



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2011/07/20
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2012/01/26
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2018/05/22
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/12/11
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2011/051744
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2012/010800
(30) Priorité/Priority: 2010/07/21 (FR10/55926)

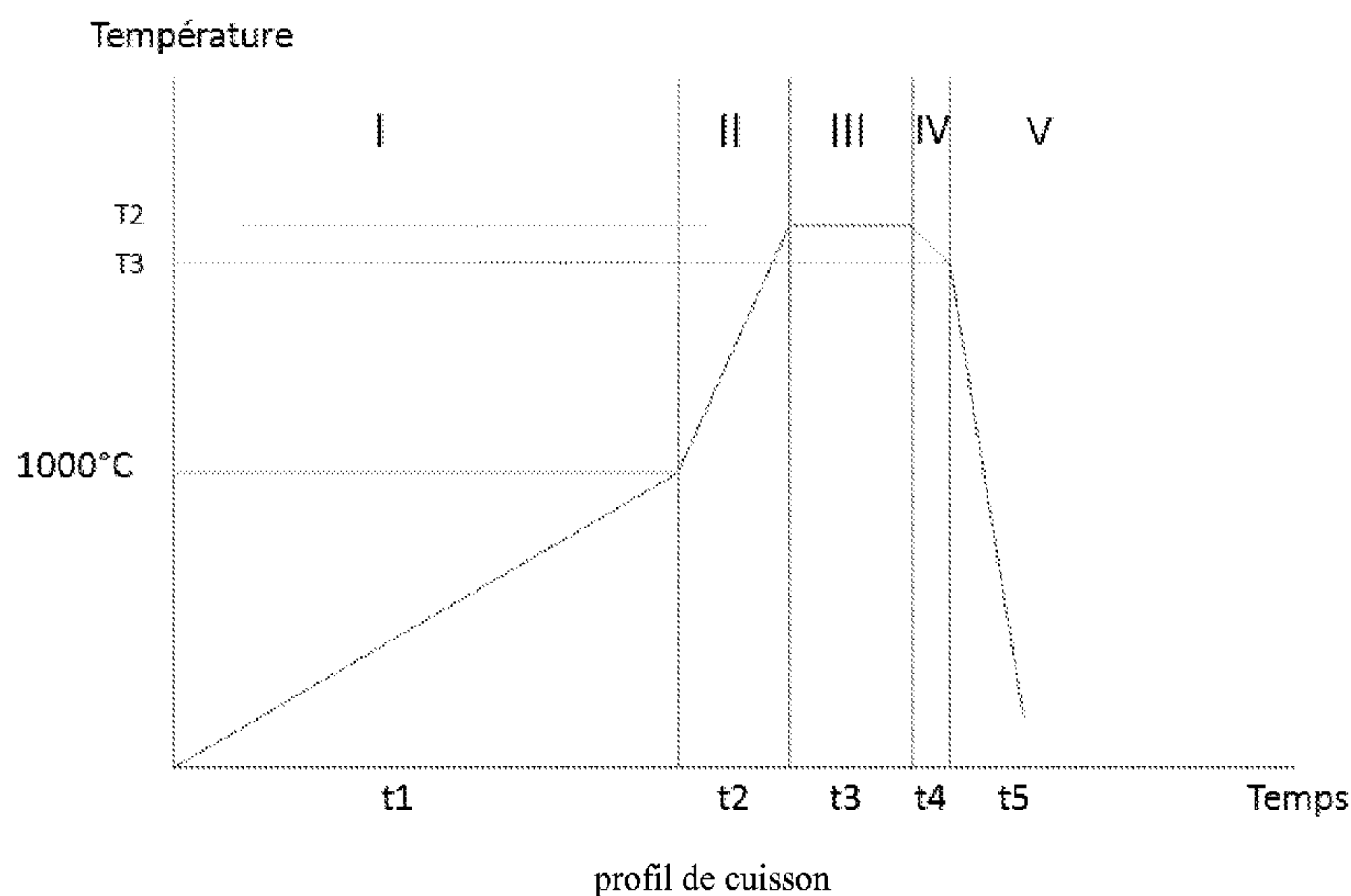
(51) Cl.Int./Int.Cl. *C04B 7/32* (2006.01),
C04B 28/02 (2006.01), *C04B 28/06* (2006.01),
C04B 7/345 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
BARNES-DAVIN, LAURY, FR;
MERIC, PASCAL, FR;
PASQUIER, MICHEL, FR;
BEAUVENT, GUY, FR

(73) Propriétaire/Owner:
VICAT, FR

(74) Agent: NORTON ROSE FULBRIGHT CANADA
LLP/S.E.N.C.R.L., S.R.L.

(54) Titre : CLINKER SULFO-BELITIQUE DOPE EN FER
(54) Title: IRON-DOPED SULFO-BELITE CLINKER



(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention a pour objet un nouveau clinker sulfo-bélitique dopé en fer, un procédé de préparation de ce clinker, ainsi que l'utilisation du clinker pour la préparation de liant hydraulique et, par la suite, de coulis, béton ou mortier.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 janvier 2012 (26.01.2012)

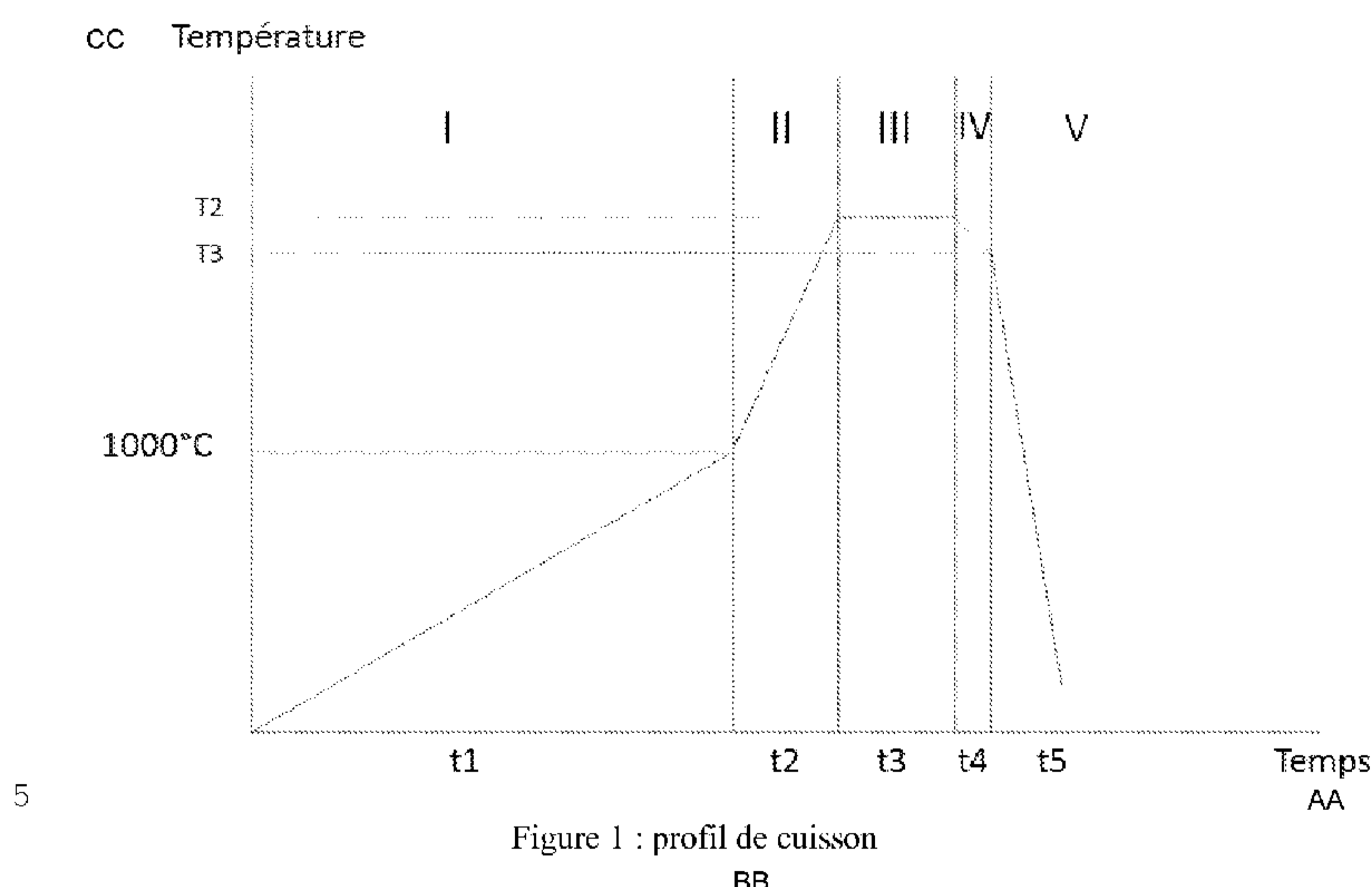
(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/010800 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C04B 7/32 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01)
C04B 7/345 (2006.01) C04B 28/06 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/051744
- (22) Date de dépôt international :
20 juillet 2011 (20.07.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
10/55926 21 juillet 2010 (21.07.2010) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
VICAT [FR/FR]; Tour Manhattan, 6 place de l'Iris,
F-92095 Paris La Defense (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BARNES-
DAVIN, Laury [FR/FR]; 7 allée des Terrasses de Criel,
F-38500 Voiron (FR). MERIC, Pascal [FR/FR]; 43 rue
du Saugey, F-38300 Bourgoin-jallieu (FR). PASQUIER,
Michel [FR/FR]; 14 rue du Docteur Mouisset, F-69006
Lyon (FR). BEAUVENT, Guy [FR/FR]; 2667 rue de
Belle, La Maloterie, F-62720 Wierre Effroy (FR).
- (74) Mandataire : CABINET GERMAIN & MAUREAU;
B.P. 6153, F-69466 LYON, Cedex 06 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : IRON-DOPED SULPHOALUMINATE-BELITE CLINKER

(54) Titre : CLINKER SULFO - BÉLITIQUE DOPÉ EN FER



AA TIME
BB BURNING PROFILE
CC TEMPERATURE

(57) Abstract : The present invention relates to a novel iron-doped sulphoaluminate-belite clinker, a process for preparing this clinker, and also the use of the clinker for the preparation of hydraulic binder and, consequently, of grout, concrete or mortar.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un nouveau clinker sulfo-bélitique dopé en fer, un procédé de préparation de ce clinker, ainsi que l'utilisation du clinker pour la préparation de liant hydraulique et, par la suite, de coulis, béton ou mortier.

WO 2012/010800 A1 

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

CLINKER SULFO-BÉLITIQUE DOPÉ EN FER

La présente invention a pour objet un nouveau clinker sulfo-bélitique dopé en fer, un procédé de préparation de ce clinker, ainsi que l'utilisation du clinker pour la préparation
5 de liant hydraulique et, par la suite, de coulis, béton ou mortier.

La fabrication des liants hydrauliques, et notamment celle des ciments, consiste essentiellement en une calcination d'un mélange de matières premières judicieusement choisies et dosées, aussi désigné par le terme de « cru ». La cuisson de ce cru donne un
10 produit intermédiaire, le clinker, qui, broyé avec d'éventuels ajouts minéraux, donnera du ciment. Le type de ciment fabriqué dépend de la nature et des proportions des matières premières ainsi que du procédé de cuisson. On distingue plusieurs types de ciments : les ciments Portland (qui représentent la très grande majorité des ciments produits dans le monde), les ciments alumineux (ou d'aluminate de calcium), les ciments prompts
15 naturels, les ciments sulfo-alumineux, les ciments sulfo-bélitiques et d'autres variétés intermédiaires. Comme ces familles ne sont pas totalement disjointes, il est préférable de les décrire par leurs constituants chimiques et minéralogiques.

Les ciments les plus répandus sont les ciments Portland. Les ciments Portland sont
20 obtenus à partir de clinker Portland, obtenus après clinkérisation à une température de l'ordre de 1450°C d'un cru riche en carbonate de calcium dans un four.

La préparation de tels ciments présente le désavantage de dégager beaucoup de CO₂. L'industrie du ciment est donc aujourd'hui à la recherche d'une alternative valable au
25 ciment Portland, c'est-à-dire des ciments présentant au moins les mêmes caractéristiques de résistance et de qualité que les ciments Portland, mais qui, lors de leur production, dégageraient moins de CO₂.

A ce titre, ces dernières années, les recherches se sont orientées vers les ciments dits
30 sulfo-alumineux et sulfo-bélitiques, qui dégagent moins de CO₂ que les ciments Portland lors de leur production.

Le clinker étant le résultat d'une calcination à haute température, les éléments sont essentiellement présents sous forme d'oxydes. Les clinkers permettant la préparation de
35 ciments sulfo-alumineux ou de ciments sulfo-bélitiques se rapportent à un procédé de

fabrication d'un clinker à partir d'un cru constitué par un mélange comprenant les composés CaCO_3 , Al_2O_3 , et/ou $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaSO_4 , SiO_2 , Fe_2O_3 et/ou un produit contenant de la silice ou des silicates tel que l'argile, tous ces composés étant présents sous forme anhydre ou hydratée, individuellement ou en combinaison. Le cru peut être préparé avec
5 toutes matières minérales naturelles ou synthétiques capables d'apporter du calcium, du silicium, du soufre, du fer et de l'aluminium.

Dans le cadre de ces recherches, de nombreux clinkers sulfoalumineux ont été décrits. On peut par exemple citer la demande de brevet internationale WO-A-2006/018569 décrivant
10 des clinkers sulfoalumineux bélitiques comprenant 5 à 25% de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $\text{C}_2\text{AF}_{(1-x)}$, avec x compris entre 0,2 et 0,8 ; 15 à 35% de phase sulfoaluminate de calcium « yee' limite » ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) ; 40 à 75% de bélite (C_2S) ; et de 0,01 à 10% d'une ou plusieurs phases mineures. Comme mentionné dans cette demande de brevet, de tels clinkers contiennent, en comparaison
15 avec la phase alite (C_3S), la principale composante des ciments Portland, une quantité plus élevée de phase bélite (C_2S), ce qui est tout à fait bénéfique, puisque cela conduit à la réduction des émissions industrielles de CO_2 et de la consommation énergétique. D'autre part, la bélite contribue au développement de la résistance à long terme du ciment sulfo-alumineux bélitique. Cependant, la plupart des clinkers décrits dans cette demande
20 de brevet contiennent du bore, ce qui présente un désavantage économique notable compte-tenu du prix et de la rareté de ce constituant.

D'autre part, les clinkers décrits dans la demande de brevet internationale WO-A-2006/018569 ne font pas mention de la présence d'une phase sulfoaluminate de calcium
25 dopé en fer qui permettrait une amélioration de la prise et de la résistance mécanique à la compression à court, moyen et long terme du ciment préparé à partir du clinker.

Jusqu'à présent, les problématiques de collage des matériaux aux parois du four au moment de la cuisson des crus, principalement dus à la présence de fer dans les crus
30 utilisés pour la préparation, ont empêché le développement des clinkers sulfoalumineux riches en fer.

L'utilisation d'alkanolamines telles que par exemple la diéthanolamine et la triéthanolamine comme accélérateurs afin de raccourcir le temps de prise et d'augmenter
35 les résistances mécaniques à la compression mesurées à 1 jour est parfaitement connue

pour les bétons contenant du ciment Portland. La demande de brevet internationale WO-A-2009/118652 décrit l'adjonction de composés alkanolamines aux clinkers sulfoalumineux bélitiques décrits dans la demande de brevet internationale WO-A-2006/018569 afin d'améliorer les propriétés mécaniques à la compression à long terme (plus de 30 jours), préférentiellement à plus de 60 jours, et plus préférentiellement à plus de 90 jours, du ciment préparé à partir du clinker. Cependant, dans ce cas l'usage d'alkanolamine ne fait qu'améliorer artificiellement les performances intrinsèques faibles d'un clinker donné, tandis qu'une minéralogie adaptée du clinker obtenue à partir d'un choix judicieux de la nature et proportion des matières premières utilisées pour la cuisson permet l'obtention de propriétés mécaniques satisfaisantes sans avoir recours à un tel additif organique.

Il y a donc un besoin de trouver de nouveaux clinkers pouvant être préparés à des températures largement inférieures à 1425°C, réduisant ainsi fortement les émissions de CO₂ lors de leur préparation comparé au clinkers dits « Portland », tout en maintenant voire en améliorant les propriétés mécaniques des ciments et bétons préparés à partir de ces clinkers en comparaison de ceux préparés à partir d'un clinker Portland.

Il a maintenant été trouvé de façon toute à fait surprenante que le dopage en fer de certains clinkers sulfo-bélitique préparés dans des conditions de cuisson spécifiques permettait de résoudre ces différentes problématiques, sans pour autant que l'on observe des phénomènes de collage lors de la cuisson des crus. De plus, ces clinkers ne nécessitent pas la présence de bore ni l'adjonction d'additifs pour améliorer la qualité des ciments et bétons préparés.

Il a en effet été observé, de façon toute à fait surprenante, que de tels clinkers préparés selon le procédé de l'invention permettaient la préparation de ciments présentant une réactivité hydraulique et une résistance accrue en comparaison des ciments préparés à partir des clinkers décrits dans la demande de brevet internationale WO 2006/018569, tout en permettant de réduire les émissions de CO₂ de près de 35% lors de leur préparation en comparaison de clinkers de type Portland.

Brève Description de la Figure

La figure 1 illustre le profil de température pour procéder à la cuisson du cru selon le procédé de l'invention.

La présente invention a donc tout d'abord pour objet un clinker sulfo-béltique comprenant comme composition phasique, par rapport au poids total du clinker :

- de 5 à 60 % de phase sulfoaluminate de calcium dopé en fer correspondant à la formule $C_4A_xF_y\$_z$ avec
 - 5 ➤ x variant de 2 à 3,
 - y variant de 0 à 0.5 et y étant différent de 0,
 - et z variant de 0.8 à 1.2 ;
- de 0 à 25 % de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_6A_{x'}F_{y'}$, avec x' variant de 0 à 1.5 et y' variant de 0.5 à 3 ; et
- 10 - de 20 à 70% de phase bélite C_2S ;
- moins de 10% de phase $C_{11}S_4B$.

Le clinker selon la présente invention permet la préparation de ciments présentant une réactivité hydraulique et une résistance accrue en comparaison des ciments décrits dans
15 l'art antérieur et les ciments Portland. De plus, le clinker selon la présente invention peut être préparé à des températures ne dépassant pas 1350°C, ce qui limite d'une part les émissions de CO_2 , et d'autre part la destruction de phase sulfoaluminate de calcium dopé en fer. Enfin, les clinkers selon l'invention peuvent être préparés à partir de crus ayant une teneur en fer élevée sans pour autant observer d'augmentation des phénomènes de
20 collage. Cette caractéristique des clinkers selon la présente invention permet l'utilisation d'une gamme plus large de matériaux pour le préparer, tels que par exemple de la bauxite riche en fer.

Dans le cadre de la présente invention, les notations suivantes sont adoptées pour
25 désigner les composants minéralogiques du ciment :

- C représente CaO ;
- A représente Al_2O_3 ;
- F représente Fe_2O_3 ;
- S représente SiO_2 ; et
- 30 - \$ représente SO_3 .

Ainsi, par exemple, la phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_6A_{x'}F_{y'}$ correspond en réalité à une phase $(CaO)_6.(Al_2O_3)_{x'}.(Fe_2O_3)_{y'}$.

De plus, dans le cadre de la présente invention, les proportions exprimées en % correspondent à des pourcentages massiques par rapport au poids total de l'entité (clinker ou liant hydraulique) considérée.

5 De préférence, la présente invention a pour objet un clinker sulfo-bélitique dans lequel les caractéristiques suivantes sont choisies seules ou en combinaison :

- le clinker contient de 10 à 50% de phase sulfoaluminatate de calcium dopé en fer $C_4A_xF_yS_z$;
- x varie de 2.1 à 2.9, de préférence de 2.2 à 2.8;
- 10 - y varie de 0.05 à 0.5, de préférence 0.1 à 0.5 ;
- la phase sulfoaluminatate de calcium contient de l'alumine, du fer et du soufre avec x variant de 2.1 à 2.9, de préférence de 2.2 à 2.8, y variant de 0.05 à 0.5, de préférence de 0.1 à 0.5, et z variant de 0.8 à 1.2 ;
- le clinker contient de 0 à 20% de phase aluminoferrite calcique $C_6A_xF_y$;
- 15 - x' varie de 0.65 à 1.3 ;
- y' varie de 1.5 à 2.5 ;
- la phase aluminoferrite calcique $C_6A_xF_y$ contient de l'alumine et du fer avec x' variant de 0.65 à 1.3 et y' variant de 1.5 à 2.5 ;
- le clinker contient de 30 à 55% de phase bélite C_2S ; et/ou
- 20 - le clinker contient moins 5% de phase $C_{11}S_4B$, de préférence encore moins de 2% de phase de phase $C_{11}S_4B$. De façon toute à fait préférée, le clinker est exempt de phase $C_{11}S_4B$.

25 Préférentiellement, les clinkers selon l'invention sont totalement exempts de bore additionné de manière intentionnelle

D'autres phases minoritaires peuvent apparaître dans la constitution du clinker. Ces phases mineures peuvent être constituées de la chaux libre CaO, de l'anhydrite C\$, de la Gélénite C_2AS , de la Mayenite $C_{12}A_7$, de la Périclase MgO, de la Perovskite CT, C_3FT ,
30 C_4FT_2 . De façon préférée, le clinker selon l'invention contient :

- moins de 3% de CaO, de préférence moins de 1% de CaO ;
- moins de 5% de C\$, de préférence moins de 2% de C\$; et/ou
- moins de 10% de C_2AS , de préférence moins de 5% de C_2AS .

Le clinker selon la présente invention doit être préparé dans des conditions précises afin d'éviter tout phénomène de collage au cours de la cuisson. Ainsi, la présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un clinker tel que décrit précédemment, comprenant les étapes suivantes :

- 5 1) préparation d'un cru à partir des matières premières suivantes :
 - de 0.1 à 40% de bauxite, marnes, boues rouges et/ou de toutes autres roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques ou dérivés minéraux de l'industrie à forte teneur en aluminium ;
 - de 0.1 à 12% de gypse, borogypse, phosphogypse, desulfogypse, anhydrite et/ou
10 hémihydrate ;
 - de 0.1 à 65% de calcaire et/ou de toutes autres roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques ou dérivés minéraux de l'industrie à forte teneur en calcium ;
 - de 0 à 12% de quartz, silice, silice expansée, fumée de silice ou de toutes autres
15 roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques ou dérivés minéraux de l'industrie à forte teneur en silicium ; et
 - de 0 à 12% d'oxyde de fer et/ou sulfate de fer et/ou sulfures de fer et/ou toutes matières minérales naturelles ou synthétiques riches en fer et/ou en soufre ;
- 2) mélange (éventuellement par cobroyage) des matières premières,
- 20 3) cuisson du mélange des matières premières à une température T2 allant de 1150°C à 1300°C selon les étapes suivantes :
 - a) passage de la température ambiante à une température allant de 800°C à 1200°C sur une période de temps t1 allant de 20 à 500 minutes,
 - b) montée en température jusqu'à la température finale souhaitée T2, sur une période
25 de temps t2 allant de 15 à 60 minutes,
 - c) maintien de la température à T2, sur une période de temps t3 allant de 0 à 60 minutes,
 - d) diminution de la température de T2 à T3, T3 étant supérieure ou égale à 1100°C, sur une période de temps t4 allant de 0 à 15 minutes,
 - 30 e) trempe et refroidissement rapide du clinker jusqu'à la température ambiante, sur une période de temps t5 allant de 5 à 60 minutes.

Pour plus de clarté, le profil de température suivi pour procéder à la cuisson du cru selon le procédé de l'invention est illustré par la Figure 1.

De préférence, l'étape de cuisson du procédé selon la présente invention est conduite à une température T2 allant de 1250°C à 1300°C.

De façon préférée, l'étape de cuisson du procédé selon la présente invention est conduite
5 à une température T2, dans les conditions suivantes :

- a) passage de la température ambiante à 1000°C sur une période de temps t1 allant de 90 min à 420 minutes,
- b) montée en température jusqu'à la température finale souhaitée T2, sur une période de temps t2 allant de 25 à 45 minutes,
- 10 c) maintien de la température à T2, sur une période de temps t3 allant de 0 et 30 minutes,
- d) diminution de la température de T2 à 1200°C, sur une période de temps t4 allant de 5 à 10 minutes,
- 15 e) trempe et refroidissement rapide du clinker jusqu'à la température ambiante en 10 minutes.

Le clinker selon la présente invention peut être préparé à partir de différentes matières premières telles que les boues rouges, la bauxite, le calcaire, les marnes, le gypse ou toute
20 autre source de sulfate de calcium, la silice, les oxydes de fer, les sulfates de fer et les sulfures de fer naturels ou leurs sous-produits respectifs, et toute matière minérale capable d'apporter CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ et SO₃ en quantités adéquates ou en mélanges.

La qualité de la cuisson, et notamment les respects en tout point d'une atmosphère
25 oxydante et des températures maximum de 1350°C, est fondamentale. La préparation des clinkers selon l'invention se fera donc dans un four permettant le respect de ces conditions. A titre d'exemple de fours appropriés pour préparer les clinkers selon la présente invention, on peut citer le four décrit dans la demande de brevet internationale publiée sous le numéro WO-A-2009/122065. Le four décrit dans cette demande de brevet
30 est particulièrement approprié pour la préparation de clinkers selon l'invention car il contribue à respecter le profil thermique précédemment décrit.

Le clinker selon la présente invention peut être utilisé pour préparer un liant hydraulique, par exemple du ciment, par broyage et éventuel ajout de gypse, d'anhydrite ou
35 d'hémihydrate. La présente invention concerne donc également un liant hydraulique

comprenant un clinker tel que décrit précédemment sous forme broyé. Préférentiellement, le liant hydraulique selon la présente invention comprend également un ajout de gypse, d'anhydrite ou d'hémihydrate, dans des proportions pouvant aller jusqu'à 20%.

5 Le liant hydraulique selon la présente invention peut également comprendre des ajouts du même type que ceux utilisés pour le ciment Portland tels que par exemple le calcaire, les pouzzolanes naturelles et artificielles, le laitier de haut fourneau, les cendres volantes de foyers au charbon et les fumées de silice. Cet ajout est réalisé par mélange avant ou après le broyage des constituants, par mélange des poudres ou par cobroyage. La prise du liant
10 est alors la résultante de l'activation des ajouts par le clinker. En conséquence l'économie de CO₂ par rapport à un ciment de type CEM I (suivant la norme EN 197-1) peut être considérable, allant jusqu'à 90% de réduction des émissions de CO₂ selon la teneur en ajout.

De plus, pour améliorer les performances mécaniques du liant hydraulique, on pourra
15 ajouter de 1 à 5% de calcaire (CaCO₃) finement broyé ou « filler ». L'ajout de « filler » peut être réalisé par mélange avant ou après le broyage des constituants, par mélange des poudres ou par cobroyage.

Enfin, la présente invention concerne également les différents produits préparés à partir
20 du liant décrit précédemment, en particulier les coulis, les bétons et les mortiers. Ainsi, la présente invention a également pour objet un coulis, un béton ou un mortier comprenant le liant hydraulique tel que décrit précédemment.

La présente invention peut être illustrée de façon non limitative par les exemples
25 suivants.

Exemple 1

Un cru a été réalisé avec les matières premières dont les analyses chimiques sont rapportées dans le tableau suivant :

5

Éléments	Bauxite	Gypse	Calcaire	Silice	Sulfate de Fer	Oxyde de Fer
SiO₂ (en %)	6.39	0.41	0.19	98.25		
Al₂O₃ (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		
Fe₂O₃ (en %)	9.33	0.06	0.3	0	28.74	100
TiO₂ (en %)	2.65	0.05	0.01	0		
K₂O (en %)	0.01	0.04	0.04	0		
Na₂O (en %)	0	0.02	0	0.67		
P₂O₅ (en %)	0.06	0.72	0.02	0		
Mn₂O₃ (en %)	0	0	0.01	0		
SO₃ (en %)	0.18	44.64	0.06	0	28.83	
Autres non volatils (en %)	0.01	1.17	0.074	0		
Perte au feu (en %)	26.51	20.32	43.28	0.19	42.44	
Total	99.31	99.17	99.43	99.65	100	100

On entend par perte au feu la perte de masse constatée après cuisson à 950°C.

Bauxite : Bauxite Weipa origine Australie.

10

Gypse : sous produit industriel issu de la fabrication d'acide phosphorique.

Sulfate de fer technique ou industriel.

15

Sulfure de fer issu de l'extraction minière, de formule FeS₂ contenant de 44 à 48% de Fe.

Un mélange intime a été effectué dans les proportions suivantes (tout passant à 100 µm) :

	Bauxite	Gypse	Calcaire	Silice	Sulfure de fer	Oxyde de fer
%	22.11	2.36	60.56	8.19	2.36	4.42

Les chimies prévisionnelles et réellement obtenus du cru et du clinker sont données ci-dessous.

Éléments	Chimie prévisionnelle du cru	Chimie réelle du cru	Chimie prévisionnelle du clinker	Chimie réelle du clinker
SiO₂ (en %)	9.59	10.05	13.84	14.16
Al₂O₃ (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
Fe₂O₃ (en %)	8.24	7.96	11.89	11.35
TiO₂ (en %)	0.59	0.60	0.86	0.99
K₂O (en %)	0.03	0.03	0.04	0.06
Na₂O (en %)	0.06	0.06	0.08	0.03
P₂O₅ (en %)	0.04	0.06	0.06	0.07
Mn₂O₃ (en %)	0.01	0.02	0.01	0.02
SO₃ (en %)	4.28	4.55	6.17	5.64
Autres non volatils (en %)	0.07	0.06	0.11	0.08
Perte au feu (en %)	30.21	29.9	0	0.59
Total	99.46	99.81	100	99.99

Une cuisson dans un four à passage tel que celui décrit dans la demande de brevet WO-A-2009/122065, a été réalisée à 1280°C pendant 20 minutes.

Le mélange cru est introduit dans la tour de préchauffage et chauffé depuis la température ambiante jusqu'à 1050°C en 410 minutes au fur et à mesure de sa descente dans la tour, par les gaz remontant à contre-courant dans celle-ci.

- 5 La matière est ensuite admise dans la section horizontale du four à passage via un extracteur, et amenée jusqu'à la zone de clinkérisation (1280°C) sur une période de 30 minutes et la température est maintenue pendant 20 minutes.

10 En sortie de la zone de clinkérisation, la température diminue jusqu'à 1200°C sur une période de 6 minutes.

Enfin, le clinker est envoyé dans le refroidisseur où il subit une trempe rapide pour atteindre la température ambiante en 10 minutes.

- 15 Les phases cristallographiques obtenues sont les suivantes :

Composition minéralogique	%
$C_4A_xF_yS_z$ avec $x=2.34$, $y=0.27$ et $z=1.03$	40.48
$C_6A_xF_y$ avec $x'=1$ et $y'=2.09$	10.68
$C_2S \alpha'h$	11.27
$C_2S \beta$	28.98
Autres phases	8.59

Exemple 2

En utilisant les matières premières identiques à celles mentionnées dans l'exemple 1, un mélange intime a été effectué dans les proportions suivantes (tout passant à 100 µm) :

5

	Bauxite	Gypse	Calcaire	Silice	Sulfate de fer	Oxyde de fer
%	21.11	5.46	56.0	7.82	5.46	4.17

Les chimies prévisionnelles et réellement obtenus du cru et du clinker sont données ci-dessous.

Éléments	Chimie prévisionnelle du cru	Chimie réelle du cru	Chimie prévisionnelle du clinker	Chimie réelle du clinker
SiO₂ (en %)	9.16	9.61	13.83	14.33
Al₂O₃ (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
Fe₂O₃ (en %)	7.87	7.81	11.9	11.6
TiO₂ (en %)	0.57	0.64	0.86	0.95
K₂O (en %)	0.03	0.01	0.04	0.01
Na₂O (en %)	0.05	0.01	0.08	0.01
P₂O₅ (en %)	0.06	0.06	0.09	0.09
Mn₂O₃ (en %)	0.01	0	0.01	0.02
SO₃ (en %)	4.08	4.35	6.17	5.89
Autres non volatils (en %)	0.11	0.11	0.16	0.17
Perte au feu (en %)	33.27	32.38		0.5
Total	99.46	99.71	100	100.16

10

Une cuisson dans un four à passage a été réalisée selon les modalités de l'exemple 1.

Les phases cristallographiques obtenues sont les suivantes :

Composition minéralogique	%
$C_4A_xF_yS_z$ avec $x=2.34$, $y=0.31$ et $z=1.08$	37.74
$C_6A_x'F_{y'}$ avec $x'=1.12$ et $y'=2.11$	11.43
$C_2S \alpha'h$	14.75
$C_2S \beta$	25.67
Autres phases	10.41

5 Exemple 3

En utilisant les matières premières identiques à celles mentionnées dans l'exemple 1, un mélange intime a été effectué dans les proportions suivantes (tout passant à 100 μm) :

	Bauxite	Gypse	Calcaire	Silice	Sulfate de fer	Oxyde de fer
%	21.62	9.21	55.3	8.01	0	5.86

10

Les chimies prévisionnelles et réellement obtenus du cru et du clinker sont données ci-dessous.

Éléments	Chimie prévisionnelle du cru	Chimie réelle du cru	Chimie prévisionnelle du clinker	Chimie réelle du clinker
SiO₂ (en %)	9.39	9.65	13.83	14.05
Al₂O₃ (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
Fe₂O₃ (en %)	8.05	7.96	11.86	11.51
TiO₂ (en %)	0.58	0.65	0.86	0.94
K₂O (en %)	0.03	0.01	0.04	0.06
Na₂O (en %)	0.06	0.02	0.08	0.03
P₂O₅ (en %)	0.09	0.09	0.13	0.13
Mn₂O₃ (en %)	0.01	0	0.01	0.04
SO₃ (en %)	4.19	4.36	6.17	5.8
Autres non volatils (en %)	0.15	0.17	0.22	0.25
Perte au feu (en %)	31.55	31.34		0.6
Total	99.43	99.63	100	99.31

Une cuisson dans un four à passage à été réalisée selon les modalités de l'exemple 1.

Les phases cristallographiques obtenues sont les suivantes :

Composition minéralogique	%
$C_4A_xF_yS_z$ avec $x=2.41$, $y=0.32$ et $z=1.08$	38.84
$C_6A_{x'}F_{y'}$ avec $x'=1.2$ et $y'=2.19$	14.32
$C_2S \alpha'h$	11.45
$C_2S \beta$	29.58
Autres phases	5.81

5 Exemple 4

En utilisant les matières premières identiques à celles mentionnées dans l'exemple 1, un mélange intime a été effectué dans les proportions suivantes (tout passant à 100 μm) :

	Bauxite	Gypse	Calcaire	Silice	Sulfure de fer	Oxyde de fer
%	26.08	6.52	56.98	9.13	1.3	0

10

Les chimies prévisionnelles et réellement obtenus du cru et du clinker sont données ci-dessous.

Éléments	Chimie prévisionnelle du cru	Chimie réelle du cru	Chimie prévisionnelle du clinker	Chimie réelle du clinker
SiO₂ (en %)	10.77	11.08	15.89	16.23
Al₂O₃ (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
Fe₂O₃ (en %)	3.47	3.44	5.12	5.05
TiO₂ (en %)	0.7	0.78	1.03	1.13
K₂O (en %)	0.03	0.01	0.04	0.06
Na₂O (en %)	0.06	0.02	0.09	0.03
P₂O₅ (en %)	0.07	0.07	0.11	0.1
Mn₂O₃ (en %)	0.01	0	0.01	0
SO₃ (en %)	4.73	4.91	6.97	6.65
Autres non volatils (en %)	0.12	0.13	0.18	0.19
				0.48
Perte au feu (en %)	31.61	31.56		
Total	99.4	100.06	100	100.36

Une cuisson dans un four à passage à été réalisée selon les modalités de l'exemple 1.

Les phases cristallographiques obtenues sont les suivantes :

Composition minéralogique	%
$C_4A_xF_yS_z$ avec $x=2.45$, $y=0.28$ et $z=1.09$	46.94
$C_6A_xF_y$	0
$C_2S \alpha'h$	18.31
$C_2S \beta$	25.24
Autres phases	9.51

Exemple 5

5

Un cru a été réalisé avec les matières premières dont les analyses chimiques sont rapportées dans le tableau suivant :

Éléments	Bauxite	Gypse	Calcaire
SiO₂ (en %)	21.85	0.36	0.17
Al₂O₃ (en %)	38.24	0.25	0.07
CaO (en %)	2.56	31.10	55.0
MgO (en %)	0.16	0.06	0.42
Fe₂O₃ (en %)	20.77	0.07	0.34
TiO₂ (en %)	1.85	0.04	0.01
K₂O (en %)	0.1	0.02	0.01
Na₂O (en %)	0.0	0.05	0.01
P₂O₅ (en %)	0.18	0.58	0.02
Mn₂O₃ (en %)	0.03	0.0	0.02
SO₃ (en %)	0.04	44.35	0.01
Autres non volatils (en %)	0.02	0.0	0.0
Perte au feu (en %)	13.66	20.41	43.47
Total	99.47	99.32	99.55

10 Bauxite : Bauxite origine carrière Sodicapei France.

Gypse : sous produit industriel issu de la fabrication d'acide phosphorique.

Sulfure de fer issu de l'extraction minière, de formule FeS_2 contenant de 42 à 45% de Fe.

5

Un mélange intime a été effectué dans les proportions suivantes (tout passant à 100 μm) :

	Bauxite	Gypse	Calcaire	Sulfure de fer
%	37.26	9.13	52.6	1.0

Les chimies prévisionnelles et réellement obtenus du cru et du clinker sont données ci-dessous.

10

Éléments	Chimie prévisionnelle du cru	Chimie réelle du cru	Chimie prévisionnelle du clinker	Chimie réelle du clinker
SiO₂ (en %)	8.34	8.67	11.82	12.20
Al₂O₃ (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
Fe₂O₃ (en %)	8.61	8.72	12.20	11.84
TiO₂ (en %)	0.7	0.78	0.99	1.10
K₂O (en %)	0.05	0.07	0.07	0.09
Na₂O (en %)	0.01	0.0	0.01	0.02
P₂O₅ (en %)	0.13	0.13	0.19	0.18
Mn₂O₃ (en %)	0.02	0.02	0.03	0.03
SO₃ (en %)	5.14	5.89	7.29	6.53
Autres non volatils (en %)	0.19	0.16	0.27	0.23
Perte au feu (en %)	28.96	26.92	0	0.48
Total	99.5	99.93	100.0	100.01

Une cuisson dans un four à passage tel que celui décrit dans la demande de brevet WO-A-2009/122065, à été réalisée à 1300°C pendant 20 minutes.

- 5 Les conditions de cuisson sont en tout point similaire à celles décrites dans l'exemple 1 à l'exception de la température dans la zone de clinkérisation qui est de 1300°C

Les phases cristallographiques obtenues sont les suivantes :

Composition minéralogique	%
$C_4A_xF_yS_z$ avec $x=2.60$, $y=0.25$ et $z=1.11$	42.8
$C_6A_x'F_{y'}$ avec $x'=1$ et $y'=2.32$	12.7
$C_2S \alpha'h$	6.3
$C_2S \beta$	26.4
Autres phases	11.8

Exemple 6

Un cru a été réalisé avec les matières premières dont les analyses chimiques sont rapportées dans le tableau suivant :

5

Éléments	Bauxite	Anhydrite	Calcaire
SiO₂ (en %)	21.16	0.04	1.42
Al₂O₃ (en %)	41.18	0.14	0.35
CaO (en %)	2.62	42.19	54.31
MgO (en %)	0.31	0.16	0.31
Fe₂O₃ (en %)	18.77	0.22	0.20
TiO₂ (en %)	2.03	0.03	0.03
K₂O (en %)	0.24	0.01	0.08
Na₂O (en %)	0.0	0.02	0.0
P₂O₅ (en %)	0.19	0.04	0.01
Mn₂O₃ (en %)	0.05	0.0	0.01
SO₃ (en %)	0.24	54.75	0.0
Autres non volatils (en %)	0.02	0.0	0.047
Perte au feu (en %)	13.42	1.99	42.76
Total	100.24	99.59	99.84

On entend par perte au feu la perte de masse constatée après cuisson à 950°C.

Bauxite : Bauxite origine carrière Sodicapei France.

10

Anhydrite : sous produit industriel.

Calcaire : Calcaire de carrière usine St Egrève France

15

Un mélange intime a été effectué dans les proportions suivantes (tout passant à 100 µm) :

	Bauxite	Anhydrite	Calcaire
%	37.78	9.56	52.65

5 Les chimies prévisionnelles et réellement obtenues du cru et du clinker sont données ci-dessous.

Éléments	Chimie prévisionnelle du cru	Chimie réelle du cru	Chimie prévisionnelle du clinker	Chimie réelle du clinker
SiO₂ (en %)	8.76	8.87	12.14	12.37
Al₂O₃ (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
Fe₂O₃ (en %)	7.23	7.18	10.02	10.06
TiO₂ (en %)	0.79	0.86	1.09	1.19
K₂O (en %)	0.13	0.14	0.19	0.14
Na₂O (en %)	0.00	0.02	0.00	0.02
P₂O₅ (en %)	0.08	0.08	0.11	0.11
Mn₂O₃ (en %)	0.02	0.02	0.03	0.03
SO₃ (en %)	5.34	5.72	7.40	6.96
Autres non volatils (en %)	0.03	0.01	0.04	0.02
Perte au feu (en %)	27.83	27.65	0.0	0.33
Total	100.0	99.68	100.0	99.69

Une cuisson dans un four à passage tel que celui décrit dans la demande de brevet WO-A-2009/122065, à été réalisée à 1300°C pendant 30 minutes.

Les conditions de cuissons sont en tout point similaire à celles décrites dans l'exemple 1 à l'exception de la température dans la zone de clinkérisation qui est de 1300°C

Les phases cristallographiques obtenues sont les suivantes :

5

Composition minéralogique	%
$C_4A_xF_yS_z$ avec $x=2.63$, $y=0.26$ et $z=1.04$	46.2
$C_6A_xF_y$ avec $x'=1$ et $y'=2.22$	9.8
$C_2S \alpha'$	4.5
$C_2S \beta$	31.3
Autres phases	8.2

Exemple 7

10 Les clinkers des exemples 1 à 6 ont été broyés avec 10% d'anhydrite de sorte que le refus à 100 μm soit nul. Dans le cas du clinker de l'exemple 5a, un broyage a également été effectué avec 10% d'anhydrite et 3% de filler calcaire.

15 Les ciments ainsi préparés sont respectivement désignés par ciments 1 à 6 dans ce qui suit (les ciments 1 à 5 étant préparés à partir des clinkers 1 à 5 en les broyant avec 10% d'anhydrite, tandis que le ciment 5a est préparé à partir du clinker de l'exemple 5 cobroyé avec 10% d'anhydrite et 3% de filler calcaire). Le ciment 6 est préparé à partir du clinker de l'exemple 6 par cobroyage avec 10% d'anhydrite.

20 Le début de prise et la fin de prise sont réalisés selon la norme EN196-3 sur pâte pure ciment avec recherche du E/C par mesure de la consistance grâce à l'appareil de Vicat.

A partir des ciments 1 à 6, on réalise des mortiers selon la norme EN196-1 dont la composition est la suivante :

- 25 - 450g de ciment ;
- 1350g de sable normalisé ;
- 225g d'eau.

Dans le cas du ciment 4, on réalise également des mortiers selon la norme EN196-1, mais dont les teneurs en eau sont variables. La composition de ces mortiers est la suivante :

- 450g de ciment ;
- 1350g de sable normalisé ;
- 5 - 189g ou 202.5g d'eau.

La résistance mécanique des mortiers est mesurée sur des éprouvettes de mortiers prismatiques 4x4x16 cm³ préparés à 20°C en utilisant des moules métalliques et démoulées à 24h. Les éprouvettes sont conservées ensuite dans l'eau à 20°C jusqu'à l'échéance de mesure.

La résistance des échantillons obtenus est testée selon la norme EN196-1.

Les résultats sont présentés dans les 3 tableaux suivants :

15

Échantillon	Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3	Ciment 4	Ciment 5	Ciment 5a	Ciment 6
Médian (µm)	13.5	12.9	12.9	20.8	13.5	13.6	13.4

		Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3	Ciment 4	Ciment 5	Ciment 5a	Ciment 6
Mesures de prise pâte pure	E/C	0.27	0.24	0.27	0.27	0.31	0.29	0.28
	Début de prise (mn)	30	30	30	50	20	18	10
	Fin de prise (mn)	130	75	165	95	45	45	21

Échantillon	Mesures de résistances en mortier						
	E/C	Résistances en compression (MPa)					
		1 jour	2 jours	3 jours	7 jours	28 jours	90 jours
Ciment 1	0.5	/	21.5	/	31.0	44.5	/
Ciment 2	0.5	/	25.0	/	25.0	41.3	/
Ciment 3	0.5	/	27.3	/	30.9	40.0	/
Ciment 4	0.5	/	33.4	/	45.0	45.0	/
Ciment 4	0.45	/	41.7	/	52.5	57.6	/
Ciment 4	0.42	/	44.0	/	58.3	60.0	/
Ciment 5	0.5	21.4	/	38.8	41.1	42.8	45.4
Ciment 5a	0.5	23.4	/	39.7	42.9	48.1	50.5
Ciment 6	0.5	24.82	29.02	/	33.66	37.5	/

Les ciments 1 à 6 présentent une montée en résistance rapide, et des résistances à 28 jours appréciables.

Les résultats obtenus à partir du ciment 4 montrent clairement que les résistances sont d'autant plus élevées que le rapport eau/ciment diminue.

Les résultats obtenus pour les ciments 5 et 5a montrent clairement l'influence de l'addition de filler sur les résistances à long terme.

De façon générale, les résultats obtenus mettent en évidence que les performances des ciments préparés à partir des clinkers de l'invention sont au moins équivalentes à celles des ciments Portland selon la norme EN 197-1 en vigueur.

REVENDICATIONS

1. Clinker sulfo-bélitique comprenant comme composition phasique, par rapport au poids total du clinker :
 - de 5 à 60 % de phase sulfoaluminate de calcium dopé en fer correspondant à la formule $C_4A_xF_yS_z$ avec
 - x variant de 2 à 3,
 - y variant de 0 à 0.5 et y étant différent de 0,
 - et z variant de 0.8 à 1.2 ;
 - de 0 à 25 % de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_6A_{x'}F_{y'}$, avec x' variant de 0 à 1.5 et y' variant de 0.5 à 3 ; et
 - de 20 à 70% de phase bélite C_2S ;
 - moins de 10% de phase $C_{11}S_4B$.

2. Clinker selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de 10 à 50% de phase sulfoaluminate de calcium dopé en fer $C_4A_xF_yS_z$.

3. Clinker selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que x varie de 2.1 à 2.9 et/ou y varie de 0.05 à 0.5.

4. Clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient de 0 à 20% de phase aluminoferrite calcique $C_6A_{x'}F_{y'}$.

5. Clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que x' varie de 0.65 à 1.3 et/ou y' varie de 1.5 à 2.5.

6. Clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient de 30 à 55% de phase bélite C_2S .

7. Clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient moins de 5% de phase $C_{11}S_4B$.

8. Clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est totalement exempt de bore additionné de manière intentionnelle.

9. Clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il contient moins de 3% de chaux libre (CaO).

10. Clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il contient moins de 5% de C₃S.

11. Clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il contient moins de 10% de C₂AS.

12. Procédé de préparation d'un clinker tel que défini dans l'une des revendications 1 à 11 comprenant les étapes suivantes :

1) préparation d'un cru à partir des matières premières suivantes :

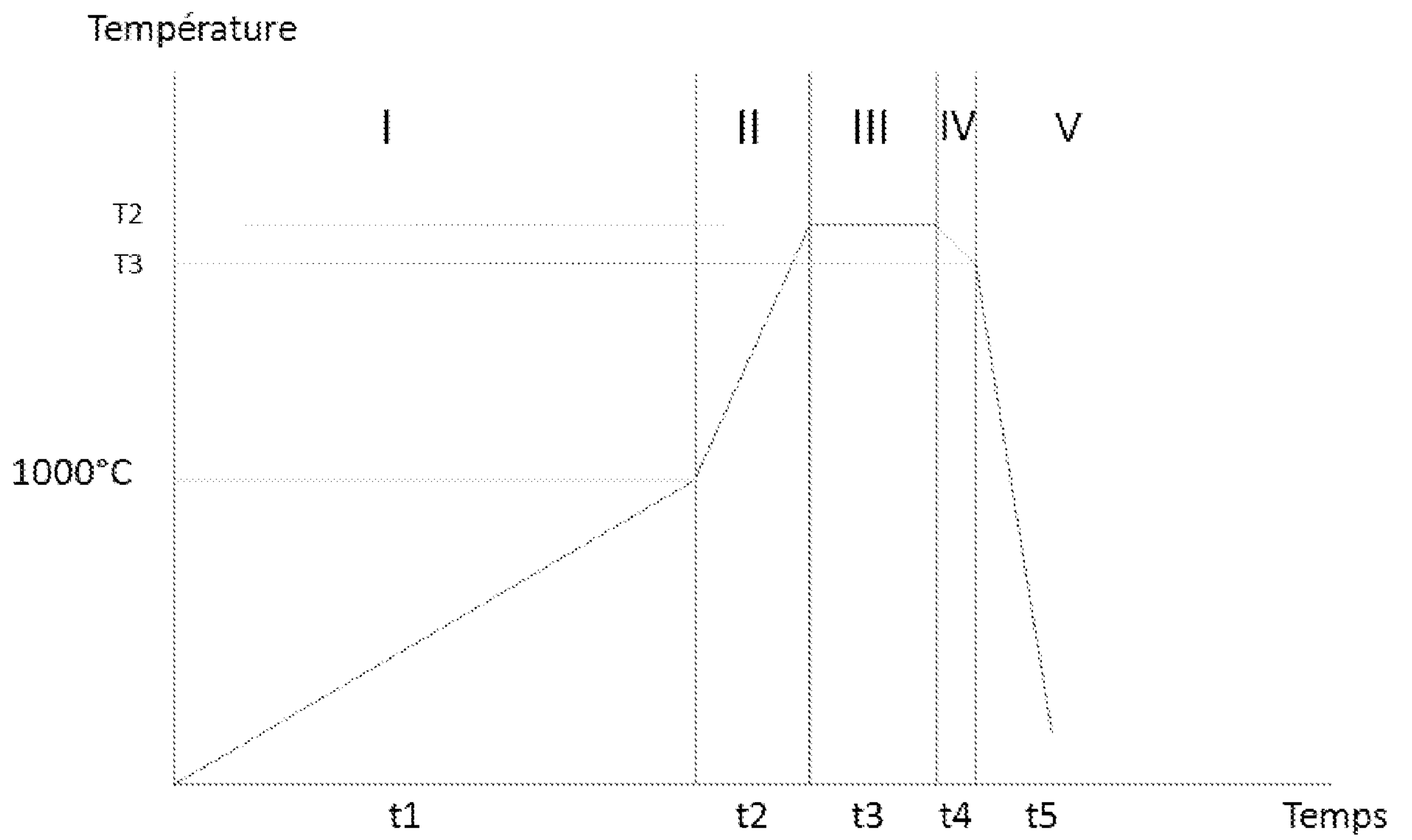
- de 0.1 à 40% de bauxite, marnes, boues rouges ou de toutes autres roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques ou dérivés minéraux de l'industrie à forte teneur en aluminium ;
- de 0.1 à 12%) de gypse, borogypse, phosphogypse, desulfogypse, anhydrite ou hémihydrate ;
- de 0.1 à 65 % de calcaire ou de toutes autres roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques ou dérivés minéraux de l'industrie à forte teneur en calcium ;
- de 0 à 12% de quartz, silice, silice expansée, fumée de silice ou de toutes autres roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques ou dérivés minéraux de l'industrie à forte teneur en silicium ; et
- de 0 à 12% d'oxyde de fer et/ou sulfate de fer et/ou sulfures de fer et/ou toutes matières minérales naturelles ou synthétiques riches en fer et/ou en soufre ;

2) mélange des matières premières, et

3) cuisson du mélange des matières premières à une température T₂ allant de 1150°C à 1300°C selon les étapes suivantes :

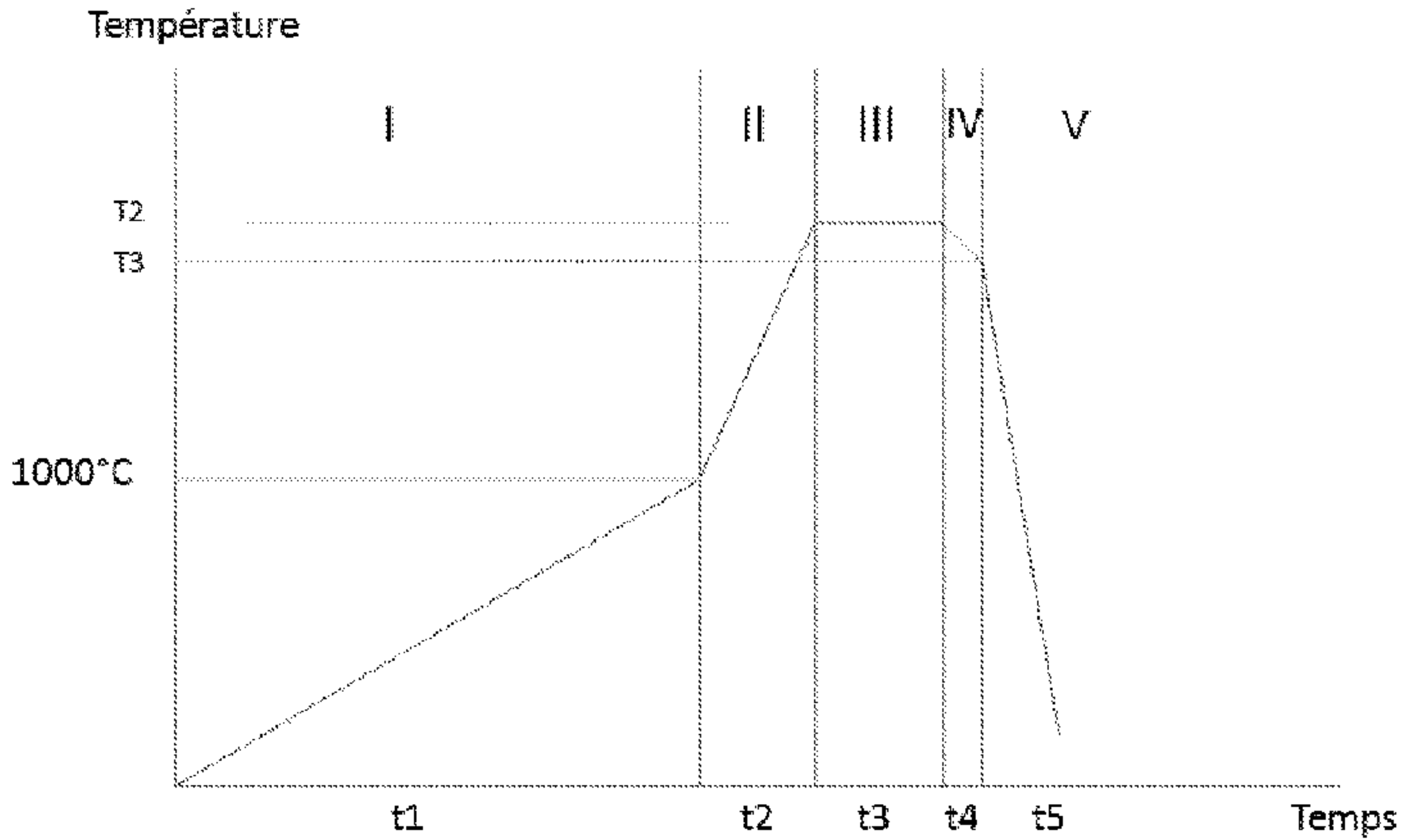
- a) passage de la température ambiante à une température allant de 800°C à 1200°C sur une période de temps t_1 allant de 20 à 500 minutes,
 - b) montée en température jusqu'à la température finale souhaitée T_2 , sur une période de temps t_2 allant de 15 à 60 minutes,
 - c) maintien de la température à T_2 , sur une période de temps t_3 allant de 0 à 60 minutes,
 - d) diminution de la température de T_2 à T_3 , T_3 étant supérieure ou égale à 1100°C, sur une période de temps t_4 allant de 0 à 15 minutes, et
 - e) trempe et refroidissement rapide du clinker jusqu'à la température ambiante, sur une période de temps t_5 allant de 5 à 60 minutes.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la cuisson du clinker est effectuée à une température T_2 allant de 1250°C à 1300°C.
14. Liant hydraulique comprenant un clinker tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.
15. Coulis comprenant un liant hydraulique tel que défini dans la revendication 14.
16. Béton comprenant un liant hydraulique tel que défini dans la revendication 14.
17. Mortier comprenant un liant hydraulique tel que défini dans la revendication 14.

Figure 1 / 1



5

Figure 1 : profil de cuisson



profil de cuisson