

3 451784  
PATENTE DE INVENCION

52114

Int. Cl. 2: C04B 11/00, C01B R/02

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA FABRICACION DE  
CEMENTO EN HORNOS ROTATIVOS.

-----

*Solicitante:* HEURTEY INDUSTRIES, entidad francesa, residen-  
te en, 30-32, rue Guersant, 75017 PARIS, Francia.

-----

La presente invención se refiere a la fabrica-  
ción de cemento, y más particularmente se refiere a una  
aplicación de la desulfuración del combustible utilizado  
durante esta fabricación.

La utilización de combustible, para el calenta-

miento de hornos rotativos de cementería destinados a la cocción de los clinkers, se ha generalizado enormemente. Sin embargo, esta utilización presenta inconvenientes, debidos a la presencia de azufre en el combustible. En efecto, este azufre se combina con el clinker para dar productos azufrados, de relativamente bajo punto de fusión, que tienen tendencia a provocar concreciones en las instalaciones de desempolvamiento situadas a la salida de los hornos rotativos. No es raro, en las grandes cementerías, incluso en las que utilizan combustible a baja proporción en azufre, que una parte no despreciable del personal sea utilizada constantemente para eliminar los estancamientos producidos en las instalaciones de desempolvamiento por estos productos azufrados.

De otro lado, se sabe que el azufre, perjudicial durante la cocción del clinker, es utilizado como aditivo, en forma de sulfato de calcio o de yeso, en el cemento para retardar así el fraguado.

La presente invención se propone aportar un procedimiento que permite la eliminación del azufre en un estado del proceso de fabricación del cemento donde es perjudicial, para reincorporarlo totalmente al cemento bajo una combinación química apropiada, en un estado de fabricación donde es útil, evitando así toda contaminación atmosférica por el dióxido o el trióxido de azufre.

En consecuencia, la invención se refiere a un procedimiento, aplicable a la fabricación del cemento, en un horno calentado con ayuda de combustible cargado de azufre, que se caracteriza porque se desulfura el combustible antes de utilizarlo como combustible en el horno, se recupera el azufre que proviene de la desulfuración del combustible para fabricar

un compuesto azufrado tal como, en particular sulfato de calcio o yeso, y porque se utiliza este compuesto azufrado como aditivo durante la elaboración final del cemento.

5. Según la invención, se efectúa en primer lugar una gaseificación del combustible, es decir que se le quema de un modo muy incompleto con una fracción pequeña del oxígeno o del aire necesario para una combustión completa, con o sin aportación de vapor de agua, a presión atmosférica o a presión elevada, y se desulfura el gas así formado ya sea durante la etapa de gaseificación o bien después. Se obtiene así un gas exento de compuestos azufrados que puede ser quemado completamente en el horno rotativo utilizado para la clinkerización, y se elimina, de esta manera, las combinaciones del azufre con el clinker, generadoras de los estancamientos mencionados más arriba.
- 10.
- 15.

Este procedimiento de gaseificación desulfurante permite recuperar el azufre bajo una forma que conviene particularmente bien a la fabricación de un aditivo azufrado tal como, por ejemplo, el sulfato de calcio, el yeso, etc, apto para mejorar las características del cemento.

20.

- Se sabe que los hornos rotativos modernos utilizan, por término medio, aproximadamente 75 kilos de combustible para producir una tonelada de clinkers. Si se utiliza combustible al 4% de azufre, se dispone de 3 kilos de azufre por tonelada de clinker (en el caso de un rendimiento de retención de azufre igual al 100%). En el caso de una utilización de yeso como aditivo al cemento, se le emplea en general al grado de 3 a 4%. De ello resulta que una tonelada de clinker necesita como mínimo 30 kilos de yeso, o sea 5,6 kilos de azufre. Se observa por tanto que todo el azufre recuperado durante la gasei-
- 25.
- 30.

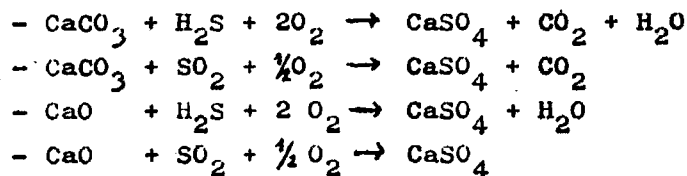
ficación puede ser utilizado para fabricar yeso, y que se deberá efectuar una aportación de yeso natural para llegar al grado del 3 al 4% de aditivo.

5. La etapa de gaseificación desulfurante es seguida por una etapa de elaboración del compuesto azufrado que debe ser añadido al cemento. Se acaba de ver que este aditivo azufrado es muy a menudo yeso o sulfato de calcio. Se examinará con más detalle la fabricación del sulfato de calcio.

10. Durante la operación de gaseificación desulfurante, el combustible es transformado en gas, y el azufre es retenido por un agente absorbente, por ejemplo carbonato de calcio, óxido de calcio, dolomia a medio calcinar, etc. El agente absorbente cargado de azufre es a continuación regenerado en un reactor separado, es decir, que es desprovisto del azufre  
15. fijado para hacerle apto para una nueva operación de absorción. El azufre, durante la operación de regeneración, es en general liberado en forma de hidrogeno sulfurado o en forma de anhídrido sulfuroso, y es uno de estos dos compuestos azufrados, cuya naturaleza depende del procedimiento de desulfuración elegido,  
20. el que se utiliza para fabricar el sulfato de calcio.

Para ello, se hace reaccionar en otro reactor, el compuesto azufrado con carbonato de calcio o con óxido de calcio, en presencia de aire o de oxígeno. Según estas diversas variantes, se tiene las reacciones siguientes:

25.



30.

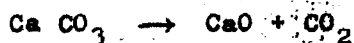
Todas estas reacciones químicas se efectúan entre 500°C y 1000°C, a presión atmosférica o presión elevada.

Es esencial que el sulfato de calcio formado no contenga óxido de calcio, que es perjudicial para el fraguado de cemento (aparición de una hinchazón). Por tanto, en el caso de una fabricación del sulfato a partir de carbonato de calcio, es preciso:

5.

- o bien operar una conversión total del carbonato en sulfato;
- o bien operar en presencia de dióxido de carbono, con una temperatura y una presión parcial del dióxido de carbono tal que la reacción productora de óxido de calcio:

10.



15.

no tenga lugar;

- o bien incluso, si esta última condición no es cumplida y si la conversión no es total, prever una etapa de recarbonatación del óxido de calcio formado.

20.

Si se opera a partir de óxido de calcio, es preciso:

- o bien producir una conversión total;
- o bien prever una etapa de recarbonatación.

25.

A continuación se ha descrito, con referencia a los dibujos anexos, un ejemplo de puesta en práctica del procedimiento según la invención. Este ejemplo permite hacer comprender mejor como, eligiendo juiciosamente la forma de gaseificación desulfurante, se puede producir la desulfuración y la fabricación de aditivo azufrado, sin recuperar sub-producto de desulfuración, generalmente inutilizable.

30.

En los dibujos:

La figura 1 es un diagrama por bloques que ilustra

las etapas del procedimiento.

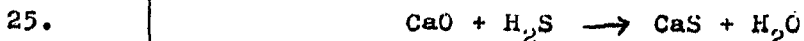
La figura 2, representa, de forma esquemática, una instalación para la puesta en práctica de este procedimiento.

En el diagrama de la figura 1:

5. - el bloque A designa la etapa de gaseificación desulfurante del combustible, siendo utilizado el gas combustible desulfurado 2 en el horno C para la producción de cemento, cuyos componentes son introducidos por 1;
10. - el bloque B designa la etapa de elaboración del compuesto azufrado (sulfato o yeso), que es a continuación incorporado al cemento que proviene del horno C.

En este ejemplo, se utiliza óxido de calcio para fijar el azufre durante la operación de gaseificación desulfurante, siendo igualmente utilizado este producto para la fabricación del aditivo azufrado.

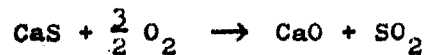
15. Se hace ahora referencia a la figura 2, que representa en 10 un reactor en el que se introduce el combustible con un 20 a un 30% del aire necesario para una combustión completa. En este reactor 10, el combustible es gaseificado en el seno de un medio pulverulento fluidificado, constituido de óxido de calcio. Durante la gaseificación, el azufre es liberado en forma de hidrogeno sulfurado, y reaccionará con el óxido de calcio según la reacción:



El combustible gaseoso exento de azufre es enviado, por una conducción 14, hacia los quemadores del horno.

30. Esta operación debe ser ejecutada a una temperatura comprendida entre 850°C y 900°C para obtener rendimientos de

5. desulfuración convenientes. Para evitar una saturación progresiva en azufre, se toma en continuo una fracción de las partículas de CaO, parcialmente transformadas en CaS, para enviarlas a un segundo reactor 12, donde se efectúa la regeneración en lecho fluidificado a 1050°-1100°C, por medio de aire, según la reacción:

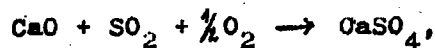


10. Las partículas así regeneradas son a continuación inyectadas de nuevo en el reactor de gaseificación 10.

Durante sus reciclados sucesivos, las partículas pierden progresivamente la actividad. Resulta por tanto necesario trasegar en continuo una fracción de estas partículas y

15. reemplazarla por partículas frescas, a fin de conservar una actividad media satisfactoria. En las aplicaciones clásicas, las partículas tomadas son inutilizables, pero en el procedimiento según la invención, pueden ser utilizadas para la fabricación del sulfato de calcio. En efecto, óxido de calcio tomado en continuo es reemplazado por carbonato de calcio (producto natural barato) que se transforma en óxido de calcio, habida cuenta de la presión parcial del dióxido de carbono y de la temperatura que reina en el reactor de gaseificación.
- 20.

25. El grado de sustitución, para mantener una actividad próxima del 100%, es de 2 kilos de carbonato de calcio para 1 kilo de azufre fijado; ahora bien, para fabricar sulfato de calcio según la reacción:



- 30.

es preciso disponer de 3 kilos aproximadamente de carbonato de calcio (previamente transformado en óxido de calcio) para 1 kilo de azufre. Se ve por tanto que, para utilizar todo el azufre liberado en forma de  $SO_2$ , es preciso tomar las partículas de óxido de calcio a un grado superior al grado mínimo que asegura una actividad del 100% (o un rendimiento de desulfuración del 100%).

5.

Merced a la posibilidad de fabricar un aditivo (sulfato de calcio), la operación de gaseificación desulfurante no ocasiona la formación de sub-productos (en este caso cal) que sería preciso eliminar a continuación).

10.

A la salida del reactor de regeneración 12, se dispone de un gas a  $1050-1100^{\circ}C$  que contiene un 10% aproximadamente de azufre y cantidad suficiente de oxígeno para producir el sulfato. Este gas es introducido en un tercer reactor 13 que comprende varios niveles de lechos fluidificados de partículas de óxido de calcio. La parte superior del reactor 13 es alimentada de partículas tomadas del reactor de gaseificación 10 o del reactor de regeneración 12, y el gas cargado de dióxido de azufre es proporcionado a la parte inferior del reactor, fluidizando sucesivamente los diferentes niveles. Se realiza así un paso a contra-corriente de los gases y de los sólidos, lo que permite eliminar totalmente el gas del dióxido de azufre que contiene y producir un sulfato de calcio exento de óxido de calcio. De este modo, los gases evacuados por 11 no ocasionan contaminación atmosférica.

15.

20.

25.

La reacción de producción del sulfato de calcio es exotérmica y es necesario por tanto refrigerar los diferentes niveles de lechos fluidificados, por ejemplo por medio de tubos intercambiadores sumergidos o pulverizadores de agua.

30.

5. Quede bien entendido que la invención no se limita a los ejemplos de puesta en práctica o al ejemplo de realización descritos aquí, sino que engloba todas las variantes. En particular, se podría considerar una forma de realización según la cual el reactor de regeneración 12 constituiría un nivel del reactor 13.

NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
15. invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia número 73 39942 de 9 de noviembre de 1.973, acogéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita PATENTE DE IN-
20. VENCION por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA FABRICACION DE CEMENTO EN HORNO ROTATIVOS, caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento e instalación para la fabricación de cemento en hornos rotativos, calentados con ayuda de combustible cargado de azufre, el procedimiento caracterizado porque se desulfura el combustible antes de utilizarlo como combustible en el horno, se recupera el azufre que proviene de la desulfuración del combustible para fabricar un compuesto azufrado tal, en particular, sulfato de calcio o yeso, y se
30. utiliza el compuesto azufrado obtenido como aditivo durante la

elaboración final del cemento.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de desulfuración del combustible comprende en primer lugar una gaseificación del combustible, es decir una combustión muy incompleta con una débil fracción del oxígeno o del aire necesario para una combustión completa, siendo desulfurado el gas así formado ya sea durante la gaseificación o bien después.
10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque durante la operación de gaseificación desulfurante, el azufre liberado es retenido por un agente absorbente tal como, por ejemplo, carbonato de calcio, óxido de calcio, dolomita a medio calcinar, siendo a continuación este agente absorbente desprovisto del azufre fijado para hacerlo apto a
15. una nueva operación de absorción.
- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto azufrado se forma a partir de anhídrido sulfuroso y de óxido de calcio.
20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto azufrado se forma a partir de anhídrido sulfuroso y de carbonato de calcio.
- 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto azufrado se forma a partir de hidrógeno sulfurado y de óxido de calcio.
25. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto azufrado se forma a partir de hidrógeno sulfurado y de carbonato de calcio.
30. 8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 7, caracterizado porque se prevén medios para evitar la producción de óxido de calcio.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se prevé una etapa de recarbonatación, en el caso de una conversión incompleta en sulfato de calcio.

5. 10ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el agente utilizado para fijar el azufre, durante la etapa de desulfuración, es el mismo que el empleado para fabricar el aditivo azufrado, siendo obtenido éste a partir de sólidos tomados durante la operación de desulfuración.

10. 11ª.- Instalación para la puesta en práctica del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque comprende un primer reactor, en el que se efectúa una gaseificación desulfurante del combustible en el seno de un medio pulverulento fluidificado de partículas de agente absorbente; un segundo reactor, en el que es enviada en continuo una fracción de las partículas del primer reactor y donde se efectúa en lecho fluidificado la regeneración de estas partículas, siendo a continuación las partículas regeneradas reinyectadas en el primer reactor; y un tercer reactor, compuesto de varios niveles de lechos fluidificados, en el que es producido el aditivo azufrado por fluidificación de las partículas tomadas de los dos primeros reactores por los gases que contienen azufre procedentes del segundo reactor y por el aire.

15. 20. 25. 12ª.- Procedimiento e instalación para la fabricación de cemento en hornos rotativos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de once páginas escritas a máquina por una sola cara.

30.

Madrid, 8 NOV. 1974

HEURTEY INDUSTRIES.

J. GOMEZ ACEBO Y CEBELI  
P. E. Elmedor L. Gueña Fernández

Fig. 1

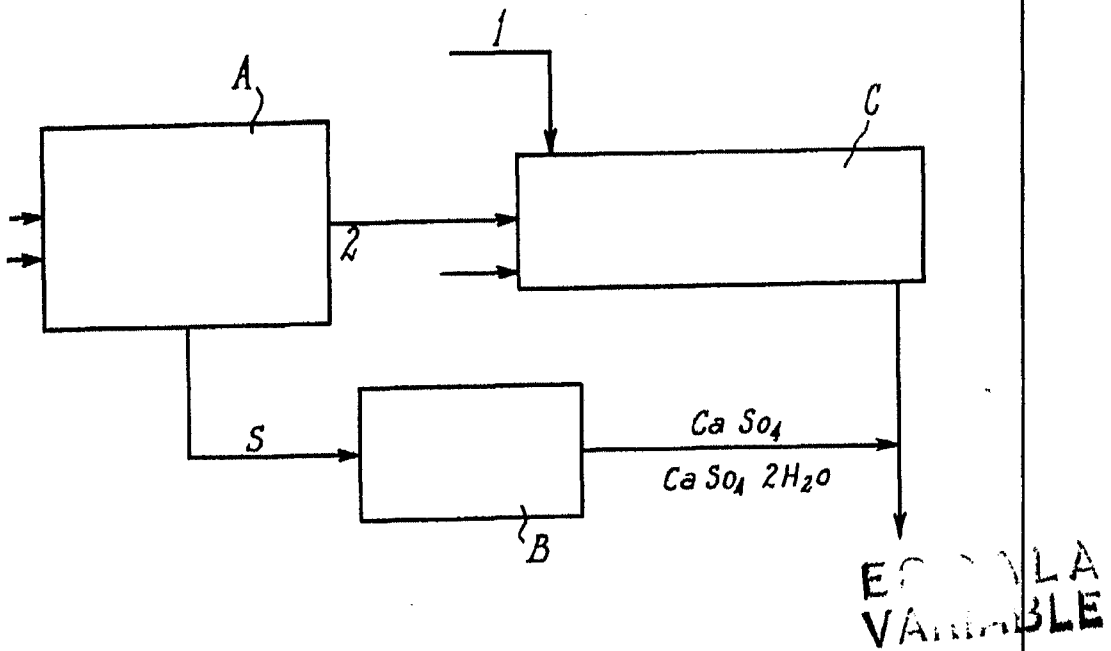
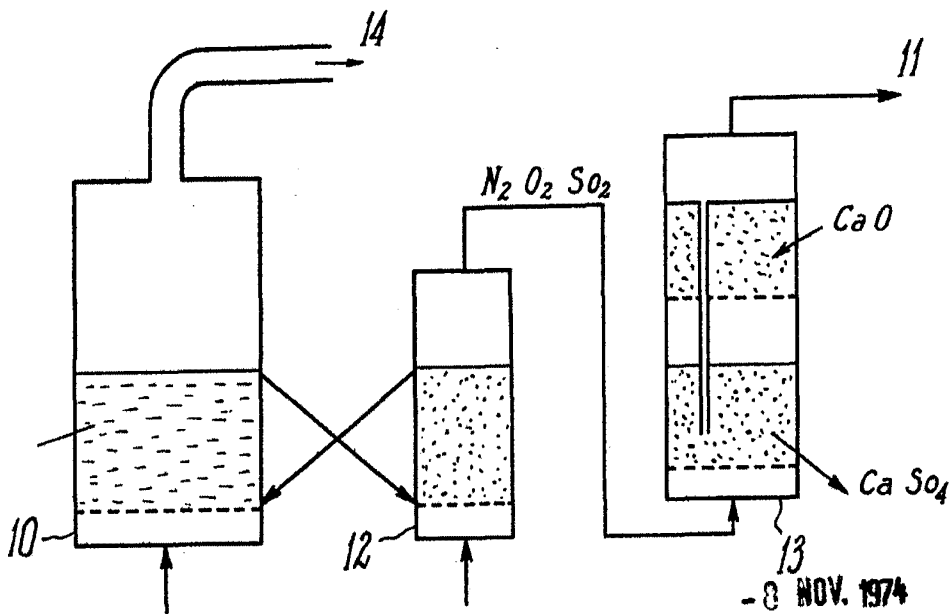


Fig. 2



- 8 NOV. 1974

Modelo

J. GARCÍA AGUIRRE Y MARQUET  
Ingenieros Químicos

*[Handwritten signature]*