

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 705**

51 Int. Cl.:

**C04B 7/345** (2006.01)

**C04B 7/44** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 28/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2005 PCT/IB2005/001942**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2006 WO06016210**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2005 E 05780145 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 1771396**

54 Título: **Proceso para producir clínker de cemento Portland**

30 Prioridad:

**05.08.2004 MX PA04007614**

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

**19.06.2017**

73 Titular/es:

**CEMEX RESEARCH GROUP AG (100.0%)  
RÖMERSTRASSE 13  
2555 BRÜGG, CH**

72 Inventor/es:

**RAMIREZ TOBIAS, HOMERO y  
CASTILLO LINTON, CARLOS ENRIQUE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 617 705 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

Proceso para producir clínker de cemento Portland

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso con el fin de producir un clínker de cemento y, de forma específica, se refiere a un proceso con el fin de producir clínker de cemento Portland a baja temperatura fijando el  $\text{SO}_3$  del coque de petróleo producido por la fusión de coque de petróleo con un contenido de azufre elevado.

10

## Antecedentes de la invención

Los procesos y las plantas usados para fabricar clínker de cemento Portland se conocen bien. Por lo general, el proceso de fabricación consiste en la preparación de una harina de cemento sin procesar (mezcla sin procesar) que comprende una mezcla de materiales tales como caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), arcilla (materiales arcillosos) (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y minerales de hierro (por ejemplo,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Por lo general, la preparación de la harina de cemento sin procesar incluye las etapas de secar, pulverizar y suministrar dichos materiales en proporciones adecuadas para conseguir un clínker con la composición requerida para obtener una mezcla de harina de cemento sin procesar que tenga la calidad final deseada. Una vez que la harina de cemento sin procesar se prepara, pulveriza y homogeneiza con la composición requerida, se realizan las siguientes etapas en el proceso de fabricación del clínker de cemento Portland: i) alimentar dicha harina de cemento sin procesar preparada a un horno pasando a través de un calentador previo; ii) calcinar dicha harina de cemento sin procesar calentada previamente para transformar el  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ ; iii) alimentar la combinación calcinada a un horno de sinterización; y iv) sinterizar (también conocido como formación de clínker) la harina de cemento calcinada para formar las fases de clínker tales como silicato tricálcico (alita -  $\text{C}_3\text{S}$ ), silicato dicálcico (belita -  $\text{C}_2\text{S}$ ), aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) y aluminoferrita tetracálcica ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) y otras fases minoritarias.

15

20

25

30

Para realizar este proceso, se requieren grandes cantidades de energía durante las etapas de secado, calcinado y sinterizado (formación de clínker) para mantener las temperaturas elevadas en el proceso, que son de aproximadamente  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , con lo que se requiere el consumo de grandes cantidades de combustible.

35

En la actualidad, la disponibilidad de combustibles con un contenido de azufre elevado (S) y su menor coste representan una oportunidad para la industria del cemento, sin embargo, su uso requiere un funcionamiento y manipulación especiales con nuevos métodos para facilitar su uso sin detrimento del funcionamiento continuo del horno.

40

45

Uno de los combustibles de menor coste disponibles es el coque de petróleo que tiene un contenido de azufre elevado. Debido a su naturaleza, por lo general tiene un contenido de azufre elemental (S) elevado que varía de un 4,5 % a más de un 7 %. El azufre incluido en el combustible tiene un efecto significativo cuando se incluye en el proceso de combustión en la fabricación de clínker de cemento. Por un lado, este tipo de combustible genera calor necesario para mantener la temperatura elevada del proceso. Por otro lado, produce  $\text{SO}_2$  que, cuando se añade al  $\text{SO}_2$  que proviene del contenido de azufre en los materiales sin procesar usados convencionalmente para formar la harina de cemento sin procesar, representa una cantidad significativa. Este contenido de azufre puede producir bloqueos en el calentador previo cuando se precipita en las zonas más frías del calentador previo o del horno ( $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ ) si no se usan etapas o medidas especiales o no se usan métodos de compensación adecuados para el procesamiento.

50

55

60

Como se sabe, el  $\text{SO}_2$  contenido tanto en los gases de combustión así como en las harinas de cemento sin procesar entrar en contacto directo con el  $\text{CaO}$  (cal viva) y otros compuestos, formando compuestos de calcio sulfatado (sulfitos y sulfatos de calcio,  $\text{CaSO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$ ). Cuando se someten a las altas temperaturas para formar las fases de clínker, que son más elevadas que las de la temperatura de descomposición, los compuestos sulfatados se descomponen de nuevo en  $\text{SO}_2$  y  $\text{CaO}$ . El último reacciona para formar nuevos compuestos de clínker, y el  $\text{SO}_2$  transportado en los gases de combustión vuelve de nuevo hacia la entrada de sólidos en el horno para reaccionar de nuevo con el recién obtenido  $\text{CaO}$  entrante. De este modo, se establece un ciclo continuo con concentraciones de azufre cada vez mayores. Después de alcanzar concentraciones de  $\text{SO}_2$  suficientemente elevadas, y al no tener salida, los compuestos de azufre precipitan en las zonas más frías del calentador previo formando acumulaciones y bloqueos, tal como en el calentador previo, la cámara de humos, en el propio horno, etc. Esto produce alteraciones en el funcionamiento continuo del proceso reduciendo la eficacia y, en casos más graves, detiene el funcionamiento del conjunto; por ejemplo, cuando se forman anillos en el horno de formación de clínker.

65

En la técnica, se han realizado esfuerzos que tratan de diseñar instalaciones, equipos y/o procesos que permitan el uso de combustibles sólidos con un contenido de azufre elevado intentando resolver los problemas relacionados con la formación y acumulación excesiva de  $\text{SO}_2$ . Sin embargo, la mayoría de los procesos y/o plantas para fabricar el clínker de cemento Portland usando combustible sólido con un contenido de azufre elevado presentan ciertas desventajas con respecto a la complejidad de los procesos y equipos, así como costes elevados. Un análisis más detallado de los esfuerzos realizados en relación con esta tecnología se establece en el documento de Patente de

Estados Unidos de América n.º 6.599.123, con fecha de 29 de julio de 2003, titulado "Method for producing a cement clinker using coke with a high sulfur content". Una solución propuesta para los problemas asociados con el uso de combustible sólidos con un contenido de azufre elevado es la que se describe en el documento de Patente de Estados Unidos de América n.º 6.383.283 en el documento de Patente de Estados Unidos de América n.º concedida el 7 de mayo de 2002 a Joseph E. Doument, titulado "Control of the production of cement clinker through the analysis of sulfur in the final product". Desafortunadamente, los procesos y/o plantas mencionados en dicho documento, que usan combustibles de un contenido de azufre elevado con el fin de producir el clínker de cemento Portland, no son de utilidad para la fabricación de un clínker a bajas temperaturas en el que la harina de cemento sin procesar no incluye componentes sulfurados ni agentes que fomenten la creación de nuevas fases de clínker.

Los procesos para la producción de un clínker de cemento a bajas temperaturas o con bajo consumo de energía que reducen el consumo de combustible se realizan introduciendo agentes mineralizantes en la mezcla de alimentación sin procesar. De forma convencional, en la harina de cemento sin procesar se usan, como componentes, agentes mineralizantes tales como fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) y sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4$ ). Se sabe que la adición de agentes mineralizantes puede alterar la velocidad a la que se produce la formación de clínker, acelerando de ese modo la reacción y disminuyendo la energía requerida para la formación de clínker.

Por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos de América n.º 5.698.027 describe un método y una planta para producir el clínker de cemento Portland mineralizado, en el que la fuente de mineralización preferente es un subproducto de la desulfuración de gases de combustión. El proceso y la planta de escritos requieren equipos y etapas adicionales para el tratamiento o alimentación del subproducto de los gases de combustión para el proceso de producción del clínker. Además, con el fin de evitar problemas de bloqueo o acumulación resultantes de la descomposición del sulfato cálcico, la alimentación del agente mineralizante se deberá producir en: i) la zona de calcinación, ii) el conducto de aire terciario, o iii) la zona de calcinación previa. El documento de patente n.º 5.698.027 es incorrecto cuando sugiere que el agente mineralizante se debe alimentar directamente en la harina de cemento sin procesar introducida en el horno de formación de clínker. Del mismo modo, ni muestra ni proporciona ejemplos de cómo se puede usar el combustible sólido con un contenido de azufre elevado (por ejemplo, coque de petróleo) como una fuente de mineralización en todas las etapas del proceso.

El documento de patente española n.º 8605210 concedida al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con el título "Procedimiento para obtener clínker de bajo consumo de energía usando fluorita y sulfatos como componentes sin procesar", proporciona un método en el que la harina de cemento sin procesar se mezcla junto con la fluorita y el componente de sulfato ( $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$ ). Esta patente española no menciona la aplicación específica del combustible de coque con un contenido de azufre elevado ni su proceso específico, en el que el azufre liberado por la combustión del combustible se fija en la harina calcinada dentro del horno de formación de clínker con el fin de crear el componente de sulfato sin los problemas de acumulación y bloqueo que se producen cuando se usa este tipo de combustible. A su debido tiempo, el método descrito usa un corrector de la composición de clínker resultante con el fin de ajustar el contenido del agente de formación de fases.

La Publicación Internacional N° WO 93/21122 con fecha de 28 de octubre de 1992, publicada en el nombre de Aalborg Portland A/S, con el título "Composition of Cement", describe la combinación de un cemento mineralizado, en otras palabras cemento producido usando un agente mineralizante, con un "expansor" con el fin de obtener una reducción significativa en el consumo de energía y bajas emisiones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_x$ . Se sabe que la adición de un agente mineralizante al clínker aumentará su reactividad con el fin de usar menos en la preparación del cemento. El presente documento se refiere al hecho de que el componente de sulfato se puede introducir en el horno como parte del combustible, en otras palabras, usando combustible que contenga azufre. Sin embargo, no describe la aplicación específica de un combustible que contiene azufre ni de un combustible de coque sólido con un contenido de azufre elevado o un proceso específico en el que el azufre liberado por la combustión del combustible se fija en la harina calcinada en el horno de formación de clínker con el fin de crear el componente de sulfato, sin tener que tratar con los problemas presentados cuando se usan estos tipos de combustible.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, no hay ningún documento en este campo que describa o sugiera un proceso para producir clínker de cemento Portland a bajas temperaturas fijando el azufre producido por combustión de combustible de coque con un contenido de azufre elevado superior a un 6,5 % en el que no se producen compuestos sulfatados en la harina de cemento sin procesar. Además, ninguno de los documentos mencionados anteriormente describe las fases del clínker producido mediante este proceso. Por lo tanto, se necesita un proceso que permita que el clínker se produzca de manera más económica y más eficaz a bajas temperaturas usando combustibles con un contenido de azufre elevado tales como coque de petróleo. Esto evitará problemas de descomposición de  $\text{CaSO}_4$  así como los problemas relacionados con bloqueos e incrustaciones debido a concentraciones elevadas de  $\text{SO}_2$  y/o  $\text{SO}_3$  en el sistema.

Como resultado, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un proceso de baja energía para producir un clínker de cemento en el que en el clínker se establece un aumento del porcentaje de azufre generado por la combustión de combustible sólido con un contenido de azufre elevado, sin el uso de componente sulfatado en la harina de cemento sin procesar y con la adición de un agente que fomenta la formación de fases.

Otro objetivo de la presente invención es producir un clinker con nuevas fases, pero con características similares a las de un clinker de cemento Portland.

5 Otro objetivo de la invención es proporcionar un clinker de cemento que opcionalmente requerirá la adición de un corrector de la composición de clinker resultante dependiendo de la calidad y del contenido de azufre del combustible sólido.

Sumario de la invención en

10 La invención implica un método con el fin de producir clinker de cemento Portland a bajas temperaturas que incluye las etapas de: preparar una harina de cemento sin procesar basándose en el Factor de Saturación de Cal (LSF), el Módulo de Sílice (SM) y el Módulo de Alúmina (AM) y el ajuste del refinamiento de la mezcla sin procesar, siendo el LSF inferior a 1, el SM entre 2 y 3 y el AM entre 0 y 3, y el ajuste del refinamiento deberá ser aproximadamente un 80 % del refinamiento en una malla n.200 (aproximadamente 75 micrómetros); alimentar la harina de cemento sin procesar; calentar previamente la harina de cemento sin procesar; calcinar la harina de cemento sin procesar tratada previamente; sinterizar la harina de cemento sin procesar calcinada con el fin de producir el clinker de cemento Portland; y enfriar el clinker de cemento; en el que los módulos de control de la etapa a) para la preparación de harina de cemento sin procesar se basan en el contenido de azufre del combustible sólido que se quemara y se fijará en la harina de cemento sin procesar calcinada; y en el que la harina de cemento sin procesar no incluye compuestos sulfatados sino que en su lugar se añade un agente con el fin de fomentar la formación de las fases de clinker en la harina de cemento sin procesar antes de la alimentación en la etapa b); y los parámetros de funcionamiento del horno se controlan con el fin de permitir un aumento o fijación total del azufre generado al quemar el combustible sólido en la harina de cemento sin procesar calcinada tal como  $\text{CaSO}_4$  con el fin de crear nuevas fases adicionales.

25 La invención tan incluye la producción de un clinker de cemento de tipo Portland producido a bajas temperaturas al quemar coque de petróleo con un contenido de azufre de al menos un 6,5 %, en el que el clinker incluye nuevas fases adicionales.

30 Descripción detallada de realizaciones preferentes ilustrativas de la invención

Como saben los inventores, un proceso convencional con el fin de producir clinker de cemento Portland incluye las etapas de: i) alimentar la harina de cemento sin procesar; ii) calentar previamente la harina de cemento sin procesar usando un sistema de calentamiento previo; iii) calcinar previamente la harina de cemento sin procesar calentada previamente usando un calcinador previo; iv) sinterizar la harina de cemento sin procesar calcinada en un horno preferentemente giratorio con el fin de producir el clinker de cemento; y v) enfriar el clinker de cemento resultante.

La harina de cemento sin procesar alimentada al horno giratorio se calienta previamente y se descarbonata parcialmente en un sistema de calentamiento previo y en un calcinador previo usando el calentamiento de los gases de combustión extraídos del horno giratorio y del calcinador previo. A medida que los gases de combustión y la harina de cemento sin procesar se mezclan, la cal ( $\text{CaO}$ ) en la harina de cemento sin procesar y el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) en los gases de combustión reaccionan para formar compuestos de calcio sulfatado tales como sulfito cálcico ( $\text{CaSO}_3$ ). El sulfito cálcico se forma en el calentador previo y en la entrada giratoria. El sulfito cálcico reacciona con el oxígeno dentro del sistema de calentamiento previo para formar sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4$ ), si hay suficiente oxígeno. Si no hay suficiente oxígeno en la atmósfera en la entrada de sólidos en el horno para crear una atmósfera vigorosamente oxidante, el sulfato cálcico se puede descomponer en cal ( $\text{CaO}$ ) y dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) para generar acumulaciones en la entrada de sólidos en el horno. Si no hay suficiente oxígeno en el horno giratorio, se creará monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) que es un súper reductor y que facilitará la descomposición del sulfato cálcico a temperaturas inferiores a 1 500 °C. Esta descomposición también conduce a un aumento de la concentración del dióxido de azufre en el gas dentro del horno, lo que conduce a depósitos de compuestos de azufre en las paredes del sistema de calentamiento previo o en la entrada de sólidos en el horno. Los depósitos de compuestos de azufre aumentan cuando se quema un combustible sólido con un contenido de azufre elevado (es decir, aproximadamente un 6,5 %), tal como coque de petróleo, debido al aumento de la concentración de dióxido de azufre en el gas del horno. El aumento de la circulación de azufre en los gases produce un aumento de la cantidad de compuestos sulfatados. Esto puede dar como resultado depósitos hasta un grado suficiente para bloquear la entrada del horno, el calentador previo (incluyendo los ciclones del calentador previo y las líneas que conectan los ciclones), parando de ese modo la producción.

60 Para asegurar el uso eficaz del coque de petróleo con un contenido de azufre elevado (aproximadamente un 6,5 % en peso), la harina de cemento sin procesar se debe someter a un tratamiento previo para mejorar sus características fisicoquímicas. Por lo tanto, la preparación de componentes de la mezcla de harina de cemento sin procesar para la producción de clinker de cemento Portland a bajas temperaturas usando la presente invención se realiza de acuerdo con las enseñanzas del documento de patente de Estados Unidos de América n.º 6.599.123.

65 Para el tratamiento de la harina de cemento sin procesar, también denominado aumento dirigido, se considera la evaluación y mejora de la capacidad de combustión de la harina de cemento sin procesar por medio del ajuste a los

## ES 2 617 705 T3

módulos de control, el ajuste al refinamiento de la harina de cemento sin procesar medido en mallas n.200 (75 micrómetros) y n.50 (300 micrómetros).

5 La harina de cemento sin procesar por lo general está formada por caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), arcillas ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y mineral de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), en proporciones adecuadas para conseguir la calidad deseada para el clínker de cemento, es decir, en una cantidad adecuada de los compuestos requeridos principalmente para formar el clínker, por ejemplo, silicato tricálcico. El control de las proporciones de los materiales sin procesar se realiza por medio de la relación de los compuestos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) denominada módulos de control. En general, dichos módulos de control son:

10

Los módulos de control se calculan de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

a) Factor de Saturación de Cal

15

$$\text{LSF} = \text{CaO} / (2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3).$$

b) Módulo de sílice

20

$$\text{SM} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3).$$

c) Módulo de alúmina

25

Como se sabe, los valores elevados de los módulos de control, por ejemplo, en el Factor de Saturación de Cal (LSF), el Módulo de Sílice (SM) y el Módulo de Alúmina (AM), dan como resultado harinas de cemento sin procesar difíciles de transformar en clínker (baja capacidad de combustión), véase la Tabla 1. Estos muestran la capacidad de combustión de la harina de cemento sin procesar como una función del LSF. Además, los inventores saben que el refinamiento de la harina de cemento sin procesar (tamaño de partícula) también influye en la capacidad de combustión de la misma, aunque para una harina de cemento sin procesar más fina (véase la Tabla 2), la capacidad de combustión aumenta.

30

TABLA 1  
% de Cal Libre

LSF	T = 1350 grados C.	T = 1450 grados C
88	1,415	0,408
90	1,63	0,815
92	2,068	0,827
94	3,0385	1,304
96	3,78	2,00
98	5,44	2,979

TABLA 2

Malla-200 (para LSF 92)	Muestra	Malla-200 (para LSF 98)	LSF 92 % de Cal libre		LSF 98 % de cal libre	
			1380 grados C	1450 grados C	1380 grados C	1450 grados C
76,75	1	76,75	1,95	0,74	*	*
78,75	2	78,00	1,82	0,67	2,75	1,44
80,74	3	80,40	1,62	0,62	2,21	1,11
82,66	4	83,70	1,45	0,51	1,88	0,92
85,17	5	84,30	1,42	0,49	1,86	0,74
87,00	6	86,60	1,35	0,45	1,69	0,68

Malla-200 (para LSF 92)	Muestra	Malla-200 (para LSF 98)	LSF 92 % de Cal libre		LSF 98 % de cal libre	
			1380 grados C	1450 grados C	1380 grados C	1450 grados C
89,00	7	88,00	1,31	0,41	1,61	0,61

Usando el proceso de tratamiento u optimización de las características fisicoquímicas y el refinamiento de la harina de cemento sin procesar, es posible hacer un uso eficaz de un combustible sólido con un contenido de azufre elevado, evitando de este modo problemas relacionados con la combustión de dicho combustible, en particular el bloqueo durante las etapas de calentamiento previo, bloqueo de las cámara de gases y la formación de anillos en el horno de sinterización debido a concentraciones elevadas de azufre en los gases de combustión.

Usando la presente invención, los valores de los módulos de control para la formulación de la mezcla de harina de cemento sin se modificarán u optimizarán como resultado del combustible sólido con un contenido de azufre elevado que se quemará. Preferentemente, los valores de los módulos de control para la formulación de la mezcla de harina de cemento sin procesar se basarán principalmente en la cantidad de azufre contenido en un combustible sólido a quemar, por ejemplo coque de petróleo, que se establecerá a un porcentaje más elevado en el clínker resultante, tal como sulfato cálcico.

Así como componentes convencionales (caliza [CaCO<sub>3</sub>], arcillas [SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] y mineral de hierro [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], la harina de cemento sin procesar a la presente invención incluye un agente que fomenta la formación de fases o una mezcla que es diferente a un compuesto de sulfato. Una técnica de la presente invención es el no uso de componentes sulfatados en la harina de cemento sin procesar. El agente usado con el fin de fomentar la formación de fases de la invención se selecciona entre industrias de escoria residual del acero, cobre, etc.; fluorosilicato cálcico, sales de metales pesados tales como cinc, cobre, molibdeno; sales alcalinas de sodio, potasio o litio, fluorita, escoria de materiales preciosos tales como oro, plata y platino. El agente usado con el fin de fomentar la formación de fases se añadirá a la harina de cemento sin procesar en una cantidad que variará de aproximadamente un 0,1 a un 1,0 % del peso de la harina de cemento sin procesar.

La adición del agente que fomentará la formación de fases en la presente invención o una mezcla de agentes que son compuestos no sulfatados y que normalmente no se usan en la harina de cemento sin procesar, puede alterar la velocidad a la que se produce la reacción de formación de clínker y puede disminuir el consumo de energía requerido para dicha reacción de formación de clínker para obtener el clínker a una temperatura de aproximadamente 1300 °C.

Después de tratar la harina de cemento sin procesar para optimizar sus características fisicoquímicas como se ha mencionado anteriormente y después de añadir el agente con el fin de fomentar la formación de fases en una proporción de aproximadamente un 0,1 a un 1 % del peso total de dicha harina de cemento sin procesar, se alimenta en un calentador previo y posteriormente en un calcinador previo para someter la harina de cemento sin procesar optimizada a operaciones de calentamiento, secado y descarbonatación. Esto se realiza a través de un contacto próximo con los gases de combustión del combustible alimentado en el quemador del calcinador previo y/o en el quemador principal del horno giratorio de formación de clínker, en el que el S producido principalmente como SO<sub>2</sub> mediante los gases de combustión del coque de petróleo con un contenido de azufre elevado (superior a un 6,5 %), entra en contacto íntimo con la harina de cemento sin procesar para fijarse a sí mismo en dicha harina de cemento sin procesar y en conjunto con la forma CaO de los compuestos sulfatados tales como CaSO<sub>3</sub> y CaSO<sub>4</sub> entre otros, producidos por la reacción de la cal (CaO) de la harina de cemento sin procesar y el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) contenido en dichos gases de combustión.

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el uso de una harina de cemento sin procesar optimizada que no incluya la adición de componentes sulfatados, pero que incluya al menos un agente con el fin de fomentar la formación de fases de clínker, combinado con el control de ciertos parámetros del proceso tales como: i) tiempo de permanencia de la harina de cemento sin procesar optimizada, ii) control del SO<sub>3</sub> y del O<sub>2</sub> en la entrada del horno asegura la oxidación del compuesto de azufre proporcionado por el combustible (por ejemplo coque con un contenido de azufre de al menos un 6,5 %), iii) control del CO en la entrada del horno en una cantidad inferior o igual a 500 ppm, e y iv) control de la temperatura (entre 1250 y 1300 °C) dentro del horno, permite un aumento, sino la fijación total del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la harina de cemento sin procesar calcinada tal como CaSO<sub>4</sub> con el fin de crear nuevas fases deseadas adicionales, tales como C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S y/o CS.

A continuación, se usa un corrector de la composición de clínker resultante para ajustar el contenido del agente con el fin de fomentar la formación de fases. Dicho corrector de la composición se selecciona entre un grupo que incluye anhídrido, bastnasita, pirita, langbeinita, bario, cualquier residuo industrial que contenga azufre, gases resultantes de la desulfuración de gases de combustión, polvos de hornos de cemento, etc.

En otras palabras y como se establece en el documento de Patente de Estados Unidos de América n.º 6.599.123, la reducción de la temperatura en la etapa de formación de clínker es fundamental como una medida de

funcionamiento con el fin de poder usar coque con un contenido de azufre elevado (por ejemplo, al menos un 6,5 %), evitando de este modo en la medida de lo posible problemas asociados con dicho coque.

5 De acuerdo con la invención, las condiciones de funcionamiento del horno de formación de clínker se deben seleccionar un modo tal que, en conjunto con el material sin procesar optimizado, el agente con el fin de fomentar la formación de fases de clínker y los controles mencionados anteriormente, el azufre del coque de petróleo con un contenido de azufre elevado, es decir, con más de un 6,5 % del peso de azufre se puedan fijar de forma eficaz en el clínker.

10 Un factor importante para conseguir la reducción de la temperatura de formación de clínker y para minimizar los problemas relacionados con los compuestos sulfatados producidos por la reacción de CaO y los gases de combustión del combustible con un contenido de azufre elevado para obtener un clínker con propiedades adecuadas, reside en la medición del contenido de azufre que se fija y que es una parte de la composición de clínker medida como SO<sub>3</sub>. El parámetro de control para el SO<sub>3</sub> en el clínker se establece como una función del azufre  
15 producido que se produce mediante la combustión del combustible sólido.

El proceso con el fin de producir el de clínker de cemento la presente invención también considera, como otro factor importante para el control del proceso, la medición del SO<sub>3</sub> en el material calcinado que proviene del ciclón previo en la entrada del horno, el aumento del contenido de SO<sub>3</sub> en este material calcinado indica que el ciclo de azufre (dentro del sistema) se está concentrando. Por lo tanto, el clínker producido en el horno rotatorio de formación de clínker que utiliza el proceso de la presente invención usando coque con un contenido de azufre elevado permite una reducción en, e incluso elimina la necesidad de, la adición de un corrector de la composición de clínker resultante (por ejemplo, yeso (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)) en el cemento, como regulador de los tiempos de fraguado.  
20 Los inventores proporcionan los siguientes ejemplos solamente con fines ilustrativos y en ningún modo pretenden limitar el alcance de la presente invención.  
25

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

30 Una harina de cemento sin procesar se prepara basándose en un combustible sólido con un contenido de azufre elevado, tal como coque de petróleo con más de un 8,5 % de azufre. Los materiales con los que se forma la harina de cemento sin procesar incluyen caliza y arcillas y se tratan para preparar una harina de cemento sin procesar optimizada de la cual un 65,3 % de su peso es caliza y un 29,3 % de su peso es arcilla, basándose en el peso total  
35 de la harina de cemento sin procesar, que presenta los siguientes módulos de control:

Materiales	
Caliza	65,3 %
Arcillas	29,3 %
LFS	95-96 %
SM	2,7-2,8
AM	2,8-2,9

40 Antes de alimentar la harina de cemento sin procesar optimizada, se añade fluorita en la cantidad de un 0,25 % basándose en el peso total de la harina de cemento sin procesar optimizada con el fin de fomentar la formación de fases.

La harina de cemento sin procesar optimizada se alimenta en un horno de formación de clínker pasando a través de un calentador previo y un calcinador previo en los que el contenido de SO<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> se controla en la entrada del horno para asegurar la oxidación del compuesto de azufre, y se comprueba que el contenido de CO en la entrada del  
45 horno sea inferior o igual a 500 ppm. La reacción de formación de clínker en el horno se produce a una temperatura de 1300 °C y se requiere un tiempo de permanencia adecuado con el fin de permitir un aumento de la fijación de hasta un 100 % del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la harina de cemento sin procesar calcinada tal como CaSO<sub>4</sub> y otros compuestos sulfatados. Esto creará un clínker with las siguientes fases mineralógicas adicionales:  
50

Fases mineralógicas del clínker	
C <sub>3</sub> S	++++

## ES 2 617 705 T3

Fases mineralógicas del clínker	
C <sub>2</sub> S	+++
C <sub>3</sub> A	++
C <sub>4</sub> AF	++
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> $\hat{S}$	+
C $\hat{S}$	+

Una vez que se ha producido la reacción de formación de clínker y se han formado nuevas fases adicionales, el clínker se dirige a un enfriador en el que el clínker resultante tiene la siguiente composición: dos

Compuesto	Clínker ( % )
SiO <sub>2</sub>	21,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02
CaO	64,80
MgO	1,37
SO <sub>3</sub>	3,12
Na <sub>2</sub> O	0,36
K <sub>2</sub> O	0,74
TiO <sub>2</sub>	0,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
CaF <sub>2</sub>	0,51
<i>TOTAL</i>	100,4
Cal Libre	1,05
LFS	95,46
SM	2,74
AM	2,86

5

### Ejemplo 2.

10 Una harina de cemento sin procesar se preparan son un combustible sólido con un contenido de azufre elevado, tal como coque de petróleo con más de un 8.5 % de azufre. Los materiales con los que se forma la harina de cemento sin procesar incluyen caliza, arcillas, mineral de hierro y ceniza T y se tratan para preparar una harina de cemento sin procesar optimizada de la cual un 66,4 % de su peso es caliza, un 29,1 % de arcillas, un 1,5 % de mineral de hierro y entre un 3,0 % y un 5,0 % de ceniza T, basándose en el peso total de la harina de cemento sin procesar, que presenta los siguientes módulos de control:

Materiales	
Caliza	66,4 %
Arcillas	29,1 %

## ES 2 617 705 T3

Materiales	
Mineral de Hierro	1,5 %
Ceniza T	3,0 a 5,0 %
LFS	96 - 97 %
SM	2,0 - 2,4
AM	1,9 - 2,0

5 Antes de alimentar la harina de cemento sin procesar optimizada, se añade fluorita en la cantidad de un 0,30 % basándose en el peso total de la harina de cemento sin procesar optimizada con el fin de fomentar la formación de fases.

10 La harina de cemento sin procesar optimizada se alimenta en un horno de formación de clínker pasando a través de un calentador previo en el que el contenido de  $\text{SO}_3 \text{O}_2$  se controla en la entrada del horno para asegurar la oxidación del compuesto de azufre, y se comprueba que el contenido de CO en la entrada del horno sea inferior o igual a 500 ppm. La reacción de formación de clínker en el horno se produce a una temperatura de 1300 °C y se requiere un tiempo de permanencia adecuado con el fin de permitir un aumento de la fijación de hasta un 100 % del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la harina de cemento sin procesar calcinada tal como  $\text{CaSO}_4$  y otros compuestos sulfatados. Esto creará un clínker con las siguientes fases mineralógicas adicionales:

Fases mineralógicas del clínker	
$\text{C}_3\text{S}$	++++
$\text{C}_2\text{S}$	+++
$\text{C}_4\text{AF}$	++
$\text{C}_3\text{A}$	++
$\text{C}\bar{\text{S}}$	+

15 Una vez que se ha producido la reacción de formación de clínker y se han formado nuevas fases adicionales, el clínker se conduce a un enfriador satélite en el que el clínker resultante tiene la siguiente composición:

Compuesto	Clínker (%)
$\text{SiO}_2$	20,32
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,91
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,16
CaO	63,79
MgO	1,26
$\text{SO}_3$	2,99
$\text{Na}_2\text{O}$	0,29
$\text{K}_2\text{O}$	1,09
$\text{TiO}_2$	0,26
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,10
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0,12

## ES 2 617 705 T3

Compuesto	Clínker ( %)
CaF <sub>2</sub>	0,71
TOTAL	100,0
Cal Libre	0,77
LFS	96,75
SM	2,24
AM	1,87

**REIVINDICACIONES**

1. Un método con el fin de producir clínker de cemento Portland a temperaturas bajas entre 1250 y 1300 °C, que incluye las etapas de:

- 5 a) preparar una harina de cemento sin procesar basándose en el Factor de Saturación de Cal (LSF), el Módulo de Sílice (SM) y el Módulo de Alúmina (AM) y el ajuste del refinamiento de la mezcla sin procesar, con el LSF siendo inferior a 1, el SM entre 2 y 3 y el AM entre 0 y 3, y el ajuste del refinamiento debe ser aproximadamente un 80 % del refinamiento en una malla n.200 (aproximadamente 75 micrómetros);
- 10 b) alimentar la harina de cemento sin procesar;
- c) calentar previamente la harina de cemento sin procesar;
- d) calcinar la harina de cemento sin procesar calentada previamente;
- e) sintetizar la harina de cemento sin procesar calcinada con el fin de producir clínker de cemento Portland; y
- 15 f) enfriar el clínker de cemento;

Este proceso se caracteriza por lo siguiente:

los módulos de control de la etapa a) para la preparación de la harina de cemento sin procesar se basan en el contenido de azufre del combustible sólido que se quemarán y se fijarán en la harina de cemento sin procesar calcinada;

la harina de cemento sin procesar no incluye compuestos sulfatados, en su lugar contiene un agente que se añade con el fin de fomentar la formación de las fases de clínker en la harina de cemento sin procesar antes de la alimentación en la etapa b); y

los parámetros de funcionamiento del horno se controlan como sigue a continuación:

- 25 i) Tiempo de permanencia de la harina de cemento sin procesar en el horno;
- ii) SO<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> en la entrada del horno para asegurar la oxidación del compuesto de azufre creado por el combustible con un contenido de azufre de al menos un 6,5 %;
- 30 iii) CO en la entrada del horno inferior o igual a 500 ppm; y
- iv) Temperatura en el horno entre 1250 y 1300 °C; con el fin de permitir, si no totalmente, al menos un aumento de la fijación del azufre generado por la combustión del combustible sólido en la harina de cemento sin procesar calcinada tal como CaSO<sub>4</sub> con el fin de crear nuevas fases adicionales.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, también caracterizado por el hecho de que el combustible sólido usado para calentar previamente, descarbonatar y sintetizar la harina de cemento sin procesar es coque de petróleo con un contenido de azufre superior a un 6,5 % de su peso total.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, también caracterizado por el hecho de que el agente usado con el fin de fomentar la formación de fases de clínker se selecciona entre el grupo formado por: escoria residual del acero, cobre e industrias similares; fluorosilicato cálcico, sales de metales pesados tales como cinc, cobre, molibdeno; sales alcalinas de sodio, potasio o litio, fluorita, escoria de materiales preciosos tales como oro, plata y platino.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que incluye la etapa de:

añadir un corrector a la composición de clínker resultante para ajustar el contenido del agente que fomenta la formación de fases.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, también caracterizado por el hecho de que el corrector de la composición de clínker resultante se selecciona entre el grupo formado por: anhidrita, bastnasita, pirita, langbeinita, bario, cualquier residuo industrial que contenga azufre, gases de desulfuración de gases de combustión, polvos de hornos de cemento y/o mezclas de los mismos.