

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE CLÍNKER DE CEMENTO A

PARTIR DE UNA FUENTE DE SULFATO DE CALCIO

La invención se refiere a un procedimiento de producción de clínker de cemento a partir de una fuente de sulfato de calcio.

5 La producción de clínker Portland se realiza tradicionalmente mediante la preparación de una harina cruda que comprende piedra caliza y arcillas crudas, y la calcinación de esta materia prima en un horno rotatorio a una temperatura de alrededor de 1' 450 °C. Durante esta etapa de calcinación, el carbonato de calcio de la piedra caliza se descarbonata para formar dióxido de carbono y óxido
10 de calcio. Además, el horno rotatorio utilizado para la producción de clínker Portland se calienta mediante un quemador que produce calor a partir de la quema de materiales que contienen carbono, tales como combustibles y materiales de desecho, lo que también produce dióxido de carbono. Estos dos procesos se ejecutan simultáneamente en una planta de fabricación de clínker
15 Portland y producen altas cantidades de dióxido de carbono.

Un procedimiento alternativo de producción de clínker Portland que no requiere el uso de materiales de carbonato de calcio se basa en el proceso de Müller Kühne (MK), en el que se utiliza una fuente de sulfatos de calcio como material de partida. En el proceso MK el sulfato de calcio, por ejemplo, en forma
20 de yeso, se reduce a sulfuro de calcio que reacciona con el sulfato de calcio para dar dióxido de azufre y óxido de calcio, siendo este último el principal material para obtener cemento. El proceso MK tiene lugar a temperaturas de alrededor

de 800 °C y requiere una fuente de carbono, que actúa como agente reductor. El óxido de calcio resultante del proceso MK se procesa adicionalmente para obtener clínker de cemento.

El documento US 2022/0204403 A1 divulga un procedimiento de
5 producción de cemento y coproducción de ácido sulfúrico a partir de fosfoyeso.

El documento EP 728713 B1 divulga un proceso en el que materiales de sulfato de calcio se mezclan con carbono reactivo y calcinado a una primera temperatura de más de 700 °C para obtener óxido de calcio, y el óxido de calcio es entonces calcinado a una temperatura de más de 1200 °C en presencia de
10 sílice, alúmina y óxido de hierro para obtener clínker. El gas de combustión que contiene SO₂ se trata entonces para convertirlo en SO₃ para producir ácido sulfúrico.

El documento DE 19625538 B4 divulga un procedimiento para producir cemento Portland y ácido sulfúrico mediante el proceso MK, en el que se utilizan
15 placas de yeso de desechos y otros escombros de yeso como fuente de sulfato de calcio. Las placas de yeso de desecho se reducen previamente a una longitud de borde uniforme procesable por molino, se clasifican y se liberan de materiales extraños tales como madera, acero y piezas de plástico, se muelen hasta la finura en polvo bajo succión de aire regulado, se mezclan con otros componentes
20 en polvo de material inicial del cemento y, después de un almacenamiento intermedio opcional, se procesan en el horno rotatorio para formar clínker de cemento.

En los procedimientos conocidos de producción de cemento en base al proceso MK, se añaden sílice, alúmina y óxido de hierro al proceso. Estos componentes adicionales se requieren además del óxido de calcio producido durante el proceso para que la mezcla que se procesa adicionalmente a altas
5 temperaturas tenga una composición general que sea adecuada para la producción de clínker Portland.

Sin embargo, la realización de un proceso de una etapa en presencia de sílice, alúmina y óxido de hierro tiene limitaciones para establecer las condiciones óptimas del proceso, tales como la atmósfera y la temperatura, de
10 modo que la calidad del producto clínker puede verse afectada y los costes de operación son elevados. En particular, pueden surgir circuitos de sulfato, lo que significa que se producirán problemas operativos tales como paradas del horno, provocadas, por ejemplo, por bloqueos de la acumulación de material. Además, se deben ajustar diferentes niveles de temperatura para el proceso MK por un
15 lado y para la posterior calcinación de óxido de calcio, así como sílice, alúmina y óxido de hierro para formar clínker por otro lado.

Por tanto, la presente invención tiene como objetivo mejorar un procedimiento de producción de clínker de cemento a partir de una fuente de sulfato de calcio.

20 Con el fin de resolver este y otros objetos, la invención proporciona un procedimiento para producir clínker de cemento a partir de una fuente de sulfato de calcio, que comprende

- mezclar una fuente de sulfato de calcio con materiales que contienen sílice, alúmina y óxido de hierro para obtener una mezcla de materia prima, el sulfato de calcio que comprende agua químicamente unida,

- un primer paso de calentamiento de la mezcla de materia prima en presencia de un agente reductor en un primer reactor para desulfurar el sulfato de calcio para obtener

a) un material precalcinado que comprende óxido de calcio,

b) vapor, y

c) dióxido de azufre y, posteriormente,

- una segunda etapa de calcinación del material precalcinado en un segundo reactor para obtener clínker de cemento.

Por lo tanto, la invención se basa en la idea de llevar a cabo la transformación de una fuente de sulfato de calcio en un clínker de cemento en un proceso de dos etapas, y llevar a cabo cada etapa en un reactor separado.

De esta manera, cada etapa puede optimizarse con respecto a sus condiciones de proceso, incluyendo atmósfera y temperatura. La primera etapa del procedimiento se lleva a cabo para obtener un material precalcinado que comprende óxido de calcio y las condiciones del proceso de la primera etapa se pueden ajustar a los requisitos del proceso, tales como una temperatura más baja que en la segunda etapa y una atmósfera reductora. Además, la primera etapa puede mejorarse con respecto a la separación adecuada del dióxido de azufre del material precalcinado que comprende óxido de calcio. De esta

manera, se arrastrará menos o ningún sulfato en la segunda etapa y el clinker de cemento resultante tendrá una saturación reducida con sulfato. Además, el arrastre de cualquier sulfato de calcio sin reaccionar en la segunda etapa puede ser reducido o eliminado, dando como resultado un cemento que tiene un menor contenido de sulfato de calcio.

Dado que se puede ajustar una temperatura óptima para cada una de las etapas primera y segunda, se aumenta la eficiencia energética del proceso global.

Además, con el proceso de dos etapas la generación del producto intermedio se puede controlar muy bien, por ejemplo, controlando la dosificación del agente reductor, el contenido de azufre, el tiempo de retención del CaSO_4 y la temperatura, por lo que se puede lograr un clinker de mayor calidad en la segunda etapa.

Además, las dos etapas del proceso se pueden llevar a cabo en diferentes ubicaciones geográficas, teniendo en cuenta la disponibilidad y/o el mercado de yeso, ácido sulfúrico, CO_2 y el producto clinker final.

De acuerdo con la invención, los materiales adicionales necesarios para la producción de clinker Portland, concretamente sílice, alúmina y óxido de hierro, ya están presentes en la mezcla de materia prima inicial, de modo que se someten al tratamiento térmico de la primera etapa junto con la fuente de sulfato de calcio. Se requiere que la sílice, la alúmina y el óxido de hierro estén presentes en el material precalcinado que se somete a la etapa de calcinación, porque

reaccionan con el óxido de calcio y forman minerales clínker, en particular alita (Ca_3SiO_5), belite (Ca_2SiO_4), aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{A}_{12}\text{O}_6$) y aluminoferrita tetracálcica ($\text{Ca}_4\text{A}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_{10}$). La presencia de sílice, alúmina y óxido de hierro a las temperaturas elevadas existentes durante la etapa de desulfuración podría conducir a alguna formación inicial o preacondicionamiento de tales fases minerales, lo que podría hacer que la etapa de calcinación posterior sea más eficiente o predecible.

La etapa de mezclar la fuente de sulfato de calcio con los materiales que contienen sílice, alúmina y óxido de hierro se puede llevar a cabo en un dispositivo de mezcla separado antes de que la mezcla de materia prima resultante se introduzca en el primer reactor. Alternativamente, la etapa de mezcla puede llevarse a cabo en el primer reactor, antes o durante la etapa de calentamiento.

Además, de acuerdo con la invención, el sulfato de calcio comprende agua unida químicamente, de modo que en la primera etapa se libera agua en forma de vapor, que puede recogerse del gas de escape del primer reactor para su posterior utilización.

Preferentemente, el vapor retirado de la primera etapa se utiliza para producir ácido sulfúrico a partir del dióxido de azufre. El proceso de producción de ácido sulfúrico a partir de dióxido de azufre y vapor/agua puede llevarse a cabo mediante procedimientos conocidos en la técnica, tales como el “proceso de contacto”. En particular, el proceso de producción de ácido sulfúrico a partir

de dióxido de azufre se puede llevar a cabo de la siguiente manera: En primer lugar, el dióxido de azufre se convierte en trióxido de azufre utilizando un catalizador de óxido de vanadio (V). El trióxido de azufre no se puede mezclar directamente con agua para producir ácido sulfúrico, porque la reacción directa del trióxido de azufre con agua es altamente exotérmica y puede conducir a la formación de una niebla de ácido sulfúrico, que es peligrosa. En cambio, el trióxido de azufre primero reacciona con ácido sulfúrico para producir óleum ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), también conocido como ácido sulfúrico fumante. Luego, este óleum se diluye cuidadosamente con agua (obtenida condensando el vapor) para formar ácido sulfúrico concentrado. Por lo tanto, el vapor extraído de la primera etapa del procedimiento de la invención se utiliza en la etapa de dilución final para producir ácido sulfúrico a partir de óleum.

En una realización preferida, los materiales que contienen sílice, alúmina y óxido de hierro comprenden materiales reciclados o de desecho. En una realización preferida, los materiales que contienen sílice, alúmina y óxido de hierro comprenden al menos un 40 % en peso de materiales reciclados o de desecho.

Los materiales reciclados o de desecho se pueden seleccionar de cualquiera de los siguientes materiales: materiales de desechos minerales de construcción y demolición tales como residuos de demolición de hormigón, áridos reciclados, ladrillos reciclados, cenizas de carbón o escorias de acero.

El uso de residuos y materiales reciclados disminuye el impacto ambiental de este proceso de producción, al minimizar la necesidad de utilizar materiales vírgenes.

En cuanto al control de la temperatura en los dos etapas del procedimiento de la invención, una realización preferida prevé que la primera etapa se lleve a cabo a una temperatura de 500-1100 °C y la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura de 1200-1500°C.

Se pueden utilizar varias fuentes de sulfato de calcio como material inicial para la primera etapa. En particular, la fuente de sulfato de calcio puede ser yeso, hemihidrato, sulfato de calcio de desecho y/o fosfoyeso, estando este último ampliamente disponible ya que suele depositarse en vertederos en grandes cantidades, al ser un subproducto de la producción de fertilizantes a base de fosfato o ácido fosfórico.

Para maximizar la relación superficie-volumen de la fuente de sulfato de calcio, aumentando así la eficiencia de la reacción entre la fuente de sulfato de calcio y el agente reductor durante la primera etapa, la fuente de sulfato de calcio se proporciona preferentemente en forma de un polvo, que tiene preferentemente un tamaño máximo de partícula de 300 µm. En la presente memoria, el tamaño de partícula se mide por tamizado.

Teniendo en cuenta que algunas fuentes de sulfato de calcio tienen un alto contenido de agua libre, una realización preferida de la invención proporciona que la fuente de sulfato de calcio se seca (deshidrata) a un

contenido de agua de $< 2\%$ en peso, preferentemente menos de $< 1\%$ en peso antes de introducirse en el primer reactor.

Preferentemente, se utiliza un intercambiador de calor para retirar calor del material calcinado, el vapor, el dióxido de azufre y/o el clínker de cemento, en el que el calor se utiliza preferentemente para secar la fuente de sulfato de calcio o la mezcla de materia prima.

Para que la primer etapa se lleve a cabo de una manera eficiente, la primera etapa se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera reductora, en el que el contenido de oxígeno está preferentemente por debajo de $0,7\%$ en volumen.

El agente reductor puede ser preferentemente una fuente de carbono en forma sólida, tal como carbón en forma de polvo (por ejemplo, carbón mineral, coque, carbón vegetal o incluso carbón vegetal). En caso de que se utilice una fuente de carbono como agente reductor, el gas de combustión que sale del primer reactor comprende una alta concentración de dióxido de carbono y dióxido de azufre. Otros agentes reductores pueden ser polvos metálicos, tales como calcio, aluminio, silicio, hierro o mezclas de los mismos. Otra opción es el uso de hidrógeno. El dióxido de azufre se separa del gas, por ejemplo, mediante un depurador, para formar ácido sulfúrico, que es un subproducto del presente proceso que se puede utilizar adicionalmente en otras aplicaciones industriales. Cuando la primer etapa comprende un proceso de combustión con oxicomustión, en el que se inyecta oxígeno adicional en el quemador, el dióxido

de carbono extraído del proceso tiene un mayor nivel de pureza y puede usarse fácilmente en otras aplicaciones o capturarse.

Como se mencionó anteriormente, la invención proporciona un proceso de dos etapas, en el que la primera y la segunda etapa se llevan a cabo en dos reactores diferentes y separados. Preferentemente, se utiliza como primer reactor una torre de precalentamiento de harina cruda de cemento o una o más cadenas de precalentadores de suspensión de una planta de fabricación de cemento que opera de acuerdo con el proceso seco. Esto permite utilizar las plantas de fabricación de cemento existentes para llevar a cabo el procedimiento de la invención.

El segundo reactor puede diseñarse preferentemente como un horno rotatorio o como un calcinador flash. En particular, se puede utilizar un horno de calcinación rotatoria existente de una planta de fabricación de cemento.

Con el fin de evitar que los compuestos de azufre obtenidos en la primera etapa del procedimiento de la invención sean arrastrados a la segunda etapa, el dióxido de azufre se separa del material precalcinado que comprende óxido de calcio, antes de que el material precalcinado se alimente a la segunda etapa.

Como se mencionó anteriormente, una ventaja de la presente invención es la mayor flexibilidad en cuanto al uso del material precalcinado que comprende óxido de calcio obtenido a partir de la primera etapa, ya que se proporciona como un producto intermedio separado. De acuerdo con una primera alternativa, el material precalcinado que comprende óxido de calcio

procedente de la primera etapa se deja enfriar a temperatura ambiente y se almacena antes de utilizarse en la segunda etapa.

De acuerdo con una segunda alternativa, el material precalcinado que comprende óxido de calcio se retira del primer reactor a una primera temperatura y se introduce en el segundo reactor a una segunda temperatura que es < 100 °C por debajo de la primera temperatura. En particular, ambos reactores pueden operar en cascada para asegurarse que los materiales que entran en el segundo reactor retengan el calor con el fin de reducir el consumo de energía del segundo reactor.

La invención se describirá ahora por medio de una realización ejemplar ilustrada en la Fig. 1. La figura muestra un primer reactor 1 y un segundo reactor 2. La primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en el primer reactor 1. La segunda primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en el segundo reactor 2.

En la primera etapa, se introduce en el primer reactor 1 una mezcla de materia prima 3 que comprende una fuente de sulfato de calcio mezclado con materiales que contienen sílice, alúmina y óxido de hierro y se calcina en presencia de un agente reductor 4 para obtener óxido de calcio y dióxido de azufre a una temperatura de 700-1300 °C. Como resultado se obtiene un material precalcinado 6 que comprende óxido de calcio, dióxido de azufre 5 y vapor 7, que se retiran por separado del primer reactor 1. Alternativamente, el material

precalcinado, el dióxido de azufre y el vapor se retiran juntos del primer reactor 1 y se separan en un separador externo.

En la segunda etapa, el material precalcinado 6 se calcina en el segundo reactor 2 para obtener el clínker de cemento 9.

- 5 Si se desea, el material precalcinado 6 procedente del primer reactor 1 o al menos una cantidad parcial del mismo, puede almacenarse en un almacenamiento 8 y utilizarse en otras aplicaciones o introducirse en el segundo reactor 2 en un momento posterior.