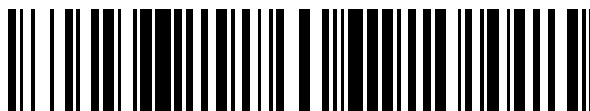


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 598**

51 Int. Cl.:

**C04B 7/32** (2006.01)

**C04B 7/345** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 28/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2011 E 11754706 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2595935**

54 Título: **Clínker sulfo-belítico dopado con hierro**

30 Prioridad:

**21.07.2010 FR 1055926**

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

**06.06.2014**

73 Titular/es:

**VICAT (100.0%)  
Tour Manhattan 6 place de l'Iris  
92095 Paris La Défense, FR**

72 Inventor/es:

**BARNES-DAVIN, LAURY;  
MERIC, PASCAL;  
PASQUIER, MICHEL y  
BEAUVENT, GUY**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 465 598 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

Clínker sulfo-belítico dopado con hierro.

5 La presente invención tiene por objeto un nuevo clínker sulfo-belítico dopado con hierro, un procedimiento de preparación de este clínker, así como la utilización del clínker para la preparación de ligante hidráulico y, después, de lechada, hormigón o mortero.

10 La fabricación de los ligantes hidráulicos, y en particular la de los cementos, consiste esencialmente en una calcinación de una mezcla de materias primas cuidadosamente seleccionadas y dosificadas, también conocida por el término de "crudo". La cocción de este crudo da un producto intermedio, el clínker, que, triturado con eventuales adiciones minerales, dará cemento. El tipo de cemento fabricado depende de la naturaleza y de las proporciones de las materias primas, así como del procedimiento de cocción. Se distinguen varios tipos de cementos: los cementos Portland (que representan la gran mayoría de los cementos producidos en el mundo), los cementos aluminosos (o de aluminato de calcio), los cementos rápidos naturales, los cementos sulfo-aluminosos, los cementos sulfo-belíticos y otras variedades intermedias. Como estas familias no están totalmente separadas, es preferible describirlas por sus constituyentes químicos y mineralógicos.

20 Los cementos más extendidos son los cementos Portland. Los cementos Portland se obtienen a partir de clínker Portland, obtenidos después de la clinkerización a una temperatura del orden de 1450°C de un crudo rico en carbonato de calcio en un horno.

25 La preparación de dichos cementos adolece de la desventaja de liberar mucho CO<sub>2</sub>. La industria del cemento busca por lo tanto, hoy día, una alternativa válida al cemento Portland, es decir unos cementos que presenten por lo menos las mismas características de resistencia y de calidad que los cementos Portland, pero que, durante su producción, liberen menos CO<sub>2</sub>.

30 Para ello, estos últimos años, las investigaciones se han orientado hacia los cementos denominados sulfo-aluminosos y sulfo-belíticos, que liberan menos CO<sub>2</sub> que los cementos Portland durante su producción.

35 Siendo el clínker el resultado de una calcinación a alta temperatura, los elementos están esencialmente presentes en forma de óxidos. Los clínters que permiten la preparación de cementos sulfo-aluminosos o de cementos sulfo-belíticos están relacionados con un procedimiento de fabricación de un clínker a partir de un crudo constituido por una mezcla que comprende los compuestos CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y/o Al(OH)<sub>3</sub> CaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o un producto que contiene sílice o silicatos tal como la arcilla, estando todos estos compuestos presentes en forma anhidra o hidratada, individualmente o en combinación. El crudo puede ser preparado con cualquier materia mineral natural o sintética capaz de aportar calcio, silicio, azufre, hierro y aluminio.

40 En el marco de estas investigaciones, se han descrito numerosos clínters sulfoaluminosos. Se puede citar por ejemplo la solicitud de patente internacional WO-A-2006/018569 que describe unos clínters sulfoaluminosos belíticos que comprenden del 5 al 25% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general C<sub>2</sub>AF<sub>(1-x)</sub>, estando x comprendido entre 0,2 y 0,8; del 15 al 35% de fase sulfoaluminato de calcio "yee' limite" (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S); del 40 al 75% de belita (C<sub>2</sub>S); y del 0,01 al 10% de una o varias fases menores. Como se menciona en esta solicitud de patente, dichos clínters contienen, en comparación con la fase alita (C<sub>3</sub>S), el principal componente de los cementos Portland, una cantidad más elevada de fase belita (C<sub>2</sub>S), lo cual es muy beneficioso, ya que conduce a la reducción de las emisiones industriales de CO<sub>2</sub> y del consumo energético. Por otro lado, la belita contribuye al desarrollo de la resistencia a largo plazo del cemento sulfo-aluminoso belítico. Sin embargo, la mayoría de los clínters descritos en esta solicitud de patente contienen boro, lo cual presenta una desventaja económica notable teniendo en cuenta su precio y la rareza de este constituyente.

50 Por otro lado, los clínters descritos en la solicitud de patente internacional WO-A-2006/018569 no mencionan la presencia de una fase sulfoaluminato de calcio dopada con hierro, que permitiría una mejora del fraguado y de la resistencia mecánica a la compresión a corto, medio y largo plazo del cemento preparado a partir del clínker.

55 Hasta ahora, los problemas de adherencia de los materiales a las paredes del horno en el momento la cocción de los crudos, principalmente debidos a la presencia de hierro en los crudos utilizados para la preparación, han impedido el desarrollo de los clínters sulfoaluminosos ricos en hierro.

60 La utilización de alcanolaminas tales como, por ejemplo, la dietanolamina y la trietanolamina como aceleradores con el fin de reducir el tiempo de fraguado y aumentar las resistencias mecánicas a la compresión medidas el día 1 es perfectamente conocida para los hormigones que contienen cemento Portland. La solicitud de patente internacional WO-A-2009/118652 describe la adición de compuestos de alcanolaminas a los clínters sulfoaluminosos belíticos descritos en la solicitud de patente internacional WO-A-2006/018569 con el fin de mejorar las propiedades mecánicas a la compresión a largo plazo (más de 30 días), preferentemente a más de 60 días, y más preferentemente a más de 90 días, del cemento preparado a partir del clínker. Sin embargo, en este caso, el uso de alcanolamina sólo mejora artificialmente las prestaciones intrínsecas bajas de un clínker dado, mientras que una

mineralogía adecuada del clínker obtenido a partir de una selección acertada de la naturaleza y la proporción de las materias primas utilizadas para la cocción, permite la obtención de propiedades mecánicas satisfactorias sin tener que recurrir a un aditivo orgánico de este tipo.

5 El documento FR 2 940 275 A1 está considerado como el estado de la técnica más próximo de la presente invención y describe un clínker BCSAF que contiene de 10 a 30% de fase sulfoaluminato de calcio "yee'limite"  $C_4A_3\$$ . Este documento no menciona ni sugiere un posible dopado con hierro de la fase sulfoaluminato de calcio "yee'limite".

10 El documento FR 2 940 274 A1 describe también un clínker BCSAF que contiene de 10 a 30% de fase sulfoaluminato de calcio "yee'limite"  $C_4A_3\$$ . Este documento no menciona ni sugiere un posible dopado con hierro de la fase sulfoaluminato de calcio "yee'limite".

15 Por lo tanto, existe una necesidad de encontrar nuevos clínkers que pueden ser preparados a temperaturas muy inferiores a  $1425^{\circ}\text{C}$ , reduciendo así en gran medida las emisiones de  $\text{CO}_2$  durante su preparación en comparación con los clínkers denominados "Portland", manteniendo al mismo tiempo, incluso mejorando, las propiedades mecánicas de los cementos y hormigones preparados a partir de estos clínkers en comparación con los preparados a partir de un clínker Portland.

20 Se ha descubierto ahora de manera muy sorprendente que el dopaje con hierro de ciertos clínkers sulfobelíticos preparados en unas condiciones de cocción específicas permitía resolver estas diferentes problemáticas, sin que por ello se observen unos fenómenos de adherencia durante la cocción de los crudos. Además, estos clínkers no necesitan la presencia de boro ni la adición de aditivos para mejorar la calidad de los cementos y hormigones preparados.

25 En efecto, se ha observado, de manera muy sorprendente, que dichos clínkers preparados según el procedimiento de la invención, permitían la preparación de cementos que presentan una reactividad hidráulica y una resistencia incrementada en comparación con los cementos preparados a partir de clínkers descritos en la solicitud de patente internacional WO 2006/018669, permitiendo al mismo tiempo reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$  en casi el 35% durante su preparación en comparación con los clínkers de tipo Portland.

30 La presente invención tiene por lo tanto por objeto, en primer lugar, un clínker sulfobelítico que comprende como composición fásica, con respecto al peso total del clínker:

- 35 - del 5 al 60% de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro que corresponde a la fórmula  $C_4A_xF_y\$_z$ ,
  - variando x entre 2 y 3,
  - variando y entre 0 y 0,5 y siendo y distinto de 0,
  - y variando z entre 0,8 y 1,2;
- 40 - del 0 al 25% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general  $C_6A_xF_y$ , variando x' entre 0 y 1,5 y variando y' entre 0,5 y 3; y
- del 20 al 70% de fase belita  $C_2S$ ;
- 45 - menos del 10% de fase  $C_{11}S_4B$ .

50 El clínker según la presente invención permite la preparación de cementos que presentan una reactividad hidráulica y una resistencia incrementada en comparación con los cementos descritos en la técnica anterior y los cementos Portland. Además, el clínker según la presente invención se puede preparar a temperaturas que no superen los  $1350^{\circ}\text{C}$ , lo cual limita, por un lado, las emisiones de  $\text{CO}_2$  y, por otro lado, la destrucción de la fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro. Por último, los clínkers según la invención se pueden preparar a partir de crudos que tienen un contenido en hierro elevado sin que por ello se observe ningún aumento de los fenómenos de adhesión. Esta característica de los clínkers según la presente invención permite la utilización de una gama más amplia de materiales para prepararlo, tales como por ejemplo bauxita rica en hierro.

55 En el marco de la presente invención, las se adoptan las indicaciones siguientes para designar los componentes mineralógicos del cemento:

- 60 - C representa  $\text{CaO}$ ;
- A representa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- F representa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- S representa  $\text{SiO}_2$ ; y
- \$ representa  $\text{SO}_3$ .

65 Así, por ejemplo, la fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general  $C_6A_xF_y$  corresponde en realidad a una fase  $(\text{CaO})_6 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ . Además, en el marco de la presente invención, las

## ES 2 465 598 T3

proporciones expresadas en % corresponden a unos porcentajes máxicos con respecto al peso total de la entidad (clínker o ligante hidráulico) considerada.

5 Preferentemente, la presente invención tiene por objeto un clínker sulfo-belítico en el que las características siguientes se seleccionan solas o en combinación:

- el clínker contiene del 10 al 50% de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro  $C_4A_xF_yS_z$ ;
- x varía entre 2,1 y 2,9, preferentemente entre 2,2 y 2,8;
- 10 - y varía entre 0,05 y 0,5, preferentemente entre 0,1 y 0,5;
- la fase sulfoaluminato de calcio contiene alúmina, hierro y azufre variando x entre 2,1 y 2,9, preferentemente entre 2,2 y 2,8, variando y entre 0,05 y 0,5, preferentemente entre 0,1 y 0,5, y variando z entre 0,8 y 1,2;
- 15 - el clínker contiene del 0 al 20% de fase aluminoferrita cálcica  $C_6A_xF_y$ ;
- x' varía entre 0,65 y 1,3;
- 20 - y' varía entre 1,5 y 2,5;
- la fase aluminoferrita cálcica  $C_6A_xP_y$  contiene alúmina y hierro, variando x' entre 0,65 y 1,3 y variando y' entre 1,5 y 2,5;
- 25 - el clínker contiene del 30 al 55% de fase belita  $C_2S$ ; y/o
- el clínker contiene menos del 5% de fase  $C_{11}S_4B$ , preferentemente menos del 2% de fase  $C_{11}S_4B$ . De manera muy preferida, el clínker está exento de fase  $C_{11}S_4B$ .

30 Preferentemente, los clínkers según la invención están totalmente exentos de boro adicionado de manera intencional.

Otras fases minoritarias pueden aparecer en la constitución del clínker. Estas fases menores pueden estar constituidas por cal libre CaO, de anhídrita C\$, de gehlenita  $C_2AS$ , de mayenita  $C_{12}A_7$ , de periclase MgO, de perovskita CT,  $C_3FT$ ,  $C_4FT_2$ . De manera preferida, el clínker según la invención contiene:

- menos del 3% de CaO, preferentemente menos del 1% de CaO;
- menos del 5% de C\$, preferentemente menos del 2% de C\$; y/o
- menos del 10% de  $C_2AS$ , preferentemente menos del 5% de  $C_2AS$ .

40 El clínker según la presente invención se debe preparar en condiciones precisas con el fin de evitar cualquier fenómeno de adhesión durante la cocción. Así, la presente invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de un clínker tal como el descrito anteriormente, que comprende las etapas siguientes:

- 45 1) preparación de un crudo a partir de las materias primas siguientes:
  - del 0,1 al 40% de bauxita, margas, lodos rojos y/o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática o derivados minerales de la industria con elevado contenido en aluminio;
  - 50 - del 0,1 al 12% de yeso, boroyeso, fosfoyeso, desulfoyeso, anhídrita y/o hemihidrato;
  - del 0,1 al 65% de material calcáreo y/o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática o derivados minerales de la industria con elevado contenido en calcio;
  - 55 - del 0 al 12% de cuarzo, sílice, sílice expandida, humo de sílice o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática o derivados minerales de la industria con elevado contenido en silicio; y
  - del 0 al 12% de óxido de hierro y/o sulfato de hierro y/o sulfuros de hierro y/o de cualquier otra materia mineral natural o sintética rica en hierro y/o en azufre;
  - 60
- 2) mezcla (eventualmente por cotrituración) de las materias primas,
- 3) cocción de la mezcla de las materias primas a una temperatura T2 que va de 1150°C a 1300°C según las etapas siguientes:
  - 65 a) paso de la temperatura ambiente a una temperatura que va de 800°C a 1200°C en un periodo de tiempo

t1 que va de 20 a 500 minutos,

b) elevación de la temperatura hasta la temperatura final deseada T2, en un periodo de tiempo t2 que va de 15 a 60 minutos,

c) mantenimiento de la temperatura a T2, en un periodo de tiempo t3 que va de 0 a 60 minutos,

d) disminución de la temperatura de T2 a T3, siendo T3 superior o igual a 1100°C, en un periodo de tiempo t4 que va de 0 a 15 minutos,

e) templado y enfriamiento rápido del clínker hasta la temperatura ambiente, en un periodo de tiempo t5 que va de 5 a 60 minutos.

Para más claridad, el perfil de temperatura seguido para proceder a la cocción del crudo según el procedimiento de la invención se ilustra en la Figura 1.

Preferentemente, la etapa de cocción del procedimiento según la presente invención se lleva a cabo a una temperatura T2 que va de 1250°C a 1300°C.

De manera preferida, la etapa de cocción del procedimiento según la presente invención se lleva a cabo a una temperatura T2, en las condiciones siguientes:

a) paso de la temperatura ambiente a 1000°C, en un periodo de tiempo t1 que va de 90 minutos a 420 minutos,

b) elevación de la temperatura hasta la temperatura final deseada T2, en un periodo de tiempo t2 que va de 25 a 45 minutos,

c) mantenimiento de la temperatura a T2, en un periodo de tiempo t3 que va de 0 a 30 minutos,

d) disminución de la temperatura de T2 a 1200°C, en un periodo de tiempo t4 que va de 5 a 10 minutos,

e) templado y enfriamiento rápido del clínker hasta la temperatura ambiente en 10 minutos.

El clínker según la presente invención se puede preparar a partir de diferentes materias primas tales como los lodos rojos, la bauxita, el material calcáreo, las margas, el yeso o cualquier otra fuente de sulfato de calcio, la sílice, los óxidos de hierro, los sulfatos de hierro y los sulfuros de hierro naturales o sus subproductos respectivos, y cualquier materia mineral capaz de aportar CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> en cantidades adecuadas o en mezclas.

La calidad de la cocción, y en particular la consideración de cualquier punto de una atmósfera oxidante y de las temperaturas máximas de 1350°C es fundamental. La preparación de los clínkers según la invención se realizará, por lo tanto, en un horno que permita el respeto de estas condiciones. A título de ejemplo de hornos apropiados para preparar los clínkers según la presente invención, se puede citar el horno descrito en la solicitud de patente internacional publicada bajo el número WO-A-2009/122065. El horno descrito en esta solicitud de patente es particularmente apropiado para la preparación de clínkers según la invención ya que contribuye a respetar el perfil térmico descrito anteriormente.

El clínker según la presente invención se puede utilizar para preparar un ligante hidráulico, por ejemplo un cemento, por trituración y eventual adición de yeso, de anhidrita o de hemihidrato. La presente invención se refiere por lo tanto también a un ligante hidráulico que comprende un clínker tal como el descrito anteriormente en forma triturada. Preferentemente, el ligante hidráulico según la presente invención comprende también una adición de yeso, de anhidrita o de hemihidrato, en proporciones que pueden ir hasta el 20%.

El ligante hidráulico según la presente invención puede también comprender unas adiciones del mismo tipo que las utilizadas para el cemento Portland, tales como, por ejemplo, el material calcáreo, las puzolanas naturales y artificiales, la escoria de alto horno, las cenizas volantes de chimeneas de carbón y los humos de sílice. Esta adición se realiza por mezclado antes o después de la trituración de los constituyentes, por mezclado de los polvos o por cotrituración. El fraguado del ligante es entonces la resultante de la activación de las adiciones por el clínker. En consecuencia, el ahorro de CO<sub>2</sub> con respecto a un cemento de tipo CEM 1 (según la norma EN 197-1) puede ser considerable, yendo hasta el 90% de reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, según el contenido en adición.

Además, para mejorar las prestaciones mecánicas del ligante hidráulico, se podrá añadir del 1 al 5% de material calcáreo (CaCO<sub>3</sub>) finamente triturado o "filler". La adición de "filler" se podrá realizar por mezclado antes o después de la trituración de los constituyentes, por mezclado de los polvos o por cotrituración.

Por último, la presente invención se refiere asimismo a los diferentes productos preparados a partir del ligante descrito anteriormente, en particular las lechadas, los hormigones y los morteros. Así, la presente invención tiene

también por objeto una lechada, un hormigón o un mortero que comprende el ligante hidráulico tal como se ha descrito anteriormente.

La presente invención se puede ilustrar de manera no limitativa por los ejemplos siguientes:

5

**Ejemplo 1**

Se realizó un crudo con las materias primas cuyos análisis químicos están detallados en la tabla siguiente:

Elementos	Bauxita	Yeso	Material calcáreo	Sílice	Sulfato de hierro	Óxido de hierro
SiO <sub>2</sub> (en %)	6,39	0,41	0,19	98,25		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	53,36	0,21	0,06	0,32		
CaO (en %)	0,76	31,51	54,65	0,12		
MgO (en %)	0,04	0,02	0,74	0,09		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	9,33	0,06	0,3	0	28,74	100
TiO <sub>2</sub> (en %)	2,65	0,05	0,01	0		
K <sub>2</sub> O (en %)	0,01	0,04	0,04	0		
Na <sub>2</sub> O (en %)	0	0,02	0	0,67		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en %)	0,06	0,72	0,02	0		
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	0	0	0,01	0		
SO <sub>3</sub> (en %)	0,18	44,64	0,06	0	28,83	
Otros no volátiles (en %)	0,01	1,17	0,074	0		
Pérdida al fuego (en %)	26,51	20,32	43,28	0,19	42,44	
Total	99,31	99,17	99,43	99,65	100	100

10

Se entiende por pérdida al fuego, la pérdida de masa observada después de la cocción a 950°C.

Bauxita: Bauxita Weipa, origen Australia.

15

Yeso: subproducto industrial procedente de la fabricación de ácido fosfórico.

Sulfato de hierro técnico o industrial.

Sulfuro de hierro procedente de la extracción minera, de fórmula FeS<sub>2</sub> que contiene del 44 al 48% de Fe.

20

Se efectuó una mezcla íntima en las proporciones siguientes (alcanzando todo 100 µm):

	Bauxita	Yeso	Material calcáreo	Sílice	Sulfuro de hierro	Óxido de hierro
%	22,11	2,36	60,56	8,19	2,36	4,42

25

Las químicas provisionales y realmente obtenidas del crudo y del clínker se dan a continuación.

Elementos	Química provisional del crudo	Química real del crudo	Química provisional del clínker	Química real del clínker
SiO <sub>2</sub> (en %)	9,59	10,05	13,84	14,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	11,87	12,16	17,14	17,63
CaO (en %)	34,02	33,87	49,12	48,63
MgO (en %)	0,47	0,49	0,67	0,74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	8,24	7,96	11,89	11,35
TiO <sub>2</sub> (en %)	0,59	0,60	0,86	0,99
K <sub>2</sub> O (en %)	0,03	0,03	0,04	0,06
Na <sub>2</sub> O (en %)	0,06	0,06	0,08	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en %)	0,04	0,06	0,06	0,07
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	0,01	0,02	0,01	0,02
SO <sub>3</sub> (en %)	4,28	4,55	6,17	5,64
Otros no volátiles (en %)	0,07	0,06	0,11	0,08
Pérdida al fuego (en %)	30,21	29,9	0	0,59
Total	99,46	99,81	100	99,99

Se realizó una cocción en un horno continuo tal como el descrito en la solicitud de patente WO-A-2009/122065, a 1280°C durante 20 minutos.

30

La mezcla cruda se introduce en la torre de precalentamiento y se calienta desde la temperatura ambiente hasta 1050°C en 410 minutos a medida que desciende de la torre, por los gases que suben a contracorriente en ésta.

## ES 2 465 598 T3

La materia es admitida a continuación en la sección horizontal del horno continuo a través de un extractor, y se lleva hasta la zona de clinkerización (1280°C) en un periodo de 30 minutos y la temperatura se mantiene durante 20 minutos.

5 En salida de la zona de clinkerización, la temperatura disminuye hasta 1200°C en un periodo de 6 minutos.

Por último, se envía el clinker al enfriador, en el que sufre un templado rápido para alcanzar la temperatura ambiente en 10 minutos.

10 Las fases cristalográficas obtenidas son las siguientes:

Composición mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ siendo $x = 2,34$ , $y = 0,27$ y $z = 1,03$	40,48
$C_6A_xF_y$ siendo $x' = 1$ e $y' = 2,09$	10,68
$C_2S \alpha'h$	11,27
$C_2S \beta$	28,98
Otras fases	8,59

### Ejemplo 2

15 Utilizando las materias primas idénticas a las mencionadas en el ejemplo 1, se efectuó una mezcla íntima en las proporciones siguientes (alcanzando todo 100  $\mu\text{m}$ ):

	Bauxita	Yeso	Material calcáreo	Sílice	Sulfato de hierro	Óxido de hierro
%	21,11	5,46	56,0	7,82	5,46	4,17

20 Las químicas provisionales y realmente obtenidas del crudo y del clinker se proporcionan a continuación.

Elementos	Química provisional del crudo	Química real del crudo	Química provisional del clinker	Química real del clinker
SiO <sub>2</sub> (en %)	9,16	9,61	13,83	14,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	11,33	11,52	17,12	17,1
CaO (en %)	32,49	32,8	49,09	48,88
MgO (en %)	0,43	0,41	0,65	0,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	7,87	7,81	11,9	11,6
TiO <sub>2</sub> (en %)	0,57	0,64	0,86	0,95
K <sub>2</sub> O (en %)	0,03	0,01	0,04	0,01
Na <sub>2</sub> O (en %)	0,05	0,01	0,08	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en %)	0,06	0,06	0,09	0,09
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	0,01	0	0,01	0,02
SO <sub>3</sub> (en %)	4,08	4,35	6,17	5,89
Otros no volátiles (en %)	0,11	0,11	0,16	0,17
Pérdida al fuego (en %)	33,27	32,38		0,5
Total	99,46	99,71	100	100,16

Se realizó una cocción en un horno continuo según las modalidades del ejemplo 1.

25 Las fases cristalográficas obtenidas son las siguientes:

Composición mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ siendo $x = 2,34$ , $y = 0,31$ y $z = 1,08$	37,74
$C_6A_xF_y$ siendo $x' = 1,12$ e $y' = 2,11$	11,43
$C_2S \alpha'h$	14,75
$C_2S \beta$	25,67
Otras fases	10,41

### Ejemplo 3

30 Utilizando las materias primas idénticas a las mencionadas en el ejemplo 1, se efectuó una mezcla íntima en las proporciones siguientes (alcanzando todo 100  $\mu\text{m}$ ):

	Bauxita	Yeso	Material calcáreo	Sílice	Sulfato de hierro	Óxido de hierro
%	21,62	9,21	55,3	8,01	0	5,86

Las químicas provisionales y realmente obtenidas del crudo y del clínker se dan a continuación.

Elementos	Química provisional del crudo	Química real del crudo	Química provisional del clínker	Química real del clínker
SiO <sub>2</sub> (en %)	9,39	9,65	13,83	14,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	11,61	11,74	17,11	17,09
CaO (en %)	33,3	33,42	49,06	48,48
MgO (en %)	0,43	0,22	0,63	0,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	8,05	7,96	11,86	11,51
TiO <sub>2</sub> (en %)	0,58	0,65	0,86	0,94
K <sub>2</sub> O (en %)	0,03	0,01	0,04	0,06
Na <sub>2</sub> O (en %)	0,06	0,02	0,08	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en %)	0,09	0,09	0,13	0,13
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	0,01	0	0,01	0,04
SO <sub>3</sub> (en %)	4,19	4,36	6,17	5,8
Otros no volátiles (en %)	0,15	0,17	0,22	0,25
Pérdida al fuego (en %)	31,55	31,34		0,6
Total	99,43	99,63	100	99,31

5 Se realizó una cocción en un horno continuo según las modalidades del ejemplo 1.

Las fases cristalográficas obtenidas son las siguientes:

Composición mineralógica	%
C <sub>4</sub> A <sub>x</sub> F <sub>y</sub> S <sub>z</sub> siendo x = 2,41, y = 0,32 y z = 1,08	38,84
C <sub>6</sub> A <sub>x</sub> F <sub>y</sub> siendo x' = 1,2 e y' = 2,19	14,32
C <sub>2</sub> S α'h	11,45
C <sub>2</sub> S β	29,58
Otras fases	5,81

10 **Ejemplo 4**

Utilizando las materias primas idénticas a las mencionadas en el ejemplo 1, se efectuó una mezcla íntima en las proporciones siguientes (alcanzando todo 100 µm):

	Bauxita	Yeso	Material calcáreo	Sílice	Sulfuro de hierro	Óxido de hierro
%	26,08	6,52	56,98	9,13	1,3	0

15

Las químicas provisionales y realmente obtenidas del crudo y del clínker se proporcionan a continuación.

Elementos	Química provisional del crudo	Química real del crudo	Química provisional del clínker	Química real del clínker
SiO <sub>2</sub> (en %)	10,77	11,08	15,89	16,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	13,99	14,11	20,64	20,71
CaO (en %)	33,4	33,51	49,27	49,09
MgO (en %)	0,44	0,44	0,65	0,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	3,47	3,44	5,12	5,05
TiO <sub>2</sub> (en %)	0,7	0,78	1,03	1,13
K <sub>2</sub> O (en %)	0,03	0,01	0,04	0,06
Na <sub>2</sub> O (en %)	0,06	0,02	0,09	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en %)	0,07	0,07	0,11	0,1
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	0,01	0	0,01	0
SO <sub>3</sub> (en %)	4,73	4,91	6,97	6,65
Otros no volátiles (en %)	0,12	0,13	0,18	0,19
				0,48
Pérdida al fuego (en %)	31,61	31,56		
Total	99,4	100,06	100	100,36

20 Se realizó una cocción en un horno continuo según las modalidades del ejemplo 1.

Las fases cristalográficas obtenidas son las siguientes:



Composición mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ siendo $x = 2,45$ , $y = 0,28$ y $z = 1,09$	46,94
$C_6A_xF_y$	0
$C_2S \alpha$ 'h	18,31
$C_2S \beta$	25,24
Otras fases	9,51

**Ejemplo 5**

Se realizó un crudo con las materias primas cuyos análisis químicos se detallan en la tabla siguiente:

5

Elementos	Bauxita	Yeso	Material calcáreo
SiO <sub>2</sub> (en %)	21,85	0,36	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	38,24	0,25	0,07
CaO (en %)	2,56	31,10	55,0
MgO (en %)	0,16	0,06	0,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	20,77	0,07	0,34
TiO <sub>2</sub> (en %)	1,85	0,04	0,01
K <sub>2</sub> O (en %)	0,1	0,02	0,01
Na <sub>2</sub> O (en %)	0,0	0,05	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en %)	0,18	0,58	0,02
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	0,03	0,0	0,02
SO <sub>3</sub> (en %)	0,04	44,35	0,01
Otros no volátiles (en %)	0,02	0,0	0,0
Pérdida al fuego (en %)	13,66	20,41	43,47
Total	99,47	99,32	99,55

Bauxita: Bauxita original de la cantera Sodicapei Francia.

Yeso: subproducto industrial procedente de la fabricación de ácido fosfórico.

10

Sulfuro de hierro procedente de la extracción minera, de fórmula FeS<sub>2</sub> que contiene del 42 al 45% de Fe.

Se efectuó una mezcla íntima en las proporciones siguientes (alcanzando todo 100 µm):

	Bauxita	Yeso	Material calcáreo	Sulfuro de hierro
%	37,26	9,13	52,6	1,0

15

Las químicas provisionales y realmente obtenidas del crudo y del clínker se dan a continuación.

Elementos	Química provisional del crudo	Química real del crudo	Química provisional del clínker	Química real del clínker
SiO <sub>2</sub> (en %)	8,34	8,67	11,82	12,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	14,31	14,7	20,29	20,54
CaO (en %)	32,75	33,40	46,43	46,35
MgO (en %)	0,29	0,29	0,41	0,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	8,61	8,72	12,20	11,84
TiO <sub>2</sub> (en %)	0,7	0,78	0,99	1,10
K <sub>2</sub> O (en %)	0,05	0,07	0,07	0,09
Na <sub>2</sub> O (en %)	0,01	0,0	0,01	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en %)	0,13	0,13	0,19	0,18
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	0,02	0,02	0,03	0,03
SO <sub>3</sub> (en %)	5,14	5,89	7,29	6,53
Otros no volátiles (en %)	0,19	0,16	0,27	0,23
Pérdida al fuego (en %)	28,96	26,92	0	0,48
Total	99,5	99,93	100,0	100,01

20

Se realizó una cocción en un horno continuo tal como el descrito en la solicitud de patente WO-A-2009/122065, a 1300°C durante 20 minutos.

Las condiciones de cocción son, punto por punto, similares a las descritas en el ejemplo 1, con la excepción de la temperatura en la zona de clinkerización, que es de 1300°C

25

Las fases cristalográficas obtenidas son las siguientes:

Composición mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ siendo $x = 2,60$ , $y = 0,25$ y $z = 1,11$	42,8
$C_6A_xF_y$ siendo $x' = 1$ e $y' = 2,32$	12,7
$C_2S\alpha'$	6,3
$C_2S\beta$	26,4
Otras fases	11,8

**Ejemplo 6**

5 Se realizó un crudo con las materias primas cuyos análisis químicos se detallan en la tabla siguiente:

Elementos	Bauxita	Anhidrita	Material calcáreo
SiO <sub>2</sub> (en %)	21,16	0,04	1,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	41,18	0,14	0,35
CaO (en %)	2,62	42,19	54,31
MgO (en %)	0,31	0,16	0,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	18,77	0,22	0,20
TiO <sub>2</sub> (en %)	2,03	0,03	0,03
K <sub>2</sub> O (en %)	0,24	0,01	0,08
Na <sub>2</sub> O (en %)	0,0	0,02	0,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en %)	0,19	0,04	0,01
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	0,05	0,0	0,01
SO <sub>3</sub> (en %)	0,24	54,75	0,0
Otros no volátiles (en %)	0,02	0,0	0,047
Pérdida al fuego (en %)	13,42	1,99	42,76
Total	100,24	99,59	99,84

Se entiende por pérdida al fuego, la pérdida de masa observada después de la cocción a 950°C.

10 Bauxita: Bauxita original de la cantera Sodicapei, Francia.

Anhidrita: subproducto industrial.

Material calcáreo: Material calcáreo de la cantera de la fábrica St Egrève, Francia

15 Se efectuó una mezcla íntima en las proporciones siguientes (alcanzando todo 100 µm):

	Bauxita	Anhidrita	Material calcáreo
%	37,78	9,56	52,65

20 Las químicas provisionales y realmente obtenidas del crudo y del clínker se dan a continuación.

Elementos	Química provisional del crudo	Química real del crudo	Química provisional del clínker	Química real del clínker
SiO <sub>2</sub> (en %)	8,76	8,87	12,14	12,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	15,79	15,45	21,87	21,38
CaO (en %)	33,69	33,38	46,68	46,69
MgO (en %)	0,30	0,28	0,41	0,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	7,23	7,18	10,02	10,06
TiO <sub>2</sub> (en %)	0,79	0,86	1,09	1,19
K <sub>2</sub> O (en %)	0,13	0,14	0,19	0,14
Na <sub>2</sub> O (en %)	0,00	0,02	0,00	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en %)	0,08	0,08	0,11	0,11
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en %)	0,02	0,02	0,03	0,03
SO <sub>3</sub> (en %)	5,34	5,72	7,40	6,96
Otros no volátiles (en %)	0,03	0,01	0,04	0,02
Pérdida al fuego (en %)	27,83	27,65	0,0	0,33
Total	100,0	99,68	100,0	99,69

Se realizó una cocción en un horno continuo tal como el descrito en la solicitud de patente WO-A-2009/122065, a 1300°C durante 30 minutos.

25 Las condiciones de cocciones son, punto por punto, similares a las descritas en el ejemplo 1 con la excepción de la

temperatura en la zona de clinkerización, que es de 1300°C.

Las fases cristalográficas obtenidas son las siguientes:

Composición mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ siendo $x = 2,63$ , $y = 0,26$ y $z = 1,04$	46,2
$C_6A_xF_y$ siendo $x' = 1$ e $y' = 2,22$	9,8
$C_2S\alpha'h$	4,5
$C_2S\beta$	31,3
Otras fases	8,2

5

### Ejemplo 7

Los clínters de los ejemplos 1 a 6 se trituraron con el 10% de anhidrita de manera que el rechazo a 100  $\mu\text{m}$  sea nulo. En el caso del clínter del ejemplo 5a, se efectuó también una trituración con el 10% de anhidrita y el 3% de "filler" calcáreo.

10

Los cementos así preparados están designados a continuación respectivamente como cementos 1 a 6 (siendo los cementos 1 a 5 preparados a partir de los clínters 1 a 5 triturándolos con el 10% de anhidrita, mientras que el cemento 5a se prepara a partir del clínter del ejemplo 5 cotriturado con el 10% de anhidrita y el 3% de filler calcáreo). El cemento se prepara a partir del clínter del ejemplo 6 por cotrituración con el 10% de anhidrita.

15

El comienzo y final del fraguado se realizan según la norma EN 196-3 sobre pasta pura de cemento con la búsqueda del E/C por medición de la consistencia gracias al aparato de Vicat.

A partir de los cementos 1 a 6, se realizan unos morteros según la norma EN 196-1, cuya composición es la siguiente:

20

- 450 g de cemento;
- 1250 g de arena normalizada;
- 225 g de agua.

25

En el caso del cemento 4, se realizan también unos morteros según la norma EN 196-1, pero cuyos contenidos en agua son variables. La composición de estos morteros es la siguiente:

30

- 450 g de cemento;
- 1350 g de arena normalizada;
- 189 g o 202,5 g de agua.

La resistencia mecánica de los morteros se mide sobre probetas de morteros prismáticas de  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  preparadas a 20°C utilizando unos moldes metálicos y desmoldados a las 24h. Las probetas se conservan después en agua a 20°C hasta la llegada de la medición.

35

La resistencia de las muestras obtenidas se ensaya según la norma EN 196-1.

Los resultados son presentados en las 3 tablas siguientes:

40

Muestra	Cemento 1	Cemento 2	Cemento 3	Cemento 4	Cemento 5	Cemento 5a	Cemento 6
Media ( $\mu\text{m}$ )	13,5	12,9	12,9	20,8	13,5	13,6	13,4

		Cemento 1	Cemento 2	Cemento 3	Cemento 4	Cemento 5	Cemento 5a	Cemento 6
Mediciones de fraguado de la pasta pura	E/C	0,27	0,24	0,27	0,27	0,31	0,29	0,28
	Comienzo del fraguado (mn)	30	30	30	50	20	18	10
	Final del fraguado (mn)	130	75	165	95	45	45	21

## ES 2 465 598 T3

Muestra	Mediciones de las resistencias en mortero						
	E/C	Resistencias en compresión (MPa)					
		1 día	2 días	3 días	7 días	28 días	90 días
Cemento 1	0,5	/	21,5	/	31,0	44,5	/
Cemento 2	0,5	/	25,0	/	25,0	41,3	/
Cemento 3	0,5	/	27,3	/	30,9	40,0	/
Cemento 4	0,5	/	33,4	/	45,0	45,0	/
Cemento 4	0,45	/	41,7	/	52,5	57,6	/
Cemento 4	0,42	/	44,0	/	58,3	60,0	/
Cemento 5	0,5	21,4	/	38,8	41,1	42,8	45,4
Cemento 5a	0,5	23,4	/	39,7	42,9	48,1	50,5
Cemento 6	0,5	24,82	29,02	/	33,66	37,5	/

Los cementos 1 a 6 presentan un aumento en resistencia rápido, y unas resistencias a 28 días apreciables.

5 Los resultados obtenidos a partir del cemento 4 muestran claramente que las resistencias son aún más elevadas cuando la relación agua/cemento disminuye.

Los resultados obtenidos para los cementos 5 y 5a muestran claramente la influencia de la adición de filler sobre las resistencias a largo plazo.

10 De manera general, los resultados obtenidos ponen en evidencia que las prestaciones de los cementos preparados a partir de los clínkers de la invención son por lo menos equivalentes a las de los cementos Portland según la norma EN 197-1 en vigor.

**REIVINDICACIONES**

1. Clínker sulfo-belítico que comprende, como composición fásica, con respecto al peso total del clínker:
  - 5 - del 5 al 60% de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro que corresponde a la fórmula  $C_4A_xF_yS_z$ ,
    - variando x entre 2 y 3,
    - variando y entre 0 y 0,5 y siendo y distinto de 0,
    - y variando z entre 0,8 y 1,2;
  - 10 - del 0 al 25% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general  $C_6A_xF_y$ , variando x' entre 0 y 1,5 y variando y' entre 0,5 y 3; y
  - del 20 al 70% de fase belita  $C_2S$ ;
  - 15 - menos del 10% de fase  $C_{11}S_4B$ .
2. Clínker según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene del 10 al 50% de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro  $C_4A_xF_yS_z$ .
- 20 3. Clínker según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque x varía entre 2,1 y 2,9 y/o y varía entre 0,05 y 0,5.
4. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque contiene del 0 al 20% de fase aluminoferrita cálcica  $C_6A_xF_y$ .
- 25 5. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque x' varía entre 0,65 y 1,3 y/o y' varía entre 1,5 y 2,5.
6. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque contiene del 30 al 55% de fase belita  $C_2S$ .
- 30 7. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque contiene menos del 5% de fase  $C_{11}S_4B$ .
8. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque está totalmente exento de boro añadido de manera intencionada.
- 35 9. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque contiene menos del 3% de CaO.
10. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque contiene menos del 5% de C\$.
- 40 11. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque contiene menos del 10% de  $C_2AS$ .
12. Procedimiento de preparación de un clínker según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas siguientes:
  - 45 1) preparación de un crudo a partir de las materias primas siguientes:
    - del 0,1 al 40% de bauxita, margas, lodos rojos y/o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática o derivados minerales de la industria con elevado contenido en aluminio;
    - 50 - del 0,1 al 12% de yeso, boroyeso, fosfoyeso, desulfoyeso, anhídrita y/o hemihidrato;
    - del 0,1 al 65% de material calcáreo y/o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática o derivados minerales de la industria con elevado contenido en calcio;
    - 55 - del 0 al 12% de cuarzo, sílice, sílice expandida, humo de sílice o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática o derivados minerales de la industria con elevado contenido en silicio; y
    - del 0 al 12% de óxido de hierro y/o sulfato de hierro y/o sulfuros de hierro y/o cualquier otra materia minera natural o sintética rica en hierro y/o en azufre;
    - 60
  - 2) mezclado de las materias primas,
  - 3) cocción de la mezcla de las materias primas a una temperatura T2 que va de 1150°C a 1300°C según las etapas siguientes:
    - 65 a) paso de la temperatura ambiente a una temperatura que va de 800°C a 1200°C en un periodo de tiempo

t1 que va de 20 a 500 minutos,

b) elevación de la temperatura hasta la temperatura final deseada T2, en un periodo de tiempo t2 que va de 15 a 60 minutos,

c) mantenimiento de la temperatura a T2, en un periodo de tiempo t3 que va de 0 a 60 minutos,

d) disminución de la temperatura de T2 a T3, siendo T3 superior o igual a 1100°C, en un periodo de tiempo t4 que va de 0 a 15 minutos,

e) templado y enfriamiento rápido del clínker hasta la temperatura ambiente, en un periodo de tiempo t5 que va de 5 a 60 minutos.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la cocción del clínker se efectúa a una temperatura T2 que va de 1250°C a 1300°C.

14. Ligante hidráulico que comprende un clínker según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

15. Lechada que comprende un ligante hidráulico según la reivindicación 14.

16. Hormigón que comprende un ligante hidráulico según la reivindicación 14.

17. Mortero que comprende un ligante hidráulico según la reivindicación 14.

Figura 1

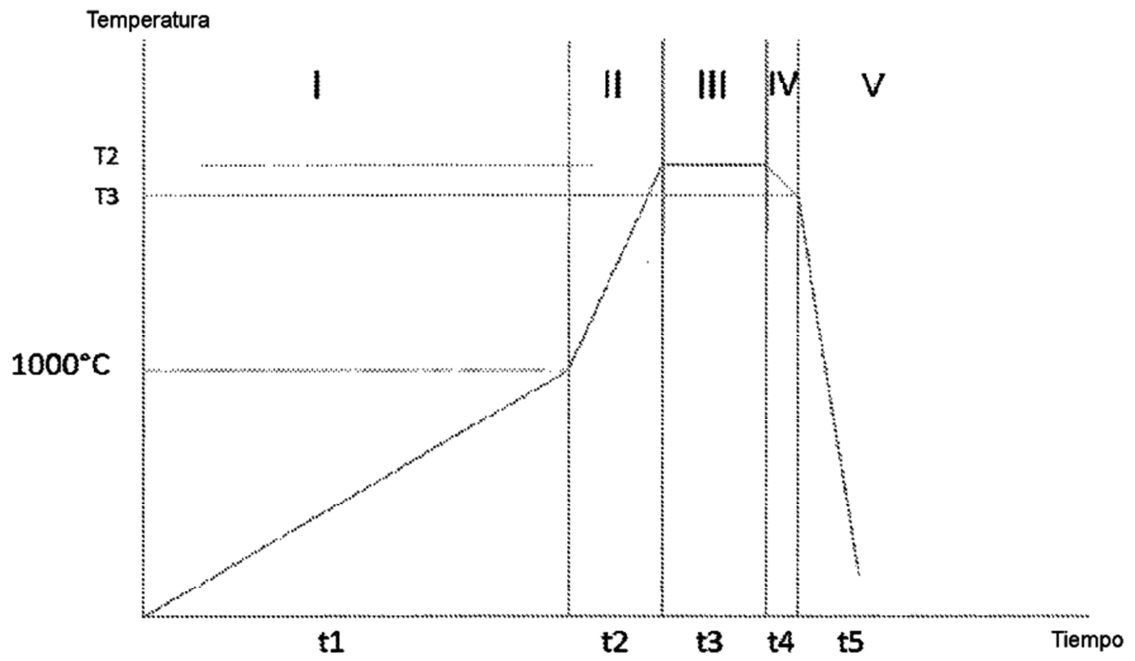


Figura 1: perfil de cocción