

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 035**

51 Int. Cl.:

**C04B 7/43** (2006.01)

**C04B 7/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2012 PCT/AT2012/000109**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2012 WO12142638**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2012 E 12721402 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2699524**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento y la utilización de polvos desviados procedentes del proceso de fabricación de cemento**

30 Prioridad:

**21.04.2011 AT 5772011**

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

**17.02.2017**

73 Titular/es:

**HOLCIM TECHNOLOGY LTD. (100.0%)  
Zürcherstrasse 156  
8645 Rapperswil-Jona, CH**

72 Inventor/es:

**SIPPLE, ERNST-MICHAEL;  
MADERO, CARLOS ENRIQUE ALZATE;  
SZABADO, PETER;  
VAJANSKY, MICHAL;  
SVARC, VIKTOR y  
KOGLEBAUER, GERALD**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 602 035 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 tratamiento y la utilización de polvos desviados procedentes del proceso de fabricación de cemento.

5 La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento y la utilización de polvos desviados procedentes del proceso de fabricación de cemento.

10 El documento US nº 2009/283016 A1 da a conocer un procedimiento para el tratamiento y la utilización de polvos desviados procedentes del proceso de fabricación de cemento, en el que se pone en contacto y se mezcla el polvo desviado con una fase acuosa, se separan los metales pesados presentes y se precipita el calcio.

15 Los componentes principales de polvos desviados son CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como impurezas condensadas, tales como Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> y Cl.

20 En la fabricación de cemento se utilizan gases de escape del horno de cocción calientes para precalentar la harina cruda. Como consecuencia del enfriamiento condensan los componentes vaporosos contenidos en el gas de escape, tales como Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> y Cl y se recirculan con la harina cruda de nuevo al horno de cocción. Con ello se produce en la fabricación de cemento una circulación interna de las sustancias que se evaporan en el horno de cocción y condensan del gas de escape durante el precalentamiento de la harina cruda. Con la harina cruda o los combustibles se introducen de forma constante nuevos componentes inevitables, de modo que las circulaciones descritas se enriquecen continuamente si no se retiran de forma constante una parte de los gases de escape del horno de cocción calientes y se eliminan también, por lo tanto, las impurezas evaporadas del proceso de fabricación. Esta corriente parcial de gas se enfría y se desempolva, y este polvo se denomina a continuación polvo desviado de gas de horno de cemento, de forma abreviada polvo desviado, condensando los componentes inevitables sobre los granos de polvo y separándose con el polvo del gas de escape. El polvo desviado producido a este respecto puede utilizarse en función de la composición y en función de la calidad del cemento deseada como aditivo de molienda de cemento.

30 Con la utilización de combustibles alternativos o mediante la utilización de determinadas materias primas en el proceso de fabricación de cemento y la incorporación asociada a los mismos de componentes adicionales inevitables se producen cantidades crecientes de polvos desviados, que no se pueden utilizar completamente sin un procesamiento caro y por lo tanto deben eliminarse parcialmente por parte de muchos fabricantes de cemento, lo que, no obstante, está asociado con una carga medioambiental considerable. La eliminación es también desventajosa debido a que viene acompañada de forma correspondiente de grandes pérdidas de componentes aprovechables en la fabricación de cemento. En general, no se produce una utilización económicamente razonable de los productos en la industria del cemento debido a los contenidos demasiado elevados de álcalis, cloruro, azufre o metales pesados.

40 Existe el objetivo, por lo tanto, de procesar polvo desviado producido en la fabricación de cemento, es decir, de separar los componentes útiles de las impurezas para obtener por una parte un material lo más reutilizable posible y por otra parte mantener la fracción que contiene impurezas inevitables lo más reducida posible.

45 Para lograr este objetivo la invención prevé un procedimiento según la reivindicación 1. El procedimiento comprende las etapas siguientes

- a) poner en contacto polvos desviados con una fase acuosa y mezclar los mismos para obtener una suspensión homogénea, siendo los componentes hidrosolubles del polvo desviado disueltos en la fase acuosa,
- 50 b) llevar a cabo una separación sólido-líquido, en particular una filtración al vacío o una filtración en prensa de filtro, para separar los sólidos contenidos en la suspensión, permaneciendo una salmuera,
- c) separar los metales pesados presentes en la salmuera y precipitar calcio para obtener una salmuera tratada,
- 55 d) someter la salmuera tratada a una cristalización fraccionada.

A partir de las reivindicaciones subordinadas se obtienen perfeccionamientos preferidos.

60 En particular, a este respecto, puede estar previsto que la relación de polvo desviado con respecto a la fase acuosa en la etapa a) sea de 1:1 a 1:2.

Preferentemente, en la etapa a) se añade HCl y se mezcla con otros componentes dando una suspensión homogénea, para ajustar el contenido de álcalis y de halogenuros.

65 Preferentemente, se lleva a cabo una primera etapa de separación según la etapa b) para obtener una salmuera fuerte, que se suministra a la etapa c), suspendiéndose los sólidos separados en la primera etapa de separación

utilizando un medio acuoso, siendo los componentes hidrosolubles de los sólidos disueltos en la fase acuosa, y sometiendo la suspensión obtenida de este modo a una segunda etapa de separación, en la que se separan los sólidos contenidos en la suspensión y permanece una salmuera débil.

- 5 Preferentemente, la primera y/o la por lo menos otra etapa de separación comprenden una filtración. De forma particularmente preferida, la filtración se realiza, a este respecto, utilizando una prensa de filtro.

10 Como alternativa también se puede proceder llevando a cabo la separación sólido-líquido según la etapa b) por medio de un procedimiento de separación en continuo, siendo la suspensión y una fase acuosa conducidas a contracorriente y puestas en contacto en un dispositivo de separación que funciona en continuo, en particular un filtro de banda o un filtro de banda de vacío. A este respecto después de pasar a través de un primer tramo del dispositivo de separación en continuo puede extraerse una salmuera débil y después de pasar a través de otro tramo del dispositivo de separación en continuo puede extraerse una salmuera fuerte.

- 15 Preferentemente puede estar previsto además que la salmuera débil que permanece después de la segunda y/o cualquier otra etapa de separación, o agua, o respectivamente la salmuera débil extraída del dispositivo de separación en continuo se utilice para suspender el polvo desviado o la torta de filtro que se produce en la etapa a) y/o para lixiviar la torta de filtro que se produce en la primera o la segunda etapa de separación.

20 Se puede lograr una reutilización preferida de los componentes reutilizables de los polvos desviados recirculando los sólidos separados después de un secado opcionalmente necesario al proceso de fabricación de cemento, en particular como aditivo de molienda de cemento o como componente de harina cruda.

25 Preferentemente se procede añadiendo a la salmuera en la etapa c)  $\text{CO}_2$  o carbonatos, en particular carbonatos alcalinos tales como, por ejemplo,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como agentes de precipitación para precipitar  $\text{CaCO}_3$ . El gas de escape que contiene  $\text{CO}_2$  puede extraerse a este respecto ventajosamente del horno de cocción y utilizarse en la etapa c) como agente de precipitación. Como alternativa, esta precipitación puede llevarse a cabo con otros productos químicos siempre que estos formen sales de calcio poco solubles. Por ejemplo, una de estas sales poco solubles puede ser oxalato de calcio.

30 Para poder reciclar también las sales de Ca precipitadas en el marco de un proceso de fabricación de cemento, se procede preferentemente añadiendo la sal de Ca precipitada en la etapa c) a la suspensión en la etapa a) y separándola como un sólido en la etapa b).

35 Preferentemente la separación de metales pesados se realiza por medio de precipitación con sulfuro. Como agente de precipitación para la precipitación con sulfuro se utiliza a este respecto ventajosamente  $\text{Na}_2\text{S}$ . Se ha comprobado que no es necesario, en la utilización de  $\text{Na}_2\text{S}$ , añadir previamente un oxidante (por ejemplo sulfato de hierro). Esta oxidación sirve en procedimientos habituales para oxidar metales de baja valencia, dado que se sabe que los sulfuros de metales de alta valencia son poco solubles y, por lo tanto, pueden precipitarse más fácilmente. Los ensayos han demostrado, no obstante, que la omisión de esta reacción de oxidación, de modo sorprendente, no tiene como consecuencia ningún aumento esencial de la solubilidad de sales de metales de baja valencia. El procedimiento de una etapa resultante debido a la omisión de la oxidación (precipitación directa) representa en comparación con los procedimientos de dos etapas habituales (oxidación y precipitación) una simplificación sustancial.

45 Ventajosamente, se procede además realizando la precipitación de Ca después de la precipitación de los metales pesados. Después de la separación sólido-líquido la salmuera contiene generalmente, de hecho, una proporción cuantificable y significativa de hidróxido de calcio disuelto. El valor del pH de esta solución es aproximadamente 12, lo que corresponde al valor del pH de una solución de hidróxido de calcio saturada. Cuando se realiza la precipitación con sulfuro antes de precipitar el Ca, se lleva a cabo la precipitación con sulfuro en una solución alcalina tamponada. A este respecto se ha observado que la precipitación de metales pesados en una solución alcalina tamponada con hidróxido de calcio y sin oxidación previa de sales de metales de baja valencia tiene lugar, de modo sorprendente, de forma sustancialmente completa. Por lo tanto, el modo de procedimiento indicado permite separar de forma casi cuantitativa metales presentes en una salmuera de polvo desviado.

55 Si los polvos desviados contienen litio, puede procederse preferentemente de modo que la etapa c) comprenda además la precipitación de litio como  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , utilizándose como agente de precipitación preferentemente carbonatos que presenten una solubilidad más elevada que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . En particular esta precipitación puede llevarse a cabo con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

60 Preferentemente, la etapa c) comprende después de la separación de metales pesados y opcionalmente después de la precipitación de calcio además la adición de un oxidante fuerte desde el exterior, en particular  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o la producción de condiciones oxidantes dentro de la solución, para eliminar aniones sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ ). En un procedimiento, en el que en primer lugar se precipitan los metales pesados y solo después el Ca, puede añadirse el oxidante fuerte o bien inmediatamente después de la precipitación de metales pesados o bien después de la precipitación de Ca. Dado que la introducción de  $\text{CO}_2$  desplaza el valor del pH al intervalo ácido, se prefiere, no obstante, llevar a cabo la

destrucción de aniones sulfuro inmediatamente después de la precipitación de metales pesados. Se ha hallado, no obstante, que la precipitación de calcio, incluso en la solución de sal alcalina muy concentrada de la salmuera de polvo desviado, discurre cuantitativamente, en particular a un pH alcalino de 12 (es decir, también antes de la destrucción de sulfuro) y también después de la neutralización.

5 En un procedimiento en el que en primer lugar se precipitan los metales pesados y solo después el Ca, puede separarse el precipitado de metales pesados antes del precipitado de carbonato de calcio. Se ha comprobado, no obstante, que no es necesario separar el precipitado de metales pesados antes del precipitado de carbonato de calcio. Por el contrario, puede ser incluso ventajoso tener presentes ambos precipitados simultáneamente. Con este fin se ha desarrollado, aprovechando las propiedades físico-químicas de los precipitados de metales pesados y de carbonato de calcio en la salmuera de polvo desviado, un procedimiento de separación adaptado de forma correspondientemente. Se ha podido comprobar, de hecho, que las sales de metales pesados forman agregados/aglomerados muy inestables, que se descompondrían durante una filtración en partículas individuales. Una filtración de los precipitados se considera por lo tanto, en general, menos preferida.

15 Una comparación de las velocidades de sedimentación de precipitados de metales pesados y de precipitados de carbonato de calcio mostró que los metales pesados sedimentan más rápidamente. Además se ha comprobado que una sedimentación de una suspensión en la que estén presentes ambos precipitados discurre más rápidamente que en las suspensiones "separadas" (en las que una sedimentación se lleva a cabo después de la otra) Se ha observado que los sulfuros de metales pesados precipitados se aglomeran intensamente, lo que puede deberse a su elevada carga superficial. Estas sales, por lo tanto, actúan como "coadyuvantes de la sedimentación". La aclaración físico-química es que los precipitados de metales pesados "cargados" actúan como floculantes para los precipitados de carbonato y entonces los aglomerados/agregados "mixtos" se vuelven más pesados (más grandes) y sedimentan más rápidamente que las suspensiones separadas.

20 Por lo tanto, se prefiere el modo de procedimiento siguiente: En primer lugar se lleva a cabo la precipitación de metales pesados y después se realiza la precipitación del carbonato sin separación sólido-líquido y antes o después de la destrucción de sulfuro de sodio. Esta suspensión se separa después mediante cosedimentación de sulfuros metálicos y carbonatos de calcio en una fase líquida y una sólida.

30 Preferentemente, al final de la etapa c) se añade un ácido fuerte, en particular HCl, para reducir el valor del pH. Esta etapa tiene las ventajas siguientes. El valor del pH se reduce a un valor neutro (aproximadamente 7-8), de modo que de la solución alcalina se obtenga una solución salina saturada sencilla. Además, se destruye un exceso de oxidante  $H_2O_2$ . Esto representa una "etapa de preparación química" para facilitar la cristalización subsiguiente. De hecho, se ha observado que la destrucción de  $H_2O_2$  se produce de modo que la solución durante la cristalización (con, eventualmente, una presión negativa o durante el calentamiento) no forma espuma de forma intensa. Dicha formación de espuma significaría debido a la formación de gas de la destrucción de  $H_2O_2$  una pérdida de tiempo en el proceso de cristalización. Además, mediante la adición de HCl se excluye que puedan formarse cualesquiera peróxidos u otros compuestos oxidados a partir del oxidante remanente. El modo de procedimiento es, en consecuencia, más seguro que sin esta etapa de neutralización. Se ha observado finalmente que en las instalaciones a gran escala se pueden seleccionar materiales que de otro modo serían destruidos por el oxidante fuerte. El ácido clorhídrico que se utiliza para la neutralización de la solución se seleccionó especialmente debido a que a la solución, por lo tanto, solo se añaden iones cloruro, con lo que se evita una contaminación de la solución con otros aniones.

45 Preferentemente, el calor de escape del proceso de fabricación de cemento, en particular procedente del precalentador o del enfriador de clínker en la cristalización fraccionada se utiliza para evaporar la salmuera tratada en la etapa d). El calor de escape del proceso de fabricación de cemento, en particular procedente del precalentador o del enfriador de clínker, puede utilizarse opcionalmente también para secar la sal obtenida en la etapa d).

50 En particular es beneficioso, a este respecto, que el calor de escape del proceso de fabricación de cemento, en particular procedente del precalentador o del enfriador de cemento, se suministre a una generación de vapor y el vapor se utilice para el calentamiento y la evaporación de la salmuera tratada en la etapa d), alimentándose el agua evaporada de la salmuera por lo menos parcialmente a la generación de vapor. Como medio de transferencia de calor puede utilizarse también un aceite portador de calor.

55 Una reutilización del agua de proceso se logra preferentemente utilizando el agua de la salmuera evaporada en la etapa d) por lo menos parcialmente para suspender los polvos desviados y/o para suspender o lixiviar los sólidos separados en las diferentes etapas de separación.

60 La invención se explicará a continuación con más detalle por medio de los ejemplos de realización representados esquemáticamente en los dibujos. En los mismos, la figura 1 muestra un primer ejemplo de realización y la figura 2 un ejemplo de realización modificado.

65 En la figura 1 se representa esquemáticamente con 1 un proceso de fabricación de cemento y presenta un horno tubular giratorio 2, así como un sistema precalcinador o precalentador 3 conectado a la boca de carga del horno

tubular giratorio 2. En la localización designada esquemáticamente con el 4 se extraen los polvos desviados procedentes del proceso de fabricación de cemento y se almacenan en un silo 5. En otro silo 6 se almacenan polvos extraídos opcionalmente en otra localización del proceso de fabricación de cemento. Según la etapa a) del procedimiento según la invención, se suministran los polvos procedentes del silo 5 o respectivamente 6 a un dispositivo de mezclado 7, en el que los polvos se ponen en contacto con una fase acuosa y/o salmuera alcalina débil, que está almacenada en un tanque 8 y 14 o respectivamente 18, y se mezclan de forma intensiva, para obtener una suspensión homogénea. Opcionalmente puede añadirse al proceso de disolución que tiene lugar en el dispositivo de mezclado 7 ácido clorhídrico para ajustar el contenido de álcalis y de halógenos. Con el 9 se designa esquemáticamente una etapa de extracción en la que los componentes solubles de la suspensión se lixivian a partir de los componentes sólidos y se disuelven en la fase acuosa. La suspensión se suministra a una prensa de filtro 10, en la que se lleva a cabo la etapa b) del procedimiento según la invención. A este respecto se separan los sólidos contenidos en la suspensión, obteniéndose una torta de filtro 11 y permaneciendo una salmuera alcalina fuerte 12. La torta de filtro 11 se suspende a continuación en el dispositivo de mezclado 13 utilizando agua de proceso 14 y/o salmuera alcalina débil, llevándose a cabo otra etapa de extracción 15, en la que se lixivian los componentes solubles que han permanecido en la torta de filtro en la primera etapa de separación. En otra prensa de filtro 16 dispuesta a continuación se separan los componentes sólidos en una segunda etapa de separación y se obtiene una torta de filtro 17, permaneciendo una salmuera alcalina débil 18. La torta de filtro 17, a continuación, opcionalmente se seca y puede reciclarse al proceso de fabricación de cemento 1 como componente de harina cruda o como aditivo de molienda de cemento.

La salmuera alcalina débil 18 se suministra a la prensa de filtro 10, de modo que los componentes disueltos contenidos en la salmuera débil 18 finalmente estén contenidos en la salmuera fuerte 12.

La salmuera alcalina fuerte 12 se somete según la etapa c) del procedimiento según la invención a una precipitación 19 de calcio, estando formado el agente de precipitación, por ejemplo, por  $\text{CO}_2$  20. A este respecto, la sal de calcio poco soluble precipita en el tanque de sedimentación y el calcio precipitado se separa. En otra etapa 21 se precipitan metales pesados a partir de la salmuera alcalina, realizándose esto con adición de sulfuros 22, en particular  $\text{Na}_2\text{S}$ . La precipitación se realiza a su vez en el tanque de sedimentación, separándose los metales pesados precipitados. Como alternativa puede realizarse la precipitación de metales pesados también antes de la precipitación de Ca. En una variante del procedimiento pueden separarse los metales pesados precipitados y las sales de calcio precipitadas también conjuntamente.

A continuación se oxidan aniones sulfuro en la etapa 23 mediante la adición o la producción de un oxidante fuerte 24. Además, en una etapa 25 se reduce el valor del pH mediante la adición de un ácido fuerte 26, en particular HCl.

Se obtiene como resultado una salmuera combinada tratada 27, que se somete a una cristalización fraccionada 28. Para calentar y evaporar la salmuera se recurre a vapor de agua 29, que se produce utilizando el calor de escape 30 del gas de escape del precalentador o del aire de escape del enfriador de clínker. Para producir vapor de agua 29 se recurre a agua evaporada 31, es decir agua condensada caliente, procedente de la cristalización fraccionada 28. El agua condensada caliente procedente de la cristalización fraccionada 28, además, también puede reutilizarse también como agua de proceso 14, tal como se indica con la línea discontinua.

A partir de la cristalización fraccionada 28 se producen como resultado diferentes sales 32, tratándose principalmente de KCl, NaCl y sus mezclas y el KCl puede utilizarse de forma particularmente ventajosa en la industria de fertilizantes. El NaCl, así como la mezcla de KCl/NaCl pueden utilizarse como descongelantes, en particular para superficies de tráfico o también en la industria del aluminio. Opcionalmente se someten las sales procedentes de la cristalización 28 a un secado no representado, de modo que se obtengan sales alcalinas secas 32.

En la figura 2 se utilizaron para las mismas etapas de procedimiento o tramos de la instalación los mismos números de referencia que se utilizan en la figura 1. El ejemplo de realización según la figura 2 corresponde con excepción de las diferencias que se indican a continuación al ejemplo de realización según la figura 1.

A diferencia de la representación según la figura 1 se añade al procedimiento según la figura 2 en el proceso de disolución que tiene lugar en el dispositivo de mezclado 7 ácido clorhídrico 33, para ajustar el contenido de álcalis y de halógenos. Con el 9 se designa esquemáticamente una etapa de extracción en la que los componentes solubles de la suspensión obtenida en el dispositivo de mezclado 7 se lixivian a partir de los componentes sólidos y se disuelven en la fase acuosa. La suspensión se suministra a continuación a un filtro de banda de vacío 35. En el filtro de banda de vacío se conducen a contracorriente, una con respecto a la otra, la suspensión y el agua de proceso (procedente de 14). Después de un primer tamo en dirección de transporte de la suspensión del filtro de banda de vacío se extrae una salmuera fuerte 12, que se somete como en la figura 1 a un tratamiento.

Finalmente se someten las sales procedentes de la cristalización 28 a un secado de sales 34, de modo que se obtengan sales alcalinas secas 32.

Las reacciones físicas y químicas más importantes que pueden utilizarse en los presentes ejemplos de realización,

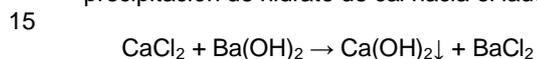
se describen a continuación:

Formación de hidrato de cal

- 5 La reacción química más importante es la transformación de la cal libre de los polvos desviados en hidrato de cal. La reacción es muy exotérmica y produce un calentamiento rápido de la mezcla. Por motivos de seguridad es necesario añadir el polvo al agua y no al revés, debido a que en este último caso puede producirse una explosión del polvo. La ecuación química para esta reacción es la siguiente:



Además de esta reacción también puede realizarse la reacción de hidróxidos muy solubles con sales de calcio muy solubles, tal como por ejemplo  $\text{CaCl}_2$ , para dar hidrato de cal. El equilibrio de la reacción se desplaza mediante la precipitación de hidrato de cal hacia el lado de los productos.



- 20 El hidrato de cal es una lejía de hecho muy fuerte, pero solo muy poco soluble. Por medio del contenido de sal presente en la salmuera aumenta la solubilidad de hidrato de cal ("efecto de salificación"), con lo que se ajusta un valor del pH en la salmuera de aproximadamente 12-13.

Reacciones secundarias de hidrato de cal

- 25 Una serie de metales y metales pesados forman a valores de  $\text{pH} > 7$  hidróxidos poco solubles. Esto significa que la mayor parte de los metales pesados se unen por medio del hidrato de cal en la suspensión. Solo los metales alcalinos sodio y potasio, así como bario y estroncio, no se ven atrapados por el hidrato de cal. Se prefiere que la purificación de las sales a partir de la salmuera se realice ya en este punto del procedimiento. De otro modo es imposible que los metales pesados de los polvos desviados se eliminen con este tipo de tratamiento.

- 30 Limitación de la solubilidad de yeso

- El hidrato de cal es más soluble que el yeso ( $\text{CaSO}_4$ ), por lo que debido al equilibrio de solución en el sistema mixto sulfato de calcio-hidróxido de calcio-agua ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), la solubilidad del sulfato de calcio se reduce claramente. La concentración del sulfato de calcio disuelto es aproximadamente 1,4 mmol por litro, lo que corresponde a menos de un tercio de la concentración que normalmente se esperaría.

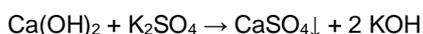
35 Precipitación de sulfato

Formación de yeso mediante precipitación

- 40 Los sulfatos más solubles reaccionan con hidrato de cal con formación de yeso. A este respecto hay dos principios de reacción diferentes, a saber la precipitación sencilla y la precipitación doble.

Precipitación sencilla

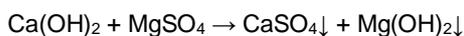
- 45 Una reacción de precipitación sencilla típica ocurre entre sulfatos alcalinos e hidratos de cal disueltos:



- 50 Este tipo de reacción es el motivo por el que el pH se mantiene a valores  $> 7$ , también después de la precipitación del hidrato de cal disuelto como piedra caliza.

Reacción de precipitación doble

- 55 Una reacción de precipitación doble típica tiene lugar entre sulfatos muy solubles e hidratos de cal disueltos con formación de hidróxidos poco solubles:



- 60 Este tipo de reacción es el motivo por el que la salmuera no contiene esencialmente nada de magnesio, incluso cuando el contenido de magnesio en el polvo es elevado.

Formación de yeso mediante reacciones de oxidación-reducción

- 65 A veces hay presencia de sulfito de calcio en el polvo, que debido a su inestabilidad en agua comienza inmediatamente a reaccionar con sulfato de calcio. A este respecto existen esencialmente dos principios de

reacción, a saber la dismutación y la oxidación.

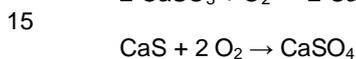
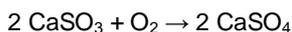
Dismutación de sulfito de calcio

5 La dismutación tiene lugar normalmente también cuando no se añade oxidante:



Oxidaciones

10 En presencia de oxidantes se forma yeso directamente o bien a partir de sulfito de calcio o bien a partir de sulfuro de calcio:

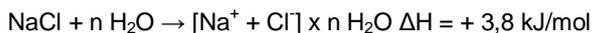


Precipitación mediante yeso

20 Trazas de yeso se disuelven y proporcionan iones sulfato, que para la precipitación de bario, estroncio y plomo tienen la mayor importancia. Los metales mencionados precipitan, por lo tanto, como sus sulfatos.

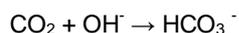
Disolución de los cloruros alcalinos disueltos

25 Los cloruros de sodio y potasio no se ven afectados por la presencia de cal libre. Además, para su disolución se gasta una parte de la energía liberada en la formación de hidrato de cal:



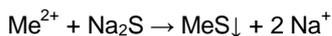
Precipitación por carbonato de hidrato de cal

35 Una de las reacciones en el postratamiento de la salmuera es la eliminación del hidrato de cal disuelto mediante una precipitación con carbonato. El modo más sencillo es el borboteo directo de gas rico en CO<sub>2</sub> en la salmuera. La ecuación de reacción es la siguiente:



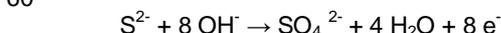
Precipitación con sulfuro de metales pesados

45 La mayor parte de los metales pesados forman sulfuros muy poco solubles. Por lo tanto, la precipitación con sulfuro es un modo estable y seguro de eliminar metales pesados incluso en trazas. El reactivo para la precipitación es o bien H<sub>2</sub>S gaseoso o bien una solución de Na<sub>2</sub>S. En el primer caso la dosificación es bastante difícil, por lo tanto, la utilización de una solución de Na<sub>2</sub>S es viable. La reacción principal de la precipitación con sulfuro se indica a continuación, designándose "Me" al metal pesado correspondiente:



Reacciones secundarias de las precipitaciones con sulfuro

El ion sulfuro es un reactivo muy reductor, finalizando la oxidación del ion sulfuro, en comparación con condiciones ácidas o neutras, en un entorno alcalino en ion sulfato:

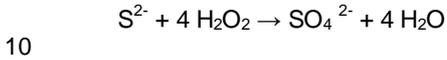


El alto potencial de reducción de las semirreacciones de oxidación conduce a la reducción de iones metálicos oxidados tales como, por ejemplo, Cr<sup>6+</sup>, que posteriormente se reduce a su vez a Cr<sup>3+</sup>.

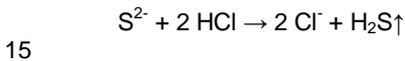
65 Reacciones de postratamiento

Eliminación de sulfuros en exceso

5 Debido a la necesidad de reducir el valor del pH de la salmuera, debe eliminarse el exceso de sulfuros antes de la adición de ácido. Esto se lleva a cabo de un modo sencillo mediante la oxidación con oxidantes fuertes tales como, por ejemplo, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las mayores ventajas del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son sus productos de descomposición inocuos, es decir, agua y oxígeno. La reacción de oxidación principal es la siguiente:



Esta reacción debe llevarse a cabo preferentemente, dado que en el caso de que los sulfuros no se eliminen antes de reducir el valor del pH, tiene lugar la reacción siguiente, que forma sulfuro de hidrógeno muy tóxico:



Ajuste del pH de la salmuera

20 El valor del pH en el presente procedimiento es desde la formación del hidrato de cal hasta la eliminación del exceso de sulfuros muy básico. Esto es extremadamente favorable con respecto a la formación de una capa de pasivación como protección contra la corrosión de accesorios que contienen hierro que se utilizan en la realización del procedimiento según la invención. No obstante, el valor del pH antes del tratamiento final en un cristalizador debe reducirse para aumentar el rendimiento y la pureza de las sales.

25 Preferentemente, en la reducción se debe tener en cuenta que la protección contra la corrosión de materiales de caldera no se reduzca esencialmente, en particular a un valor del pH de 8-9. La reducción del valor del pH se logra mediante la adición de ácido clorhídrico, debido a que el ácido clorhídrico tiene la menor influencia sobre la calidad de los productos salinos obtenidos finalmente. Los hidróxidos y carbonatos presentes se transforman en su mayor parte en agua y CO<sub>2</sub>:



**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el tratamiento y la utilización de polvos desviados procedentes del proceso de fabricación de cemento, que comprende las etapas siguientes:
- 5 a) poner en contacto los polvos desviados con una fase acuosa y mezclar los mismos, para obtener una suspensión homogénea, siendo los componentes hidrosolubles del polvo desviado disueltos en la fase acuosa,
- 10 b) llevar a cabo una separación sólido-líquido, en particular una filtración al vacío o una filtración en prensa de filtro, para separar los sólidos contenidos en la suspensión, permaneciendo una salmuera,
- c) separar los metales pesados presentes en la salmuera y precipitar calcio para obtener una salmuera tratada,
- 15 d) someter la salmuera tratada a una cristalización fraccionada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación de polvo desviado con respecto a la fase acuosa en la etapa a) es de 1:1 a 1:2.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que en la etapa a), se añade HCl.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que se lleva a cabo una primera etapa de separación según la etapa b) para obtener una salmuera fuerte, que se suministra en la etapa c), y por que los sólidos separados en la primera etapa de separación se suspenden utilizando un medio acuoso, siendo los
- 25 componentes hidrosolubles disueltos en la fase acuosa, y sometiendo la suspensión obtenida de este modo por lo menos a una etapa de separación adicional, en la que se separan los sólidos contenidos en la suspensión y permanece una salmuera débil.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la primera y/o dicha por lo menos una etapa de separación adicional comprenden una filtración.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la filtración se realiza utilizando una prensa de filtro.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que la separación sólido-líquido según la etapa b), se lleva a cabo por medio de un procedimiento de separación en continuo, siendo la suspensión y una fase acuosa conducidas a contracorriente y puestas en contacto en un dispositivo de separación que funciona en continuo, en particular un filtro de banda o un filtro de banda de vacío.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que después de pasar a través de un primer tramo del dispositivo de separación en continuo se extrae una salmuera débil, y después de pasar a través de otro tramo del dispositivo de separación en continuo se extrae una salmuera fuerte.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por que la salmuera débil que permanece después de la segunda y/o de dicha por lo menos otra etapa de separación o la salmuera débil extraída del dispositivo de separación en continuo se utiliza para suspender el polvo desviado en la etapa a) y/o para lixiviar o suspender la torta de filtro resultante de la primera o de dicha por lo menos otra etapa de separación.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que los sólidos separados, después de un secado opcionalmente necesario, se recirculan al proceso de fabricación de cemento, en particular como aditivo de molienda de cemento o como componente de harina cruda.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que en la etapa c) un agente de precipitación, en particular CO<sub>2</sub> o carbonatos, en particular carbonatos alcalinos, tales como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, es añadido a la salmuera para precipitar sales de calcio, en particular CaCO<sub>3</sub>.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el gas de escape que contiene CO<sub>2</sub> es extraído del horno de cocción y es utilizado en la etapa c) como agente de precipitación.
- 60 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la sal de calcio precipitada en la etapa c) es añadida a la suspensión en la etapa a) y es separada como sólido en la etapa b).
- 65 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que la separación de metales pesados es llevada a cabo por medio de una precipitación con sulfuro.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que como agente de precipitación para la

precipitación con sulfuro se utiliza  $\text{Na}_2\text{S}$ .

- 5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que la precipitación de sales de calcio, en particular  $\text{CaCO}_3$ , tiene lugar después de la precipitación de los metales pesados.
- 10 17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que la precipitación de Ca se lleva a cabo después de la precipitación de metales pesados sin separación sólido-líquido previa de los metales pesados precipitados, y por que la suspensión formada se separa después por cosedimentación de metales pesados y sales de calcio en una fase líquida y una fase sólida.
- 15 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que la etapa c) además comprende la precipitación de litio como  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , siendo preferentemente utilizados como agentes de precipitación carbonatos, que presentan una solubilidad mayor que  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en particular  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .
- 20 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que la etapa c) después de la precipitación de metales pesados, y opcionalmente después de la precipitación de calcio, además comprende la adición o producción de un oxidante fuerte para eliminar aniones sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ ).
- 25 20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que la adición o producción del oxidante fuerte se lleva a cabo después de la precipitación con sulfuro y antes de la precipitación de calcio.
- 30 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por que al final de la etapa c), se añade un ácido fuerte, en particular HCl, para disminuir el valor del pH.
- 35 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por que el calor de escape del proceso de fabricación de cemento, en particular del precalentador o del enfriador de clínker, se utiliza en la cristalización fraccionada en la etapa d) para evaporar la salmuera tratada, y opcionalmente para secar la sal obtenida.
23. Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado por que el calor de escape del proceso de fabricación de cemento, en particular del precalentador o del enfriador de cemento, se suministra a un generador de vapor y el vapor se utiliza para calentar y evaporar la salmuera tratada en la etapa d), siendo el agua evaporada de la salmuera por lo menos parcialmente suministrada a la generación de vapor.
24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado por que el agua de la salmuera evaporada en la etapa d) se utiliza por lo menos parcialmente para suspender los polvos desviados y/o para suspender o lixiviar los sólidos separados en la primera y/o en otra etapa de separación.

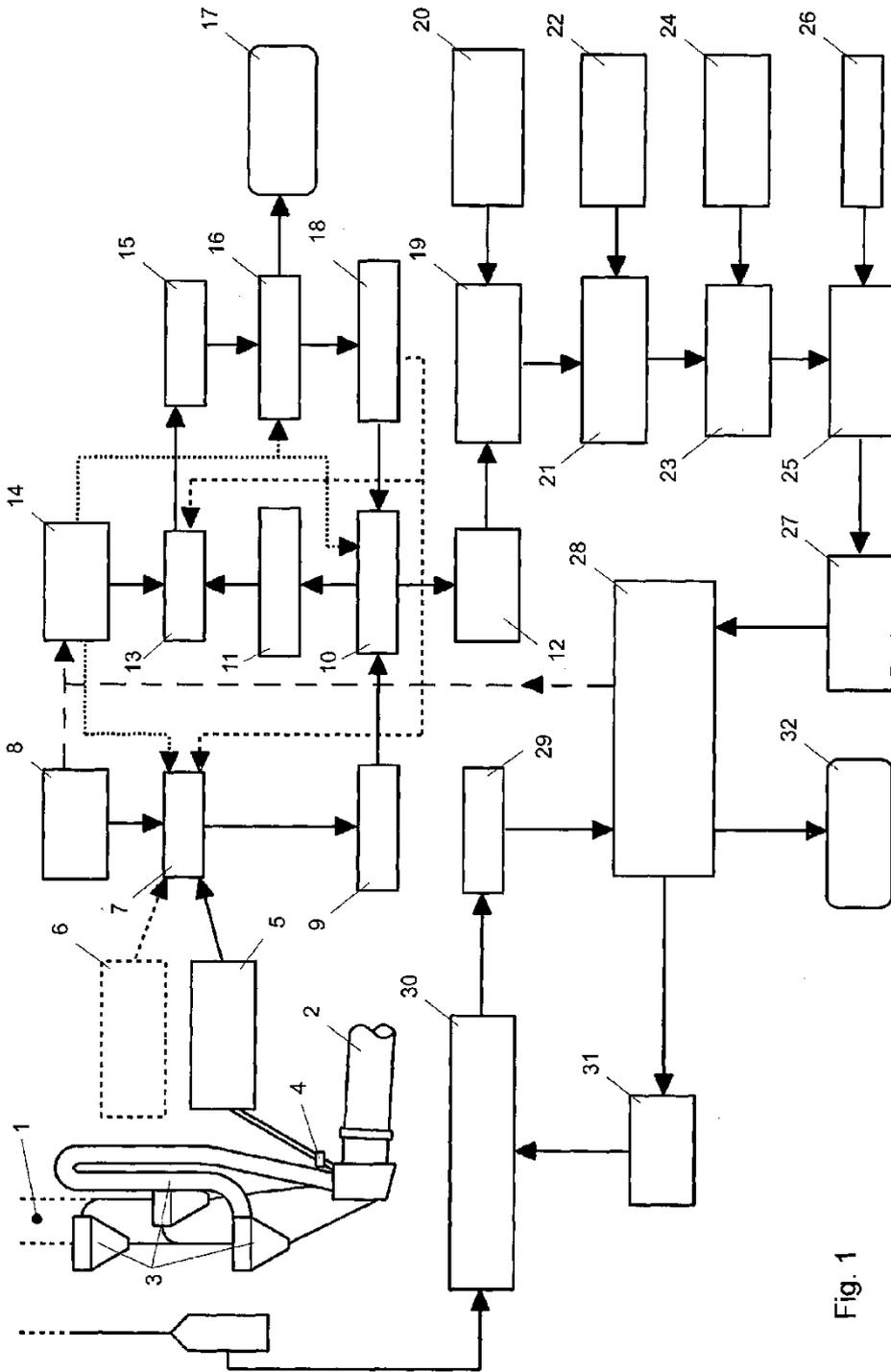


Fig. 1

