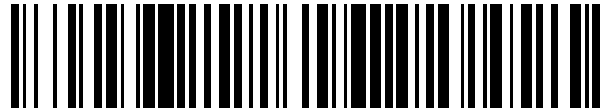


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 225**

51 Int. Cl.:

C04B 7/19 (2006.01)

C04B 7/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2016 E 16020084 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3070064**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un clínker bajo en carbono**

30 Prioridad:

17.03.2015 PT 15108290

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

29.07.2020

73 Titular/es:

**SECIL-COMPANHIA GERAL DE CAL E CIMENTO
S.A. (100.0%)**

**Av. Forças Armadas, 125-6°
1600-079 Lisboa, PT**

72 Inventor/es:

**JESUS DE SEQUEIRA SERRA NUNES, ANGELA
MARIA y
CORREIA SALVA, JOÃO MANUEL**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 776 225 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un clínker bajo en carbono

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al sector de los materiales de construcción, particularmente a la producción de cemento. Se refiere específicamente a la producción de un clínker, es decir, a la producción de cemento en una etapa de producción inicial y a partir del cual se obtiene cemento Portland. La presente invención da a conocer un desarrollo en la producción de clínker con respecto a los procedimientos conocidos, obteniendo de este modo un clínker con bajas emisiones de gases de efecto invernadero, reduciendo el consumo de calor específico y aumentando la resistencia química.

15 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Hoy en día, la producción de clínker se lleva a cabo en líneas con hornos rotativos en los que la recuperación térmica ya es bastante completa. Este procedimiento tiene aún mucha ineficiencia térmica, debido a pérdidas directas y/o indirectas.

20 El clínker producido en estas líneas se somete posteriormente a un proceso de molienda durante el cual se añaden diversas adiciones, es decir, agentes de ajuste de fraguado, generalmente sulfato de calcio, así como una serie de adiciones, tales como materiales puzolánicos naturales y artificiales (puzolanas naturales, cenizas volantes, negro de humo y arcillas calcinadas), escoria de alto horno o incluso solo la carga de piedra caliza en proporciones que dependen del tipo de cemento a producir o de la clase de resistencia deseada.

25 Con el fin de reducir el consumo de energía en la producción de cemento, a la vez que se mantiene el rendimiento mecánico tanto como sea posible, la opción ha sido intentar aumentar la incorporación de adiciones, reduciendo de este modo el factor de clínker presente en los cementos Portland, siendo esta una forma directa de reducir el consumo de energía específico y, por lo tanto, reducir las emisiones de CO₂ asociadas al cemento y al hormigón producido con el mismo. Al añadir estos materiales en la etapa de molienda, el único proceso de tratamiento al que se someten es aumentar su superficie específica, mejorando su reactividad solo de esta manera, si es que la tienen, tal como es el caso de los materiales puzolánicos y la escoria de alto horno. Típicamente, estos materiales son residuos o subproductos de otras industrias, excepto en el caso de los materiales de puzolanas naturales, tierras de diatomeas o arcilla calcinada. Sin embargo, la utilización de esta última requiere una inversión en hornos dedicados, cuyo balance económico final y ventajas de utilización están, de esta manera, muy restringidos en términos de su viabilidad.

40 Para tratar de reducir el consumo específico en la producción de clínker, ha habido varias patentes, tales como las Patentes US 2013 118384 A1, Mx 2014 001752 o SK 288177 B6, que se refieren a cementos belíticos y esencialmente buscan modificar la mineralogía, mediante el cambio de la composición química de la materia prima a procesar en el horno y la reducción de la temperatura de clinkerización, que conduce a la reducción de una de las fases más reactivas, el C₃S, para formar C₂S de alta temperatura, aunque menos reactivo, lo que da como resultado una significativa pérdida de reactividad del clínker, condicionando de este modo la producción de toda la línea en el caso de esta modificación mineralógica, y cuyo impacto en la calidad del cemento se refleja principalmente en las resistencias iniciales, generalmente bastante más bajas que los valores habituales (los valores comunes están en el intervalo del 25 al 30 %).

50 Otro intento se refiere a la utilización de mineralizadores (véase la Patente T0094102) que, al reducir el punto de fusión, permiten una cierta reducción en la temperatura de clinkerización y, por lo tanto, disminuyen ligeramente el consumo de calor. Desafortunadamente, las cantidades de mineralizadores que es posible introducir normalmente solo permiten una disminución de no más de 100 °C, y aun de este modo, con algunas pérdidas en la reactividad del clínker y con costes de penalización para la industria.

55 Debe señalarse que los documentos mencionados a continuación se consideraron los más relevantes. El documento "Processo de Fabrico de Cimento" del presente solicitante, que da a conocer el procedimiento común de fabricación de cemento y es parte del preámbulo de la reivindicación 1 de la presente invención. El presente solicitante no tiene la intención de reivindicar este proceso. También se ha mencionado la solicitud de Patente CA2234523A1, que difiere de la presente invención debido al hecho de que el proceso de la presente invención adopta otros materiales además de las cenizas volantes, ya sea procesados o sin procesar (arcillas magras, esquistos, escorias, etc.). No hay indicaciones ni motivaciones en esta solicitud de Patente (CA 2 234 523 A1) sobre qué otros tipos de materiales se pueden utilizar aparte de las cenizas volantes, y no está incluida la calcinación con reorganización mineralógica del material con la etapa de procesamiento, sino simplemente un secado.

65 También se menciona el documento "Double-pump valve" que da a conocer la utilización de una válvula doble para recoger materiales, tales como cenizas volantes, clínker y otros materiales especificados en ese documento. Una válvula de este tipo también se utiliza para el mismo propósito en la presente invención. Sin embargo, tal como se ha

mencionado anteriormente, además de esas materias primas, se recogen también materiales no procesados. Este documento no da a conocer ni da ninguna motivación para utilizar este tipo de válvula en otro tipo de materiales aparte de los referidos.

- 5 Con respecto al documento Vizcaína Andrés L. et al., este se refiere a un proceso de horneado tradicional, aunque en un horno de clínker separado con una mezcla posterior en el molino de cemento.

10 El efecto sorprendente de la presente invención es la posibilidad de realizar un procesamiento conjunto en este punto del procedimiento, aprovechando el intercambio de calor con el clínker utilizándolo en un proceso de sinterización del material de adición, que es completamente inerte, tal como arcillas o esquistos, y de este modo favorecer simultáneamente el enfriamiento del material mediante la utilización de energía térmica para su reorganización mineralógica con el fin de mejorar su reactividad. El proceso de sinterización del material de adición propuesto ahora permite un gran ahorro de energía al evitar inversiones en hornos específicos, como ha sucedido siempre hasta ahora. Este efecto se consigue mediante la etapa d) del procedimiento reivindicado, es decir, con la introducción de materiales silicoaluminosos en el cabezal de enfriamiento durante la etapa de enfriamiento, que se procesan en el mismo mediante calcinación a baja temperatura con reordenamiento de la microestructura.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

- 20 La figura 1 - Se refiere a la posible colocación de la entrada de material silicoaluminoso.
La figura 2 - Se refiere a la posible colocación de la entrada de material silicoaluminoso con menores necesidades térmicas.

CARACTERÍSTICAS

- 25 La presente solicitud consiste en desarrollo de un procedimiento para producir un clínker con bajas emisiones de gases de efecto invernadero, consumo reducido de calor específico y mayor resistencia química, basado en un cambio en los enfriadores de las líneas de producción reales que consisten en torres de ciclones y hornos rotativos.
- 30 El calor liberado en el enfriador se regenera parcialmente para el proceso de combustión mediante la utilización de gases calientes que se reintroducen en el nivel de aire secundario. Sin embargo, gran parte de este calor se pierde por el material mismo, que sufre una caída de temperatura de, aproximadamente, 1.000 °C en esta etapa del proceso, en la misma proporción de la ineficiencia del equipo.
- 35 El clínker Portland tradicional tiene en su composición esencialmente dos fases de silicato, silicato tricálcico (C_3S) y silicato dicálcico (C_2S), en el que el primero es más reactivo, pero es metaestable, lo que implica que se debe someter a un enfriamiento repentino para mantenerlo en la forma mineralógica deseada, que se consigue a través de este tipo de equipamiento.
- 40 Entonces, el clínker bajo en carbono se obtendría mediante un cambio mineralógico en el enfriador mediante la introducción de un material silicoaluminoso, estableciendo un importante intercambio de calor que permitirá el tratamiento térmico de este material y su homogeneización y recombinación, contribuyendo de este modo a un aumento de la efectividad de enfriamiento del clínker. El procesamiento térmico del material silicoaluminoso introducido de esta manera producirá una nueva fase que consiste principalmente en monosilicatos, que reaccionan en presencia de hidróxido de calcio, aunque más lentamente que las fases normalmente presentes en el clínker tradicional (C_3S y C_2S). Por lo tanto, el producto resultante de esta modificación es un clínker mecánica y químicamente muy resistente que consta de tres fases de silicato.
- 45 Si se compara con la capacidad nominal actual, la capacidad de la línea de producción se puede aumentar en la proporción de la adición de material silicoaluminoso, reduciendo de este modo el consumo específico de calor y las emisiones de gases de efecto invernadero en proporción directa con la cantidad introducida.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 55 La presente invención busca esencialmente la producción de un clínker muy reactivo, con alta resistencia química y menor consumo específico, generalmente en proporción directa con material introducido en la etapa final del proceso de clinkerización. Como consecuencia, se reducirán, por lo tanto, las emisiones de gases de efecto invernadero. La cantidad de material que es posible introducir será una función de un balance que depende en gran medida del tipo y tamaño de la planta, de su operatividad y de la reactividad final deseada del clínker obtenido de esta manera, en la que es necesario llevar a cabo un balance de energía térmica y valorar la disponibilidad de ventilación de la línea en cada caso.

- 60 En la actualidad, en las líneas de producción reales de clínker Portland, este proceso térmico se produce en una primera etapa junto con la calcinación de la piedra caliza presente en la materia prima, generalmente en la precalcinación y/o en la torre de ciclones. En una segunda etapa, el material entra en el horno en el que alcanzará la temperatura de clinkerización y en el que se producen las principales reacciones que conducirán a la formación de

silicatos tricálcicos y dicálcicos, con el material alcanzando 1.450 °C en esta etapa. Posteriormente, debe someterse a un enfriamiento repentino en el enfriador en la etapa final del horno, en el que el clínker perderá, aproximadamente, 1.000 °C para garantizar un enfriamiento efectivo, proporcionando de este modo las condiciones para mantener el silicato tricálcico formado durante la etapa previa del proceso (fase metaestable con una tendencia a volver a convertirse en un silicato dicálcico que libera cal libre, en el caso de un enfriamiento más lento), lo que conduce a una pérdida de reactividad directa del producto final, especialmente en las etapas iniciales, así como a una pérdida de energía con sus costes asociados, sin ninguna recuperación posible con respecto a su calidad final.

Los materiales silicoaluminosos, generalmente materiales de arcilla, arcillas margosas, esquistos o incluso algunas de las adiciones utilizadas de manera habitual en la industria, tales como cenizas volantes u otros residuos, se vuelven activos en términos de puzolanicidad o aumentan su reactividad cuando se someten a un procesamiento térmico.

Dependiendo del material, los valores de temperatura de activación varían, generalmente, entre 700 °C y 900 °C para materiales silicoaluminosos naturales, tales como arcillas de caolinita, arcillas de montmorillonita, arcillas margosas o esquistos, a valores entre 200 °C y 250 °C para algunos materiales ya procesados, tales como cenizas volantes u otros residuos o subproductos con potencial puzolánico.

De hecho, incluso con la reutilización de los gases calientes, que se recuperan en la mayoría de las líneas, todavía hay mucho calor no utilizado en los enfriadores del horno, concretamente en los enfriadores de rejilla.

La introducción de dichos materiales silicoaluminosos se puede llevar a cabo en esta etapa, en la que favorecerán la disminución de la temperatura del clínker, promoviendo un mejor enfriamiento y, al mismo tiempo, debido al intercambio de calor existente, se pueden beneficiar de un procesamiento de calcinación que es suficiente para su activación, contribuyendo de este modo a la presencia de una tercera fase de silicato en dicho producto basado en monosilicato, cuyo rendimiento de resistencia mecánica es importante, especialmente en las etapas iniciales, pero se distingue principalmente por su resistencia química. Esencialmente, esta recuperación de energía resuelve de manera inesperada las siguientes cuestiones:

- √ Minimizar las pérdidas e ineficiencias del proceso actual, mejorando las condiciones de enfriamiento;
- √ Evitar una línea dedicada, con mayor consumo específico, para el tratamiento de aquellos materiales que posteriormente se podrían añadir al cemento;
- √ Mejora de la capacidad de molienda de clínker;
- √ Considerando la etapa del proceso en la que se introduce la materia prima, la misma planta puede cambiar fácilmente de clínker tradicional a clínker bajo en carbono, dependiendo de las necesidades específicas de producción, ya que su composición habitual no cambia;
- √ Reducir el consumo específico real en la producción de clínker y las emisiones de CO₂ relacionadas, aumentando directamente la producción en línea;
- √ Promover la utilización de materiales de desecho con posibles propiedades puzolánicas, que actualmente no tienen aplicación o están infrutilizados y, por lo tanto, tienen una mayor eficacia con este procesamiento térmico.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la introducción de estos materiales depende de la geometría y el tipo de enfriador y se debe garantizar, tal como se muestra en el ejemplo de la figura 1, mediante un transportador de dosificación amortiguado por una válvula de doble entrada, para minimizar las pérdidas de calor y la infiltración de aire (aire falso). Las cantidades máximas permitidas se establecerán, según el equilibrio térmico y la energía disponible, la geometría y la reactividad del clínker que se produce generalmente en la línea cambiada, y según los materiales silicoaluminosos seleccionados, es decir, con respecto a sus requisitos de procesamiento térmico, su humedad y el tamaño de partícula. De hecho, en los casos de altos contenidos de C₃S, el potencial de incorporación puede ser mayor, dado que se compensan las pérdidas de reactividad con respecto a la resistencia del hormigón.

La humedad del material puede ser un factor limitante para la cantidad a incorporar, ya que afecta el flujo de gas. En estos casos, el secado previo del material silicoaluminoso puede mejorar significativamente el rendimiento.

Objetivo de la invención

El objetivo de la presente invención es un procedimiento para producir un clínker bajo en carbono con bajo consumo de energía que comprende las siguientes etapas:

- a) Precalcinación de la piedra caliza presente en la materia prima, a lo largo del calcinador y en la torre de ciclones;
- b) inicio del proceso de clinkerización con la entrada de materia prima después de la precalcinación, a una temperatura superior a 1400 °C y con un contenido de C₃S superior al 60 %;
- c) enfriamiento del material; que comprende además la
- d) introducción del 5 a 30 % de material silicoaluminoso en relación con la masa de material que se procesa aquí en la etapa de enfriamiento, en el cabezal de enfriamiento, en el que la introducción de los materiales

silicoaluminosos se realiza mediante un transportador de dosificación y se amortigua mediante una válvula de doble entrada.

La introducción de dichos materiales silicoaluminosos en esta etapa favorece la disminución de la temperatura del clínker y al mismo tiempo promueve un mejor enfriamiento, debido al intercambio de calor. Estos materiales se pueden beneficiar de un procesamiento de calcinación que es suficiente para su activación, contribuyendo a la presencia de una tercera fase de silicato en dicho producto basado en monosilicato, cuyo rendimiento es importante con respecto a su resistencia mecánica, especialmente en las etapas iniciales, pero que se distingue principalmente por la resistencia química.

El efecto sorprendente de la presente invención es la posibilidad de realizar un procesamiento conjunto en este punto del procedimiento, aprovechando el intercambio de calor con el clínker, utilizándolo en un proceso de sinterización del material de adición, que es completamente inerte, tal como arcillas o esquistos y, de este modo, favorecer simultáneamente el enfriamiento del material mediante la utilización de energía térmica para su reorganización mineralógica con el fin de mejorar su reactividad. El proceso de sinterización del material de adición propuesto ahora permite un gran ahorro de energía al evitar inversiones en hornos específicos, como ha sucedido siempre hasta ahora. Este efecto se consigue mediante la etapa d) del procedimiento reivindicado, es decir, con la introducción de materiales silicoaluminosos en el cabezal de enfriamiento durante la etapa de enfriamiento, que se procesan en el mismo mediante calcinación a baja temperatura con reordenamiento de la microestructura.

La introducción de los materiales silicoaluminosos se realiza mediante un transportador de dosificación y se amortigua mediante una válvula de doble entrada.

En una realización preferente, los materiales silicoaluminosos se seleccionan entre escoria de alto horno, arcillas, arcillas margosas, esquistos.

En otra realización preferente, los materiales arcillosos utilizados tienen más del 25 % de potencial para la formación de sílice reactiva.

Generalmente, los materiales silicoaluminosos también se pueden seleccionar entre puzolanas naturales, tierra de diatomeas y materiales procesados, tales como puzolanas artificiales originadas a partir de residuos o subproductos de otras industrias, tales como cenizas volantes, cenizas de fondo, humos de sílice u otros subproductos.

Las temperaturas de activación de los materiales procesados están entre 200 °C y 250 °C, y las temperaturas de activación de los materiales silicoaluminosos están entre 700 °C y 900 °C.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 - Clínker bajo en carbono utilizando arcillas calcinadas

En una línea tradicional, cuando la producción se optimiza para maximizar la calidad del clínker producido, es decir, una harina que permite, preferentemente, obtener contenidos de C₃S en el clínker por encima del 60 %, será posible introducir en el enfriador, aproximadamente, del 15 % al 20 % de arcillas de caolinita cuyo procesamiento térmico requiere temperaturas de, aproximadamente, 800 °C, determinado previamente mediante un análisis termogravimétrico y de DTA.

Una vez que se analizaron las características de los materiales a incorporar, la dosificación se lleva a cabo en el cabezal de enfriamiento, según la figura 1. El consumo específico de energía térmica del clínker formado de este modo se reduce en, como mínimo, un 15 %, aproximadamente.

La composición mineralógica de los monosilicatos que se forman en la introducción experimenta un cambio en esta etapa. El análisis químico indica un aumento del contenido de sílice y una disminución del contenido de óxido de calcio. La reactividad no cambia significativamente, con una pérdida de resistencia inferior al 5 % después de 1 día, y el 98 % de la del clínker sin ningún cambio después de 28 días. El control del proceso sigue las reglas habituales mediante XRF y XRD.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O eq. (1)	Cl	SO ₃	Cal libre	Pérdida por calcinación	Residuo insoluble
Clínker Portland típico	21,28	4,80	3,50	65,20	1,98	0,80	0,06	1,83	1,60	1,90	1,22
Clínker Portland bajo en CO ₂	27,63	11,17	3,01	52,65	1,63	0,97	0,05	1,52	1,29	1,99	14,76

Ejemplo 2 - Clínker bajo en carbono utilizando cenizas de fondo o cenizas volantes con alto contenido en inquemados (12 %).

5 Introducción del 18 % al 20 % de cenizas de fondo o cenizas volantes en el enfriador con alto contenido en inquemados, cuyo procesamiento térmico requiere temperaturas de, aproximadamente, 200 °C determinado previamente mediante un análisis termogravimétrico y DTA.

10 Una vez que se analizaron las características del material, se lleva a cabo la dosificación en el enfriador de tipo rejilla, según la figura 2. El consumo específico de energía térmica del clínker formado de este modo se reduce en, aproximadamente, un 18 % en esta situación, dependiendo del contenido de humedad del material.

15 La composición mineralógica de los monosilicatos que se forman en la introducción sufre un cambio en esta etapa. La reactividad no cambia significativamente, con una pérdida de resistencia inferior al 7 % después de 1 día, y del 95 al 98 % de la del clínker sin ningún cambio después de 28 días.

El control del proceso sigue el análisis XRF y XRD habitual.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O eq. (1)	Cl	SO ₃	Cal libre	Pérdida por calcinación
Clínker Portland típico	21,28	4,80	3,50	65,20	1,98	0,80	0,06	1,83	1,60	1,90
Clínker Portland bajo en CO ₂	24,29	6,10	7,94	54,66	1,70	1,13	0,05	1,74	1,31	1,88

20 Tal como resultará evidente para un experto, son posibles diversas alteraciones menores que, sin embargo, deberían incluirse dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir un clínker bajo en carbono con bajo consumo de energía, que comprende las siguientes etapas:
- 10 a) precalcinación de la piedra caliza presente en la materia prima, a lo largo del precalcinador y en la torre de ciclones;
 - 10 b) inicio del proceso de clinkerización con la entrada de materia prima después de la precalcinación, a una temperatura superior a 1400 °C y con un contenido de C₃S superior al 60 %;
 - 10 c) enfriamiento del material;
 - 15 **caracterizado por que** comprende además la
 - 15 d) introducción del 5 al 30 % de materiales silicoaluminosos, en relación con la masa de material que se procesa aquí en la etapa de enfriamiento, en el cabezal de enfriamiento, en el que la introducción de los materiales silicoaluminosos se realiza mediante un transportador de dosificación y se amortigua mediante una válvula de doble entrada.
- 20 2. Procedimiento para producir un clínker bajo en carbono, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los materiales silicoaluminosos se seleccionan entre escoria de alto horno, arcillas, arcillas margosas, esquistos.
- 20 3. Procedimiento para producir un clínker bajo en carbono, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el material silicoaluminoso se selecciona entre puzolanas naturales, tierra de diatomeas y materiales procesados, tales como puzolanas artificiales originadas a partir de residuos o subproductos de otras industrias, por ejemplo, cenizas volantes, cenizas de fondo, humos de sílice u otros subproductos.
- 25 4. Procedimiento para producir un clínker bajo en carbono, según las reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado por que** las temperaturas de activación de los materiales procesados están entre 200 °C y 250 °C.
- 30 5. Procedimiento para producir un clínker bajo en carbono, según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** las temperaturas de activación de los materiales silicoaluminosos están entre 700 °C y 900 °C.

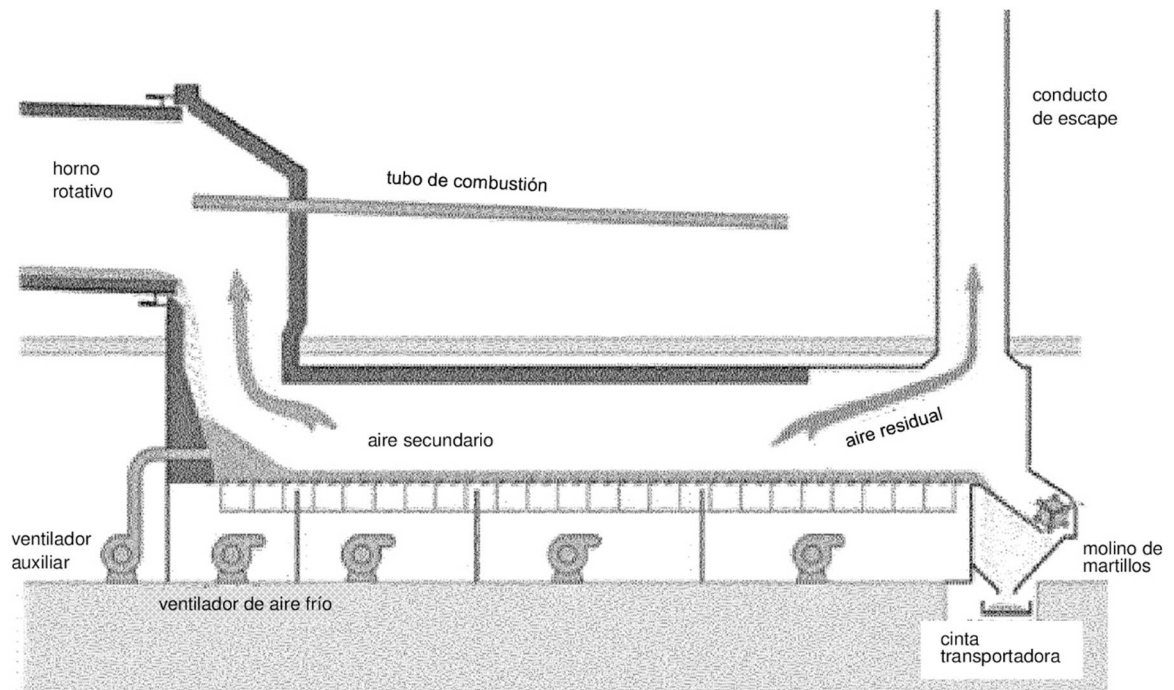


Fig. 1

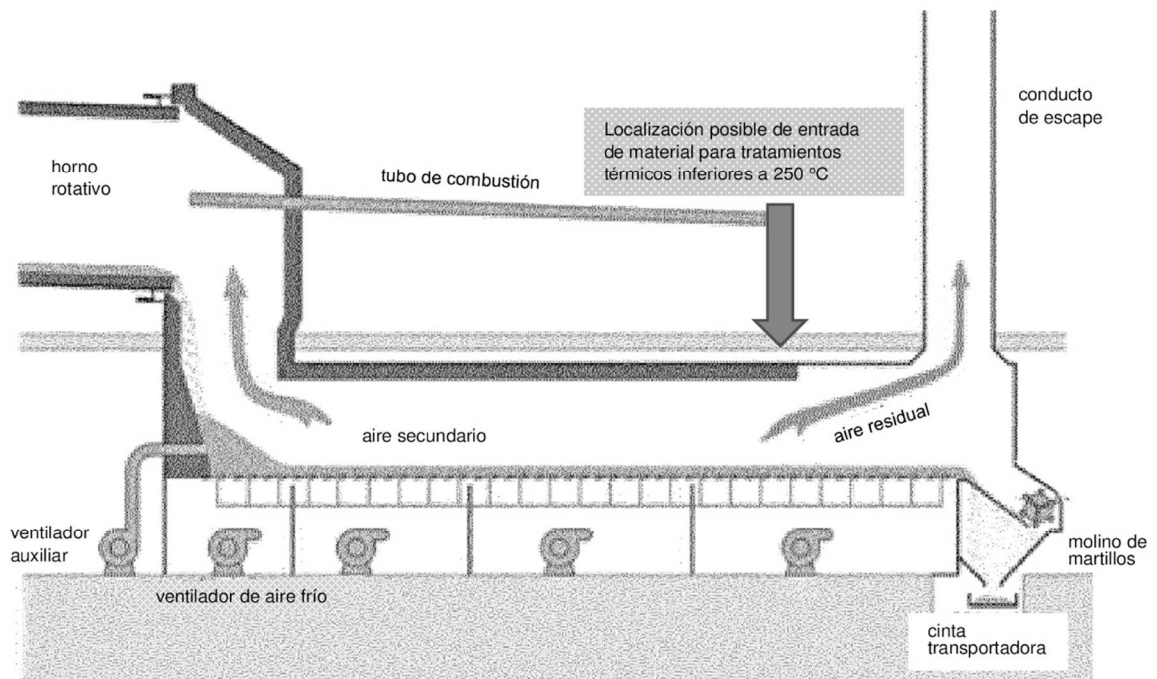


Fig. 2

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

10

• US 2013118384 A1

• CA 2234523 A1