

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 115**

51 Int. Cl.:

C04B 7/02 (2006.01)

C04B 111/00 (2006.01)

C04B 111/80 (2006.01)

C04B 7/06 (2006.01)

C04B 7/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2003 E 03078870 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 1428804**

54 Título: **Clínker y cemento blanco de alto contenido de azufre derivados de un proceso que usa como combustible coque de petróleo de alto contenido de azufre**

30 Prioridad:

10.12.2002 MX PA02012235

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

30.09.2014

73 Titular/es:

**CEMEX RESEARCH GROUP AG (100.0%)
RÖMERSTRASSE 13
2555 BRÜGG, CH**

72 Inventor/es:

**LOPEZ GONZALEZ, WALTTER;
CASTILLO LINTON, CARLOS ENRIQUE y
EGUIA MARQUEZ, GRACIELA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 500 115 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 y cemento blanco de alto contenido de azufre derivados de un proceso que usa como combustible coque de petróleo de alto contenido de azufre.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una nueva familia de composiciones de clínker y cementos portland blancos y, más particularmente, a una familia de composiciones de clínkeres blancos de alto contenido de azufre procedente de, en concreto, azufre de la fijación de combustible, y las propiedades de los cementos obtenidos de esa manera.

Antecedentes de la invención

- 10 El clínker de cemento Portland está compuesto básicamente por cuatro fases cristalinas: alita: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), belita: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), aluminato tricálcico: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) y aluminato tetracálcico: $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF), siendo este último el único coloreado y, por lo tanto, el único responsable del característico color del cemento Portland gris ordinario.

El cemento Portland ordinario es el producto de la molienda del clínker de cemento Portland y un regulador del fraguado, que tradicionalmente ha sido el yeso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

- 15 Los procesos y plantas usados para la fabricación del clínker de cemento Portland (C.P.) blanco son ampliamente conocidos en la técnica. Generalmente, el proceso de fabricación de clínker de C.P. blanco difiere del C.P. gris en los siguientes aspectos básicos:

- (1) Químico: puesto que para obtener un clínker de C.P. blanco (el contenido de Fe_2O_3 total de los materiales de partida), en el clínker de C.P. blanco está controlado y debe ser menor del 5%. Esto implica retirar el agente de fusión principal del clínker de C.P. gris y, por lo tanto, la fase líquida solo se formará a partir de aluminatos de calcio, que cristalizarán después de un proceso de enfriamiento como C_3A , eliminando así la formación de la disolución de C_4AF sólido; responsable del color del C.P. gris.

- (2) Sinterizado: retirar el elemento de fusión principal del clínker de cemento Portland gris, implica que el agente de fusión en el clínker de C.P. blanco está en una cantidad menor y, sobre todo, que la temperatura en la fase líquida aumenta de 1.338°C ($2.440,4^\circ\text{F}$) (en un clínker de C.P. gris), hasta una temperatura de $1.350 - 1.470^\circ\text{C}$ ($2.642 - 2.678^\circ\text{F}$) (en un clínker de C.P. blanco), demandando de esta manera una mayor consumo de combustible durante el sinterizado, en comparación con el proceso de sinterización de clínker de C.P. gris.

- (3) Enfriamiento: en el proceso de obtención de clínker de C.P. blanco, típicamente el proceso de enfriamiento del clínker es más duro que en el proceso de fabricación de clínker de C.P. gris, tratando de estabilizar la mayor parte del hierro en un estado reducido, (Fe^{2+}), que es menos cromóforo que el (Fe^{3+}).

A pesar de las diferencias mencionadas anteriormente entre ambos procesos de fabricación de clínker de cemento Portland, básicamente los dos clínkeres de cemento Portland generalmente están constituidos por las mismas fases mineralógicas: C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF (exclusivamente para clínker de cemento Portland gris).

- 35 Las ventajas de un C.P. blanco sobre un C.P. gris, son básicamente su color blanco, que se usa ampliamente para estructuras expuestas y elementos texturizados, que pueden ser blancos o coloreados; también es habitual que el cemento Portland blanco desarrolle una mejor resistencia a la compresión debido a un alto contenido de C_3A , en comparación con un cemento Portland gris. Una desventaja de un cemento Portland blanco es su baja resistencia al ataque por sulfatos, principalmente debido al alto contenido de C_3A , que reacciona con los sulfatos ambientales y se produce etringita cuando se endurece el mortero o el hormigón, provocando fisuras o grietas.

- 40 Por otro lado, en el estado de la técnica, se sabe que el azufre procedente de combustibles usados tradicionalmente para la industria cementera, tales como gas (que no contiene azufre), carbono (1-2% S), fueloil (2-4% S) y coque de petróleo de bajo contenido de azufre (< 5% S), se fija sobre el clínker en forma de anhídrita, CaOSO_3 , y en presencia de lixiviado alcalino forma sulfatos alcalinos: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$ y $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$. Dicha fijación de anhídrita y sulfatos alcalinos sobre el clínker es un factor deseable puesto que, hasta la fecha, se ha representado como la única manera de extraer azufre del interior del horno, evitando bloqueos y obstrucciones del propio quemador, así como la emisión de SO_x a la atmósfera.

- 50 De esta manera, el azufre, puesto que es un elemento semi-volátil, forma dentro del horno, un ciclo que reconcentra el azufre y, una vez que alcanza una concentración de evaporación de SO_3 crítica, se asocia con la aglomeración en el quemador, que hace que el funcionamiento del quemador sea difícil e inestable, reduciendo su producción, e incluso puede formar graves bloqueos, que pueden implicar una detención del propio quemador.

Por otro lado, el coste del fueloil es inversamente proporcional a su contenido de azufre. Por esta razón, el coque de petróleo de alto contenido de azufre ($\text{S} > 5\%$), representa una oportunidad para la industria cementera debido a su disponibilidad a menor coste.

Desafortunadamente, el uso de dicho combustible muestra el inconveniente de que requiere un especial cuidado para el funcionamiento; y nuevos métodos que pudieran facilitar el uso sin perjudicar la continuidad de funcionamiento del horno. Es decir, el uso del coque de petróleo como combustible, por un lado, genera el calor necesario para mantener la temperatura del proceso y, por otro lado, produce una mayor cantidad de SO_2 , esto significa una importante cantidad, que puede producir bloqueos en el precalentador y formar anillos en el horno rotatorio, lo que genera problemas en el funcionamiento, reduciendo su eficacia y, en los casos más graves, no permite continuar su funcionamiento.

Por un lado, y particularmente en relación con el clinker de cemento Portland, se han realizado numerosos esfuerzos en el estado de la técnica dirigidos al diseño de instalaciones, equipos y/o procesos, para el uso de combustibles sólidos de alto contenido de azufre, para resolver el problema asociado con la formación y acumulación de SO_2 . Sin embargo, la mayoría de procesos y/o plantas que fabrican clinker de cemento Portland y usan un combustible sólido de alto contenido de azufre, presentan ciertas desventajas, tales como la complejidad de los procesos y equipos, así como elevados costes operativos. Los ejemplos de dichos esfuerzos se describen, por ejemplo, en la solicitud de Estados Unidos N° 4.465.460 titulada "Cement clinker production" expedida a Paul Cosar el 14 de agosto de 1984; las solicitudes de Estados Unidos N° 4.662.945 y 4.715.811 tituladas ambas "Process and apparatus for manufacturing poor cement clinker in sulfur" expedidas a Thomas R. Lawall el 5 de mayo de 1987 y en diciembre de 1987, respectivamente; la solicitud de Estados Unidos N° 6.142.771 titulada "Cement clinker production control using high sulfur content fuel within a rotating kiln with a Lelep-Lepol displaceable grid through the sulfur final analysis in the final product", expedida a Joseph Doumet el 7 de noviembre de 2000; la solicitud china N° 1.180.674 expedida a Wang Xinchang et al el 6 de mayo de 1998 titulada "Method for producing high quality cement using pet-coke with a high sulfur content".

Se describe un reciente esfuerzo por resolver los problemas asociados con el uso de coque de alto contenido de azufre en la solicitud mexicana N° PA/a/2001/007228 titulada "Method of producing cement clinker using high sulfur content pet-coke" presentada el 13 de julio de 2001 por Trademarks Europa, S.A. de C.V., que es una filial del grupo CEMEX. En esta solicitud, se describe un método para producir clinker de cemento que permite un uso más económico y eficiente de los combustibles de alto contenido de azufre, tal como coque de petróleo, y que minimiza los problemas asociados con el bloqueo y las incrustaciones debido a la alta concentración de SO_2 y/o SO_3 en el sistema. En este documento se describe la relación con un clinker de cemento de alta calidad que no requiere aditivos para mejorar sus propiedades físicas finales.

Por otro lado, existe una corriente de científicos y tecnólogos que han centrado sus esfuerzos en la reducción de la sinterización del clinker de cemento Portland, mediante modificaciones químicas de la mezcla cruda o masa cruda, y frecuentemente han usado mineralizadores y agentes de fusión no tradicionales. Los ejemplos de esta corriente se describen generalmente en la solicitud de Estados Unidos N° 5.698.027 titulada "Method and Plant for manufacturing mineralized Portland cement clinker" otorgada a F. L. Smidth & Co., que está relacionada con un mineralizador tal como yeso, fluorita, etc., como un parámetro de control para prevenir o reducir los problemas asociados con el funcionamiento del horno rotatorio; la solicitud española N° 542.691 "Process for obtaining white clinker with a low combustible consumption using fluorite and sulphates as raw meal components", describe un proceso para producir una composición de clinker que se forma a menores temperaturas en comparación con las temperaturas tradicionales para la fabricación del clinker Portland", formando una nueva fase líquida denominada fluorelestadita: $3\text{C}_2\text{S} \cdot 3\text{CaO}_4 \cdot \text{CaF}_2$. Aparte, dichos cementos, presentan/muestran algunos problemas con el desarrollo de la resistencia, sobre todo, en los periodos tempranos (1 y 3 días), incluso cuando la resistencia aumenta en los periodos tardíos (28 días y mayor), en comparación con la resistencia desarrollada por el cemento Portland común.

Existe un tercer grupo de investigadores que han encontrado composiciones de cementación de clinker distintos del tipo Portland, basadas en la formación de una fase rica en azufre, sulfoaluminato de calcio: $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$); dichos cementos basados en sulfoaluminato de calcio, presentan un desarrollo acelerado de las resistencias iniciales en comparación con el cemento Portland, debido a la hidratación del $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ para formar etingita. Los ejemplos de esta corriente son la solicitud de Estados Unidos N° 6.149.724 de Poo Ulibarri et al, otorgada a CEMEX en 2000, o la solicitud canadiense N° 219339 y la solicitud europea N° 0 812 811.

En 1994, la solicitud de los Estados Unidos de América N° 5.356.472 "Portland cement clinker and Portland cement", de Ivan Odler, describe un método para fabricar clinker grises a bajas temperaturas de formación, por ejemplo entre 1.150°C - 1.350°C (2.102°F - 2.462°F), el clinker estaba formado por las fases C_3S , $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ y C_4AF y prácticamente sin C_2S y C_3A ; si la mezcla cruda contenía CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , y Fe_2O_3 se añadía un aditivo inorgánico que contiene SO_3 y otro aditivo inorgánico que contiene flúor y las resistencias del cemento obtenido eran comparables a las del cemento Portland gris convencional, cuando el cemento se preparó con un clinker de una composición 80% C_3S , 10% $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ y 10% C_4AF .

Más recientemente, en 1997, el documento de patente de Estados Unidos 5.851.282 describió una composición de clinker Portland que podía producirse a menores temperaturas añadiendo fuentes de SO_3 y CaF_2 en la masa cruda mientras se mantenían altos niveles de C_3S en el clinker; en consecuencia, el nivel de CaO (cal libre) en el clinker aumentaba aproximadamente un 5%.

Sin embargo, cualquier documento de la técnica anterior está relacionado con el objeto principal de la presente

5 invención, que es producir una familia de composiciones mineralógicas de clínkeres blancos, formados por las fases C_3S , C_2S , $C_4A_3\dot{S}$, C_3A , $C_{11}A_7.CaF_2$, CS , sin la presencia de C_4AF , con una alta capacidad de fijación del azufre procedente del coque de petróleo como una fuente de azufre y que posibilita el uso de combustibles de alto contenido de azufre ($> 5\% S$), usando la infraestructura convencional de las plantas de cemento, para la producción de cementos Portland blancos con resistencia a la compresión similar o incluso mayor que la resistencia del cemento Portland blanco convencional.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones de clínker y cemento portland blanco con alta capacidad de fijación de azufre procedente de coque de petróleo de alto contenido de azufre, usándose dicho coque de petróleo como combustible.

10 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones de clínker y cemento Portland blanco que presentan un bajo consumo de combustible en su proceso de fabricación y que tienen un rápido desarrollo del fraguado y mayores resistencias iniciales a la compresión.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones de clínker y cemento portland blanco usando la infraestructura convencional de las plantas de cemento.

15 Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una nueva familia de composiciones de clínker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo de alto contenido de azufre, usándose dicho coque de petróleo como combustible, y con las propiedades del cemento portland blanco obtenido de esta manera. El clínker de cemento portland blanco de la presente invención comprende las cantidades de fases de
 20 clínker, en porcentaje en peso, como sigue: del 40 al 75% de C_3S , del 10 al 35% de C_2S , del 0 al 15% de C_3A , sin C_4AF , de 0 al 10% de $C\dot{S}$, del 2 al 15% de $C_4A_3\dot{S}$, de 0 al 5 de $C_{11}A_7.CaF_2$, % de CaF_2 total de 0,3 a 1,5 medido como CaF_2 , % de Fe_2O_3 de 0 a 0,5%; y un contenido de SO_3 entre el 1,5 y el 5% en peso obtenido por calcinación de una masa cruda que contiene principalmente CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y CaF_2 , usando coque de petróleo como combustible con un contenido de azufre mayor que el 5%, a temperaturas que varían entre 1.200 y 1.350°C (2.192 y
 25 2.462°F) sin la adición de ningún aditivo que contiene SO_3 a la masa cruda.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una nueva familia de composiciones de cemento portland blanco clínker basadas en factores tales como temperaturas de formación de alita (C_3S) y de descomposición de sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\dot{S}$); el uso de combustibles orgánicos de alto contenido de azufre que proporcionan al clínker de cemento un
 30 contenido de SO_3 del 1,5 al 5% en peso; y la reducción de la temperatura de sinterización. Se sabe ampliamente que la temperatura de formación de alita para un clínker de cemento Portland es de aproximadamente 1.380°C (2.516°F), mientras que la temperatura de descomposición del sulfoaluminato de calcio para un clínker de cemento portland blanco es de aproximadamente 1.350°C (2.462°F). Teniendo en cuenta estos criterios, entre otros, los inventores han descubierto que puede obtenerse una nueva familia de composiciones de clínker de cemento
 35 portland blanco, mediante el uso de las fases mineralógicas adecuadas (C_3S , C_2S , C_3A , $C\dot{S}$, $C_4A_3\dot{S}$ y $C_{11}A_7.CaF_2$) del clínker de cemento y mediante la reducción de la temperatura de sinterización, usando una fuente orgánica de alto contenido de azufre, sin los problemas asociados con el uso de dicha fuente orgánica como combustible (por ejemplo, coque de petróleo de alto contenido de azufre) que tiene un contenido de azufre mayor que el 5%.

El cemento portland blanco, preparado a partir del clínker descrito anteriormente fijando el azufre suministrado principalmente por coque de petróleo de alto contenido de azufre ($>5\% S$), en forma de sulfoaluminato de calcio, $C_4A_3\dot{S}$, presenta un excelente aumento en la resistencia a la compresión, particularmente presenta un desarrollo acelerado de la resistencia inicial, especialmente curado en el intervalo de 1 a 3 días. Se refiere específicamente a las siguientes realizaciones ilustrativas:

45 El contenido total de SO_3 en el cemento estará entre 3 y 10% en peso obtenido por calcinación de la masa cruda que contiene CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y CaF_2 , usando coque de petróleo como combustible, con un contenido de azufre mayor que el 5%, sin la adición de ningún aditivo que contiene SO_3 en la masa cruda.

Un clínker de cemento Portland blanco puede incluir las siguientes cantidades de las fases de clínker, en % en peso:

$3CaO.SiO_2$ (C_3S): de 40 a 75,

$2CaO.SiO_2$ (C_2S): de 10 a 35,

50 $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A): de 0 a 15,

$CaO.SO_2$ ($C\dot{S}$): de 0 a 10,

$4CaO.3Al_2O_3.SO_3$ ($C_4A_3\dot{S}$): de 2 a 15,

$11CaO.7Al_2O_3.CaF_2$ ($C_{11}A_7.CaF_2$): de 0 a 5,

ES 2 500 115 T3

% CaF₂ total: de 0,3 a 1,5 medido como CaF₂,

% Fe₂O₃: de 0 a 0,5.

5 Y un contenido de SO₃ entre 1,5 y 5% en peso. El clinker se obtiene por calcinación de una masa cruda que contiene CaO, SiO₂, Al₂O₃ y CaF₂, usando coque de petróleo como combustible con un contenido de azufre mayor que el 5% a temperaturas entre 1.200 y 1.350°C (2.192°F a 2.462°F) sin la adición de ningún aditivo que contiene SO₃ a la masa cruda.

Se prefiere un clinker de cemento con porcentajes en peso de las siguientes fases de clinker.

C₃S: de 40 a 75,

C₂S: de 10 a 35,

10 CŠ: de 0 a 10,

C₄A₃Š: de 5 a 15,

C₁₁A₇.CaF₂: de 2 a 5,

%CaF₂ total: de 0,3 a 1,5 medido como CaF₂,

% Fe₂O₃: <0,5.

15 En otra realización de la presente invención, es más preferido un clinker de cemento con porcentajes en peso de las siguientes fases de clinker:

C₃S: de 40 a 75,

C₂S: de 10 a 35,

CŠ: de 0 a 10,

20 C₄A₃Š: de 5 a 15,

%CaF₂ total: de 0,3 a 1,5 medido como CaF₂,

%Fe₂O₃: <0,5.

En otra realización más de la presente invención, es más preferido un clinker de cemento con porcentajes en peso de las siguientes fases de clinker:

25 C₃S: de 40 a 75,

C₂S: de 10 a 35,

C₃A: de 5 a 15,

CŠ: de 0 a 10,

C₄A₃Š: de 2 a 10,

30 %CaF₂ total: de 0,3 a 1,5 medido como CaF₂,

%Fe₂O₃: <0,5

La calcinación del clinker puede controlarse para producir cantidades específicas de fases C₂S y C₃A, tales como la adición de las fases C₂S y C₃A del clinker, y debe ser mayor que o igual al 10% en peso. Preferiblemente, la fase C₃A del clinker está ausente.

35 La formación de las fases del clinker está facilitada por el porcentaje de CaF₂, que es de aproximadamente 0,3 a 1,5 medido como CaF₂ en la masa cruda. El intervalo preferido está entre 0,3 y 1,0% medido como CaF₂ en la masa cruda.

Puede indicarse un contenido preferido de SO₃ en el clinker como de 1,5 a 5% en peso, principalmente suministrado mediante el combustible orgánico, tal como coque de petróleo con un % de azufre mayor que el 5%. Sin embargo, también es posible complementar opcionalmente el contenido de SO₃ en el clinker con otras fuentes inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en yeso, anhídrita o residuos industriales que contienen azufre.

40 Puede usarse el sulfato de calcio correspondiente para preparar el cemento Portland blanco acabado.

Para optimizar la reacción de fraguado, de acuerdo con una realización, se sugiere que el clinker se muele a un área específica de 0,3 a 0,5 m²/g (de 465 a 775 pulgada²/g) medida de acuerdo con la norma ASTM C-204 mediante Blaine.

5 La formación de una fase rica en azufre, sulfoaluminato de calcio: 4CaO.3Al₂O₃.SO₃ (C₄A₃S̄), muestra un desarrollo acelerado de la resistencia inicial en comparación con el del cemento Portland, debido a la hidratación del C₄A₃S̄ para formar etingita. Por lo tanto, los cementos de acuerdo con la presente invención con contenidos de C₄A₃S̄ por debajo del 15% en peso, no muestran de forma práctica ninguna expansión, para lo que dicho cemento tiene una resistencia inicial que supera la de un cemento Portland común.

10 Por otro lado, durante la calcinación del clinker de la presente invención, se forma menos fase fundida (lo que también se debe a la baja temperatura de calcinación), que conduce a un clinker relativamente poroso, a su vez, el clinker tiene una mejor capacidad de molienda, y los costes de molienda se reducen a la misma área específica. Particularmente, otra ventaja pertinente del clinker de este documento, es que el tamaño de los cristales de alita y belita son menores de 25 micrómetros, lo que proporciona una mejor facilidad de molienda que el clinker de cemento Portland blanco convencional.

15 El clinker tiene un porcentaje de cal libre menor que el 1,5%, es decir, muestra un contenido de cal libre similar al del clinker de cemento Portland blanco, pero sinterizado a 200°C (392°F) a la temperatura de sinterización tradicional del clinker Portland blanco.

La presente invención se explicará más en detalle basándose en diversos ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos se proporcionan solo para fines ilustrativos, y no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

20 La muestra 1 describe un cemento libre de C₃A, pero que comprende 9% en peso de C₄A₃S y 4% en peso de C₁₁A₇.CaF₂.

La muestra 2 describe un cemento libre de C₃A y C₁₁A₇.CaF₂, pero que comprende, un 12% en peso de C₄A₃S̄.

La muestra 3 describe un cemento libre de C₁₁A₇.CaF₂, pero que comprende 7% en peso de C₃A y 3% en peso de C₄A₃S̄.

25 En la siguiente tabla se muestran los porcentajes de las otras fases de clinker, el contenido de SO₃ en el clinker, la temperatura de calcinación seleccionada, así como el total de SO₃ en el cemento, incluyendo los valores de resistencia a la compresión medidos después de 1, 3, 7 y 28 días.

Para ilustrar las ventajas que pueden obtenerse con el cemento de la presente invención, también se muestra un cemento Portland convencional, calcinado a 1.350°C (2.642°F), como muestra 4.

30

ES 2 500 115 T3

Número	Fase del clínker (%)						SO ₃ en el clínker	Temperatura de calcinación	SO ₃ total	Resistencia a la compresión (N/mm ²)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ A ₃ S	C ₁₁ A ₇ . CaF ₂	C _S				%	(°F)	%	1 d
1	61	24	0	9	4	2	3	(2.282) 1.250	6	16	32	44	50
2	61	24	0	12	0	3	3	(2.282) 1.250	6	22	34	51	65
3	61	24	7	3	0	5	3	(2.462) 1.350	4	15	29	43	57
4	63	23	14	0	0	0	0,2	(2.462) 1.350	3	20	27	39	52

5 Los datos muestran que la muestra 2, de acuerdo con la presente invención, presenta un aumento significativo sobre la resistencia a la compresión en todas los periodos y las muestras 1 y 3 muestran una resistencia comparable a la desarrollada por la muestra 4, que es el cemento Portland blanco de referencia y se calcinaron a 1.350°C (2.642°F). Aparte, el cemento portland blanco de la presente invención tiene un tiempo de fraguado inicial de 10 a 45 minutos, medido de acuerdo con la norma ASTM C-191 mediante Vicat.

10 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el clínker que comprende el cemento portland blanco, puede mezclarse con otros materiales tales como caliza, escoria, cenizas volantes y/o materiales puzolánicos.

Incluso aunque se ha ilustrado y descrito cierta realización de la presente invención, debe observarse que es posible hacer numerosas modificaciones, siempre que estén dentro de las reivindicaciones adjuntas a la misma.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de clínker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo de alto contenido de azufre (>5% Š), usado como un combustible, y aparte este clínker presenta un bajo consumo de combustible y el cemento producido tiene un fraguado rápido, en la que ésta comprende las cantidades de fases de clínker, en porcentaje en peso, como sigue:
- 5
- 3CaO.SiO₂ (C₃S): de 40 a 75,
 - 2CaO.SiO₂ (C₂S): de 10 a 35,
 - 3CaO.Al₂O₃ (C₃A): de 0 a 15,
 - CaO.SO₂ (CŠ): de 0 a 10,
- 10
- 4CaO.3Al₂O₃.SO₃ (C₄A₃Š): de 2 a 15,
 - 11CaO.7Al₂O₃.CaF₂ (C₁₁A₇.CaF₂) de 0 a 5,
 - %CaF₂ total: de 0,3 a 1,5 medido como CaF₂,
 - %Fe₂O₃: de 0 a 0,5.
- 15
- y un contenido de SO₃ entre 1,5 y 5% en peso obtenido por la calcinación de una masa cruda que comprende principalmente CaO, SiO₂, Al₂O₃ y CaF₂, usando como combustible coque de petróleo con un contenido de azufre mayor que el 5%, a temperaturas entre 1.200 y 1.350°C (2.192 y 2.462°F), sin la adición de ningún aditivo que contiene SO₃ en la masa cruda.
2. El clínker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo con un, alto contenido de azufre, usado como combustible, y que presenta además bajo consumo de combustible y fraguado rápido, según la reivindicación 1, en la que ésta comprende las cantidades de fases de clínker, en porcentaje en peso, como sigue:
- 20
- C₃S: de 40 a 75,
 - C₂S: de 10 a 35,
 - CŠ: de 0 a 10,
- 25
- C₄A₃Š: de 5 a 15,
 - C₁₁A₇.CaF₂: de 2 a 5,
 - %CaF₂ total: de 0,3 a 1,5 medido como CaF₂,
 - %Fe₂O₃: <0,5,
- 30
- y un contenido de SO₃ entre 1,5 y 5% en peso obtenido por calcinación de una masa cruda que contiene CaO, SiO₂, Al₂O₃ y CaF₂, usando como combustible coque de petróleo con un contenido de azufre mayor que el 5%, a una temperatura de aproximadamente 1.250°C (2.282°F), sin la adición de ningún aditivo que contiene SO₃ en la masa cruda.
3. El clínker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo de alto contenido de azufre y que presenta además bajo consumo de combustible y fraguado rápido, según la reivindicación 1, en la que ésta comprende las cantidades de fases de clínker, en porcentaje en peso, como sigue:
- 35
- C₃S: de 40 a 75,
 - C₂S: de 10 a 35,
 - CŠ: de 0 a 10,
 - C₄A₃Š: de 5 a 15,
- 40
- %CaF₂ total: de 0,3 a 1,5 medido como CaF₂,
 - %Fe₂O₃: <0,5,
- y un contenido de SO₃ entre 1,5 y 5% en peso obtenido por calcinación de una masa cruda que contiene CaO, SiO₂, Al₂O₃ y CaF₂, usando como combustible coque de petróleo con un contenido de azufre mayor que el 5%, a una temperatura de aproximadamente 1.250°C (2.282°F), sin la adición de ningún aditivo que contiene SO₃ en la masa

ES 2 500 115 T3

cruda.

- 5 4. El clinker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo de alto contenido de azufre, usado como combustible, y que presenta además bajo consumo de combustible y fraguado rápido, según la reivindicación 1, en la que ésta comprende las cantidades de fases de clinker, en porcentaje en peso, como sigue:
- C₃S: de 40 a 75,
 - C₂S: de 10 a 35,
 - C₃A: de 5 a 15,
 - C \bar{S} : de 0 a 10,
 - 10 C₄A $\bar{3}$ \bar{S} : de 2 a 10,
 - %CaF₂ total: de 0,3 a 1,5 medido como CaF₂,
 - %Fe₂O₃: <0,5

15 y un contenido de SO₃ entre 1,5 y 5% en peso obtenido por calcinación de una masa cruda que contiene CaO, SiO₂, Al₂O₃ y CaF₂, usando como combustible coque de petróleo con un contenido de azufre mayor que el 5%, a una temperatura de aproximadamente 1.350°C (2.462°F), sin la adición de ningún aditivo que contiene SO₃ en la masa cruda.

20 5. El clinker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo de alto contenido de azufre, usado como combustible, y que presenta además bajo consumo de combustible y fraguado rápido, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, en el que la adición de las cantidades de las fases C₂S y C₃A del clinker es mayor que o igual al 10% en peso.

6. El clinker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo de alto contenido de azufre, usado como combustible, y que presenta además bajo consumo de combustible y fraguado rápido, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad total de %CaF₂ en la masa cruda será de 0,3 a 1,0 % en peso medido como CaF₂.

25 7. El clinker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo de alto contenido de azufre, usado como combustible, y que presenta además bajo consumo de combustible y fraguado rápido, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de SO₃ del clinker de cemento se obtiene principalmente mediante un combustible orgánico tal como coque de petróleo con un % de azufre mayor que el 5%.

30 8. El clinker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo, de alto contenido de azufre, usado como combustible, y que presenta además bajo consumo de combustible y fraguado rápido, según la reivindicación 1, en el que, opcionalmente, el contenido de SO₃ de dicho clinker puede complementarse con otras fuentes inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en yeso, anhídrita, o residuos industriales que contienen azufre.

35 9. El clinker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo, de alto contenido de azufre, usado como combustible, y que presenta además bajo consumo de combustible y fraguado rápido, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, en el que este tiene tamaños de cristales de alita y belita menores de 25 micrómetros, lo que proporciona una mejor facilidad de molienda que el clinker de cemento Portland blanco convencional.

40 10. El clinker de cemento portland blanco, con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo, de alto contenido de azufre, usado como combustible, y que presenta además bajo consumo de combustible y fraguado rápido, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, en el que este tiene un porcentaje de cal libre menor que el 1,5% en el clinker obtenido.

45 11. Un cemento portland blanco, que comprende el clinker de cemento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de SO₃ de dicho cemento está entre 3,5 y 10%.

12. El cemento portland blanco, que comprende el clinker blanco con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de un coque de petróleo de alto contenido de azufre, usado como combustible, y que presenta además bajo consumo de combustible y fraguado rápido, según la reivindicación 11, en el que este tiene un área específica de 0,3 a 0,5 m²/g (de 465 a 775 pulgada²/g) medida de acuerdo con la norma ASTM C-204 mediante Blaine.

50 13. El cemento portland blanco obtenido a partir del clinker blanco con una alta capacidad de fijación del azufre procedente de coque de petróleo de alto contenido de azufre, usado como combustible, y que presenta además bajo

ES 2 500 115 T3

consumo de combustible y fraguado rápido, según la reivindicación 11, en el que este tiene un tiempo de fraguado inicial entre 10 y 45 minutos medido de acuerdo con la norma ASTM C-191 mediante Vicat.

- 5 14. El cemento portland blanco obtenido a partir de la familia de clínkeres de alto contenido de azufre y bajo consumo de combustible, según la reivindicación 11, en el que este tiene además una resistencia a la compresión medida de acuerdo con la norma ASTM C-109 de aproximadamente 15 a 25 N/mm² a 1 día, de 25 a 35 N/mm² a los 3 días, de 40 a 55 N/mm² a los 7 días, y de 50 a 70 N/mm² a los 28 días.
15. Un cemento portland blanco que comprende el clínker de cemento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que este puede mezclarse con otros materiales tales como caliza, escoria, cenizas volantes y/o materiales puzolánicos.
- 10 16. Un cemento portland blanco que comprende el clínker de cemento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, en el que la ausencia de C₃A en el clínker posibilita la fabricación de cementos resistentes a sulfatos.