

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 148**

51 Int. Cl.:

C04B 7/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2016** **E 16161106 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018** **EP 3219689**

54 Título: **Línea de clínker de cemento y procedimiento para operar una línea de clínker de cemento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2019

73 Titular/es:

**SÜDBAYERISCHES PORTLAND-ZEMENTWERK
GEBR. WIESBÖCK & CO. GMBH (100.0%)
Sinning 1
83101 Rohrdorf, DE**

72 Inventor/es:

LEIBINGER, HELMUT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 715 148 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

Línea de clínker de cemento y procedimiento para operar una línea de clínker de cemento

Campo de la invención

5 La invención se relaciona con un procedimiento para fabricar clínker de cemento mediante la sinterización de harina cruda en un horno para clínker de cemento, denominado brevemente clínker. Con este fin, la harina cruda se precalienta en un precalentador que usa una corriente principal de gas de combustión del horno como fuente de calor. Corriente abajo del precalentador, el gas de combustión se enfría a una temperatura por debajo del punto de ebullición del mercurio y se retira el polvo, obteniendo así polvo cargado de mercurio. La invención también se relaciona con una línea de clínker de cemento correspondiente.

10 Descripción de la técnica relacionada

15 El clínker de cemento es un producto intermedio importante para el hormigón. El clínker de cemento, y en lo que sigue brevemente como "clínker" se produce calcinando y sinterizando la llamada harina cruda en un horno. La harina cruda es una mezcla principalmente de piedra caliza y arcilla y/u otros materiales de aluminio-silicato. Estos productos de minería se secan en un primer paso utilizando el calor residual transportado por los gases de escape del horno y molidos. Posteriormente, dicha harina cruda obtenida se precalienta en una llamada torre de precalentamiento, utilizando nuevamente los gases de escape del horno como fuente de calor. A menudo, la harina cruda precalentada se proporciona a un calcinador para (pre)calcinar la harina cruda. La harina cruda precalentada y opcionalmente (pre)calcificada se sinteriza posteriormente en un horno y se descarga en un enfriador de clínker. El proceso es bien conocido y se proporciona una introducción ilustrativa por Dr. Harder "Der Herstellungsprozess", publicado en ZKG-Handbuch Zementanlagenbau 2013/2014, p. 20 a 37, Bauverlag BV, Gütersloh.

25 El consumo de energía de las líneas de clínker de cemento es notable: la energía térmica teórica para las reacciones químicas en la fabricación de clínker es de 1.8 GJ/t. Se han reportado pérdidas de 3.3GJ/t (números tomados de Cement chemistry, H.F.W. Taylor, tabla 3.3, 2a ed., Thomas Telford Publishing, Londres, 1997). Bayer informa una energía térmica promedio de 2.9GJ/t de clínker para plantas alemanas en 2012 (ZKG-Handbuch Zementanlagenbau 2013/2014, p. 41). Para reducir los costes de fabricación, los combustibles como el carbón, el gas y similares son sustituidos por residuos plásticos y otras materias orgánicas. Estos combustibles sustitutos aumentan aún más la cantidad de metales pesados, como el mercurio, en el proceso que también son introducidos por los productos mineros. La emisión de mercurio ha sido limitada por la Convención de Minamata sobre mercurio en 2013 y, por lo tanto, se reducen los límites de emisión.

30 El mercurio se vaporiza dependiendo de su origen en el precalentador y en el horno. Lo mismo se aplica a otros metales pesados, dependiendo de sus respectivas temperaturas de ebullición. El mercurio gaseoso se convierte en parte del gas de combustión que se transporta hacia el escape. Sin embargo, la emisión de mercurio a través del escape tiene un impacto negativo en el medio ambiente y debe evitarse. Una parte adicional del mercurio se condensa en o es adsorbida por el polvo que se transporta por el gas de combustión y se separa del gas de combustión. Sin embargo, el polvo generalmente se reintroduce en el proceso (generalmente a través del precalentador) ya que sus componentes principales son polvo de clínker y polvo de harina cruda. Por lo tanto, al calentar el polvo en el precalentador, el mercurio se evapora nuevamente y cuando se enfría el gas de combustión, el mercurio se condensa nuevamente sobre el polvo. En consecuencia, el mercurio se concentra en la línea de fabricación.

35 40 Los autores del documento US 2015/0086453 sugieren inyectar compuestos de sulfuro de metal o compuestos de sulfuro orgánico en el horno para descomponer así los compuestos y liberar azufre elemental. Este azufre elemental reacciona con mercurio elemental a sulfuros de mercurio. El sulfuro de mercurio puede capturarse utilizando filtros de bolsa o precipitadores electrostáticos.

45 En el documento WO 2010/107404, se sugiere desempolvar el gas de combustión aún caliente corriente abajo del precalentador utilizando un precipitador electrostático. El gas de combustión despojado de polvo se somete a una desnitrificación catalítica selectiva y se enfría a aproximadamente 125°C inyectando agua. Posteriormente, se inyecta un adsorbente a la corriente de gas de combustión enfriada. El mercurio se adhiere al adsorbente y se retira del gas de combustión mediante un filtro de bolsa corriente abajo antes de liberar el gas de combustión a través de un escape.

50 El documento US 2010/041690 A1 sugiere reducir las emisiones de mercurio de una línea de clínker de cemento, retirando el mercurio de una corriente de derivación de cloruro. En un primer paso, la corriente de derivación de cloruro se enfría por debajo de la temperatura de condensación de los cloruros alcalinos, que a su vez se condensan en el polvo del horno. El mercurio permanece en la fase gaseosa de la corriente de gas de derivación. El polvo se retira con un primer colector de polvo de gas caliente y, posteriormente, el material en partículas que contiene mercurio se pone en contacto directo con la corriente de gas de derivación previamente despojada de polvo en un reactor. En consecuencia, la materia en partículas se calienta y el mercurio entra en la fase gaseosa. De este modo, el material en partículas se limpia del mercurio y, por lo tanto, se retira de la corriente de gas de derivación mediante un segundo colector de polvo de gas caliente. La materia en partículas limpia se alimenta posteriormente al horno.

La corriente de gas de derivación ahora se enfría y se inyecta un adsorbente en la corriente, para así unir el mercurio al adsorbente. El retiro del adsorbente de la corriente de derivación por un tercer recolector de polvo retira el mercurio de la línea de clínker.

5 El documento DE 10 2011 052 561 A1 sugiere usar calor en exceso de la corriente de gas de derivación de una línea de clínker de cemento como fuente de calor de una caldera de vapor. Como es habitual, la corriente de gas de derivación se retira del escape del horno y se enfría por debajo de la temperatura de condensación de los cloruros alcalinos agregando aire fresco a la corriente de gas de derivación. Los cloruros alcalinos se condensan así en el polvo y se pueden retirar de la línea de clínker mediante el retiro del polvo de la corriente de gas de derivación. Después de retirar el polvo, la corriente de gas de derivación se suministra a la caldera de vapor.

10 **Sumario de la invención**

El problema que se va a resolver por la invención es reducir las emisiones de mercurio y, al menos en parte, otras emisiones de metales pesados de una línea de clínker de cemento a costes operativos reducidos.

Las soluciones del problema se divulgan en las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes se relacionan con mejoras adicionales de la invención.

15 La invención se basa en la observación de que la emisión de metales pesados, como por ejemplo las emisiones de mercurio son bajas durante la rampa de ascenso. Por lo tanto, parece que el mercurio tiene que acumularse en la línea de clínker de cemento antes de salir del proceso a través del escape. De acuerdo con la invención, es suficiente mantener una baja concentración de mercurio en la línea de clínker de cemento para reducir las emisiones de mercurio a través del gas de escape. Esto se aplica en consecuencia a otras emisiones de metales pesados.

20 El procedimiento para fabricar clínker comprende al menos sinterizar harina cruda en un horno hasta clínker. Como de costumbre, la harina cruda se precalienta en un precalentador de harina cruda, brevemente 'precalentado' utilizando el gas de combustión producido en el horno. Después del precalentamiento, la harina cruda se proporciona al horno para calcinar y sinterizar la harina cruda hasta clínker. Por supuesto, el procedimiento también puede comprender calcinar la harina cruda precalentada al menos parcialmente en un calcinador y, por lo tanto, una parte del gas de combustión puede producirse en el calcinador, pero esto es bien conocido y, por lo tanto, no está enfocado aquí. Solo por simplicidad, la invención se explica sin referencia explícita a un calcinador opcional. Por lo tanto, el término horno puede entenderse que incluye opcionalmente un calcinador. En cualquier caso, la harina cruda precalentada se alimenta al horno para convertirla en clínker.

30 El gas de combustión que sale del precalentador se procesa de la manera habitual y, por lo tanto, se enfría aún más a una temperatura donde el mercurio y/o los compuestos de mercurio se condensan en las partículas de polvo que son transportadas por la corriente principal de gas de combustión. Del mismo modo, otros metales pesados y sus compuestos se condensan en las partículas de polvo.

35 Se retira el polvo de la corriente principal de gas de combustión enfriada por medio de retiro de polvo de gas principal de combustión corriente abajo del precalentador, por ejemplo, utilizando al menos un filtro de bolsa o filtro de manguera. Por lo tanto, este retiro del polvo proporciona un polvo cargado de mercurio. Otros metales pesados y/o compuestos de metales pesados también están adheridos al polvo. A continuación, simplemente nos referimos al término 'polvo cargado de mercurio', sin referencia explícita a otros metales pesados y compuestos de metales pesados. El polvo cargado de mercurio consiste principalmente en polvo de clínker y harina cruda, pero el mercurio y otros metales pesados que se han transportado con la corriente principal de gas de combustión son absorbidos por las partículas de polvo al enfriar la corriente principal de gas de combustión. Esta adsorción se mejora si la corriente principal de gas de combustión se enfría por debajo de la temperatura de ebullición del mercurio o los respectivos compuestos de mercurio, por ejemplo, halogenuros de mercurio. Preferiblemente, la corriente de gas de combustión principal se enfría a aproximadamente 250°C o menos, lo que permite retirar el polvo de los gases de combustión utilizando filtros de bolsa, que tienen menores costes de instalación que los precipitadores electrostáticos o filtros de cerámica. Además, cuanto más baja sea la temperatura del gas de combustión (antes de retirar el polvo), mejor se adhiere el mercurio al polvo y, por lo tanto, menor es el contenido de mercurio en la corriente principal de gas de combustión sin polvo.

50 Se puede obtener el enfriamiento de la corriente de gas de combustión principal, por ejemplo, mediante el uso de un intercambiador de calor que a su vez calienta otro fluido (o harina cruda); por lo tanto, la energía térmica transportada con el gas de combustión puede usarse como calor de proceso, por ejemplo, para un proceso de turbina. También se pueden utilizar otras posibilidades de enfriamiento, por ejemplo, mezclar la corriente principal de gas de combustión con un gas frío (más frío), mediante enfriamiento por aspersión de agua y similares. El gas de combustión también puede estar desnitrificado, por ejemplo, como se explica en el documento EP 2 545 337. Para la invención, no es relevante en qué etapa particular del proceso se realiza el retiro del polvo del gas de combustión principal (por ejemplo, antes o después de la desnitrificación), pero al menos un paso de retiro de polvo debe tener lugar a un nivel de temperatura donde una parte significativa del contenido de mercurio en el gas de combustión esté unida o de lo contrario adsorbida por las partículas de polvo. Por lo tanto, el polvo está cargado de mercurio y sus componentes principales son harina cruda y partículas finas de clínker.

Al menos una fracción del mercurio (y otros metales pesados) del polvo cargado con mercurio se vaporiza en una corriente de gas de combustión. A diferencia de la definición teórica de "vaporización", la vaporización de mercurio aquí simplemente indica someterla a una transición de fase de sólido o fluido a un estado gaseoso, sin importar cómo se lleve a cabo esta transición de fase en detalle. En otras palabras, después de la vaporización, el mercurio se encuentra al menos en gran parte en estado gaseoso, sin importar qué proceso particular se use (por ejemplo, sublimación, vaporización, evaporación, ebullición ...). También se podría usar el término 'gasificación', pero este término se usa típicamente solo para convertir los combustibles de hidrocarburos en monóxido de carbono y, por lo tanto, podría ser potencialmente engañoso.

Se puede obtener la vaporización del mercurio (y otros metales pesados), inyectando al menos una fracción del polvo cargado de mercurio en una corriente auxiliar de gas de combustión, que se obtiene mediante la ramificación de una fracción de la corriente principal de gas de combustión procedente del horno. La fracción restante (principal) de la corriente principal de gas de combustión (posteriormente, brevemente, la corriente principal de gas de combustión) se procesa como de costumbre y se explica anteriormente. Esta corriente auxiliar de gas de combustión preferiblemente se ramifica, es decir, se extrae, de la corriente principal de gas de combustión corriente abajo del precalentador, pero antes de enfriar la corriente principal de gas de combustión por debajo del punto de ebullición del mercurio, por ejemplo, por el paso de enfriamiento mencionado anteriormente. Alternativamente, la corriente auxiliar de gas de combustión puede, por ejemplo, extraerse de una salida de gas intermedia del precalentador. La salida intermedia puede, por ejemplo, permitir extraer el gas auxiliar entre dos ciclones del precalentador.

Alternativamente, el mercurio se puede vaporizar utilizando el calor de la corriente principal de gas de combustión, al inyectar al menos una fracción del polvo cargado de mercurio en la corriente principal de gas de combustión corriente arriba de la rama para extraer la corriente auxiliar de gas de combustión. Por ejemplo, dicha fracción del polvo cargado de mercurio puede simplemente agregarse al precalentador. En el precalentador, el mercurio se calienta, se vuelve gaseoso y abandona el precalentador con la corriente principal de gas de combustión. El polvo "desmercurizado" ingresa al horno (al menos principalmente) y se procesa hasta clínker.

Solo para evitar ambigüedades, inyectar una fracción de polvo o materia cargada de mercurio a una corriente de gas significa simplemente agregar la fracción de polvo a la corriente de gas respectiva. En otras palabras, la fracción se dispone en el conducto correspondiente, por ejemplo, utilizando una cámara de mezcla, un alimentador rotativo y/o similares. Después de la inyección, la harina cruda cargada de mercurio se puede transportar con dicha corriente de gas respectiva. Por ejemplo, el polvo es así calentado por la corriente auxiliar de gas de combustión, y debido al calentamiento, el mercurio cambia a su estado gaseoso.

La corriente auxiliar de gas de combustión es preferiblemente una fracción (típicamente del 1% al 10% o más) de la corriente principal de gas de combustión, que está separada de la corriente principal de gas de combustión. Como se indicó anteriormente, la corriente auxiliar de gas de combustión puede, por ejemplo, extraerse del precalentador, por ejemplo, después del último ciclón. Las mediciones revelaron una notable concentración de mercurio en la corriente principal de gas de combustión en el precalentador ya anterior al último ciclón (el "último" ciclón se refiere aquí a la dirección del flujo del gas de combustión). Por lo tanto, una fracción de gas de combustión cargada de mercurio, que proporciona dicha corriente auxiliar de gas de combustión, se puede extraer entre las etapas del precalentador. La extracción de la corriente auxiliar de gas de combustión antes de la última etapa del precalentador proporciona una corriente auxiliar de gas de combustión en consecuencia más caliente. A su vez, se puede reducir la rata de flujo auxiliar de gas de combustión que se requiere para calentar una cantidad determinada (por unidad de tiempo) de polvo cargado de mercurio por encima de la temperatura de vaporización del mercurio o los compuestos de mercurio pertinentes, lo que reduce los costes de instalación. Además, debido a las temperaturas más altas, otros metales pesados con temperaturas de ebullición más altas también pueden vaporizarse a partir del polvo y, por lo tanto, separarse del polvo.

Después de vaporizar el mercurio (u otros metales pesados) comprendido en el polvo cargado de mercurio por el calor proporcionado por la corriente auxiliar de gas de combustión (también brevemente 'gas auxiliar' o 'gas de combustión auxiliar' o 'corriente de gas auxiliar') o la corriente principal de gas de combustión, se retira el polvo de la corriente auxiliar de gas de combustión en un primer paso de retiro de polvo de gas de combustión auxiliar. La temperatura de la corriente auxiliar de gas de combustión en el paso de retiro de polvo debe seleccionarse preferiblemente para estar al menos ligeramente por encima de la temperatura de ebullición del mercurio (o los respectivos compuestos de mercurio) para prevenir la condensación de mercurio en el polvo. Puede estar incluso por debajo del punto de ebullición, ya que el mercurio elemental tiene una presión de vapor significativa incluso a temperaturas por debajo de su punto de ebullición. En este último caso, una parte del mercurio se retira con el polvo (esto es posible, pero no está previsto). El objeto del ajuste de temperatura es obtener al menos esencialmente polvo libre de mercurio. El polvo libre de mercurio se puede proporcionar al horno para convertirlo en clínker, por ejemplo, a través del precalentador. El término polvo libre de mercurio debe entenderse como polvo con un contenido de mercurio (significativamente) reducido en comparación con el contenido de mercurio antes de calentar el polvo cargado de mercurio.

Por lo tanto, el mercurio aún se encuentra en la corriente auxiliar de gas de combustión y está unido a un adsorbente. Con este fin, la corriente de gas auxiliar se enfría a una temperatura preferiblemente muy por debajo de la temperatura de ebullición del mercurio, por ejemplo 70 a 150°C después del primer paso de retiro de polvo. El

enfriamiento puede obtenerse utilizando un intercambiador de calor, como por ejemplo una caldera de vapor, para permitir el uso del calor transportado por la corriente auxiliar de gas de combustión como calor de proceso. Además, por ejemplo, después o antes de esta etapa de enfriamiento de la corriente de gas auxiliar, se puede inyectar un adsorbente en la corriente auxiliar de gas de combustión. El mercurio y otros metales pesados se adhieren al adsorbente y pueden retirarse de la corriente de gas auxiliar con el adsorbente mediante un simple filtrado u otras técnicas de retiro de polvo. Más generalmente, se retira el polvo de la corriente de gas auxiliar (nuevamente) por medios de retiro de adsorbente para retirar el adsorbente cargado de mercurio de la corriente de gas auxiliar. El adsorbente puede comprender o incluso consistir en partículas de carbón activado. Se pueden usar otras partículas también o, por ejemplo, polvo de clínker y/o harina cruda como se inyectó inicialmente en la corriente auxiliar de gas de combustión. Se retira preferiblemente al menos una fracción del adsorbente cargado de mercurio retirado del proceso y se reemplaza por un adsorbente nuevo. Se puede reinyectar otra fracción del adsorbente retirado a la corriente de gas auxiliar preferiblemente enfriada corriente arriba de los medios de retiro de adsorbente, es decir, se recircula y solo una fracción se reemplaza preferiblemente por el adsorbente nuevo.

El esquema descrito anteriormente permite retirar esencialmente el mercurio (y otros metales pesados), que son agregados al proceso por los productos de minería y el combustible del proceso y así mantener bajas las emisiones de mercurio a través del escape.

Preferiblemente, el gas auxiliar se somete a una desnitrificación antes del segundo paso de enfriamiento. Por ejemplo, se puede inyectar un reductor antes del primer paso de retiro de polvo de gas auxiliar y los medios de retiro de polvo pueden comprender o consistir en un filtro que comprende un catalizador para la desnitrificación, es decir, para convertir los óxidos de nitrógeno en sustancias inofensivas como nitrógeno diatómico y agua. Dichos filtros pueden comprender elementos de filtro cerámicos en los que al menos un catalizador está incrustado o incorporado. En otras palabras, el filtro comprende al menos una sustancia catalítica como el óxido de titanio, óxidos de metales básicos (tal como vanadio, molibdeno y tungsteno), zeolitas y/o metales preciosos. Estos catalizadores no solo reducen los óxidos de nitrógeno, sino que también convierten el mercurio elemental (Hg) en un estado de oxidación superior, por ejemplo, a Hg^{+2} . Este mercurio oxidado forma compuestos como el cloruro de mercurio o el bromuro de mercurio que se adhieren mejor al adsorbente debido a su menor punto de ebullición y la menor presión de vapor por debajo de sus respectivos puntos de ebullición. El retiro subsiguiente de mercurio es así mejorado por el catalizador. Además, el catalizador retira las dioxinas y otras sustancias orgánicas volátiles que también se unirían al adsorbente, al menos si el adsorbente es carbón activado. Por lo tanto, la superficie activa del adsorbente no se reduce por las sustancias orgánicas.

Se puede obtener un efecto similar, si el proceso de SCR y el retiro de polvo se separan, es decir, se puede retirar el polvo del gas de combustión auxiliar (por ejemplo, usando un precipitador electrostático) y posteriormente se proporciona a un catalizador para la desnitrificación. El reductor se inyecta a la corriente auxiliar de gas de combustión corriente arriba del catalizador.

Se puede añadir al menos una fracción del polvo cargado de mercurio a un flujo de gas de transporte, que transporta el polvo cargado de mercurio a la corriente de gas de combustión respectiva a la que se inyecta. Al mezclar el gas de transporte con la corriente principal de gas de combustión y/o la corriente auxiliar de gas de combustión (por ejemplo, en una o más cámaras de mezcla), el polvo cargado de mercurio puede inyectarse en el flujo de gas de combustión respectivo.

Preferiblemente, el gas de transporte se ramifica del flujo principal de gas de combustión después de enfriarlo por debajo de la temperatura de ebullición del mercurio, preferiblemente antes del retiro de polvo para obtener el polvo cargado de mercurio. Se puede agregar al menos una fracción del polvo cargado de mercurio proporcionada por los medios de retiro de polvo del gas de combustión, al flujo de gas de transporte y mezclarse con el gas auxiliar como gas de enfriamiento para así inyectar el polvo cargado de mercurio en el gas auxiliar y vaporizar así el mercurio. Por lo tanto, no se agrega oxígeno a la corriente auxiliar de gas de combustión y el gas de transporte está disponible en el lugar donde se proporciona el polvo cargado de mercurio. En consecuencia, los costes de instalación pueden mantenerse bajos. El polvo se retira como se explicó anteriormente y se puede agregar al clínker ya que está esencialmente libre de mercurio.

Preferiblemente, se proporciona la corriente auxiliar de gas despojada de polvo a un intercambiador de calor para calentar un fluido portador de calor y, a su vez, enfría la corriente auxiliar de gas despojada de polvo previamente a una temperatura por debajo de la temperatura de ebullición del mercurio. Así, el mercurio puede ser adsorbido efectivamente por el adsorbente y la energía térmica que es transportada por la corriente de gas auxiliar puede recuperarse y usarse como calor de proceso.

Como se explicó anteriormente, se puede inyectar nuevamente una fracción del adsorbente retirado en la corriente auxiliar de gas de combustión enfriada y otra fracción se puede retirar del proceso. Esto permite utilizar eficientemente el adsorbente y mantener la cantidad de adsorbente que se va a depositar debido a su baja carga de mercurio.

Como ya se desprende de lo anterior, se enfría la corriente principal de gas de combustión preferiblemente después del precalentador y antes de su retiro de polvo. Puede haber un paso de retiro de polvo adicional antes de enfriar el

flujo principal de gas de combustión por debajo del punto de ebullición del mercurio, para así retirar una parte del polvo antes de condensar el mercurio en el polvo restante. De este modo, se reduce la cantidad de polvo cargado de mercurio y se mejora la concentración de mercurio del polvo cargado de mercurio. Por lo tanto, menos polvo cargado de mercurio necesita ser manejado. El paso de retiro de polvo adicional además mejora una reducción catalítica selectiva de la corriente principal de gas de combustión. Esta configuración se conoce comúnmente como "configuración de poco polvo". Además, el mercurio se oxida como se explicó anteriormente y se adhiere mejor al polvo restante.

En esta solicitud, los términos "corriente arriba" y "corriente abajo" indican una posición con respecto a la dirección del flujo del gas de combustión, es decir, con respecto a la corriente auxiliar de gas de combustión o a la corriente principal de gas de combustión. Más allá de la palabra "corriente" y "flujo" se han usado de manera intercambiable para indicar que los gases respectivos se transportan en conductos que conectan los componentes respectivos de la línea de clínker. "Corriente" y "flujo" a veces se han omitido por simplicidad en partes de esta solicitud; o, en otras palabras, los términos "corriente" y "flujo" se han agregado a los términos gas de combustión y gas de combustión auxiliar, solo si parece apropiado.

Como se indicó anteriormente, la vaporización de mercurio indica una transición de fase de mercurio metálico o de compuestos de mercurio (como HgCl, HgCl₂, HgBr, HgBr₂, ...) de una fase líquida o sólida a una fase gaseosa. Brevemente, el término "mercurio", a menos que se indique explícitamente lo contrario, indica mercurio en cualquier forma (metálica, iónica, unida a un compuesto, ...). La condensación a su vez es una transición de fase de la fase gaseosa a una fase líquida o sólida. Los otros metales pesados y sus compuestos muestran un comportamiento similar y se pueden retirar esencialmente de la misma manera, siempre que la temperatura de ebullición respectiva sea inferior a la temperatura del gas de derivación.

El término filtro se usa aquí solo para indicar que el polvo (u otro material sólido) se retira de una corriente de gas. En general, es irrelevante qué proceso se utiliza para separar el polvo del gas. Se han sugerido muchas técnicas diferentes y se pueden emplear según sea necesario. Los filtros de bolsa, también conocidos como filtros de manguera, son por ejemplo baratos pero no son adecuados para retirar el polvo de gases calientes. Los filtros de cerámica, los precipitadores electrostáticos y los ciclones pueden usarse también a temperaturas elevadas, pero tienen otros inconvenientes (mayores costes de instalación y/o operativos y/o una mayor concentración del polvo restante).

Como se indicó anteriormente, el polvo cargado de mercurio generalmente comprende también otros metales pesados como, por ejemplo, Talio (Tl), Cadmio (Cd), plomo (Pb) o similares (ya sea en forma elemental o estando unidos en compuestos). Los metales pesados en general se pueden retirar del proceso de clínker utilizando el procedimiento explicado anteriormente. En la práctica, el contenido de mercurio del gas de combustión y el clínker se mide como un indicador del contenido total de metales pesados del gas de combustión y el clínker, respectivamente. Si los metales pesados respectivos están separados del polvo cargado de metal pesado o no, es cuestión esencialmente de la temperatura de la corriente auxiliar de gas de combustión. En principio, se podría reemplazar el término "polvo cargado de mercurio" por "polvo cargado de metal pesado".

Descripción de los dibujos

En lo siguiente, la invención se describirá a modo de ejemplo, sin limitación del concepto inventivo general, en un ejemplo de realización con referencia a los dibujos.

La Figura 1 muestra un bosquejo esquemático de una primera línea de clínker de cemento.

La Figura 2 muestra un bosquejo esquemático de una segunda línea de clínker de cemento.

La Figura 3 muestra un diagrama de flujo esquemático de una corriente auxiliar de gas de combustión.

La línea de clínker de cemento en la Fig. 1 comprende, como es habitual, un precalentador 2, un horno 30 y un enfriador 4 de clínker. La harina 8 cruda se precalienta en el precalentador 2 y se proporciona a la entrada 31 de horno. En el horno 30, la harina 8 cruda está calcinada y sinterizada hasta clínker. El clínker 9 se descarga en el enfriador 4 de clínker y puede procesarse aún más después de enfriarse (indicado por una flecha, que simboliza el clínker 9), por ejemplo por molienda. El aire caliente procedente del enfriador 4 de clínker se suministra al horno 30 como aire secundario y deja el horno 30 en su entrada 31 como humo o gases de escape. Dicho gas de escape del horno está cargado de polvo y está caliente (típicamente entre 1500°C a 2000°C). La cantidad principal del gas de escape del horno (brevemente 'corriente principal de gas de combustión') se proporciona al precalentador 2 para precalentar la harina 8 cruda. Opcionalmente, se puede instalar un calcinador 5 entre el precalentador 2 y el horno 30. En ese caso, la harina 8 cruda se proporciona desde el precalentador 2 al calcinador 5 y desde el calcinador 5 al horno 30. Se puede suministrar al menos una parte del gas de escape de horno al precalentador a través del calcinador 5. Además, se puede suministrar aire terciario desde el enfriador 4 de clínker al calcinador 5.

Se enfría una fracción principal del gas 38 de combustión que sale del precalentador 2 según lo indicado por un intercambiador 10 de calor, que representa simplemente algunos medios de enfriamiento. El intercambiador 10 de calor permite recuperar la energía térmica al enfriar el gas 38 de combustión y utilizar la energía térmica como calor

de proceso. Pero también se pueden utilizar otras técnicas de enfriamiento como el enfriamiento con agua y similares. Corriente abajo de los medios de enfriamiento, se retira el polvo de la corriente principal de gas de combustión a continuación según lo indicado por los medios 130, 135 de retiro de polvo o se utiliza para precalentar la harina cruda que se produce en un molino 15 de harina cruda. La harina 8 cruda proporcionada por el molino 15 de harina cruda se proporciona al precalentador 2. El molino 15 de harina cruda también se puede calentar con el gas 39 de derivación (después de haber sido procesado para retirar cloruros y similares) u otros gases calientes, como lo indica la entrada 16 de gas caliente.

Independientemente de si se utiliza la corriente 38 principal de gas de combustión para calentar el molino 15 de harina cruda o si se evita el molino 15 de harina cruda, en cualquier caso se retira el polvo al menos por uno de los medios 130, 135 de retiro de polvo, mientras se tiene una temperatura por debajo del punto de ebullición del mercurio. El polvo 110 que se retira mediante dichos medios de retiro de polvo, por ejemplo filtros de bolsas, comprende mercurio debido al paso de enfriamiento indicado por el número 10 de referencia, el mercurio es absorbido por el polvo. Al menos una fracción del polvo 110 cargado de mercurio se introduce en el precalentador como lo indica la punta de flecha 8, es decir, se reintroduce la fracción correspondiente del mercurio como harina 8 cruda en el precalentador 2.

La línea de clínker de cemento en la Fig. 2 se distingue de la línea de clínker de cemento de la Fig. 1 solo en la posición de la ramificación para la corriente 51 auxiliar de gas de combustión. De acuerdo con la Fig. 1, una corriente 51 auxiliar de gas de combustión se extrae en una ramificación 40 de gas de combustión auxiliar entre el precalentador 2 y el intercambiador 10 de calor posterior, mientras que en la Fig. 2, la ramificación 40 correspondiente para extraer la corriente 51 auxiliar de gas de combustión es una salida intermedia del precalentador 2. En el ejemplo de la Fig. 2, la salida intermedia está conectada con el conducto de gas de combustión principal corriente arriba (en referencia al flujo principal de gas de combustión) del último ciclón (y corriente abajo del correspondiente ciclón corriente arriba). Pero, por supuesto, el número de ciclones y la posición de la ramificación 40 es solo un ejemplo preferido y no pretende ser limitante.

La ramificación 53 proporciona una salida 52 de gas de combustión de emergencia, que está preferiblemente conectada a una chimenea de emergencia. Como se muestra en la Fig. 1, también podría omitirse, al menos no es relevante en el contexto de esta invención.

La Fig. 3 muestra una rama de gas auxiliar de combustión de una línea de clínker de cemento. Se extrae al menos una fracción, por ejemplo 1% al 30% o incluso más -si corresponde- del gas de escape del horno como la corriente 51 auxiliar de gas de combustión de la corriente principal de gas de combustión corriente abajo del precalentador (2) (véase la Fig. 1) según lo indicado por la ramificación 40 (cf. Fig. 1) o por una salida intermedia del precalentador 2, donde dicha salida intermedia proporciona la corriente 51 en forma de auxiliar de gas de combustión como se muestra en la Fig. 2. Desde dicha ramificación 40, la corriente 51 auxiliar de gas de combustión fluye con una temperatura de aproximadamente 250°C a 450°C (también es posible que sea de 200°C a 700°C) a la rama de gas de combustión auxiliar. La rama de gas de combustión auxiliar comprende un inyector 50 reductor (como se indica en la caja 50 de puntos) para inyectar un reductor 55, como amoníaco, amonio o similares, en la corriente 51 auxiliar de gas de combustión. El cuadro discontinuo indica que la inyección de reductor es opcional, pero una realización preferida. Se canaliza posteriormente la corriente 51 auxiliar de gas de combustión cargada de polvo, que contiene mercurio, a un filtro 60 de gas caliente (como ejemplo para cualquier medio de retiro de polvo adecuado) para desempolvar la corriente (51) auxiliar de gas de combustión a una temperatura T_1 aún por encima del punto de ebullición de mercurio. De este modo, se retira el polvo y el mercurio gaseoso permanece gaseoso y, por lo tanto, en la corriente auxiliar de gas de combustión. Como se indicó anteriormente, el filtro 60 de gas caliente puede comprender al menos un catalizador para reducir los óxidos de nitrógeno hasta nitrógeno diatómico y agua. Alternativamente, el catalizador puede ser una unidad separada como lo indica la caja 65 de puntos. De este modo, se retira el polvo de la corriente 51 auxiliar de gas de combustión y (preferiblemente) se desnitrifica utilizando una reducción catalítica selectiva (SCR), pero como la temperatura T_1 aún está por encima de la temperatura ebullición del mercurio, el mercurio permanece en la corriente 51 auxiliar de gas de combustión. El catalizador cambia el estado de oxidación del mercurio metálico (Hg) a Hg^{+2} , lo que mejora su posterior absorción, como se explicó anteriormente. A continuación, se enfría la corriente 51 auxiliar de gas de combustión despojada de polvo a una temperatura T_2 , por ejemplo en el orden de 150°C a 200°C mediante un intercambiador 68 de calor o cualquier otro medio 68 de enfriamiento. Nuevamente, la caja discontinua indica que el medio 68 de enfriamiento es opcional, pero es una realización preferida. Si el medio 68 de enfriamiento es un intercambiador de calor como se indica, el calor retirado de la corriente auxiliar de gas de combustión puede usarse como calor de proceso, por ejemplo para un ciclo Rankine orgánico, un (pre)calentador, una caldera de vapor o cualquier otro proceso adecuado.

Corriente abajo del medio 68 de enfriamiento opcionales hay una rama 41 adicional para ramificar opcionalmente al menos una parte de la corriente auxiliar de gas de combustión despojada de polvo pero que aún contiene mercurio. Esta corriente 42 ramificada puede proporcionarse al escape 100 o usarse como gas para secar la harina cruda como se indica en 16. La parte restante de la corriente 51 auxiliar de gas de combustión (brevemente la corriente 51 auxiliar de gas de combustión) se enfría a una temperatura T_3 por debajo de la temperatura de ebullición del mercurio, preferiblemente de aproximadamente 70°C a 120°C.

Después de enfriar la corriente (51) auxiliar de gas de combustión a T_3 , se inyecta un adsorbente 85 en la corriente

5 auxiliar de gas de combustión en 75 para adsorber los compuestos de mercurio y mercurio y preferiblemente otros metales pesados. Corriente abajo de la inyección, el adsorbente y, por lo tanto, el mercurio se retira del gas de combustión auxiliar utilizando un filtro 80, siendo un ejemplo para cualquier medio de retiro de polvo adecuado. El adsorbente 83 cargado de mercurio se puede recircular al menos en parte (véase la flecha 84). Se retira otra parte 87 del adsorbente cargado de mercurio del proceso y se reemplaza por el adsorbente 86 nuevo. La corriente auxiliar de gas de combustión limpia que sale del filtro 80 a 82 tiene una baja concentración de polvo y un bajo contenido de mercurio. Puede ser utilizado como gas de proceso, por ejemplo para secar la harina cruda como se indica en 16. También se puede liberar como se indica en 100 o se puede usar para enfriar el gas 39 de derivación.

10 Se puede aumentar la cantidad de mercurio que se retira del proceso, si se agrega polvo 110, 111 cargado de mercurio a la corriente auxiliar de gas de combustión corriente arriba del filtro 60 de gas caliente. Se puede proporcionar el polvo cargado de mercurio desde al menos uno de los medios 130, 135 de retiro de polvo. Además, la rama de gas auxiliar de combustión permite retirar el mercurio de los productos 111 de desecho de otros procesos. "Otros procesos" indican aquí cualquier proceso que no sea un subproceso de fabricación de clínker de cemento, por ejemplo, el producto de desecho puede ser material de desecho de vertedero. Por ejemplo, la escoria que contiene mercurio podría tratarse utilizando la rama de gas auxiliar de combustión, para separar así el mercurio y reducir la cantidad de desechos contaminados con mercurio que se van a depositar. Dependiendo de la composición del producto 111 de desecho y la cantidad que se va a tratar, se puede suministrar el polvo 63 libre de mercurio (o, en general, la materia 63 libre de mercurio) junto con la harina cruda al precalentador. Alternativamente, se puede utilizar el polvo 63 libre de mercurio como aditivo para el clínker.

20 **Lista de numerales de referencia**

- 2 precalentador
- 4 enfriador de clínker
- 5 calcinador
- 6 conducto de aire terciario
- 25 8 harina cruda
- 9 clínker
- 10 medio de enfriamiento/intercambiador de calor (opcional)
- 15 molino de harina cruda
- 16 entrada de gas caliente
- 30 20 medio de ventilación
- 26 medio de ventilación
- 27 medio de ventilación
- 30 horno
- 31 entrada de horno (entrada de harina cruda y salidas de gas de combustión/escape de gas de combustión)
- 35 35 ingesta de derivación de cloruro
- 38 corriente principal de gas de combustión
- 39 gas de derivación de cloruro
- 40 ramificación (primera)
- 41 ramificación (segunda, opcional)
- 40 42 fracción ramificada de corriente auxiliar de gas de combustión
- 50 inyector reductor (opcional)
- 51 corriente auxiliar de gas de combustión
- 52 salida de emergencia (opcional, se puede conectar a una chimenea de emergencia)
- 53 ramificación de emergencia (opcional)

- 55 reductor
- 60 medio de retiro de polvo
- 63 (esencialmente) polvo/materia libre de mercurio
- 65 unidad de catalizador (opcional)
- 5 68 medio de enfriamiento (opcional), por ejemplo intercambiador de calor
- 70 medio de enfriamiento, por ejemplo intercambiador de calor
- 75 medio de inyección de adsorbente
- 80 medios de retiro de polvo/medios de retiro de adsorbente
- 82 combustión auxiliar libre de mercurio despojado de polvo
- 10 83 adsorbente cargado de mercurio
- 84 adsorbente recirculado
- 85 adsorbente
- 86 adsorbente fresco
- 87 adsorbente retirado
- 15 100 escape
- 110 polvo cargado de mercurio
- 111 producto de desecho cargado de mercurio
- 130 medio de retiro de polvo
- 135 medio de retiro de polvo
- 20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de clínker (9), comprendiendo el procedimiento al menos:

- sinterizar la harina (8) cruda en un horno (30) hasta clínker (9),

5 - precalentar la harina (8) cruda en un precalentador (2) utilizando una corriente (38) principal de gas de combustión del horno (30) como fuente de calor,

- retirar el polvo de la corriente (38) principal de gas de combustión corriente abajo del precalentador (2) a una temperatura por debajo del punto de ebullición del mercurio, obteniendo así polvo (110) cargado de mercurio,

10 **caracterizado porque** el procedimiento comprende además al menos:

- ramificar una corriente (51) auxiliar de gas de combustión de la corriente (38) principal de gas de combustión en una ramificación (40) de corriente auxiliar de gas de combustión antes de enfriar la corriente (38) principal de gas de combustión por debajo del punto de ebullición del mercurio, en la que la ramificación (40) de corriente auxiliar de gas de combustión se ramifica corriente abajo del precalentador (2) o en una salida de gas intermedia del precalentador (2),

15 - retirar el polvo de la corriente (51) auxiliar de gas de combustión, obteniendo así al menos esencialmente polvo (63) libre de mercurio,

20 - unir mercurio de la corriente (51) auxiliar de gas de combustión a un adsorbente (85), en el que la unión comprende inyectar el adsorbente (85) en la corriente (51) auxiliar de gas de combustión despojada de polvo y enfriar la corriente (51) auxiliar de gas de combustión, y

- retirar el adsorbente (87) de la corriente (51) auxiliar de gas de combustión y continuar procesando la corriente (51) auxiliar de gas de combustión.

2. El procedimiento de la reivindicación 1,

caracterizado por

25 vaporizar mercurio inyectando al menos una fracción del polvo (110) cargado de mercurio y/o un producto (111) de desecho cargado de mercurio en la corriente (39) de gas de combustión auxiliar y/o en la corriente (38) principal de gas de combustión corriente arriba de la rama (40) de corriente auxiliar de gas de combustión para la ramificación de dicha corriente (51) auxiliar de gas de combustión,

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2,

30 **caracterizado porque**

se suministra el polvo (63) libre de mercurio al horno (4) para obtener de esta manera el clínker (9).

4. El procedimiento de una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque

35 se proporciona la corriente (51) auxiliar de gas de combustión despojada de polvo a un intercambiador (68, 70) de calor para calentar un fluido portador de calor y, a su vez, enfriar la corriente (51) auxiliar de gas de combustión liberada de polvo hacia abajo en el paso de unión.

5. El procedimiento de una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque

40 el paso de unión comprende enfriar la corriente (51) auxiliar de gas de combustión y posteriormente inyectar el adsorbente (85) en la corriente auxiliar de gas de combustión.

6. El procedimiento de una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque

se inyecta una primera fracción del adsorbente (83) retirado en la corriente (39) de gas de combustión auxiliar despojada de polvo y se retira una segunda fracción del adsorbente (87) retirado del proceso.

45 7. El procedimiento de una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque

se inyecta un reductor (55) a la corriente (51) auxiliar de gas de combustión y porque se proporciona la corriente (51) auxiliar de gas de combustión a un catalizador (60, 65) para la desnitrificación de la corriente (51) auxiliar de gas de combustión corriente arriba del paso de unión.

5 8. El procedimiento de la reivindicación 7,

caracterizado porque

el retiro de polvo de la corriente (51) auxiliar de gas de combustión comprende filtrar al menos una fracción de la corriente (51) auxiliar de gas de combustión utilizando un filtro de gas caliente catalítico, oxidando así los átomos de mercurio en la corriente (51) auxiliar de gas de combustión y convirtiendo los óxidos (NO_x) de nitrógeno en nitrógeno (N₂).

10

9. El procedimiento de una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque

se enfría la corriente (38) principal de gas de combustión corriente abajo del precalentador (2) y antes del retiro del polvo.

15

10. Una línea de clínker de cemento, que comprende al menos:

- un horno (4) con un escape (31) para extraer una corriente (38) principal de gas de combustión,
- un precalentador (2) que está conectado al horno (4) para recibir la corriente (51) de gas de combustión principal del escape (38) principal,
- primeros medios (130, 135) de retiro de polvo para retirar polvo de la corriente (38) principal de gas de combustión corriente abajo del precalentador (2) a una temperatura por debajo del punto de ebullición del mercurio, obteniendo así polvo cargado de mercurio, **caracterizado porque** comprende además:
 - una rama (40) para ramificar una corriente (51) auxiliar de gas de combustión con una temperatura por encima del punto de ebullición del mercurio de la corriente (38) principal de gas de combustión, donde dicha rama (40) está corriente abajo del precalentador (2) o siendo una salida de gas intermedia del precalentador (2),
 - segundos medios (60) de retiro de polvo corriente abajo de la rama (40) para retirar el polvo de la corriente (51) auxiliar de gas de combustión a una temperatura superior al punto de ebullición del mercurio,
 - medios (68, 70) de refrigeración corriente abajo de los segundos medio (60) de retiro de polvo para enfriar la corriente (51) auxiliar de gas de combustión despojada de polvo,
 - medio (75) de inyección de adsorbente corriente abajo de los segundos medios (68, 70) de retiro de polvo para inyectar un adsorbente (85) en la corriente (51) auxiliar de gas de combustión, y
 - medio (80) de retiro de adsorbente corriente abajo del medio (75) de inyección de adsorbente y corriente abajo de los medios (68, 70) de enfriamiento.

20

25

30

11. La línea de clínker de cemento de la reivindicación 10,

caracterizada porque

comprende además al menos medios de transporte para transportar al menos una fracción del polvo (110) cargado de mercurio que está separado por los primeros medios (130, 135) de retiro de polvo y/o para un producto (111) de desecho cargado de mercurio a medios de inyección de polvo para inyectar la fracción del polvo (110) cargado de mercurio al menos parcialmente en la corriente (51) auxiliar de gas de combustión, vaporizando así mercurio que está comprendido en dicha fracción del polvo (110) cargado de mercurio y/o el producto (111) de desecho en la corriente (51) auxiliar de gas de combustión y/o en la corriente (38) principal de gas de combustión, corriente arriba de la rama (40).

40

12. La línea de clínker de cemento de la reivindicación 11,

caracterizada porque

además comprende al menos medios de alimentación para alimentar al menos una fracción del adsorbente (83) retirado a la entrada de adsorbente del medio (75) de inyección de adsorbente.

45

13. La línea de clínker de cemento de una de las reivindicaciones 10 a 12,

caracterizada porque

además comprende al menos una conexión para alimentar el polvo (63) libre de mercurio al horno (4).

14. La línea de clínker de cemento de una de las reivindicaciones 10 a 13,

caracterizada porque

- 5 además comprende al menos un catalizador (65) para la desnitrificación corriente abajo del primer medio (60) de retiro de polvo o que se incorpora en el primer medio (60) de retiro de polvo y el medio (50) de inyección de reductor para inyectar un reductor (55) corriente arriba del catalizador (65) en el gas (39) de combustión de derivación.

15. La línea de clínker de cemento de una de las reivindicaciones 10 a 14,

caracterizada porque

- 10 el medio de enfriamiento comprende un intercambiador (68, 70) de calor para transferir calor desde la corriente (51) auxiliar de gas de combustión a un fluido portador de calor.

Fig. 1

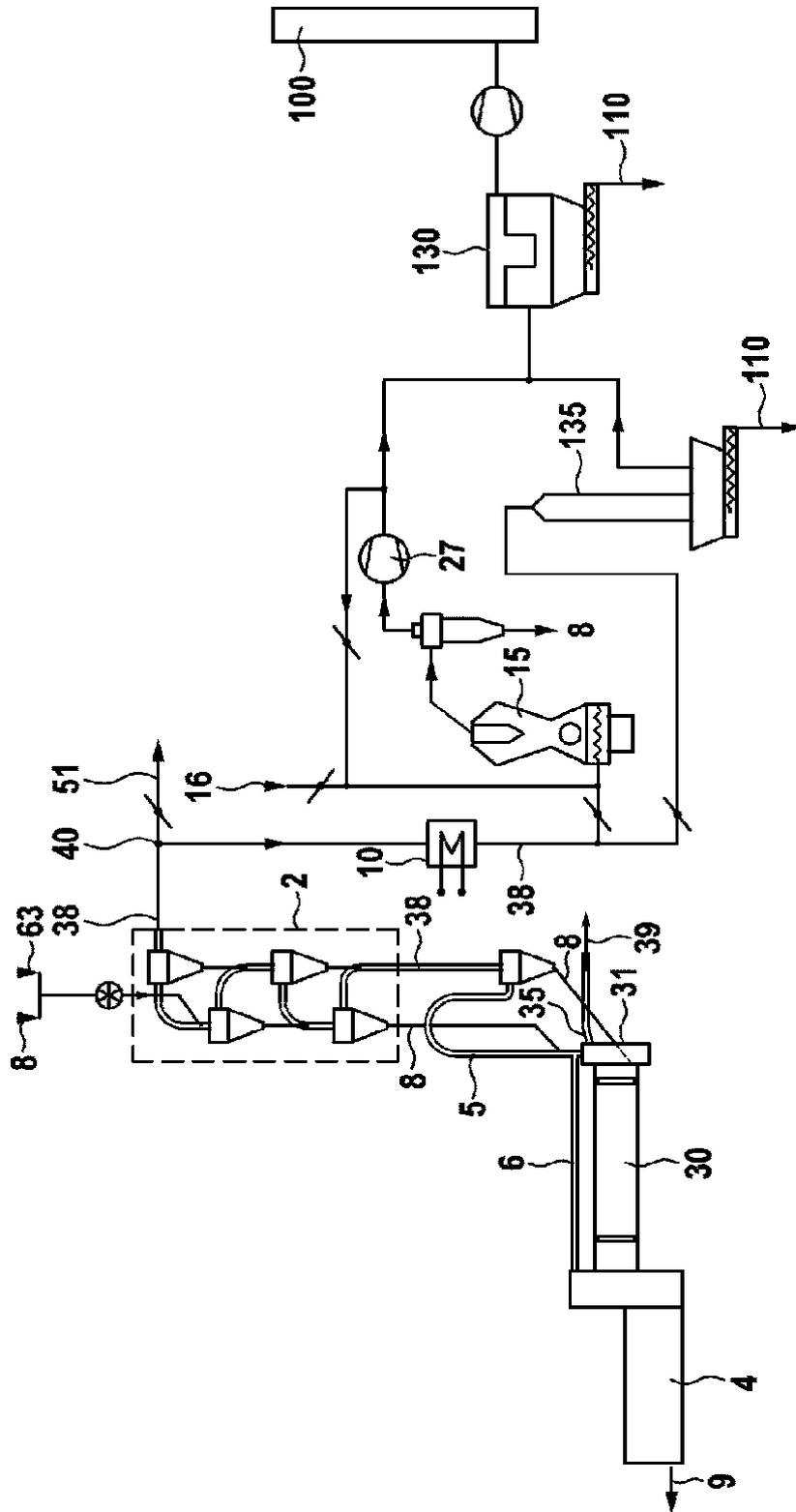


Fig. 2

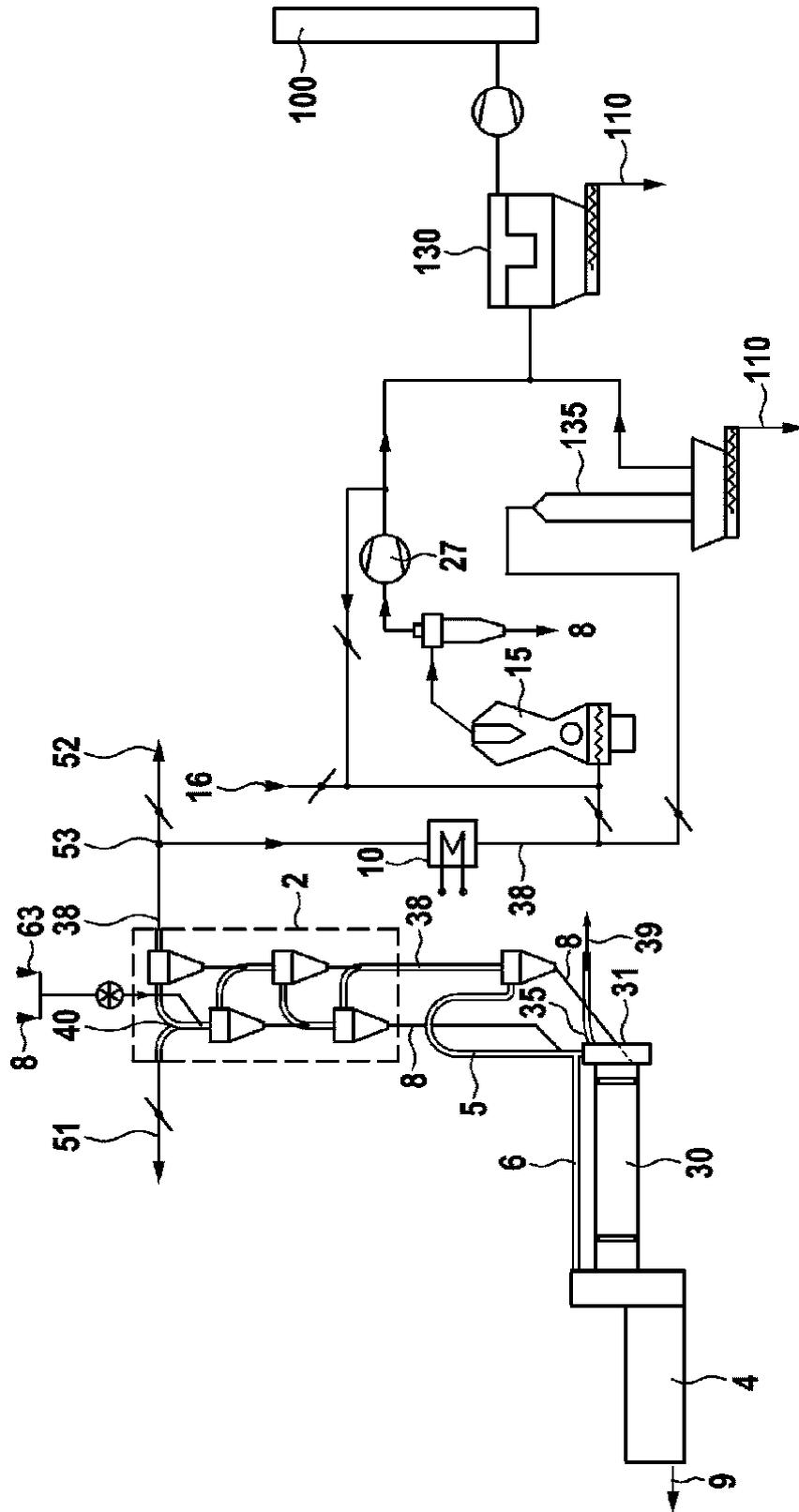


Fig. 3

