

PROCESO PARA PRODUCIR UN CLÍNKER DE CEMENTO A BAJA TEMPERATURA

- La presente invención se refiere al campo de los clínkeres de cemento, en particular se refiere a la producción de clinker de cemento respetuoso con el medio ambiente a baja temperatura.

TÉCNICA ANTERIOR

- El sector de la construcción (incluida la fabricación de materiales de construcción) es el tercer sector industrial emisor de CO₂ más grande del mundo. Representa el 10 % de todas las emisiones de CO₂ derivadas de la actividad humana. La gran mayoría de estas emisiones provienen del suministro de cemento (85 %), de las cuales el 95 % se libera durante su fabricación. Cuando se compara con otros materiales de construcción como metales y vidrio, el cemento a menudo se usa en cantidades significativamente más altas, particularmente para proyectos pesados de ingeniería civil como carreteras, aeropuertos, presas y túneles. A pesar de que la energía incorporada del cemento es menor que la de los metales, cuando se utiliza para producir hormigón, forma el segundo material más consumido en el mundo después del agua. En 2006, se consumieron 30 mil millones de toneladas de hormigón en todo el mundo. El balance de calor neto para la fabricación de Cemento Portland Ordinario (CPO) se ha calculado teóricamente como 1674-1799 kJ/kg. El valor real en realidad es mucho más alto (3100-3600 kJ/kg), si se tuvieran en cuenta las pérdidas de calor debidas a los gases de escape y los procesos de enfriamiento.

- El clinker de cemento Portland se fabrica industrialmente calentando una mezcla homogénea de materias primas en un horno rotatorio a alta temperatura. La principal materia prima para la fabricación de clinker generalmente es piedra caliza mezclada con un segundo material que contiene arcilla como fuente de aluminio-silicato. Normalmente, se utiliza una piedra caliza impura que contiene arcilla o dióxido de silicio (SiO₂). El contenido de carbonato de calcio (CaCO₃) de estas calizas puede ser del 80 %. Las segundas materias primas (materiales en la mezcla en bruto distintos de la piedra caliza) dependen de la pureza de la piedra caliza. Algunas de las segundas materias primas utilizadas son: arcilla, pizarra,

arena, mineral de hierro, bauxita, cenizas volantes y escorias. Los productos de la reacción química se añaden para formar el clinker a su temperatura de sinterización, aproximadamente 1450 °C. El proceso por el cual las materias primas forman el clinker por sinterización a menudo se denomina clinkerización. El óxido de aluminio y el óxido de hierro están presentes en el proceso sólo como un flujo para reducir la temperatura de sinterización y contribuyen poco a la fuerza del cemento. El clinker obtenido contiene normalmente alita (Ca_3SiO_5 o C_3S en nomenclatura química del cemento), belita (Ca_2SiO_4 , C_2S en nomenclatura química del cemento), aluminato tricálcico ($(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$, C_3A en nomenclatura de cemento) y aluminoferrita ($(\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, C_4AF en nomenclatura de cemento), siendo la alita la más importantes.

El clinker de cemento Portland se muele hasta obtener un polvo fino y se usa como aglutinante (binder) en muchos productos de cemento. A veces se añade un poco de yeso y/o varios materiales de cementación suplementarios (MCS). Tras el tratamiento con agua, el clinker reacciona para formar un hidrato llamado pasta de cemento. Al reposar, la pasta se polimeriza como indica su endurecimiento. La Alita reacciona con relativa rapidez con el agua y es responsable de la mayor parte del desarrollo inicial de la resistencia de los hormigones. La Belita es menos reactiva en las primeras fases, pero puede contribuir apreciablemente a la resistencia en fases posteriores. Los MCS contribuyen a las propiedades del hormigón endurecido a través de la actividad hidráulica o puzolánica, lo que hace que los productos de cemento sean más económicos o confieren diversas propiedades como menor permeabilidad o mayor resistencia.

La sinterización de la harina cruda durante el piroprocesamiento para producir el clinker de cemento se considera una de las etapas más intensivas en energía, ya que representa aproximadamente el 60 % de la energía total requerida. Cualquier reducción en el tiempo de residencia dentro del horno de sinterización y la reducción de la temperatura de sinterización requerida produciría beneficios significativos del proceso en términos de reducción de costes de producción, energía incorporada y emisiones de carbono.

Durante muchos años, la comunidad científica ha estado trabajando en diferentes enfoques para producir clínteres de cemento Portland más

respetuosos con el medio ambiente. En este sentido, se ha realizado una cantidad limitada de trabajo sobre el uso de energía de microondas (MW) para ayudar a la clinkerización de la harina cruda de cemento.

- 5 Fang et al. (Cem. Concr. Res. (1996), vol. 26, p. 41-47) prepararon cemento Portland ordinario de tipo 1 (CPO) y una gama de cementos de color (cemento blanco más materiales pigmentantes) en una cavidad multimodo con plato giratorio a 900 W, 2,45 MHz, esencialmente un horno doméstico de MW. Se adoptó un único método de sinterización de gránulos y se comparó
10 con la cocción convencional utilizando un horno eléctrico. Los resultados mostraron que tanto el CPO como el cemento blanco/coloreado pueden prepararse mediante el procesamiento de MW. Se observó un efecto de potenciación del MW con respecto a la cocción convencional, manifestado por una reducción en el contenido de cal libre, una reducción de la temperatura
15 de clinkerización en 100 °C y el crecimiento preferencial de C_3S en el campo de MW. Si bien los investigadores pudieron demostrar que en principio la técnica podría funcionar, se sospecha que el proceso consumió cantidades relativamente masivas de energía para producir un pequeño gránulo de material. Esto anularía cualquier beneficio de la reducción por lo demás
20 limitada de la temperatura de clinkerización.

- La preparación de C_3S con MW también fue realizada por Li et al. (Cem. Concr. Res. (1999), vol. 29, p. 1611-1617), quien nuevamente encontró que la temperatura de sinterización de MW se redujo en 100-150 °C. Sin embargo,
25 la reducción reportada de 100-150 °C en la temperatura de clinkerización todavía no proporciona una gran ventaja y definitivamente no justifica la inversión requerida para equipos nuevos en plantas industriales.

- Se informó que el mecanismo de calentamiento en los estudios anteriores era
30 únicamente de energía de MW. Otro enfoque fue descrito por Ma et al. (Adv. Mater. Res. (2011), vol. 148, pág. 1119-1123), quien declaró que el acoplamiento de la harina cruda con la energía de MW a bajas temperaturas no es suficiente para inducir un calentamiento volumétrico y, en consecuencia, se utilizó un proceso combinado, donde la harina cruda se
35 calentó por primera vez a una temperatura crítica (1500 °C); a la que se optimiza la capacidad de absorción de los materiales en MW y luego se transfiere a una cavidad de MW para la sinterización (1000 W, 2,45 GHz,

densidad de potencia 45 kWm^{-3}). En comparación con la sinterización convencional, los picos de XRD de C_3S se encontró que eran más fuertes en el proceso combinado. Sin embargo, una vez más, el proceso no aportó ventajas relevantes en términos medioambientales (téngase en cuenta que la

5 temperatura de sinterización es muy alta).

En línea con el método de calentamiento combinado descrito por Ma et al., Long et al (Cement and Concrete Research (2002), vol. 32 (1), p. 17-21) divulgaron un método de producción de clínker de cemento Portland mediante

10 sinterización de MW después del calentar la harina cruda a $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ en un horno eléctrico. También se ha encontrado que cuanto mayor es la temperatura de las muestras colocadas en la cavidad de MW, más corto es el tiempo necesario para la sinterización de MW. Cuando se usó MW como método de calentamiento único, el CaCO_3 en las muestras aún no se

15 descompuso completamente después de calentar durante 25 minutos en la cavidad de MW (temperatura no descrita), lo que significa que el solo calentamiento de MW no logró buenos rendimientos en la producción de clínker. Los autores concluyen que el método combinado puede aumentar la velocidad de formación de los clínkeres de cemento Portland.

20 La clinkerización de los cementos de sulfoaluminato de calcio (C\$A) promovida por MW también ha sido divulgada por S. Long et al. (Cement and Concrete Research 32 (2002) 1653-1656). A diferencia de los CPO que se basan en la formación de Alita, los clínkeres C\$A se basan en la formación de una sal de Klein, yeolemita $((\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SO}_3))$, C4A3\$ en notación de

25 cemento). Con respecto a los CPO, los clínkeres C\$A ofrecen algunas ventajas ambientales ya que pueden sintetizarse en hornos normales con menos piedra caliza, a temperaturas más bajas (aproximadamente 1250°C). Sin embargo, al igual que en el caso de los CPO, el proceso de clinkerización

30 promovido por MW mencionado previamente reportó una modesta reducción de la temperatura de clinkerización y también requirió un tratamiento de precalentamiento en el horno eléctrico a temperaturas que oscilan entre 1000°C y 1200°C .

35 En conjunto, el estado de la técnica informa de una reducción limitada de la temperatura de clinkerización usando el tratamiento de MW. Nunca podría justificarse el coste de capital de un sistema industrial capaz de proporcionar

tanto energía eléctrica como energía de MW tan sólo por el ahorro marginal en energía, o por el contrario, por el ligero aumento en el rendimiento que se infiere,. La falta de éxito experimental en la obtención de beneficios ambientales sustanciales mediante el uso de sinterización asistida por MW ha
5 dificultado aún más los avances en esta tecnología.

Está totalmente claro que se necesitan nuevos métodos para obtener clínkeres de cemento más respetuosos con el medio ambiente con menor energía incorporada, emisiones de carbono reducidas y menor coste.

10

RESUMEN DE LA INVENCION

Los inventores han encontrado sorprendentemente que un proceso de baja temperatura y baja emisión de CO₂ para la producción de clínker de cemento
15 se logra al someter los materiales de partida seleccionados a energía de MW.

Por lo tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un proceso para producir un clínker de cemento que comprende las etapas de:

20 (i) mezclar uno o más materiales de partida que proporcionan cada uno: al menos uno o más de CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y, opcionalmente, SO₃; y/o al menos otro o más compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos, para formar una harina cruda que comprende CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃; y, opcionalmente, SO₃; y/o al menos otro o más compuestos que
25 comprenden los elementos de estos óxidos, donde las relaciones molares entre los óxidos mencionados anteriormente y/o el otro o más compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos se proporcionan mediante la Fórmula I:

30 $(\text{CaO})_1(\text{SiO}_2)_a(\text{Al}_2\text{O}_3)_b(\text{Fe}_2\text{O}_3)_c(\text{SO}_3)_d$ (Fórmula I)

donde:

“a” está comprendido entre 0,05 y 1,

“b” está comprendido entre 0,1 y 0,6,

35 “c” está comprendido entre 0,001 y 0,25, y

“d” está comprendido entre 0 y 0,3;

(ii) calentar la harina cruda irradiando con microondas hasta alcanzar una temperatura de sinterización comprendida en un intervalo de 300 a 950 °C, donde el tiempo de irradiación para alcanzar la temperatura de sinterización está comprendido en un intervalo de 15 min a 3 h;

5

(iii) mantener la temperatura de sinterización de microondas de la etapa (ii) durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 3 horas mediante la irradiación adicional con microondas; y

10 (iv) enfriar el clínker obtenido en la etapa (iii)

El proceso de la invención tiene la ventaja de lograr un clínker de alta calidad que contiene fases hidráulicamente activas a temperaturas significativamente más bajas que los enfoques de la técnica anterior. Por ejemplo, mientras que
15 los procesos convencionales para obtener clínkeres de CPO requieren temperaturas de sinterización de alrededor de 1450 °C, el proceso de la invención logra este tipo de clínker a temperaturas inferiores a 950 °C. En general, el proceso de la invención logra una reducción de 300-600 °C con respecto a los métodos de sinterización convencionales. El consumo total de
20 energía para el proceso de la invención es menor que la clinkerización convencional. Es importante destacar que el proceso de la invención logra una reducción del 40 % con respecto a las emisiones de CO₂. Además, el proceso puede realizarse en un equipo de MW convencional sin la necesidad de acoplar un sistema de calentamiento eléctrico adicional. En total, los
25 inventores han proporcionado un proceso para producir un clínker de cemento que es significativamente más respetuoso con el medio ambiente que los enfoques de la técnica anterior, mientras se mantiene un producto de clínker de buena calidad.

30 Un segundo aspecto de la invención proporciona un clínker de cemento obtenible por el proceso anterior, mientras que otro aspecto proporciona un polvo de clínker obtenible por el proceso de la invención. Este polvo de clínker se puede mezclar con agua y, opcionalmente, con materiales de cementación suplementarios o yeso, para producir hormigón u otros
35 materiales cementosos. Por lo tanto, la invención también se refiere al uso del polvo de clínker obtenible por el proceso de la invención como aglutinante, y un material de hormigón u otro material cementoso que comprende el polvo

de clínker obtenible por el proceso de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5 Fig. 1: Protocolo de calentamiento de MW para la producción de CK1. Eje Y1: Temperatura (T) en °C. Eje Y2: Potencia (P) en vatios. Eje X: Tiempo (t) en minutos.

10 Fig. 2: Liberación de calor para CK1. Eje horizontal: tiempo (h); eje vertical: calor (J/g)

15 FIG 3: Protocolo de calentamiento de MW para producir CK2. Eje Y1: Temperatura (T) en °C. Eje Y2: Potencia (P) en vatios. Eje X: Tiempo (t) en minutos.

Fig. 4: Liberación de calor de CK2. Eje horizontal: tiempo (h); eje vertical: calor (J/g)

20 Fig. 5: Protocolo de calentamiento de MW para producir CK3. Eje Y1: Temperatura (T) en °C. Eje Y2: Potencia (P) en vatios. Eje X: Tiempo (t) en minutos.

25 Fig. 6: Liberación de calor de CK3. Eje horizontal: tiempo (h); eje vertical: calor (J/g)

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención está relacionada con un proceso para producir un clínker de cemento respetuoso con el medio ambiente (a baja temperatura).

30 El primer paso en el proceso de la invención es mezclar uno o más materiales de partida, proporcionando cada uno: al menos uno o más de CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y, opcionalmente, SO₃; y/o al menos otro o más compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos, para formar una harina cruda que
35 comprende CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃; y, opcionalmente, SO₃; y/o al menos otro o más compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos, donde las proporciones molares entre los óxidos mencionados anteriormente

y/o un otro o más compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos vienen dados por la Fórmula I.

- Por “CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y, opcionalmente, SO₃; y/o un otro o más compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos”, se entiende,
- 5 como será evidente para una persona experta que esté familiarizada con el campo de los clínkeres de cemento, que la harina cruda comprende compuestos que contienen Ca y O, Si y O, Al y O, Fe y O, y opcionalmente, S y O. Dichos compuestos pueden ser los óxidos de CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y SO₃ mencionados, pero también pueden ser otros óxidos o hidróxidos de
- 10 estos elementos, como el Fe₃O₄, CaSO₄, Ca(OH)₂ y sulfoferrita, o minerales que contienen estos elementos, como silicatos, aluminosilicatos, silicatos de calcio, etc. Los materiales de partida proporcionan al menos uno o más de los CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ requeridos y, opcionalmente, SO₃; y/o al menos otro o más compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos y se
- 15 pueden seleccionar entre los óxidos, hidróxidos, minerales naturales, arcillas aislados o una amplia variedad de materiales como pasta de cemento, escoria, cenizas volantes u otros desechos y subproductos siempre que cuando se mezclan formando la harina cruda y se irradian con MW alcancen una temperatura de sinterización comprendida en un intervalo de 300 a
- 20 950 °C en menos de 3 horas y la harina cruda contiene los compuestos anteriores en una composición estequiométrica que se expresa por la fórmula I.

- La fórmula I representa las proporciones molares estequiométricas de los
- 25 óxidos de CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y SO₃, y/u otros compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos comprendidos en la harina cruda. La relación molar representa la proporción de los compuestos cuando se expresa en concentración molar. Las proporciones expresadas por la fórmula I son apropiadas para producir el clínker de cemento desarrollado en el
- 30 presente documento. Además, como saben los expertos en el campo de los clínkeres de cemento, la fórmula I también refleja la proporción molar del clínker resultante.

- La harina cruda comprende necesariamente óxidos de CaO, SiO₂, Al₂O₃,
- 35 Fe₂O₃ y SO₃, y/o un otro o más compuestos que comprenden los elementos de relaciones molares estequiométricas de estos óxidos expresadas por la Fórmula I. Sin embargo, la harina cruda también puede contener otros óxidos

como Na_2O , K_2O , MgO , MnO , TiO_2 como componentes minoritarios. La cantidad de estos componentes minoritarios a menudo es del 0,001 al 5 % (p/p), a veces del 0,001 al 10 % de la harina cruda, pero no deben comprender más del 10 % (p/p) en relación con el peso de la harina cruda total.

El clinker resultante también se caracteriza por las fases hidráulicas activas de cementación que se forman por el proceso de sinterización. Dichas fases activas son C3S (alita), C2S (belita), C3A (celita), C12A7, C4A3F, C4A3\$, C4AF y C\$, y su formación depende de la temperatura. En este sentido, diferentes tipos de clínteres se distinguen en la técnica en función de su contenido en fases activas:

Los clínteres basados en Alita tienen una fórmula estequiométrica genérica $(\text{CaO})_1(\text{SiO}_2)_a(\text{Al}_2\text{O}_3)_b(\text{Fe}_2\text{O}_3)_c(\text{SO}_3)_d$, donde: “a” está en el intervalo de 0,05 a 1, “b” está en el intervalo de 0,1 a 0,6, “c” está en el intervalo de 0,001 a 0,25 y “d” está en el intervalo de 0 a 0,3. Un elemento central de los clínteres basados en Alita es la formación de C3S, que es su fase hidráulica más importante y la que determina su temperatura de sinterización (1350 °C-1450 °C en hornos convencionales). Los clínteres basados en Alita comprenden del 10 al 90 % (p/p) de Alita (C3S), o del 25 al 90 % de Alita, o del 25 al 85 % de Alita, con respecto al producto total de clínter (los porcentajes de las fases hidráulicas se dan en el presente documento como % en peso con respecto al peso del producto CPO, es decir, % en p/p).

Los clínteres del cemento Portland (también llamado cemento Portland ordinario, “CPO”) tienen una fórmula estequiométrica genérica $(\text{CaO})_1(\text{SiO}_2)_a(\text{Al}_2\text{O}_3)_b(\text{Fe}_2\text{O}_3)_c$, donde: “a” está en el intervalo de 0,2 a 0,5, “b” está en el intervalo de 0,01 a 0,05, “c” está en el intervalo de 0,001 a 0,05. Un elemento central de los clínteres de CPO es la formación de C3S, que es su fase hidráulica más importante y la que determina su temperatura de sinterización (1350 °C-1450 °C en hornos convencionales). Los CPO suelen contener las siguientes fases hidráulicas activas: 25-75 % de C3S, 5-35 % de C2S, 0-15 % de C3A y 0-20 % de C4AF.

Los clínteres de sulfoaluminato (Calcio) (C\$A) tienen una fórmula estequiométrica genérica $(\text{CaO})_1(\text{SiO}_2)_a(\text{Al}_2\text{O}_3)_b(\text{Fe}_2\text{O}_3)_c(\text{SO}_3)_d$, donde: “a”

está en el intervalo de 0,05 a 0,5, “b” está en el intervalo de 0,10 a 0,6, “c” está en el intervalo de 0,005 a 0,1, y “d” está en el intervalo de 0,05 a 0,3. Un elemento central de los clínkeres de sulfoaluminato es la formación de Yeelemita (C4A3\$), que permite lograr una alta resistencia a corto plazo y
 5 determina la temperatura de sinterización (alrededor de 1250 °C y 1350 °C en hornos convencionales). Los C\$A suelen contener el 35-75 % de C4A3\$, el 15-35 % de C2S y el 3-30 % de C4AF. Los clínkeres de C\$A también pueden contener del 0 al 20 % de otras fases cristalinas o amorfas (G. Álvarez-Pinazo et al., Cement and concrete Research (2012), volumen 42, Número 7, pág.
 10 960-971).

Los clínkeres de Alita-C\$A son clínkeres desarrollados recientemente que combinan C3S y C4A3\$ como fases activas principales. Tienen una fórmula estequiométrica genérica $(\text{CaO})_1(\text{SiO}_2)_a(\text{Al}_2\text{O}_3)_b(\text{Fe}_2\text{O}_3)_c(\text{SO}_3)_d$, donde: “a”
 15 está en el intervalo de 0,05 a 0,5, “b” está en el intervalo de 0,10 a 0,6, “c” está en el intervalo de 0,005 a 0,1, y “d” está en el intervalo de 0,05 a 0,3. En los clínkeres de Alita-C\$A, C3S determina la temperatura de sinterización (alrededor de 1350 °C y 1450 °C en hornos convencionales). Los clínkeres de Alita-C\$A generalmente contienen el 30-50 % de C3S, el 30-40 % de C2S, el
 20 5-20 % de C4A3\$ y el 3-10 % de C4AF. Los clínkeres de Alita-C\$A también pueden contener del 0 al 20 % de otras fases cristalinas o amorfas.

Los clínkeres de Belita tienen una fórmula estequiométrica genérica $(\text{CaO})_1(\text{SiO}_2)_a(\text{Al}_2\text{O}_3)_b(\text{Fe}_2\text{O}_3)_c$, donde: “a” está en el intervalo de 0,3 a 0,5, “b”
 25 está en el intervalo de 0,01 a 0,05, y “c” está en el intervalo de 0,001 a 0,05. El elemento central de los clínkeres de Belita es la formación de C2S, que es su fase más importante y la que determina su temperatura de sinterización (1150 °C-1250 °C en hornos convencionales). Los clínkeres de Belita suelen contener Belita (15-90 %), C12A7 (0-20 %), C4AF (0-20 %) y Gehlenita (0-
 30 40 %). Los clínkeres de Belita también pueden contener hasta el 50 % de otras fases cristalinas o amorfas (T. Link et al., Cement and Concrete Research 67 (2015) 131-137).

Los materiales de partida más apropiados que permiten obtener clínkeres de
 35 cemento por tecnología MW como se define en el proceso de la invención a bajas temperaturas (por debajo de 950 °C) y con baja emisión de CO₂ tienen características particulares. En una realización particular, el uno o más

materiales de partida que proporcionan SiO_2 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido, tienen una temperatura crítica de absorción de microondas (T_c) de 15 a 650 °C y un tiempo crítico de absorción de microondas (t_c) de 1 a 30 min.

5

“Temperatura crítica de absorción de microondas (T_c)” es la temperatura a la que el material de partida mejora significativamente su capacidad para absorber MW (es decir, corresponde a un punto de inflexión descendente donde la derivada de T en función del tiempo es un máximo local).

10

El “tiempo crítico de absorción de microondas (t_c)” es el tiempo necesario para que un material de partida alcance su T_c , y depende de la intensidad de MW aplicada y la cantidad de material que se va a calentar. Los tiempos de absorción críticos de MW descritos en el presente documento se refieren a una intensidad de MW de 1000 W y 100 g de material. Por ejemplo, las cenizas volantes con una composición como se define en el ejemplo 1 tienen una T_c de 475 °C y un t_c de 22 min cuando la intensidad de MW es de 1000 W.

15

20 En otra realización, el uno o más materiales de partida que proporcionan Al_2O_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido tienen una T_c de 15 a 650 °C y un t_c de 1 a 30 min. En otra realización, el material de partida que proporciona Fe_2O_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido tiene una T_c de 15 a 100 °C y un t_c de 1 a 15 min. En otra realización, el uno o más materiales de partida que proporcionan SO_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido, si están presentes, tienen una T_c de 15 °C a 650 °C y un t_c de 1 min a 30 min. En otra realización, el uno o más materiales de partida que proporcionan CaO y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre óxidos de calcio, en particular CaO . En otra realización, el uno o más materiales de partida que proporcionan CaO y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido tienen una T_c de 20 a 900 °C y un t_c de 1 min a 2 h. En otras realizaciones, el uno o más materiales de partida que proporcionan SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y, opcionalmente, SO_3 , y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos, tienen las características mencionadas anteriormente. En otras realizaciones, el uno o más materiales de partida que

25

30

35

proporcionan CaO y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre óxidos de calcio y compuestos que tienen una Tc de 20 a 900 °C y un tc de 1 min a 2 h. En realizaciones particulares, al menos uno de los materiales de partida que proporciona CaO es CaO.

5

La Tc y el tc son diferentes para cada material de partida, siendo generalmente más bajos para los materiales de partida que proporcionan Fe₂O₃ u otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido y más altos para los materiales de partida que proporcionan CaO. De hecho, el

10 CaO en sí mismo no tiene una Tc definida, aunque sí alcanza la temperatura de sinterización requerida en el tiempo requerido cuando se irradia con MW. En cualquier caso, los materiales de partida preferidos se seleccionan de tal modo que sus Tc y tc sean lo más bajos posible, con la excepción en realizaciones particulares de CaO, que a veces es necesario por razones estequiométricas a pesar de su transparencia aparente a MW.

15

Teniendo en cuenta las grandes diferencias entre Tc y tc de los materiales requeridos para formar la harina cruda, es importante que al menos el 35 % (p/p) de los materiales de partida en la harina cruda tengan una Tc

20 comprendida entre 20 y 650 °C y un tc comprendido entre 1 min y 1 h. Así, en una realización del proceso de la invención, del 35 % al 100 % de los materiales de partida en la harina cruda tienen una Tc comprendida entre 20 y 650 °C y un tc comprendido entre 1 min y 1 h. En realizaciones particulares, el porcentaje de materiales que tienen una Tc comprendida entre 20 y 650 °C

25 y un tc comprendido entre 1 min y 1 h está comprendido entre el 40 %, 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 % o 95 % y el 100 % (todos los porcentajes anteriores se refieren a porcentajes en peso (p/p)). En otra realización del proceso de la invención, del 35 % al 100 % de los materiales de partida en la harina cruda tienen una Tc comprendida entre 35

30 y 550 °C y un tc comprendido entre 15 min y 1 h. Los materiales de partida restantes de la harina cruda deben alcanzar una temperatura de sinterización comprendida en un intervalo de 300 a 950 °C, en particular de 300 a 900 °C, más en particular de 300 a 850 °C en menos de 3 h (de 1 min a 3 h), independientemente de su Tc y tc.

35

Los inventores además han identificado los materiales más apropiados que permiten obtener clínkeres de cemento por tecnología MW como se define en

- el proceso de la invención. En una realización particular, el uno o más materiales de partida que proporcionan Fe_2O_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre óxidos de hierro, oxihidróxidos de hierro, sulfuros de hierro, ferritas de calcio,
- 5 nesosilicatos que contienen hierro, sorolicatos que contienen hierro, ionosilicatos que contienen hierro y filosilicatos que contienen hierro. Los óxidos de hierro, como la hematita (Fe_2O_3) o la magnetita (Fe_3O_4), así como las ferritas que contienen estos óxidos y los neosilicatos que contienen hierro, son materiales de partida particularmente adecuados. Más en particular, el
- 10 uno o más materiales de partida que proporcionan Fe_2O_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fayalita, Andradita, Estauroлита, Datolita, Titanita, Humita, Cloritoide, $(\text{Mg,Fe})_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$ y $((\text{Mg,Fe})_7(\text{SiO}_4)_3(\text{F,OH})_2)$.
- 15 En otra realización, el uno o más materiales de partida que proporcionan SiO_2 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre nesosilicatos, sorolicatos, ionosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos defectuosos y amorfos. De nuevo, se prefieren materiales de partida tales como neosilicatos. Además, se prefieren estructuras defectuosas
- 20 y de tipo vítreo, como las que se encuentran generalmente en subproductos como escorias y cenizas volantes. Más en particular, el uno o más materiales de partida que proporcionan SiO_2 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre C_2SH , afwiellita, xonotlita, tobermorita y silicato de calcio hidratado (C-S-H).
- 25 En otra realización, el uno o más o los materiales de partida que proporcionan Al_2O_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre nesosilicatos que contienen aluminio, sorolicatos que contienen aluminio, ionosilicatos que contienen aluminio, filosilicatos que
- 30 contienen aluminio y tectosilicatos defectuosos y amorfos que contienen aluminio. Los materiales de partida preferidos incluyen aluminosilicatos con una gran cantidad de defectos (por ejemplo, sustituciones de Si por Al), en particular, neosilicatos que contienen aluminio. También se prefieren las estructuras amorfas defectuosas y de tipo vítreo, como las que se encuentran
- 35 generalmente en subproductos como escorias y cenizas volantes. Más en particular, el uno o más materiales de partida que proporcionan Al_2O_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se

seleccionan entre las variantes parcialmente sustituidas de aluminio de: C₂SH, afwiellita, xonotlita, tobermorita y silicato de calcio hidratado (C-S-H). Por “variantes parcialmente sustituidas de aluminio” se entiende que el Al reemplaza parcialmente al Si en la estructura (cristalina) de los compuestos mencionados. “Parcialmente” puede ser una sustitución de Al/Si de 0,01 a 0,5, preferiblemente una sustitución de 0,2 a 0,5 de Al (expresado en relación molar).

En otra realización, el uno o más materiales de partida que proporciona CaO y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre óxidos de calcio, hidróxidos de calcio, carbonatos de calcio, ferrita de calcio, sulfatos de calcio, aluminosilicatos que contienen calcio, nesosilicatos que contienen calcio, sorolicatos que contienen calcio, ionosilicatos que contienen calcio y filosilicatos que contienen calcio. Las fuentes preferidas de CaO son los materiales que contienen Fe, como la ferrita de calcio (como la que se encuentra en las escorias de ferrita de cal) o los aluminosilicatos de calcio. Más en particular, el uno o más materiales de partida que proporciona CaO y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre CaCO₃, CaO, Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O, CaFe₂O₄, Ca₂Fe₂O₅, C₂SH, afwiellita, xonotlita, tobermorita e hidrato de silicato de calcio (aluminio) (C-(A)-S-H).

En otra realización, el uno o más materiales de partida que proporcionan SO₃ y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido, si están presentes, se seleccionan entre sulfoferrita y yeso. La sulfoferrita es particularmente adecuada.

En general, la idoneidad de los compuestos mencionados anteriormente como materiales de partida para el proceso de la invención se mejora si están hidratados y/o hidroxilados. Generalmente se prefieren los materiales de partida hidratados.

En realizaciones particulares del proceso de la invención, uno o más de los materiales de partida se seleccionan entre desechos y subproductos. El uso de desechos y subproductos como materiales de partida proporciona ventajas ambientales, en particular, por ejemplo, evitando gastos económicos y ambientales relacionados con las actividades mineras y mejorando el

- reciclaje. Sin embargo, no es adecuado cualquier residuo mineral o subproducto como material de partida para el proceso de la invención. Los desechos y subproductos adecuados pueden seleccionarse entre pasta de cemento, cenizas volantes y escorias. Por lo tanto, en realizaciones
- 5 particulares uno o más de los materiales de partida se seleccionan entre pasta de cemento, cenizas volantes, escorias y óxidos de calcio. En otras realizaciones particulares, los materiales de partida se seleccionan entre pasta de cemento, cenizas volantes, escorias, óxidos de calcio y sus mezclas.
- 10 La “pasta de cemento” en el sentido de la presente invención se entiende como la mezcla de agua, clínker y, opcionalmente, diferentes aditivos como el yeso o MCS, después del fraguado y el endurecimiento. Por lo tanto, significa pasta de cemento reciclado. Este material es particularmente adecuado como material de partida para el proceso de la invención porque contiene los
- 15 componentes y la estequiometría apropiados como se define en la Fórmula I. Además, la pasta de cemento contiene compuestos hidratados como C-(A)-S-H y que, como se ha explicado anteriormente, son compuestos adecuados para el proceso de la invención.
- 20 Las cenizas volantes son un subproducto de las estaciones generadoras de energía térmica. Las cenizas volantes disponibles en el mercado son un residuo finamente dividido que resulta de la combustión del carbón pulverizado y se transporta desde la cámara de combustión del horno por los gases de escape. Los principales compuestos encontrados en las cenizas
- 25 volantes están en un estado vítreo que, como se ha explicado anteriormente, son compuestos adecuados para el proceso de la invención. Además, las cenizas volantes pueden contener estructuras cristalinas como mulita, óxidos de hierro (hematita, magnetita y/o maghemita), cristobalita, anhidrita, cal libre, periclase, calcita, silvita, halita, portlandita, rutilo y anatasa. Las cenizas
- 30 volantes preferidas para el proceso de la invención son aquellas que contienen bajas proporciones de cuarzo y cristobalita y grandes proporciones de compuestos vítreos como la mulita u óxidos de hierro.
- La escoria, anteriormente conocida como escoria de alto horno triturada y
- 35 molida, es un material vítreo y granular que se forma cuando la escoria de alto horno de hierro fundida se enfría rápidamente, generalmente por pulverización de agua o inmersión en agua, y posteriormente se muele hasta

la finura del cemento. La escoria contiene silicatos ferrosos vítreos que, como se ha explicado anteriormente, son compuestos adecuados para el proceso de la invención. Las escorias preferidas para el proceso de la invención son aquellas que contienen neosilicatos, en particular, fayalita.

5

Las combinaciones particulares de materiales de partida pueden ser ventajosas para producir clínkeres de cemento a baja temperatura mediante el proceso de la invención. De acuerdo con la invención, los materiales de partida pueden ajustarse para optimizar el mecanismo de calentamiento por absorción mediante interacciones sinérgicas. Esto se logra mezclando materiales cuya T_c forma un muestreo continuo y denso entre la T_c mínima ($T_{c\min}$) y la T_c máxima ($T_{c\max}$). De esta manera, una vez que el primer elemento (es decir, el de menor T_c) absorbe los MW, la temperatura de todo el sistema se eleva mediante calentamiento por conducción, pero no se pierde mucha potencia en el calentamiento por conducción, pues rápidamente el segundo elemento (aquel con la segunda T_c más baja) comienza a absorber energía de MW y también contribuye a calentar el sistema, y así sucesivamente. Este ajuste no altera la temperatura de sinterización, pero reduce la cantidad de energía necesaria para alcanzar dicha temperatura, lo que contribuye al ahorro total de energía y de CO_2 .

En una realización particular, los materiales de partida comprenden al menos una pasta de cemento. Esto significa que la mezcla cruda comprende pasta de cemento, que puede ir acompañada de otros materiales de partida, como escoria o un óxido de calcio, para llegar a la estequiometría requerida. En otras realizaciones, los materiales de partida comprenden al menos una pasta de cemento y escoria. Esta combinación de materiales de partida en la harina cruda es particularmente adecuada para producir clínkeres a baja temperatura y para reciclar el hormigón. Otra combinación particularmente adecuada de materiales de partida es la compuesta por cenizas volantes y escoria. La escoria en estas y otras combinaciones es preferiblemente una escoria que contiene neosilicatos, en particular, fayalita. A menudo, los materiales de partida preferidos no proporcionan suficiente CaO como el que se requiere para la producción de clínker, por lo que debe añadirse óxido de calcio a la mezcla cruda para alcanzar la estequiometría apropiada. Cuando un material de partida que proporciona CaO y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se deben añadir a la mezcla cruda

además de uno de los desechos o subproductos mencionados, dicho material de partida es preferiblemente Ca(OH)_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e hidratos de silicato de calcio (aluminio) (C-(A)-S-H).

- 5 Otras combinaciones particulares de materiales de partida son: cenizas volantes de escoria y CaO ; un material de partida que contiene sulfoferrita, escoria, cenizas volantes y CaO ; una combinación de material de partida que contiene katoita, minerales de hidrato de silicato de aluminio y calcio y escoria; una combinación de materiales de partida que contienen escoria,
- 10 minerales de hidrato de silicato de aluminio y calcio y CaO ; una combinación de materiales de partida que contienen escoria, minerales de hidrato de silicato de aluminio y calcio y sulfoferrita; una combinación de materiales de partida que contienen escoria, cenizas volantes, yeso y CaO .
- 15 El proceso requiere que la harina cruda se irradie con MW para alcanzar la temperatura de sinterización (etapa (ii) en el proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención). La “sinterización” se conoce generalmente como el proceso de compactación y formación de una masa sólida de material por calor y/o presión sin fundirla hasta el punto de licuefacción. En el
- 20 campo de los clínkeres de cemento, y por lo tanto en el sentido de la presente invención, “temperatura de sinterización de la harina cruda” se entiende particularmente como la temperatura a la cual los compuestos en la harina cruda se transforman en un clínker, es decir, la temperatura que permite la formación de fases hidráulicas activas requeridas (alita, belita, yeelemita,
- 25 etc.). El término “clinkerización” se emplea a menudo con el mismo significado que “sinterización”.

La temperatura de sinterización en el proceso de la invención está comprendida en un intervalo de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta es una reducción

- 30 significativa de la temperatura de sinterización con respecto a los procesos anteriores para producir clínkeres de cemento. Como se ha mencionado anteriormente, la baja temperatura de sinterización, además del uso de energía de MW, contribuye significativamente al ahorro general de energía y de CO_2 en el proceso de la invención. En realizaciones particulares, la
- 35 temperatura de sinterización está comprendida en un intervalo de 300 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, o de 350 a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, o de 300 a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, o de 350 a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. El tiempo que necesita la harina cruda para alcanzar esta temperatura de sinterización

- también es importante y debe estar comprendido en un intervalo de 15 minutos a 3 horas. En realizaciones particulares, el tiempo para alcanzar la temperatura de sinterización está comprendida en el intervalo de 15 min a 2 h, o de 15 min a 1,5 h, o de 20 min a 3 h, o de 20 min a 2,5 h, o de 20 min a 2 h, o de 20 min a 1,5 h o de 30 min a 2 h, o de 30 min a 1,5 h, o de 30 min a 1 h. En realizaciones particulares, la temperatura de sinterización está comprendida en un intervalo de 300 a 950 °C y el tiempo requerido por la harina cruda para alcanzar esta temperatura de sinterización está comprendido en un intervalo de 20 min a 1,5 h. En otras realizaciones particulares, la temperatura de sinterización está comprendida en un intervalo de 300 a 900 °C y el tiempo necesario para que la harina cruda alcance esta temperatura de sinterización está comprendido en un intervalo de 30 minutos a 1 h.
- 15 En una realización, la temperatura de sinterización en la etapa (ii) se alcanza irradiando con MW como única fuente de energía.

- Una vez que la harina cruda ha alcanzado la temperatura de sinterización, esta temperatura debe mantenerse durante el tiempo suficiente para que se forme el clínker mediante la irradiación adicional con MW (etapa (iii) en el proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención). Este último tiempo está comprendido entre 1 min y 3 h. En realizaciones particulares, el tiempo en la etapa (iii) en el proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención está comprendido entre 5 min y 2,5 h, o entre 5 min y 2 h, o entre 5 min y 1,5 h, o entre 5 min y 1 h, o entre 5 min y 45 min, o entre 5 min y 30 min, o entre 10 min y 2 h, o entre 10 min y 1,5 h, o entre 10 min y 1 h, o entre 10 min y 45 min, o entre 10 min y 30 min, o entre 15 min y 45 min.

- En una realización particular, en la etapa (iii) las MW son la única fuente de energía utilizada.

- La intensidad de MW en las etapas (ii) y (iii) puede ser igual o diferente, y puede ser constante o variable. Por ejemplo, la intensidad de MW en la etapa (ii) y/o etapa (iii) puede aumentar o aumentar gradualmente en dos o más secciones. La intensidad de MW se seleccionará para obtener la temperatura de sinterización en el menor tiempo posible. Por un lado, intensidades demasiado altas (por encima de 3000 W) pueden provocar la formación de

plasma debido a la incapacidad de la materia prima para absorber la energía liberada y el proceso de clinkerización falla. Por otro lado, las bajas intensidades requerirían tiempos de sinterización demasiado largos, lo que tampoco es deseable. Además, por debajo de una intensidad de 300 W, tampoco prosigue la clinkerización. En términos generales, la intensidad de MW está comprendida entre 300 y 3000 W, en particular entre 500 y 2000 W.

Como se ha mencionado anteriormente, dependiendo de los materiales de partida que comprenden la harina cruda, el proceso puede ajustarse variando la intensidad de MW en la etapa (ii) (cuando sea necesario) para optimizar el consumo de energía de tal manera que la energía consumida para saltar desde $T_c(x)$ a $T_c(x + 1)$ sea lo más baja posible, donde (x) varía de 1 a N , siendo N el número de componentes de la harina cruda y se ordenan en términos de aumento de la T_c .

Una vez que se ha formado el clínker, se deja enfriar (etapa (iv) en el proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención), generalmente a temperatura ambiente. El clínker obtenido se puede usar como aglutinante en muchos productos de cemento. Además, el clínker obtenido a menudo se muele a un polvo fino por cualquier medio adecuado. Por “polvo fino” se entiende un polvo que tiene áreas específicas de Blaine comprendidas entre 2000 y 12.000 cm^2/g , preferiblemente de 3000 a 12.000 cm^2/g . El clínker en polvo se puede usar como aglutinante en muchos productos de cemento.

El clínker que se puede obtener del proceso definido anteriormente comprende las fases activas contenidas en clínkeres de cemento convencional. Dependiendo de la estequiometría de la harina cruda y de la temperatura, el clínker obtenido por el proceso de la invención comprenderá una composición particular de fases activas, por lo que se catalogará como un tipo particular de clínker de cemento.

Por lo tanto, una realización de la invención proporciona un proceso para producir un clínker que comprende del 10 al 90 % (p/p) de Alita (C_3S) con respecto al producto total de clínker, donde:

(i) la fórmula I de la harina cruda tiene la siguiente estequiometría: “a” está comprendido entre 0,05 y 1, “b” está comprendido entre 0,1 y 0,6, “c” está comprendido entre 0,001 y 0,25, “d” está comprendido entre 0 y 0,3; y

(ii) la temperatura de sinterización está comprendida entre 500 y 950 °C.

En una realización particular, la temperatura de sinterización está comprendida entre 650 y 900 °C, más en particular entre 700 y 850 °C. El clinker que se puede obtener mediante el proceso anterior contiene del 10 % al 90 % de Alita, o del 25 % al 75 % de Alita. También puede contener del 0 al 20 % de otras fases cristalinas o amorfas.

Otra realización de la invención proporciona un proceso para producir un clinker de Cemento Portland Ordinario (CPO), donde:

(i) la fórmula I de la harina cruda tiene la siguiente estequiometría: “a” está comprendido entre 0,2 y 0,5, “b” está comprendido entre 0,01 y 0,05, “c” está comprendido entre 0,001 y 0,05, y d es 0.

(ii) la temperatura de sinterización está comprendida entre 500 y 950 °C.

En una realización particular, la temperatura de sinterización está comprendida entre 650 y 900 °C, más en particular entre 700 y 850 °C. El clinker de CPO que se puede obtener del proceso anterior generalmente contiene el 25-75 % de C3S, el 5-35 % de C2S, el 0-15 % de C3A y el 0-20 % de C4AF como principales fases activas hidráulicas.

La fabricación convencional de clínkeres de CPO generalmente tiene un gran impacto ambiental neto. Composicionalmente, se requieren mayores cantidades de piedra caliza en la harina cruda para formar alita, lo que resulta en mayores emisiones de CO₂ asociadas a la calcinación. Además, el volumen de clínkeres de CPO producidos en todo el mundo es significativamente mayor en comparación con otros tipos de clínkeres. Por lo tanto, la reducción en las emisiones de CO₂ y el consumo de energía logrado por el presente proceso tiene un gran impacto ambiental (y económico) beneficioso. Materiales de partida particularmente adecuados para producir clinker de CPO de acuerdo con la invención son escoria, cenizas volantes, hidratos de aluminosilicato de calcio y ferritas de calcio.

En otra realización, el proceso de la invención sirve para producir un clinker de Belita, donde:

(i) la fórmula I de la harina cruda tiene la siguiente estequiometría: “a” está comprendido entre 0,3 y 0,5, “b” está comprendido entre 0,01 y 0,05, “c” está

comprendido entre 0,001 y 0,05, y “d” es 0; y

(ii) la temperatura de sinterización está comprendida entre 300 y 650 °C.

En una realización particular, la temperatura de sinterización está comprendida entre 400 y 600 °C. Materiales de partida particularmente

- 5 adecuados para producir clínker de Belita según la invención son hidratos de aluminosilicato de calcio, escorias y ferritas de calcio. El clínker de Belita que se obtiene del proceso anterior generalmente contiene Belita (15-90 %, C12A7 (0-20 %), C4AF (0-20 %) y gehlenita (0-40 %), y también puede
- 10 contener del 0 al 50 % de otras fases cristalinas o amorfas. En una realización particular, el clínker de Belita obtenible por el proceso anterior comprende del 15 al 75 % (p/p) de Belita en forma de α'_L -C2S con respecto al producto total de clínker.

En otra realización, el proceso de la invención sirve para producir un clínker de sulfoaluminato de calcio, donde:

- 15 (i) la fórmula I de la harina cruda tiene la siguiente estequiometría: “a” está comprendido entre 0,05 y 0,5, “b” está comprendido entre 0,10 y 0,6, “c” está comprendido entre 0,005 y 0,10, “d” está comprendido entre 0,05 y 0,3; y
- (ii) la temperatura de sinterización está comprendida entre 500 y 850 °C.

20

En una realización particular, la temperatura de sinterización está comprendida entre 550 y 800 °C, más en particular entre 650 y 850 °C. Materiales de partida particularmente adecuados para producir clínkeres de C\$A de acuerdo con la invención son escoria, cenizas volantes, hidratos de

25 aluminosilicato de calcio, yeso y sulfoferritas. Los clínkeres de sulfoaluminato de calcio que pueden obtenerse mediante el proceso anterior normalmente contienen el 35-75 % de C4A3\$, el 15-35 % de C2S y el 3-30 % de C4AF, y también pueden contener del 0 al 20 % de otras fases cristalinas o amorfas.

- 30 En otra realización, el proceso de la invención sirve para producir un clínker de Alita-C\$A, donde:

(i) la fórmula I de la harina cruda tiene la siguiente estequiometría: “a” está comprendido entre 0,05 y 0,5, “b” está comprendido entre 0,10 y 0,6, “c” está comprendido entre 0,005 y 0,1, y “d” está comprendido entre 0,05 y 0,3; y

- 35 (ii) la temperatura de sinterización está comprendida entre 500 y 950 °C.

En una realización particular, la temperatura de sinterización está

comprendida entre 650 y 900 °C, más en particular entre 700 y 850 °C. Materiales de partida particularmente adecuados para producir clínkeres de Alita-C\$A de acuerdo con la invención son escoria, cenizas volantes, hidratos de aluminosilicato de calcio, yeso y sulfoferritas. Los clínkeres de Alita-C\$A que pueden obtenerse mediante el proceso anterior normalmente contienen el 30-50 % de C3S, el 30-40 % de C2S, el 5-20 % de C4A3\$ y el 3-10 % de C4AF. Los clínkeres de Alita-C\$A también pueden contener del 0 al 20 % de otras fases cristalinas o amorfas.

- 10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra “comprende” y las variaciones de la palabra no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Además, la palabra “comprende” abarca el caso de “que consiste en”. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención se harán evidentes para los expertos en la materia tras el examen de la descripción o se pueden aprender mediante la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no pretenden ser limitantes de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las combinaciones posibles de realizaciones particulares y preferidas descritas en este documento.

20

EJEMPLOS

Ejemplo 1: CK1: clínker de CPO

- 25 En este ejemplo particular, se emplearon 3 materiales de partida para preparar un clínker basado en MW (CK1). Los materiales fueron escoria que contiene Fayalita (SLG), cenizas volantes (FA) y óxido de calcio (CaO). Las composiciones de estos materiales de partida se recogen en la Tabla 1. Estos elementos se mezclaron en las proporciones dadas en la Tabla 2.

30

Tabla 1: Composiciones elementales de SMP y FA utilizadas como materiales de partida

	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	SO ₃
SLG	-	31,65	3,79	60,14	0,65	0,8	0,46	2,19	2,55
FA	5,78	50,8	25,37	5,14	1,76	1,73	0,44	5,97	-

Tabla 2: Combinación de materiales de partida para producir CK1

CK1	SLG	FA	CaO
% en peso	5	30	65

Se introdujeron 200 g de la mezcla de harina cruda inicial en un horno de MW multimodo (SAIREM GMP 60KI 6kW) y se irradiaron con MW con el generador de MW funcionando a una frecuencia de 2,45 GHz. El protocolo de calentamiento de MW se muestra en la Figura 1. La temperatura de sinterización se alcanzó a 850 °C. Se formó CK1 manteniendo la temperatura de sinterización durante 30 minutos, después de lo cual se apagó el suministro de MW y la muestra se enfrió de forma natural en el mismo horno de MW.

Como resultado del proceso, se obtuvo un clínker (CK1). Posteriormente, se investigó la composición del clínker resultante mediante difracción de rayos X en polvo (DRX). Los experimentos de DRX se llevaron a cabo con un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD que funciona con radiación de cobre a 45 kV y 40 mA. La exploración se realizó en un intervalo angular de 4 a 70° 2 θ durante 3 horas. Se utilizó el método del patrón externo (D Jansen et al. Cement and Concrete Research 41 (6): 602-608 (2011)) para la cuantificación de la composición de las fases, incluidos los contenidos amorfos de rayos X. Se usó alúmina (Al₂O₃) (NIST SRM 676-a) como patrón externo y el software empleado para el refinamiento fue el TOPAS 4.2 de Bruker.

Como se muestra en la Tabla 3, el refinamiento del análisis de Rietveld anterior reveló que el CK1 se basaba principalmente en las fases presentes en los Cementos Portland Ordinarios, Alita (C3S), Belita (C2S), Aluminato (C3A), Ferrita (C4AF), junto con un contenido menor de CaO libre, MgO, SiO₂ (cristobalita) y material amorfo de rayos X. Este resultado es muy sorprendente ya que los CPO nunca se han reportado a estas bajas temperaturas (850 °C).

Tabla 3: Análisis de Rietveld de CK1

Fórmula	% en peso
Ca ₃ SiO ₅ (C3S) Alita	51,2
Ca ₂ SiO ₄ (C2S) Belita	15,6
Ca ₃ Al ₂ O ₆ (C3A)	13,2

Fórmula	% en peso
$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ (C4AF)	12,8
CaO (libre)	2,3
MgO (periclasa)	0,2
CaSO_4 (anhidrita)	0,2
SiO_2 (cristobalita)	0,1
amorfo en rayos X	4,4

Después de ver que la composición coincide con la composición típica de un CPO, se evaluó la reactividad hidráulica del clínker obtenido mediante calorimetría isotérmica. Con este fin, CK1 se mezcló previamente con yeso (CaSO₄·2H₂O) en una proporción del 95 % al 5 % en peso. La liberación de calor normalizada acumulativa se puede ver en la Figura 2, donde es evidente que el cemento obtenido con CK1 exhibe valores consistentes con el calor liberado producido en CPO comerciales (normalmente entre 100-200 J/g a las 20 horas).

10

Finalmente, se probó la resistencia a la compresión y a la flexión de la pasta de cemento preparada con el CK1 a lo largo del tiempo (2, 7, 28 días). Todas las muestras emplearon una relación de agua a cemento normal igual a 0,35 y se moldearon y curaron en prismas de 4 x 4 x 16 cm siguiendo la norma EN 196-1. Los resultados obtenidos se pueden ver en la Tabla 4:

15

Tabla 4: Propiedades mecánicas (2, 7, 28 días) de muestras de pasta de cemento obtenidas del CK1.

Resistencia a la compresión a los 2 días	27,89 ± 2,11 MPa
Resistencia a la compresión a los 7 días	31,52 ± 2,1 MPa
Resistencia a la compresión a los 28 días	43,26 ± 1,83 MPa
Resistencia a la flexión a los 2 días	9,09 ± 0,53 MPa
Resistencia a la flexión a los 7 días	10,85 ± 0,92 MPa
Resistencia a la flexión a los 28 días	11,61 ± 0,81 MPa

20

Como puede verse, las propiedades mecánicas del CK1 cumplen con los requisitos de un CEM 42,5R según la clasificación ENV 197-1 de los tipos de cemento comunes por resistencia.

Ejemplo 2: CK2: clínter de CPO

En este ejemplo, se empleó una pasta de cemento reciclada como material de partida para producir un aglutinante de CPO. En particular, en la Tabla 5 se describe la composición de óxido de la pasta de cemento empleada.

Tabla 5: Composición de los materiales de partida para CK2.

CK2	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O
% en peso	16,84	5,35	2,52	0,06	1,11	51,56	0,17
CK2	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PC		
% en peso	0,39	0,21	0,15	3,64	16,86		

Como las pastas de cemento consisten en granos de cemento sin reaccionar y fases hidratadas como Portlandita y gel C-S-H, son buenos candidatos como materiales de partida para el proceso de la invención. En este ejemplo, se introdujeron 100 g de las materias primas iniciales (la pasta de cemento) en un horno multimodo de MW y se irradiaron con MW con el generador de MW funcionando a una frecuencia de 2,45 GHz. El protocolo de calentamiento de MW se muestra en la Figura 3. La temperatura de sinterización se alcanzó a 850 °C. El CK2 se formó manteniendo la temperatura de sinterización durante 30 minutos, después de lo cual se apagó el suministro de MW y la muestra se enfrió de forma natural en el mismo horno de MW.

20

Como resultado del proceso de calentamiento de MW, se obtuvo un clínter de CPO. El clínter resultante se analizó mediante DRX y la composición se analizó mediante análisis de Rietveld utilizando el método del patrón externo (ver más arriba), todo como se ha descrito anteriormente. La composición cristalina de CK2 se describe en la Tabla 6.

25

Tabla 6: Análisis de Rietveld de CK2

Fórmula	% en peso
Ca ₃ SiO ₅ (C3S)	30,3
Ca ₂ SiO ₄ (C2S)	49,7
Ca ₃ Al ₂ O ₆ (C3A)	4,9
Ca ₂ AlFeO ₅ (C4AF)	10,2
CaSO ₄ ·H ₂ O(C\$H0,5)	1,6

C2AS	1,4
Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ SO ₄ (C4A3\$)	1,9

Mientras que las fases mayores de CK2 corresponden a las de CPO (C3S, C2S, C3A y C4AF), es notable que el CK2 también contenga una pequeña porción de yeolemita (C4A3\$), una fase clave de los clínkeres de sulfoaluminato de calcio.

La reactividad hidráulica se evaluó mediante calorimetría isotérmica. Con este fin, el CK2 se mezcló previamente con yeso (CaSO₄*2H₂O) en una proporción del 95 % al 5 % en peso. La liberación de calor acumulativa normalizada se puede ver en la Figura 4, a partir de la cual se puede afirmar que la liberación de calor coincide bien con la de los CPO.

Ejemplo 3. CK3: un clinker de Belita de ceniza volante (FABC) obtenido a 400 °C

En este ejemplo, se puede producir un clinker de Belita de ceniza volante (FABC) que contiene fases α'_L -C2S reactivas por calentamiento de MW a temperaturas sorprendentemente bajas (400 °C) seleccionando como materiales de partida minerales de hidrato de aluminosilicato de calcio y escorias.

Para preparar el FABC (en adelante denominado CK3), una composición que contiene el 52 % en peso de Katoita (C3ASH), el 21,2 % en peso de α -CSH, el 2,4 % en peso de Calcita y el 23,9 % en peso de elementos amorfos de rayos X (esta composición se denomina en este documento PreBelita, PB) se mezcló con SLG (composición de SLG como se muestra en la tabla 1) en proporciones de peso del 95 % y el 5 % respectivamente (véase la Tabla 7). El PB se obtuvo mezclando FA (composición de la FA como se muestra en la tabla 1) con CaO para obtener una relación molar C/S de 2 y se mantuvo bajo tratamiento hidrotérmico a una relación de agua a sólido de 5 durante 4 horas a 200 °C y presión endógena.

Tabla 7: Composición de los materiales de partida para CK3

CK3	SLG	PB
% en peso	5	95

Posteriormente, la muestra mezclada se sometió a un protocolo de calentamiento de MW como se muestra en la Figura 5. El CK3 resultante se investigó posteriormente por medio de difracción de rayos X en polvo (XRD) y el análisis de Rietveld como se ha descrito anteriormente.

5

El refinamiento del análisis de Rietveld (Tabla 8) reveló que el CK3 está compuesto principalmente por α'_L -(C2S), gehlenita, trazas menores de calcita y contenido amorfo en rayos X. La obtención de estas fases activas a una temperatura de sinterización de 400 °C es muy sorprendente, ya que esta

10 temperatura es mucho más baja que la temperatura anteriormente atribuida a la formación de dichas fases.

Tabla 8: Análisis de Rietveld de CK3

Fórmula	%
α'_L -Ca ₂ SiO ₄ (C2S)	19,5
Gehlenita Ca ₂ Al(Al,Si)O ₇	38,5
Calcita CaCO ₃	0,3
amorfo en rayos X	41,6

15 La liberación de calor de CK3 se puede ver en la Figura 6.

Al ser un clínker basado en Belita, la liberación de calor de CK3 es muy modesta en comparación con la liberación de calor de los clínkeres de CPO. Sin embargo, vale la pena señalar que, a pesar de tener una gran cantidad de

20 fases inertes como la gehlenita (38,5 % en peso), la liberación de calor del CK3 (aproximadamente 35 J/gh a las 90 horas) supera la liberación de calor reportada en M. S. Hernández et al. J. Am. Ceram. Soc., 94 [4] 1265-1271 (2011) para la hidratación de muestras puras de β -C2S (aproximadamente 20 J/gh a las 90 horas). Esto ilustra tanto la importancia de obtener fases

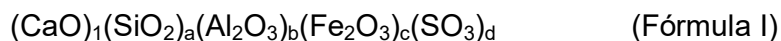
25 reactivas de α'_L -C2S como la conveniencia del protocolo de clinkerización de MW para su síntesis a baja temperatura.

REFERENCIAS CITADAS EN LA SOLICITUD

30 Fang Y et al., "Microwave clinkering of ordinary and colored Portland cements", *Cem. Concr. Res.* (1996), vol. 26, p. 41-47.

- Li H et al., "Formation and hydration of C_3S prepared by microwave and conventional sintering", *Cem. Concr. Res.* (1999), vol. 29, p. 1611-1617.
- 5 Ma B G et al., "Formation of tricalcium silicate prepared by electric and microwave sintering", *Adv. Mater. Res.* (2011), vol. 148, p. 1119-1123.
- Long S et al. "Microwave-promoted burning of Portland cement clinker", *Cement and Concrete Research* (2002), vol. 32(1), p. 17-21.
- 10 Long S, et al. "Microwave promoted clinkering of sulfoaluminate cement", *Cement and Concrete Research* (2002), vol. 32, p. 1653-1656.
- Gartner E et al., "Industrially interesting approaches to "low- CO_2 " cements", *Cement and Concrete Research* (2004), Vol. 34, p 1489-1498.
- 15 D Jansen et al. "A Remastered External Standard Method Applied to the Quantification of Early OPC Hydration", *Cement and Concrete Research* 41(6): 602-608 (2011).
- 20 M. S. Hernández et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [4] 1265-1271 (2011).
- G. Álvarez-Pinazo et al. "Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements", *Cement and concrete Research* (2012), vol. 42, Issue 7, p.960-971.
- 25 T. Link et al., "Reactivity and phase composition of Ca_2SiO_4 binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate", *Cement and Concrete Research* 67 (2015) 131-137
- 30 CLÁUSULAS
1. Un proceso para producir un clínker de cemento que comprende las etapas de:
- 35 (i) mezclar uno o más materiales de partida que proporcionan cada uno: al menos uno o más de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 ; y, opcionalmente, SO_3 ; y/o al menos otro o más compuestos que comprenden los elementos de estos

- óxidos, para formar una harina cruda que comprende CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 ; y, opcionalmente, SO_3 ; y/o al menos otro o más compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos, donde las relaciones molares entre los óxidos mencionados anteriormente y/o el otro o más compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos se proporcionan mediante la Fórmula I:



- donde:
- “a” está comprendido entre 0,05 y 1,
 - “b” está comprendido entre 0,1 y 0,6,
 - “c” está comprendido entre 0,001 y 0,25, y
 - “d” está comprendido entre 0 y 0,3;
- (ii) calentar la harina cruda irradiando con microondas hasta alcanzar una temperatura de sinterización comprendida en un intervalo de 300 a 950 °C, donde el tiempo de irradiación para alcanzar la temperatura de sinterización está comprendido en un intervalo de 15 min a 3 h;
- (iii) mantener la temperatura de sinterización de microondas de la etapa (ii) durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 3 horas mediante la irradiación adicional con microondas; y
- (iv) enfriar el clínker obtenido en la etapa (iii)
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente moler el producto obtenido de la etapa (iv) a un polvo fino.
3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde al menos el 35 % (p/p) de los materiales de partida de la harina cruda tienen una temperatura de absorbancia (T_c) crítica de microondas comprendida entre 15 y 650 °C y un tiempo crítico de absorbancia de microondas (t_c) comprendido entre 1 minuto y 1 hora.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde:
- el uno o más materiales de partida que proporcionan SiO_2 y/o los otros

- compuestos que comprenden los elementos de este óxido, tienen una temperatura crítica de absorción de microondas (Tc) de 15 a 650 °C y un tiempo crítico de absorción de microondas (tc) de 1 a 30 min,
- el uno o más materiales de partida que proporcionan Al_2O_3 y/u otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido tienen una Tc de 15 a 650 °C y un tc de 1 a 30 min,
 - el uno o más materiales de partida que proporcionan Fe_2O_3 y/o los otros compuestos de los elementos de este óxido tienen una Tc de 15 a 100 °C y un tc de 1 a 15 min.
 - el uno o más materiales de partida que proporcionan SO_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido, si están presentes, tienen una Tc de 15 a 650 °C y un tc de 1 min a 2 h,
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el uno o más materiales de partida que proporcionan CaO y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre óxidos de calcio y compuestos que tienen una Tc de 15 a 950 °C y un tc de 1 min a 2 h.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde:
- el uno o más materiales de partida que proporcionan Fe_2O_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre óxidos de hierro, oxihidróxidos de hierro, sulfuros de hierro, ferritas de calcio, nesosilicatos que contienen hierro, sorosilicatos que contienen hierro, ionosilicatos que contienen hierro y filosilicatos que contienen hierro,
 - el uno o más materiales de partida que proporcionan SiO_2 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre nesosilicatos, sorosilicatos, ionosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos defectuosos y amorfos,
 - el uno o más o los materiales de partida que proporcionan Al_2O_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre nesosilicatos que contienen aluminio, sorosilicatos que contienen aluminio, ionosilicatos que contienen aluminio, filosilicatos que contienen aluminio y tectosilicatos defectuosos y amorfos que contienen aluminio,
 - el uno o más materiales de partida que proporciona CaO y/o los otros

- compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre óxidos de calcio, hidróxidos de calcio, carbonatos de calcio, ferrita de calcio, sulfatos de calcio, aluminosilicatos que contienen calcio, nesosilicatos que contienen calcio, sorosilicatos que contienen calcio, ionosilicatos que contienen calcio y filosilicatos que contienen calcio.
- 5 - el uno o más materiales de partida que proporcionan SO_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido, si están presentes, se seleccionan entre sulfoferrita y yeso.
- 10 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde:
- el uno o más materiales de partida que proporcionan Fe_2O_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fayalita, Andradita, Estauroilita, Datolita, Titanita, Humita, Cloritoide, $(\text{Mg,Fe})_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$ y $((\text{Mg,Fe})_7(\text{SiO}_4)_3(\text{F,OH})_2)$,
- 15 - el uno o más materiales de partida que proporcionan SiO_2 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre C2SH, afwiellita, xonotlita, tobermorita y silicato de calcio hidratado (C-S-H),
- 20 - el uno o más materiales de partida que proporcionan Al_2O_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre variantes parcialmente sustituidas con Al de: C2SH, afwiellita, xonotlita, tobermorita e hidrato de silicato de calcio (C-S-H),
- 25 - el uno o más materiales de partida que proporcionan CaO y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido se seleccionan entre: CaCO_3 , CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, C2SH, afwiellita, xonotlita, tobermorita e silicato de calcio hidratado (aluminio) (C-(A)-S-H),
- 30 - el uno o más materiales de partida que proporcionan SO_3 y/o los otros compuestos que comprenden los elementos de este óxido, si están presentes, se seleccionan entre sulfoferrita.
- 35 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde el uno o más de los CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y opcionalmente, SO_3 ; o los otros compuestos que comprenden los elementos de estos óxidos están hidratados y/o hidroxilados.

9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde uno o más de los materiales de partida se seleccionan entre desechos y subproductos.
- 5
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde uno o más de los materiales de partida se seleccionan entre pasta de cemento, cenizas volantes, escorias y óxidos de calcio.
- 10
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, donde los materiales de partida comprenden al menos una pasta de cemento.
12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde el clínker comprende del 10 al 90 % (p/p) de Alita (C3S) con respecto al
- 15
- producto total de clínker y donde:
- (i) la fórmula I de la harina cruda tiene la siguiente estequiometría:
- “a” está comprendido entre 0,05 y 1,
- “b” está comprendido entre 0,1 y 0,6,
- 20
- “c” está comprendido entre 0,001 y 0,25, y
- “d” está comprendido entre 0 y 0,3;
- (ii) la temperatura de sinterización está comprendida entre 500 y 950 °C.
- 25
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, donde el clínker es un clínker de cemento Portland ordinario (CPO) y donde:
- (i) la fórmula I de la harina cruda tiene la siguiente estequiometría:
- “a” está comprendido entre 0,2 y 0,5,
- 30
- “b” está comprendido entre 0,01 y 0,05,
- “c” está comprendido entre 0,001 y 0,05,
- “d” es 0; y
- (ii) la temperatura de sinterización está comprendida entre 500 y 950 °C.
- 35
14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde el clínker es un clínker de sulfoaluminato de calcio, y donde:

- (i) la fórmula I de la harina cruda tiene la siguiente estequiometría:
 “a” está comprendido entre 0,05 y 0,5,
 “b” está comprendido entre 0,10 y 0,6,
 5 “c” está comprendido entre 0,005 y 0,10,
 “d” está comprendido entre 0,05 y 0,3; y
- (ii) la temperatura de sinterización está comprendida entre 500 °C y 850 °C.
- 10 15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde el clínker comprende del 15 al 90 % (p/p) de Belita con respecto al producto total de clínker y donde:
- (i) la fórmula I de la harina cruda tiene la siguiente estequiometría:
 15 “a” está comprendido entre 0,3 y 0,5,
 “b” está comprendido entre 0,01 y 0,05,
 “c” está comprendido entre 0,001 y 0,05,
 “d” es 0; y
- 20 (ii) la temperatura de sinterización está comprendida entre 250 °C y 650 °C.
16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, donde el clínker comprende del 15 al 75 % (p/p) de Belita en forma de α'_L -C2S con respecto al producto total de clínker.
- 25 17. Un clínker de cemento obtenible por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-16.