

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 300**

51 Int. Cl.:

<b>C01F 11/18</b>	(2006.01)	<b>B01J 20/34</b>	(2006.01)
<b>C04B 2/10</b>	(2006.01)		
<b>C05D 3/02</b>	(2006.01)		
<b>B01J 20/04</b>	(2006.01)		
<b>C04B 9/11</b>	(2006.01)		
<b>C05D 5/00</b>	(2006.01)		
<b>C04B 9/20</b>	(2006.01)		
<b>B01D 53/62</b>	(2006.01)		
<b>C04B 2/12</b>	(2006.01)		
<b>B01J 20/28</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2006 PCT/AU2006/001573**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2007 WO07045050**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2006 E 06790412 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 1948565**

54 Título: **Compuesto de material Mg(OH)<sub>2</sub>.CaCO<sub>3</sub> y procedimiento de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

**21.10.2005 AU 2005905810**  
**06.02.2006 AU 2006900546**  
**31.03.2006 AU 2006901658**  
**18.04.2006 AU 2006901994**  
**03.05.2006 AU 2006902293**  
**22.08.2006 AU 2006904553**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.01.2019**

73 Titular/es:

**CALIX LTD (100.0%)**  
**102/38 Refinery Drive**  
**Pyrmont, NSW 2009, AU**

72 Inventor/es:

**SCEATS, MARK GEOFFREY y**  
**HORLEY, CONNOR JAMES**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 695 300 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**

Compuesto de material  $Mg(OH)_2 \cdot CaCO_3$  y procedimiento de fabricación del mismo

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un compuesto de material y a un procedimiento de fabricación del mismo. La invención también se refiere a usos del compuesto de material como componente cementante de un cemento, un fertilizante y un sorbente.

**Antecedentes**

Las partículas o gránulos a base de magnesio y/o calcio se usan ampliamente en una serie de aplicaciones, que incluyen cementos, fertilizantes y sorbentes.

10 Los cementos más comúnmente utilizados se forman con calcio como la base elemental del componente cementoso, generalmente en forma de cal,  $CaO$ . Estas formulaciones de cemento incluyen cal, cemento Portland y cementos mezclados de tipo Portland, tal como cementos de escoria Portland y cementos Portland de piedra caliza. El cemento Portland se produce a partir de clínker molido, y el clínker es una mezcla sinterizada de cal molida y componentes argilíceos ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ ) de arcilla, esquisto, marga, toba, ceniza, filita y pizarra, mezclados en proporciones para proporcionar una red con composiciones de  $3CaO \cdot SiO_2$  (50-70 %),  $2CaO \cdot SiO_2$  (15-30 %),  $3CaO \cdot Al_2O_3$  (5-10 %) y  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  (5-15 %).

20 La hidratación de tales cementos basados en calcio produce un exceso de Portlandita,  $Ca(OH)_2$ . La Portlandita tiene una alta solubilidad y, por lo tanto, tiene una movilidad y reactividad que se sabe que da como resultado cementos de baja calidad, a menos que se suprima de otra manera. Para obtener un buen cemento, el exceso de Portlandita reacciona, generalmente con puzolanas activadas. Tras el fraguado, el calcio se bloquea en compuestos de baja solubilidad y se producen cementos fuertes. Actualmente se entiende que muchas formulaciones de buenos cementos basados en calcio son aquellas que minimizan la Portlandita durante la hidratación. Existen otros requisitos para un buen cemento, por ejemplo, pequeños cambios de volumen en el fraguado, tasas de fraguado uniformes de los componentes cementosos, y estos se logran mediante la elección de aglutinantes, rellenos, aceleradores y similares. Sin embargo, un desafío esencial de las buenas formulaciones de cemento a base de calcio es hacer coincidir la actividad de las puzolanas para consumir la Portlandita. Esta restricción limita muchas formulaciones de cementos basados en calcio.

30 Por otro lado, los cementos a base de magnesio equivalente, en los que se pueden hacer, no tienen el mismo problema fundamental como cementos basados en calcio debido a brucita,  $Mg(OH)_2$  es insoluble, y no migra o reacciona fácilmente. Sin embargo, muchos de los cementos a base de magnesio anteriores, como los cementos Sorrel, tienen poca resistencia a la degradación del agua porque usan oxocloruro de magnesio y oxisulfato de magnesio, ya que el componente cementoso y los iones de cloruro y sulfato son responsables de las pobres propiedades. Estos materiales se usaron en cementos debido a que la magnesita  $MgO$  reactiva (cáustica) no estaba disponible. La calcinación del carbonato de magnesio en hornos convencionales produjo magnesita calcinada en la que la reactividad se había reducido por sinterización y tenía una reactividad pobre en los cementos, similar al mineral Periclase. Periclase se hidrata lentamente y no es un componente deseable para los cementos. Fue la dificultad de obtener magnesita reactiva a escala industrial lo que condujo al desarrollo de los cementos Sorrel.

40 Los cementos a base de magnesita generalmente requieren aditivos adicionales, tales como silicato de sodio, porque el propio hidrato no tiene aniones suficientes para formar un gel que fragüe. Por lo tanto, los cementos basados en magnesita de fraguado rápido se usan en muchas aplicaciones (reparaciones, etc.) y tienen formulaciones complejas.

45 La magnesita reactiva, a veces llamada magnesita cáustica, ahora se puede producir por calcinación cuidadosa, y se entiende que produce cementos excelentes. La menor solubilidad, en cinco órdenes de magnitud, de Brucita en comparación con Portlandita significa que puede haber una mayor diversidad de cementos posible cuando se usa magnesio en lugar de calcio porque se elimina la restricción de la solubilidad. Es decir, las formulaciones de estos cementos no requieren que se consuma la Brucita. Los cementos a base de magnesio tienen otras propiedades que los hacen deseables, por ejemplo, son livianos y con baja conductividad térmica, siendo estas propiedades en gran medida una propiedad del ion de magnesio en dichos materiales.

50 Aunque los cementos a base de magnesio pueden tener propiedades deseables, los depósitos de magnesita mineral  $MgCO_3$  son limitados, y el coste de extracción de magnesita de la salmuera es caro. Es decir, los cementos basados en magnesio generalmente no pueden competir con los cementos basados en calcio en el precio, excepto en aplicaciones de nicho.

55 Existen cementos basados en calcio y magnesio mezclados. Por ejemplo, el exceso de Portlandita en los cementos Portland se puede consumir mediante el uso de magnesita reactiva, que forma Brucita  $Mg(OH)_2$  insoluble. La cantidad de magnesita requerida para lograr esta formación puede ser relativamente pequeña, y estos cementos tienen muchas propiedades deseables.

A pesar de las muchas propiedades comunes de los cementos a base de calcio y magnesio y sus mezclas, hay muy pocas formulaciones de cemento que se producen a partir de dolomita calcinada. La dolomita es un mineral abundante, con una estructura cristalina basada en unidades de  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ . La estructura consiste en capas de octaedros de  $\text{CaO}_6$  y  $\text{MgO}_6$  estrictamente alternados con capas de carbonato intercaladas entre las mismas. Es decir, los iones de calcio y magnesio están muy cerca de la estructura cristalina. La dolomita puede calcinarse completamente en hornos convencionales para dar un material, Dolomía ( $\text{MgO} + \text{CaO}$ ), que comprende microcristalitos de magnesita ( $\text{MgO}$ ) y cal ( $\text{CaO}$ ). La separación de fases de  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$  es una consecuencia de la termodinámica, concretamente que los cristales de  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$  tienen una energía libre más baja que un cristal de  $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$  en el que el magnesio y el calcio están juntos en la celda unitaria del cristal. Los cementos basados en Dolomía no son satisfactorios porque los microcristales de magnesita se sinterizan a Periclase durante la calcinación, que no es reactivo, y se hidrata más lentamente que la cal.

Cementos basados en dolomita parcialmente calcinada se describen por Rechichi (patente US 6.200.381), en la que la dolomita se calcina parcialmente en una mezcla de carbonato de calcio y óxido de magnesio parcialmente calcinado. Se entiende que esta calcinación parcial produce una mezcla de microcristales de  $\text{MgO}$  y  $\text{CaCO}_3$  (J.E. Readman y R. Blom Phys. Chem. Chem. Phys 2005, 7, 1214-1219). Rechichi demostró el equivalente de hacer el mismo cemento a partir de una mezcla de  $\text{MgO}$  calcinado parcialmente por separado y gránulos de piedra caliza. Estos cementos a base de mezclas, a menudo con aditivos como sales inorgánicas (ácidos, sulfato de magnesio y sulfato de aluminio) tienen muchas propiedades y aplicaciones deseables, que incluyen la capacidad de utilizar materiales orgánicos y muchos otros materiales como aglutinantes, y el uso de agua de mar en el proceso de fraguado. Sin embargo, en los cementos basados en estas mezclas, el  $\text{CaCO}_3$  actúa principalmente como relleno y los beneficios de usar materia prima de dolomita no son claros. Los cementos no son sustancialmente diferentes de los elaborados a partir de  $\text{MgO}$  parcialmente calcinado.

Se ha demostrado en el laboratorio que condiciones experimentales se pueden encontrar en las que la dolomita se descompone a 640-700 °C en una mezcla de una solución sólida de  $\text{MgO}$  y  $\text{CaCO}_3$  y microcristales de  $\text{MgO}$  y  $\text{CaCO}_3$ , con considerable sinterización de  $\text{MgO}$ . (D.T. Beruto, R. Vecchiattini y M. Giordani, Thermochim. Acta 2003, 404, 25 (2003)). En trabajos posteriores, pudieron producir este material a alta presión de  $\text{CO}_2$  en una celda de Knudsen. (D. T. Beruto, R. Vecchiattini y M. Giordani, Thermochim. Acta 405, 183 (2003)). La solución sólida se identificó como un intermedio en la descomposición térmica a alta temperatura de dolomita a microcristales de  $\text{MgO}$  y  $\text{CaCO}_3$ , y no se identificaron las condiciones para producir la solución sólida pura. Bajo las condiciones experimentales, la sinterización de los materiales daría baja reactividad. No se han descrito medios de fabricación para este material a escala industrial.

Todos los cementos anteriores - calcio, magnesio y calcio/magnesio mezclados - reaccionan con dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en un proceso de carbonatación que es el inverso al de calcinación. Los iones de carbonato producidos por la carbonatación tienen enlaces más fuertes que los hidróxidos, por lo que la resistencia del cemento, en determinadas circunstancias, aumentará con el tiempo a medida que se produzca la carbonación. Sin embargo, la carbonación del cemento se desarrolla a partir de la superficie expuesta para dar un material no homogéneo, y los cambios de volumen pueden inducir el desarrollo de tensiones. Esto puede conducir al deterioro del cemento con el tiempo con carbonación. Los cementos pueden formularse de manera que el cambio de volumen sea pequeño o la carbonación sea lenta. Sin embargo, este requisito también limita las formulaciones de cemento.

El impacto sobre las emisiones de efecto invernadero de la fabricación de cemento es significativo, con más del 3 % de las emisiones antropogénicas procedentes de esta fuente. La liberación de  $\text{CO}_2$  durante la calcinación y su recuperación lenta por carbonación significa que el  $\text{CO}_2$  liberado impacta en el calentamiento global. Solo una pequeña fracción de cemento se recarboniza rápidamente porque la mayoría del cemento está demasiado lejos de una superficie expuesta. Solo alrededor del 40 % del  $\text{CO}_2$  liberado durante la calcinación se puede volver a recarbonatar en circunstancias óptimas. Por ejemplo, para el cemento Portland, las altas temperaturas utilizadas para hacer clínker de cemento conducen a ~ 100 % de calcinación.

Para cementos producidos a partir de la lechada de cal, el uso de gránulos de cal parcialmente calcinados en la suspensión conduce a una separación de fases en gránulos de Portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y calcita  $\text{CaCO}_3$ , y la calcita se incorpora en el cemento como relleno. No existe una ventaja neta en las emisiones de efecto invernadero debido a que la calcita reemplaza a otros rellenos, y no hay ahorros de emisiones. La alta solubilidad de la Portlandita es responsable de la separación de fases de la cal parcialmente calcinada durante la hidratación. Se observa que un control cuidadoso de la calcinación de la piedra caliza puede producir un material en el que se logra un 50 % de carbonación parcial, es decir,  $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3$ . Esta fase del material se separa en Portlandita y calcita como se describió anteriormente, cuando se hidrata.

Para cementos a base de magnesita, la calcinación parcial de gránulos de magnesita se puede lograr, pero esto es no homogéneo, ya que la calcinación se produce desde la superficie de los gránulos hacia el interior. La baja solubilidad de la Brucita y la magnesita es tal que esta separación se retiene en el proceso de hidratación, y el cemento es similar al cemento a base de magnesita que utiliza magnesita como relleno. No existe una ventaja neta en las emisiones de efecto invernadero debido a que la magnesita reemplaza a otros rellenos, y no hay ahorros de emisiones. La baja solubilidad de la Brucita es responsable de la mala mezcla durante la hidratación.

En resumen, no ha habido ningún proceso de fabricación de cemento práctico para cementos a base de calcio o magnesio que pueda tomar las ventajas de la mayor fuerza de una matriz de carbonato y una reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero. Los cementos generalmente requieren materiales adicionales, tal como puzolanas y silicatos solubles, para proporcionar los aniones necesarios para una matriz fuerte.

5 Idealmente, en base al volumen, la energía utilizada en la calcinación y el calor desprendido en el cemento que forma debe ser minimizado. La liberación de calor durante la formación de la suspensión y/o en la mezcla y el fraguado es una medida del desequilibrio energético en la formación de cementos. Una reducción de la demanda de energía sería beneficiosa con respecto al coste de producción. Si la hidratación y el fraguado se realizan en una sola etapa, como en el cemento Portland, el aumento de la temperatura puede causar tensiones en el cemento cuando se enfría. Para minimizar las entradas de energía de las calcinaciones, una técnica existente es reducir la cantidad de material cementoso mediante rellenos. El uso de materiales parcialmente calcinados no funciona para la cal o la magnesia, como se mencionó anteriormente. La carbonación de cementos basados en calcio y magnesio es una indicación adicional de que la termodinámica de estas formulaciones de cemento no está optimizada. Es decir, muchas formulaciones de cemento, después del fraguado, tienen una energía libre demasiado alta y son químicamente inestables.

20 En relación con los fertilizantes, la deficiencia de magnesio de los suelos es un problema generalizado, y comúnmente se produce en suelos ácidos. La deficiencia de magnesio se trata a menudo mediante el uso de dolomita molida, pero se entiende que los efectos beneficiosos no aparecen debido a la baja solubilidad de la dolomita. En suelos ácidos, la adición de un material básico, como la cal, tiene los efectos beneficiosos de aumentar el pH y desbloquear nutrientes esenciales del suelo. Se entiende que el uso de magnesia, o magnesia hidratada, puede proporcionar tanto la neutralización del magnesio como la de ácido. Sin embargo, la magnesia se produce a menudo como Periclase, que se sinteriza y no reacciona. Por ejemplo, Periclase solo hidrata lentamente a Brucita. La magnesia reactiva no es común y se cree que es demasiado costosa. Calentar la dolomita en hornos convencionales también conduce a una Periclase no reactiva.

25 En relación con sorbentes, cal y cal hidratada se utilizan ampliamente como sorbentes en aplicaciones industriales, y el uso de calcio como el elemento activo. Hay una serie de aplicaciones en las que el magnesio tiene propiedades más deseables; por ejemplo, en algunos procesos que requieren un proceso reversible, la unión de compuestos al calcio es demasiado fuerte y se considera que la temperatura de la reacción inversa (por ejemplo, calcinación) es demasiado alta. En general, el magnesio tiene una energía de unión inferior que el calcio, lo que lleva a una temperatura más baja para revertir la unión. Incluso cuando se prefiere el magnesio, el coste de la magnesia puede ser demasiado alto.

35 En relación con sorbentes, particularmente para captura de azufre y carbono, el uso de la piedra caliza calcinada como sorbente ha sido bien estudiado. La reactividad de los sorbentes se escala con el área superficial y el tamaño de los poros. Los tamaños de poro pequeños, a saber, microporos < 2 nm, tienden a obstruirse con sorbato, y las mesetas de eficiencia de sorción rápida. Hay un proceso más largo en el cual el sorbato se difunde a través de los gránulos, pero esto generalmente no se usa comercialmente. Se entiende que, en materiales producidos por calcinación convencional, el área superficial y los tamaños de poro se reducen por sinterización y se reduce la reactividad. Ahora también se entiende ( J.C. Albandades y D. Alvarez, Energy and Fuels, 2003, 17, 308-315) que es deseable producir sorbentes que tengan no solo una gran área superficial, sino también un volumen mesoporoso alto, con mesoporos que son de aproximadamente 5-20 nm de diámetro. Los mesoporos son menos propensos a la obstrucción, y estos materiales tienen un alto grado de sorción rápida. Fan y Gupta (patente US 5.779.464) describen la fabricación de un "súper sorbente" mesoporoso de caliza usando el proceso de calcinación de piedra caliza a cal, formando un hidrato y disolviendo el calcio, y precipitando pequeñas partículas de carbonato de calcio y calcinando estas partículas. Para muchas aplicaciones industriales de sorbentes sensibles al precio, como la captura de carbono, las etapas del proceso descritas por Fan y Gupta añadirán un coste que puede hacer que su "súper sorbente" sea demasiado caro.

50 Hay ventajas en el desarrollo de un sorbente a base de magnesio derivado de magesita o dolomita porque los requisitos de energía y de temperatura para el reprocesamiento de calcinación se reducen significativamente, sin pérdida del grado de unión requerida. En muchas aplicaciones en las que se requiere sorción reversible, se prefiere el material de magnesio sobre el calcio porque la entalpía de desorción es menor con la reacción de magnesio que la reacción de calcio. Así, la temperatura de descomposición de  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$  (calcinación) es de aproximadamente 895 °C, mientras que el de  $\text{MgCO}_3$  a  $\text{MgO}$  es de aproximadamente 395 °C. Además, la entalpía de la reacción con el magnesio es menor que la del calcio. En muchos procesos industriales, estas son diferencias significativas. Sin embargo, muchos experimentos sobre el uso de  $\text{MgO}$  como sorbente muestran un grado limitado de adsorción debido a la morfología de los materiales de  $\text{MgO}$ . En primer lugar, el  $\text{MgO}$  producido por calcinación generalmente se sinteriza, de modo que el área superficial no es grande y la capacidad de sorción es baja. Y, en segundo lugar, los microporos en la superficie de  $\text{MgO}$  (es decir, < 10 nm) se obstruyen fácilmente con el material adsorbido, de manera que se restringe la penetración del sorbato en el gránulo. Por ejemplo, la suspensión de óxido de magnesio está limitada en sus propiedades de sorción por obstrucción de poros (D.P. Butt, et al., J. Am. Ceram. Soc. 1996,79,1892-1898 (1996)). Como consecuencia, la adsorción rápida inicial en la superficie disponible se satura a un nivel bajo debido a la baja área superficial, y tiene lugar un proceso más lento en el que el sorbato debe difundirse a través del material. Solo la reacción rápida inicial es de interés industrial. Como consecuencia,

generalmente se prefiere CaO como un sorbente sobre MgO.

5 Se ha establecido que dolomita calcinada es un sorbente para muchos materiales, tal como dióxido de carbono y dióxido de azufre, en muchas aplicaciones en las que la cal y/o la magnesia tiene una alta área superficial se pueden utilizar en general. Se conoce que la dolomía se produce por la lenta calcinación de la dolomita a altas temperaturas (> 900 °C) para producir microcristalitos de MgO + CaO, y las propiedades de sorción de este material están dominadas por los microcristales de CaO porque los microcristales de MgO están fuertemente sinterizados y no son reactivos. Este material puede tener propiedades de sorción reversibles similares a las de la cal (J. Readman y R. Blom, Phys Chem Chem Phys, 2005, 7 1214-1219). La calcinación parcial lenta de dolomita a temperaturas inferiores a 700 °C produce microcristales de MgO + CaCO<sub>3</sub>, y las propiedades de sorción de este material son similares a las de MgO descrita anteriormente, y es generalmente un sorbente pobre. El CaCO<sub>3</sub> juega un papel pequeño.

10 El documento AU 55715 73 A analiza la producción de óxido de magnesio ligeramente quemado a partir de materiales de tipo dolomita, calcinándolos suavemente en calor seco o en presencia de vapor de agua sobrecalentado a una temperatura en el intervalo de 400-800 °C.

15 El documento US 2 155 139 A analiza la producción de un material que consiste sustancialmente en una parte de óxido de magnesio, tres partes de carbonato de calcio y un contenido insignificante de cal libre mediante la calcinación de dolomita en una atmósfera de vapor. Se analiza el uso de materiales compuestos de MgO.CaCO<sub>3</sub> como fertilizante o sorbente.

20 El documento US 5 122 350 A analiza un producto de dolomita calcinada selectivamente, en gran parte MgO.CaCO<sub>3</sub>, hecha por una calcinación de vapor de baja temperatura.

Beruto D.T. et al THERMOCHIMICA ACTA, vol. 404, 2003, páginas 25-33 analiza una solución sólida de MgO en CaCO<sub>3</sub> y un procedimiento para la producción del mismo.

El documento GB 1 207 612 A analiza fertilizantes que comprenden MgO y CaCO<sub>3</sub>.

25 Eigen H. et al. ZEMENT-KALK-GIPS, vol. 8, n.º 2, 1955 páginas 44-47 analiza la preparación de MgO.CaCO<sub>3</sub> para ser utilizado como un reactivo en la preparación de materiales de cemento.

El documento WO 00/05178 A1 describe la preparación de materiales de cemento y el uso como fertilizante de MgO.CaCO<sub>3</sub>.

30 Por lo tanto, no existe actualmente ninguna base de magnesio "súper-sorbente", basada en cualquiera de magnesita calcinada o dolomita que puede tomar ventaja de la preferencia por sorción a base de magnesio en comparación con sorción a base de calcio.

Por lo tanto, existe una necesidad para proporcionar un compuesto de material y un procedimiento de fabricación del mismo que trata de abordar al menos uno de los problemas mencionados anteriormente.

### **Sumario**

35 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de material que consiste en Mg(OH)<sub>2</sub>.CaCO<sub>3</sub> como una solución sólida de Mg(OH)<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub>.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona el uso del compuesto de material tal como se define en el primer aspecto como un reactivo cementoso de un cemento.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso del compuesto de material tal como se define en el primer aspecto como un fertilizante.

40 De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso del compuesto de material tal como se define en el primer aspecto como un sorbente.

45 De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un compuesto de material que consiste en Mg(OH)<sub>2</sub>.CaCO<sub>3</sub> como una solución sólida de Mg(OH)<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub>, comprendiendo el procedimiento las etapas de proporcionar una materia prima, comprendiendo la materia prima gránulos de una distribución de tamaño de entre 40 micrómetros y 125 micrómetros; mover los gránulos a través de una cámara de retorta bajo fuerzas gravitacionales como un flujo granular; proporcionar calor a los gránulos dentro de la cámara de retorta mediante transferencia de calor a través de la pared de la cámara de retorta, en el que el tiempo de residencia de la materia prima en la cámara de retorta es del orden de segundos; introducir vapor sobrecalentado en la cámara de retorta para crear condiciones de un sistema multifase gas-sólido; y verter dióxido de carbono producido durante la reacción de calcinación desde la cámara de retorta bajo el flujo del vapor de agua sobrecalentado desde una o más entradas hasta una o más aberturas de escape formadas en la cámara de retorta; y enfriar los gránulos que salen de la cámara de retorta, tal como para templar la separación de fases para fabricar un compuesto de material, MgO.CaCO<sub>3</sub> como una solución sólida de MgO y CaCO<sub>3</sub>; e hidratar el MgO.CaCO<sub>3</sub> como

una solución sólida de MgO y CaCO<sub>3</sub> para fabricar el compuesto de material que consiste en Mg(OH)<sub>2</sub>.CaCO<sub>3</sub> como una solución sólida de Mg(OH)<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub>.

5 El procedimiento puede comprender además impartir al menos fuerzas horizontales sobre los gránulos que se mueven a través de la cámara, de tal manera que los gránulos se mueven hacia la pared de la cámara de retorta para facilitar el intercambio de calor a las partículas a través de la pared de la cámara de retorta.

El procedimiento puede comprender además impartir al menos las fuerzas horizontales, de tal manera que se facilita la mezcla turbulenta del vapor sobrecalentado y los gránulos.

El procedimiento puede comprender además la separación del vapor sobrecalentado de los gránulos antes de que el vapor sobrecalentado que sale de la cámara de retorta a través de las aberturas de escape.

10 La reacción de calcinación se puede producir a una temperatura de aproximadamente 450 a 650 °C.

El procedimiento puede comprender además proporcionar una acción de bombeo para facilitar un flujo de escape de la cámara de retorta a través de las aberturas de escape.

### **Breve descripción de los dibujos**

15 Las realizaciones de la invención se comprenderán mejor y serán más evidentes para un experto habitual en la técnica a partir de la siguiente descripción escrita, solo a modo de ejemplo, y junto con los dibujos, en los que:

La figura 1 muestra un dibujo esquemático en sección transversal vertical de un calcinador para la producción del material de semidolima de acuerdo con una realización de ejemplo.

La figura 2 muestra una vista en sección transversal horizontal esquemática de una estructura mezcladora estática dentro de la retorta de los calcinadores de las figuras 1, 3, 4 o 6.

20 La figura 3 muestra un dibujo esquemático en sección transversal horizontal de un módulo de calcinación de 4 gargantas para la producción del material de semidolima de acuerdo con una realización de ejemplo.

La figura 4 es una vista esquemática en perspectiva del módulo de calcinación de la figura 3.

La figura 5 muestra una vista en sección transversal horizontal esquemática de una estructura separadora de gas/partículas dentro de la retorta de los calcinadores de las figuras 1, 3, 4 o 6.

25 La figura 6 muestra una vista esquemática en sección transversal vertical de un calcinador para la producción del material de semidolima de acuerdo con una realización de ejemplo.

La figura 7 muestra un dibujo esquemático de un segmento de refrigeración en forma de un intercambiador de calor para su uso en los calcinadores de las figuras 1, 3, 4 o 6.

30 La figura 8 muestra un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento de fabricación de un compuesto de material, MgO.CaCO<sub>3</sub> como una solución sólida de MgO y CaCO<sub>3</sub>.

### **Descripción detallada**

La mayoría de las dolomitas se encuentran en una forma en que el material contiene exceso de magnesita o calcita, generalmente reflejando el grado del proceso geológico que se cree que transforma la piedra caliza, de dolomita a magesita mediante la disolución de iones de calcio y su sustitución por iones de magnesio a través de contacto con salmuera. El material se denominará aquí con el uso de la marca registrada "semidolima" siempre que el mineral dominante sea dolomita. Se entiende que la referencia al nuevo material que usa la marca registrada semidolima en la descripción proporcionada no debe considerarse como que hace de ese nombre una descripción genérica del nuevo material. El proceso de fabricación descrito en este documento se basa en una separación de las escalas de tiempo para una reacción de calcinación catalizada por vapor sobrecalentado para expulsar el dióxido de carbono y la escala de tiempo para la separación de fases y la sinterización con enfriamiento rápido, de modo que se produce una solución sólida pura de una mezcla de fase separada, sinterizada de la solución sólida con microcristales de MgO y CaCO<sub>3</sub>.

Los hidratos de material de semidolima para formar Mg(OH)<sub>2</sub>.CaCO<sub>3</sub> que también se entiende que es una solución sólida de Mg(OH)<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub>. La tendencia de una separación de fases sólido-sólido en semidolima y Mg(OH)<sub>2</sub>.CaCO<sub>3</sub> se suprime mediante los procesos descritos en el presente documento, y el resultado es una solución sólida homogénea. Estos procesos descritos divulgan cómo hacer material de semidolima MgO.CaCO<sub>3</sub> a partir de calcinación rápida de dolomita en presencia de vapor de agua sobrecalentado. Si bien la calcinación con vapor sobrecalentado de dolomita se divulgó en la literatura científica antes de 1956, no se ha divulgado previamente un reactor que pueda usarse para fabricar rápidamente el material. Los procesos descritos establecen las condiciones para la producción de gránulos que tienen una alta reactividad (alta área superficial) y que reduzcan al mínimo la separación de fases a microcristales de MgO + CaCO<sub>3</sub>. Ambas condiciones se cumplen preferiblemente para que el material de semidolima muestre las propiedades beneficiosas que se describen para realizaciones de ejemplo. El diseño del reactor descrito es uno en el que tanto el tiempo de residencia como el tiempo de reacción se reducen a la escala de tiempo de segundos, y estas condiciones se cumplen en la caída gravitatoria a través de un calcinador en condiciones de flujo granular, que facilitan una transferencia de calor rápida desde las paredes del calcinador, y una reducción de la presión parcial de dióxido de carbono para suprimir la reacción posterior.

En la producción de material de semidolima a partir de dolomita, la separación de fases se suprime en el ejemplo descrito a alta temperatura mediante el uso de una reacción de calcinación muy rápida, que se completa en varios segundos, por lo que se minimiza el grado de separación de fases a alta temperatura. Una vez que el material se enfría, el material es estructural y químicamente estable. Además, el material de semidolima es reactivo debido a que no ha tenido tiempo para sinterizar (y reducir el área de superficie). En los hornos convencionales, el tiempo de procesamiento es muy largo, y la fase de MgO y CaCO<sub>3</sub> separada y en última instancia los sinterizadores MgO (quemaduras muertas) que tiene pobres propiedades reactivas similares a Periclase. Al reducir el tiempo de calcinación, se reduce el grado de separación de fases a alta temperatura.

Se observa que la separación de fases parcial puede producirse a un cierto nivel, pero cualquier separación de fases parcial no es observable en la escala de micrómetros. La realización preferida de producir material de semidolima es usar una calcinación catalizada por vapor sobrecalentado de dolomita que se ha molido a menos de aproximadamente 125 micrómetros de diámetro, a una temperatura de aproximadamente 414 °C en un calcinador que tiene un tiempo de residencia de varios segundos. El vapor sobrecalentado cataliza la reacción química y también afecta el cambio en la morfología del gránulo. La calcinación de gránulos de dolomita en ausencia de vapor de agua sobrecalentado y en un dióxido de alta presión parcial de carbono está limitada por el transporte de CO<sub>2</sub> desde el gránulo. Las condiciones para la calcinación rápida de la dolomita proporcionan preferiblemente una reducción de la presión parcial de CO<sub>2</sub> durante la calcinación para suprimir la reacción de retorno. En las realizaciones preferidas, la reacción de retorno se suprime a través de los efectos combinados de la inyección de vapor sobrecalentado, los procesos de escape naturales y el bombeo del calcinador por los efectos de la condensación de vapor sobrecalentado y el bombeo mecánico del calcinador.

En el proceso de hidratación, una separación de fases sólido-sólido se suprime por la baja solubilidad del Mg(OH)<sub>2</sub>. En la suspensión, el magnesio mantiene el pH de la fase acuosa a un nivel alto, concretamente aproximadamente 10,52, y esto suprime la solubilidad del ion de calcio porque se suprime la ruta de disolución a través de la formación de iones de bicarbonato. Esta baja solubilidad de Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> en la semidolima cierra el mecanismo de separación de fases, por lo que la suspensión que comprende material en el que el grado de separación de fases también se minimiza. Por lo tanto, la suspensión, en condiciones normales, es química y estructuralmente estable.

Estos dos mecanismos de las realizaciones descritas anteriormente pueden establecer la base para nuevas clases de cementos:

En una primera clase de cementos, gránulos de una puzolana activada se añaden a la suspensión con rellenos. La suspensión alcalina reacciona con la puzolana activada en una reacción ácido-base que disuelve tanto el material de semidolima hidratado como la puzolana para formar un gel que contiene silicato (y/o iones de aluminato) liberado de las puzolanas, e iones de magnesio, calcio, hidroxilo y carbonato liberados del material de semidolima, y el gel fragua de la misma manera que se entiende en la técnica de los cementos basados en calcio y magnesio. La reacción que disuelve el magnesio y el calcio también extrae el ion de carbonato en el gel, y el gel fragua con carbonato como parte integral de la matriz. Por lo tanto, la matriz de cemento está precarbonizada. El gel es esencialmente homogéneo con respecto a la distribución de iones de calcio, magnesio y carbonato, y esta homogeneidad es la fuente de la fuerte unión del cemento. Se puede inyectar dióxido de carbono adicional en algunas de estas formulaciones de cemento durante el fraguado sin efectos perjudiciales. El agua utilizada para formar la suspensión puede ser agua de mar, salmuera o agua salobre.

En una segunda clase de cementos, un ácido tal como ácido sulfúrico, ácido úrico, ácido cítrico, ácido acético, ácido glicólico, ácido oxálico, y otros ácidos di- o policarboxílicos, u otros agentes acidificantes se pueden añadir a la suspensión de material de semidolima hidratado, con rellenos. El ácido reduce el pH para liberar los iones de magnesio, calcio y carbonato para formar la matriz de cemento. La presencia del ion carbonato es tal que se forma un gel que se puede fraguar, dando un cemento fuerte. Estos cementos son más fuertes que los formados por la reacción de la cal apagada o la magnesia con el ácido, debido a la participación de los iones de carbonato en el gel. También son más fuertes que los cementos hechos de dolomita parcialmente calcinada lentamente o mezclas de magnesia y piedra caliza, debido a que el carbonato de los microcristales/gránulos de piedra caliza no es totalmente accesible para la matriz cementada.

El beneficio común de los cementos formados por el uso de material de semidolima en las realizaciones de ejemplo es que los cementos son precarbonatados, y son cementos estables fuertes. Los cementos fraguados no están sujetos a la intemperie ni a la reacción con dióxido de carbono (debido a la saturación) ni con agua (debido a la baja solubilidad del magnesio). El cemento se describe se caracteriza porque el magnesio, calcio, y carbonato están distribuidos uniformemente por toda la matriz de cemento, porque esos constituyentes están en estrecha proximidad, en los precursores de Mg(OH)<sub>2</sub>.CaCO<sub>3</sub> y MgO.CaCO<sub>3</sub>. Los cementos descritos no se pueden formar mezclando magnesita hidratada y gránulos de piedra caliza porque la supresión de la disolución por el Mg(OH)<sub>2</sub> inhibe el desarrollo de una fase uniforme, y los cementos que se forman a partir de estos gránulos no son tan fuertes, incorporándose la piedra caliza como relleno. La uniformidad de los precursores producidos por la calcinación rápida descrita no solo da lugar a una resistencia uniforme, sino que también conduce a una pequeña distribución de las tasas de fraguado para el cemento, minimizando así la creación de tensiones durante el fraguado.

La matriz cementosa puede formarse también mediante el uso de material de semidolima con otros materiales

cementosos tales como magnesia, cemento Portland y polímeros. Por ejemplo, el material de semidolima tiene los mismos atributos que la magnesia en la reducción de la formación de Portlandita en formulaciones con cemento Portland y cal. La magnesia también transmite muchos beneficios cuando se usa con material de semidolima, y en la práctica, la materia prima que se usa en el reactor para producir material de semidolima de dolomita también puede contener magnesita, que se calcina en el reactor junto con la dolomita. Además, los gránulos de piedra caliza, como impurezas en los minerales molidos, pasan a través del reactor y se incorporan como relleno en la matriz, al igual que los gránulos de sílice. Dado que la dolomita se extrae en grados que pueden contener cantidades significativas de magnesita, piedra caliza y sílice, su impacto en el proceso y el cemento es relativamente pequeño en los procesos descritos. Por lo tanto, la especificación de la materia prima de dolomita se puede definir ampliamente para que signifique minerales dolomíticos. Sin embargo, se entiende que, si hay demasiadas impurezas, tales como sílice, que se incorporan en los microcristales de dolomita como impurezas químicas, entonces puede deteriorarse la calcinación eficiente de la dolomita. Si hay un exceso de magnesita, el grado de carbonación previa se puede mejorar haciendo burbujear dióxido de carbono en la suspensión.

Una ventaja de la carbonación previa es que la suspensión tiene los cationes ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) y aniones ( $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ) necesarios para formar un cemento de fraguado fuerte, evitando así la necesidad de aditivos tales como puzolanas activadas o silicatos solubles.

Los cementos descritos tienen la ventaja común de la resistencia adicional que surge de la carbonación previa, sino también las propiedades beneficiosas de los cementos de magnesio - baja solubilidad, baja conductividad térmica, baja densidad y bajo coeficiente de expansión térmica. Estas propiedades son modificadas por los rellenos que se usan, y en el caso de rellenos compresibles como la biomasa, el fraguado del cemento puede producirse en prensas.

Las superficies de los cementos descritos formados utilizando material de semidolima ya están carbonatadas e inertes, por lo que el efecto de la intemperie se reduce considerablemente. Los efectos combinados del magnesio de baja solubilidad y la carbonación dan como resultado una excelente estabilidad. Una diferencia importante entre los cementos a base de calcio y los cementos a base de magnesio se asocia con la mayor solubilidad del calcio en agua en comparación con el magnesio a los valores de pH típicos del agua. La filtración de cementos a base de calcio por tierra y agua de mar está bien documentada, y se cree que es el mecanismo de formación de dolomita mediante el reemplazo de calcio por magnesio a partir de salmuera en escalas de tiempo geológicas. Generalmente, los cementos a base de magnesio tendrán una tasa de lixiviación menor con agua que un cemento de calcio de la misma formulación. De lo contrario, hay muchas similitudes. Por lo tanto, se pueden hacer muchas formulaciones de cemento que se basan en mezclas de materiales cementosos de magnesio y calcio.

La presencia de una alta fracción de magnesio confiere a los cementos descritos los beneficios de una baja conductividad térmica, y una estabilidad mecánica a grandes variaciones de temperatura, incluyendo una expansión térmica baja. Estas son las características de los cementos de magnesio.

Incluso con un alto porcentaje de rellenos inflamables, tal como la biomasa, el cemento es inflamable y estable, y la semidolima no es tóxica.

Hay algunas características de las formulaciones de cemento de material de semidolima descritas que limitan la masa para su uso en lugar de sus equivalentes a base de calcio. Por ejemplo, la coincidencia de la expansión térmica de ciertas formulaciones de cemento Portland con la del acero no se logra fácilmente. A este respecto, sin embargo, muchas de las formulaciones de cemento descritas en el presente documento tienen propiedades de resistencia y a la intemperie que permiten el despliegue de procedimientos de construcción alternativos. En términos generales, se entiende que un edificio tendrá una vida útil más larga y menos mantenimiento si está hecho de materiales que tienen una baja expansión térmica y una baja resistencia a la intemperie.

La aceleración de la velocidad de fraguado de los cementos descritos basados en el material de semidolima puede gestionarse utilizando los mismos principios que se aplican a los cementos de calcio y de magnesio. Algunas formulaciones pueden fraguarse tan rápido que la acumulación de calor a partir de la hidratación puede causar tensiones no deseadas cuando se fragua el material. El tiempo de fraguado puede controlarse mediante un grado limitado de sinterización (sin engendrar separación de fases significativa), reduciendo el área de superficie cambiando las condiciones de calcinación, o separando las etapas o la hidratación del material de semidolima y mezclando/fraguando en una formulación de cemento.

El aumento de temperatura en la hidratación y el fraguado de los cementos se determina por la tasa de energía liberada, principalmente por hidratación del material cementoso. Esta es una recuperación del calor utilizada para calcinar el material. Basándose en las entalpías estándar de hidratación de la cal y el material de semidolima (según estimaciones a partir de magnesia), la hidratación del material de semidolima libera alrededor del 26 % del calor al igual que la cal sobre una base de volumen, porque el sitio de calcio no se calcina en el material de semidolima y la entalpía de hidratación es mucho más baja. Comparaciones directas son difíciles de realizar porque la velocidad de la reacción de hidratación generalmente está limitada por el transporte y determinada por muchas propiedades del material, pero la densidad de energía térmica liberada por la hidratación completa del material de semidolima en comparación con la cal también se reducirá en aproximadamente un 74 % para la misma velocidad de reacción de

hidratación, y el aumento de temperatura también se reducirá. Existe una relación entre la propensión de los cementos de calcio y magnesio a carbonatar con mayor fuerza y la propuesta de que la cal y la magnesita no tienen la energía termodinámica óptima para el cemento. Es decir, se utiliza más energía en la calcinación de estos materiales que la necesaria para fabricar un material cementoso fuerte, y este exceso de energía se libera primero mediante el rápido proceso de hidratación, lo que provoca un aumento innecesario de la temperatura, y segundo por el proceso más lento de carbonatación. El material de semidolima tiene mejor energía, y la composición química uniforme distribuye esta capacidad uniformemente a través del material cementoso para facilitar el proceso de fraguado.

La mayoría de los cementos basados en magnesio y calcio capturan CO<sub>2</sub> lentamente de la atmósfera, y esta carbonación se conoce para reforzar el cemento en condiciones ideales. Esto se debe a la unión de carbonato de metal más fuerte en comparación con la unión de hidróxido de metal. Esto proporciona a los cementos descritos una mayor resistencia en comparación con los equivalentes no carbonatados.

También hay beneficios ambientales y de costes que se derivan de la utilización de los cementos descritos. La liberación de dióxido de carbono de la fabricación de cemento es responsable de aproximadamente el 3 % de las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono, de las cuales aproximadamente el 60 % provienen de la liberación de CO<sub>2</sub> durante la calcinación, y el resto proviene de la quema de combustible para proporcionar la energía para el proceso. Para el cemento Portland, se usa energía adicional para sinterizar el clínker. Cuando se fabrica material de semidolima, solo se elimina el 50 % del CO<sub>2</sub> y los materiales restantes contribuyen a la matriz cementosa. De hecho, es la incorporación del 50 % restante del CO<sub>2</sub>, como carbonato, lo que les da a los cementos mayor resistencia. Se describió anteriormente que esta reducción no podría obtenerse, por ejemplo, usando calcinación parcial de cal o magnesita, o mezclando magnesita y piedra caliza. Es una propiedad ventajosamente representada por el material de semidolima debido a la uniformidad química de los precursores. Por lo tanto, un beneficio ambiental significativo del uso de material de semidolima es reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a partir de la calcinación en un 50 % sobre una base de volumen del producto. Tales formulaciones podrían conducir a una reducción de los impuestos al carbono o al otorgamiento de créditos de carbono. Además, el proceso de calcinación como se describe en este documento produce un escape de CO<sub>2</sub> y vapor sobrecalentado, que después de la condensación del vapor sobrecalentado, el CO<sub>2</sub> puede comprimirse y aislarse. Por lo tanto, el 100 % del dióxido de carbono producido por la calcinación puede ser secuestrado, dejando las únicas emisiones que son las que surgen de la combustión del combustible.

A medida que aumentan los costes de energía, hay un ahorro de energía que resulta de la utilización de material de semidolima. Si las sutiles diferencias entre los cementos de magnesio y calcio de la misma formulación se ignoran para una comparación general, entonces el coste de energía por unidad de volumen de material de semidolima en comparación con la cal se reduce en un 33 % porque solo se elimina el 50 % del CO<sub>2</sub> y la entalpía de calcinación de dolomita a material de semidolima es menor que la de cal.

Conceptualmente, por ejemplo, los cementos a base de calcio consumen una energía considerable para eliminar todo el CO<sub>2</sub>, y con el tiempo esta energía se libera en primer lugar por la hidratación, y en segundo lugar por la carbonatación muy lenta. El beneficio del uso de material de semidolima en comparación con la cal, producida por calcinación convencional, en cementos es que el proceso de producción de material de semidolima conduce tanto al ahorro de energía como a ahorros derivados de la reducción de emisiones de carbono.

Las realizaciones descritas anteriormente también tienen aplicaciones en fertilizantes y sorbentes. La liberación, reactividad o movilidad del magnesio en gránulos requiere típicamente un material que tenga un área superficial elevada y una distribución uniforme de magnesio dentro del gránulo. La dolomita es un mineral común, y cuando se calcina rápidamente en los procedimientos de las realizaciones descritas anteriormente, se produce como un material reactivo de alta área superficial, que retiene su estructura cuando se hidrata.

Para el uso de material de semidolima como fertilizante, el magnesio se libera al medio ambiente después de la hidratación, después de la reacción del ion hidroxilo con el ácido. Esta es la misma química que la responsable de la producción de cemento. La velocidad de reacción depende del área superficial, y esto puede controlarse por sinterización para que sea tan grande como el material calcinado, y tan bajo como el de Periclase/Brucita. Para usar como sorbente seco, es decir, como material de semidolima, o como sorbente húmedo, es decir, como material de semidolima hidratado, se aplican los mismos principios.

En la aplicación del material de semidolima, ya sea seco, o como un gránulo hidratado, tal como un fertilizante de liberación rápida, el magnesio está disponible a través de la hidratación y la disociación de hidróxido, con la cinética accionada generalmente por la neutralización de iones hidroxilo en un entorno ácido. El material de semidolima es, por lo demás, insoluble y no actúa como un álcali fuerte, con efectos nocivos. Por lo tanto, la liberación está controlada por el entorno. Esto contrasta con la propia dolomita, que también es razonablemente insoluble, y su velocidad de liberación está controlada por el consumo de carbonato. Este es un efecto más débil, y como resultado, la cinética de liberación es lenta. En la práctica, la liberación de magnesio por dolomita como fertilizante puede demorar un año, pero la liberación del material de semidolima se completa en cuestión de días, y el beneficio para los usuarios es evidente. Además, el material de semidolima no es tóxico.

El material de semidolima, cuando se mantiene a una temperatura de aproximadamente 50-150 °C más baja que la

temperatura de calcinación de aproximadamente 414 °C, de recarbonatos. Esto permite que el material de semidolima se use en aplicaciones como sorbente, por ejemplo, en un proceso para capturar dióxido de carbono de los gases de combustión del proceso de combustión utilizado para producir el calor, o de cualquier otra fuente. Por lo tanto, una porción del material de semidolima producido por el calcinador de vapor sobrecalentado puede usarse para capturar el dióxido de carbono de esta corriente de gas de combustión en un reactor de carbonización. El material de semidolima carbonizado entonces se cicla en un segundo calcinador y el CO<sub>2</sub> liberado como se describió anteriormente, y se recicla hasta que su reactividad se degrada por cualquiera de separación de sinterización/fases o reacción con SO<sub>x</sub> del combustible. La energía consumida en este proceso está asociada principalmente con el calentamiento y el enfriamiento de los materiales, ya que la energía química requerida para la calcinación se recupera en gran medida mediante carbonación. Por lo tanto, las emisiones restantes de CO<sub>2</sub> pueden ser capturadas, y un proceso de emisiones cero para hacer que se pueda lograr el material de semidolima.

Se apreciará por parte de una persona experta en la técnica que el material de semidolima, como una solución sólida de magnesia y carbonato de calcio, puede sustituir a una mezcla de magnesia y carbonato de calcio en muchas aplicaciones, ya sea producida por sinterización lenta de dolomita o mezclando estos materiales, para producir una gama de cementos y productos hechos de cementos. Esos cementos y productos hechos de cementos tendrán propiedades beneficiosas, principalmente resistencia, en comparación con estas mezclas debido a que la solución sólida genera una matriz cementosa homogénea preferida.

Por lo tanto:

Se puede fabricar material de cemento en el que la hidratación utiliza agua de mar, salmuera o agua salobre; y Puede fabricarse material de cemento como anteriormente, en el que la velocidad de fraguado se controla mediante la adición de ácidos que incluyen ácido sulfúrico, ácido úrico, ácido cítrico, ácido de limón, ácido glicólico, ácido oxálico y otros ácidos di- o policarboxílicos, u otros agentes acidificantes; y

Se pueden fabricar materiales de cemento en los que se usan rellenos de puzolanas como cenizas volantes, cenizas volcánicas, alúmina y sales de aluminio como rellenos; y

Se pueden fabricar materiales de cemento en los que se usan materiales orgánicos de desecho tales como limo, aserrín, virutas de madera, caucho triturado, paja, cáscara de arroz, fibra de coco, astillas de madera, corteza de madera, papel, plástico de cartón y estiércol seco como rellenos; y

Se pueden fabricar materiales de cemento en los que se utilizan residuos tóxicos o radiactivos; y

Se pueden fabricar materiales de cemento en los que se usan rellenos de baja densidad tales como cuentas de poliestireno expandido, vermiculita exfoliada y perlita exfoliada; y

Se pueden fabricar materiales de cemento en los que se usan rellenos inorgánicos como barro rojo, roca triturada, arena, grava, alúmina, coral, piedra pómez, vidrio, cenoesferas, escombros de hormigón, tierra, concentrado de plomo, litargirio, madera de plomo, boro, litio, cadmio, baterías de ácido de plomo, polvo de metales, yeso, acero, fibra de vidrio, paja de carbón; y

Se pueden fabricar materiales de cemento en los que se usan materiales de relleno de refuerzo tales como acero, fibra de vidrio, fibra de carbono, Kevlar, lana de roca de polipropileno, algodón y paja.

Además, la colada, vertido, moldeo, extrusión, prensado, disparo de los materiales de cemento descritos anteriormente, y el fraguado de los mismos se pueden utilizar para producir materiales de construcción tales como ladrillo, adoquín, bloque, baldosa, mortero, tubería, tablero, panel, revestimiento, pavimentación, estructura, estatua, monumento, durmiente, poste, polo, tanque de almacenamiento, barco, pila, muelle y marinas.

Volviendo ahora a las propiedades de la semidolima como un sorbente, se puede apreciar por un experto en la técnica que el proceso de calcinación rápida produce un material que tiene un área superficial muy alta, y en particular una superficie que contiene una muy alta proporción de mesoporos (es decir, alrededor de 5-20 nm). Esto se debe a que la pérdida de peso muy rápida de la partícula inducida por la catálisis de vapor sobrecalentado produce presiones internas de los gases de escape que limitan la reconstrucción de la superficie, o sinterización, en el corto período de tiempo de la reacción, que de otro modo templaría los poros. El efecto de obstrucción de los poros aún se mejora más debido a que el CaCO<sub>3</sub> reduce la densidad de los sitios de magnesio activos en las superficies de microporos en comparación con materiales de MgO. La mayor masa de las partículas es la compensación para dicha ganancia de eficiencia. Se entiende en el diseño de sistemas sorbentes eficientes existentes para "diluir" los sitios activos en la superficie para optimizar la sorción global, y la semidolima logra eso para la sorción basada en magnesio sin etapas de proceso adicionales. Por lo tanto, la semidolima se fabrica como un "súper sorbente" en un proceso de calcinación de una etapa de menor coste en comparación con los súper sorbentes fabricados a partir de materiales precipitados de calcinación. La semidolima tiene el beneficio adicional de usar los sitios de magnesio para sorción (es decir, baja energía, baja temperatura) en comparación con el calcio, y es probable que supere los costes de usar un material en el que el CaCO<sub>3</sub> actúa como un soporte para el sorbente.

A continuación, se describirán un proceso y un sistema para la fabricación del material de semidolima con referencia a las figuras 1 a 7.

La figura 1 muestra una retorta 10 de calcinador vertical. La materia prima indicada en 12 se produce a partir de rocas y minerales que se han secado, triturado y molido previamente. La distribución del tamaño de materia prima de entre aproximadamente 40 micrómetros y aproximadamente 125 micrómetros se consigue mediante un sistema

14 de ciclón convencional con una molidora y trituradora 16. La materia prima 12 se precalienta mediante gases de escape en un intercambiador 18 de calor para obtener una temperatura lo más próxima posible a la temperatura de calcinación sin que se produzca una calcinación importante. La materia prima 12 se alimenta continuamente a la retorta 10 mediante un alimentador 20 giratorio a través de una garganta 22 con deflectores 24.

5 El vapor sobrecalentado se inyecta en varios puntos en la retorta 10. En la realización descrita, hay un inyector 26 en la parte superior de la retorta 10, adyacente al intercambiador 18 de calor y la garganta 22. Otro inyector 28 está situado en la base de la retorta 10. Los gases desde el interior de la retorta 10, que comprenden vapor sobrecalentado y dióxido de carbono, se expulsan de la retorta 10 a través de uno o más puertos situados a lo largo de la retorta 10, y en esta realización en o cerca del punto medio de la retorta 10, donde está ubicado un escape 30  
10 en la realización descrita. El ángulo de inyección del vapor recalentado es tal que el vapor sobrecalentado no provoca una ruptura del flujo colectivo hacia abajo de los gránulos, para minimizar el arrastre de los gránulos en el escape. Preferiblemente, para la optimización del sistema, se controla la velocidad de inyección en cada punto. La conductividad térmica y el espesor de las paredes 32 de la retorta 10 del calcinador son tales que la energía térmica  
15 requerida para los procesos de calcinación puede ser suministrada por un intercambiador de calor externo para lograr la conversión deseada. En la realización de ejemplo, el intercambiador de calor tiene la forma de un sistema 34 de tubería de intercambio de calor enrollado, con una entrada 36 de fluido de intercambio de calor situada en la parte 37 superior de la retorta 10, y una salida 38 de fluido de intercambio de calor situada en la base 40 de la retorta 10.

Una mezcla estática (no mostrada) está situada dentro de la retorta 10. Ahora se describirán detalles del mezclador  
20 estático en la realización de ejemplo, con referencia a la figura 2. En la figura 2, el mezclador 200 estático proporciona una mezcla turbulenta uniforme de los gránulos y el vapor sobrecalentado, y maximiza las interacciones de los gránulos con la superficie de la retorta 10. Unas aberturas 202 de inyección de vapor sobrecalentado se incorporan dentro del mezclador 200 estático usando un tubo 204 de vapor sobrecalentado incorporado  
25 centralmente en el mezclador 200 estático. El mezclador 200 estático está fabricado a partir de segmentos 206 de placa que tienen una anchura igual al diámetro interno de la retorta 10 (figura 1). Los segmentos 206 de placa están retorcidos en un ángulo de inclinación de aproximadamente 33,3°, y teniendo una longitud de segmento igual al paso, o a la mitad del paso. Cada segmento está unido a un segmento de la mano izquierda opuesta, girada 90°. El conjunto de tales segmentos se inserta en la retorta 10, y se puede soldar a la misma, de modo que el área superficial de la brida actúa como una parte del sistema de intercambiador de calor, o alternativamente, se una de tal  
30 manera que permita que el segmento vibre para desalojar gránulos que de lo contrario se acumularían y limitarían el flujo granular. En la realización descrita, el conjunto de los segmentos, es decir, el mezclador estático, se extiende desde la base de la retorta 10 hasta sustancialmente por debajo de la garganta 22 (figura 1). El tubo 204 de vapor sobrecalentado está conectado a los inyectores 26 y 28 de vapor sobrecalentado (figura 1) a través de elementos de tubería (no mostrados). El tubo de vapor sobrecalentado está situado en el centro de la retorta con el vapor  
35 sobrecalentado que se inyecta en la garganta o la base de la retorta.

En diferentes realizaciones, unos medios mezcladores pueden comprender medios no mecánicos, tales como, pero no limitado a, vapor de agua sobrecalentado que se inyecta para propósitos de mezcla en la cámara de retorta.

Volviendo ahora a la figura 1, los parámetros del sistema, tales como: el flujo de calor a los intercambiadores de calor, las tasas de inyección de la materia prima, las tasas de inyección de vapor sobrecalentado en cada inyector, y  
40 la presión del gas de calcinación, se pueden ajustar mediante el control de los parámetros para lograr la conversión deseada de materia prima calcinada que sale por la base 40.

El vapor sobrecalentado desempeña una serie de funciones:

- Crear las condiciones de un sistema multifase gas-sólido.
- Catalizar la reacción para permitir que el proceso de reacción se complete dentro del tiempo de residencia de  
45 los gránulos de materia prima.
- Vaciar el dióxido de carbono del sistema para minimizar el enfriamiento de la reacción.
- Recorte rápido de la condición de procesamiento de retorta proporcionando aproximadamente ~ 1% de las necesidades de energía de la reacción mediante el ajuste de la velocidad de flujo y/o la temperatura de inyección.
- 50 ▪ Inducir el flujo turbulento de los gránulos para mejorar la tasa de colisión de los gránulos y el gas con la superficie caliente de las paredes del reactor y las paredes del mezclador, siendo éste el mecanismo principal para transferir el calor para la reacción a los gránulos.
- Permitir la generación de dióxido de carbono puro mediante su condensación y depuración.
- Desalojar los gránulos de las superficies para evitar la acumulación de tapones de gránulos.

55 La velocidad de alimentación de la materia prima 12 se elige de tal manera que la fracción de volumen de material

sólido en el calcinador en cualquier momento es una pequeña fracción del volumen, aproximadamente  $5 * 10^{-5}$ , y es suficientemente alta de tal manera que los gránulos se mueven hacia abajo en un flujo granular colectivo bajo la fuerza de la gravedad, pero es suficientemente pequeño para que la transferencia de calor sea tal que se pueda lograr el grado de conversión deseado. El flujo colectivo hacia abajo debe ser estable contra la deriva de los gases hacia arriba, mientras se ve afectado por la turbulencia en los gases, y desviado y mezclado por el mezclador 200 estático (figura 2). Esta pequeña fracción de volumen conduce a una fuerza despreciable ejercida sobre la superficie interna de la retorta 10 por los gránulos de la materia prima 12, de manera que la superficie presenta un desgaste insignificante.

El tiempo de residencia de los gránulos en el calcinador se determina por el flujo granular por gravedad, teniendo en cuenta la desviación de los gránulos por el mezclador 200 estático (figura 2) y el separador de gas/gránulos (figura 5), y es del orden de segundos en la realización descrita.

La presión de vapor sobrecalentado se mantiene a un calibre ligeramente positivo, de modo que haya arrastre mínimo de aire y pérdida mínima de vapor sobrecalentado en la base 40 y en la parte superior 42 de la retorta. La producción de dióxido de carbono acelera el flujo de gas desde la retorta 10 en el escape 30. Puede haber decrepitación de los gránulos en la retorta 10 a medida que avanza la reacción, de manera que el producto que cae desde la base 40 puede tener un tamaño de malla más fino que la materia prima.

Además, el precalentamiento de la materia prima mediante el intercambiador 18 de calor y la inyección de una pequeña fracción de los gases calientes en el alimentador 20 elimina el aire arrastrado en la materia prima. Por lo tanto, los gases de escape comprenden principalmente dióxido de carbono y vapor sobrecalentado. Un condensador 42 elimina el vapor sobrecalentado del gas, y también actúa como un depurador para eliminar el polvo arrastrado y los gases nocivos que contienen azufre emitidos desde la materia prima. Alternativamente, el polvo se elimina y se ensaca antes del condensador. El gas residual es dióxido de carbono sustancialmente puro que puede comprimirse y almacenarse para su uso, incluyendo procesos de captura de carbono tales como el secuestro.

La temperatura de las paredes de calcinación se mantiene a la temperatura de calcinación deseada por calentamiento de la pared 32 exterior de la retorta 10. En el diseño de segmento doble, las temperaturas para cada segmento pueden ser diferentes y cada segmento puede operar con un gradiente de temperatura a lo largo de las paredes 32. Hay muchos medios para lograr el calentamiento externo. En la realización descrita, la fuente de un calor es un fluido de intercambio de calor que conduce el calor proporcionado a una temperatura superior a la temperatura de calcinación, de modo que la diferencia de temperatura proporciona el flujo de calor necesario a la retorta 10. En la realización descrita, el tubo 34 de intercambio de calor se enrolla alrededor de la retorta 10 en una hélice y se fija (por ejemplo, mediante soldadura) a la retorta 10 para una conducción eficiente. El paso de la hélice se establece para que toda la superficie exterior de la retorta 10 pueda mantenerse a la temperatura de calcinación mediante un equilibrio de la conducción de calor a lo largo y alrededor de las paredes de la retorta 32, la carga térmica causada por la reacción y el transporte de calor de los gránulos de materia prima que caen y los gases turbulentos que se elevan. Como se mencionó anteriormente, se apreciará que se pueden proporcionar diferentes medios para calentar la retorta 10 en diferentes realizaciones, que incluyen, pero no se limitan a, usar un sistema de calentamiento de llama abierta alrededor de la retorta 10.

En la realización descrita, los caudales de vapor sobrecalentado y la temperatura del vapor sobrecalentado en cada segmento, y la presión de vapor sobrecalentado, puede utilizarse para recortar el rendimiento del calcinador para proporcionar el grado deseado de conversión.

Con respecto a la gestión de la energía, el calcinador descrito es un diseño de recuperación en el que se utiliza el calor contenido en los gases en la parte superior de la retorta 10 y el calor extraído de la materia prima calcinada para calentar el material de alimentación, secar las rocas y calentar el agua para las calderas, etc. La gestión del calor en tales sistemas se entiende en la técnica para lograr la máxima eficacia. El diseño descrito usa un segmento de enfriamiento de flujo granular (no mostrado) en la base 40, de manera que los gránulos se entregan en la base 40 a baja temperatura. Un ejemplo de un segmento de enfriamiento adecuado se describirá a continuación con referencia a la figura 7. El calentamiento de la materia prima por los gases de escape se practica en calcinadores existentes, mientras se entienden como procesos industriales las condiciones operativas deseables del condensador y del compresor, los medios de secado, trituración y molienda de las rocas como materia prima y la operación del sobrecalentador para una máxima eficiencia que, cuando se practican, permiten que el calcinador descrito opere con una alta eficiencia térmica.

La retorta 10 del calcinador está rodeada por un aislamiento térmico, que en la realización descrita comprende un espacio 44 de aire al lado de la retorta 10 del calcinador y una capa externa de aislamiento 46 térmico sólido. El espesor del aislamiento 46 térmico sólido y su eficacia se eligen de manera que se minimice la pérdida de calor al aire. La retorta 10 del calcinador también se puede hacer vibrar o girar para eliminar la acumulación de gránulos en las superficies, utilizando mecanismos entendidos proporcionados por una unidad 48 de vibración o rotación acoplada a la retorta 10 del calcinador.

Los inventores han reconocido que, si bien los parámetros teóricos para las propiedades termodinámicas y cinéticas para la calcinación y la calcinación de vapor sobrecalentado de dolomita no están suficientemente bien establecidos,

la operación del calcinador catalítico de vapor sobrecalentado para la producción de semidolima puede entenderse a partir de la teoría de la calcinación de la cal.

5 Khinast et al, Chem Eng Sci, 51, 623-634 (1996), estudió la reacción de calcinación para partículas de piedra caliza de diámetro  $d < 100$  micrómetros a  $1053$  °C, sin vapor sobrecalentado. Encontraron que la velocidad de reacción irreversible para un área de superficie de  $S(x)$  depende de la presión parcial  $p$  de  $\text{CO}_2$  (con presión total de  $1$  atm ( $1$  hPa)) que se modeló mediante la ecuación:

$$k_A(x) = 2,02 \times 10^{-7} S(x) \exp(-11,92 \times p/p_0) \text{ s}^{-1}$$

10 donde  $p_0$  es el equilibrio de la presión de dióxido de carbono determinada a partir de la constante de equilibrio conocida  $K_p = (1-x)/x \cdot p/p_0$  donde  $x$  es el grado de conversión de la materia prima. El área de la superficie de la partícula  $S(x)$  evoluciona durante la reacción, y Khinast et al demostraron que sus resultados podrían modelarse mediante una distribución aleatoria de poros que evoluciona como:

$$S(x) = S_0 (1-x)^{1,7} (1-37 \ln(1-x))^{0,69} \text{ m}^2/\text{kmol}$$

15 donde  $S_0$  es el área de superficie BET en  $\text{m}^2/\text{kmol}$ . Para piedra caliza,  $S_0$  es  $\sim 2,10^5 \text{ m}^2/\text{kmol}$ . El tiempo de reacción,  $k_A(0)^{-1}$ , sin catálisis de vapor sobrecalentado, es de  $50$  segundos a  $1053$  °C con  $p = 0$  (es decir, el templado se suprime por una baja concentración de dióxido de carbono), mientras que el tiempo de residencia en un horno convencional es de muchas horas.

20 Los inventores han reconocido que el tiempo de reacción experimental es aplicable en la situación en la que el tiempo de residencia en un horno de calcinación es suficientemente corto. Esto significa que la reacción de retorno, concretamente la reincorporación del dióxido de carbono en las partículas no tiene lugar o está minimizada. El proceso descrito se ha desarrollado a la vista de este reconocimiento por parte de los inventores.

La reducción exponencial de la velocidad de reacción hacia adelante con  $p$  demuestra que la velocidad de avance se inactiva rápidamente mediante dióxido de carbono. El proceso químico para la calcinación generalmente seguirá una forma de Arrhenius dada por:

$$k_A(x, T) = k_0(x) \exp(-E_A/RT) \text{ s}^{-1}$$

25 donde  $E_A$  es la energía de activación y  $R$  es la constante del gas. Para la cal, la energía de activación  $E_A$  se determinó por Wang y Thompson, Chem Eng Sci, 50, 1373-1382 (1995) para ser  $197 \text{ kJ mol}^{-1}$  y por Beruto y Searcy, J. Chem. Soc. Faraday Trans 70, 2145-2153 (1974) para ser  $205 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Estas se comparan con la entalpía de reacción de  $168 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

30 La presencia de vapor sobrecalentado como catalizador proporciona una ruta alternativa para la reacción. Wang y Thompson usaron partículas muy pequeñas ( $\sim 1 \mu$ ) de piedra caliza, por lo que se minimizó el impacto de los procesos de transporte masivo. Consideraron presiones parciales de vapor sobrecalentado  $< 0,2$  atm ( $0,2$  hPa), y el dióxido de carbono a  $< 0,0008$  atm ( $0,0008$  hPa), y estudiaron el proceso en el intervalo de  $440$  °C a  $560$  °C. Experimentalmente demostraron que el efecto catalítico del vapor recalentado surge de la adsorción de moléculas de agua en la superficie como una primera etapa, lo que indujo un debilitamiento de la unión del dióxido de carbono al calcio por las moléculas de agua adsorbidas como una segunda etapa. La adsorción de agua siguió la constante de equilibrio  $K_{\text{ads}}$  con una energía de enlace  $\Delta H_{\text{ads}}$  de  $1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Observaron que la velocidad de reacción aumenta significativamente a medida que aumenta la presión parcial del vapor sobrecalentado, y modelaron este comportamiento utilizando el modelo de catálisis de superficie de Langmuir-Hinshelwood, con

$$K_{\text{catálisis}} = k_A + (k_B - k_A) K_{\text{ads}} p_x / (1 + K_{\text{ads}} p_x)$$

40 donde  $p_x$  es la presión parcial del vapor sobrecalentado. En bajas presiones de vapor sobrecalentado, la velocidad de reacción no catalizada  $k_A$  domina, mientras que a presiones de vapor sobrecalentado suficientemente elevadas donde  $K_{\text{ads}} p_x \gg 1$  la velocidad de la reacción catalizada  $k_B$  domina. Wang y Thompson midieron para la cal una activación de energía  $E_B$  para la constante de velocidad  $k_B$  para ser de  $247 \text{ kJ mol}^{-1}$ , y mostraron que el efecto catalítico se hace relativamente más pronunciada a temperaturas más altas (es decir,  $k_B/k_A$  aumenta con la temperatura), pero el efecto se reduce parcialmente a presión parcial de vapor sobrecalentado constante porque la unión del agua a las partículas se reduce a medida que aumenta la temperatura. Extrapolaron sus resultados a una temperatura más alta y mostraron que la relación  $k_B/k_A$  aumenta de  $2,0$  a  $670$  °C a  $14$  a  $860$  °C. La vía de catálisis tiene una energía de activación más alta que la vía no catalizada, pero una entropía de activación mucho más pequeña, lo que significa una ruta de reacción más simple.

50 Los inventores han reconocido que, basándose en los resultados experimentales en los trabajos respectivos mencionados anteriormente, en base a la similitud de la calcinación de piedra caliza y dolomita, que la velocidad de reacción puede reducirse a segundos cuando se calcinan los gránulos en presencia de vapor sobrecalentado a temperaturas apropiadas para la calcinación. El proceso descrito se ha desarrollado a la luz de este reconocimiento por parte de los inventores.

Los principios para las propiedades de calcinación descritas pueden ser descritos adecuadamente por tratamiento del calcinador como un reactor uniforme en el que el calor y transferencias de masa como se ha descrito anteriormente dan una temperatura de calcinación promedio  $T_c$  como resultado de la turbulencia y la rápida transferencia de calor a las partículas de materia prima. Una aproximación más precisa es considerar el calcinador en segmentos para tratar, por ejemplo, con la necesidad de suministrar una mayor tasa de calor en la parte superior de la retorta 10 que en la base 40, y para evaluar la temperatura de calcinación en cada punto  $T_c(z)$ . Se apreciará que las expresiones que se dan a continuación son adecuadas siempre que se entienda que  $T_c(z)$  es un valor promedio nominal.

En esta aproximación, las cantidades a continuación se promedian en el calcinador. Los balances de masa y energía para el calcinador de la figura 1 están dados por el flujo de calor  $dQ/dt$

$$dQ/dt = UA(T_e - T_c) - \gamma_A \alpha \Delta H_{\text{calc}}(T_c) + \gamma_A C_{p1} \text{reactante}(T_{\text{in}} - T_c) + \gamma_{\text{vapor}} C_{p1} \text{vapor}(T_s - T_c)$$

En esta expresión  $U$  es el coeficiente de transferencia de calor del intercambiador de calor externo a su temperatura (promedio)  $T_e$  a las partículas de materia prima a la temperatura de calcinación (promedio)  $T_c$ , a través del área  $A$  de superficie del calcinador. Las temperaturas de inyección de los reactivos y el vapor sobrecalentado se pueden configurar igual a  $T_e$ .  $U$  viene dado por la expresión

$$U = 1 / (1/h_s + \delta r/k + 1/h_c)$$

donde  $h_s$  es el coeficiente de transferencia de calor desde el intercambiador 34 de calor externo a la pared 32 exterior del calcinador,  $\delta r$  es el espesor de la pared 32 y  $k$  es la conductividad térmica del material de la pared 34, y  $h_c$  es el coeficiente de transferencia de calor desde la pared 32 interior a las partículas. El coeficiente  $h_c$  es de particular importancia para el proceso, y se considera a continuación.

En la ecuación de flujo de calor, el segundo término contiene el calor consumido por la reacción a temperatura  $T_c$ , donde  $\gamma_A$  es la tasa de materia prima en  $\text{kg s}^{-1}$  y  $\alpha^*$  es la extensión de la reacción para la calcinación del sitio de magnesio de dolomita dada por

$$\alpha^* = 1 - \exp(-\langle k_{\text{reacción}}(T_c) \rangle \tau_{\text{res}})$$

donde  $\langle k_{\text{reacción}}(T_c) \rangle$  es la tasa promedio nominal de reacción, y  $\tau_{\text{res}}$  es el tiempo de residencia de reactivos en el calcinador, y  $\Delta H_{\text{calc}}$  es la entalpía de reacción en  $\text{J/kg}$ . El tercer término es el cambio de calor de los reactivos que entran en el calcinador a la temperatura  $T_{\text{in}}$ , y se mezclan con la temperatura de reacción  $T_c$ . El cuarto término es el cambio de calor del vapor sobrecalentado que se inyecta a una velocidad de  $\gamma_{\text{vapor}}$  a la temperatura  $T_s$  y sale a la temperatura  $T_c$ .

La temperatura media del calcinador en estado estacionario,  $T_c$ , es la temperatura a la que  $dQ/dt = 0$ .

Aunque este modelo aproximado es útil para la enseñanza de los principios del calcinador descrito, no tiene en cuenta algunas propiedades importantes de la realización descrita. En primer lugar, la temperatura en el calcinador  $T_c(z)$  varía fuertemente a lo largo del eje vertical del calcinador en respuesta a la velocidad de transferencia de calor limitada a través de las paredes del calcinador. En segundo lugar, la presión del gas en el calcinador se mantiene a la presión de vapor sobrecalentado promedio  $p_s$  mediante la regulación del flujo de gases del escape 30. El dióxido de carbono producido en la reacción aumenta el caudal de los gases mezclados a través del calcinador para retener esta presión total, pero la presión parcial varía a lo largo de la retorta 10. Así, en la garganta 22 y la base 40, el gas es en gran medida vapor supercalentado a presión  $p_s$ , mientras que en el escape 30 el gas es una mezcla de vapor sobrecalentado, también a presión  $p_s$ , y el dióxido de carbono liberado. Esto afecta al templado de la reacción y, por lo tanto, al rendimiento.

Si se descuidan las contribuciones más pequeñas que surgen de las diferencias de temperatura de la materia prima y el vapor sobrecalentado, la condición operativa del calcinador está dada por

$$UA(T_e - T_c) = \gamma \alpha^* \Delta H_{\text{calc}}(T_c)$$

Para la calcinación completa del sitio de magnesio,

$$\langle k_{\text{reacción}}(T_c) \rangle \tau_{\text{res}} \gg 1,$$

de modo que  $\alpha \approx 1$

Esta aproximación establece esencialmente los parámetros del diseño del intercambio de calor entre el fluido de intercambio de calor y las partículas de materia prima.

La transferencia de calor se considera para un calcinador de 12 m de alto construido de 0,36 cm de espesor de acero inoxidable con un diámetro de 0,32 m para la calcinación de dolomita con tasas de materia prima en  $1,8 \text{ kg s}^{-1}$ , sin el uso del mezclador estático. Esto requiere 1,1 MW de calor para que se proporcione la reacción al área

superficial de 12,1 m<sup>2</sup>. Al considerar las tres contribuciones a U, se entiende que la transferencia de calor desde las paredes 32 de la retorta 10 a los gránulos es muy eficiente. Esto se debe a la alta viscosidad del flujo granular, que se puede estimar en aproximadamente 1 Pa s, y esto genera una fricción en las paredes del calcinador. Se pueden hacer estimaciones más exactas a partir de la teoría cinética de los gránulos. Esta alta fricción en el límite provoca un flujo de calor eficiente, que excede significativamente al de la transferencia de calor a través de las paredes del calcinador, es decir,  $h_c \gg k/\delta r$ . El intercambiador de calor está diseñado de modo que  $h_e \gg k/\delta r$ , de modo que  $U \approx k/8r = 5970 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ . Es decir, la transferencia de calor se controla mediante la capacidad de transferir calor a través de las paredes 32 del calcinador. El acero inoxidable, reconocido como un conductor térmico promedio, puede proporcionar este flujo de calor con una diferencia de temperatura de aproximadamente 25 °C a través de una pared 32 de retorta de un espesor de 0,33 cm.

El mezclador 200 estático (figura 2) se utiliza, en parte, para aumentar el área superficial para la transferencia de calor, pero las tareas principales del mezclador 200 estático (figura 2) son para desviar la energía cinética en el plano  $(r, \theta)$  para inducir el flujo granular y mezclar las corrientes de flujo de los gránulos para romper la tendencia de los gránulos a formar un flujo laminar, de modo que el grado de calcinación es uniforme a través del calcinador gracias a esta mezcla. Se entiende que el mezclador 200 estático (figura 2) puede, por ejemplo, construirse a partir de segmentos helicoidales para lograr esas tareas, como se describió anteriormente.

Las figuras 3 y 4 muestran un módulo 400 calcinador de 4 gargantas con una capacidad de 12-16 toneladas/h, de tal manera que un sistema calcinador para una mayor capacidad podría utilizar un número M de tales módulos para dar un rendimiento de 12M-16M toneladas/hora. Es la descripción del módulo calcinador de 4 gargantas que incorpora las características del escalado, porque un sistema calcinador 4M se forma al replicar el módulo calcinador de 4 gargantas M veces. Las ventajas de escalado de dicho módulo se derivan de factores tales como las eficiencias de calentamiento del fluido de intercambio de calor circulado, las eficiencias de la caldera para la producción de vapor sobrecalentado, las eficiencias del intercambiador de calor y similares, que se entienden en la técnica. La selección de un módulo que tiene 4 gargantas es solo ilustrativa, y la invención no está limitada por esta elección.

El módulo 400 calcinador de 4 gargantas se muestra en una sección transversal horizontal en la figura 3, y en una vista en perspectiva en la figura 4. Las cuatro retortas 401-404 están colocadas simétricamente y separadas preferiblemente para permitir un control de temperatura independiente en cada calcinador. Las temperaturas de cada retorta pueden controlarse, por ejemplo, mediante la velocidad de flujo del fluido de intercambio de calor a cada retorta desde una única fuente de calor suministrada al módulo 400. La figura 3 muestra el aislamiento térmico sólido suministrado en cuatro segmentos, por ejemplo, 408. Se deja un espacio 410 de aire entre el aislamiento, por ejemplo, 408 para dar la conveniencia de la inserción y el reemplazo de cada cilindro 401-404 de retorta en el módulo 400. El montaje del módulo 400 se considerará más adelante a continuación. La parte exterior del módulo 400 es una funda 412 de acero para proporcionar protección contra el entorno y soporte. Se proporciona un espacio 414 central para servicios, tal como cableado para los sistemas de medición y control, y tuberías (no mostradas) para el vapor sobrecalentado y el fluido de intercambio de calor.

Cada garganta de retorta tiene un alimentador giratorio individual (no mostrado). El fluido de intercambio de calor puede conmutarse a cada precalentador de materia prima cuando se activa el modo de espera, para mantener la materia prima a la temperatura preparada para que el procesamiento comience casi instantáneamente. Hay una serie de ventajas adicionales de tener control independiente de cada retorta 401-404, que incluye que cualquier cantidad de retortas puede ser operativa, de modo que si la demanda de producto es baja o la producción está restringida de otra manera, el módulo 400 puede operar en incrementos de 1-4 veces la capacidad de una única retorta, sin ninguna reinicialización de las condiciones operativas de la retorta de calcinación de esas gargantas en operación, mientras que las otras gargantas se pueden mantener en modo de espera o apagadas. El módulo 400 se controla usando medidas de las temperaturas en diversas regiones y puntos, los flujos de la materia prima, el fluido de intercambio de calor y el vapor sobrecalentado, y las propiedades físicas de la materia prima y el producto calcinado, y ajustándolos según se requiera.

La figura 5 muestra un dibujo esquemático en sección transversal vertical de una estructura interna para uso en las retortas de calcinación de las realizaciones descritas anteriormente con referencia a las figuras 1 a 4. La estructura 500 consiste en una serie de segmentos cónicos que se pueden usar para separar el dióxido de carbono de los gránulos en cada segmento, de modo que se reduce la acumulación de dióxido de carbono a lo largo del informe del calcinador.

Cada segmento cónico, por ejemplo, 502, se coloca de manera que los gránulos que caen sobre el exterior del cono 504 son desviados a las paredes 506 del calcinador, y la densidad de sólidos aumenta a medida que los gránulos fluyen hacia abajo hacia la base del cono 504. Los gases desde el segmento 507 inferior se agotan por su flujo hacia arriba en la región interna del segmento 504 y se inyectan en un tubo 508 de escape a través de aberturas, por ejemplo, 509. Se inyecta vapor sobrecalentado desde un tubo 511 de alimentación, el tubo 511 de alimentación está dispuesto dentro del tubo 508 de escape, cerca de la base de cada cono, por ejemplo, 504 a través de conductos 512 de tubería a un anillo 513 ranurado con la ranura formada para limitar el flujo de gases desde el segmento 506 inferior, para saturar los gránulos con vapor sobrecalentado para facilitar la acción catalítica en el segmento 506 inferior, y fluyendo hacia arriba, para regular la presión del gas en el segmento 502, de modo que la separación gas/gránulos sea efectiva. La velocidad de alimentación y el ángulo de inyección es tal que la ruptura del flujo

colectivo hacia abajo se perturba preferiblemente solo en la medida en que los gránulos no se separen del flujo para quedar atrapados como polvo en el escape. Para minimizar aún más este efecto, se puede colocar una pantalla, por ejemplo, 510, cerca del punto de escape del gas y se carga eléctricamente desde una batería externa (no mostrada) para repeler tales gránulos desacoplados, basándose en el hecho de que los gránulos tienen una carga superficial significativa. Es decir, el separador 500 está diseñado para minimizar el arrastre de gránulos en el escape. El separador también se puede hacer vibrar o girar para eliminar la acumulación de gránulos en las superficies, utilizando mecanismos entendidos proporcionados por una unidad 514 de vibración o rotación, acoplada al separador 500. El tubo 508 de escape y el tubo 511 de alimentación están acoplados a una o más aberturas de escape y una o más entradas de vapor sobrecalentado de la cámara de retorta, respectivamente, utilizando conexiones de tubería. Esta estructura 500 del separador puede combinarse con un mezclador estático helicoidal (compárese con la figura 2) alternando segmentos respectivos, de modo que el mezclador estático helicoidal produzca una mezcla azimutal y radial de los gránulos (para lograr una conversión uniforme), mientras que la sección de cono promueve una interacción eficiente con las paredes del calcinador. Alternativamente, el mezclador estático helicoidal puede incorporarse en el exterior de la estructura 500 cónica.

La figura 6 muestra una retorta 610 de calcinador de reactor de contracorriente vertical de acuerdo con otra realización. La materia prima indicada en 612 se produce a partir de rocas y minerales que se han secado, triturado y molido previamente. La distribución del tamaño de materia prima de entre 40 micrómetros y 125 micrómetros se consigue mediante un sistema 614 de ciclón convencional con una molidora y trituradora 616. La materia prima 612 se precalienta mediante gases 613 de escape desde la retorta 610 en un intercambiador 618 de calor para obtener una temperatura lo más próxima posible a la temperatura de calcinación. La materia prima 612 se alimenta continuamente a la retorta 610 mediante un alimentador 620 giratorio a través de una garganta 622 con deflectores 624.

Se inyecta vapor sobrecalentado en la retorta 610 en una pluralidad de inyectores 626. Los gases desde el interior de la retorta 610, que comprenden vapor sobrecalentado y dióxido de carbono, se expulsan de la retorta 610 a través de la abertura 628 superior alrededor del intercambiador 618 de calor. La conductividad térmica y el espesor de las paredes 632 de la retorta 610 del calcinador son tales que la energía térmica requerida para los procesos de calcinación puede ser suministrada por un intercambiador de calor externo para lograr la conversión deseada. En esta realización, el intercambiador de calor tiene la forma de un sistema 634 de tubería de intercambio de calor enrollado, con una entrada 636 de fluido de intercambio de calor situada en la parte 637 superior de la retorta 610, y una salida 638 de fluido de intercambio de calor situada en la base 640 de la retorta 610.

Un mezclador estático del tipo de mezclador 200 estático descrito anteriormente con referencia a la figura 2 se usa en el interior de la retorta 610. En una realización alternativa, una estructura interna que consiste en alternar segmentos mezcladores como se describió anteriormente con referencia a la figura 2, y segmentos separadores de gas/gránulos del tipo descrito anteriormente con referencia a la figura 5 se implementan en el interior de la retorta 610. En otra realización más, los segmentos separadores de gas/gránulos que incorporan una estructura de mezclador sobre una superficie de los respectivos elementos separadores pueden implementarse en el interior de la retorta 610. En otra realización más, los gases en la retorta son bombeados mecánicamente desde la retorta utilizando una bomba 642 acoplada a una estructura 644 de campana por encima de la abertura 628 de escape para reducir el impacto de la reacción inversa al reducir la presión parcial de los gases del producto.

La figura 7 muestra un dibujo esquemático de un segmento de refrigeración en forma de un intercambiador 700 de calor para su uso en los calcinadores descritos. El intercambiador 700 de calor se basa en la transferencia de calor eficiente que surge de los flujos granulares, como se describió anteriormente. En el intercambiador 700 de calor, los gránulos calcinados calientes desde la base del calcinador 702 se inyectan a una temperatura  $T_{\text{calcinada}}$  a través de un cierre 703 de aire en una sección 704 de descenso en la que el calor se transfiere a través de las paredes 706 del intercambiador 700 de calor a una sección 708 de elevador en la que los gránulos 710 de materia prima se inyectan a una temperatura  $T_0$  mediante un sistema de soplado (no mostrado). La transferencia de calor eficiente de los flujos granulares en los gránulos a las paredes 706 del intercambiador de calor es tal que los gránulos 712 calcinados enfriados son expulsados desde la base 714 del intercambiador 700 de calor. Dado que los caudales de materia prima y de partículas son los mismos para procesos continuos, y la capacidad calorífica  $C_{v, \text{calcinada}}$  de los gránulos 716 calcinados calientes es menor que la capacidad calorífica  $C_{v, \text{materia prima}}$  de los gránulos de materia prima 710, entonces la eficiencia de la transferencia de calor puede ser muy alta. Para un intercambiador de calor suficientemente largo, la temperatura de los gránulos 716 de materia prima calentada  $T_{\text{materia prima}}$  que sale del intercambiador de calor está limitada por la relación de las capacidades de calor. Así

$$[T_{\text{materia prima}} - T_0] C_{v, \text{materia prima}} = C_{v, \text{calcinado}} [T_{\text{calcinado}} - T_0]$$

En una realización de ejemplo, el diseño no es calentar las partículas 718 de materia prima demasiado, de manera que se realiza la calcinación, y principalmente para enfriar los gránulos 712 calcinados rápidamente de manera que la separación de fases se temple, que también conduce a un enfriamiento de manera que los gránulos se pueden manejar fácilmente. En el diseño descrito, el enfriamiento preferiblemente se produce en una escala de tiempo comparable al tiempo de residencia de los gránulos en la cámara de retorta, es decir, del orden de segundos. La huella del módulo 700 es pequeña, reteniendo así la ventaja competitiva de los sistemas de calcinación descritos en relación con la huella pequeña. La eficacia de transferencia de calor desde la superficie de la pared 706 a los

gránulos es más rápida que la transferencia de calor a través de las paredes 706 a los gránulos. Los gases portadores usados en el módulo 700 pueden ser aire.

La temperatura de calcinación para el procesamiento de la dolomita en los ejemplos de calcinación descritos anteriormente con referencia a las figuras 1 a 7 y utilizando el proceso descrito en la presente memoria es de entre aproximadamente 450-650 °C en 1 atm (1 hPa) de vapor sobrecalentado, que es aproximadamente 50-150 °C por encima de la temperatura de equilibrio de aproximadamente 414 °C para una presión parcial de dióxido de carbono a 1 atm (1 hPa). La materia prima comprende gránulos de una distribución de tamaños de entre aproximadamente 40 micrómetros y aproximadamente 125 micrómetros. Se entiende que la composición de los minerales varía dependiendo no solo del área de un sitio que se extrae, sino también en diferentes regiones geológicas. Para considerar la dependencia de la catálisis de vapor sobrecalentado en tales muestras diferentes, se construyó un calcinador de prueba para procesamiento por lotes. En este caso, la reacción de retorno se suprime en gran medida, y la presión de vapor sobrecalentado es uniforme dentro del calcinador. El calcinador de prueba tenía 24 m de altura y se operaba en cinco segmentos con control independiente de la temperatura. Se pesaron lotes de gránulos entre aproximadamente 0,2 a 2 kg y luego se calcinaron en una sola pasada. Después de cada pasada, el calcinador se limpió pasando a través de un disparo de metal, y se midió la pérdida de masa de los gránulos para determinar el grado de conversión. Las muestras fueron precalentadas para eliminar la humedad. Los resultados se ilustran en la Tabla 1 a continuación para la calcinación de dolomita magnasítica procedente de Corea, que se ensayó para ser un 71 % de  $MgCO_3$  y un 28 %  $CaCO_3$  en peso. Las rocas se molieron para dar un rango de tamaños de partículas. Se usaron cargas de aproximadamente 500 g en vapor sobrecalentado de aproximadamente 1 atm (1 hPa), de modo que el dióxido de carbono disponible era de aproximadamente 185 g. Las realizaciones 1 a 3 utilizaron gránulos pasados a través de una malla de 240 micrómetros para eliminar las partículas más grandes, las realizaciones 4 a 10 con una malla de 150 micrómetros y las realizaciones 11 a 14 con una malla de 200 micrómetros. El tamaño medio de partícula fue de aproximadamente 125 micrómetros. Las cargas se procesaron con aproximadamente 1 atm (1 hPa) de vapor sobrecalentado. A partir de la pérdida de peso medida, la conversión del sitio de magnesio se calculó como se muestra en la tabla a continuación. La Tabla 1 ilustra que se puede obtener un alto grado de conversión de los sitios de magnesio, y la Tabla 1 ilustra además el grado de control de la temperatura a lo largo del calcinador para mantener una conversión deseada. Bajo estas condiciones, no hubo conversión del sitio de calcio, como se demostró mediante pruebas con cal pura sin conversión y con magnesita pura que dio conversiones similares a las anteriores.

Tabla 1

Realización	Temperatura del vapor	Temperaturas del segmento de retorta					Resultados	
		1	2	3	4	Av	% de pérdida	% de conversión
1	493	531	544	545	549	542	12 %	32 %
2	493	529	541	541	543	539	23 %	63 %
3	494	527	538	537	536	535	35 %	95 %
4	400	417	418	410	402	412	5 %	13 %
5	415	439	439	431	421	433	13 %	34 %
6	424	437	437	438	449	440	22 %	58 %
7	425	406	406	400	407	405	28 %	75 %
8	474	541	561	566	578	562	5 %	10 %
9	472	541	561	578	601	570	13 %	25 %
10	476	512	527	538	545	531	13 %	27 %
11	0	557	595	521	583	564	0 %	0 %
12	0	552	559	505	562	545	0 %	0 %
13	457	376	598	599	643	554	15 %	40 %
14	456	568	587	605	659	605	28 %	76 %

La ausencia de contaminación del material con  $MgO$  sinterizado se determinó a partir de las propiedades de hidratación del material, a través de la ausencia de la característica del componente de hidratación lenta de  $MgO$  sinterizado. Es la ausencia de esta contaminación lo que es importante para las aplicaciones del material como se describe en el presente documento.

La figura 8 muestra un diagrama 800 de flujo que ilustra un procedimiento de fabricación de un compuesto de material,  $MgO \cdot CaCO_3$  como una solución sólida de  $MgO$  y  $CaCO_3$ . En la etapa 8002, se proporciona un material de alimentación, comprendiendo el material de alimentación gránulos de una distribución de tamaño entre aproximadamente 40 micrómetros y aproximadamente 125 micrómetros. En la etapa 804, los gránulos se mueven a través de una cámara de retorta bajo fuerzas gravitatorias como un flujo granular. En la etapa 806, se proporciona calor a los gránulos dentro de la cámara de retorta mediante transferencia de calor a través de la pared de la cámara de retorta. En la etapa 808, se introduce vapor sobrecalentado en la cámara de retorta para crear las condiciones de un sistema multifase gas-sólido. En la etapa 810, los productos de gas se lavan desde la cámara de retorta bajo el flujo del vapor de agua sobrecalentado desde una o más entradas hasta una o más aberturas de escape formadas

en la cámara de retorta. En la etapa 812, los gránulos que salen de la cámara de retorta se enfrían, para templar la separación de fases.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de material que consiste en  $Mg(OH)_2 \cdot CaCO_3$  como una solución sólida de  $Mg(OH)_2$  y  $CaCO_3$ .
2. Uso de un compuesto de material que consiste en  $Mg(OH)_2 \cdot CaCO_3$  como una solución sólida de  $Mg(OH)_2$  y  $CaCO_3$  como se define en la reivindicación 1, como un reactivo cementante de un cemento, tal como un fertilizante, o como un sorbente.
3. Un procedimiento de fabricación de un compuesto de material que consiste en  $Mg(OH)_2 \cdot CaCO_3$  como una solución sólida de  $Mg(OH)_2$  y  $CaCO_3$ , comprendiendo el procedimiento las etapas de:
  - proporcionar una materia prima, comprendiendo la materia prima gránulos de una distribución de tamaño de entre 40 micrómetros y 125 micrómetros, en el que un tiempo de residencia de la materia prima en la retorta es del orden de segundos;
  - mover los gránulos a través de una cámara de retorta bajo fuerzas gravitacionales como un flujo granular;
  - proporcionar calor a los gránulos dentro de la cámara de retorta mediante transferencia de calor a través de la pared de la cámara de retorta;
  - introducir vapor sobrecalentado en la cámara de retorta para crear condiciones de un sistema multifase de gas-sólido;
  - verter el dióxido de carbono producido durante la reacción de calcinación desde la cámara de retorta bajo el flujo del vapor sobrecalentado desde una o más entradas a una o más aberturas de escape formadas en la cámara de retorta;
  - enfriar los gránulos que salen desde la cámara de retorta tal como para templar una separación de fases para fabricar un compuesto de material,  $MgO \cdot CaCO_3$  como una solución sólida de  $MgO$  y  $CaCO_3$ ; e
  - hidratar el  $MgO \cdot CaCO_3$  como una solución sólida de  $MgO$  y  $CaCO_3$  para fabricar el compuesto de material que consiste en  $Mg(OH)_2 \cdot CaCO_3$  como una solución sólida de  $Mg(OH)_2$  y  $CaCO_3$ .
4. El procedimiento según la reivindicación 3, que comprende además impartir al menos fuerzas horizontales sobre los gránulos que se mueven a través de la cámara, de tal manera que los gránulos se mueven hacia la pared de la cámara de retorta para facilitar el intercambio de calor a las partículas a través de la pared de la cámara de retorta.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, que comprende además impartir al menos las fuerzas horizontales, de tal manera que se facilita la mezcla turbulenta del vapor sobrecalentado y los gránulos.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, que comprende además la separación del vapor sobrecalentado de los gránulos antes de que el vapor sobrecalentado salga de la cámara de retorta, a través de las aberturas de escape.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que la reacción de calcinación se produce a una temperatura de 450 a 650 °C.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, que comprende además proporcionar una acción de bombeo para facilitar un flujo de escape de la cámara de retorta a través de las aberturas de escape.

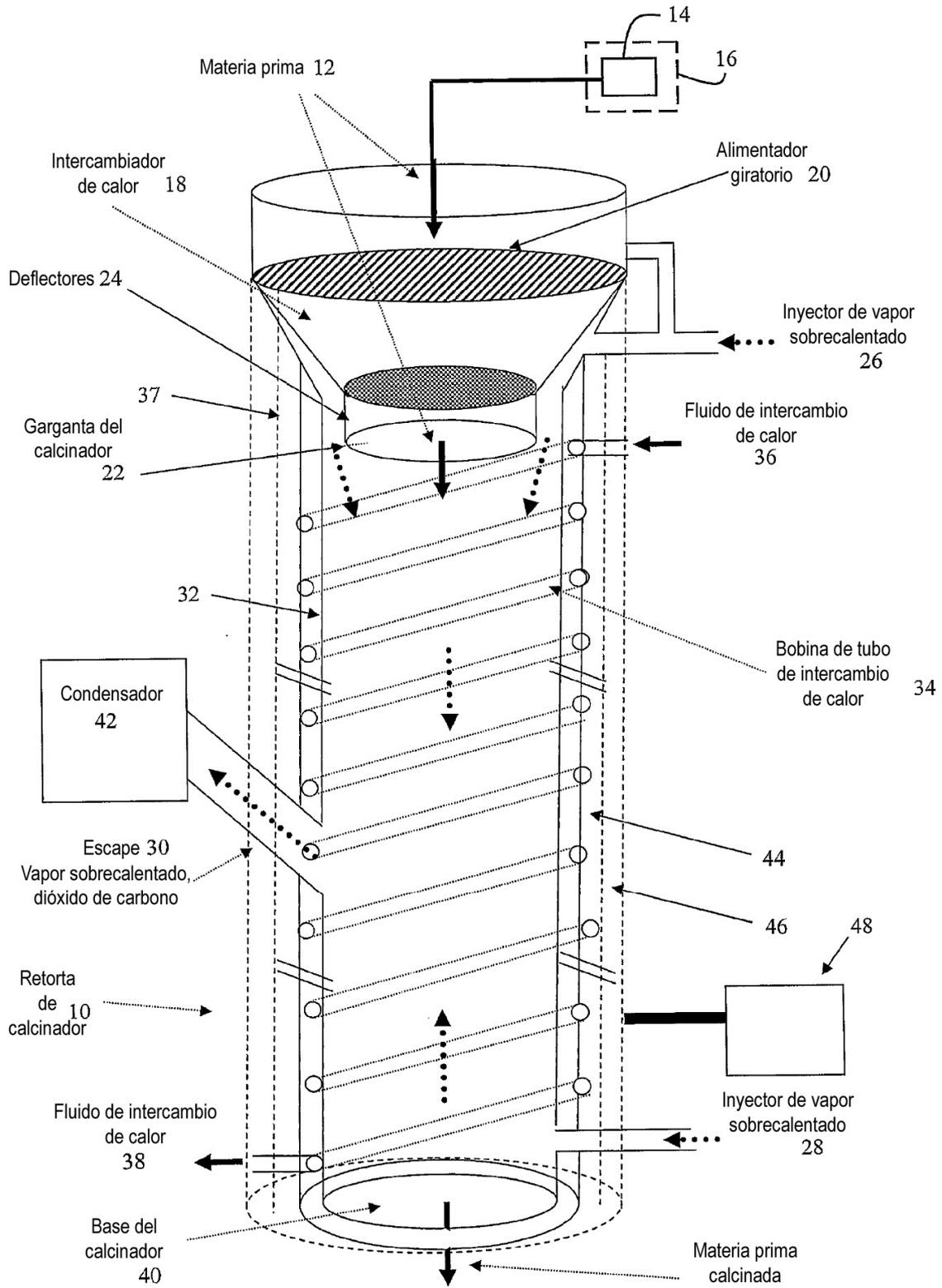


Figura 1

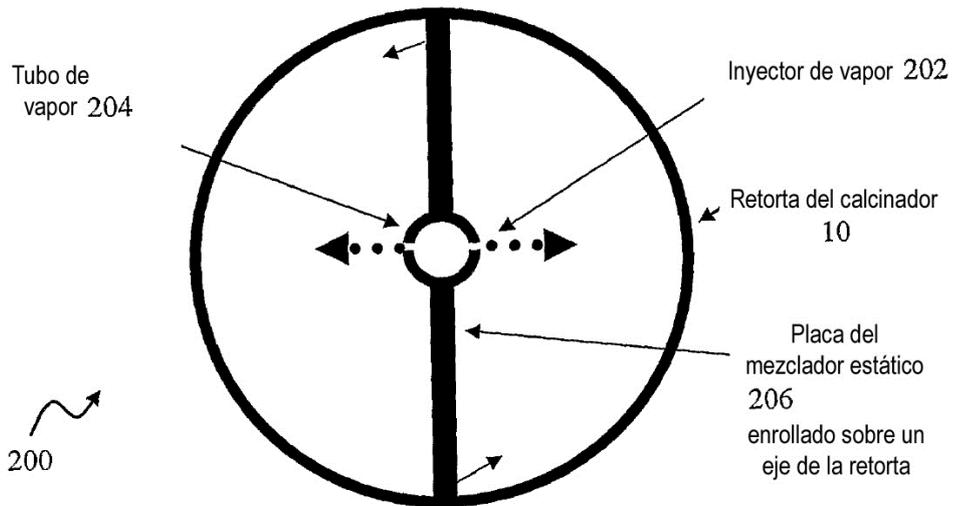


Figura 2

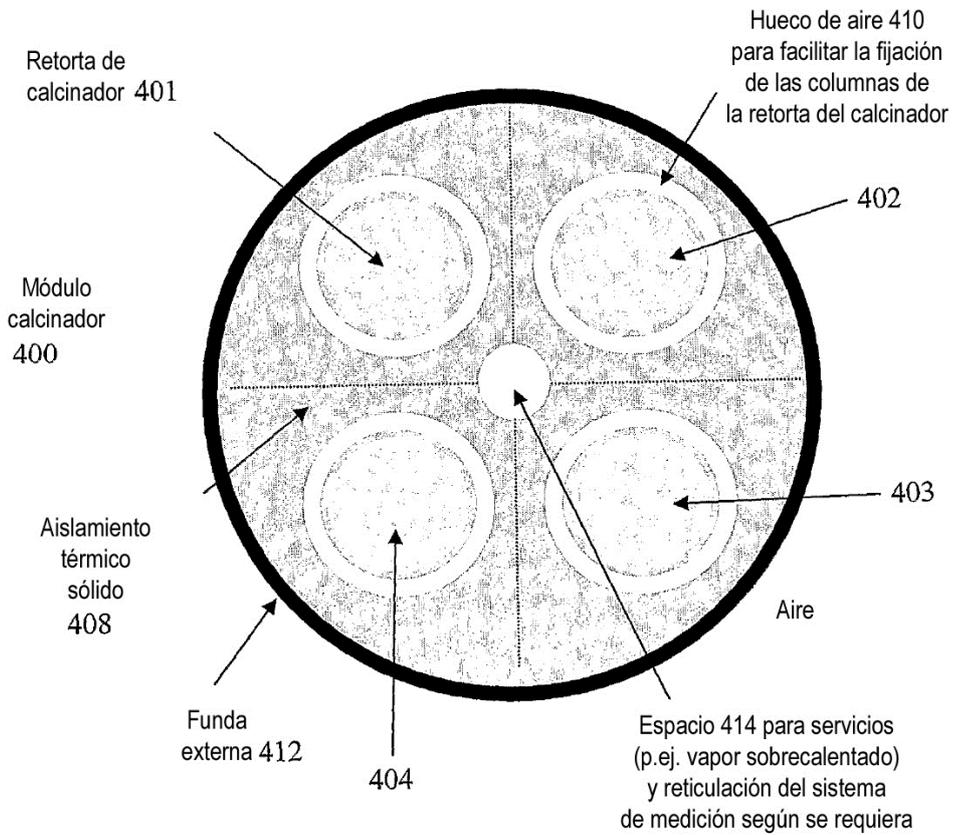


Figura 3

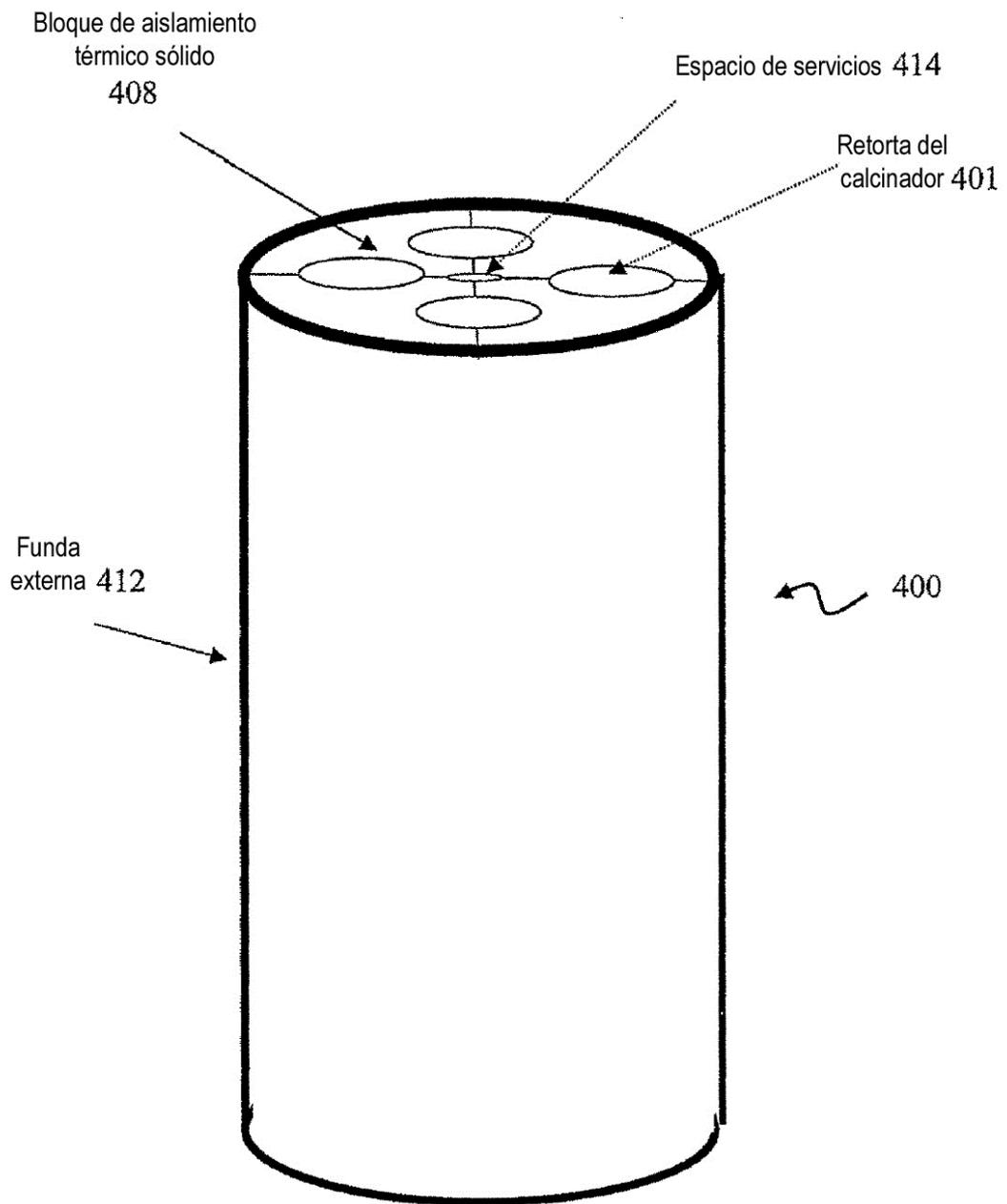


Figura 4

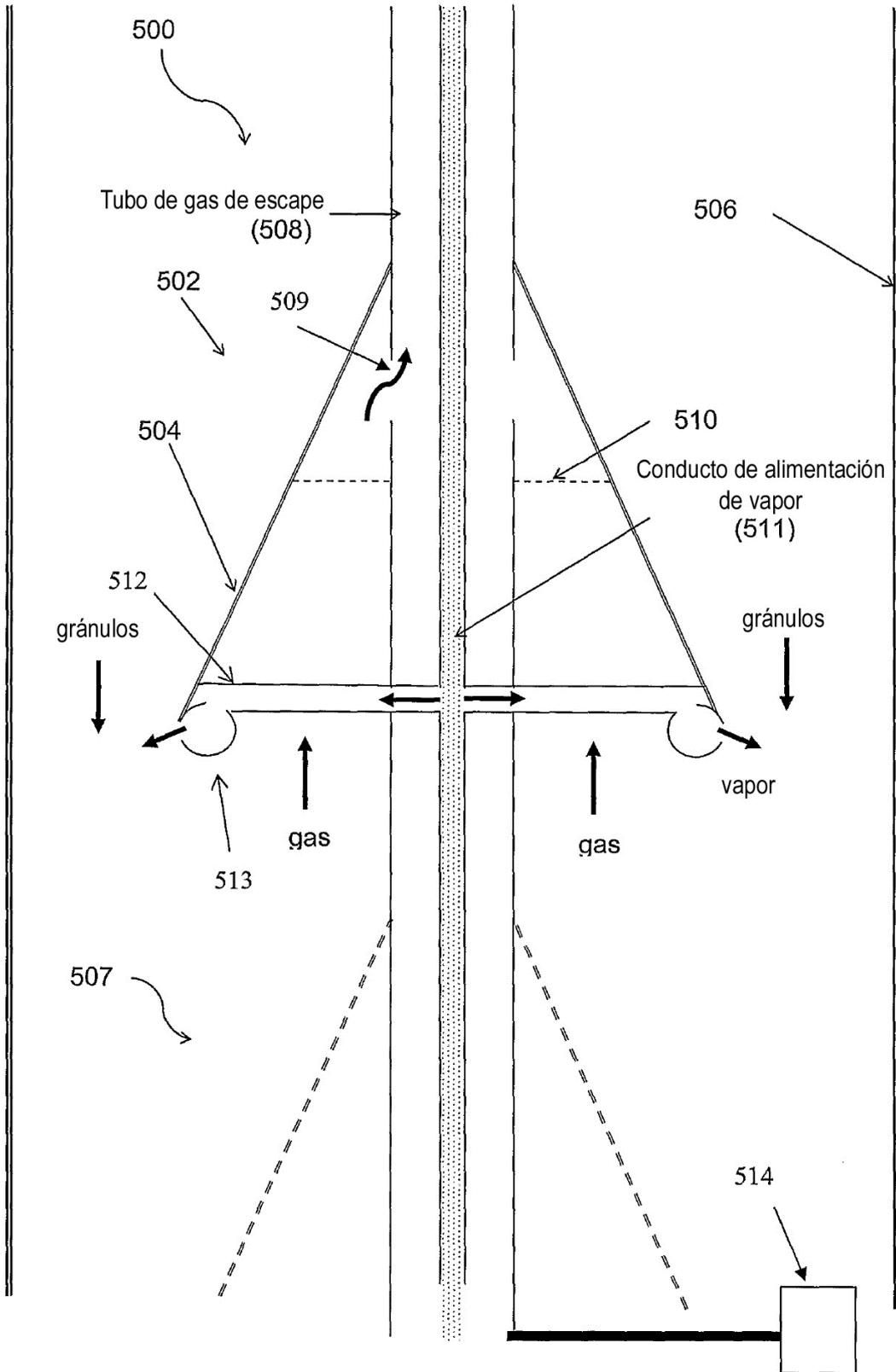


Figura 5

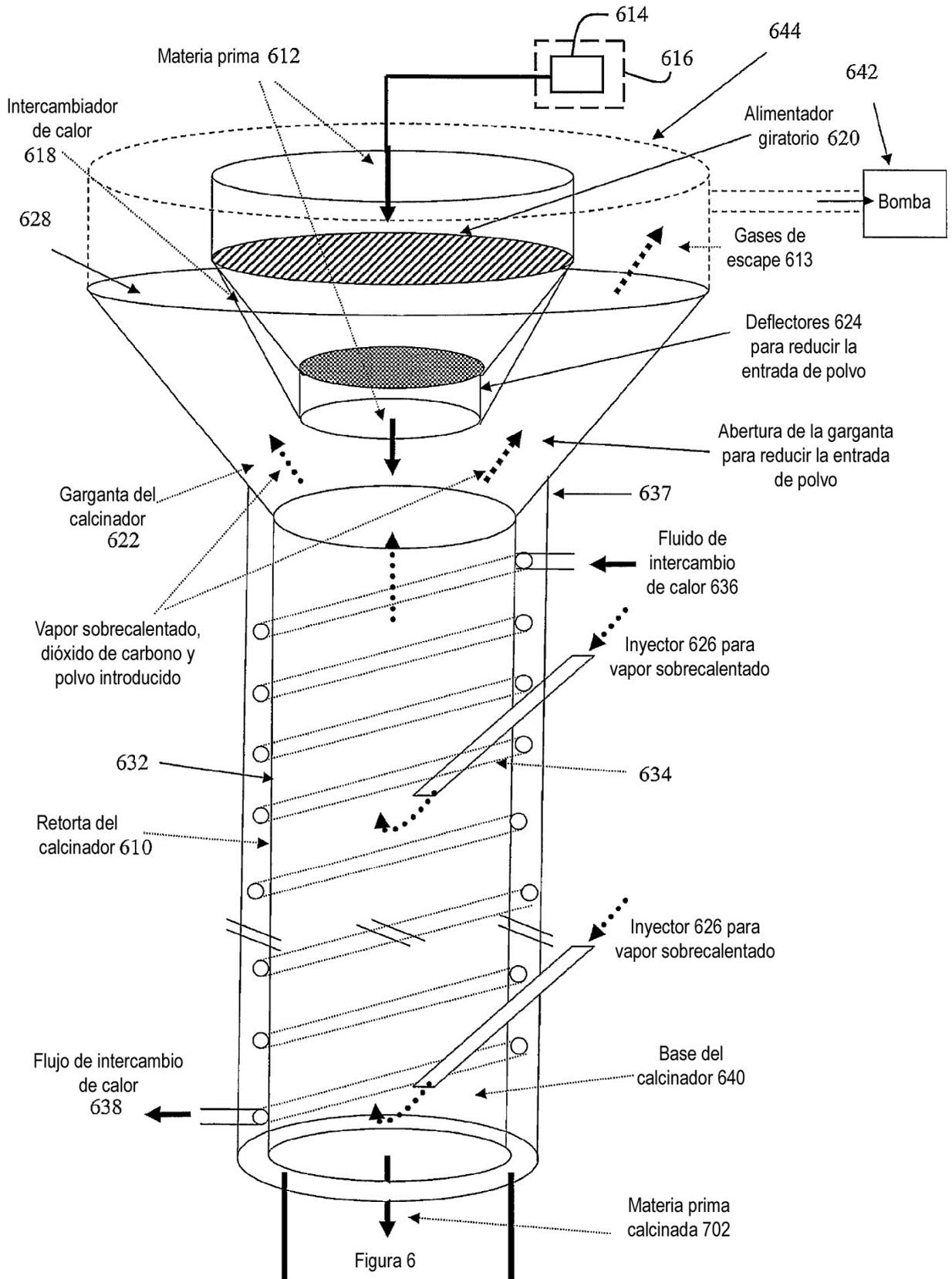


Figura 6

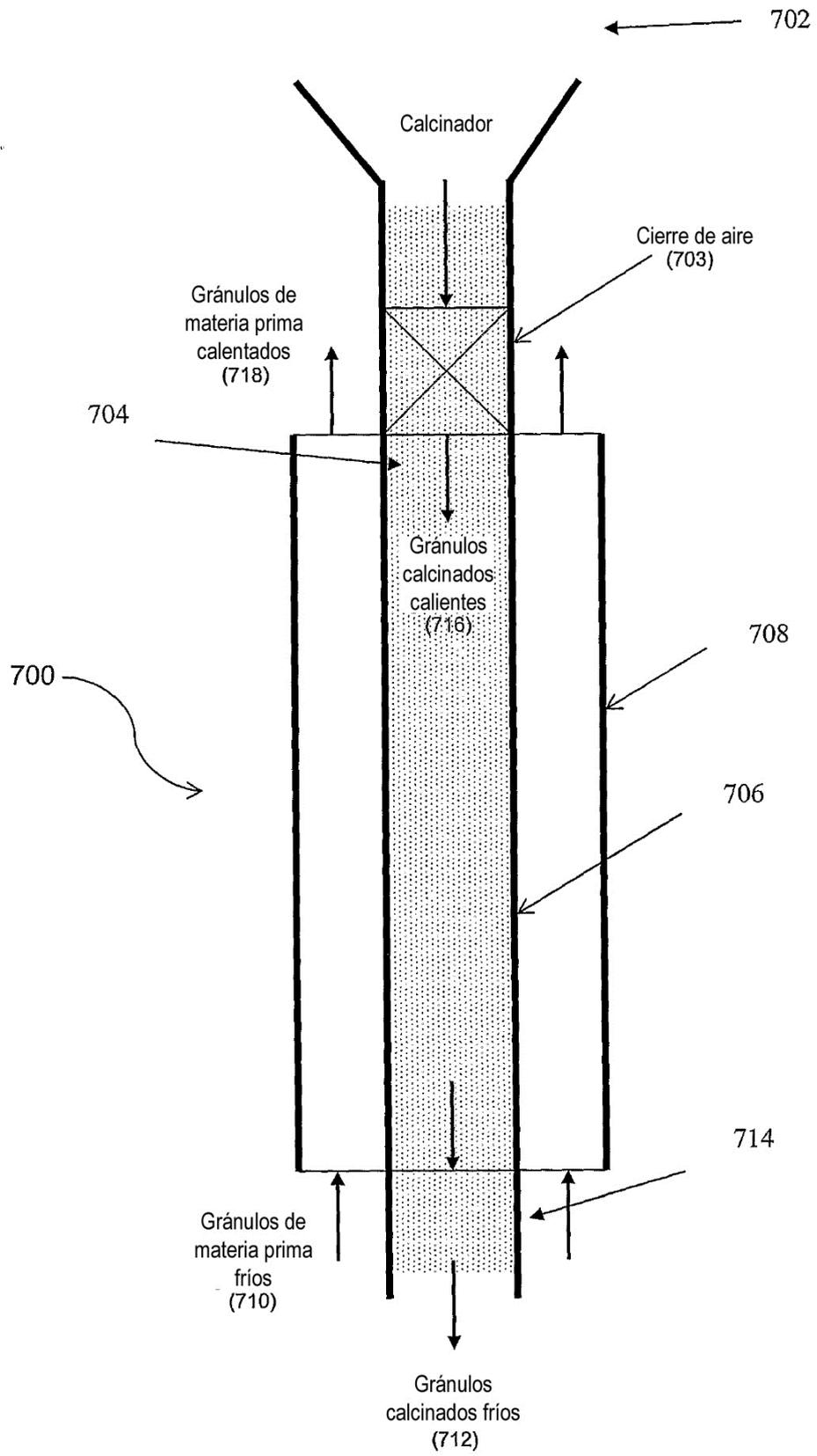


Figura 7

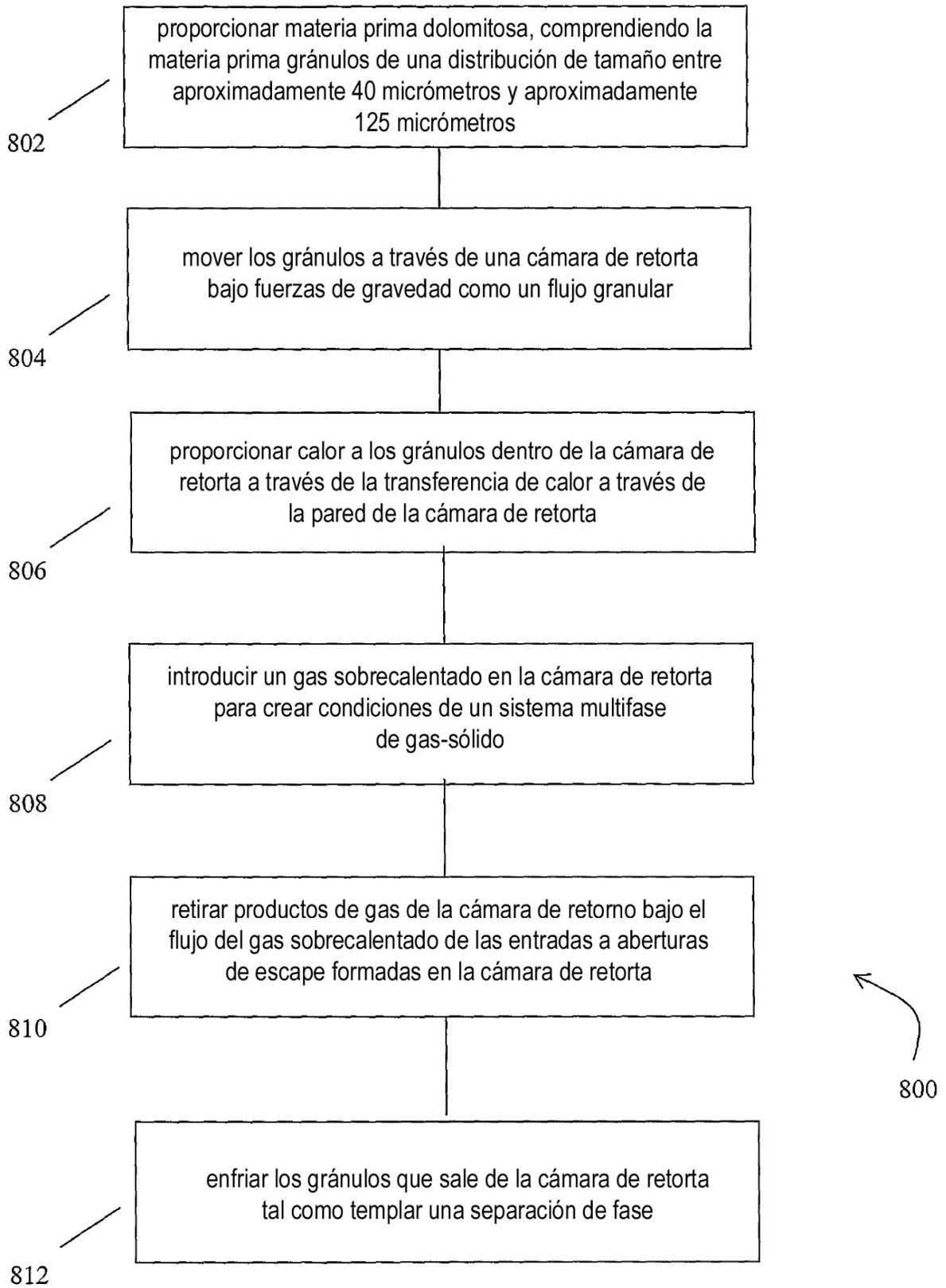


Figura 8