

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 674**

51 Int. Cl.:

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 7/345 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2010 E 10734241 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2443073**

54 Título: **Procedimiento industrial de fabricación de clinker de alto contenido en belita**

30 Prioridad:

17.06.2009 FR 0902938

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

10.09.2014

73 Titular/es:

**LAFARGE (100.0%)
61, rue des Belles Feuilles
75116 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**WALENTA, GUNTHER;
COMPARET, CÉDRIC y
MORIN, VINCENT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 492 674 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 industrial de fabricación de clinker de alto contenido en belita

La presente invención se refiere a un procedimiento industrial de fabricación de clinker de alto contenido en belita.

5 Los clinkers de alto contenido en belita son clinkers de bajo contenido de alita o ausencia de alita, que es una de las fases minerales de los clinkers tradicionales de tipo Portland.

Los industriales desarrollaron clinkers de alto contenido en belita. Estos clinkers presentan por otro lado como ventaja reducir significativamente las emisiones de CO₂ en comparación con la fabricación de los clinkers de tipo Portland.

10 Estos clinkers de alto contenido en belita producen cementos cuyas resistencias mecánicas satisfacen o superan las exigencias normativas, y los resultados requeridos en las aplicaciones de los hormigones modernos actuales.

Sin embargo la fabricación de estos clinkers de alto contenido en belita en hornos tradicionales para los clinkers de tipo Portland requiere indicadores de cocción adicionales y adaptados a su fabricación.

15 El documento MEHTA P.K.: "Investigations on energy-saving cements", World Cement Technology, Cement and Concrete Asociación, London, GB, el 1 de mayo de 1980, páginas 166-177, SSN: 0308-8855, XP008044077, revela un procedimiento de laboratorio empleado con un horno eléctrico y productos de partida de alta pureza. Este procedimiento no es posible a escala industrial.

Así, el problema que se propone solucionar la invención consiste en proporcionar un nuevo procedimiento industrial de fabricación de clinker de alto contenido en belita.

20 De manera inesperada, los inventores pusieron de relieve que es posible realizar un clinker de alto contenido en belita en un horno tradicional de fábrica de cemento respetando algunas prescripciones.

Con este fin la presente invención propone un procedimiento de fabricación de clinker que incluye de 40 a 75% de belita, % expresado en peso con respecto al peso total de clinker, que incluye las siguientes etapas:

- 25
- i. introducir la harina cruda en una cámara de calcinación de un horno de fábrica de cemento; incluyendo la harina cruda al menos una fuente de calcio, una fuente de sílice, una fuente de alúmina, una fuente de hierro, una fuente de azufre, una fuente de boro;
 - ii. calcinar la harina cruda a una temperatura comprendida entre 1150°C y 1375°C;
 - iii. medir el peso por litro del producto resultante de la etapa (ii) y eliminar el producto que tiene un peso por litro estrictamente inferior a 650 g/litro;
 - 30 iv. medir la cantidad de SO₃ en el producto resultante de la etapa (ii) y eliminar el producto que presenta una relación de cantidad de SO₃ de la harina cruda descarbonatada/cantidad de SO₃ en el producto resultante de la etapa (ii) inferior o igual a 0,75 y superior o igual a 1,2;
 - v. medir la cantidad de cal libre (CaO) en el producto resultante de la etapa (ii) y eliminar el producto que tiene una cantidad de cal libre estrictamente superior a 1,5%, porcentaje en peso de cal libre en el producto resultante de la etapa (ii).

35 La invención ofrece al menos una de las ventajas determinantes descritas a continuación.

Ventajosamente, el procedimiento según la invención se puede aplicar en todos los hornos de fábricas de cemento, incluidos los hornos tradicionales utilizados para fabricar el clinker de tipo Portland.

La invención ofrece como otra ventaja que el procedimiento según la invención requiere temperaturas de cocción más bajas que las requeridas para la fabricación del clinker de tipo Portland.

40 Otra ventaja de la presente invención es que los indicadores de seguimiento de la cocción (es decir, las etapas (iii), (iv) y (v)) se pueden emplear fácilmente en una fábrica de cemento.

Además, el procedimiento según la invención no requiere un horno de fábrica de cemento específico.

45 La invención ofrece como otra ventaja que el procedimiento según la invención de fabricación del clinker de alto contenido en belita permite reducir la energía necesaria en aproximadamente 20% en comparación con un procedimiento de fabricación de clinker Portland.

Finalmente, la invención ofrece como otra ventaja que el procedimiento según la invención de fabricación del clinker de alto contenido en belita permite reducir las emisiones de CO₂ energía necesaria en aproximadamente 20% en

comparación con un procedimiento de fabricación de clinker Portland.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán claramente en la lectura de la descripción y de los ejemplos dados a título puramente ilustrativo y no limitativo que se presentan a continuación.

5 De aquí en adelante en la exposición de la invención, las notaciones abreviadas siguientes se utilizarán, excepto indicación contraria explícita, para designar los componentes mineralógicos del cemento:

- C representa CaO (cal), y CaOl representa la cal libre no combinada en el clinker,
- A representa a Al_2O_3 (alúmina),
- F representa a Fe_2O_3 ,
- S represente a SiO_2 (sílice),
- 10 - T representa el TiO_2 ,
- \$ representa SO_3 .

15 Por la expresión "aglutinante hidráulico", se entiende según la presente invención cualquier compuesto que tiene la propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permite obtener un sólido que tiene características mecánicas. El aglutinante hidráulico obtenido según la invención puede en particular ser un cemento. Preferentemente, el aglutinante hidráulico obtenido según la invención es un cemento.

Por la expresión "cemento Portland", se entiende según la invención un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma "Cement" NF EN 197-1.

Por la expresión "clinker Portland", se entiende según la invención un clinker tal como se define en la norma "Ciment" NF EN 197-1.

20 Por el término "feldespatos", se entiende según la invención un mineral a base de silicato doble de aluminio, de potasio, de sodio o de calcio. Los feldespatos son de la familia de los tectosilicatos. Existen numerosos feldespatos de los cuales los principales son la ortosa, la albita y la anortita. La mezcla de estos dos últimos da la serie de las plagioclasas.

25 Por el término "clinker", se entiende según la invención el producto obtenido después de la cocción (clinkerización) de una mezcla (harina cruda).

Por los términos siguientes, se entiende según la presente invención:

- C_3S : Silicato tricálcico impuro (Ca_3SiO_5): (Alita) $3(CaO) \cdot (SiO_2)$
- C_2S : Silicato bicálcico impuro (Ca_2SiO_4): (Belita) $2(CaO) \cdot (SiO_2)$
- C_3A : Aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$): (Aluminato) $3(CaO) \cdot (Al_2O_3)$
- 30 - C_4AF : Ferroaluminato tetracálcico ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$): (Ferrita o aluminoferrita o brownmillerita) $4(CaO) \cdot (Al_2O_3) \cdot (Fe_2O_3)$, o más generalmente un compuesto de fórmula general $2(CaO) \cdot x(Al_2O_3) \cdot (1-x)(Fe_2O_3)$ con X de 0,2 a 0,8
- $C_4A_3\$$: sulfoaluminato de calcio "ye' elimita" $4(CaO) \cdot 3(Al_2O_3) \cdot (SO_3)$
- Calcáreo (caliza): $CaCO_3$
- 35 - Yeso: $CaSO_4 \cdot 2(H_2O)$;
- Sulfato de calcio semihidratado: $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$;
- Sulfato de calcio anhidro: $CaSO_4$;
- Periclusa: MgO ;
- Arena, sílice: SiO_2 .

40 Por el término "fase", se entiende según la invención una fase mineralógica.

Por el término "elemento", se entiende según la invención un elemento químico según la tabla periódica de los elementos.

Por el término “arcilla”, se entiende según la presente invención una roca sedimentaria, compuesta para una amplia parte de minerales específicos, silicatos en general de aluminio más o menos hidratados, que presentan una estructura laminada (filosilicatos), o bien una estructura fibrosa (sepiolita y paligorskita).

5 Por el término “fraguado”, se entiende según la presente invención el paso a estado sólido por reacción química de hidratación del aglutinante hidráulico. El fraguado va seguido generalmente por el período de endurecimiento.

Por el término “endurecimiento”, se entiende según la presente invención la adquisición de las propiedades mecánicas de un aglutinante hidráulico, después del final del fraguado.

En primer lugar la presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de clinker que incluye de 40 a 75% de belita, % expresado en peso con respecto al peso total de clinker, incluyendo las siguientes etapas:

- 10 (i) introducir la harina cruda en una cámara de calcinación de un horno de fábrica de cemento; incluyendo la harina cruda al menos una fuente de calcio, una fuente de sílice, una fuente de alúmina, una fuente de hierro, una fuente de azufre y una fuente de boro;
- (ii) calcinar la harina cruda a una temperatura comprendida entre 1150°C a 1375°C;
- 15 (iii) medir el peso por litro de producto resultante de la etapa (ii) y eliminar el producto que tiene un peso por litro estrictamente inferior a 650 g/l;
- (iv) medir la cantidad de SO₃ en el producto resultante de la etapa (ii) y eliminar el producto que presenta una relación de cantidad de SO₃ de la harina cruda descarbonatada/cantidad de SO₃ en el producto resultante de la etapa (ii) inferior o igual a 0,75 y superior o igual a 1,2;
- 20 (v) medir la cantidad de cal libre (CaO) en el producto resultante de la etapa (ii) y eliminar el producto que tiene una cantidad de cal libre estrictamente superior a 1,5%, porcentaje en peso de cal libre en el producto resultante de la etapa (ii).

El procedimiento según la invención permite fabricar un clinker de alto contenido en belita, que incluye de 40 a 75% de belita, preferentemente de 45 a 70% de belita, preferentemente de 45 a 65% de belita, más preferentemente de 50 a 60% de belita, % expresado en peso con respecto al peso total de clinker.

25 La etapa (i) se puede realizar introduciendo la harina cruda en forma de polvo (vía seca) de gránulos (vía semiseca) o en forma de pasta líquida (vía húmeda o semihúmeda). Por la vía seca, la harina cruda se introduce directamente en el horno bajo forma pulverulenta, después eventualmente de un precalentamiento en eventualmente un recorrido en intercambiadores térmicos. Por la vía semiseca, antes de la introducción en el horno, la harina cruda es transformada en “gránulos” por humidificación en grandes “platos” rotativos inclinados. Por la vía húmeda, la harina

30 cruda se mezcla con agua para formar una pasta líquida. La pasta se almacena a continuación en grandes balsas de varios millares de metros cúbicos, donde se mezcla continuamente y se homogeniza. Esta mezcla se denomina harina cruda. La pasta se envía a continuación a la entrada de un horno calentado en su extremo por una llama interior.

Preferentemente, la etapa (i) se realiza por vía semiseca introduciendo la harina cruda en forma de gránulos.

35 La harina cruda puede comprender materias primas naturales, extraídas de canteras.

La harina cruda introducida a la etapa (i) incluye al menos una fuente de calcio, una fuente de sílice, una fuente de alúmina, una fuente de hierro, una fuente de azufre y una fuente de boro.

Preferentemente, la materia prima de alimentación (denominadas materias primas) que pueden convenir para realizar la harina cruda introducida en la etapa (i) son:

- 40 - una fuente de calcio tal como, por ejemplo, la caliza, la arcilla, la marga, el aragonito, el yeso, la piedra de cemento, las conchas marinas, las cenizas volantes, las puzolanas, o los residuos de calcinación de los residuos domésticos; la fuente de calcio puede proceder de canteras o resultar de un procedimiento industrial. Los subproductos de distintos procedimientos industriales convienen también para ser utilizados como fuentes de cal. Por ejemplo algunos residuos procedentes de depuradoras de gas residuales
- 45 contienen una cantidad de cal considerable. El polvo de horno es también bien conveniente; se recoge normalmente a la salida de los hornos de cemento clásicos;
- una fuente de sílice tal como, por ejemplo, una arcilla, una marga, una ceniza volante, una puzolana, un humo de sílice, esquistos, pizarra o arena; la fuente de sílice puede proceder de canteras o resultar de un procedimiento industrial, tal como, por ejemplo, las escorias.
- 50 - una fuente de alúmina tal como, por ejemplo, una arcilla, una marga, una ceniza volante, una puzolana, una bauxita, un lodo rojo de alúmina, en particular, un lodo de alúmina procedente de residuos industriales

- 5 durante la extracción de la alúmina, las lateritas, las anortositas, las albitas, los feldespatos; la fuente de alúmina puede proceder de canteras o resultar de un procedimiento industrial o sus residuos; a menudo se encuentran el sílice y la alúmina juntos en la naturaleza, así como en los subproductos del tipo de escoria resultante de numerosos procedimientos industriales, de modo que a menudo la fuente de sílice servirá también de fuente de alúmina;
- 10 - una fuente de hierro tal como, por ejemplo, el óxido de hierro, el mineral de hierro; la fuente de hierro puede proceder de canteras o resultar de un procedimiento industrial o de numerosas sustancias arcillosas;
- una fuente de azufre tal como, por ejemplo, una sal de sulfato o también el azufre presente en el combustible utilizado para calentar el horno, que reacciona con las otras materias primas durante el proceso de clinkerización y se convierte en un componente en el clinker final o también del yeso, del sulfato de calcio semihidratado (α o β), o también del sulfato de calcio anhidro; las fuentes de azufre que convienen según la invención pueden proceder de canteras, o resultante de un procedimiento industrial;
- una fuente de boro tal como, por ejemplo, el bórax, el ácido bórico, la colimanita o cualquier otro compuesto que contiene boro; la fuente de boro puede proceder de canteras o resultar de un procedimiento industrial.
- 15 Además las materias primas de alimentación pueden contener otros elementos químicos tales como por ejemplo MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, SrO, Mn₂O₃, CL, F.
- Otra fuente de cal y principalmente de sílice es el silicato de calcio (CaO, SiO₂) que se encuentra en la escoria procedente de numerosos procesos industriales. Por ejemplo los altos hornos utilizados para fabricar acero producen una gran cantidad de escoria.
- 20 La preparación de la harina cruda introducida en la etapa (i) se puede realizar por mezcla de las materias primas. Las materias primas se pueden mezclar previamente en la etapa (i) por puesta en contacto, que incluye eventualmente una etapa de trituración y/o de homogeneización. Preferentemente, las materias primas de la harina cruda introducida en la etapa (i) se secan eventualmente antes de la etapa (i) o también eventualmente se calcinan antes de la etapa (i).
- 25 Según una variante de la invención, el procedimiento comprende una etapa de precalcinado de la harina cruda. Se pueden introducir otras materias primas durante la etapa (i) tal como, por ejemplo:
- una fuente de magnesio tal como, por ejemplo, una sal de magnesio;
- una fuente de sodio tal como, por ejemplo, una sal de sodio;
- una fuente de potasio tal como, por ejemplo, una sal de potasio;
- 30 - una fuente de fósforo tal como, por ejemplo, una sal de fósforo;
- una fuente de cinc tal como, por ejemplo, el óxido de cinc;
- una fuente de manganeso tal como, por ejemplo, el óxido de manganeso;
- una fuente de titanio tal como, por ejemplo, el óxido de titanio;
- una fuente de flúor tal como, por ejemplo, las sales de flúor;
- 35 - una fuente de cloro tal como, por ejemplo, las sales de cloro;
- o sus mezclas.
- Estas materias primas pueden estar en forma bien sea de polvo, o bien de semisólido, o bien de líquido, o bien de sólido.
- 40 La etapa (ii) es una etapa de calcinación, lo que significa en el sentido de la invención una etapa de cocción. Por calcinación, se entiende en el sentido de la invención la reacción entre los elementos químicos de la harina cruda.
- La calcinación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 1150°C y 1375°C, preferentemente de 1200°C a 1325°C, aún más preferentemente de 1300°C a 1325°C.
- 45 Preferentemente, la calcinación tiene lugar durante como mínimo 20 minutos, más preferentemente durante como mínimo 30 minutos, aún más preferentemente durante como mínimo 45 minutos. El tiempo de calcinación será función, en particular, de la capacidad del horno y de la temperatura elegida para la cocción.
- La calcinación tiene lugar preferentemente en una atmósfera suficientemente oxidante, tal como, por ejemplo, el aire

atmosférico, pero otras atmósferas suficientemente oxidantes pueden convenir.

El procedimiento según la invención se puede realizar en un horno de fábrica de cemento convencional (por ejemplo un horno rotativo) o en otro tipo de horno (por ejemplo un horno continuo). La etapa (i) se puede realizar a partir de un horno rotativo o de un horno eléctrico o un horno continuo o cualquier otro tipo de horno de fábrica de cemento.

5 Los hornos rotatorios varían en longitud y en diámetro. Giran lentamente y, como son ligeramente inclinados, la carga desciende lentamente hacia el extremo caliente del horno. Se calienta preferentemente a partir de su extremo inferior. Se necesitan materiales refractarios especiales, más especialmente, para la zona muy caliente en el extremo inferior del horno. Preferentemente, se eligen materiales refractarios que no interaccionan con la fase líquida del clinker en curso de cocción. Es preferible que el horno permanece continuamente en funcionamiento, en caso contrario el material refractario costoso podría ser dañado por los choques térmicos durante el enfriamiento y el recalentamiento. Generalmente un horno rotativo se calienta quemando un combustible fósil en su extremo inferior, mientras que los gases de combustión muy calientes circulan en el horno ascendiendo. La energía térmica se transfiere por contacto directo de los materiales introducidos que descienden y también de manera indirecta calentando el revestimiento refractario. Como los materiales introducidos preferentemente están secos, calentados y parcialmente calcinados por los gases muy calientes, una parte de las partículas más finas se juntan y se transportan hacia fuera del horno en forma de polvo de horno.

Al comienzo de la instalación y según uno de los modos de realización de la invención, las materias primas alimentan a la trituradora, en proporciones reguladas de tal modo que proporcionen los componentes en una relación conveniente necesaria para la producción de clinker. Las materias así machacadas alimentan el horno.

20 Según un modo de realización preferido del presente procedimiento, se realiza una costra a partir de la fase líquida del clinker en curso de cocción para obtener un revestimiento o "costra" de recubrimiento en el interior del horno, que sirve de material para proteger el revestimiento refractario del horno.

En el momento de la alimentación del horno, es preferible tener una temperatura suficientemente elevada para provocar el inicio de la reacción química de clinkerización. Pero conviene evitar una temperatura muy elevada que provoca un exceso de fase líquida que corre el riesgo de taponar el horno por la formación de un anillo y/o de crear un derrame de material líquido.

La duración de la etapa (ii) de cocción es específica de cada horno, y se determina en particular con la ayuda de la velocidad de rotación del horno y/o el caudal de alimentación.

30 La etapa (iii) del procedimiento según la invención es una medida del peso por litro del producto resultante de la etapa (ii) y una eliminación de producto que tiene un peso por litro estrictamente inferior a 650 g/litro.

Más concretamente, durante la etapa (iii), se mide el peso por litro del producto resultante de la etapa (ii) y el producto que presenta un peso por litro superior o igual a 650 g/litro, preferentemente comprendida entre 800 g/litro a 1250 g/litro, más preferentemente comprendido de 850 g/litro a 1200 g/litro, aún más preferentemente igual a 1050 g/litro no se elimina.

35 El peso por litro se mide de la siguiente manera: los gránulos de clinker se seleccionan en un tramo granular comprendido entre 5 y 10 mm, esta selección se realiza preferentemente con tamices. Estos gránulos de clinker seleccionados se introducen a continuación en un recipiente de capacidad igual a 1 litro. Después de la introducción de los gránulos de clinker en el recipiente, el borde superior del recipiente se rasa con una regla. Es importante que los gránulos de clinker no superen el borde superior del recipiente. Se mide a continuación el peso de clinker contenido en este litro y se obtiene el peso por litro expresado en gramo de clinker/litro.

40 Según una variante de la invención, la etapa (iii) puede ser sustituida por otra etapa que es una etapa de caracterización de la densidad aparente del producto resultante de la etapa (ii). Un ejemplo de medida directa de la densidad aparente de los gránulos de clinker sería utilizar la técnica de porosímetro de mercurio. La densidad aparente se podría medir de la siguiente manera: los gránulos de clinker se seleccionan en un tramo granular comprendido entre 5 y 10 mm, esta selección se realiza preferentemente con tamices. Estos gránulos de clinker seleccionados se abren o se dividen a continuación en dos partes para permitir al mercurio tener acceso a los poros. La medida de porosidad por mercurio se realiza hasta una presión de aproximadamente 4000 bares. Esta medida permite calcular el porcentaje de porosidad de los gránulos y en consecuencia el peso por litro.

45 Es también posible proceder a la medida de la densidad aparente por otras técnicas tales como la pesada hidrostática: se ponen algunos gránulos de clinker en un saco, la diferencia de peso de los gránulos pesados en el aire y en el agua permite calcular la densidad aparente de los gránulos.

50 La etapa (iv) del procedimiento según la invención es una medida de la cantidad de SO₃ en el producto resultante de la etapa (ii) y una eliminación del producto que presenta una relación de cantidad de SO₃ de la harina cruda descarbonatada/cantidad de SO₃ en el producto resultante de la etapa (ii) inferior o igual a 0,75 y superior o igual a 1,2.

- Preferentemente, la etapa (iv) del procedimiento según la invención es una medida de la cantidad de SO_3 en el producto resultante de la etapa (ii) y una eliminación del producto que presenta una relación de cantidad de SO_3 de la harina cruda descarbonatada/cantidad de SO_3 en el producto resultante de la etapa (ii) inferior o igual a 0,80 y superior o igual a 1,15.
- 5 Más preferentemente, la etapa (iv) del procedimiento según la invención es una medida de la cantidad de SO_3 en el producto resultante de la etapa (ii) y una eliminación del producto que presenta una relación de cantidad de SO_3 de la harina cruda descarbonatada/cantidad de SO_3 en el producto resultante de la etapa (ii) inferior o igual a 0,90 y superior o igual a 1,1.
- 10 Aún más preferentemente, no se elimina el producto resultante de la etapa (ii) que presenta una relación de cantidad de SO_3 de la harina cruda descarbonatada/cantidad de SO_3 en el producto resultante de la etapa (ii) igual a 1.
- La cantidad de SO_3 de la harina cruda descarbonatada corresponde a un % en peso de SO_3 con respecto a la cantidad total del conjunto de los constituyentes químicos determinada sobre la harina cruda descarbonatada calentada a 975°C.
- 15 La determinación de la cantidad de SO_3 se puede realizar por ejemplo por medida de la fluorescencia X, por ejemplo, según la norma NF EN 196-2.2 o por método gravimétrico químico, por ejemplo según la norma NF EN 196-2, o por análisis elemental. En el caso de un análisis elemental, la dosificación del SO_3 se puede realizar con la ayuda de un analizador elemental infrarrojo.
- 20 La etapa (v) del procedimiento según la invención es una medida de la cantidad de cal libre (CaOI) en el producto resultante de la etapa (ii) y eliminación del producto que tiene una cantidad de cal libre estrictamente superior a 1,5%, porcentaje en peso de cal libre en el producto resultante de la etapa (ii).
- Según una variante, el procedimiento según la invención comprende una etapa de medida de la cantidad de cal libre (CaOI) en el producto resultante de la etapa (ii), luego eliminación del producto que tiene una cantidad de cal libre estrictamente superior a 1,5% con conservación del producto que tiene una cantidad de cal libre inferior o igual a 1,5%, porcentaje en peso de cal libre en el producto resultante de la etapa (ii).
- 25 Preferentemente, en la etapa (v) del procedimiento según la invención, el producto resultante de la etapa (ii) que tiene una cantidad de cal libre estrictamente superior a 1% se elimina, porcentaje en peso de cal libre en el producto resultante de la etapa (ii).
- Más preferentemente, en la etapa (v) del procedimiento según la invención, el producto resultante de la etapa (ii) que tiene una cantidad de cal libre estrictamente superior a 0,5% se elimina, porcentaje en peso de cal libre en el producto resultante de la etapa (ii).
- 30 Aún más preferentemente, en la etapa (v) del procedimiento según la invención, se conserva el producto resultante de la etapa (ii) que tiene una cantidad de cal libre comprendida entre 0 y 0,5%.
- 35 La determinación de cantidad de cal libre se puede efectuar por uno de los métodos tradicionalmente utilizados en el caso de los cementos Portland que puede ser por ejemplo una dosificación por análisis de espectro de difracción X (ejemplo analiza DRX-Rietveld o cuantificación sobre la base del pico de CaOI), o por dosificación de tipo compleximetría en presencia de EDTA después de la digestión en una solución de etilenglicol, o por dosificación de tipo ácido-base después de la digestión en una solución de etilenglicol o por conductimetría después de la digestión en una solución de etilenglicol.
- Después de la etapa (v) del procedimiento según la invención, se obtiene un clinker de alto contenido en belita.
- 40 Preferentemente la etapa (v) va seguida de una etapa de enfriamiento. Esta etapa de enfriamiento se puede realizar por ejemplo por proyección de agua sobre el clinker que sale del horno, o por soplado de aire.
- Preferentemente, el clinker de alto contenido en belita obtenido según la invención no comprende fases mineralógicas C_2AS y/o C_{12}Al_7 y/o C_3S y/o CT.
- 45 El clinker de alto contenido en belita puede comprender trazas de las fases mineralógicas C_2AS y/o C_{12}Al_7 y/o C_3S y/o CT.
- El clinker de alto contenido en belita puede comprender de 0,1 a 1% en peso de fases mineralógicas C_2AS y/o C_{12}Al_7 y/o C_3S y/o CT.
- 50 El clinker de alto contenido en belita puede comprender menos de 0,5% de fases mineralógicas C_3S , en particular puede comprender de 0,01 a 0,5% de fases mineralógicas C_3S , en % expresado en peso con respecto al peso total de clinker.
- Por fase mineralógica C_2AS , se entiende gehlenita.

Por fase mineralógica $C_{12}A_7$, se entiende mayenita.

Por fase mineralógica C_3S , se entiende alita.

Por fase mineralógica CT, se entiende perovskita.

5 El clinker obtenido por el procedimiento según la invención es un clinker de alto contenido en belita, que incluye preferentemente de 40 a 75% de belita, preferentemente de 45 al 70% de belita, más preferentemente de 45 a 65% de belita, aún más preferentemente de 50 a 60% de belita, % expresado en peso con respecto al peso total de clinker. Ventajosamente se trata de un clinker Belita-Calcio-Sulphoaluminoso-Ferrita (BCSAF) que incluye al menos en % expresado en peso con respecto al peso total de clinker BCSAF

- 10
- de 5 a 30%, de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general $C_2AXF_{(1-x)}$, con X comprendido entre 0,2 y 0,8;
 - de 10 a 35%, de fase sulfoaluminato de calcio "ye' elimita" C_4A_3S ,
 - de 40 a 75% de belita (C_2S),
 - de 0,01 a 10% de una o más fases menores elegidas entre los sulfatos de calcio, los sulfatos alcalinos, la perovskita, la gehlenita, la cal libre y la periclusa, y/o una fase vítrea,

15 y en que el total de los porcentajes de estas fases es superior o igual a 97%.

La belita es una fase mineralógica bien conocida por el experto en la técnica, que en estado puro posee la composición Ca_2SiO_4 pero que puede también contener impurezas.

El "ye' elimita" es una fase mineralógica que en el estado puro posee la composición $Ca_4Al_6SO_{16}$ pero que puede también contener impurezas.

20 La fase aluminoferrita es una fase mineralógica que en el estado puro posee la fórmula $C_2AXF_{(1-x)}$, con X comprendida entre 0,2 y 0,8 pero que puede también contener impurezas.

Por impureza, se entiende cualquier elemento de la clasificación periódica de los elementos.

25 Ventajosamente, el total de los porcentajes de dichas fases del clinker BCSAF es superior o igual a 97%, preferentemente superior o igual a 98%, más preferentemente superior o igual a 99%, aún más preferentemente igual a 100%.

Preferentemente, las fases mineralógicas del clinker BCSAF incluyen por otro lado uno o varios elementos secundarios elegidos entre el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el cinc, el manganeso, el titanio, el flúor o el cloro.

30 Las fases mineralógicas del clinker BCSAF pueden comprender como elementos principales el calcio, el aluminio, el sílice, el hierro, el oxígeno y el azufre.

El clinker BCSAF puede comprender al menos los óxidos principales siguientes presentes en las proporciones relativas, % expresadas en peso con respecto al peso total de clinker BCSAF:

CaO: 45 a 61%

Al_2O_3 : 8 a 22%

35 SiO_2 : 15 a 25%

Fe_2O_3 : 3 a 15%

SO_3 : 2 a 10%.

40 Las fases mineralógicas del clinker BCSAF pueden comprender de uno a varios elementos secundarios, en % expresado en peso con respecto al peso total de clinker BCSAF, elegidos entre el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el cinc, el manganeso, el titanio, el flúor, el cloro, presentes preferentemente en las siguientes cantidades:

- de 0 a 5% de magnesio expresado en óxido de magnesio,
- de 0 a 5% de sodio expresado en óxido de sodio,
- de 0 a 5% de potasio expresado en óxido de potasio,

- de 0 a 3% de boro expresado en óxido de boro,
- de 0 a 7% de fósforo expresado en anhídrido fosfórico,
- de 0 a 5% cinc, manganeso, titanio o su mezcla, expresado en óxidos de estos elementos,
- de 0 a 3% de fluoruro, de cloruro, o su mezcla, expresado en fluoruro de calcio y cloruro de calcio,

5 siendo el contenido total de dichos elementos secundarios inferior o igual a 15%.

Las fases mineralógicas del clinker BCSAF pueden comprender, en % expresado en peso con respecto al peso total de clinker BCSAF, de manera preferente los siguientes elementos secundarios:

- de 1 a 4% de magnesio expresado en óxido de magnesio,
- de 0,1 a 2% de sodio expresado en óxido de sodio,
- 10 - de 0,1 a 2% de potasio expresado en óxido de potasio,
- de 0 a 2% de boro expresado en óxido de boro,
- de 0 a 4% de fósforo expresado en anhídrido fosfórico,
- de 0 a 3% de cinc, manganeso, titanio o su mezcla, expresado en óxidos de estos elementos,
- de 0 a 1% de fluoruro, de cloruro, o su mezcla, expresado en fluoruro de calcio y cloruro de calcio.

15 Las fases mineralógicas del clinker BCSAF pueden comprender, en % expresado en peso con respecto al peso total de clinker BCSAF, de manera preferente los siguientes elementos secundarios:

- de 0,2 a 1,5% de sodio expresado en óxido de sodio,
- de 0,2 a 1,5% de potasio expresado en óxido de potasio,
- de 0,2 a 2% de boro expresado en óxido de boro,
- 20 - de 0 a 1% de fluoruro más cloruro, o su mezcla, expresado en fluoruro de calcio y cloruro de calcio.

De manera preferente, las fases mineralógicas del clinker BCSAF pueden comprender, en % expresado en peso con respecto al peso total de clinker BCSAF, los siguientes elementos secundarios:

- de 0,2 a 2% de boro expresado en óxido de boro;
- de 0,1 a 2% de potasio expresado en óxido de potasio.
- 25 De otra manera preferente, las fases mineralógicas del clinker BCSAF pueden comprender, en % expresado en peso con respecto al peso total de clinker BCSAF, los siguientes elementos secundarios:
- de 0,2 a 2% de boro expresado en óxido de boro;
- de 0,1 a 2% de sodio expresado en óxido de sodio.

30 De otra manera preferente, las fases mineralógicas del clinker BCSAF pueden comprender, en % expresado en peso con respecto al peso total de clinker BCSAF, el siguiente elemento secundario:

- de 0,2 a 2% de boro expresado en óxido de boro.

De otra manera preferente, las fases mineralógicas del clinker BCSAF pueden comprender, en % expresado en peso con respecto al peso total de clinker BCSAF, los siguientes elementos secundarios:

- de 0,2 a 2% de potasio expresado en óxido de potasio;
- 35 - de 0,5 a 4% de fósforo expresado en óxido de fósforo (P_2O_5).

De otra manera preferente, las fases mineralógicas del clinker BCSAF pueden comprender, en % expresado en peso con respecto al peso total de clinker BCSAF, los siguientes elementos secundarios:

- de 0,2 a 2% de potasio expresado en óxido de potasio;
- de 0,5 a 4% de fósforo expresado en óxido de fósforo (P_2O_5);

- menos de 0,1% de boro expresado en óxido de boro;

Según una variante de la invención, el clinker BCSAF obtenido según la invención no incluye bórax, o boro o compuesto que incluye boro.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar el alcance.

5 **EJEMPLOS: Síntesis de cemento belítico realizado en horno rotativo de tipo fábrica de cemento.**

La síntesis descrita a continuación incluye las etapas:

- de preparación de las materias primas: triturado
- de preparación de la harina cruda: mezcla de las materias primas y granulación
- de preparación del clinker: cocción de la harina cruda en un horno rotativo de tipo de cemento
- de preparación del cemento: trituración y sulfatación
- de determinación de los resultados mecánicos sobre morteros según la norma EN 196-1

10

1) **Preparación de las materias primas**

La composición química diana de nuestra harina cruda se obtuvo por mezcla de seis materias primas cuyas composiciones químicas se precisan en la siguiente tabla:

%	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	otros
Caliza	54,64	0,32	0,44	0,06	0,00	0,71	0,00	0,04	0,08	0,00	0,00
Arcilla	1,32	35,71	46,11	1,07	0,00	0,48	0,10	2,20	0,49	0,00	0,00
sulfato de calcio anhidro	40,80	0,18	0,36	0,12	56,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Óxido de hierro	0,00	0,00	1,89	95,30	0,00	0,03	0,05	0,00	0,00	0,00	0,67
Bauxita	1,04	82,65	7,58	2,12	0,00	0,36	3,93	0,89	0,18	0,00	0,00
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	56,3	0,00

15

La preparación de estas materias primas (excepto el ácido bórico ya en forma de polvo) consistió en una etapa de trituración separada, con la ayuda de un molino de bola convencional de tal modo que presente 5% máximo de rechazos a 100 µm excepto para la caliza para la cual un 7,6% de rechazos a 100 µm se obtuvieron debido al aspecto taponado de este producto (porcentaje en peso).

Materias primas	Rechazos a 100 µm (% en masa)
Arcilla	3,1%
Anhidrita	0,5%
Caliza	7,6%
Bauxita	2,4%
Óxido de hierro	0,1%

20

2) **Mezcla de las materias primas y granulación de la harina cruda**

Las materias primas preparadas en la etapa 1) a las cuales se añade el ácido bórico se mezcló y se homogenizó con la ayuda de una instalación de tipo ciclón equipado de una pala que provoca una mezcla del aire y las partículas sólidas presentes en la cuba. El tiempo de mezcla se fijó en 1h30 con el fin de garantizar la perfecta homogeneización de la mezcla.

25

	Caliza	Arcilla	Sulfato de calcio anhidro	Óxido de hierro	Bauxita	H ₃ BO ₃
% en la mezcla	60,12%	22,87%	6,1%	4,67%	4,50%	1,74%

La mezcla así obtenida denominada harina cruda se granula entonces con la ayuda de plato granulador estándar.

La harina cruda granulada se seca en estufa a 105°C con el fin de obtener gránulos perfectamente secos en el momento de su introducción en el horno.

5 **3) Cocción de la harina cruda granulada y obtención de un clinker belítico**

10 La etapa de cocción de la harina cruda (etapa (ii) según la invención) se llevó en un horno rotativo de 16 m de longitud por 1 m de diámetro interior calentado por un conducto aire-fuel. La velocidad del horno se fijó en 12 rpm y el caudal de alimentación de harina cruda es 350 kg/h. Se instaló un pirómetro láser de tal modo que mida la temperatura del clinker a aproximadamente 2/3 de la longitud de la llama o sea en la zona denominada de clinkerización.

El procedimiento seguido en esta cocción fue el siguiente:

- puesta en calentamiento progresiva del horno y según el mismo procedimiento que para un cemento Portland hasta 1100 °C (medida con la ayuda del pirómetro);
- 15 - inicio de la introducción de la harina cruda granulada y aumento de la temperatura del horno hasta el 1200-1225°C;
- espera de estabilización térmica durante 1h;
- aumento progresivo durante aproximadamente 45 minutos de la temperatura del horno hasta 1300-1325°C;
- estabilización de la temperatura del horno entre 1300 y 1325°C.

20 Después de su salida del horno, el clinker se somete a un enfriamiento al aire ambiente en un tubo rotatorio provisto de elevadores que permiten garantizar un buen contacto y un buen intercambio clinker-aire.

Se toman muestras de 6 a 8 kg de clinkers en intervalos regulares de 30 minutos aproximadamente para ensayos de caracterización físico-químicos posteriores que consisten en la:

- medida del peso por litro sobre gránulos de clinker (etapa (iii) según la invención) según el método descrito anteriormente en la descripción;
- 25 - determinación del contenido en SO₃ en el clinker (SO₃ Ck) por analizador elemental infrarrojo (etapa (iv) según la invención);
- determinación del contenido en CaO libre (etapa (v) según la invención) por difracción de rayos X (DRX) asociado a un análisis Rietveld.

4) Preparación del cemento

30 La fase de preparación del cemento a partir del clinker tomado en la etapa anterior se realiza con la ayuda de un molino de bolas convencional en presencia de 10% en peso de anhídrita (idéntica a la que sirve para la preparación de la harina cruda).

Se llevaron algunos ensayos de resistencias mecánicas en compresión (Rc) sobre morteros de acuerdo con las indicaciones de la norma EN 196-1.

35 La siguiente tabla ilustra los resultados que se obtuvieron por lo que se refiere:

Peso por litro (g/l)	Rc a 28 días (Mpa)	% SO ₃ Ck	%SO ₃ harina cruda	%SO ₃ harina cruda/%SO ₃ ckr	CaO libre (%)
610	*	4,83	5,00	1,04	1,25
810	55,64	4,85	5,00	1,03	0,22
1030	51,14	4,80	5,00	1,04	0,29
1450	45,26	4,80	5,00	1,04	0,25

ES 2 492 674 T3

Peso por litro (g/l)	Rc a 28 días (Mpa)	% SO ₃ Ck	%SO ₃ harina cruda	%SO ₃ harina cruda/%SO ₃ ckr	CaO libre (%)
1292	40,07	4,81	5,00	1,04	0,27
1329	44,86	4,61	5,00	1,08	0,25
1460	48,34	4,68	5,00	1,07	0,28
1495	38,52	4,77	5,00	1,05	0,31
1418	48,34	4,47	5,00	1,12	0,47
1331	39,09	4,64	5,00	1,08	0,41
1103	41,79	4,54	5,00	1,10	0,15
1070	42,69	4,40	5,00	1,14	0,18
1046	40,05	4,32	5,00	1,16	0,23
915	54,22	4,52	5,00	1,11	0,18
643	*	4,82	5,00	1,04	1,2

* estos cementos no permiten una colocación correcta en los moldes de aceros que sirven para la elaboración de las probetas de morteros.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de fabricación de clinker que incluye de 40 a 75% de belita, % expresado en peso con respecto al peso total de clinker, que incluye las siguientes etapas:
- 5 (i) introducir la harina cruda en una cámara de calcinación de un horno de fábrica de cemento, incluyendo la harina cruda al menos una fuente de calcio, una fuente de sílice, una fuente de alúmina, una fuente de hierro, una fuente de azufre y una fuente de boro;
- (ii) calcinar la harina cruda a una temperatura comprendida entre 1150°C a 1375°C;
- (iii) medir el peso por litro del producto resultante de la etapa (ii) y eliminar el producto que tiene un peso por litro estrictamente inferior a 650 g/litro;
- 10 (iv) medir la cantidad de SO₃ en el producto resultante de la etapa (ii) y eliminar el producto que presenta una relación de cantidad de SO₃ de la harina cruda descarbonatada/cantidad de SO₃ en el producto resultante de la etapa (ii) inferior o igual a 0,75 y superior o igual a 1,2;
- 15 (v) medir la cantidad de cal libre (CaOI) en el producto resultante de la etapa (ii) y eliminar el producto que tiene una cantidad de cal libre estrictamente superior a 1,5%, porcentaje en peso de cal libre en el producto resultante de la etapa (ii).
- 2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que incluye una etapa de precalcinación de la harina cruda.
- 3.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa (i) se realiza a partir un horno rotativo o un horno eléctrico o un horno continuo o cualquier otro tipo de horno de fábrica de cemento.
- 20 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la etapa (iv), no se elimina el producto resultante de la etapa (ii) que presenta una relación de cantidad de SO₃ de la harina cruda descarbonatada/cantidad de SO₃ en el producto resultante de la etapa (ii) igual a 1.
- 25 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la etapa (v), el producto resultante de la etapa (ii) que tiene una cantidad de cal libre estrictamente superior al 1% se elimina, porcentaje en peso de cal libre en el producto resultante de la etapa (ii).