

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 112**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 7/345 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014** **PCT/FR2014/050571**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014** **WO14140488**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014** **E 14715049 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017** **EP 2970010**

54 Título: **Nuevo clínker sulfoaluminoso con bajo contenido en belita**

30 Prioridad:

15.03.2013 FR 1352320

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

19.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 647 112 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

Nuevo clinker sulfoaluminoso con bajo contenido en belita.

- 5 La presente invención tiene por objeto un nuevo clinker sulfoaluminoso de bajo contenido en belita, así como la utilización del clinker para la preparación del ligante hidráulico y, después, de lechada, hormigón o mortero.

La fabricación de los ligantes hidráulicos, y en particular la de los cementos, consiste esencialmente en una calcinación de una mezcla de materias primas juiciosamente seleccionadas y dosificadas, también conocida por el término de "crudo". La cocción de este crudo da un producto intermedio, el clinker que, triturado con eventuales adiciones minerales, proporcionará 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 sulfoaluminosos, los cementos sulfobelíticos y otras variedades intermedias. Como estas familias no están totalmente separadas, es preferible describirlas por sus constituyentes químicos y mineralógicos.

Los cementos más extendidos son los cementos Portland. Los cementos Portland se obtienen a partir de clinker 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.

La preparación de unos cementos de este tipo presenta la desventaja de liberar mucho CO₂. La industria del cemento investiga, por lo tanto, en la actualidad, 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 CO₂.

Para ello, estos últimos años, las investigaciones se han orientado hacia los cementos denominados sulfoaluminosos y sulfobelíticos, que liberan menos CO₂ que los cementos Portland durante su producción.

Al ser el clinker el resultado de una calcinación a alta temperatura, los elementos están esencialmente presentes en forma de óxidos. Los clinkers que permiten la preparación de cementos sulfoaluminosos o de cementos sulfobelíticos están relacionados con un procedimiento de fabricación de un clinker a partir de un crudo constituido por una mezcla que comprende los compuestos CaCO₃, Al₂O₃, y/o Al(OH)₃, CaSO₄, SiO₂, Fe₂O₃ 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 se puede preparar con cualquier materia mineral natural o sintética capaz de aportar calcio, silicio, azufre, hierro y aluminio.

En el marco de estas investigaciones, se han descrito numerosos clinkers sulfoaluminosos. Se puede citar por ejemplo la solicitud de patente internacional WO-A-2006/018569 que describe unos clinkers sulfoaluminosos belíticos que comprenden del 5 al 25% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general C₂AF_(1-x), estando x comprendido entre 0,2 y 0,8; del 15 al 35% de fase sulfoaluminato de calcio "yee' limite" (C₄A₃\$); del 40 al 75% de belita (C₂S); y del 0,01 al 10% de una o varias fases menores. Como se menciona en esta solicitud de patente, dichos clinkers contienen, en comparación con la fase alita (C₃S), el principal componente de los cementos Portland, una cantidad más elevada de fase belita (C₂S), lo cual es muy beneficioso, ya que conduce a la reducción de las emisiones industriales de CO₂ y del consumo energético. Por otro lado, la belita contribuye al desarrollo de la resistencia a largo plazo del cemento sulfoaluminoso belítico. Asimismo, la solicitud de patente internacional WO-A-2010/086555 describe un clinker sulfoaluminoso que comprende de 5 a 25% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general C₂A_xF_(1-x), x variando de 0,2 a 0,8; de 15 a 35% de fase sulfoaluminato de calcio eventualmente dopado con hierro que corresponde a la fórmula C₄A₃.y\$Fy, y variando de 0 a 0,5; de 10 a 50% de belita C₂S, conteniendo dicha belita por lo menos 3% de polimorfo C2S α ; y de 2 a 25% de silicato de calcio dopado con boro que corresponde a la fórmula C₁₁S₄B. Sin embargo, los clinkers descritos en estas solicitudes de patente contienen boro, lo cual presenta una desventaja económica notable teniendo en cuenta el precio y la rareza de este constituyente.

La solicitud de patente internacional WO-A-2012/010800 describe unos clinkers sulfobelíticos dopados con hierro que comprenden del 5 al 60% de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro que corresponde a la fórmula C₄A_xF_y\$z, x variando de 2 a 3; de 0 a 0,5 y siendo y diferente de 0, y z variando de 0,8 a 1,2; del 0 al 25% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general C₆A_xF_y, x' variando de 0 a 1,5 e y' variando de 0,5 a 3; del 20 al 70% de fase belita C₂S; y menos del 10% de fase C₁₁S₄B. El dopaje con hierro se describe como permitiendo la preparación de cementos que presentan una reactividad hidráulica y una resistencia incrementada en comparación con los clinkers descritos en la solicitud de patente internacional WO 2006/018569, permitiendo al mismo tiempo reducir las emisiones de CO₂ en cerca del 35% durante su preparación en comparación con clinkers de tipo Portland. Además, estos clinkers no necesitan la presencia de boro ni la adición de aditivos para mejorar la calidad de los cementos y hormigones preparados.

El tiempo de fraguado de los ligantes hidráulicos tales como el cemento, y más generalmente de las lechadas, hormigones y morteros preparados a partir de estos ligantes hidráulicos, empieza a partir del mezclado y del amasado en su fabricación. El transporte inicia, por lo tanto, este tiempo de fraguado y debe ser lo más rápido posible con el fin de preservar un máximo de maniobrabilidad de las lechadas, hormigones y morteros durante su colocación. A modo de ejemplo, la duración media para el transporte y la utilización del hormigón es de dos horas, más allá de esta duración, el fraguado del hormigón ya ha empezado y su calidad no está asegurada.

Así, aunque el tiempo de fraguado de los ligantes hidráulicos preparados a partir de los clínkers descritos en la técnica anterior sean conformes a las normas en vigor, sigue siendo interesante para el experto en la materia aumentar dicho tiempo de fraguado lo máximo posible manteniendo al mismo tiempo la reactividad hidráulica y la resistencia a corto, medio y largo plazo de los materiales preparados.

Por lo tanto, sigue siendo interesante identificar nuevos clínkers que se puedan preparar a temperaturas muy inferiores a 1425°C, reduciendo así en gran medida las emisiones de CO₂ durante su preparación en comparación con clínkers denominados "Portland" y que permitan la obtención de ligantes hidráulicos que se beneficien de un mayor tiempo de fraguado manteniendo al mismo tiempo su reactividad hidráulica y su resistencia a corto, medio y largo plazo.

En el pasado, numerosas publicaciones han informado de una relación existente entre un tiempo de fraguado rápido y la presencia en el clínker de la fase C₄A₃S. Así, en un artículo titulado "Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements", Cement and Concrete Research 42 (2012), 51-60, Chen *et al.* explican que los cementos sulfoaluminosos belíticos han mostrado un tiempo de fraguado rápido debido a la reactividad de la fase C₄A₃S. Asimismo, "Characteristics of cement pastes containing sulphoaluminate and belite prepared from nano-materials", Construction and building materials 38 (2013) 14-21, El-Didamony *et al.* recuerdan que los cementos que contienen anhidrita presentan un tiempo de fraguado más corto y una mejor resistencia en plazos cortos.

Ahora bien, se ha descubierto ahora de manera muy sorprendente que el empobrecimiento en belita de algunos clínkers sulfoaluminosos permitía aumentar significativamente el tiempo de fraguado de los ligantes hidráulicos preparados a partir de estos clínkers, presentando al mismo tiempo una reactividad hidráulica y una resistencia comparable o superior a las de los cementos preparados a partir de clínkers descritos en la solicitud de patente internacional WO-A-2012/010800, y permitiendo reducir las emisiones de CO₂ en cerca de un 35% durante su preparación en comparación con clínkers de tipo Portland.

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

- del 20 al 90% de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro que corresponde a la fórmula C₄A_xF_yS_z con
 - x variando de 2 a 3,
 - y variando de 0,05 a 0,5,
 - y z variando de 0,8 a 1,2;
- del 0 al 25% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general C₆A_xF_y, con x' variando de 0 a 1,5 e y' variando de 0,5 a 3; y
- menos del 20% de fase belita C₂S; y
- menos del 2% de fase C₁₁S₄B.

El clínker según la presente invención permite la preparación de ligantes hidráulicos que se benefician de un tiempo de fraguado significativamente incrementado en comparación con los ligantes hidráulicos preparados a partir de los clínkers descritos en la técnica anterior, en particular en la solicitud de patente internacional WO-A-2012/010800. Además, los ligantes hidráulicos así preparados presentan una reactividad hidráulica y una resistencia comparables a las de los cementos preparados a partir de los clínkers descritos en la técnica anterior, permitiendo al mismo tiempo reducir las emisiones de CO₂ en cerca del 35% durante su preparación en comparación con los clínkers de tipo Portland.

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

- C representa CaO;
- A representa Al₂O₃;
- F representa Fe₂O₃;

- S representa SiO_2 ; y
- \$ representa SO_3 .

Así, por ejemplo, la fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general $\text{C}_6\text{A}_x\text{F}_y$ corresponde en realidad a una fase $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$.

En el marco de la presente invención, la fase belita C_2S designa el conjunto de los polimorfos que constituyen esta fase, en particular el polimorfo C_2S_β y el polimorfo $\text{C}_2\text{S}_{\alpha' \text{high}}$ ($\text{C}_2\text{S}_{\alpha' \text{h}}$).

Además, en el marco de la presente invención, las proporciones expresadas en % corresponden a unos porcentajes máxicos con respecto al peso total de la entidad (clínker o ligante hidráulico) considerada.

Preferentemente, la presente invención tiene por objeto un clínker sulfoaluminoso tal como se ha definido anteriormente, en el que las características siguientes se seleccionan solas o en combinación:

- el clínker contiene del 30 al 80% de fase sulfoaluminato de calcio $\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_y\$_z$;
- x varía de 2,1 a 2,9, preferentemente de 2,2 a 2,8;
- y varía de 0,1 a 0,5;
- la fase sulfoaluminato de calcio contiene alúmina, hierro y azufre, x variando de 2,1 a 2,9, preferentemente de 2,2 a 2,8, y variando de 0,05 a 0,5, preferentemente de 0,1 a 0,5, y z variando de 0,8 a 1,2;
- el clínker contiene del 0 al 20% de fase aluminoferrita cálcica $\text{C}_6\text{A}_x\text{F}_y$;
- x' varía de 0,65 a 1,3;
- y' varía de 1,5 a 2,5;
- la fase aluminoferrita cálcica $\text{C}_6\text{A}_x\text{F}_y$ contiene alúmina y hierro, x' variando de 0,65 a 1,3 e y' variando de 1,5 a 2,5; y/o
- el clínker contiene menos del 1% de fase $\text{C}_{11}\text{S}_4\text{B}$, más preferentemente menos del 0,5% de fase $\text{C}_{11}\text{S}_4\text{B}$. De manera muy preferida, el clínker está exento de fase $\text{C}_{11}\text{S}_4\text{B}$.

El clínker según la presente invención contiene por lo tanto bajos contenidos de fase belita (C_2S). Preferentemente, la presente invención tiene por objeto un clínker sulfoaluminoso tal como se ha definido anteriormente que contiene menos del 19%, preferentemente menos del 17%, más preferentemente menos del 15% de fase belita C_2S . De manera muy preferida, la presente invención tiene por objeto un clínker sulfoaluminoso tal como se ha definido anteriormente que contiene menos del 13%, preferentemente menos del 11%, más preferentemente menos del 9% de fase belita C_2S .

Preferentemente, los clínters según la invención están totalmente libres 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 , por anhídrita $\text{C}\$$, por gehlenita C_2AS , por mayenita C_{12}A_7 , por periclasa MgO , por 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 $\text{C}\$$, preferentemente menos del 2% de $\text{C}\$$; y/o
- menos del 10% de C_2AS , preferentemente menos del 5% de C_2AS .

El clínker según la presente invención se debe preparar en condiciones precisas con el fin de evitar cualquier fenómeno de adherencia durante la cocción. A título de ejemplo, un procedimiento de preparación de un clínker tal como se ha descrito anteriormente puede comprender las etapas siguientes:

- 1) preparación de un crudo a partir de las materias primas siguientes:
 - del 0,1 al 40% de bauxita, margas, lodos rojos y/o cualesquiera otras rocas sedimentarias, metamórficas o magmáticas o derivados minerales de la industria con alto contenido en aluminio y con un contenido en SiO_2 inferior al 20%;
 - del 0,1 al 12% de yeso, de boroyeso, de fosfoyeso, de desulfoyeso, anhídrita y/o hemihidrato;

- del 0,1 al 55% de piedra caliza y/o de cualesquiera otras rocas sedimentarias, metamórficas o magmáticas o derivados minerales de la industria con alto contenido en calcio;

- del 0 al 5% de cuarzo, sílice, sílice expandida, humo de sílice o cualesquiera otras rocas sedimentarias, metamórficas o magmáticas o derivados minerales de la industria con alto 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 materia mineral natural o sintética rica en hierro y/o en azufre;

2) mezcla (eventualmente por co-trituración) de las materias primas,

3) cocción de la mezcla de materias primas a una temperatura T2 que va de 1150°C a 1300°C según las etapas siguientes:

a) paso de la temperatura ambiente a una temperatura que va de 800°C a 1200°C sobre un periodo de tiempo t1 que va de 20 a 500 minutos,

b) subida en 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 mediante 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 sobre un periodo de tiempo t1 que va de 90 a 420 minutos,

b) subida en 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, la piedra caliza, 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 sub-productos respectivos, y cualquier materia mineral capaz de aportar CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ y SO₃ en cantidades adecuadas o en mezclas.

La calidad de la cocción, y en particular, el respeto en todo punto de una atmósfera oxidante y de temperaturas máximas de 1350°C, es fundamental. La preparación de los clíners según la invención se hará por lo tanto en un horno que permite el respeto de estas condiciones. A título de ejemplo de hornos apropiados para preparar los clíners 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 adecuado para la preparación de clíners 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 adición eventual 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 se ha 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 25%.

El ligante según la presente invención puede también comprender adiciones del mismo tipo que las utilizadas para el cemento Portland tales como, por ejemplo, la piedra caliza, las puzolanas naturales y artificiales, la lechada de alto horno, las cenizas volantes de hogares 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 co-trituración. El fraguado del ligante resulta entonces de la activación de las adiciones por el clínker. En consecuencia, el ahorro de CO₂ con respecto a un cemento de tipo CEM I (según la norma EN 197-1) puede ser considerable, yendo hasta un 90% de reducción de las emisiones de CO₂ según el contenido en añadidos.

Además, para mejorar los rendimientos mecánicos del ligante hidráulico, se podrá añadir del 1 al 10% de piedra caliza (CaCO₃) finamente triturada o "polvo de relleno". La adición de polvo de relleno se puede realizar por mezclado antes o después de la trituración de los constituyentes, por mezclado de los polvos o por co-trituración.

Finalmente, la presente invención se refiere también 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 el descrito anteriormente.

La presente invención se puede ilustrar de manera no limitativa mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1 - Clínters 1 a 5

Se han preparado varios crudos con las materias primas cuyos análisis químicos se detallan en porcentajes máxicos en las tablas siguientes.

Bauxita

Tabla 1

Elementos	Bauxita 1	Bauxita 2	Bauxita 3	Bauxita 4	Bauxita 5
SiO ₂ (en %)	21,86	22,13	14,2	5,73	5,57
Al ₂ O ₃ (en %)	38,48	38,8	53,45	46,19	53,73
CaO (en %)	2,1	2,44	1,12	3,15	0,60
MgO (en %)	0,16	0,17	0,14	0,17	0,01
Fe ₂ O ₃ (en %)	21,15	20,31	12,21	12,96	10,22
TiO ₂ (en %)	1,86	1,85	3,29	2,74	2,67
K ₂ O (en %)	0,1	0,1	0,06	0,07	0,04
Na ₂ O (en %)	0	0	0	0	0,04
P ₂ O ₅ (en %)	0,18	0,18	0,21	0,11	0,06
Mn ₂ O ₃ (en %)	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02
SO ₃ (en %)	0,04	0,07	0,3	0,25	0,07
Otros (en %)	0,02	0,17	0,03	0,03	
Pérdida al fuego (en %)	13,42	13,75	14,92	28,15	26,74
Total	99,40	100	99,96	99,59	99,77

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

Bauxitas 1, 2 y 3: Bauxita origen Sodicapei Villeveyrac.

Bauxita 4: Bauxita de origen hindú.

Bauxita 5: Bauxita Weipa de origen australiano.

Piedra caliza

Tabla 2

Elementos	Piedra caliza 1	Piedra caliza 2	Piedra caliza 3	Piedra caliza 4
SiO ₂ (en %)	1,42	1,77	1,55	1,83
Al ₂ O ₃ (en %)	0,35	2,82	0,38	0,23
CaO (en %)	54,31	50,8	54,51	54,83
MgO (en %)	0,31	0,82	0,33	0,33
Fe ₂ O ₃ (en %)	0,20	0,79	0,21	0,2
TiO ₂ (en %)	0,03	0,18	0,03	0,02
K ₂ O (en %)	0,08	0,05	0,04	0,03
Na ₂ O (en %)	0	0,02	0	0

Elementos	Piedra caliza 1	Piedra caliza 2	Piedra caliza 3	Piedra caliza 4
P ₂ O ₅ (en %)	0,01	0,05	0,01	0,01
Mn ₂ O ₃ (en %)	0,01	0,01	0,01	0,01
SO ₃ (en %)	0,01	1,03	0,02	0,02
Otros (en %)	0,05	0,03	0	
Pérdida al fuego (en %)	42,76	40,94	42,87	42,69
Total	99,54	99,31	99,96	100,2

Se entiende por pérdida al fuego la pérdida de masa constatada después de la cocción a 950°C.
Piedra caliza 1, 2, 3 y 4: Piedra caliza Urganiano extraída en Isère.

5 Anhidrita y yeso

Tabla 3

Elementos	Anhidrita	Yeso 1	Yeso 2
SiO ₂ (en %)	0,04	0,33	0
Al ₂ O ₃ (en %)	0,14	0,31	0
CaO (en %)	42,19	31,18	32,81
MgO (en %)	0,16	0,02	0
Fe ₂ O ₃ (en %)	0,22	0,27	0,02
TiO ₂ (en %)	0,03	0,05	0,02
K ₂ O (en %)	0,01	0,05	0,03
Na ₂ O (en %)	0,02	0,05	0,14
P ₂ O ₅ (en %)	0,04	0,41	0,02
Mn ₂ O ₃ (en %)	0	0	0
SO ₃ (en %)	54,75	43,99	46,29
Otros (en %)	0	2,32	0,02
Pérdida al fuego (en %)	1,99	20,28	20,72
Total	99,59	99,26	100,07

- 10 Se entiende por pérdida al fuego la pérdida de masa constatada después de la cocción a 950°C.
Anhidrita: sub-producto industrial procedente de la industria del flúor.
Yeso 1: sub-producto industrial procedente de la fabricación de ácido fosfórico
Yeso 2: producto de laboratorio de la marca Merck.

15 Sílice y óxidos de hierro

Tabla 4

Elementos	Sílice	Óxido de hierro
SiO ₂ (en %)	99,31	0
Al ₂ O ₃ (en %)	0	0
CaO (en %)	0,1	0
MgO (en %)	0	0
Fe ₂ O ₃ (en %)	0,2	100
TiO ₂ (en %)	0	0
K ₂ O (en %)	0,04	0
Na ₂ O (en %)	0,01	0
P ₂ O ₅ (en %)	0	0
Mn ₂ O ₃ (en %)	0,02	0
SO ₃ (en %)	0	0
Otros (en %)	0,02	0
Pérdida al fuego (en %)	0,15	0
Total	99,85	100

- 20 Se entiende por pérdida al fuego la pérdida de masa constatada después de la cocción a 950°C.
Sílice pura de tipo *Sílice Sifracó*.
Óxido de hierro puro o procedente de la extracción minera.

Preparación de los clínkers 1 a 5

- 25 Para cada clínker, se ha efectuado una mezcla íntima de los diferentes constituyentes en las proporciones detalladas en la tabla 5 siguiente (pasando todo a 100 µm).

Tabla 5

	Bauxita		Yeso		Anhidrita (en %)	Piedra caliza		Sílice (en %)	Óxido de hierro (en %)
	n°	%	n°	%		n°	%		
Clínker 1	1	37,2	-	-	10,4	1	52,4	-	-
Clínker 2	2	33,6	1	11,2	-	2	55,2	-	-
Clínker 3	3	40,1	-	-	12,2	3	47,7	-	-
Clínker 4	4	41,6	2	13,6	-	4	42,3	2	0,5
Clínker 5	5	40,6	2	14,7	-	1	41,6	-	3,1

- 5 Se ha realizado una cocción en un horno continuo tal como el descrito en la solicitud de patente WO-A-2009/122065, a 1305°C durante 30 minutos.

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 baja por la torre, por los gases que suben a contracorriente en ésta.

- 10 Después, la materia es admitida en la sección horizontal del horno continuo a través un extractor, y es llevada hasta la zona de clinkerización (1305°C) en un periodo de 30 minutos y la temperatura se mantiene durante 30 minutos.

- 15 A la salida de la zona de clinkerización, la temperatura disminuye hasta 1200°C en un periodo de 6 minutos.

Finalmente, el clínker es enviado al enfriador en el que sufre un templado rápido para alcanzar la temperatura ambiente en 10 minutos.

- 20 La química "real" de los clínkers obtenidos se detalla en la tabla 6 siguiente.

Tabla 6

	Clínker 1	Clínker 2	Clínker 3	Clínker 4	Clínker 5
SiO ₂ (en %)	12,77	12,09	8,92	7,51	4,35
Al ₂ O ₃ (en %)	20,22	20,42	29,53	28,97	32,30
CaO (en %)	47,10	46,62	42,64	42,66	40,55
MgO (en %)	0,32	0,67	0,28	0,32	0,2
Fe ₂ O ₃ (en %)	10,54	10,11	6,86	8,93	10,57
TiO ₂ (en %)	1,08	1,13	2,02	1,9	1,82
K ₂ O (en %)	0,10	0,11	0,08	0,08	0,04
Na ₂ O (en %)	0,01	0,03	0,02	0,04	0
P ₂ O ₅ (en %)	0,1	0,19	0,13	0,08	0,04
Mn ₂ O ₃ (en %)	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01
SO ₃ (en %)	7,13	7,59	9,26	9,36	10,42
Otros (en %)	0,02	0,3	0,03	0	0,01
Pérdida al fuego (en %)	0,41	0,39	0,41	0,31	0,08
Total	99,82	99,67	100,2	100,19	100,39

- 25 Se entiende por pérdida al fuego la pérdida de masa constatada después de la cocción a 950°C.

Las fases cristalográficas obtenidas para cada clínker y así como sus porcentajes se detallan en la tabla 7 siguiente.

30

Tabla 7

		Clínker 1	Clínker 2	Clínker 3	Clínker 4	Clínker 5
C₄A_xF_y\$_z	x	2,35	2,27	2,95	2,56	2,62
	y	0,33	0,29	0,05	0,29	0,18
	z	1,09	1	1	1,03	0,98
	%	44	45	58,6	69,6	71,3
C₆A_xF_y	x'	1	1	1	0	0,9
	y'	2,23	2,37	2,22	0	2,1
	%	12	9,8	1,4	0	7,7
C₂S_β (en %)		30,4	28,9	13,9	11,2	8,4
C₂S_αh (en %)		4,8	5,5	9	7,6	0
Otras fases (en %)		8,8	10,8	17,1	11,6	12,6

Ejemplo 2 - Cementos 1 a 5Preparación de los cementos 1 a 5

Los clíners 1 a 5 obtenidos según el ejemplo 1 anterior se trituraron con respectivamente el 10, el 10, el 12, el 14,5 y el 15,5% de anhidrita 1 de manera que el rechazo a 100 µm sea nulo.

Los cementos así obtenidos a partir de los clíners 1 a 5 se designan respectivamente como cemento 1, cemento 2, cemento 3, cemento 4 y cemento 5.

Tiempo de fraguado

El comienzo y el final del fraguado se evalúan según la norma EN196-3 sobre pasta pura de cemento con la búsqueda del E/C por medición de la consistencia gracias al aparato de Vicat.

Los tiempos de fraguado de los cementos 1 a 5 se detallan en la tabla 8 siguiente.

Tabla 8

	Cemento 1	Cemento 2	Cemento 3	Cemento 4	Cemento 5
E/C	0,27	0,32	0,27	0,28	0,27
Comienzo del fraguado (en min)	12	15	21	75	122
Fin de fraguado (en min)	27	40	49	147	219

Los resultados obtenidos han permitido establecer la correlación existente entre el contenido total en C₂S y el tiempo de comienzo del fraguado (figura 2).

Se destaca que los cementos preparados a partir de clíners que contienen menos del 20% de C₂S (cementos 4 y 5) poseen un tiempo de fraguado significativamente ampliado con respecto a los cementos preparados a partir de clíners que contienen más del 20% de C₂S (cementos 1 a 3).

El cemento 5 posee incluso un tiempo de comienzo del fraguado comparable con cementos a base de clinker Portland.

Resistencia mecánica

A partir de estos cementos, se realiza un mortero según la norma EN196-1 cuya composición es la siguiente:

- 450 g de cemento;
- 1350 g de arena normalizada;
- 225 g de agua.

La resistencia mecánica del mortero se mide sobre probetas de morteros prismáticas 4x4x16 cm³ preparadas a 20°C utilizando unos moldes metálicos y desmoldadas a las 24 h. Las probetas se conservan después en agua a 20°C hasta el final de la medición.

La resistencia de las muestras obtenidas se ensaya según la norma EN196-1.

Los resultados de las mediciones de la resistencia en compresión (R_c) se detallan en la tabla 9 siguiente.

Tabla 9

	Cemento 1	Cemento 2	Cemento 3	Cemento 4	Cemento 5
R_c 2 días	29	32,6	49,7	41,7	59,1
R_c 7 días	33,7	42,1	63,1	57,4	68,2
R_c 28 días	37,5	42,4	63,7	61,5	69,7

Parece que los cementos preparados a partir de clinker que contienen contenidos más débiles en C₂S (cementos 3, 4 y 5) poseen una mejor resistencia mecánica que los cementos preparados a partir de clinker que contienen unas cantidades más importantes de C₂S (cementos 1 y 2).

REIVINDICACIONES

1. Clínker sulfoaluminoso que comprende como composición fásica, con respecto al peso total del clínker:

- 5 - del 20 al 90% de fase sulfoaluminato de calcio dopado en hierro que corresponde a la fórmula $C_4A_xF_yS_z$ con
 - x variando de 2 a 3,
 - y variando de 0,05 a 0,5,
 - y z variando de 0,8 a 1,2;
- 10 - del 0 al 25% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general $C_6A_xF_y$, con x' variando de 0 a 1,5 e y' variando de 0,5 a 3; y
- 15 - menos del 20% de fase belita C_2S ; y
- menos del 2% de fase $C_{11}S_4B$.
- 20 2. Clínker según la reivindicación 1, caracterizado por que contiene del 30 al 80% de fase sulfoaluminato de calcio dopado en hierro $C_4A_xF_yS_z$.
3. Clínker según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que x varía de 2,1 a 2,9.
- 25 4. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que contiene del 0 al 20% de fase aluminoferrita cálcica $C_6A_xF_y$.
5. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que x' varía de 0,65 a 1,3 y/o y' varía de 1,5 a 2,5.
- 30 6. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que contiene menos del 1% de fase $C_{11}S_4B$.
7. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que contiene menos del 15% de fase belita C_2S .
- 35 8. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que contiene menos del 3% de cal libre CaO.
9. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que contiene menos del 5% de C\$.
- 40 10. Clínker según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que contiene menos del 10% de C_2AS .
11. Ligante hidráulico que comprende un clínker según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 45 12. Lechada que comprende un ligante según la reivindicación 11.
13. Hormigón que comprende un ligante según la reivindicación 11.
14. Mortero que comprende un ligante según la reivindicación 11.

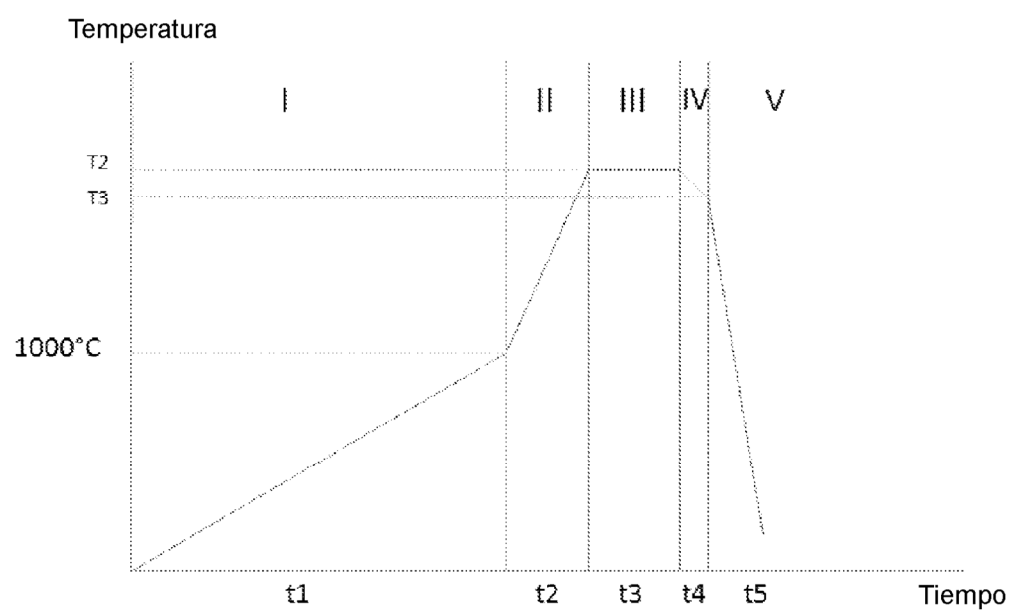


Figura 1: perfil de cocción

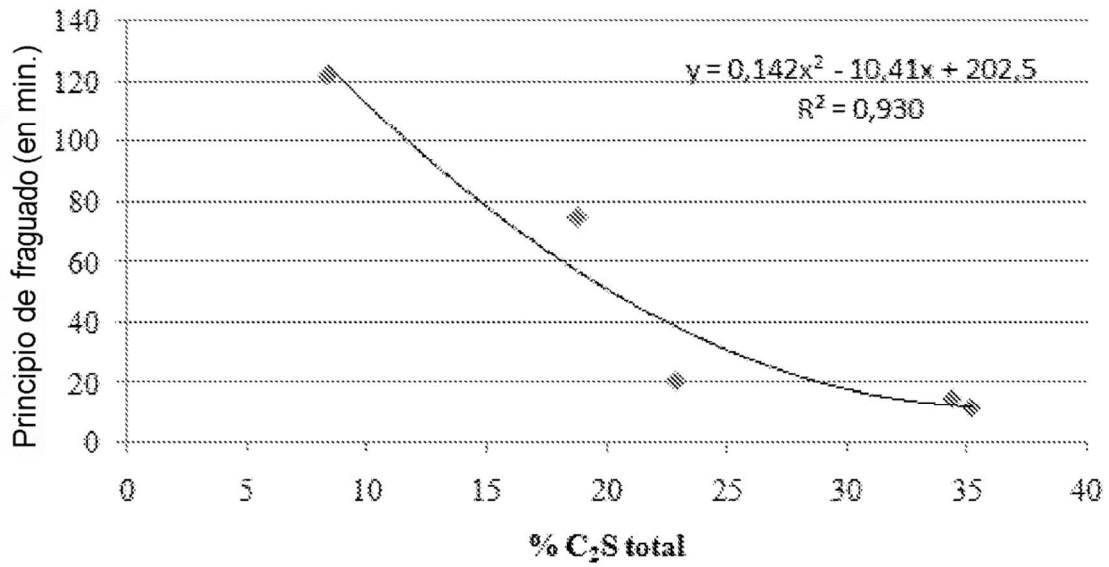


Figura 2: correlación entre el contenido total en C₂S y el tiempo de principio de fraguado