derivación aconsejable). Cada fábrica es diferente con respecto a sus materiales de harina sin refinar de clinker e instalaciones técnicas. Se describe cómo resultan estas diferencias sobre el contenido de Cl y de SO₃ (y alcalino) del clinker final mediante el denominado factor de enriquecimiento (ϵ). Además, pueden disminuirse los niveles de Cl y de SO₃ mediante la presencia de una instalación de derivación $\sim()$ que permite un mayor contenido de Cl y de SO₃ de la harina de clinker caliente (HCM). Se describen estas consideraciones en la figura 5 y mediante la ecuación lineal (2) que se usará en el programa de simulación descrito en el párrafo 2.3.

$$[X]_{HCM} = [X]_{CCM} + \epsilon_X \cdot [X]_{HCM} - \beta_X \cdot \epsilon_X \cdot [X]_{HCM} = [X]_{CCM} / [1 - \epsilon_X \cdot (1 - \beta_X)] \quad (2)$$

(X = Cl, SO₃, K₂O o Na₂O)

Basándose en esta suposición, pueden fijarse límites sobre Cl y SO₃ para el clinker final. Si se superan, esto dará como resultado alteraciones en la función del horno. La introducción de materiales de fibrocemento no cambiará notablemente el contenido de Cl de la alimentación del horno porque el contenido de Cl de las ARM de fibrocemento es muy bajo y sigue las otras CRM. Realmente, se introduce especialmente el Cl por los materiales de combustible tales como neumáticos, plásticos, harinas animales, aceites de desecho, etc. En la presente investigación, no se adapta la mezcla de combustibles. Así en lugar de poner una limitación sobre un parámetro porque se tienen en cuenta SO₃ y Cl, el requisito mediante el que se garantizan combinaciones "seguras" de contenidos de SO₃ y de Cl puede simplificarse a una limitación (máx.) de SO₃ sobre la harina sin refinar tal como se enumera para cada fábrica de clinker en la tabla 4. Se derivaron estas limitaciones de SO₃ de la figura 4 usando la ecuación (2) para SO₃ y Cl con los factores ϵ y β específicos de cada horno de clinker y el Cl promedio de cada clinker de referencia

(tabla 2). Con respecto a la mineralogía del clinker final, se definen límites para los siguientes 3 parámetros: C_3A , factor de saturación de cal (LSF, *lime saturation factor*) y la fase líquida (LiqSimple) [5]. Los límites sobre estos límites mineralógicos son real y simplemente limitaciones químicas relacionadas con el contenido de los 4
 5 óxidos metálicos más importantes en el clinker (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3). El LSF_MgO gobierna la razón de alita y belita y se refiere a una versión refinada del factor de saturación de cal normal, por el hecho de que contiene una corrección para la incorporación de MgO en C_3S . En la ecuación (3) también se tiene en cuenta la presencia de cal libre.

10

$$LSF_MgO = 100 \cdot (CaO - CaO_{libre} + 0,75 \cdot MgO) / (2,8 \cdot SiO_2 + 1,18 \cdot Al_2O_3 + 0,65 \cdot Fe_2O_3) \quad (3)$$

El cálculo aproximado del contenido de C_3A se realiza mediante un cálculo de
 15 Bogue conocido comúnmente descrito en la ecuación (4).

$$C_3A = (2,650 \cdot Al_2O_3 - 1,692 \cdot Fe_2O_3) \quad (4)$$

La composición del líquido a $1450^\circ C$ está gobernada en gran medida por la razón de
 20 Al_2O_3 con respecto a Fe_2O_3 . En las simulaciones del presente estudio, se expresa la influencia combinada de estos 2 componentes por medio de un parámetro definido por la ecuación simplificada (5).

$$LiqSimple = (3 \cdot Al_2O_3 + 2,25 \cdot Fe_2O_3) \quad (5)$$

25

Limitando los tres parámetros anteriores para el clinker final, se anclan los 4 óxidos metálicos suficientemente dentro de una zona segura para cada fábrica. Realmente, en el presente estudio, se proporcionaron a cada uno de los 3 parámetros, valores fijos, pero dependientes de la fábrica, presentados en la tabla 4. También tiene que
 30 monitorizarse el MgO debido a su limitación dentro de las normas para el cemento. Aunque este parámetro no era crítico en esta investigación ya que los niveles eran muy bajos.

2.2. Emisiones y consumo de energía

35

La diversidad de compuestos que pueden liberar los materiales orgánicos de fibrocemento calentándolos hasta 1450°C hace que sea casi imposible cuantificar completamente estos compuestos. Con mediciones de análisis termogravimétrico (ATG)/análisis térmico diferencial (ATD), cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) y espectrometría de masas (EM), se realiza un esfuerzo para

5 analizar los compuestos orgánicos formados tras la degradación térmica a temperaturas específicas. Se diseñó un sistema de prueba específico para calentar las muestras de fibrocemento seleccionadas tan rápido como fuese posible hasta una temperatura específica. La selección de las temperaturas consideradas para

10 estas pruebas resultó de la evaluación mediante análisis mediante ATG/ATD y del estudio de bibliografía sobre la descomposición de las fibras orgánicas presentes en la ARM de fibrocemento. En esta prueba específica, se carga un reactor de cuarzo con 400 mg de muestra bajo un flujo de gas del 95%V de He y el 5%V de O₂ conectado a un aparato de CG-EM para medir los componentes volátiles con un alto

15 peso molecular y a un aparato de EM para medir los gases con un bajo peso molecular. Se precalentó el recipiente para calentar la muestra tan rápido como fuese posible hasta la temperatura seleccionada tras lo cual, a lo largo de un período de 5 minutos, se midieron todos los gases y componentes volátiles generados. Se fijó la velocidad de calentamiento así como el %V de O₂ en el flujo de

20 gas circundante para que fuese comparable con los presentes en un horno de clínker real. El conocimiento de la cantidad así como de la naturaleza de estos componentes volátiles y gases es importante con vistas a la determinación del punto ideal de introducción de las ARM de fibrocemento en el horno de clínker. Dado que los compuestos orgánicos están presentes en las ARM de fibrocemento y se espera

25 un beneficio energético adicional por la parte de descarbonatación endotérmica reducida, es interesante evaluar comparativamente la energía necesaria para calentar la harina de clínker fría clásica hasta 1450°C, siendo eso necesario para realizar lo mismo pero con harina de clínker fría alternativa. Se realizaron mediciones de ATG/ATD y calorimétricas para darse una idea de esta posible

30 ganancia energética. Por otra parte, la presencia de H₂O unida químicamente en las ARM de fibrocemento también implica pérdida de energía mientras se calienta. No es fácil cuantificar la energía requerida para liberar el H₂O unida químicamente debido a una variedad de productos de hidratación que se generan tras la hidratación del cemento. Realizando análisis mediante DSC con pastas de cemento

35 con diferentes razones A/C como las descritas en el párrafo 1.3., se realiza un

esfuerzo para estimar la energía requerida para liberar el H₂O unida químicamente. Se preparan las pastas con el cemento CEM I usado actualmente en la planta de fibrocemento de la que se tomó el desecho de la producción de fibrocemento para este estudio para producir el fibrocemento.

5

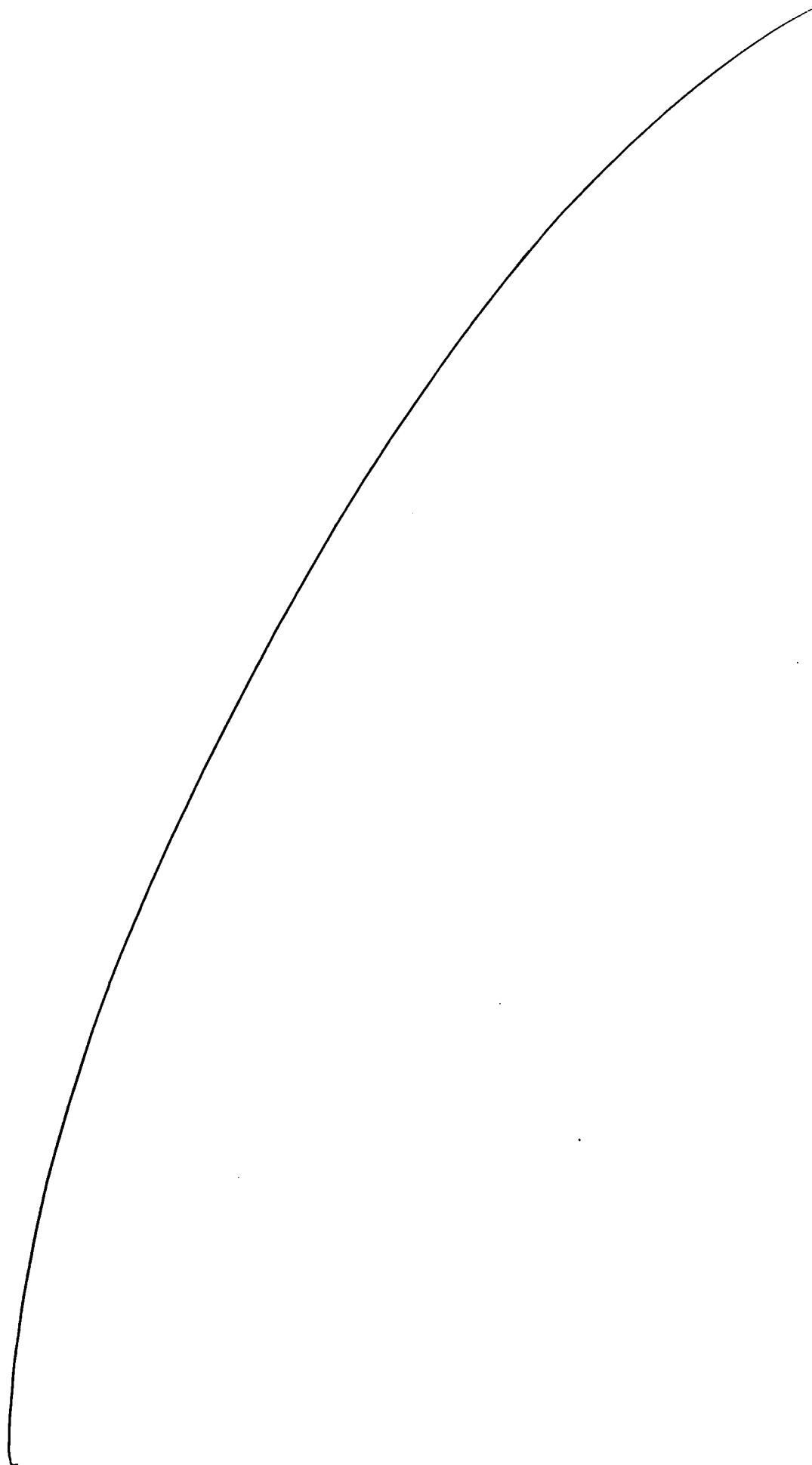
2.3. Diferentes cálculos y preparaciones de alimentación de clínker

De cada fábrica, un programa de simulación basado en ecuaciones lineales calculó las composiciones de harina sin refinar (CCM/Ant,Lxh,Maa/Ref) siguiendo los requisitos químicos y mineralógicos enumerados en la tabla 4. Estas composiciones indicadas como harinas de clínker frías clásicas (CCM) son muy próximas a las composiciones usadas realmente en estas fábricas. Simplemente se ajustó la composición de las materias primas para obtener los parámetros mineralógicos, pero sin tener en cuenta las cenizas de los combustibles que se usarán realmente para calentar la harina de clínker. Se presentan las composiciones de estas harinas de clínker frías clásicas en la tabla 5.

Tabla 5: Composiciones de los diferentes clínkeres preparados para alimentarse al horno estático.

20

	CRM+ARM	Cantidad		CRM+ARM	Cantidad		CRM+ARM	Cantidad
		(% e peso)			(% e peso)			(% e peso)
CCM/Ant/Ref	CRM/Ant/CP	55,25	CCM/Lxh/Ref	CRM/Lxh/Tu	79,44	CCM/Maa/Ref	CRM/Maa/Ma	84,38
	CRM/Ant/CR	37,50		CRM/Lxh/Li	6,63		CRM/Maa/AA	2,90
	CRM/Ant/FA	6,38		CRM/Lxg/FA	12,34		CRM/Maa/FA	11,02
	CRM/Ant/IC	0,87		CRM/Lxh/IC	1,59		CRM/Maa/IC	1,70
	ARM/HD/S8	0,00		ARM/RS/S7	0,00		ARM/MD/S5	0,00
	Suma	100,00		Suma	100,00		Suma	100,00
CCM/Ant/FC	CRM/Ant/CP	0,00	CCM/Lxh/FC	CRM/Lxh/Tu	38,52	CCM/Maa/FC	CRM/Maa/Ma	81,89
	CRM/Ant/CR	79,08		CRM/Lxh/Li	0,00		CRM/Maa/AA	0,00
	CRM/Ant/FA	7,03		CRM/Lxh/FA	9,32		CRM/Maa/FA	10,33



	CRM/Ant/ IC	0,61		CRM/Lxh/ IC	0,53		CRM/Maa/ IC	1,77
	ARM/HD/ S8	13,28		ARM/RS/ S7	51,63		ARM/MD/ S5	6,01
	Suma	100,00		Suma	100,00		Suma	100,00

Además se calcularon composiciones alternativas con el mismo programa y los mismos límites, teniendo como objetivo la maximización del uso de las ARM de fibrocemento. También se presentan estas composiciones de harinas de clínker frías alternativas en la tabla 5. Los análisis químicos de la caliza en la tabla 1 muestran que la caliza de Antoining tiene un alto contenido de SO₃, por lo cual ese horno ya funciona próximo al límite de SO₃ (tabla 4) en la condición de rutina. Por tanto no es realista aumentar más el contenido de SO₃ de la harina de clínker caliente (HCM) de Antoining. Tras la simulación, queda claro que la introducción de ARM curadas al aire aumenta el contenido de SO₃ de la harina de clínker caliente (HCM) debido a su mayor nivel de SO₃ en comparación con el de las CRM de CBR Antoining. A diferencia de las ARM curadas al aire, el uso de ARM tratadas en autoclave disminuye el SO₃ en la HCM puesto que su contenido de SO₃ es menor que el de los dos tipos de caliza usados por CBR Antoining. Los fenómenos de obstrucción deben disminuir lógicamente por el menor contenido de SO₃ de la HCM. Por tanto, se eligió maximizar las ARM tratadas en autoclave con el mayor [% en peso] de CaO concretamente los tableros de fibrocemento de densidad alta tratados en autoclave (ARM/HD) en la CCM/Ant/FC tal como se presenta en la tabla 5. La caliza usada por CBR Lixhe tiene un contenido de S que es mucho menor que la caliza de Antoining. La alimentación de S también está limitada mediante la mezcla de combustibles. Por tanto el contenido de SO₃ de la HCM no es tan crítico como el de CBR Antoining. Por tanto podría aceptarse un aumento del [% en peso] de SO₃. Mediante la maximización de las ARM curadas al aire en la CCM/Lxh/FC, se aumentó el [% en peso] de SO₃ del clínker final simulado hasta el 0,73% en peso, lo que todavía estaba por debajo del máximo del 1,2% en peso (tabla 4) que se permite para y siguiendo los límites establecidos para el factor de GdS. Debe observarse que en el clínker final simulado, no se tuvo en cuenta la mezcla de combustibles. Las simulaciones realizadas con la mezcla de combustibles típica de CBR Lixhe mostraron un aumento de SO₃ de aproximadamente el 0,25% en peso, lo que todavía está suficientemente por debajo del límite máximo. La caliza o marga usada por ENCI Maastricht contiene un mayor contenido de S que la caliza o toba

usada por CBR Lixhe. También la mezcla de combustibles usada lleva más S a la HCM en comparación con la mezcla de combustibles de CBR Lixhe. Todo esto da como resultado un mayor [% en peso] de SO₃ en el clínker de referencia de ENCI Maastricht en comparación con el clínker de referencia de CBR Lixhe (tabla 3).

5 También el [% en peso] de SO₃ máximo permitido es menor que el de CBR Antoing. Por tanto el [% en peso] de SO₃ podría no cambiar significativamente, lo que sugiere automáticamente el uso de ARM tratadas en autoclave. En el caso de ENCI Maastricht, las ARM tratadas en autoclave todavía tienen un contenido bastante alto de [% en peso] de SO₃ en comparación con la caliza o marga usadas. Esto

10 diferencia el uso de ARM tratadas en autoclave en esta planta de las de CBR Antoing. Dado que las ARM tratadas en autoclave de tableros de fibrocemento de densidad media tratados en autoclave (ARM/MD) eran las de menor [% en peso] de SO₃, se maximizaron en la CCM/Maa/FC como se presenta en la tabla 5.

15 3 Resultados y discusión

3.1. Análisis químico

Se presentan los análisis químicos de las CRM, ARM y CCM en las tablas 1, 2 y 6,

20 los de los clínkeres finales en la tabla 10.

Tabla 6: Análisis químico de las harinas de clínker frías (CCM) alimentadas al horno estático en % en peso

CCM	CCM/Ant/Ref	CCM/Ant/FC	CCM/Lxh/Ref	CCM/Lxh/FC	CCM/Maa/Ref	CCM/Maa/FC
CaO	43,48	44,63	45,26	47,92	44,79	44,85
SiO ₂	14,00	13,56	12,01	14,03	12,83	12,71
Al ₂ O ₃	2,89	2,72	2,90	3,35	3,09	3,05
Fe ₂ O ₃	1,84	1,80	2,72	2,65	2,42	2,40
K ₂ O	0,59	0,33	0,41	0,32	0,39	0,34
Na ₂ O	0,11	0,10	0,13	0,12	0,13	0,13
SO ₃	0,48	0,41	0,24	0,81	0,28	0,29
MgO	1,10	0,94	0,88	1,18	0,97	0,96
TiO ₂	0,16	0,26	0,21	0,29	0,20	0,21
P ₂ O ₅	0,12	0,12	0,15	0,23	0,09	0,10
Cl	0,02	0,02	0,04	0,04	-	-
LOI a 975°C (O ₂)	34,89	34,79	34,75	28,61	34,51	34,68
C _{total}	8,98	8,89	8,82	6,66	8,79	8,76

S _{total}	0,36	0,25	0,09	0,36	0,15	0,16
--------------------	------	------	------	------	------	------

Tabla 10: Análisis químico y cálculos de Bogue de los clínkeres finales producidos en un horno estático

Clínker		CI/Ant/Ref	CI/Ant/FC	CI/Lxh/Ref	CI/Lxh/FC	CI/Maa/Ref	CI/Maa/FC
CaO	(% en peso)	65,90	66,71	66,28	65,61	66,18	66,44
SiO ₂	(% en peso)	22,27	22,72	21,93	21,53	21,39	21,56
Al ₂ O ₃	(% en peso)	4,14	3,97	4,40	4,77	4,54	4,45
Fe ₂ O ₃	(% en peso)	3,02	2,79	4,21	3,81	3,98	3,99
K ₂ O	(% en peso)	0,59	0,24	0,21	0,25	0,33	0,29
Na ₂ O	(% en peso)	0,17	0,14	0,20	0,20	0,21	0,19
SO ₃	(% en peso)	0,89	0,44	0,12	0,58	0,36	0,29
MgO	(% en peso)	1,73	1,48	1,28	1,7	1,52	1,44
TiO ₂	(% en peso)	0,25	0,39	0,30	0,40	0,30	0,3
P ₂ O ₅	(% en peso)	0,21	0,20	0,24	0,33	0,17	0,16
Cl	(% en peso)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
LOI a 975°C (O ₂)	(% en peso)	0,48	0,39	0,39	0,33	0,48	0,45
Factor de GdS		123,42	114,33	27,47	123,18	65,24	58,95
Alita (C ₃ S)		66,84	68,19	67,52	65,92	70,61	70,97
Belita (C ₂ S)		13,44	13,71	11,95	12,01	8,07	8,29
Aluminato (C ₃ A)		5,86	5,80	4,54	6,20	5,30	5,04
Ferrita (C ₄ AF)		9,19	8,49	12,81	11,59	12,11	12,14

5 Los análisis promedio de las CRM fueron tal como se esperaban y por tanto se usaron directamente en el programa de simulación. Se evaluaron los análisis de las ARM clasificándolos por fuente y representándolos gráficamente en las figuras 2 y 3 mediante sus CaO y SiO₂ respectivos sin LOI puesto que esa es la manera cómo se alimentarán las ARM a la HCM. A partir de las figuras 2 y 3, queda claro que las ARM curadas al aire son muy similares independientemente de su fuente mientras que las diferentes ARM tratadas en autoclave eran totalmente diferentes químicamente. De cada fuente, se seleccionaron tres muestras basándose en su LOI concretamente las de menor y mayor LOI y la más próxima al LOI promedio de la fuente específica. Para cada fuente, se usó el análisis químico de las ARM más próximas al LOI promedio en el programa de simulación ya que también se usaron estas muestras como fuente para la producción experimental de la alimentación de clínker alternativa diferente (tabla 5). Además se realizó el análisis mediante CG-EM y EM con estas muestras. El análisis químico de las CCM en la tabla 6 y el del clínker final en la tabla 10 muestra que se evaluaron correctamente los porcentajes

10

15

20

en masa de las ARM y CRM usadas por el programa de simulación. Las CCM calculadas que se presentan en la tabla 5, generan porcentajes en masa específicos para los 4 óxidos metálicos críticos que tras la descarbonatación y sinterización a 1450°C, proporcionan un análisis químico similar al del clínker de referencia
5 seleccionado como objetivo tal como se presenta en la tabla 3. La influencia química sobre las posibles diferencias mineralógicas entre el clínker basado en las CRM y el clínker producido en parte con las ARM debe ser por tanto mínima.

3.2. Análisis mediante ATG/ATD

10 Los análisis mediante ATG/ATD de las CRM son bastante sencillos. La caliza, toba y marga tienen un área de descarbonatación endotérmica de entre 700 y 900°C que se cuantifica en la tabla 7.

15 Tabla 7: Evaluación mediante ATG/ATD de todas las materias primas clásicas (CRM) usadas de CBR Antoining, CBR Lixhe y ENCI Maastricht

CRM	CO ₂ inorg.	Orgánico + H ₂ O	CaCO ₃	CaO total	MgO total	[Ca.Mg]CO ₃ intrínseco	E de descarb. CaCO ₃	E de descarb.
	Med. de ATG (% en peso)	Med. de ATG (% en peso)	Der. de ATG (% en peso)	Med. de XRF (% en peso)	Med. de XRF (% en peso)	Der. de XRF (% en peso)	ATD de mat. μVs/mg	Der. de ATG de mat. J/g
CRM/Ant/RL	39,9	1,0	90,8	50,09	0,9	90,8	226,2	1618
CRM/Ant/PL	34,9	1,2	79,4	42,87	1,1	78,9	219,4	1415
CRM/Ant/IC	4,8	4,0	11,0	6,20	0,3	11,7	28,5	196
CRM/Ant/FA	0,0	4,7	0,0	6,20	1,6	13,5	0,0	0
CRM/Lxh/Tu	39,5	3,4	89,8	51,75	0,7	92,2	251,8	1601
CRM/Lxh/Lo	4,2	3,1	9,6	5,63	0,8	11,6	37,8	171
CRM/Lxh/IC	6,2	3,1	14,2	10,70	1,1	20,7	31,2	252
CRM/Lxh/FA	0,0	6,0	0,0	10,65	1,4	20,0	0,0	0
CRM/Maa/Ma	40,0	1,1	91,0	50,78	0,8	91,7	255,1	1622
CRM/Maa/SC	1,1	1,99	2,6	2,70	0,3	5,3	12,2	46
CRM/Maa/IC	4,1	1,1	9,4	18,40	1,4	32,0	6,6	167
CRM/Maa/FA	0,0	4,0	0,0	18,38	1,8	31,4	0,0	0

20 Se encuentra una buena concordancia entre el análisis mediante XRF y la pérdida de CO₂ mediante ATG/ATD comparando con el [% en peso] de CaCO₃ derivado del

análisis mediante ATG y el [% en peso] de $[\text{Ca,Mg}]\text{CO}_3$ intrínseco derivado del análisis mediante XRF. Esto indica que el Ca está presente casi completamente como CaCO_3 . La energía de descarbonatación (E de descarb.) del CaCO_3 puede derivarse de la entalpía de reacción conocida de 1782 kJ/kg para CaCO_3 y el [% en peso] de CaCO_3 derivarse del análisis mediante ATG. Tal como puede observarse en la tabla 7, las energías de descarbonatación calculadas derivadas del ATG se relacionan de la misma manera que las energías de descarbonatación ($\mu\text{Vs/mg}$) medidas mediante ATD. Se mide una ganancia de masa a aproximadamente 1280°C que indica oxidación de sulfuros. El limo y la arcilla arenosa también muestran un área de descarbonatación cuantificable pequeña pero diferenciada de entre 650 y 800°C (tabla 7). En este caso, se observa una desviación entre el [% en peso] de CaCO_3 derivado del análisis mediante ATG y el [% en peso] de $[\text{Ca,Mg}]\text{CO}_3$ derivado del análisis mediante XRF, lo que indica que no todo el Ca y Mg están presentes en forma carbonatada. Mientras que la E de descarb. del CaCO_3 puede derivarse del análisis mediante ATG/ATD de manera bastante fácil, la cuantificación de la pérdida de H_2O (es decir, la cantidad de agua unida químicamente) es menos sencilla. Suponiendo que no existe o que sólo está presente una cantidad insignificante de material orgánico en el limo o la arcilla arenosa, los cambios registrados en el ATG que se atribuyen normalmente a la pérdida combinada de componentes orgánicos y H_2O , puede considerarse que se deben principalmente a la evaporación de H_2O unida químicamente. Las fuentes de Fe_2O_3 son más difíciles de evaluar debido al hecho de que corresponden en su mayor parte a materias primas preparadas artificialmente, derivadas de desechos. En una atmósfera inerte, la pérdida de masa es 2 veces mayor que en presencia del 5%V de O_2 , lo que indica que las fuentes de Fe_2O_3 realizan reacciones de oxidación mientras se calientan. La comparación de las curvas de ATG/ATD bajo atmósfera inerte y oxidante también indica las áreas en las que tiene lugar oxidación: una primera vez entre 700 y 900°C y una segunda vez entre 1200° y 1300°C. También es muy visible la oxidación exotérmica de FeO en Fe_2O_3 empezando desde aproximadamente 280°C dado que el FeO es termodinámicamente inestable por debajo de 575°C. Las curvas de ATG/ATD de las CRM/Lxh/IC y CRM/Maa/IC muestran pequeñas reacciones de descarbonatación que pueden cuantificarse de la misma manera que para las demás CRM (tabla 7). Las cenizas volantes tienen un comportamiento opuesto en las dos atmósferas, con una mayor pérdida de masa en la atmósfera oxidante que en la inerte, lo que indica la presencia de material

orgánico. La pérdida de masa en la atmósfera inerte indica la formación de componentes volátiles orgánicos en ausencia de O₂. Dado que las cenizas volantes son un material que ya ha tenido un tratamiento térmico a altas temperaturas, no se detectan pérdidas de masa relacionadas con descarbonatación (tabla 7). Dado que
5 existe una pérdida de componentes volátiles orgánicos y CO₂ visible en todo el intervalo de temperatura entre 400°C y 1450°C bajo atmósfera inerte y oxidante, se indica la presencia de residuo de carbonización. Los análisis mediante ATG/ATD de los materiales de fibrocemento (tabla 8) proporcionan mucha información sobre sus materias primas y cómo se comportarán cuando se degraden térmicamente hasta
10 1450°C.

Tabla 8: Evaluación mediante ATG/ATD de todos los materias primas alternativas (ARM) usados procedente de fibrocemento.

ARM	CO ₂ inorg.	Orgánico+H ₂ O	CaCO ₃	CaO total	MgO total	[Ca.Mg]CO ₃ intrínseca	E de descarb. CaCO ₃	E de descarb. CaCO ₃
	Med. de ATG (% en peso)	Med. de ATG (% en peso)	Der. de ATG (% en peso)	Med. de XRF (% en peso)	Med. de XRF (% en peso)	Der. de XRF (% en peso)	ATD de mat. µVs/mg	Der. de ATG de mat. J/g
ARM/CS/S2	7,1	11,1	16,1	52,09	1,54	70,99	14,6	287
ARM/CS/S3	9,6	12,7	21,9	49,99	1,36	70,22	22,5	389
ARM/CS/S5	10,0	13,5	22,7	50,86	1,64	71,53	41,5	405
ARM/RS/S3	7,7	9,8	17,5	52,55	1,62	71,81	26,9	312
ARM/RS/S7	8,2	11,0	18,7	51,89	1,52	71,41	33,6	334
ARM/RS/S9	7,9	11,6	17,9	52,20	1,56	71,53	32,9	319
ARM/HDB/S8	0,6	16,1	1,4	28,20	0,67	42,32	5,3	25
ARM/HDB/S9	0,5	16,8	1,1	28,62	0,59	42,67	9,7	20
ARM/HDB/S11	0,5	15,8	1,2	28,53	0,67	42,68	8,6	21
ARM/MDB/S5	0,3	14,3	0,6	24,83	0,79	38,28	4,8	11
ARM/MDB/S6	0,3	14,5	0,6	25,24	0,75	38,73	5,2	10
ARM/MDB/S11	0,2	16,6	0,6	25,12	0,59	38,35	4,2	10

15 Los picos del ATG de las ARM tratadas en autoclave muestran la ausencia de carga de caliza que está presente para un máximo del 15% en peso en los materiales curados al aire. Esto hace que sea posible cuantificar la parte de CO₂ procedente de la carga de caliza de los productos curados al aire. También es muy visible la
20 degradación en dos etapas empezando a 480°C de PVA, presente a

aproximadamente el 1,7 – 1,9% en peso en los materiales curados al aire en la figura 6 y la ausencia de PVA en los materiales endurecidos de manera hidrotermal como se representa gráficamente en la figura 7. Esto indica que se formarán productos de reacción de PVA cuando se calienten. También es perfectamente cuantificable la pérdida de masa del residuo de carbonización que se genera por la degradación térmica de celulosa entre 800°C y 1000°C (figuras 7 y 8). La presencia de residuo de carbonización en el análisis mediante ATG/ATD de las ARM, confirma el mecanismo de reacción de Broido-Shafizadeh y por tanto indirectamente, la presencia de levoglucosano. Además, el análisis mediante ATG/ATD acoplado con XRF hace que sea posible calcular la fracción de CO₂ que se origina a partir de [Ca,Mg](CO₃)₂ y el consumo de energía asociado de cada materia prima presentada en las tablas 7 y 8. Desafortunadamente, la ganancia en energía mediante la descomposición de componentes orgánicos y la pérdida de energía procedente de la descomposición de H₂O unida químicamente no es cuantificable mediante el análisis realizado mediante ATG/ATD. Comparando los análisis mediante ATG/ATD de las materias primas y las harinas de clínker frías (CCM), puede cuantificarse la reducción de la emisión de CO₂ así como la ganancia de energía asociada mediante la descarbonatación endotérmica disminuida como se presenta en la tabla 9.

Tabla 9: Evaluación mediante ATG/ATD de las harinas de clínker frías de referencia de CBR Antoining, CBR Lixhe y ENCI Maastricht

CCM	CO ₂ inorg.	Orgánico + H ₂ O	CaCO ₃	Der. de CO ₂ inorg.	Der. de CaCO ₃	E de descarb. CaCO ₃	E de descarb. CaCO ₃	Der. de de descarb. CaCO ₃	Der. de de descarb. CaCO ₃
Mat.	Med. de ATG (%) en peso)	Med. de ATG (%) en peso)	Der. de ATG (%) en peso)	Med. de ATG	Med. de ATG (%) en peso)	ATD de mat. μVs/mg	ATD FM de mat. μVs/mg	ATG de mat. J/g	ATG FM de mat. J/g
CCM/Ant/Ref	34,0	0,6	77,3	34,3	78,0	213,4	206,3	1378	1390
CCM/Ant/FC	29,7	4,8	67,6	31,7	72,1	190,5	179,7	1205	1284
CCM/Lxh/Ref	32,5	0,5	73,9	31,8	72,2	189,3	203,0	1318	1287
CCM/Lxh/FC	16,9	9,3	38,4	19,5	44,3	105,9	115,3	685	800
CCM/Maa/Ref	34,2	0,0	77,7	33,9	77,0	219,3	215,7	1385	1373

CCM/Maa/FC	33,3	1,2	75,8	32,9	74,7	199,7	209,3	1350	1332
------------	------	-----	------	------	------	-------	-------	------	------

5 Esto se realiza calculando las energías de descarbonatación de CaCO_3 a partir del análisis mediante ATG/ATD de las CCM y calculando las energías de descarbonatación derivadas del análisis mediante ATG/ATD de las materias primas teniendo en cuenta las composiciones calculadas de la tabla 5. El hecho de que estos dos cálculos totalmente separados proporcionasen un resultado comparable, demuestra que la interpretación de los análisis mediante ATG/ATD fueron objetivos así como correctos y por tanto podrían usarse para evaluar la reducción de CO_2 así como la ganancia en E de descarb. mediante el uso de las ARM.

10

3.3. Análisis mediante DRX

Se presentan los análisis mediante DRX de los clínkeres finales en la tabla 11 y muestra porcentajes en peso diferentes a los calculados mediante las ecuaciones de Bogue a partir del análisis químico del clínker final presentado en la tabla 10.

15

Tabla 11: Análisis mineralógico mediante DRX de los clínkeres finales producidos en un horno estático en % en peso

Clinker	Cl/Ant/Ref	Cl/Ant/FC	Cl/Lxh/Ref	Cl/Lxh/FC	Cl/Maa/Ref	Cl/Maa/FC
Alita (C_3S)	64,52	64,50	65,04	62,72	71,33	70,58
Belita (C_2S)	19,73	20,61	14,93	17,61	8,56	9,79
Aluminato	1,79	2,58	3,68	1,56	4,64	4,22
Ferrita (C_4AF)	12,86	11,23	15,87	17,61	14,89	14,53
Cal libre	0,23	0,51	0,23	0,28	0,35	0,75
Periclasa	0,39	0,19	0,18	0,22	0,23	0,13
Arcanita	0,32	0,20	0,07	-	-	-

20

Como se establece en el párrafo 3.1, los análisis químicos fueron como los esperados y siguieron los valores promedio de los clínkeres producidos en los primeros 6 meses de 2011 en los 3 centros de fabricación como se presenta en la tabla 3. La diferencia entre la C_3A y la C_4AF medidas con DRX y los valores correspondientes calculados con las ecuaciones de Bogue proviene del propio método. En efecto, las ecuaciones de Bogue son simplemente estimaciones que

25

describen las fases formadas cuando pudieron conseguirse las condiciones perfectas de producción de clínker. El análisis mediante DRX indica la composición mineralógica real tal como aparece en el propio clínker real. Aunque, con vistas a la evaluación de la posible influencia de las ARM sobre la mineralogía de los clínkeres

5 puede realizarse una comparación fiable y objetiva de los clínkeres clásicos con los clínkeres alternativos mediante cualquiera de estos métodos. Para los hornos de CBR Antoing y ENCI Maastricht, puede observarse que el 13,28% en peso de ARM de tableros de fibrocemento de densidad alta tratados en autoclave dosificados (Antoing) o el 6,01% en peso de ARM de tableros de fibrocemento de densidad

10 media tratados en autoclave dosificados (Maastricht) no tuvo una influencia significativa sobre la mineralogía del clínker (tablas 10 y 11). En el caso del horno de CBR Lixhe, puede observarse que el [% en peso] de alita del clínker alternativo (CI/Lxh/FC) es menor en comparación con el clínker clásico (CI/Lxh/Ref) para los análisis mediante DRX y los cálculos de Bogue. Dado que la diferencia en el [% en

15 peso] de alita entre CI/Lxh/Ref y CI/Lxh/FC es mayor mediante el análisis mediante DRX (-2,32% en peso) que mediante el cálculo de Bogue (-1,6% en peso), puede concluirse que la diferencia en el [% en peso] de alita no se origina sólo a partir de una pequeña diferencia en la composición química de ambos clínkeres. De hecho, esta diferencia indica que lo más probablemente, para una química igual, todavía

20 habría una influencia de las ARM curadas al aire sobre la mineralogía del clínker alternativo. A partir de la tabla 10, puede observarse que los clínkeres alternativos de CBR Lixhe tenían un contenido bastante alto de SO_3 en comparación con el clínker de referencia, pero menor que el calculado con el programa de simulación (tabla 4). Los mismo puede indicarse para los clínkeres de CBR Antoing en los que

25 tanto los clínkeres de referencia así como los alternativos tenían un alto contenido de SO_3 pero menor que el calculado. También el contenido de álcali de todos los clínkeres era menor que el simulado. Puede observarse que algunos de los factores de GdS (1) estaban fuera del equilibrio: ambos clínkeres de CBR Antoing todavía estaban entre los límites como también los clínkeres alternativos de CBR Lixhe pero

30 todos los clínkeres de ENCI Maastricht y especialmente el clínker clásico de CBR Lixhe tenían un factor de GdS que era demasiado bajo. Como se describe en el párrafo 2.1., un exceso de álcali disminuirá la viscosidad de la masa fundida por lo que aumenta la formación de alita. El motivo para estas desviaciones está en el hecho de que el horno estático tiene otros factores de enriquecimiento (2) que los

35 hornos de clínker reales que se simularon mediante el programa de simulación

como se describe en el párrafo 2.1. De hecho, los factores de enriquecimiento de un horno estático serán mucho menores a los de los hornos de clínker reales. No existe una corriente gaseosa que fluya en el sentido opuesto de la corriente de harina de clínker caliente (HCM) hacia regiones más frías en el horno de clínker que permita que el álcali y el SO_3 se devuelvan al flujo de HCM como se describe en la figura 5. También la razón entre el volumen de gas por encima de la masa de HCM y la propia masa de HCM es mucho mayor que en los hornos de clínker reales. Dado que el álcali tiene una mayor volatilidad a 1450°C al SO_3 , su contenido será mucho menor en un horno estático y también disminuirá significativamente el [% en peso] de SO_3 . La formación disminuida de alita del clínker alternativo de Lixhe mediante el uso de ARM curadas al aire, podría explicarse por tanto mediante una diferencia en la influencia del factor de GdS por el mayor [% en peso] de SO_3 , introducido por las ARM curadas al aire y por otro lado la influencia del horno estático sobre la volatilidad del SO_3 y álcali. En el caso del horno de clínker real de CBR Lixhe con los factores de enriquecimiento reales, podría disminuirse posiblemente la diferencia en la formación de alita. Si la diferencia en el factor de GdS todavía estuviese presente, podría contrarrestarse mediante una mezcla de combustibles adaptada. Por tanto, la conclusión tras la evaluación mediante análisis mediante DRX es que el uso de ARM de fibrocemento no influye enormemente en la calidad química y mineralógica del clínker alternativo producido si se compara con el uso de materias primas clásicas.

3.4. Estimación de la influencia sobre el consumo de energía: evaluación calorimétrica

Tal como se indica en el párrafo 3.2, se calcularon las energías de descarbonatación y se presentan en las tablas 8 y 9. Se representaron gráficamente estas energías de descarbonatación junto con los diferentes valores caloríficos brutos de las CCM (párrafo 1.3.) y las ARM de fibrocemento seleccionadas determinados mediante análisis calorimétrico, en las figuras 10 y 11. Las composiciones de partida secas promedio de los cuatro tipos de ARM proporcionan la razón entre los 3 tipos de fibras orgánicas en las ARM curadas al aire: celulosa, PVA y PP. En las ARM tratadas en autoclave, sólo se usa celulosa como fibra orgánica. Desafortunadamente, no pudieron revelarse estas composiciones de partida secas. El análisis mediante ATG/ATD de las ARM seleccionadas, hizo

posible dividir la pérdida de ignición entre 100°C y 1000°C en una parte de descarbonatación y una parte orgánica/de H₂O unida químicamente. Dado que la parte de descarbonatación corresponde a CO₂, puede calcularse la parte del C total (tabla 6) relacionada con CO₂, que revela el [% en peso] de C relacionado con la(s) fibra(s) orgánica(s). Mediante la masa molecular de cada fibra orgánica y la razón promedio entre los tres tipos de fibras orgánicas en las ARM curadas al aire, puede calcularse el % en peso de las fibras orgánicas en las ARM. El % en peso total de estas fibras orgánicas revela, usando la parte orgánica/de H₂O unida químicamente medida mediante ATG/ATD, el H₂O unida químicamente. Puede deducirse el % en peso de las fibras orgánicas y H₂O unida químicamente en las CCM alternativas a partir del % en peso usado de ARM (tabla 5) y se representaron gráficamente en las figuras 8 y 9. La celulosa tiene un valor calorífico neto de aproximadamente 17520 J/g, el poli(alcohol vinílico) (PVA) de aproximadamente 21310 J/g y el polipropileno (PP) de aproximadamente 42660 J/g. Se representaron gráficamente los valores caloríficos netos de las CCM y las ARM seleccionadas generados a partir del % en peso calculado y los valores caloríficos netos de las fibras orgánicas en las figuras 8 y 9. Pudo observarse que los valores caloríficos brutos de las CCM y las muestras de fibrocemento usadas son similares a la suma de las energías. Esto demuestra que los cálculos que se realizaron para determinar el % en peso de las fibras orgánicas y por tanto también el H₂O unida químicamente en las ARM y las CCM, son representativos de sus composiciones. Pudo estimarse que las láminas de fibrocemento onduladas en promedio consisten en el 7,8% en peso de H₂O unida químicamente, las pizarras para tejados de fibrocemento en el 6,5% en peso, los tableros de fibrocemento de densidad media en el 8,4% en peso y el tablero de fibrocemento de densidad alta en el 9,5% en peso. Pudo calcularse el [% en peso] de cemento Portland en las ARM usando las composiciones de partida secas promedio y el [% en peso] de H₂O unida químicamente de las ARM, lo que reveló el [% en peso] de pasta total presente en las ARM. Las razones de [% en peso] de H₂O unida químicamente/pasta presentes en las ARM seleccionadas son del 8,7% en peso para la muestra de pizarra para tejados (ARM/RS/S7), del 23,8% en peso para la muestra de placa de fibrocemento de densidad alta (ARM/HD/S8) y del 20,4% en peso para la muestra de placa de fibrocemento de densidad media (ARM/MD/S5). Como se presenta en el párrafo 1.2, el procedimiento de producción con tratamiento en autoclave creará las circunstancias ideales para hidratar completamente el cemento, explicando el alto [% en peso] de H₂O unida

químicamente. Estas circunstancias no están presentes en el procedimiento de producción con curado al aire, lo que da como resultado un [% en peso] mucho menor de H_2O unida químicamente. En ambos procedimientos de producción, pudieron formarse otras materias primas de las composiciones de partida secas como humo de sílice y wolastonita, en producciones de hidratación, en cantidades pequeñas (párrafo 1.2). Como se establece por Alarcon-Ruiz, el H_2O unida químicamente se liberará entre $100^{\circ}C$ y $550^{\circ}C$. Tendrán lugar tres reacciones de descomposición principales que liberan H_2O : la descomposición de yeso, etringita y una parte de los carboaluminatos hidratados entre $110^{\circ}C$ y $170^{\circ}C$, la pérdida de H_2O unida químicamente procedente de la descomposición del C-S-H y la otra parte de los carboaluminatos hidratados entre $180^{\circ}C$ y $300^{\circ}C$ y finalmente la deshidroxilación de portlandita entre $450^{\circ}C$ y $550^{\circ}C$. Pudieron distinguirse dos energías endotérmicas diferenciadas a partir del análisis mediante ATG/ATD medido entre $30^{\circ}C$ y $600^{\circ}C$ en pastas de cemento, como se describe en el párrafo 1.3. La primera entre $150^{\circ}C$ y $250^{\circ}C$ y la segunda entre $400^{\circ}C$ y $500^{\circ}C$. También mediante ATG/ATD, pudieron determinarse el [% en peso] de cemento y el [% en peso] de H_2O unida químicamente para cada pasta de cemento. Se estimaron las energías endotérmicas requeridas para evaporar el H_2O unida químicamente realizando análisis mediante DSC en estas mismas pastas de cemento. Se restaron estas energías con las capacidades caloríficas calculadas del [% en peso] de cemento Portland disponible en las pastas de cemento y se representaron gráficamente en la figura 10 en función de las razones de H_2O unida químicamente/pasta. La constante de calor específico para el cemento Portland es de $0,84 \text{ KJ/Kg/K}$. Se encontró una buena linealidad. Usando la razón de [% en peso] de H_2O unida químicamente/pasta determinada para las ARM seleccionadas, se calcularon las energías necesarias para realizar estas reacciones de descomposición en las ARM seleccionadas y CCM alternativas mediante regresión a partir de las figuras 8 y 9. Es muy visible la ganancia de energía significativa procedente de la E de descarb. endotérmica disminuida. También existirá un equilibrio, en favor de la primera, entre la energía procedente de las energías de descomposición exotérmicas de las fibras orgánicas y la pérdida de energía procedente de la descomposición del H_2O unida químicamente. Puede establecerse de manera segura que la ganancia de energía debida a la E de descarb. endotérmica disminuida (tabla 9) se recuperará totalmente con una pequeña recuperación posible de la energía de descomposición exotérmica de las fibras orgánicas.

3.5. Análisis mediante CG-EM y EM

Se calentaron dos de las ARM de fibrocemento seleccionadas, ARM/RS/S7 y ARM/HD/S8 en tres pruebas separadas desde la temperatura ambiente hasta 390°C, 500°C y 800°C. Se alcanzaron estas temperaturas en un periodo de 3 minutos. Se recogieron los componentes volátiles y gases generados durante 5 minutos desde el momento en que estaban calentándose las muestras tras lo cual se insertaron en un aparato de CG-EM y un calorífica específica EM para análisis.

Comparando el cálculo integral de los gráficos de medición de CO y CO₂ procedentes de la EM presentada en la figura 11, queda claro que la formación de los gases de CO y CO₂ de bajo peso molecular mediante degradación térmica de las ARM curadas al aire y tratadas en autoclave aumenta por las mayores temperaturas de degradación máximas como para la descomposición térmica de celulosa. Aunque estos cálculos podrían considerarse arbitrarios, pueden usarse objetivamente para comparar la formación de gases de CO y CO₂ de las tres pruebas separadas (390°C, 500°C y 800°C). También aumentarán tanto la formación así como la variedad de los componentes volátiles de alto peso molecular, medidos mediante CG-EM, cuando se aumente la temperatura de degradación máxima de ARM tratadas en autoclave hasta 800°C como se demuestra en las figuras 12 y 13. De manera similar a lo que se encontró en la bibliografía sobre la descomposición térmica de celulosa, aumenta la formación total de componentes volátiles de alto peso molecular cuando se aumentó la temperatura de degradación máxima desde 390°C hasta 500°C. Según el mecanismo de Broido-Shafizadeh, debe generarse levoglucosano en altas cantidades. Desafortunadamente, no se detectó el espectro de levoglucosano en ninguna de las seis mediciones mediante CG-EM. Aunque se aisló la tubería de vidrio, hubo una deposición marrón hacia el aparato de CG-EM. Se sospecha que esta deposición proviene del levoglucosano. El comportamiento pirolítico del levoglucosano a 400°C da como resultado una fase de vapor y una fase líquida/sólida. En la fase de vapor, el levoglucosano se convertirá en gases no condensables (principalmente CO y CO₂), mientras que se formaron residuo de carbonización y otros productos condensables de bajo peso molecular en la fase líquida/sólida. Esto podría explicar la ausencia de levoglucosano en el análisis mediante CG-EM. Las mediciones de CG-EM de las muestras de ARM curadas al aire difieren de las de las muestras de ARM tratadas en autoclave debido a la

presencia de PVA y PP y el menor [% en peso] de celulosa. Debe generarse acetaldehído por encima de 420°C mediante degradación térmica de PVA. La gran variedad de componentes volátiles generados impide la identificación de acetaldehído en las mediciones mediante CG-EM de las ARM curadas al aire.

- 5 Aunque no fue posible distinguir de manera cualitativa y cuantitativa los diferentes componentes volátiles de alto peso molecular mediante CG-EM, esta prueba específica demuestra que la introducción de las ARM de fibrocemento en grandes cantidades por el lado frío del horno de clínker es una mala idea. Incluso cuando el horno de clínker es bastante moderno y tiene una torre de ciclones para calentar las
- 10 CCM en un plazo de minutos hasta 800°C, puede ser que una gran cantidad de componentes volátiles generados se devuelvan por la corriente gaseosa a regiones más frías de la torre de ciclones provocando obstrucción si vuelven a su estado sólido o lo que es peor, que se emitan por la chimenea provocando que se superen los límites de emisión. La deposición en la tubería de vidrio es un ejemplo perfecto
- 15 para refrendar esta declaración. Por tanto deben introducirse grandes cantidades de ARM de fibrocemento en un punto caliente como un precalcinador o precalentador en el que se calentarán en segundos hasta 900°C, lo que garantizará una degradación térmica completa de las fibras orgánicas.

20 4 Conclusiones

- Tal como pudo indicarse en los diferentes párrafos, los materiales reciclados de fibrocemento son una materia prima alternativa interesante para la producción de clínker Portland. Se mostró que en comparación con una situación en la que se usa caliza pura en la harina de clínker fría, es posible una reducción de la emisión de
- 25 CO₂ inorgánico así como una ganancia de energía de descarbonatación. Además, se demostró que la química y mineralogía de los clínkeres finales no estaban influenciadas significativamente por el uso de los materiales de fibrocemento. Debido a su constancia composicional, y por ello su estabilidad química, el
- 30 fibrocemento es una materia prima válida. Sin embargo, cuando se usa en la práctica, deben introducirse estos materiales en un punto caliente en el procedimiento, por ejemplo usando una unidad de precalcinador o una unidad de precalentador, para garantizar una degradación térmica total de las fibras orgánicas por motivos físicos y químicos, como evitar la obstrucción del sistema de filtración y
- 35 que se superen los niveles de emisiones de componentes volátiles orgánicos. La

pérdida de energía potencial al saltarse la torre de ciclones como la manera más rentable energéticamente de calentamiento, debe ser mínima dado que la reacción que consume más energía en estos ciclones, la descarbonatación de CaCO_3 , casi no estará presente en las ARM de fibrocemento. Se cuantificó la posible ganancia de energía para el uso de fibrocemento frente a caliza, procedente de la degradación exotérmica de compuestos orgánicos así como también procedente de la energía de descarbonatación disminuida. Junto con el consumo de energía estimado necesario para la liberación del H_2O unida químicamente, se mostró que el uso de fibrocemento como materia prima para la producción de clínker disminuye la energía requerida total en comparación con el uso de materias primas clásicas, sin comprometer ni las propiedades físicas, químicas ni las mineralógicas. Debe, junto con las materias primas y los combustibles alternativos ya disponibles, considerarse como una manera de seguir la Iniciativa para la Sostenibilidad del Cemento.

REIVINDICACIONES

- 5

1. Método para la producción de clinker de cemento en un sistema que comprende una torre (11) de ciclones con ciclones (1-5) y con una unidad (10) de precalcinador, en el que un combustible se somete a combustión para alimentar con calor la torre (11) de ciclones y un horno (15) de tambor giratorio que tiene al menos un extremo (14) de alimentación y que se calienta por medio de combustible adicional, método en el que se hace pasar harina de clinker sin refinar a través de dicha torre (11) de ciclones para calentarla, dicho combustible se somete a combustión en dicha unidad (10) de precalcinador para producir una zona caliente en la torre (11) de ciclones, en el que la harina de clinker sin refinar se calienta hasta una temperatura de al menos 800°C para calcinarla, la harina de clinker sin refinar calentada y calcinada se alimenta desde la torre (11) de ciclones a través del extremo (14) de alimentación del horno (15) de tambor giratorio al interior de este horno (15) de tambor giratorio en el que la harina de clinker sin refinar se calienta adicionalmente para que se funda y la harina de clinker sin refinar fundida se enfría posteriormente para producir el clinker de cemento,

10

15

20

caracterizado porque se añade un material de fibrocemento que contiene fibras orgánicas en dicha zona caliente a dicha harina de clinker sin refinar y se calienta en dicha zona caliente en menos de 5 segundos hasta una temperatura de al menos 800°C.

25

30

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade el material de fibrocemento en la unidad (10) de precalcinador a la harina de clinker sin refinar.

3. Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se añade el fibrocemento en forma de polvo seco en dicha zona caliente a dicha materia prima de clinker.

35

4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque se genera una corriente gaseosa ascendente en la torre (11) de ciclones, en el que el material de fibrocemento se dispersa en dicha forma de polvo seco.

5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha corriente gaseosa ascendente pasa por la unidad (10) de precalcinador, teniendo el gas contenido en dicha corriente gaseosa ascendente un tiempo de retención en la unidad (10) de precalcinador de al menos 2 segundos, preferiblemente de al menos 3 segundos.
6. Método según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque el material de fibrocemento se retira de la corriente gaseosa ascendente por medio de uno de dichos ciclones (5) y se suministra mediante este ciclón (5) al extremo (14) de alimentación del horno (15) de tambor giratorio.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque se suministra oxígeno a dicha torre (11) de ciclones en tal cantidad que tras la calcinación de la harina de clínker sin refinar y la combustión de dicho combustible en la torre (11) de ciclones, la corriente gaseosa ascendente contiene al menos el 2% en volumen y preferiblemente al menos el 3% en volumen de oxígeno.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el material de fibrocemento se calienta en menos de 2 segundos hasta dicha temperatura de al menos 800°C.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el material de fibrocemento tiene un contenido de material inorgánico de al menos el 80% en peso seco, preferiblemente de al menos el 85% en peso seco y más preferiblemente de al menos al 90% en peso seco, basado en el peso seco total del material de fibrocemento.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el material de fibrocemento comprende láminas de fibrocemento, producidas preferiblemente mediante la tecnología Hatschek, que se muelen para dar dicha forma de polvo seco.
11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado

porque dicho material de fibrocemento se añade en una cantidad de al menos el 2% en peso, preferiblemente de al menos el 5% en peso y más preferiblemente de al menos el 10% en peso, basado en el peso total de harina de clínker sin refinar y material de fibrocemento.

5

12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicho material de fibrocemento se calienta en dicha zona caliente hasta una temperatura de al menos 900°C, en particular en menos de 5 segundos, más particularmente en menos de 2 segundos.

10

13. Método para la producción de clínker de cemento en un sistema que comprende un horno (15) de tambor giratorio calentado que tiene al menos un extremo (14) de alimentación para recibir una alimentación de materia prima, en el que el material de fibrocemento, que comprende fibras orgánicas, se introduce en dicho extremo (14) de alimentación de dicho horno (15),

15

caracterizado porque dicho sistema comprende además una unidad (10) de precalcinador que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida que se comunican con el extremo (14) de alimentación del horno (15), el precalcinador (10) puede funcionar para calcinar parcial o totalmente una alimentación de materia prima que pasa desde el extremo de entrada de la unidad (10) de precalcinador hasta el extremo (14) de alimentación del horno (15), comprendiendo además el método la etapa de introducir el material de fibrocemento en el interior de la unidad (10) de precalcinador en una zona caliente que está a una temperatura de al menos 800°C.

20

25

14. Método según la reivindicación 13, caracterizado porque se añade el material de fibrocemento a dicha alimentación de materia prima en la unidad (10) de precalcinador.

30

15. Método según la reivindicación 13 ó 14, caracterizado porque el material de fibrocemento se calienta hasta la temperatura de dicha zona caliente en de 1 a 5 segundos, preferiblemente en menos de 2 segundos.

35

16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado

67

- 51 -

porque el material de fibrocemento que se introduce en dicha unidad (10) de precalcinador está en forma de polvo seco.

RESUMEN

USO DE FIBROCEMENTO ORGÁNICO COMO MATERIA PRIMA EN LA PRODUCCIÓN DE CLÍNKER DE CEMENTO

5 Se usa un material de fibrocemento, que contiene fibras orgánicas, como materia prima adicional para la producción de clínker de cemento. Se produce clínker de cemento en un sistema que comprende una torre (11) de ciclones y un horno (15) de tambor giratorio. La torre (11) de ciclones comprende ciclones (1-5) y una unidad
10 (10) de precalcinador en la que el combustible se somete a combustión para alimentar con calor la torre de ciclones. La harina de clínker sin refinar se hace pasar a través de la torre de ciclones para precalentarla. Mediante la combustión del combustible en la unidad (10) de precalcinador se produce una zona caliente en la torre de ciclones en la que se calcina la harina de clínker sin refinar. Con el fin de
15 poder añadir mayores cantidades del material de fibrocemento sin provocar un contenido de carbono orgánico total demasiado alto de los gases de escape y/o sin provocar deposiciones de materia orgánica sobre las paredes internas de la torre (11) de ciclones, el material de fibrocemento orgánico se añade en forma de polvo seco en dicha zona caliente, en particular en la unidad (10) de precalcinador para
20 calentarse en menos de 5 segundos hasta una temperatura de al menos 800°C.

Figura 14

(Figuras)

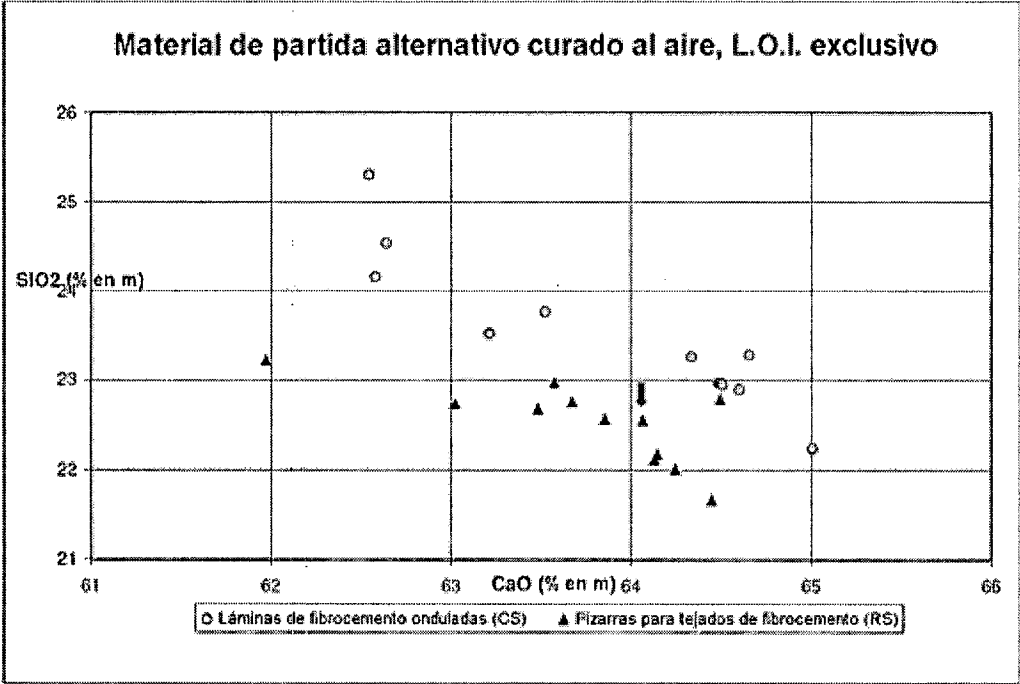


Figura 1

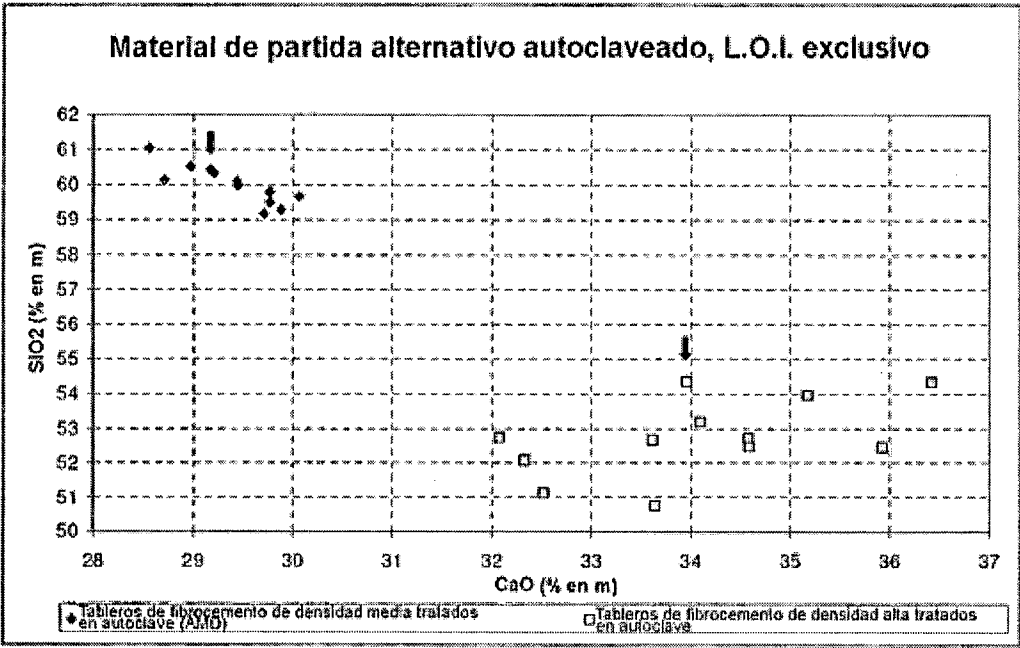


Figura 2

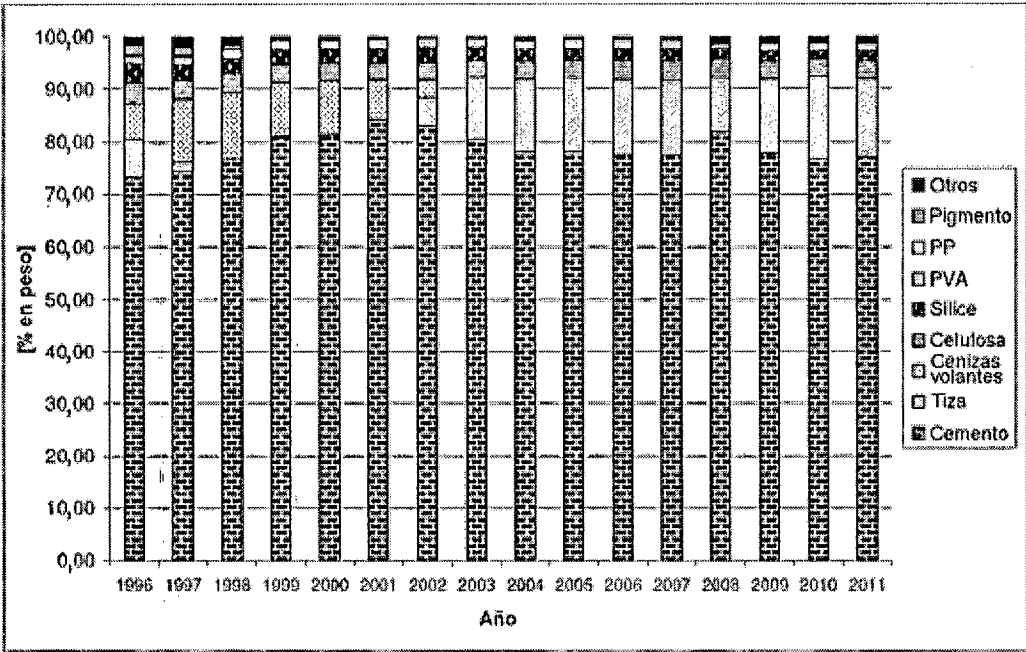


Figura 3

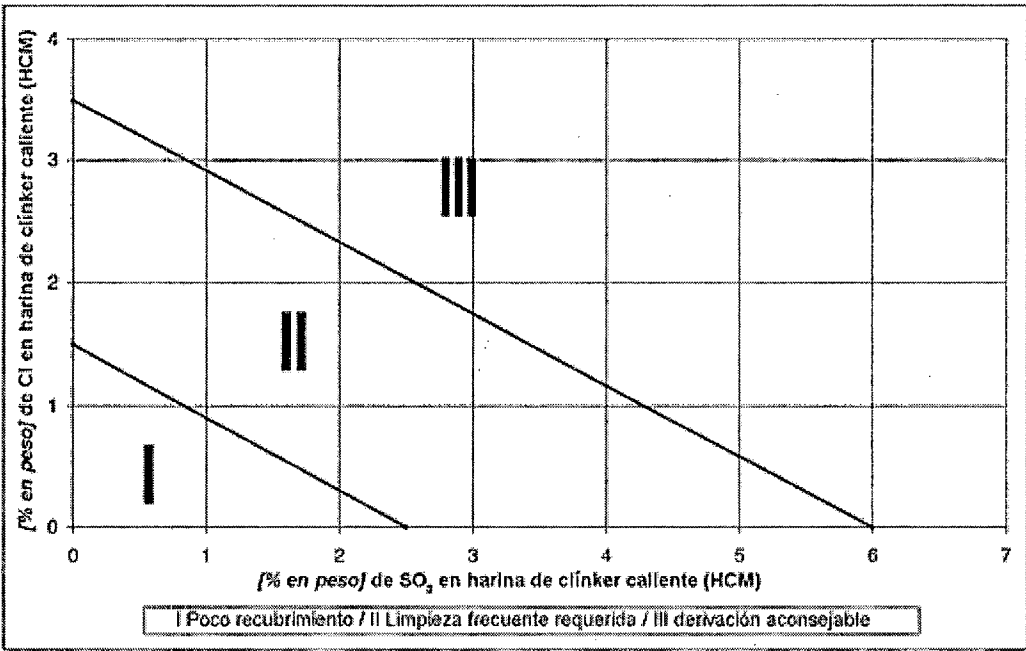


Figura 4

7A

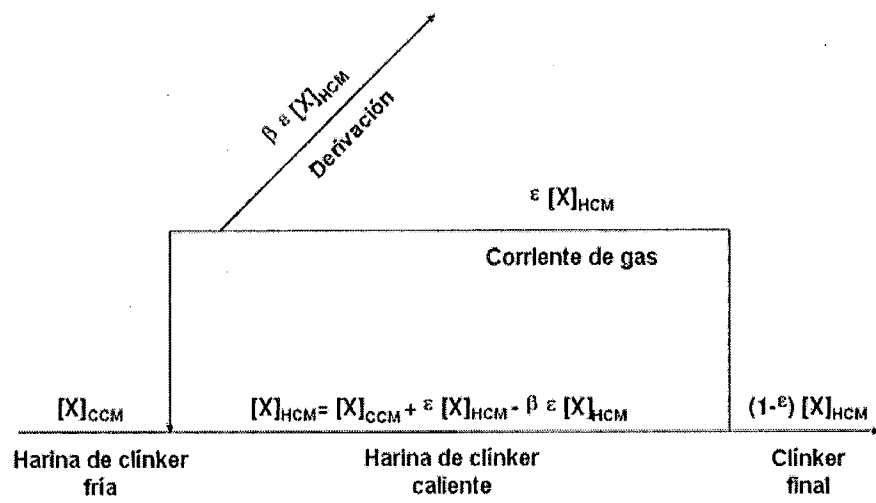
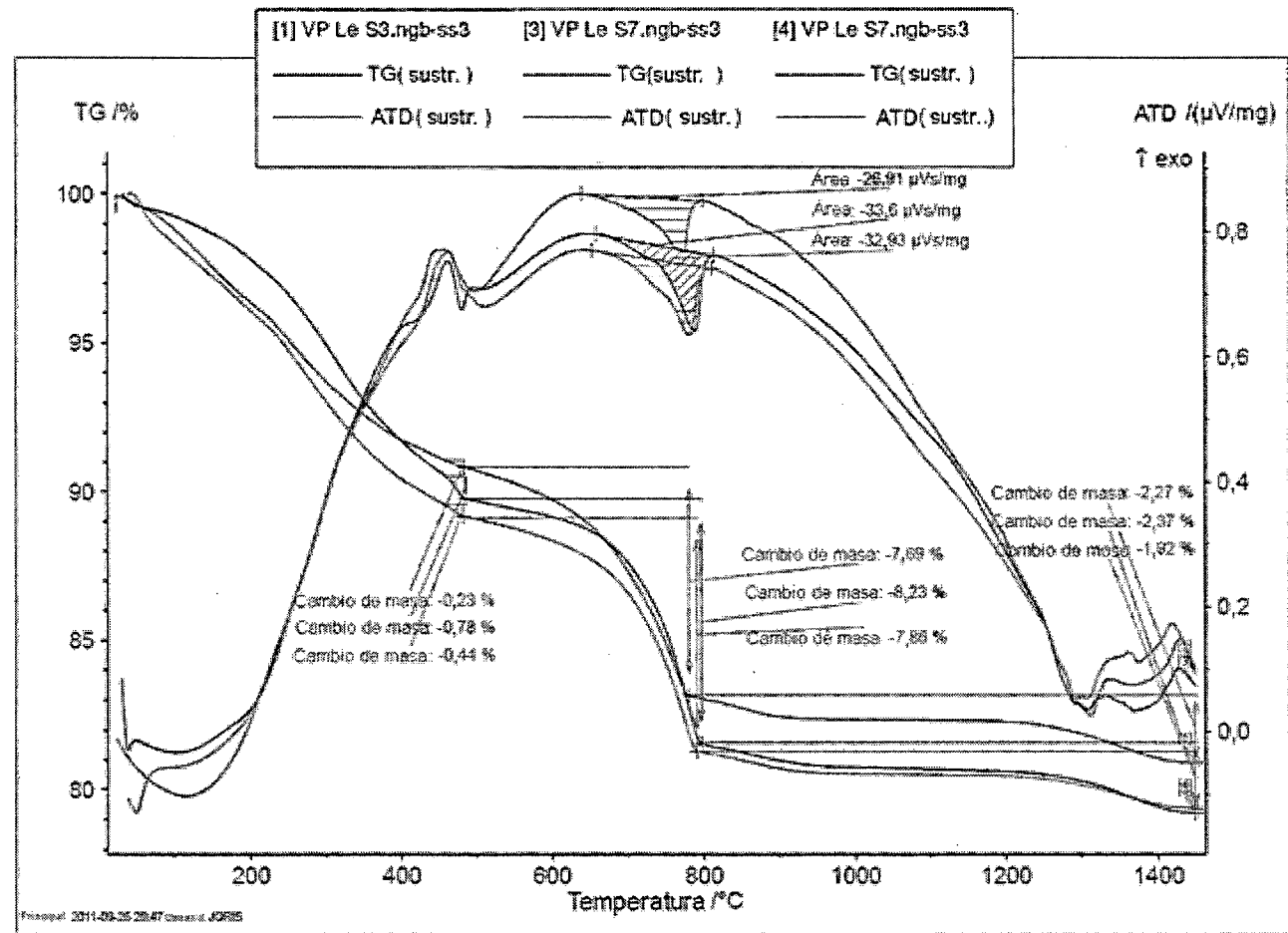


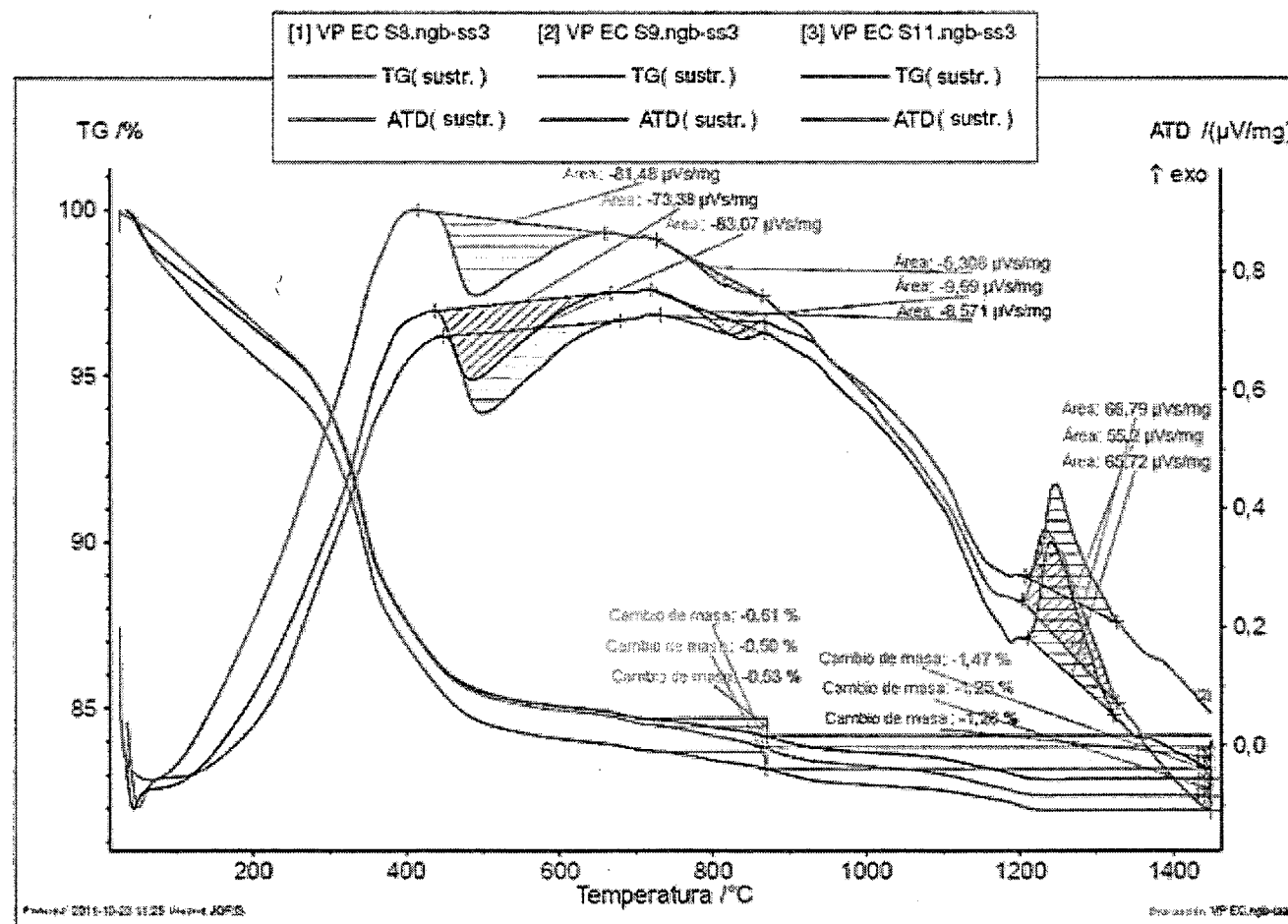
Figura 5

72



72

73



73

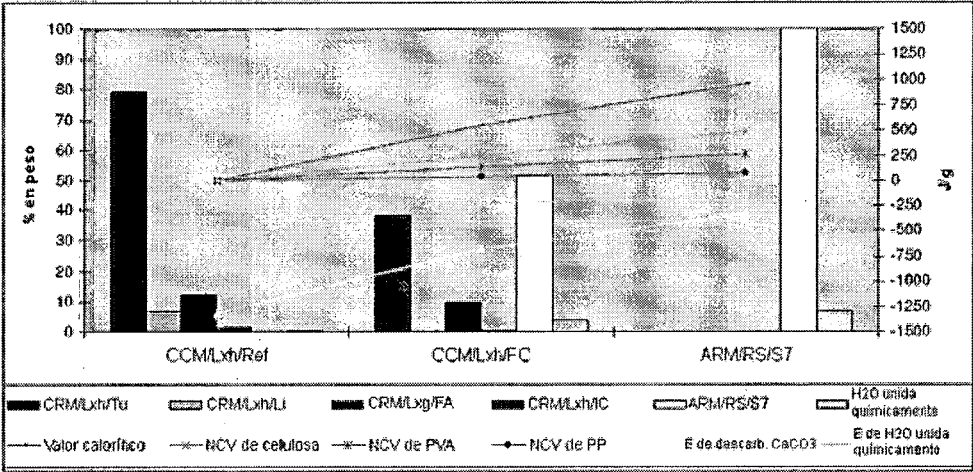


Figura 8

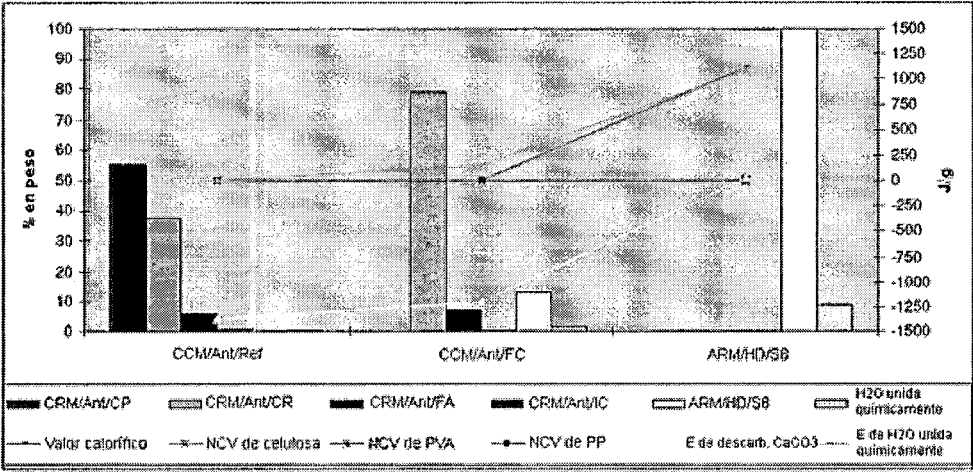


Figura 9

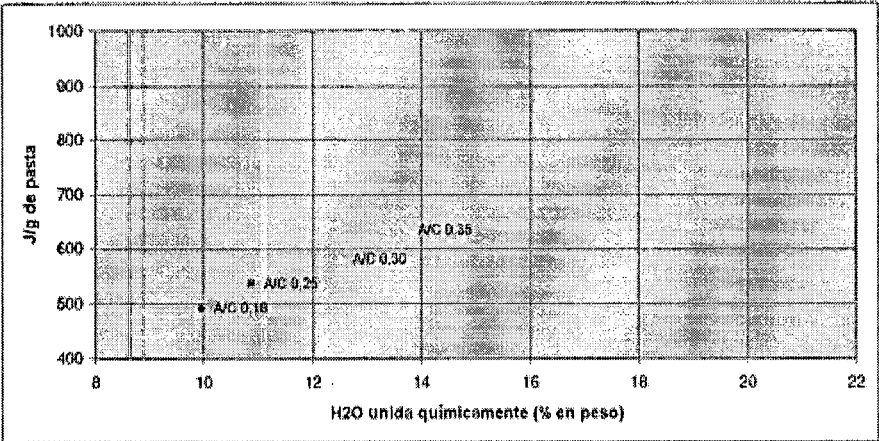


Figura 10

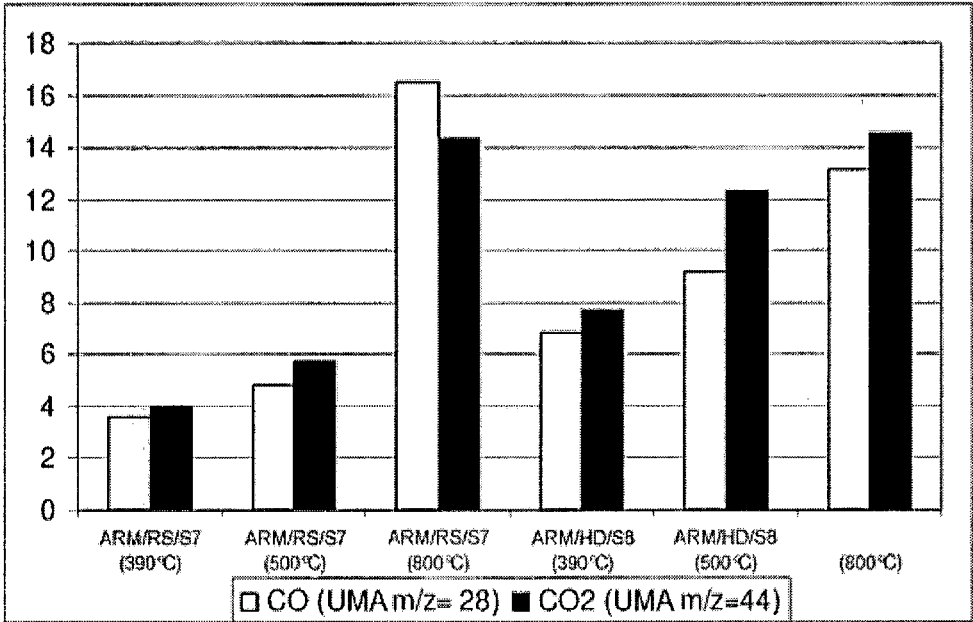


Figura 11

76

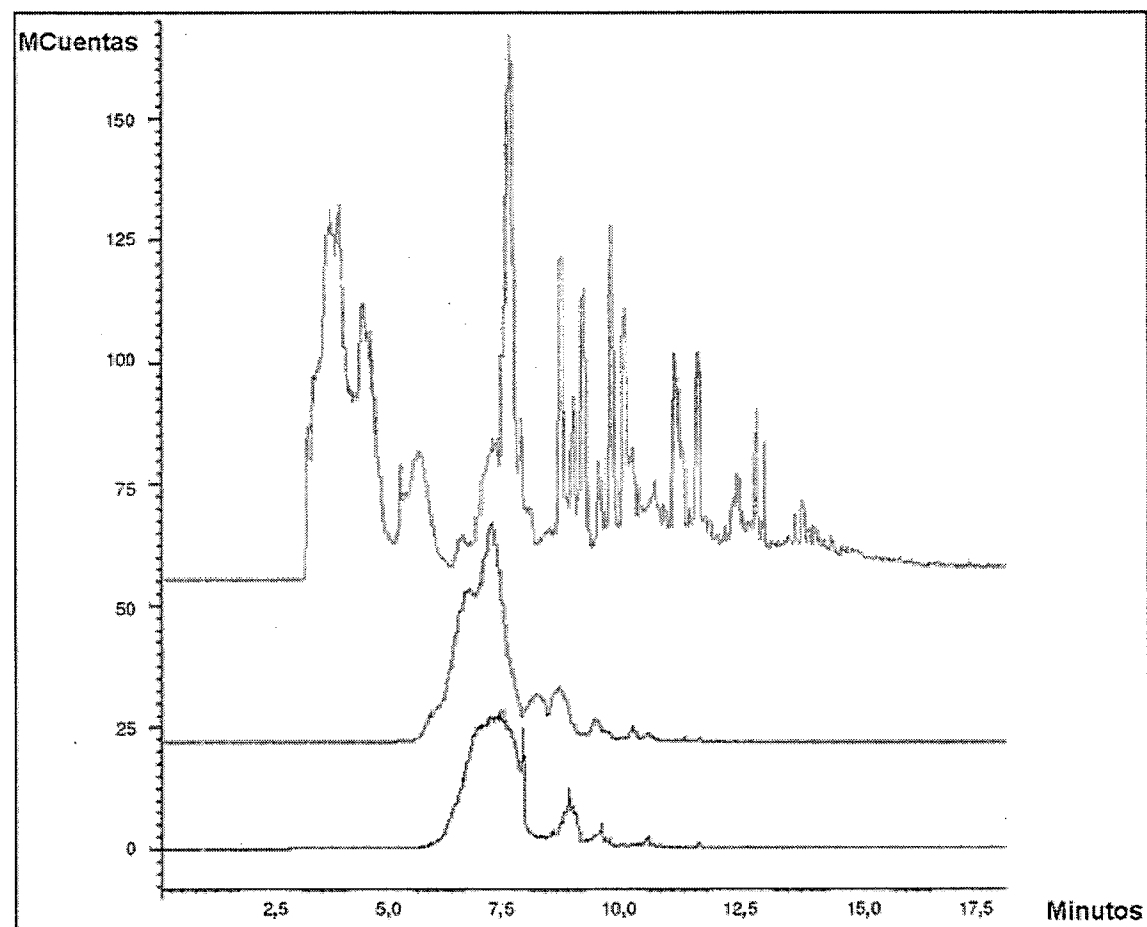


Figura12

76

77

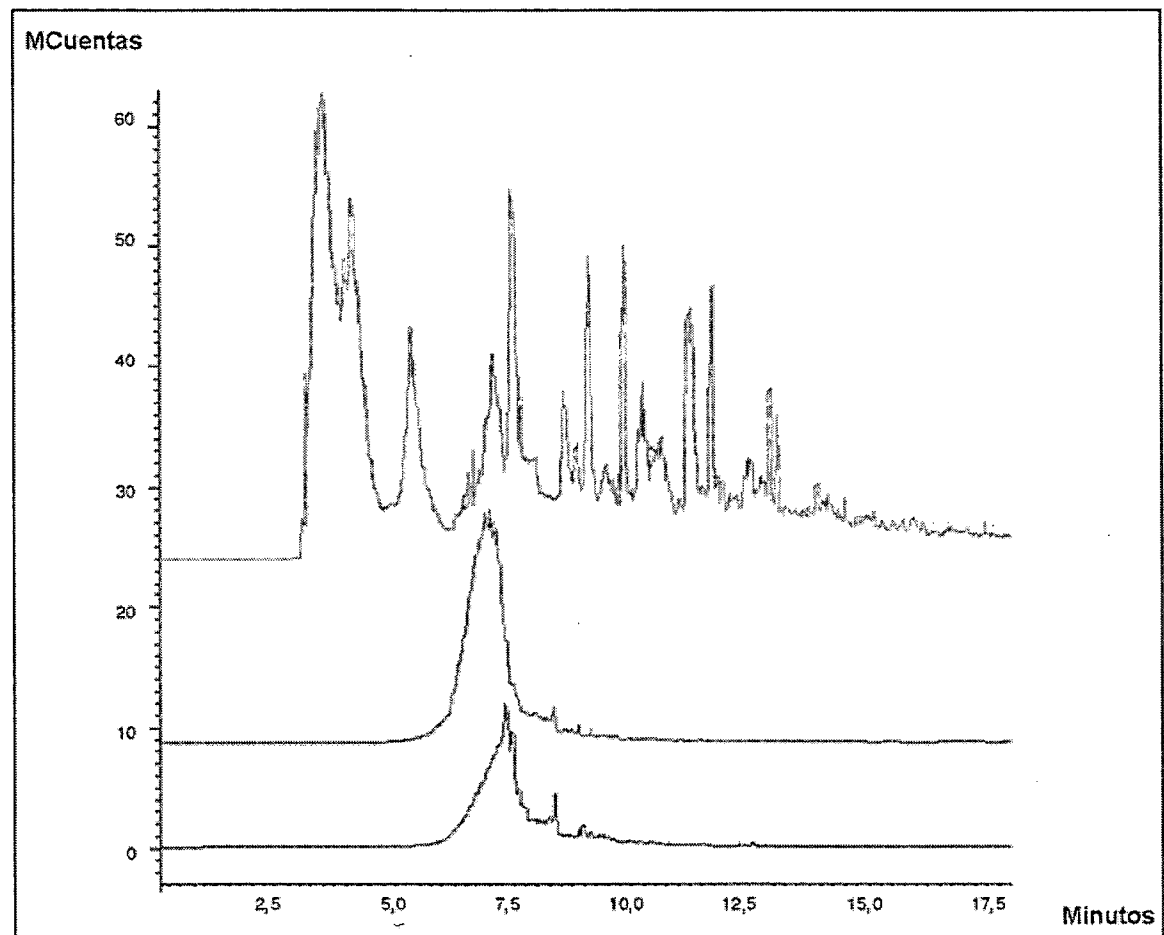


Figura 13

77

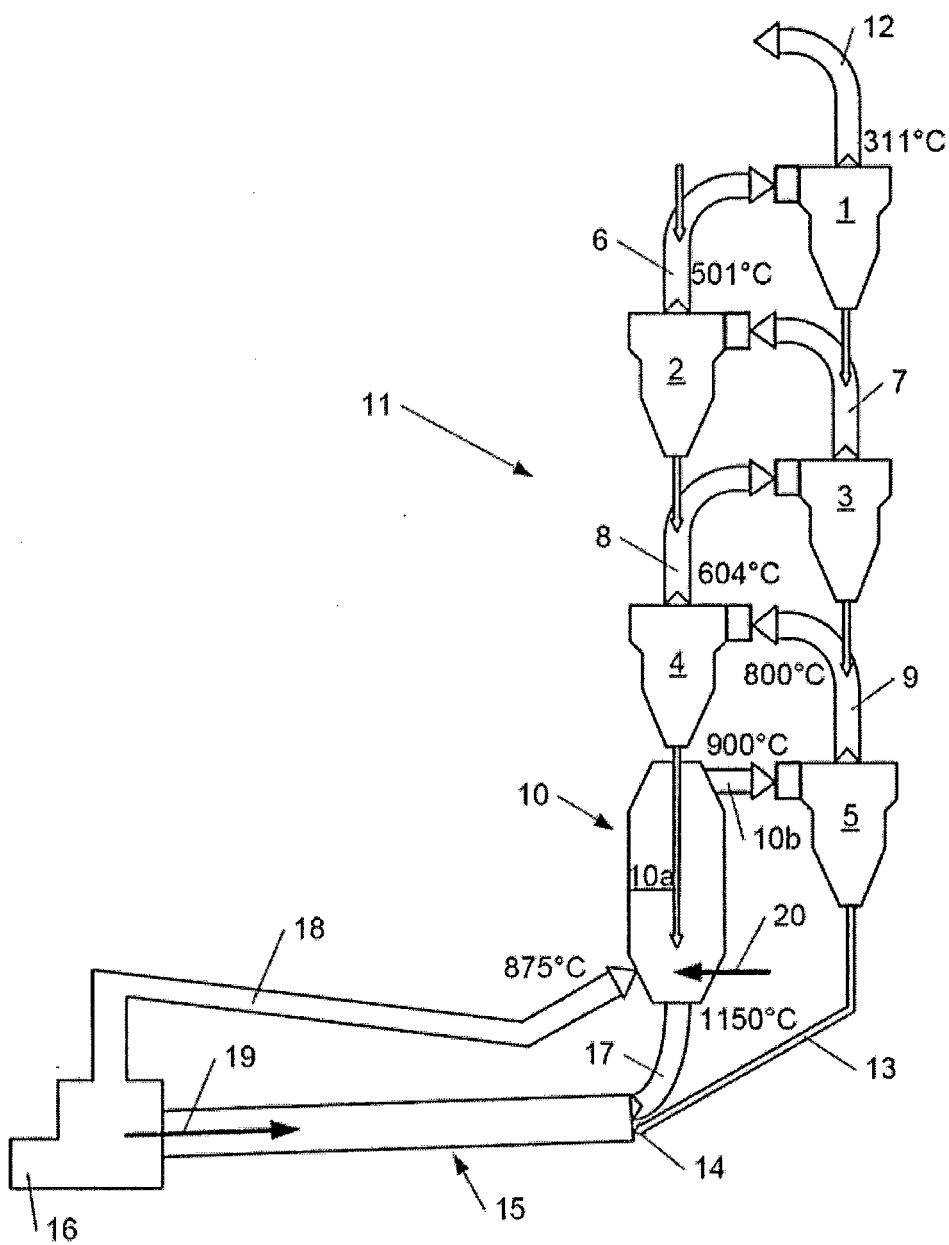


Figura 14

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s) **REDCO NV**

(72) Inventor(es): **SCHOON, Joris; VAN DER HEYDEN, Luc**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
-----------	------	---------------	------	-------	------	------

12152942.4

27/01/2012

EP

(85) Fecha límite inicio fase nacional: **27/08/2014**

(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT

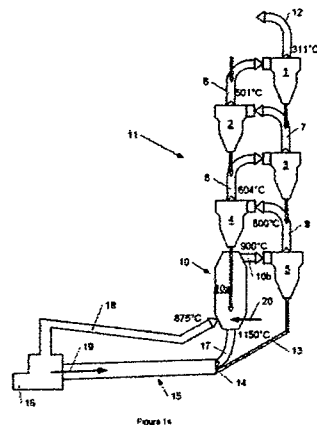
Fecha de presentación de la solicitud: **28/01/2013**

No. de solicitud **PCT/EP2013/051577**

(87) Publicación internacional:

Fecha: **29/10/2009**

No. Publicación: **WO2013/110810 A1**



(54) Título: **USO DE FIBROCEMENTO ORGÁNICO COMO MATERIA PRIMA EN LA PRODUCCIÓN DE CLÍNKER DE CEMENTO**

(57) Resumen Se usa un material de fibrocemento, que contiene fibras orgánicas, como materia prima adicional para la producción de clínker de cemento. Se produce clínker de cemento en un sistema que comprende una torre (11) de ciclones y un horno (15) de tambor giratorio. La torre (11) de ciclones comprende ciclones (1-5) y una unidad (10) de precalcinador en la que el combustible se somete a combustión para alimentar con calor la torre de ciclones. **CONTINUA AL RESPALDO**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante (s) **REDCO NV**

(72) Inventor(es) **SCHOON, Joris; VAN DER HEYDEN, Luc**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		12152942.4		27/01/2012		EP

(85) Fecha inicio fase nacional: **27/08/2014**

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **28/01/2013**

No. de solicitud **PCT/EP2013/051577**

(87) Publicación internacional
Fecha: **29/10/2009** Fecha (dd/mm/aa)

N° publicación: **WO2013/110810 A1**

(54) Título: **USO DE FIBROCEMENTO ORGÁNICO COMO MATERIA PRIMA EN LA PRODUCCIÓN DE CLÍNKER DE CEMENTO**

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud:		(51) Int Cl: (71) Solicitante(s) REDCO NV	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 12152942.4	(32) Fecha 27/01/2012	(33) País EP
(72) Inventor(es) SCHOON, Joris VAN DER HEYDEN, Luc		(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 27/08/2014 Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud 28/01/2013 No. de solicitud: PCT/EP2013/051577		(87) Publicación Internacional Fecha: 29/10/2009 N° publicación: WO2013/110810 A1	
(54) Título: USO DE FIBROCEMENTO ORGANICO COMO MATERIA PRIMA EN LA PRODUCCIÓN DE CLÍNKER DE CEMENTO			

Resumen

Se usa un material de fibrocemento, que contiene fibras orgánicas, como materia prima adicional para la producción de clínker de cemento. Se produce clínker de cemento en un sistema que comprende una torre (11) de ciclones y un horno (15) de tambor giratorio. La torre (11) de ciclones comprende ciclones (1-5) y una unidad (10) de precalcinador en la que el combustible se somete a combustión para alimentar con calor la torre de ciclones. La harina de clínker sin refinar se hace pasar a través de la torre de ciclones para precalentarla. Mediante la combustión del combustible en la unidad (10) de precalcinador se produce una zona caliente en la torre de ciclones en la que se calcina la harina de clínker sin refinar. Con el fin de poder añadir mayores cantidades del material de fibrocemento sin provocar un contenido de carbono orgánico total demasiado alto de los gases de escape y/o sin provocar deposiciones de materia orgánica sobre las paredes internas de la torre (11) de ciclones, el material de fibrocemento orgánico se añade en forma de polvo seco en dicha zona caliente, en particular en la unidad (10) de precalcinador para calentarse en menos de 5 segundos hasta una temperatura de al menos 800°C.

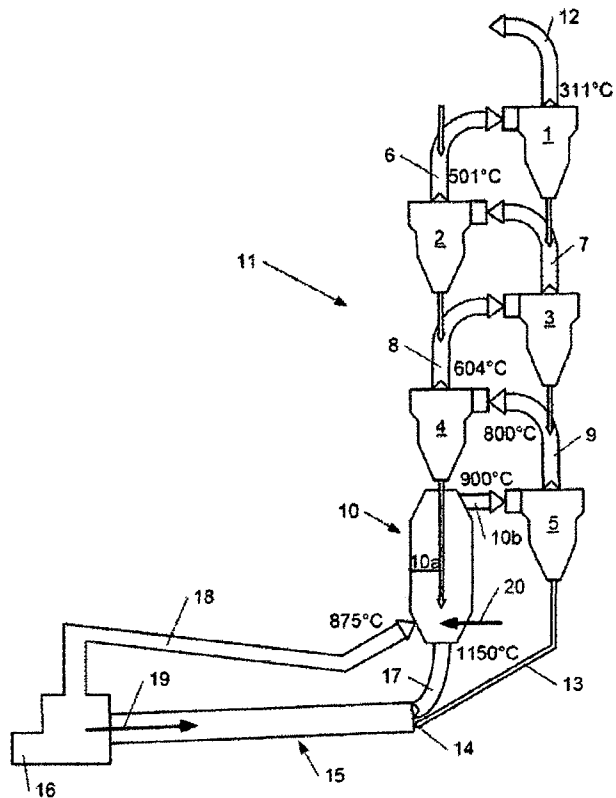


Figura 14

82

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0064750

Bogotá D.C., Junio 18 de 2014 - 14:02:37

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	648613221	18/06/2014	9.448.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
				\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. R

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-156330- -00000-0000

Fecha: 2014-07-18 16:39:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 84

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Junio 18 de 2014 - 14:02:39

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0076017

Bogotá D.C., Julio 18 de 2014 - 16:06:35

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

RE

***** Soporte del Pago *****

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	56299	28/05/2014		93.000.00
RECIBO DE CA	999999999	56300	28/05/2014		93.000.00

***** Conceptos Pagados *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
6 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	186.000.00
			\$186.000.00

SON: **CIENTO OCHENTA Y SEIS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-156330- -00000-0000

Fecha: 2014-07-18 16:39:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 84

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 18 de 2014 - 16:06:36

83
84

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Descripción de la invención
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
- ☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- ☒ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita 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 ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-156330- -00000-0000

Fecha: 2014-07-18 16:39:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 84

PI02-F08 (2009-11-18)