

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 536**

51 Int. Cl.:

C04B 7/36 (2006.01)

C04B 7/43 (2006.01)

F27B 7/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2006 E 06023754 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 1923366**

54 Título: **Procedimiento para el reprocesado de polvos de derivación y productos que pueden obtenerse a partir del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.01.2014

73 Titular/es:

**KEHRMANN, ALEXANDER (100.0%)
MARIE-CURIE-STRASSE 17
46509 XANTEN, DE**

72 Inventor/es:

**STOTTER, CHRISTOPH;
SCHWEI, PETER y
KEHRMANN, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 438 536 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

Procedimiento para el reprocesado de polvos de derivación y productos que pueden obtenerse a partir del mismo

Introducción:

5 En la fabricación de cemento se producen grandes cantidades de polvos. Para la producción de 1 tonelada de cemento se trituran en el transcurso de la producción aproximadamente 2,6 - 2,8 toneladas de materias primas, carbón, clínker de cemento, dado el caso otros componentes principales, así como yeso y/o anhidrita como reguladores de la solidificación. De los mismos, del 5 % al 10 % forman torbellinos en los secadores, molinos, hornos, refrigeradores y dispositivos de transporte. El polvo generado a este respecto se aspira en ubicaciones diferentes. De este modo, se generan corrientes de gas de desecho y de aire de desecho que contienen polvo, que
10 según el procedimiento y el modo de operación constituyen de 6.000 a 14.000 m³ por cada tonelada de cemento. El polvo se separa en un separador de polvo de la corriente de gas o de aire y en general se recircula a la producción (F. W. Locher, "Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung", Verl. Bau und Technik, Düsseldorf 2000.

15 Los polvos que se producen en las distintas unidades de producción de una fábrica de cemento se diferencian esencialmente en la composición y en la distribución del tamaño de grano. Se ordenan, por ello, de forma burda, en polvo de materia prima, polvo de harina cruda, polvo de horno de cemento (polvo de gas de desecho), polvo de clínker, polvo de carbón y polvo de cemento. Exceptuando el polvo de cemento, todos los polvos tienen la misma composición química que el material de partida correspondiente. El polvo de cemento contiene proporciones variables de componentes de harina cruda, compuestos de clínker y sales de nueva formación y, en caso de usarlos, de otros componentes. Los componentes de la harina cruda son esencialmente calcita, dolomita, cuarzo, hematita y minerales de arcilla. Los compuestos de clínker son principalmente silicatos, además de CaO y el Ca(OH)₂ generado
20 a partir del mismo. Como sales se consideran los sulfatos, cloruros, carbonatos e hidrocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como cloruro de amonio. Estas son particularmente de grano fino y menos volátiles que otros componentes y, por lo tanto, difíciles de eliminar del polvo.

25 Además, los polvos contienen trazas de otros componentes que son en parte perjudiciales para la salud y/o el medio ambiente. En este contexto se pueden mencionar As, Be, Br, Cd, Cr, F, Hg, I, Ni, Pb, Tl, V y Zn. Los polvos contienen también Na₂O y K₂O.

30 Como ya se ha mencionado anteriormente, los polvos derivados se recirculan la mayor parte de las veces al procedimiento de fabricación. Esto puede provocar, sin embargo, efectos secundarios no deseados, debido a que, por ejemplo, un contenido alto de cloruros es desventajoso para la fabricación de cemento. Según la normativa, actualmente se permite el 0,1 % de cloro como valor límite en el cemento. Además, los componentes volátiles mencionados Na₂O, K₂O, azufre o sulfatos, cloro o cloruros, carbonatos e hidrocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como cloruro de amonio, provocan un aumento de los costes, debido a que tienden a formar corrientes circulares en el horno que favorecen la formación de aglomerados en la región de entrada al horno y en la chimenea de ventilación ascendente. Debido a las altas temperaturas en el horno giratorio se vaporizan
35 generalmente, por ejemplo, los cloruros contenidos en el material de partida y en el combustible de sustitución. Cuando se extrae calor de los polvos de derivación calientes (por ejemplo, por medio de un intercambiador de calor conectado posteriormente), los cloruros condensan de nuevo, por ejemplo en el intercambiador de calor. Tienen este problema particularmente instalaciones de intercambio de calor con o sin calcinador. Con ello, los cloruros forman una corriente circular que causa un enriquecimiento en el sistema horno/intercambiador de calor, lo que es desventajoso por los motivos mencionados anteriormente.
40

45 Hasta hace pocos años, los materiales de partida de la fabricación de cemento o clínker fueron la fuente principal de incorporación de sustancias secundarias no deseadas, tales como cloruros y sustancias que contienen azufre. La evolución de los costes en la industria del cemento condujo, sin embargo, al uso de combustibles de sustitución (tales como basuras de Punto verde, fracciones de basura clasificadas, harinas animales, neumáticos, disolventes, etc.), que, de hecho, por una parte, reducen los costes de combustibles, pero por otra parte causan un aumento de la entrada de sustancias no deseadas. En procedimientos de producción de cemento, los cloruros forman, sin embargo, en combinación con los compuestos que contienen azufre, introducidos también en el procedimiento, una base para averías de funcionamiento en el procedimiento de fabricación. Por lo tanto, la recirculación de grandes cantidades de polvo enriquecido con cloruros no es deseable.

50 En este contexto debe tenerse en cuenta, además, que las emisiones de polvo son perjudiciales para el medio ambiente. Por lo tanto, en Alemania, existen limitaciones legales (por ejemplo, *TA Luft*), que regulan la liberación de polvos. Por lo tanto, no es aceptable liberar los polvos cargados con las sustancias no deseadas al medio ambiente. Correspondientemente, se han propuesto una serie de procedimientos que se refieren a la separación de polvo o al procesamiento posterior de los polvos separados. Los dispositivos para separar el polvo pueden clasificarse
55 esencialmente en separadores de fuerza de inercia, de filtro y eléctricos.

Los compuestos en forma de vapor pueden condensarse en las regiones más frías del horno, del precalentador o en las instalaciones conectadas posteriormente y precipitar como material combustible o polvo. Cuando la proporción precipitada de material combustible se lleva de nuevo a regiones calientes del horno y se evapora, forma las

denominadas corrientes circulares internas, es decir, corriente circulares dentro del horno, entre el horno y el precalentador y dentro del precalentador. Se genera otra corriente circular exterior cuando los componentes descargados de la región del horno/precalentador se separan en la instalación de purificación de gases, se añaden de nuevo al polvo de la harina cruda y de este modo se recirculan al sistema del horno. Las corrientes circulares internas y externas pueden evitarse mediante un esclusado hacia fuera de una parte de los materiales de la corriente circular, por ejemplo mediante una derivación o mediante la descarga parcial o total del polvo separado.

Una derivación provoca, por ejemplo, que una corriente parcial del gas del horno con el polvo contenido en el mismo y los componentes total o parcialmente condensados se descargue antes de la entrada al precalentador. Cuando se genera polvo en caliente, este se denomina derivación de gas en caliente. En este procedimiento es desventajosa la pérdida de calor de la instalación. La ventaja es un alto esclusado hacia fuera del cloruro. El gas caliente filtrado puede descargarse mediante una chimenea propia o alimentarse de nuevo a la corriente de gas de desecho principal. También es posible el uso del gas de desecho caliente en el secado de la harina.

La proporción del gas de derivación en la totalidad de la corriente del horno es en general del 3 – 15 %. Mediante la descarga de una cantidad reducida de gas y polvo se debe lograr una eficacia más elevada en la extracción de sustancias volátiles. A una tasa de descarga del 5 % se logra, a este respecto, habitualmente, un grado de reducción de aproximadamente el 80 % del cloro, <10 % de SO₃, < 15 % de K₂O y < 5 % de N₂O (véase "Gas-Bypass-Anlagen zur Beherrschung von ChloridKreisläufen im Zementwerk", H. Schöffmann, obtenible en línea en el sitio de Internet de Montanuniversität Loeben).

Los polvos/gases purificados o separados se agregan de nuevo, en general, a la harina cruda. En este caso es necesario retirar las sustancias separadas no deseadas en el procedimiento de combustión. Estas, habitualmente, se eliminan.

Otra posibilidad habitual para reducir sustancias perjudiciales en los productos de combustión, que, sin embargo, no debe entenderse, en rigor, como técnica de derivación, consiste en no mezclar más polvos de filtro con la harina cruda. En el sentido de la presente invención están comprendidos, no obstante, también los polvos que no se mezclan más con la harina cruda, en el concepto "polvos de derivación", siempre que procedan de un procedimiento de fabricación de cemento o clínker, en el que intervengan polvos/gases que contienen cloruros.

Como se ha descrito anteriormente, existe una pluralidad de posibilidades para reducir la entrada de sustancias no deseadas (tales como las sustancias volátiles mencionadas anteriormente, en particular cloruros) en un producto de combustión tal como cemento, ladrillos o clínker. No obstante, los procedimientos convencionales de derivación y otros procedimientos de eliminación de polvos son, sin embargo, insuficientes, ya que no en todos los casos puede impedirse la formación de corrientes circulares externas e internas (en particular corrientes circulares de cloruro). Esto puede provocar que en procedimientos convencionales, la cantidad de cloruro en el producto final o en el polvo de derivación separado añadido de nuevo a la harina cruda no se reduzca suficientemente. Además, los procedimientos convencionales no permiten ningún uso de los materiales separados del polvo de derivación que, por lo tanto, deben eliminarse.

Objeto y objetivos de la invención

Por lo tanto, un objeto de la invención es solucionar los problemas del estado de la técnica. En particular, un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento con el que pueda lograrse una reducción elevada de la concentración de cloruro del polvo de derivación. Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que permita una separación sencilla de los componentes volátiles no deseados procedentes del procedimiento de combustión. Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que posibilite el uso posterior de los componentes separados, en vez de eliminarlos. Además, otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que posibilite el uso de materiales de desecho con un contenido en cloruro más elevado (superior al 1 % en peso) como combustible de sustitución en la fabricación de clínker, ladrillos o cemento. Finalmente, otro objeto de la invención es minimizar los problemas de desechos en la producción de cemento, clínker o ladrillos.

El documento DE 44 42 563 A1 describe un procedimiento para el tratamiento y el uso de polvos de derivación procedentes del procedimiento de fabricación de cemento en el que se enriquece el polvo derivado del procedimiento de fabricación de cemento con cloruros y sulfatos de metales alcalinos. El polvo de derivación se libera en el medio acuoso de forma extractiva de cloruros y sulfatos de metales alcalinos solubles y a partir de los soles producidos, después de la adición de cloruro de calcio, se separan mediante precipitación por cristalización no fraccionada, sulfato como CaSO₄ · 2H₂O y cloruro como cloruro de metal alcalino.

Kessler, IEEE Transactions on Industry Applications 31 (1995) marzo/abril, N° 2, páginas 407 a 412, describe procedimientos para la reducción de la formación de polvo de horno de cemento.

El documento JP 2001 0187877 describe un procedimiento para la limpieza de polvo de derivación, que incluye la preparación de calcio y plomo antes de la cristalización de sales a temperaturas de 30 a 50 °C.

Sumario de la invención

La invención tiene el objetivo de lograr los objetos formulados anteriormente. En particular, los objetos formulados anteriormente se logran mediante

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de polvos o gases de derivación procedentes de la fabricación de ladrillos, cemento o clínker, que comprende poner en contacto polvo/gases de derivación con una fase acuosa, separándose a continuación componentes sólidos o insolubles mediante filtración o centrifugación y la fase acuosa obtenida se concentra después de una etapa de separación de metales no deseados (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, V) para recuperar los componentes disueltos.
- 10 2. Procedimiento según el punto 1, en el que la puesta en contacto con la fase acuosa se realiza en una conducción de derivación.
3. Procedimiento según una de los puntos 1 o 2, en el que antes de la puesta en contacto con la fase acuosa se realiza una separación de los componentes no volátiles.
4. Procedimiento según los puntos 1 o 2, en el que no se realiza ninguna separación de componentes no volátiles antes de la puesta en contacto con la fase acuosa.
- 15 5. Procedimiento según una de los puntos 1 - 4, en el que la puesta en contacto con la fase acuosa comprende la introducción del gas de derivación/del polvo de derivación en una fase acuosa.
6. Procedimiento según uno de los puntos 1 - 5, en el que los componentes sólidos se someten a una extracción adicional con una fase acuosa.
- 20 7. Procedimiento según uno de los puntos 1 - 6, en el que los componentes sólidos o no disueltos del polvo de derivación/del gas de derivación después de la puesta en contacto con la fase acuosa se recirculan al procedimiento de fabricación de cemento o clínker.
8. Procedimiento según el punto 3, en el que antes de la puesta en contacto con la fase acuosa, los componentes separados se recirculan al procedimiento de fabricación de cemento.
- 25 9. Procedimiento según uno de los puntos 1 - 8, en el que la fase acuosa contiene al menos un coadyuvante que está seleccionado de entre sustancias inorgánicas (preferentemente cloruro, nitrato, sulfuro y sulfato de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como también poli(sulfuro de amonio)) y sustancias orgánicas (preferentemente ácidos quelantes de sales, tales como EDTA).
- 30 10. Procedimiento según uno de los puntos 1 - 9, en el que la fase acuosa usada para poner en contacto con el polvo de derivación/el gas de derivación se hace circular o se reemplaza continuamente o a intervalos y se reemplaza por fase acuosa procesada recién alimentada o de circulación.
- 35 11. Procedimiento según uno de los puntos 1 - 10, en el que el contenido en cloruro de los componentes sólidos o insolubles de la suspensión obtenida después de la puesta en contacto con la fase acuosa después de su separación es inferior al 20 %, preferentemente inferior al 10 %, de modo más preferente inferior al 5 % y del modo más preferente inferior al 2 % del contenido en cloruro de los materiales de partida usados para la fabricación de clínker, ladrillos y cemento.
12. Procedimiento según el punto 1, en el que la recuperación de los componentes disueltos de la fase acuosa comprende una cristalización fraccionada.
- 40 13. Procedimiento según el punto 1, en el que se lleva a cabo la separación de metales no deseados antes de un tratamiento posterior de la fase acuosa resultante después de la separación para obtener los componentes disueltos.
14. Procedimiento según uno de los puntos 1 - 13, en el que para el tratamiento posterior de la fase acuosa se usa energía térmica, que se extrae del gas de derivación/del polvo de derivación antes de la puesta en contacto con la fase acuosa.
- 45 15. Producto obtenido a partir de la recuperación de los componentes disueltos en la fase acuosa después de la puesta en contacto según el procedimiento de uno de los puntos 1 - 14.
16. Producto según el punto 15, que está constituido esencialmente (es decir, preferentemente en más de un 80 % en peso, más preferentemente en más de un 90 % en peso) por cloruros de metales alcalinos y alcalinotérreos.
- 50 17. Uso de un producto según el punto 15 o 16 como sal para esparcir, piedra para lamer, materia prima para electrolisis para la recuperación de cloro y/o hidróxido de metal alcalino, material ignífugo, aglutinantes de polvo, como componente de fertilizante o para la fabricación de vidrio o cerámica.

Corta descripción de la figura

La figura 1 es un esquema de flujo que muestra una forma de realización posible del procedimiento según la invención. A este respecto se forma el polvo de derivación a partir del procedimiento de fabricación de clínker, ladrillos o cemento, se introduce en una fase acuosa, esta se filtra y se comprime, obteniéndose una torta de filtro con un contenido en Cl inferior al 10 % del material de partida (del polvo de derivación). El filtrado puede someterse a una limpieza de aguas de desecho para eliminar metales pesados, y puede llevarse a cabo una cristalización para recuperar las sales disueltas en el filtrado (por ejemplo NaCl). La torta de filtro obtenida puede recircularse, dado el caso, al procedimiento de fabricación de clínker, ladrillos o cemento.

Descripción exacta de la invención

10 La expresión "polvo de derivación" o "gas de derivación", tal como se usa en el presente documento, comprende la totalidad de las corrientes de polvo y de gas que se separan en una instalación para la fabricación de ladrillos, cemento o clínker de la corriente principal de componentes del cemento, los ladrillos o el clínker. Después, pueden alimentarse de nuevo a la corriente principal, en el mismo o en otro sitio, dado el caso después de un reprocesado o retirada de determinados componentes. Alternativamente, también pueden eliminarse.

15 La expresión "conducción de derivación" se refiere a una conducción que se deriva de la corriente principal de materiales de partida necesarios para la fabricación de ladrillos, cemento o clínker. La conducción de derivación puede recircularse después, dado el caso, a la corriente principal de los materiales de partida necesarios para la fabricación de ladrillos, cemento o clínker, o puede no recircularse a la corriente principal de los materiales de partida necesarios para la fabricación de ladrillos, cemento o clínker.

20 Como se ha mencionado anteriormente, en el procedimiento según la invención se pone en contacto polvo o gas de derivación con una fase acuosa. Esto puede realizarse, por ejemplo, introduciendo el polvo de derivación/el gas de derivación según el principio de un frasco de lavado de gases mediante un tubo en una solución acuosa o en agua. Alternativamente, el gas de derivación/el polvo de derivación puede ponerse en contacto con agua o una solución acuosa por medio de un tubo de aspersión o una instalación de aspersión constituida por varios tubos de aspersión.

25 Esto puede realizarse en sentido de la corriente o a contracorriente. La fase acuosa resultante de ello, que contiene los componentes solubles en forma disuelta, así como los componentes sólidos (insolubles) del gas o el polvo de derivación (es decir, la suspensión formada), en este caso, se recoge, dado el caso se libera de sustancias insolubles (sólidas) y a continuación se somete al postratamiento descrito.

30 Poniendo en contacto el gas de derivación/el polvo de derivación con una fase acuosa o introduciéndolos en la misma, se disuelven los componentes volátiles o hidrosolubles contenidos en los mismos en la fase acuosa. Los componentes insolubles se separan de la suspensión formada por filtración o por centrifugación. Los componentes sólidos (insolubles) separados a este respecto (por ejemplo, la torta de filtro obtenida) presentan una concentración esencialmente reducida de sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos no deseadas (tales como cloruros, sulfatos, etc.), así como también de metales no deseados (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, V).

35 Por consiguiente, en caso deseado, se pueden recircular los componentes insolubles separados (por ejemplo, la torta de filtro en caso de una filtración) dado el caso al procedimiento de fabricación de cemento o clínker, sin que esto cause un enriquecimiento del cemento o el clínker resultante con estas sustancias no deseadas. Los componentes sólidos separados también pueden someterse a una limpieza intensiva, por ejemplo mediante extracción de la torta de filtro en caso de una filtración, para reducir adicionalmente el contenido de componentes no deseados. A pequeña escala puede llevarse a cabo dicha extracción, por ejemplo, mediante extracción Soxhlet. A gran escala se puede llevar a cabo dicha extracción, por ejemplo, con un mezclador-asentador.

40 Los componentes volátiles o solubles que no son deseados para la fabricación de cemento o clínker y se disuelven a este respecto al ponerlos en contacto con la fase acuosa, están constituidos esencialmente por cloruros y otros componentes volátiles, tales como sulfatos (o SO₃), pero pueden contener también otros componentes, tales como metales pesados o nitratos. Si los componentes insolubles del polvo de derivación se añaden de nuevo a la harina cruda después de la puesta en contacto con la fase acuosa y su separación (por ejemplo, por filtración), puede lograrse, así, una reducción esencial de la proporción de cloruro. Preferentemente, la proporción de cloruro del componente insoluble después de la puesta en contacto con la fase acuosa y su separación de la misma es inferior al 20 % en peso, de modo particularmente preferente inferior al 10 % en peso, de modo más preferente inferior al 5 % en peso y del modo más preferente inferior al 2 % en peso de la proporción de cloruro del gas/el polvo antes de su introducción a la fase acuosa (es decir, de la proporción de cloruro de los materiales de partida para la fabricación de cemento, clínker o ladrillos o de la harina cruda).

45 El procedimiento según la invención puede realizarse en continuo o de modo discontinuo (en lotes). Esto se refiere tanto a la puesta en contacto del polvo o el gas de derivación con la fase acuosa como también al reprocesado de la fase acuosa resultante de la misma (la suspensión formada).

50 En una realización del procedimiento en continuo, en la puesta en contacto del polvo de derivación con la fase acuosa se puede poner en contacto una corriente de gas o polvo de derivación con una carga (reciente o reprocesada) de fase acuosa o bien pueden alimentarse tanto gas o polvo de derivación como también la fase

acuosa (reciente o reprocesada) en continuo. En el primer caso, la corriente de polvo o gas de derivación, dado el caso, se pone en contacto con la carga de la fase acuosa hasta que se sature la carga de la fase acuosa con componentes solubles, por ejemplo mediante introducción en la misma. A este respecto, la relación de la carga de la fase acuosa con respecto a la corriente de masa del polvo de derivación/del gas de derivación se encuentra en el intervalo de 0,5 – 100 h, de modo más preferente en el intervalo de 1 – 50 h, aún más preferentemente en el intervalo de 1,5 – 20 h, del modo más preferente en el intervalo de 2 – 12 h, y se expresa como [peso de la carga de la fase acuosa / kg] : [corriente de masa del gas de derivación/del polvo de derivación / kg h⁻¹]. En el segundo caso, se alimentan el polvo o el gas de derivación y la fase acuosa en continuo. A este respecto, la relación de la corriente de masa de la fase acuosa con respecto a la corriente de masa del polvo o del gas de derivación se encuentra en el intervalo de 0,5 – 100, de modo más preferente en el intervalo de 0,8 – 50, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 – 20, del modo más preferente en el intervalo de 1,2 – 6 y se expresa como [corriente de masa de la fase acuosa / kg h⁻¹] : [corriente de masa del gas de derivación/del polvo de derivación / kg h⁻¹]. Aunque el procedimiento usado para ello no está particularmente limitado, a este respecto, puede ponerse en contacto, por ejemplo, la fase acuosa en continuo mediante un sistema de aspersión o uno o varios tubos de aspersión con la corriente de gas de derivación/polvo de derivación. Esto tiene lugar preferentemente en una conducción de derivación.

En la forma de realización anterior para la realización del procedimiento en continuo, en la puesta en contacto del polvo de derivación con la fase acuosa el peso de la corriente de masa del polvo de derivación/del gas de derivación se refiere al peso de los componentes sólidos a temperatura ambiente, es decir, los componentes de los materiales de partida para la fabricación de clínker, ladrillos o cemento o de la harina cruda.

En un procedimiento en continuo, en la puesta en contacto del polvo o del gas de derivación con la fase acuosa, se recoge, en primer lugar, el polvo o el gas de derivación, para poner en contacto después una carga del polvo de derivación con la fase acuosa. A este respecto, la relación en peso de la fase acuosa con respecto al polvo o gas de derivación recogido (es decir la relación [peso de la carga de la fase acuosa / kg] : [peso de la carga del polvo o gas de derivación recogido / kg]) se encuentra en el intervalo de 0,1- 10, más preferentemente de 0,8 – 8 y aún más preferentemente de 1 - 2,5, cuando se usa una carga de la fase acuosa. En un procedimiento discontinuo puede introducirse el polvo de derivación recogido también en la fase acuosa hasta su saturación o ponerse en contacto con la misma. La fase acuosa puede reemplazarse después, dado el caso, por una fase acuosa reciente o reprocesada, en caso de que se desee. También puede alimentarse en continuo o a intervalos fase acuosa reciente o preparada a la carga del polvo o el gas de derivación recogido, mientras que se retira fase acuosa usada o saturada, dado el caso, de la región de la puesta en contacto.

La fase acuosa preparada mencionada anteriormente puede, dado el caso, ser una que se obtenga después de la separación del polvo de derivación/del gas de derivación y la recuperación de los componentes disueltos después de la puesta en contacto con el polvo de derivación/el gas de derivación (por ejemplo, mediante cristalización fraccionada o concentración de la fase acuosa). Esta fase acuosa preparada puede volver a usarse después para la puesta en contacto con el gas de derivación/el polvo de derivación.

La suspensión obtenida a partir de la puesta en contacto en continuo o en modo discontinuo del polvo de derivación con la fase acuosa, incluidos los componentes insolubles sólidos, puede reprocesarse bien en continuo o bien en modo discontinuo, separándose los componentes insolubles, y la solución obtenida someterse a postratamiento para obtener las sustancias contenidas en la misma, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada o concentración del disolvente. A este respecto, el tratamiento adicional de la fase acuosa comprende una separación de los metales no deseados mencionados anteriormente (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, V) antes de la concentración/cristalización fraccionada de la fase acuosa, por ejemplo, mediante precipitación con sulfuro, de modo que los productos obtenidos a partir de la separación/cristalización fraccionada presenten un contenido reducido de estos metales. Esto puede ser deseable para un uso posterior.

En una forma de realización preferente de la invención, antes de la introducción en la fase acuosa, los componentes no volátiles (es decir, los que son sólidos a la temperatura de la derivación) del polvo de derivación/del gas de derivación se separan. Esto puede lograrse mediante técnicas convencionales, tales como, por ejemplo, usando un separador por fuerza de inercia, de filtro y eléctrico. Detalles de los separador usados en el presente documento son conocidos por el experto, también pueden consultarse en F. W. Locher, "Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung", Verl. Bau und Technik, Düsseldorf 2000. La separación de los componentes no volátiles antes de la puesta en contacto con la fase acuosa tiene la ventaja de que puede suprimirse o reducirse la formación de lodos en la fase acuosa, lo que facilita el reprocesado y el uso posterior de la fase acuosa. Además, los componentes no volátiles separados presentan un contenido en cloruro reducido con respecto a la sustancia de partida (harina cruda) y pueden alimentarse de nuevo, por lo tanto, a la harina cruda o al procedimiento de combustión sin aumentar el contenido en cloruro del producto final de forma desventajosa, debido a que a las temperaturas de la derivación el cloruro está presente esencialmente en fase gaseosa. En este caso, la puesta en contacto del gas/del polvo después de la separación de los componentes no volátiles con la fase acuosa conduce a que la concentración de cloruro y la concentración de otros gases de desecho perjudiciales para el medio ambiente se reduzca cuando el gas/el polvo, después de la separación de los componentes no volátiles y después de la introducción en la fase acuosa, no se recircule al procedimiento de fabricación. Como se ha mencionado anteriormente, los componentes sólidos (no volátiles) sólidos separados antes de la puesta en contacto del polvo o del gas de derivación con la fase acuosa también pueden someterse a una limpieza adicional (por ejemplo, mediante lavado o mediante extracción),

para reducir adicionalmente el contenido de sustancias no deseadas de una recirculación posible al procedimiento de fabricación de cemento.

La fase acuosa puede estar constituida por agua pura. A este respecto, preferentemente, se usa agua corriente, también es posible, no obstante, agua de uso industrial (es decir, agua que no presenta la calidad del agua potable), lo que puede ser económicamente ventajoso. También es posible añadir a la fase acuosa, si se desea, coadyuvantes que ayuden a la acción de purificación o la absorción de componentes volátiles. En este contexto, es posible, por ejemplo, añadir a la fase acuosa uno o más coadyuvantes que se seleccionan de entre sustancias inorgánicas (preferentemente cloruros, nitratos, sulfuros y sulfatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como también poli(sulfuro de amonio)) y sustancias orgánicas (preferentemente ácidos quelantes de sales, tales como EDTA). A este respecto, las sustancias orgánicas e inorgánicas comprenden también ácidos, tales como, por ejemplo, ácidos minerales (tales como, por ejemplo, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, etc.) y/o ácidos orgánicos (tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético) y bases, tales como, por ejemplo, bases inorgánicas (por ejemplo, NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)₂) y/o bases orgánicas (por ejemplo, bases orgánicas que contienen nitrógeno, tales como, por ejemplo, trietilamina y piridina).

La adición de sustancias inorgánicas puede influir en la solubilidad de los componentes del gas de derivación/del polvo de derivación en la fase acuosa. Por ejemplo, la adición de nitrato de sodio puede reducir la solubilidad de cloruro de sodio (efecto del ion extraño). La adición de sulfuros, polisulfuros u otros aniones de sales de metales pesados poco solubles a la fase acuosa es posible para facilitar la absorción de metales tales como As, Be, Br, Cd, Cr, F, Hg, I, Ni, Pb, Tl, V y Zn debido a que después estos precipitan como sales poco solubles (por ejemplo, como sulfuros). Estos pueden separarse después de forma separada antes de una recuperación posible de las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos contenidas en el polvo de derivación/el gas de derivación y disueltas en la fase acuosa en la puesta en contacto con el polvo de derivación para mantener lo más reducido posible el contenido de estos metales mencionados anteriormente o sus sales en el producto obtenido después de la separación de los componentes insolubles y la eliminación del disolvente a partir de la fase acuosa (por ejemplo, mediante concentración o cristalización fraccionada).

La adición de sales orgánicas o ácidos orgánicos puede provocar un efecto que mejora la solubilidad de metales, debido a que después se acomplejan en solución y, así, se extraen del gas/del polvo. Esto puede ser favorable en una recirculación eventual de los componentes no volátiles separados en el procedimiento de fabricación de cemento, clínker o ladrillos, debido a que estos metales no están contenidos después en los componentes no volátiles recirculados (y, por lo tanto, en el producto final, es decir, el ladrillo, el cemento o el clínker), o lo están en cantidades más reducidas. Esto también puede ser favorable para la reducción de la carga de metales pesados, cuando los componentes no volátiles no se recirculan, sino que se eliminan.

Tal como se ha mencionado anteriormente, como fase acuosa puede usarse agua pura o pueden añadirse coadyuvantes orgánicos o inorgánicos a la fase acuosa. En este caso la concentración de las sustancias orgánicas y/o inorgánicas en la fase acuosa es preferentemente del 0,01 – 10 % en peso, más preferentemente del 0,1 – 5 % y del modo más preferente del 0,5 - 3 % en peso. Para una realización del procedimiento lo más económica posible es preferente el uso de agua (agua corriente o agua usada) como fase acuosa, mientras que el uso de una fase acuosa que contenga uno o más de los coadyuvantes mencionados anteriormente puede ser preferente por los motivos mencionados anteriormente para una mejor lixiviación de las sustancias disueltas o para eliminar sustancias no deseadas (por ejemplo, precipitación como sulfuros de metales pesados) antes del uso adicional posible o antes de la eliminación de la fase acuosa.

En la invención se introduce polvo de derivación o gas de derivación en la fase acuosa o se pone en contacto con la fase acuosa (por ejemplo mediante aspersión), y así se disuelven los componentes solubles en la fase acuosa. Puede introducirse polvo/gas de derivación hasta que se alcance el límite de solubilidad de los componentes volátiles. Los componentes volátiles cristalizan después (dado el caso después de un enfriamiento) como sales a partir de la solución saturada o sobresaturada. Tal como se ha mencionado ya anteriormente, antes pueden separarse, por ejemplo, metales pesados de la solución obtenida.

Es preferente filtrar la fase acuosa después de la puesta en contacto con el gas de derivación/ el polvo de derivación y antes de, dado el caso, la cristalización efectuada de las sales o separar los componentes no solubles de otro modo (por ejemplo, mediante centrifugación). Los componentes insolubles separados pueden alimentarse después de nuevo al procedimiento de combustión o producción, debido a que contienen menos componentes no deseados (tales como, por ejemplo, cloruros).

Con referencia a la ubicación y conforme a los requisitos legales, la fase acuosa puede introducirse en un sistema de canales abierto, en caso de que no se desee un uso adicional de los ingredientes contenidos en la misma.

Como alternativa, la fase acuosa, después de la separación, dado el caso, efectuada de los componentes no solubles, puede someterse también, no obstante, por ejemplo, a una cristalización fraccionada, para recuperar los componentes solubles. La fase acuosa también puede concentrarse para obtener las sustancias disueltas en la misma, para eliminar el disolvente (agua). A este respecto, puede extraerse el calor necesario para la concentración del polvo/gas de derivación antes de la puesta en contacto con la fase acuosa (por ejemplo mediante introducción en

la fase acuosa) o antes de la etapa de separación, dado el caso efectuada, de sustancias no volátiles o insolubles, lo que tiene como consecuencia un ahorro de los costes.

Las sales obtenidas de la fase acuosa (por ejemplo mediante cristalización fraccionada o concentración) y los componentes sólidos o insolubles separados de la fase acuosa pueden volver a usarse, respectivamente.

5 A este respecto, pueden recircularse, por ejemplo, los componentes sólidos separados (por ejemplo, el residuo del filtro en caso de una separación por filtración) al procedimiento de fabricación de clínker o cemento. Como ya se ha mencionado anteriormente, estos presentan un contenido de cloruro reducido en comparación con las sustancias de partida. Por lo tanto, el procedimiento según la invención posibilita el uso de materiales de desecho con un contenido de cloruros más elevado (es decir, superior al 1 % en peso) como combustible de sustitución en el procedimiento de fabricación de cemento, clínker o ladrillos, debido a que los cloruros contenidos en los mismos se separan mediante el procedimiento según la invención esencialmente (es decir, en más del 80 %, preferentemente en más del 90 %, más preferentemente en más del 95 % y del modo más preferente en más del 98 %) y no se encuentran, por lo tanto, de nuevo en el producto final.

15 Las sales obtenidas después de la separación de los componentes de la fase acuosa (que pueden aislarse mediante cristalización fraccionada o concentración del agua) están constituidas esencialmente por sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular de los cloruros correspondientes. Estas pueden suministrarse después a otros usos. Otros usos comprenden el uso como sal para esparcir, piedra para lamer, materias primas para electrolisis para la recuperación de cloro y/o hidróxido de metal alcalino, material ignífugo, aglutinantes de polvo, como componente de fertilizante o para la fabricación de vidrio o cerámica.

20 Desde un punto de vista medioambiental, puede ser necesario mantener la cantidad de sustancia perjudicial para el medio ambiente en la fase acuosa después de la eliminación del componente que puede usarse posteriormente (es decir, por ejemplo, las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular los cloruros) a un nivel reducido. En particular, la fase acuosa que se va a usar no debe contener concentraciones no permitidas de componentes extraños tales como Be, Br, Cd, Cr, F, Hg, I, Ni, Pb, Tl, V y Zn. Para ello puede ser adecuado someter la fase acuosa después de la eliminación de los componentes que se pueden usar posteriormente y antes de la posible eliminación a un análisis químico. Este se realiza preferentemente en tiempo real, es decir, preferentemente está instalado un dispositivo de análisis en la corriente de líquido de desecho. En caso de que las concentraciones de los elementos mencionados anteriormente sean demasiado elevadas, el líquido de desecho puede someterse a un tratamiento adicional, tal como, por ejemplo, una separación de metales pesados mediante precipitación con sulfuro, tal como se puede llevar a cabo también antes de la obtención de los componentes que se van a usar posteriormente, lo que se ha descrito anteriormente.

En caso de que no se indique lo contrario, los datos de porcentajes en la presente invención se refieren a porcentajes en peso.

La proporción porcentual de sustancias podría medirse por medio de AAS/ICP.

35 Los ejemplos siguientes ilustran el efecto del procedimiento según la invención:

Ejemplo 1:

Harina cruda: Worse Case Mischung "Seibel & Söhne y HZ Langfurt. Se trató 1 kg de polvo de derivación con 5 kg de agua.

			Harina cruda	Componente en harina cruda en g/kg	Residuo de extracción	Componente en el extracto en g/kg	Componente disuelto en agua por kg de harina cruda en g/kg
Óxido de sodio	DIN EN	%	0,89 %	8,9	0,22 %	1,67 %	7,23
Óxido de potasio	DIN EN	%	13,35 %	133,5	0,33 %	2,51	130,99
Sulfato como SO ₃	DIN EN	%	9,98 %	99,8	5,14 %	39,06	60,74
Cloruro	DIN EN	%	5,85 %	58,5	0,05 %	0,40	58,10
Suma de componentes hidrosolubles			30,07 %	300,7	5,74 %	43,64	257,06
			Harina cruda	Componente en harina cruda en mg/kg de harina cruda	Se hallan en el residuo de extracción (=760 g por 1000 g de harina cruda)	Si todo en el residuo de extracción fuera lo esperado: en mg/kg de residuo	Componente disuelto en agua en mg/kg en 1 kg de agua
Arsénico	S/ICP	µg/g	8,04	8,04	9,69	10,58	0,89

ES 2 438 536 T3

(continuación)

Berilio	S/ICP	µg/g	0,86	0,86	0,78	1,13	0,35
Cadmio	S/ICP	µg/g	245	245	293	322,37	29,37
Cobalto	S/ICP	µg/g	7,73	7,73	9,56	10,17	0,61
			Harina cruda	Componente en harina cruda en mg/kg de harina cruda	Se hallan en el residuo de extracción (=760 g por 1000 g de harina cruda)	Si todo en el residuo de extracción fuera lo esperado: en mg/kg de residuo	Componente disuelto en agua en mg/kg en 1 kg de agua
Cromo	S/ICP	µg/g	54,5	54,5	77	71,71	-5,29
Cobre	S/ICP	µg/g	48,4	48,4	58,8	63,68	4,88
Mercurio	S/ICP	µg/g	2,24	2,24	1,65	2,95	1,30
Manganeso	S/ICP	µg/g	286	286	319	376,32	57,32
Níquel	S/ICP	µg/g	77,9	77,9	98,1	102,50	4,40
Plomo	S/ICP	µg/g	5180	5180	3063	6815,79	3752,79
Antimonio	S/ICP	µg/g	12,6	12,6	15	16,58	1,58
Estaño	S/ICP	µg/g	50,7	50,7	127	66,71	-60,29
Teluro	S/ICP	µg/g	5,49	5,49	4,89	7,22	2,33
Talio	S/ICP	µg/g	47,7	47,7	12,9	62,76	49,86
Vanadio	S/ICP	µg/g	198	198	210	260,53	50,53
Suma			6225,16		400,37	8191,00	3890,63

Ejemplo 2:

Referencia de la muestra		2006-E_ZCH-3701-1		2006-E_ZCH-3701-3	2006-E_ZCH-3702-1	2006-E_ZCH-3702-3
		Polvo de derivación/harina cruda "S"		Residuo de extracción del polvo de derivación/harina cruda "S"	Polvo de derivación/harina cruda "L"	Residuo de extracción del polvo de derivación/harina cruda "L"
Óxido de sodio	según la norma DIN EN 196-2	%	0,89	0,22	0,47	0,07
Óxido de potasio	según la norma DIN EN 196-2	%	9,33	1,47	13,35	0,33
Sulfato como SO ₃	según la norma DIN EN 196-2	%	7,36	6,97	9,98	5,14
Arsénico	AAS/ICP-MS	µg/g	2,73	3,20	8,04	9,69
Berilio	AAS/ICP-MS	µg/g	0,86	0,78	0,3	0,39
Cadmio	AAS/ICP-MS	µg/g	245	293	63,5	81,6
Cobalto	AAS/ICP-MS	µg/g	7,73	9,56	4,88	6,13
Cromo	AAS/ICP-MS	µg/g	54,5	77,0	49,8	79,3
Cobre	AAS/ICP-MS	µg/g	34,3	41,7	48,4	58,8
Mercurio	AAS/ICP-MS	µg/g	2,24	1,65	0,02	<0,02
Manganeso	AAS/ICP-MS	µg/g	286	319	265	335
Níquel	AAS/ICP-MS	µg/g	77,9	98,1	29,0	34,4
Plomo	AAS/ICP-MS	µg/g	5180	3063	854	806
Antimonio	AAS/ICP-MS	µg/g	8,62	9,83	12,6	15,0
Estaño	AAS/ICP-MS	µg/g	50,7	127	32,7	87,4
Teluro	AAS/ICP-MS	µg/g	5,49	4,89	<1,00	<1,00
Talio	AAS/ICP-MS	µg/g	47,7	12,9	11,6	8,04
Vanadio	AAS/ICP-MS	µg/g	198	210	72,3	82,3

Ejemplo 3:

		Polvo de derivación/harina cruda "S"	Polvo de derivación/harina cruda "L"
Residuo de extracción	% de la MO	77,70	77,67
Proporciones de los componentes disueltas mediante extracción en % con respecto a la proporción del componente en la sustancia original			

(continuación)

			Polvo de derivación/harina cruda "S"	Polvo de derivación/harina cruda "L"
óxido de sodio solub.	según la norma DIN EN 196-2	% del C	80,8	88,4
óxido de potasio solub.	según la norma DIN EN 196	% del C	87,8	98,1
sulfato como SO ₃ solub.	según la norma DIN EN 196	% del C	26,4	60,0
cloruro solub.	según la norma DIN EN 196	% del C	98,4	99,3
arsénico solub.	según la norma DIN EN 196	% del C	8,9	6,4
berilio solub.	AAS/ICP-MS	% del C	29,5	8,2
cadmio solub.	AAS/ICP	% del C	7,1	0,2
cobalto solub.	AAS/ICP	% del C	3,9	2,4
cromo solub.	AAS/ICP	% del C	-9,8*	-23,7*
cobre solub.	AAS/ICP	% del C	5,5	5,6
mercurio solub.	AAS/ICP	% del C	42,8	sin calc.
manganeso solub.	AAS/ICP	% del C	13,3	1,8
níquel solub.	AAS/ICP	% del C	2,2	7,9
plomo solub.	AAS/ICP	% del C	54,1	26,7
antimonio solub.	AAS/ICP	% del C	11,4	7,5
estaño solub.	AAS/ICP	% del C	-94,6*	-107,6*
teluro solub.	AAS/ICP	% del C	30,8	sin calc.
talio solub.	AAS/ICP	% del C	79,0	46,2
vanadio solub.	AAS/ICP	% del C	17,6	11,6
MO muestra original C componente analizado sin cal. sin calcular, resultados (parcialmente) inferiores al límite de determinación * contaminación por el proceso de lixiviación				

5 Tal como muestran los valores, el procedimiento según la invención permite reducir la concentración de componentes no deseados de polvos de derivación significativamente, lo que, por lo tanto, tiene como resultado una calidad mejorada del producto final. Además, al contrario que la técnica habitual, en la que los componentes separados se eliminan, lo que es inaceptable desde un punto de vista medioambiental, los materiales no deseados presentes en la fabricación de clínker y cemento se pueden recuperar y darles otro uso.

De las reivindicaciones de patente siguientes pueden deducirse otras formas de realización del procedimiento según la invención.

10

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Procedimiento para el tratamiento de polvos o gases de derivación procedentes de la fabricación de ladrillos, cemento o clínker, que comprende poner en contacto polvo/gases de derivación con una fase acuosa, separándose a continuación componentes sólidos o insolubles mediante filtración o centrifugación y la fase acuosa obtenida se concentra después de una etapa de separación de metales no deseados (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, V) para recuperar los componentes disueltos.
- 2.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto con la fase acuosa se realiza en una conducción de derivación.
- 10 **3.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que antes de la puesta en contacto con la fase acuosa se realiza una separación de los componentes no volátiles.
- 4.** Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que no se realiza ninguna separación de componentes no volátiles antes de la puesta en contacto con la fase acuosa.
- 5.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 4, en el que la puesta en contacto con la fase acuosa comprende la introducción del gas de derivación/del polvo de derivación en una fase acuosa.
- 15 **6.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 5, en el que los componentes sólidos se someten a una extracción adicional con una fase acuosa.
- 7.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 6, en el que los componentes sólidos o no disueltos del polvo de derivación/del gas de derivación después de la puesta en contacto con la fase acuosa se recirculan al procedimiento de fabricación de cemento o clínker.
- 20 **8.** Procedimiento según la reivindicación 3, en el que los componentes separados antes de la puesta en contacto con la fase acuosa se recirculan al procedimiento de fabricación de cemento.
- 9.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 8, en el que la fase acuosa contiene al menos un coadyuvante que está seleccionado de entre sustancias inorgánicas (preferentemente cloruros, nitratos, sulfuros y sulfatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como también poli(sulfuro de amonio)) y sustancias orgánicas (preferentemente ácidos quelantes de sales, tales como EDTA).
- 25 **10.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 9, en el que la fase acuosa usada para poner en contacto con el polvo de derivación/el gas de derivación se hace circular o se reemplaza continuamente o a intervalos y se reemplaza por fase acuosa procesada recién alimentada o de circulación.
- 30 **11.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 10, en el que el contenido en cloruro de los componentes sólidos o insolubles de la suspensión obtenida después de la puesta en contacto con la fase acuosa después de su separación es inferior al 20 %, preferentemente inferior al 10 %, de modo más preferente inferior al 5 % y del modo más preferente inferior al 2 % del contenido en cloruro de los materiales de partida usados para la fabricación de clínker, ladrillos y cemento.
- 12.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la recuperación de los componentes disueltos de la fase acuosa comprende una cristalización fraccionada.
- 35 **13.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo la separación de metales no deseados antes de un tratamiento posterior de la fase acuosa resultante después de la separación para obtener los componentes disueltos.
- 40 **14.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 13, en el que para el tratamiento posterior de la fase acuosa se usa energía térmica, que se extrae del gas de derivación/del polvo de derivación antes de la puesta en contacto con la fase acuosa.
- 15.** Producto obtenido a partir de la recuperación de los componentes disueltos en la fase acuosa después de la puesta en contacto según el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 - 14.
- 45 **16.** Producto según la reivindicación 15, que está constituido esencialmente (es decir, preferentemente en más de un 80 % en peso, más preferentemente en más de un 90 % en peso) por cloruros de metales alcalinos y alcalinotérreos.
- 17.** Uso de un producto según la reivindicación 15 o 16 como sal para esparcir, piedra para lamer, materia prima para electrolisis para la recuperación de cloro y/o hidróxido de metal alcalino, material ignífugo, aglutinantes de polvo, como componente de fertilizante o para la fabricación de vidrio o cerámica.

Fig. 1

