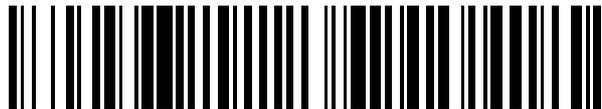


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 783**

51 Int. Cl.:

C04B 7/36 (2006.01)

C04B 7/51 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2005 E 05708537 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 1735241**

54 Título: **Método para la hidratación de un material en forma de partículas o pulverulento que contiene CaO**

30 Prioridad:

16.04.2004 DK 200400601

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

24.04.2013

73 Titular/es:

**FLSMIDTH A/S (100.0%)
VIGERSLEV ALLE 77
2500 VALBY, DK**

72 Inventor/es:

**HANSEN, JENS PETER y
SKAARUP JENSEN, LARS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 401 783 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la hidratación de un material en forma de partículas o pulverulento que contiene CaO

Descripción

5 La presente invención se refiere a un método para la hidratación de un material en forma de partículas o pulverulento que contiene CaO. El producto hidratado se puede usar para reducir la descarga de SO₂ de una planta de hornos, tal como una planta de hornos para fabricar clínker de cemento. Asimismo, la invención se refiere a un aparato para llevar a cabo el método.

10 Un método del tipo antes mencionado se conoce a partir de, por ejemplo, el documento de patente DK/EP 1 200 176. La desventaja principal de este método conocido es la velocidad lenta de hidratación la cual es atribuible al hecho de que la hidratación de la materia prima en bruto que contiene CaO tiene lugar en una mezcla de aire y agua donde la presión parcial del vapor de agua se encuentra a un nivel relativamente bajo. En casos donde es aconsejable obtener grados de hidratación que varían entre 80 y 100% del CaO contenido en el material, este método conocido requerirá un tiempo de retención relativamente prolongado durante que las partículas del material y el vapor de agua hacen contacto y necesitan, por lo tanto, un volumen de reacción sustancial. Igualmente se conoce un método en que el material que contiene CaO es extraído de un sistema de hornos, enfriado a una temperatura por debajo de 250°C y posteriormente hidratado cuando se mezcla con agua líquida. La desventaja de este método es que las partículas de material pueden tener una tendencia a la aglomeración, lo cual conlleva la necesidad de una desaglomeración o molienda posterior y costosa de tales aglomerados de material agrupados en partículas individuales más pequeñas. Otra desventaja de este método es que la hidratación de las partículas de material que contienen CaO no siempre tiene lugar de manera uniforme desde el exterior y hacia dentro hacia el núcleo de las partículas, sino que ocurre con frecuencia de una manera tal que algunas de las partículas se hidratan completamente mientras que otras no se hidratan en absoluto o solamente se hidratan en un grado limitado.

25 El documento de patente GB 881 813 A se refiere *inter alia* a un proceso para hidratar óxidos granulares de metales alcalino-térreos, tales como calcio. Para llevar a cabo el proceso, el óxido alcalino-térreo granular se pone en contacto con un medio gaseoso que contiene vapor de agua, pero que no está saturado de ésta. El medio gaseoso también contiene aire o gas inerte con relación a los óxidos tratados, y la presión del vapor de agua está en el intervalo de 60-100 mm de Hg (es decir 0,13 atm máximo). En un ejemplo, la temperatura en el lecho fluidizado es como máximo de 120-125 °C.

30 El documento de patente US 2 309 168 se refiere a un hidrato de cal seca y un proceso para producir el mismo. Muestra que la cal que contiene magnesita debería hidratarse con suficiente agua en la fase líquida para ocuparse del óxido de calcio. Como se ha mencionado anteriormente, la desventaja de hidratar con agua líquida es que las partículas de material pueden tener tendencia a la aglomeración, lo que conlleva la necesidad de una desaglomeración o molienda posterior y costosa de tales aglomerados de material agrupados en partículas individuales más pequeñas. También, otra desventaja de este método es que la hidratación de las partículas de material que contienen CaO no siempre tiene lugar de manera uniforme desde el exterior y hacia dentro hacia el núcleo de las partículas, sino que ocurre con frecuencia de una manera tal que algunas de las partículas se hidratan completamente mientras que otras no se hidratan en absoluto o solamente se hidratan en un grado limitado

Es objeto de la presente invención proporcionar un método por medio del que se reducirán las desventajas antes mencionadas.

40 Este objeto se logra de acuerdo con la invención por medio de un método como se define en las reivindicaciones.

45 Con eso se logra que las partículas de material no se agrupen en aglomerados, y que las partículas sean hidratadas de manera uniforme desde el exterior y hacia dentro de manera que sea la superficie activa de las partículas de material la que experimente hidratación en relación con la hidratación parcial. Esto se debe al hecho de que el agua líquida no entrará en contacto con las partículas de material debido a que el agua aparecerá en forma de vapor dentro del intervalo especificado.

50 Tradicionalmente, el Ca(OH)₂ se forma por medio de una reacción entre la cal quemada y agua en forma líquida, pero de acuerdo con esta invención la reacción se consigue por medio de vapor de agua. Al suspender las partículas en vapor de agua en lugar de desintegrarlas en agua líquida será posible prevenir la aglomeración de las partículas y evitar así una desaglomeración o molienda posterior y costosa de estos aglomerados a partículas individuales más pequeñas.

55 El Ca(OH)₂ se forma durante el proceso de hidratación. La estabilidad del Ca(OH)₂ formado durante el proceso de hidratación depende principalmente de la temperatura y la presión parcial del vapor de agua formado como se ilustra en la figura 1. El proceso de hidratación debería tener lugar en una atmósfera que contenga la cantidad máxima de vapor de agua. Por consiguiente, se prefiere de acuerdo con la invención que el material que contiene CaO así como el agua sean introducidos en un extremo superior de un reactor vertical, dirigidos hacia abajo a través de este último sujetos a vaporización e hidratación simultáneas, y que el producto hidratado sea descargado del reactor en un extremo inferior del mismo. Debido a la dirección hacia abajo de movimiento en el reactor no es necesario usar

aire como medio de transporte para las partículas de material y, por lo tanto, será posible crear una atmósfera que consiste aproximadamente de 100 por cien vapor de agua puro. La energía térmica requerida para la vaporización del agua es provista por medio del material.

5 De manera alternativa, el material que contiene CaO puede ser introducido en un extremo superior de un reactor vertical, dirigido hacia abajo a través de este último sujeto a hidratación simultánea con agua la que se introduce en varios lugares distribuidos en la altura del reactor, donde cualquier excedente de agua en forma de vapor es descargado a través de una abertura en el extremo superior del reactor y donde el producto hidratado es descargado del reactor de un extremo inferior del mismo.

10 La velocidad de hidratación aumenta con el aumento de la temperatura y la presión parcial del vapor de agua. No obstante, la temperatura no debe exceder la temperatura a la que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se vuelve inestable a una presión parcial dada del vapor de agua. En la práctica real la temperatura es determinada por la temperatura del material que contiene CaO, la cantidad de agua que es inyectada y por una subcorriente posiblemente recirculada de producto hidratado que posiblemente puede haber sido enfriada adicionalmente después de salir del reactor. Es importante que este volumen de agua se adapte de modo tal que la temperatura del material que contiene CaO y la presión parcial del vapor de agua se mantengan dentro de un intervalo de temperatura y presión, respectivamente, 15 donde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sea estable, donde no haya agua líquida y donde la hidratación no se detenga. De acuerdo con la invención durante el proceso de hidratación la temperatura se mantiene a un nivel por encima de 200°C , y preferiblemente por encima de 250°C y la presión parcial del vapor de agua se mantiene dentro del intervalo de 0.9 a 1,1 atm.

20 El producto hidratado puede ser usado posteriormente para reducir el contenido de SO_2 en un gas. En relación con tal proceso, únicamente la superficie exterior del producto hidratado entrará en contacto con el gas que contiene SO_2 destinado para limpieza, y es un hecho comprobado que la reducción de SO_2 lograda no es mejorada de manera significativa cuando la hidratación de las partículas de material se realiza justo a través del núcleo en comparación con lo que se logra si la hidratación es confinada a la superficie de las partículas. Además, se ha determinado que la 25 velocidad inicial de hidratación de la superficie es relativamente alta, mientras que la hidratación posterior del núcleo es un proceso lento porque el agua debe ser difundida desde la superficie de la partícula y hacia dentro al núcleo a través de una capa del producto hidratado. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se prefiere que la hidratación esté confinada a la superficie de las partículas de material. Como consecuencia de ello, el grado de hidratación se puede reducir a 70%, de preferencia a menos de 50%. Si la hidratación es confinada a la superficie de las partículas de material, será posible usar un reactor más pequeño con un tiempo de retención relativamente corto de las partículas de material. En algunos casos donde el producto hidratado se usa para reducción de SO_2 en una planta donde posteriormente será calentado a un nivel por encima de 800°C y por ende calcinado, que es el caso, por ejemplo, de un planta para fabricar cemento, habrá un desperdicio de energía, a menos que todo el CaO hidratado se ponga en contacto con SO_2 debido al hecho de que la deshidratación a la que es posteriormente 35 sometido durante la calcinación es endotérmica.

El método de acuerdo con la invención se puede utilizar ventajosamente en una planta de fabricación de cemento. Una planta de fabricación de cemento comprende un sistema de hornos que típicamente comprende un precalentador de ciclón, un horno de calcinación, un horno y un enfriador de ladrillo en que la materia prima de cemento es precalentada, calcinada y quemada en un ladrillo de cemento que posteriormente se somete a 40 enfriamiento. En casos donde el método de acuerdo con la invención es usado en tal planta, o una planta similar, se prefiere que el material que contiene CaO en forma de materia prima calcinada sea extraído del horno de calcinación de la planta de fabricación de cemento. Posteriormente, el producto hidratado puede ser reintroducido en el precalentador de la planta de fabricación de cemento inmediatamente después del lugar, visto en la dirección de movimiento de los gases de escape, donde se forma el SO_2 a fin de absorber SO_2 con formación simultánea de sulfato de calcio que será descargado del sistema de hornos junto con el ladrillo de cemento. 45

El aparato para hidratación de un material en forma de partículas o pulverulento que contiene CaO comprende un reactor vertical que incluye un extremo superior y un extremo inferior, medios en el extremo superior del reactor para introducir material que contiene CaO y agua de manera colectiva o separada, y medios en el extremo inferior del reactor para descargar el producto hidratado.

50 El producto puede ser usado apropiadamente para reducir la descarga de SO_2 de una planta de hornos, por ejemplo, una planta de hornos para fabricar ladrillos de cemento.

La invención se explicará ahora con más detalles con referencia a las figuras esquemáticas, y donde:

la figura 1 muestra un diagrama de estabilidad de fase para los componentes H_2O , CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como una función de la temperatura y la presión parcial de H_2O (g),

55 la figura 2 muestra una planta tradicional de fabricación de cemento que usa el método de acuerdo con la invención,

la figura 3 muestra una realización particularmente preferida del aparato usado para llevar a cabo el método de acuerdo con la invención, y

la figura 4 muestra una alternativa del aparato.

En la figura 1 se ve un diagrama de estabilidad de fase para los componentes H_2O , CaO y $Ca(OH)_2$. En el área sombreada, el $Ca(OH)_2$ está estable y está presente agua en forma de vapor. En el diagrama a la derecha del área sombreada el $Ca(OH)_2$ está inestable y se deshidratará en $CaO + H_2O$. En el diagrama a la izquierda del área sombreada, está presente agua en forma líquida que da por resultado la aglomeración de las partículas de material. Al llevar a cabo el método de acuerdo con la invención, la temperatura y presión parcial se deben mantener por ello dentro del área sombreada lo cual se puede definir matemáticamente mediante la fórmula:

$$6,85 - \frac{5459}{(T + 273)} < \log P_{H_2O} < 5,45 - \frac{2032}{(T + 273)},$$

en donde P_{H_2O} es la presión parcial del vapor de agua en atm. y T es la temperatura en °C.

10 En la figura 2 se ve una planta de fabricación de cemento que comprende un precalentador de colector ciclónico 1 con cuatro etapas de ciclón 1a a 1d, un horno de calcinación 2 con ciclón de separación 2a, un horno rotatorio 3 y un enfriador de ladrillo 4. La planta opera de forma tradicional introduciéndose la materia prima en una entrada 8 en el conducto de entrada para la primera etapa de ciclón 1a del precalentador de ciclón y calentados, calcinados y quemados en ladrillo cuando son transportados inicialmente a través del precalentador 1, el horno de calcinación 2 y posteriormente a través del horno rotatorio 3 en contracorriente con gases de escape calientes que se generan en un quemador 9 en el horno rotatorio y un quemador 10 en el horno de calcinación 2, respectivamente. El ladrillo quemado se enfría posteriormente en el enfriador de ladrillo 4.

El método de acuerdo con la invención se puede utilizar ventajosamente para tal planta.

20 De acuerdo con la invención una cantidad de la materia prima caliente y calcinada es extraída de la etapa de calcinación de la planta, teniendo esta materia prima un alto contenido de CaO . En principio, la extracción de esta materia prima de esta etapa se puede hacer de cualquier manera apropiada, por ejemplo, mediante el uso de una compuerta separadora colocada debajo del ciclón de separación 2a. En la realización preferida mostrada, la materia prima calcinada es extraída por medio de un ciclón pequeño 5a que está montado paralelo al ciclón de separación 2a. La cantidad de material que es extraído por medio del ciclón 5a puede ser ajustada de manera apropiada mediante una compuerta 5b. La materia prima calcinada extraída se dirige después a una unidad de hidratación 6 que comprende un reactor vertical 6a (ver figura 3) con un extremo de entrada superior y un extremo de salida inferior. Si la subcorriente de material extraído no es uniforme, será posible instalar un recipiente intermedio (no se muestra) que puede ser operado como un amortiguador para suavizar el flujo de material que es dirigido a la unidad de hidratación 6. Típicamente, la temperatura de la materia prima calcinada extraída será aproximadamente 30 800°C cuando es extraída de la etapa del horno de calcinación y, por lo tanto, puede ser necesario enfriamiento de la materia prima antes de que sea introducida al recipiente intermedio, si lo hay.

La mera hidratación de la materia prima calcinada que contiene CaO tiene lugar en la unidad de hidratación 6 que se muestra con más detalle en la figura 3. De acuerdo con la realización preferida de la invención, la materia prima calcinada y el agua se introducen en el reactor 6a de la unidad de hidratación 6 en el extremo superior del reactor. 35 La materia prima puede ser introducida de manera apropiada a través de una entrada 6b mientras que el agua puede ser introducido de forma apropiada por medio de una o varias boquillas 6c, posiblemente mezclada con aire de atomización. En la primera parte superior de la unidad de hidratación 6 el agua inyectada enfriará la materia prima provista y en la segunda parte inferior reaccionará con CaO con la formación simultánea de $Ca(OH)_2$. En la realización mostrada la unidad de hidratación 6 comprende una cámara de sedimentación inferior 6d que está colocada en extensión directa del reactor 6a. Durante la operación, el producto hidratado se sedimentará en la cámara de sedimentación 6d de la que puede ser extraído a través de una salida 6e. 40

La cantidad de agua que no reacciona con CaO , y el aire de atomización, si se aplica, pueden ser extraídos a través de un conducto 6f. Este conducto 6f se puede configurar con un ciclón en la parte inferior para separar el polvo suspendido en el aire extraído.

45 El producto hidratado se puede usar para reducir SO_2 en los gases de escape que salen del precalentador de ciclón 1. Esto se puede hacer de manera apropiada dirigiendo el producto hidratado de la unidad de hidratación 6 mediante un medio de transporte apropiado 7 y mezclándolo con la alimentación de materia prima que se introduce al precalentador 1 a través de la entrada 8. Sin embargo, el producto hidratado puede también ser introducido en otra parte, por ejemplo, en una etapa aleatoria del ciclón, o, si se incluye, en una torre de acondicionamiento (no mostrada). 50

En algunos casos puede ser ventajoso recircular parte del producto hidratado a la unidad de hidratación 6. Esto se puede hacer posiblemente por medio del transporte 7a que puede comprender un ciclón para extraer parte del producto hidratado del medio de transporte 7, Si, por ejemplo, la temperatura del material que contiene CaO que se

va a hidratar excede aquella que es necesaria para proporcionar la energía térmica para la evaporación del volumen de agua necesario para hidratación del CaO, que, por ejemplo, puede ser el caso si el material que contiene CaO es extraído del horno de calcinación en una planta de fabricación de cemento en que la temperatura es típicamente superior a 800°C, puede ser ventajoso recircular una parte del producto hidratado a la unidad de hidratación 6.

5 Como resultado, el producto recirculado y enfriado reducirá la temperatura en la unidad de hidratación 6, reduciendo por ello también la cantidad de agua requerida para mantener la temperatura del material que contiene CaO dentro de un intervalo de temperatura en el que Ca(OH)₂ es estable. La recirculación del producto hidratado a la unidad de hidratación hará posible ajustar la temperatura en la unidad de hidratación 6 independientemente de la cantidad de agua inyectada, y que el grado de hidratación del material sea cambiado por el factor de circulación. Esto reducirá
10 también el riesgo de que material húmedo se pegue a la pared del reactor y se formen aglomeraciones en la misma.

En la figura 4 se ve una realización alternativa del aparato para llevar a cabo la invención. En esta realización la materia prima calcinada se introduce en el extremo superior del reactor 6a de la unidad de hidratación 6 a través de una entrada 6b. El agua puede ser introducida mediante una o varias boquillas 6c que están distribuidas en la altura del reactor, posiblemente mezclada con aire de atomización. En la primera parte superior de la unidad de hidratación
15 6, el agua inyectada enfriará la materia prima provista y en la segunda parte inferior reaccionará con CaO mientras que se forma Ca(OH)₂ de manera simultánea. El producto hidratado puede ser extraído a través de una compuerta 12. La cantidad de agua que no reacciona con CaO, y, donde sea relevante, el aire de atomización, pueden ser extraídos a través de una abertura 6f, que en el ejemplo mostrado es idéntica a la entrada 6b. Una parte del producto hidratado puede ser recirculada a través del conducto 7a a la entrada 6b. Si se requiere enfriamiento del
20 producto recirculado, el aparato puede incluir una unidad de enfriamiento 11.

REIVINDICACIONES

1. Método para la hidratación de un material en forma de partículas o pulverulento que contiene CaO, en donde se añade agua en una cantidad que asegurará que la presión parcial P_{H_2O} del agua añadida como una función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) se mantenga dentro del intervalo definido por la fórmula

$$6,85 - \frac{5459}{(T + 273)} < \log P_{H_2O} < 5,45 - \frac{2032}{(T + 273)},$$

- 5
- en donde P_{H_2O} es la presión parcial del vapor de agua en atm y T es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$, caracterizado por que el proceso de hidratación tiene lugar en una atmósfera que contiene la cantidad máxima de vapor de agua, por que la temperatura durante el proceso de hidratación se mantiene a un nivel por encima de 200°C y por que la presión parcial del vapor de agua se mantiene dentro del intervalo de 0,9 a 1,1 atm.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que el material que contiene CaO así como el agua son introducidos en un extremo superior de un reactor vertical, dirigidos hacia abajo a través de este último sujetos a vaporización e hidratación simultáneas, y por que el producto hidratado es descargado del reactor en un extremo inferior del mismo.
- 15 3. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que el material que contiene CaO es introducido en un extremo superior de un reactor vertical, dirigido hacia abajo a través de este último sujeto a hidratación simultánea con agua que es introducida en varios lugares distribuidos en la altura del reactor, donde cualquier excedente de agua en forma de vapor es descargado a través de una abertura en el extremo superior del reactor y donde el producto hidratado es descargado del reactor de un extremo inferior del mismo.
- 20 4. Método según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado por que la temperatura durante el proceso de hidratación se mantiene a un nivel por encima de 250°C .
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que parte del producto hidratado se recircula a la unidad de hidratación.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la hidratación es confinada a la superficie de las partículas de material.
- 25 7. Método según la reivindicación 6, caracterizado por que el grado de hidratación es menor que 70%, preferiblemente menor que 50%.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que el material que contiene CaO en forma de materia prima calcinada es extraído del horno de calcinación de una planta de fabricación de cemento.

Fig. 1

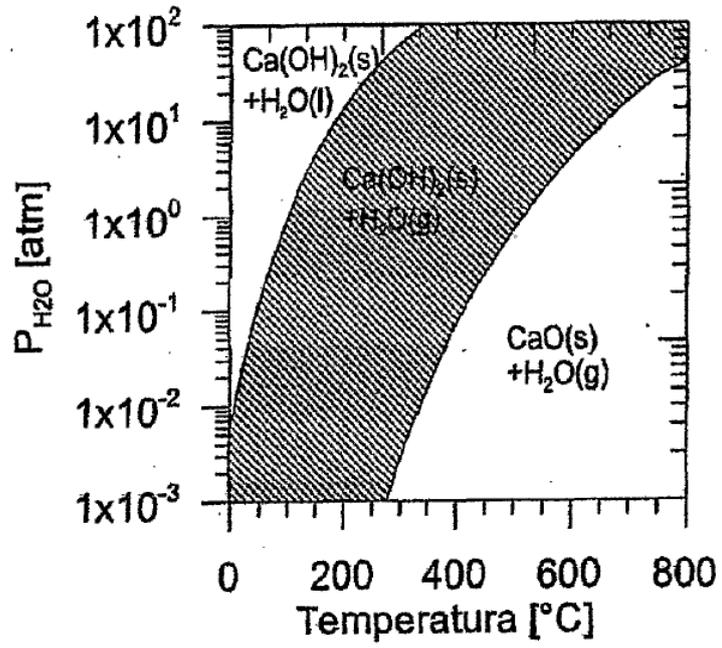
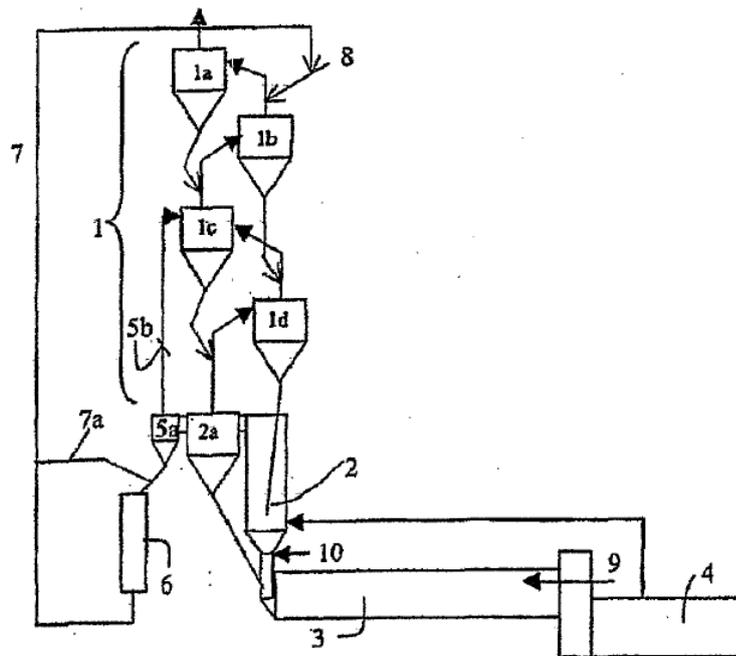


Fig. 2



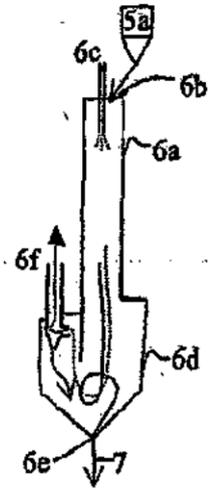


Fig. 3

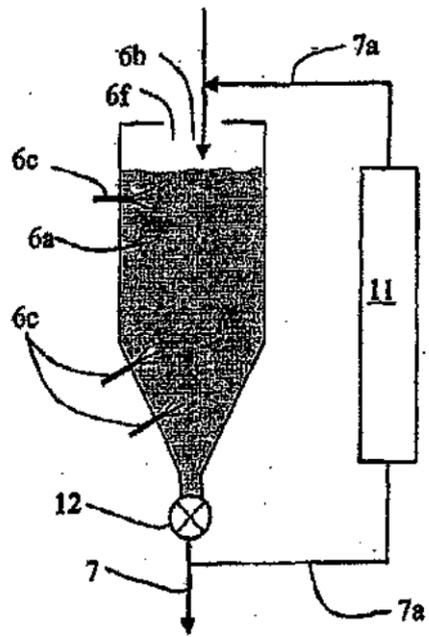


Fig. 4