



Office de la Propriété  
Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2574532 A1 2006/02/23

(21) **2 574 532**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

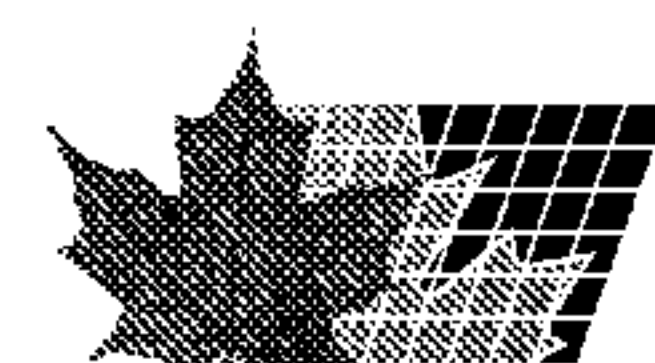
(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/07/19  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2006/02/23  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2007/01/19  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2005/050595  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2006/018569  
(30) Priorité/Priority: 2004/07/20 (FR0451586)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C04B 7/32* (2006.01),  
*C04B 28/06* (2006.01)  
(71) Demandeur/Applicant:  
LAFARGE, FR  
(72) Inventeurs/Inventors:  
GARTNER, ELLIS, FR;  
LI, GUANSHU, FR  
(74) Agent: GOWLING LAFLEUR HENDERSON LLP

(54) Titre : CLINKER SULFOALUMINEUX A HAUTE TENEUR EN BELITE, PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL CLINKER ET SON UTILISATION POUR LA PREPARATION DE LIANTS HYDRAULIQUES  
(54) Title: HIGH BELITE-CONTAINING SULFOALUMINOUS CLINKER, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE USE THEREOF FOR PREPARING HYDRAULIC BINDERS.

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un clinker bélite-sulfoalumineux, à son procédé de fabrication et à son utilisation pour la préparation de liants hydrauliques, et comprenant comme composition minéralogique : - 5 à 25%, préférentiellement 10 à 20%, de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale  $C_2AXF(1-X)$ , avec X compris entre 0,2 et 0,8. - 15 à 35%, préférentiellement 20 à 30%, de phase sulfoaluminate de calcium « yee' limite » ( $C_4A_3S$ ), - 40 à 75%, préférentiellement 45 à 65% bélite ( $C_2S$ ), - de 0,01 à 10% d'une ou plusieurs phases mineures choisies parmi les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la perovskite, les aluminates de calcium, la géhlénite, la chaux libre et la périclase, et/ou une phase vitreuse, - et au moins un élément secondaire choisi parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, la teneur totale desdits éléments secondaires étant inférieure ou égale à 15%.



(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  
23 février 2006 (23.02.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2006/018569 A3**(51) Classification internationale des brevets :  
**C04B 7/32** (2006.01) **C04B 28/06** (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/050595

(22) Date de dépôt international : 19 juillet 2005 (19.07.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0451586 20 juillet 2004 (20.07.2004) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **LA-FARGE** [FR/FR]; 61 rue des Belles Feuilles, F-75116 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GARTNER, Ellis** [GB/FR]; 42 Rue Jean-Marc Bernard, F-69003 LYON (FR). **LI, Guanshu** [CN/FR]; 81 rue Villeroy, F-69003 LYON (FR).(74) Mandataires : **CATHERINE, Alain** etc.; Cabinet Harle et Phelip, 7 rue de Madrid, F-75008 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 19 octobre 2006

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: HIGH BELITE-CONTAINING SULFOALUMINOUS CLINKER, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE USE THEREOF FOR PREPARING HYDRAULIC BINDERS.

(54) Titre : CLINKER SULFOALUMINEUX A HAUTE TENEUR EN BELITE, PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL CLINKER ET SON UTILISATION POUR LA PREPARATION DE LIANTS HYDRAULIQUES

(57) Abstract: The invention relates to a belite-sulfoaluminous clinker, to a method for the Production and the use thereof for preparing hydraulic binders comprising the following mineralogical composition: 5 to 35 %, preferably 10 to 20 % a calcium aluminoferrite phase whose composition corresponds to a general formula C2AXF(1-X), wherein X ranges from 0.2 to 0.8, 15 to 35 %, preferably 20 to 30 % a calcium sulfoaluminate phase "yee' limite" (C4A3\$), 40 to 75 %, preferably 45 to 65 % belite (C2S), 0.1 to 10 % one or several mineral phases selected from calcium sulphates, alkali sulphates, perovskite, calcium aluminates, gehlenite, free lime, periclase and/or a vitreous phase and at least a secondary element selected from sulfur, magnesium, sodium, potassium, boron, phosphorus, zinc, manganese, titanium, fluorine, chlorine, wherein the total content of said secondary elements is equal to or less than 15 %.

(57) Abrégé : L'invention concerne un clinker bélite-sulfoalumineux, à son procédé de fabrication et à son utilisation pour la préparation de liants hydrauliques, et comprenant comme composition minéralogique : - 5 à 25%, préférentiellement 10 à 20%, de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale C2AXF(1-X), avec X compris entre 0,2 et 0,8. - 15 à 35%, préférentiellement 20 à 30%, de phase sulfoaluminate de calcium « yee' limite » (C4A3\$), - 40 à 75%, préférentiellement 45 à 65% bélite (C2S), - de 0,01 à 10% d'une ou plusieurs phases mineures choisies parmi les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la perovskite, les aluminates de calcium, la géhlénite, la chaux libre et la périclase, et/ou une phase vitreuse, - et au moins un élément secondaire choisi parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, la teneur totale desdits éléments secondaires étant inférieure ou égale à 15%.

WO 2006/018569 A3

**CLINKER SULFOALUMINEUX A HAUTE TENEUR EN BELITE,  
PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL CLINKER ET SON  
UTILISATION POUR LA PREPARATION DE LIANTS  
HYDRAULIQUES**

5

La présente invention se rapporte à un clinker sulfoalumineux à haute teneur en bélite, à son procédé de fabrication, et à son utilisation pour la préparation de liants hydrauliques.

La plupart des bétons modernes sont faits avec des ciments hydrauliques obtenus en général à partir de clinkers de ciment Portland.

La fabrication du ciment Portland est réalisée en chauffant un mélange fin et intime de calcaire, argile, silice et minerai de fer, à une température supérieure à 1400°C dans un four rotatif. Le mélange calciné, le clinker, se présente sous forme de nodules durs qui, après refroidissement, sont broyés avec des sulfates de calcium et d'autres additions minérales pour former le ciment Portland.

Une teneur très élevée en calcaire est nécessaire dans le mélange des matières premières introduites dans le four afin d'obtenir un clinker ayant pour phase minérale principale, l'alite.

L'alite est une forme impure de trisilicate de calcium,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , que l'on écrit sous la forme conventionnelle C3S.

Une haute teneur en alite, généralement supérieure à 50%, est indispensable dans la composition minéralogique des ciments modernes, car c'est elle qui permet un développement rapide de la résistance mécanique juste après la prise, et d'acquérir une résistance mécanique suffisante à 28 jours et au-delà, afin de satisfaire aux exigences, en ce domaine, de la plupart des normes ciment.

Pour la suite de l'exposé de l'invention, les notations abrégées suivantes seront utilisées, sauf indication contraire explicite, pour désigner les composants minéralogiques du ciment.

- C représente  $\text{CaO}$ ,
- A représente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- F représente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
- S représente  $\text{SiO}_2$ ,
- \$ représente  $\text{SO}_3$ .

Durant ces dernières décades, la teneur en dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>, dans l'atmosphère s'est accrue considérablement et continue de s'accroître de plus en plus rapidement. Ceci est lié à l'activité humaine, et les scientifiques sont unanimes pour reconnaître que cet  
5 accroissement aura des effets importants sur les conditions climatiques futures.

Beaucoup de gouvernements prennent aujourd'hui des mesures dans le but de renverser cette tendance et s'intéressent à la réduction des émissions du CO<sub>2</sub>, en particulier celui rejeté par les industries,  
10 l'industrie du ciment ayant une forte contribution dans ce domaine en étant responsable de 5% des émissions industrielles de CO<sub>2</sub>.

Les émissions de CO<sub>2</sub> lors de la fabrication du clinker de ciment Portland peuvent être réduits d'environ 10% si l'on élimine presque totalement l'alite. Ceci peut être fait si l'on réduit de 10% la quantité de  
15 calcaire introduite dans le four ; la quantité de CO<sub>2</sub> liée à la décarbonatation du calcaire lors de la calcination est réduite, ainsi que la quantité de combustible nécessaire pour fournir l'énergie pour décarbonater le calcaire.

Ceci s'accompagne d'une réduction de la température du four qui  
20 présente des avantages, comme décrit par E.Gartner, Cement and Concrete Research, « Industrially interesting approaches to low CO<sub>2</sub> cements », 2004, article in press CEMCON-02838.

Les clinkers de ciment Portland à faible teneur en alite sont alors à forte teneur en bélite, une forme impure de silicate dicalcique Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,  
25 que l'on écrit sous la forme conventionnelle C2S. Mais les ciments Portland obtenus, riches en bélite, ne permettent pas d'obtenir à court terme des résistances mécaniques suffisantes pour satisfaire aux exigences normatives, et aux performances requises dans les applications des bétons modernes actuels.

30 Pour ces raisons la production de clinkers de ciment Portland riches en bélite ne constitue pas une solution satisfaisante pour la réduction de 10%, voire moins, des émissions industrielles de CO<sub>2</sub>.

Dans le but de développer des ciments commercialement utilisables dont la fabrication est associée avec de faibles émissions  
35 industrielles de CO<sub>2</sub>, il est nécessaire d'examiner les autres types de

clinkers de ciments hydrauliques ; parmi ceux-ci, les systèmes basés sur les aluminates de calcium et/ou sulfates de calcium.

Les ciments à haute teneur en alumine, comme le « Ciment Fondu » de LAFARGE, sont connus pour leur propriété d'acquisition de  
5 résistance élevée à court terme ; mais ils posent parfois le problème bien connu de « conversion », qui s'accompagne d'une chute de la résistance mécanique, et de plus leur fabrication nécessite des équipements hautement spécialisés, une forte consommation de combustible, malgré la faible teneur en calcaire des matières premières,  
10 et des matières premières, telle la bauxite, ayant des coûts relativement élevés.

D'autre part, les ciments à base de sulfates, tels les plâtres, les anhydrites, sont bon marchés et génèrent peu de CO<sub>2</sub> lors de leur fabrication, mais ne sont pas utilisables dans la plupart des applications  
15 bétons, à cause de leurs faibles propriétés mécaniques et leur mauvaise résistance à l'eau.

Cependant, certains types de ciments basés sur des sulfoaluminates de calcium, écrits sous la forme CSA, présentent un grand intérêt car ils cumulent les effets positifs des aluminates de calcium et des sulfates de calcium en termes de faible émission  
20 industrielle de CO<sub>2</sub> sans faire appel à des matières premières à coûts élevés, dans la mesure où on pourra minimiser l'utilisation de bauxites de haute qualité ou les substituer.

Durant ces 30 dernières années, l'industrie du ciment en Chine a  
25 développé une technologie et mis au point une série de normes nationales ayant trait à des ciments sulfoalumineux connus sous le nom de « TCS series », décrits par Zang L., Su M.Z., et WONG Y.M., dans la revue " *Advances in Cement Research* ", Volume 11, n°1, 1999.

Cependant, ces ciments n'ont pas été développés dans le but de  
30 réduire les émissions industrielles de CO<sub>2</sub> ; ils l'ont été surtout pour des applications où il fallait obtenir des résistances élevées à court terme, comme pour la préfabrication.

Ces ciments sulfoaluminates « TCS series » sont très riches en phase sulfoaluminate de calcium C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>\$, connue sous le nom de « sel  
35 de Klein » ou « yee' limite », qui permet obtenir des résistances élevées

à court terme, mais nécessite pour être formée en cours de production, d'introduire dans le four, comme matière première, des quantités élevées de bauxite de haute qualité. Le coût de ces ciments est prohibitif pour qu'ils soient utilisés dans beaucoup d'applications. Néanmoins, ils peuvent être fabriqués avec des fours rotatifs conventionnels.

Les compositions typiques des ciments alumineux CSA sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

| Phases                         | C4A3\$ (%) | C2S (%) | C4AF (%) |
|--------------------------------|------------|---------|----------|
| CSA (faible teneur en ferrite) | 55 à 75    | 15 à 30 | 3 à 6    |
| CSA (haute teneur en-ferrite)  | 35 à 55    | 15 à 35 | 15 à 30  |

CSA : Ciment Sulfoalumineux

A la même période, P.K. Mehta développe aux USA d'autres clinkers dont la composition est basée sur la phase sulfoaluminate de calcium C4A3\$ « yee' limite », et décrits dans la revue " World Cement Technology de mai 1980, pp 166-177, et la revue " World Cement Technology de juillet/aout 1978, pp144-160.

Les clinkers décrits par Mehta diffèrent des « TCS series » principalement par leur très haute teneur en sulfate de calcium libre, sous forme d'anhydrite.

Bien que les clinkers décrits par Mehta n'aient jamais été commercialisés, la référence citée clinker # 5 semble correspondre aux exigences de faible émission industrielle de CO<sub>2</sub> et avoir des performances qui sont à peu près celles des ciments Portland modernes.

Ce clinker contient 20% de C4A3\$ « yee' limite », 20% d'anhydrite C\$, 45% de bélite C2S et 15% d'aluminoferrite tétracalcique C4AF.

Cependant, malgré les bonnes performances obtenues en laboratoire, ce clinker, ainsi que les autres cités par Metha dans ses publications, présentent l'inconvénient lié à leur très forte teneur en sulfate de calcium ; il est en effet bien connu que le sulfate de calcium

est instable à haute température ou il se dissocie en générant un gaz, le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  particulièrement en atmosphère réductrice ou lorsque la pression en oxygène est faible, ce qui est le cas dans les fours rotatifs. Ainsi, les clinkers proposés par Metha seraient difficiles à fabriquer dans des fours rotatifs conventionnels sans créer de sérieux problèmes environnementaux liés à l'émission du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ .

Le clinker # 5 cité par Metha dans la revue " World Cement Technology de mai 1980, pp 166-177 a la composition minéralogique suivante, en poids par rapport au poids total de clinker :

10

C2S :45 %      C4A3\$ : 20 %      C4AF : 15 %      C\$ : 20 %

avec C\$ : sulfate de calcium (anhydrite).

15

Il serait néanmoins souhaitable de disposer de clinkers conduisant à des émissions industrielles réduites de  $\text{CO}_2$  lors de leur fabrication, requérant également une consommation réduite d'énergie permettant de valoriser des sous-produits industriels qui ne sont pas couramment utilisés comme matières premières entrant dans leur composition, et qui en même temps permettraient l'obtention de liants hydrauliques ayant des propriétés rhéologiques et mécaniques au moins égales à celles des ciments Portland conventionnels, notamment en ce qui concerne la performance mécanique aux jeunes âges et le développement des résistances à moyen et long terme.

20

25

Les buts ci-dessus sont atteints selon l'invention par un clinker bélite-sulfoalumineux ayant, en poids par rapport au poids total du clinker, la composition minéralogique suivante :

30

- 5 à 25%, préférentiellement 10 à 20%, de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale  $\text{C}_2\text{AXF}(1-\text{X})$ , avec X compris entre 0,2 et 0,8.
- 15 à 35%, préférentiellement 20 à 30%, de phase sulfoaluminate de calcium « yee' limite » ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ),
- 40 à 75%, préférentiellement 45 à 65% bélite ( $\text{C}_2\text{S}$ ),
- de 0,01 à 10% d'une ou plusieurs phases mineures choisies parmi les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la

35

perovskite, les aluminates de calcium, la géhlénite, la chaux libre et la périclase, et/ou une phase vitreuse telle un laitier de haut fourneau ou un verre hydraulique.

5 Selon l'invention le clinker contient en outre un ou plusieurs éléments secondaires choisis parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluore, le chlore, présents dans les quantités suivantes :

- de 3 à 10% de soufre exprimé en anhydride sulfurique,
- jusqu' à 5% de magnésium exprimé en oxyde de magnésium,
- 10 - jusqu' à 5% de sodium exprimé en oxyde de sodium,
- jusqu' à 5% de potassium exprimé en oxyde de potassium
- jusqu' à 3% de bore exprimé en oxyde de bore,
- jusqu'à 7% de phosphore exprimé en anhydride phosphorique,
- jusqu'à 5% de zinc, manganèse, titane ou leur mélange,
- 15 exprimé en oxydes de ces éléments,
- jusqu'à 3% de fluorure, de chlorure, ou leur mélange, exprimé en fluorure de calcium et chlorure de calcium,

la teneur totale desdits additifs étant inférieure ou égale à 15%.

De manière préférentielle, le clinker selon l'invention comprendra  
20 comme éléments secondaires dans la composition chimique :

- de 4 à 8% de soufre exprimé en anhydride sulfurique,
- de 1 à 4 % de magnésium, exprimé en oxyde de magnésium,
- de à 0,1 à 2% de sodium, exprimé en oxyde de sodium
- de 0,1 à 2% de potassium, exprimé en oxyde de potassium
- 25 - jusqu'à 2% de bore, exprimé en oxyde de bore,
- jusqu'à 4% de phosphore exprimé en anhydride phosphorique,
- jusqu'à 3% de zinc, manganèse, titane ou leur mélange, exprimé en oxydes de ces éléments,
- jusqu'à 1% de fluorure, de chlorure, ou leur mélange, exprimé
- 30 en fluorure de calcium et chlorure de calcium.

De manière encore plus préférentielle, le clinker selon l'invention comprendra comme éléments secondaires dans la composition chimique :

- de 0,2 à 1% de sodium, exprimé en oxyde de sodium,
- 35 - de 0,2 à 1% de potassium, exprimé en oxyde de potassium,

- de 0,2 à 2% de bore, exprimé en oxyde de bore,
- une teneur en fluorure plus chlorure inférieure ou égale à 1%, exprimée en fluorure et chlorure de calcium.

De préférence dans le clinker préférentiel ci-dessus le sodium et le  
5 potassium sont présents à la fois.

L'élément préféré selon l'invention est le bore qui, introduit dans le cru sous forme de borax, favorise la formation de phase bélite  $\alpha'$  lors de la clinkérisation.

Ainsi, de manière avantageuse la phase bélite du clinker est  
10 partiellement ou totalement cristallisée sous la forme  $\alpha'$ .

De préférence, au moins 50%, en poids de la phase bélite du clinker, est sous la forme  $\alpha'$ .

Le clinker comprend au moins les oxydes principaux  
suivants présents dans les proportions relatives exprimées en % du  
15 poids total de clinker :

|                                  |           |
|----------------------------------|-----------|
| CaO :                            | 50 à 61 % |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : | 9 à 22 %  |
| SiO <sub>2</sub> :               | 15 à 25 % |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : | 3 à 11 %  |

20 En comparant avec la phase alite (C3S), la principale composante des ciments Portland, une quantité plus élevée de phase bélite (C2S) dans le clinker est tout à fait bénéfique. Elle conduit à la réduction des émissions industrielles de CO<sub>2</sub> et de la consommation énergétique. D'autre part la bélite contribue au développement de la résistance à long  
25 terme du ciment bélite-sulfoalumineux

Le ciment peut être obtenu par co-broyage du clinker avec une quantité adéquate de gypse ou d'autres formes de sulfate de calcium déterminée par essais ou calcul théorique. Dans le cas de l'introduction d'un excès de sulfate de calcium dans le cru permettant d'obtenir de  
30 l'anhydrite dans le clinker, le ciment peut être directement préparé par broyage du clinker sans gypsage supplémentaire.

Ces ciments bélite-sulfoalumineux peuvent être utilisés avec un ou plusieurs agents dispersants choisis parmi les polynaphtalènes sulfonates, les polymélamines sulfonates, les acides  
35 hydroxycarboxyliques, les acides (poly)acryliques, leurs dérivés et leurs

sels correspondants, les dérivés de l'acide phosphonique, ainsi que leurs mélanges.

Ces adjuvants sont des produits disponibles dans le commerce. A titre d'exemple, on peut citer les produits OPTIMA 100® et OPTIMA 175®, commercialisés par la société CHRYSO®.

Le clinker sulfoalumineux selon l'invention peut avantageusement comprendre un accélérateur ou un retardateur de prise et/ou de durcissement.

Un autre objet de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'un clinker sulfoalumineux comprenant :

- a) la préparation d'un cru comprenant une matière première ou un mélange de matières premières capable par clinkérisation de fournir les phases C2AXF(1-X), avec X compris entre 0,2 et 0,8, C4A3\$ et C2S dans les proportions requises ;
- b) l'ajout et le mélange au cru d'au moins un additif d'apport d'élément secondaire choisi parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, ou leurs mélanges, en une quantité calculée pour que, après clinkérisation, la quantité correspondante d'éléments secondaires, exprimée comme indiquée ci-dessus, soit inférieure ou égale à 15% en poids par rapport au poids total du clinker ; et
- c) la calcination du mélange à une température de 1150°C à 1350°C, de préférence de 1220°C et 1320°C, pendant au minimum 15 minutes en atmosphère suffisamment oxydante pour éviter la réduction du sulfate de calcium en dioxyde de soufre.

Ainsi, l'émission de CO<sub>2</sub> est diminuée de plus de 25% par rapport à celle résultant de la clinkérisation d'un ciment de Portland conventionnel.

Les matières premières employées dans la fabrication du clinker selon l'invention sont choisies parmi les calcaires phosphatiques, les calcaires magnésiens, les argiles, les cendres volantes, les cendres de foyer, les cendres de lits fluidisés, les latérites, les bauxites, les boues

rouges, les laitiers, les mâchefers, les gypses, les désulfogypses, les phosphogypses, les boues de désulfurisation, les scories industrielles, ainsi que leurs mélanges.

Les additifs d'apport d'éléments secondaires peuvent être les  
5 matières premières elles-mêmes dans la mesure où elles contiennent les  
éléments secondaires requis en proportions appropriées ou des  
composés particuliers de ces éléments secondaires, par exemple des  
oxydes comme les oxydes de sodium, potassium, magnésium, bore  
(notamment le borax), zinc, manganèse, titane, des halogénures comme  
10 le fluorure et le chlorure de calcium et des sulfates notamment le sulfate  
de calcium.

Au sens de la présente invention on entend par additif d'apport  
d'éléments secondaires, des composés permettant d'améliorer l'aptitude  
à la clinkérisation du mélange de matières premières, de stabiliser une  
15 forme cristalline désirée des phases afin d'améliorer la réactivité.

La fabrication du liant, en particulier du clinker selon l'invention,  
consiste à broyer le clinker avec du gypse jusqu'à la finesse requise pour  
activer ses propriétés hydrauliques. Plus le clinker présente une surface  
spécifique élevée, meilleure est sa réactivité du point de vue hydraulique.  
20 De préférence, le clinker est broyé jusqu'à obtention d'une surface  
spécifique Blaine supérieure à 3000 cm<sup>2</sup>/g, avantageusement supérieure  
à 3500 cm<sup>2</sup>/g.

Le liant peut comprendre des matériaux sources de sulfate de  
calcium et/ou d'oxyde de calcium.

25 De façon avantageuse, le liant selon l'invention comprend jusqu'à  
15% en poids du poids total de liant, d'un matériau choisi parmi le gypse,  
les anhydrites et les hémihydrates.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le liant de  
l'invention peut également comporter jusqu'à 30% en poids du poids total  
30 de liant, d'au moins un matériau choisi parmi les calcaires, les  
pouzzolanes, les cendres volantes et les laitiers de hauts fourneaux.

Le liant selon l'invention peut également comprendre au moins un  
retardateur de prise.

De tels retardateurs de prise peuvent être choisis parmi les gluconates, les saccharides, les retardateurs de type acide phosphorique ou acide carboxylique ou leurs mélanges.

Préférentiellement, le liant selon l'invention comprend au moins un agent dispersant choisi parmi les polynaphtalènes sulfonates, les polymélanines sulfonates, les acides hydroxycarboxyliques, les acides (poly)acryliques et leurs sels correspondants, les dérivés de l'acide phosphonique ainsi que leurs mélanges.

L'invention vise également la fabrication d'un coulis, d'un béton ou d'un mortier utilisant le liant selon l'invention.

L'invention est illustrée par les exemples suivants.

Dans les exemples, et sauf indications contraires, toutes les parties et pourcentages sont exprimés en poids.

La figure 1 présente l'évolution dans le temps des résistances mécaniques de différents mortiers préparés selon l'invention comparées à celle d'un mortier de référence.

#### EXEMPLE 1 : Préparation d'un cru de clinker sulfoalumineux

Pour la fabrication du clinker sulfoalumineux selon l'invention, on utilise des matières premières choisies parmi le calcaire d'Orgon vendu par la société MEAC, l'argile riche en alumine de marque BS4® et/ou l'argile moins riche en alumine de marque BS5® vendues par la société AGS-BMP, et du gypse naturel de Villiers concassé. De faibles quantités d'oxyde de fer ou de minerai de fer, indiquées dans le tableau 3, sont également employées pour ajuster la teneur en phase ferrite du clinker.

Les compositions chimiques des matières premières employées sont données dans le tableau 2.

Tableau 2

| %             | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | MgO  | TiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Perte au feu |
|---------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------|------------------|------------------|-------------------|--------------|
| Fines d'Orgon | 55,71 | 0,01             | 0,08                           | 0,03                           | 0,05            | 0,19 | 0,01             | 0,01             | 0,01              | 43,67        |
| Argile BS4    | 0,14  | 41,88            | 40,26                          | 0,66                           | 0,34            | 0,08 | 0,87             | 0,16             | 0,12              | 16,03        |
| Argile BS5    | 0,38  | 51,04            | 32,78                          | 1,30                           | 0,20            | 0,18 | 1,33             | 1,02             | 0,08              | 11,92        |
| Gypse         | 32,68 | 1,05             | 0,15                           | 0,08                           | 44,64           | 0,11 | 0,02             | 0,02             | 0,02              | 21,43        |

Les matières premières sont séchées à 100°C pendant 4 heures (à l'exception du gypse) puis broyées de façon à pouvoir passer un tamis d'ouverture de maille 80µm.

- 5 Le gypse concassé et broyé ainsi que l'argile BS4 ont été préalablement tamisés au tamis de 100 µm avant incorporation dans le mélange de matières premières.

Toutefois, les particules ayant une taille supérieure à 80 µm représentent moins de 5% du mélange de matières premières.

- 10 Les crus de base sont ainsi obtenus en mélangeant ensemble le calcaire, l'argile, le gypse, et l'oxyde de fer, par exemple avec l'argile BS4 suivant les proportions indiquées dans le Tableau 3.

Tableau 3

15

| % en masse                | Calcaire<br>d'Orgon | Argile<br>"BS4" | Gypse de<br>Villiers | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---------------------------|---------------------|-----------------|----------------------|--------------------------------|
| Clinker sans<br>anhydrite | 60,1                | 28,34           | 6,58                 | 5,07                           |

A partir de ces crus de base, on réalise différents crus en leur ajoutant un additif ou un mélange d'additifs choisi parmi le borax, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium, et le gypse (SO<sub>3</sub>). Les proportions d'additifs sont indiquées dans le tableau 4.

20

Tableau 4

| Cru obtenu            | Additif |            | Cru de base. % en poids |
|-----------------------|---------|------------|-------------------------|
|                       | Nature  | % en poids |                         |
| Cru de base           | -       | -          | 100                     |
| Cru + borax           | Borax   | 4,03       | 95,97                   |
| Cru + ZnO             | ZnO     | 2,17       | 97,83                   |
| Cru + MgO             | MgO     | 2,40       | 97,60                   |
| Cru + SO <sub>4</sub> | Gypse   | 6,98       | 93,02                   |

Les crus obtenus sont mélangés et homogénéisés par dilutions successives.

Les crus sont alors conditionnés sous forme de nodules en  
5 utilisant un granulateur rotatif jusqu'à obtention de nodules d'une taille de 5 à 10 mm de diamètre.

Les nodules ainsi obtenus sont placés dans un four à 100°C durant 12 heures.

10 EXEMPLE 2 : Fabrication d'un clinker sulfoalumineux

250g des crus du tableau 4 sont placés dans des creusets de 7 cm de diamètre et d'une hauteur de 10 cm.

Les creusets sont d'abord amenés à une température de précalcination comprise entre 950 et 975°C, selon une progression  
15 thermique d'environ 15°C/mn. Le cru est précalciné pendant 30 minutes.

Puis les creusets sont rapidement transférés dans un four à haute température qui a été préalablement préchauffé à une température comprise entre 950 et 975°C.

Les creusets ainsi transférés sont équilibrés thermiquement pour  
20 être entre 950 et 975°C, puis la température est augmentée à raison de 5°C/mn, jusqu'à une température comprise entre 1150 et 1350°C pendant une durée comprise entre 30 et 60 minutes.

Après le temps de cuisson, les clinkers ainsi obtenus sont refroidis à l'air libre jusqu'à la température ambiante.

25 La réduction d'émission de CO<sub>2</sub> lors de la fabrication des clinkers est de plus de 25% par rapport à des ciments de Portland ordinaires, comme le montre le tableau 5.

Tableau 5

|                                          | Quantité nécessaire de calcaire<br>(Kg/t clinker) | Emission de CO <sub>2</sub><br>provenant des matières premières<br>(kg/t clinker) | % de réduction de CO <sub>2</sub> |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Clinker sulfoalumineux selon l'invention | 880                                               | 387                                                                               | 26%                               |
| Clinker de ciment Portland classique     | 1200                                              | 528                                                                               | —                                 |

5 Par ailleurs, la faible température de clinkérisation et l'utilisation de grandes proportions de gypse dans ces clinkers sulfoalumineux, contribuent également à la réduction d'émission de CO<sub>2</sub> ainsi qu'à une réduction de la quantité d'énergie nécessaire pour la clinkérisation de plus de 20%.

10

EXEMPLE 3 : Préparation des ciments sulfoalumineux

Les ciments correspondant aux différents clinkers sont obtenus par cobroyage, en utilisant un broyeur de laboratoire d'une capacité de 1kg, avec 8% de gypse comme régulateur de prise, à l'exception du clinker  
15 correspondant au cru +SO<sub>4</sub> du tableau 4 qui contient déjà la quantité de gypse nécessaire.

EXEMPLE 4 : évaluation de la consistance, des temps de prise et des résistances mécaniques sur mortier.

20 On réalise avec les différents ciments obtenus à partir des clinkers de l'exemple 2, des mortiers dont la composition est la suivante :

500g de ciment

500 g de sable silico-calcaire de granulométrie 0/0,315 mm

250 g d'eau

25 Après introduction successive des trois composants dans un mixer Kenwood, l'ensemble est malaxé pendant 30 secondes à petite vitesse, puis 30 secondes à grande.

Ces deux vitesses correspondent à celles du malaxeur normalisé

utilisé pour les essais mortiers selon la norme EN 196-1.

Les mortiers obtenus sont évalués quant à leurs consistances et pour les temps de prise à 20°C.

Les essais de prise sont réalisés avec l'appareil Vicat, selon la  
5 norme EN 196-3.

La consistance est évaluée suivant la méthode du mini-slump décrite dans la publication Aïtcin P.C, Jolicoeur C, and MacGregor J.G., « Superplasticizers : How they work and why they occasionally don't », Concrete International, vol.16, n° 15, 1994, pp 32-45.

10 Leur résistance mécanique est mesurée sur les éprouvettes de mortier prismatiques 2x2x10 cm<sup>3</sup> préparées à 20°C en utilisant des moules métalliques et démoulées à 6 heures ou 24 heures selon le cas. Les éprouvettes sont conservées ensuite dans l'eau à 20°C jusqu'à l'échéance de mesure.

15 La résistance des échantillons obtenus est testée selon la norme EN 196-1.

**EXEMPLE 5** : Essais comparatifs des échantillons de mortiers selon l'invention.

20 Un mortier comprenant un ciment Portland "Saint Pierre la Cour" (SPLC), CPA CEM I, 52 ,5 selon la norme EN 197-1, est fabriqué selon le procédé de l'exemple 4, pour son utilisation comme échantillon de comparaison pour les différents essais.

Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau 6 :

25

Tableau 6

| Ciments             | Consistance | Temps de prise (h) | Résistance en compression à 6h (MPa) | Résistance en compression à 24h (MPa) | Résistance en compression à 28j (MPa) |
|---------------------|-------------|--------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| CPA SPLC            | ferme       | ~ 5 ,0             | 0                                    | 20,2                                  | 62,7                                  |
| CSA de base         | plastique   | non mesurée        | 14,5                                 | 15,0                                  | 27,0                                  |
| CSA Borax           | fluide      | ~ 4,0              | 3,2                                  | 20,0                                  | 53,5                                  |
| CSA SO <sub>3</sub> | plastique   | ~ 3,5              | 3,8                                  | 18,0                                  | 34,0                                  |
| CSA ZnO             | ferme       | ~2,0               | 9,6                                  | 18,2                                  | 28,0                                  |

CPA SPLC : Ciment Portland Saint Pierre La Cour

CSA : Ciment sulfoalumineux

CSA de base : Ciment sulfoalumineux sans additif

5

Les résultats obtenus mettent en évidence que la composition préférentielle CSA Borax, selon notre invention, a des performances comparables à celles du ciment Portland SPLC.

10 Ils mettent également en évidence l'apport de l'additif sur les temps de prise et l'acquisition des résistances mécaniques, en particulier pour la composition CSA Borax.

EXEMPLE 6 : Essais comparatifs.

15 Un nouveau cru de clinker sulfoalumineux de base a été préparé de la même manière que dans l'exemple 1, en utilisant les mêmes matières premières. A partir de ce cru de base, on réalise cinq crus modifiés, de la même manière que dans l'exemple 1, en lui ajoutant un additif ou un mélange d'additifs finement broyés. Ces additifs sont des  
20 composés chimiquement purs.

Six clinkers sulfoalumineux ont été préparés à partir du cru de base et à partir des cinq crus modifiés en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 2, et en utilisant une température maximale de clinkérisation de 1300 °C pendant 30 minutes.

25

Les compositions chimiques des six clinkers CSA ont été déterminées en combinant analyses élémentaires directes avec des méthodes de calcul. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7 :

30

**Tableau 7 : Compositions estimées des clinkers exprimées en %  
massique d'oxydes**

|   | Ciment utilisé                                                                                      | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | MgO | TiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------|-----|------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 | CSA de base                                                                                         | 52,5 | 16,9                           | 17,6             | 7,8                            | 4,5             | 0,2 | 0,4              | 0,1              | 0,1               | 0,0                           | 0,0                           |
| 2 | 2% Borax                                                                                            | 51,5 | 16,6                           | 17,2             | 7,6                            | 4,4             | 0,2 | 0,4              | 0,1              | 0,7               | 0,0                           | 1,4                           |
| 3 | 1%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +2%Borax                                                            | 51,3 | 16,5                           | 17,2             | 7,2                            | 4,3             | 0,2 | 0,3              | 0,1              | 0,6               | 1,0                           | 1,4                           |
| 4 | 2%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2%Borax                                                           | 50,8 | 16,3                           | 16,8             | 7,4                            | 5,1             | 0,2 | 0,3              | 1,1              | 0,6               | 0,0                           | 1,4                           |
| 5 | 2%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2%Borax +<br>2%CaSO <sub>4</sub>                                  | 50,9 | 16,0                           | 16,5             | 7,3                            | 5,8             | 0,2 | 0,3              | 1,1              | 0,6               | 0,0                           | 1,4                           |
| 6 | 1%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +2%Borax +<br>2%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2%CaSO <sub>4</sub> | 50,1 | 15,8                           | 16,5             | 6,9                            | 6,1             | 0,2 | 0,3              | 1,1              | 0,6               | 1,0                           | 1,3                           |

Entrées 2 à 6 : CSA de base + additifs

5

Les clinkers obtenus ont ensuite été broyés de façon à obtenir des ciments ayant une surface spécifique Blaine de  $3800 \pm 100$  cm<sup>2</sup>/g, selon la méthode décrite dans l'exemple 3, excepté que la masse de gypse est de 12% par rapport au clinker dans chaque cas.

10

Six mortiers ont été préparés à partir de ces six ciments, et leurs propriétés ont été testées (consistance, temps de prise, résistance mécanique) de la même façon que dans l'exemple 4.

15 A titre de comparaison, un nouveau batch du même ciment Portland que celui employé dans l'exemple 5 (St. Pierre La Cour CEM I 52.5) a été utilisé pour le mortier de l'entrée 7.

Les résultats de ces tests de mortiers sont présentés dans le Tableau 8 et sur la figure 1.

**Tableau 8 : Propriétés mécaniques des mortiers préparés**

|   | Ciment utilisé                                                                                  | Fluidité<br>à 15 minutes | Résistance mécanique (MPa) |    |    |    |    |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|----|----|----|----|
|   |                                                                                                 |                          | Temps en jours             |    |    |    |    |
|   |                                                                                                 |                          | 0,25                       | 1  | 7  | 14 | 28 |
| 1 | CSA de base                                                                                     | normale                  | 6                          | 19 | 20 | 24 | 32 |
| 2 | 2% Borax                                                                                        | normale                  | 2                          | 24 | 26 | 50 | 64 |
| 3 | 1% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +2% Borax                                                      | élevée                   | 3                          | 23 | 29 | 28 | 53 |
| 4 | 2%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2% Borax                                                      | modérément élevée        | 10                         | 23 | 31 | 29 | 47 |
| 5 | 2%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2%Borax+2%CaSO <sub>4</sub>                                   | modérément élevée        | 10                         | 24 | 34 | 36 | 36 |
| 6 | 1%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +2%Borax+2%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2% CaSO <sub>4</sub> | normale                  | 15                         | 29 | 37 | 39 | 40 |
| 7 | CPA SPLC (CEM I 52.5)                                                                           | normale                  | 0                          | 15 | 48 | 56 | 67 |

Entrées 2 à 6 : CSA de base + additifs

5

Le Tableau 8 et la figure 1 montrent clairement que tous les ciments à base de CSA conduisent à une meilleure résistance mécanique aux temps courts que le ciment Portland témoin (N° 7). A 28 jours cependant, le ciment Portland témoin conduit à une résistance mécanique légèrement meilleure (67 MPa) que celle du meilleur ciment CSA modifié (64 MPa). Quoi qu'il en soit, tous les ciments CSA modifiés par des additifs conduisent à des résistances mécaniques appartenant à une gamme acceptable pour des ciments Portland selon les normes

Tous les mélanges réalisés, excepté celui préparé à partir d'un mélange d'alkalis, possèdent une fluidité initiale et un temps de prise acceptables.

20

REVENDICATIONS

1. Clinker sulfoalumineux caractérisé en ce qu'il comprend comme composition phasique, par rapport au poids total du clinker :
  - 5           - 5 à 25%, préférentiellement 10 à 20%, de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale  $C_2AXF(1-X)$ , avec X compris entre 0,2 et 0,8.
  - 15 à 35%, préférentiellement 20 à 30%, de phase sulfoaluminate de calcium « yee' limite » ( $C_4A_3S$ ),
  - 10          - 40 à 75%, préférentiellement 45 à 65% bélite ( $C_2S$ ),
  - de 0,01 à 10% d'une ou plusieurs phases mineures choisies parmi les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la perovskite, les aluminates de calcium, la géhlénite, la chaux libre et la périclase, et/ou une phase vitreuse,
  - 15          - et en ce qu'il contient un ou plusieurs éléments secondaires choisis parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, présents dans les quantités suivantes :
    - de 3 à 10% de soufre exprimé en anhydride sulfurique,
    - 20          - jusqu'à 5% de magnésium exprimé en oxyde de magnésium,
    - jusqu'à 5% de sodium exprimé en oxyde de sodium,
    - jusqu'à 5% de potassium exprimé en oxyde de potassium,
    - jusqu'à 3% de bore exprimé en oxyde de bore,
    - jusqu'à 7% de phosphore exprimé en anhydride phosphorique,
    - 25          - jusqu'à 5% de zinc, manganèse, titane ou leur mélange, exprimé en oxydes de ces éléments,
    - jusqu'à 3% de fluorure, de chlorure, ou leur mélange, exprimé en fluorure de calcium et chlorure de calcium,
    - la teneur totale desdits additifs étant inférieure ou égale à 15%.
  - 30          2. Clinker sulfoalumineux selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un ou plusieurs éléments secondaires dans les quantités suivantes, en poids par rapport au poids total de clinker :
    - de 4 à 8% de soufre exprimé en anhydride sulfurique,
    - de 1 à 4 % de magnésium exprimé en oxyde de magnésium,
    - 35          - de à 0,1 à 2% de sodium exprimé en oxyde de sodium,

- de 0,1 à 2% de potassium exprimé en oxyde de potassium,
  - jusqu'à 2% de bore, exprimé en oxyde de bore,
  - jusqu'à 4 % de phosphore exprimé en anhydride phosphorique,
- 5       - jusqu'à 3% de zinc, manganèse, titane ou leur mélange, exprimé en oxydes de ces éléments,
- jusqu'à 1% de fluorure, de chlorure, ou leur mélange, exprimé en fluorure de calcium et chlorure de calcium.
3. Clinker sulfoalumineux selon les revendications 1 à 2,
- 10   caractérisé en ce qu'il comprend les éléments secondaires suivants, dans les quantités suivantes, en poids par rapport au poids total de clinker :
- de 0,2 à 1% de sodium, exprimé en oxyde de sodium,
  - de 0,2 à 1% de potassium, exprimé en oxyde de potassium,
- 15   - de 0,2 à 2% de bore, exprimé en oxyde de bore,
- une teneur en fluorure plus chlorure inférieure ou égale à 1%, exprimé en fluorure et chlorure de calcium.
4. Clinker sulfoalumineux selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les
- 20   oxydes principaux suivants présents dans les proportions relatives exprimées en % du poids total de clinker :
- |                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| CaO :                                 | 50 à 61 % |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :      | 9 à 22 %  |
| SiO <sub>2</sub> :                    | 15 à 25 % |
| 25   Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : | 3 à 11 %  |
5. Clinker sulfoalumineux selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phase bélite est partiellement ou totalement cristallisée sous la forme  $\alpha'$ .
6. Clinker sulfoalumineux selon l'une quelconque des
- 30   revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la phase bélite sous la forme  $\alpha'$  représente au moins 50% en poids du clinker.
7. Clinker sulfoalumineux selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un accélérateur ou retardateur de prise et/ou de durcissement.

8. Procédé de fabrication d'un clinker selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 a) la préparation d'un cru comprenant au moins une matière première ou un mélange de matières premières capable par clinkérisation de fournir les phases  $C_2AXF(1-X)$  avec  $x$  compris entre 0,2 et 0,8,  $C_4A_3S$  et  $C_2S$  dans les proportions requises ;
- 10 b) l'ajout et le mélange au cru d'au moins un additif d'apport d'élément secondaire choisi parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, ou leurs mélanges en une quantité calculée pour donner un clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ;
- 15 c) la calcination du mélange à une température de  $1150^{\circ}\text{C}$  à  $1350^{\circ}\text{C}$ , de préférence de  $1220^{\circ}\text{C}$  à  $1320^{\circ}\text{C}$ , pendant au minimum 15 minutes en une atmosphère suffisamment oxydante pour éviter la réduction du sulfate de calcium en dioxyde de soufre .

20 9. Procédé de fabrication d'un clinker sulfoalumineux selon la revendication 8, caractérisé en ce que les matières premières employées pour sa fabrication sont choisies parmi les calcaires phosphatiques, les calcaires magnésiens, les argiles, les cendres volantes, les cendres de foyer, les cendres de lits fluidisés, les latérites, les bauxites, les boues rouges, les laitiers, les mâchefers, les gypses, les désulfogypses, les phosphogypses, les boues de désulfuration, les scories industrielles, ainsi que leurs mélanges.

30 10. Procédé de fabrication d'un clinker selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le clinker obtenu est ensuite broyé avec ou sans sulfate de calcium, sous forme gypse, ou hemihydrate, ou anhydrite, jusqu'à l'obtention d'une surface spécifique Blaine supérieure à  $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ , avantageusement supérieure à  $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ .

11. Liant hydraulique comprenant un mélange du clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et des matériaux sources de sulfate de calcium et/ou d'oxyde de calcium.

12. Liant selon la revendication 11 caractérisé en ce qu'il comprend jusqu'à 30% en poids du poids total de liant, d'au moins un matériau choisi parmi le calcaire, les pouzzolanes, les cendres volantes et les laitiers de hauts fourneaux.

5 13. Liant selon les revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend jusqu'à 15% en poids du poids total de liant, d'un matériau choisi parmi le gypse, les anhydrites et les hémihydrates.

10 14. Liant selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un retardateur de prise choisi parmi les gluconates, les saccharides, les retardateurs de type acide phosphorique ou acide carboxylique ou leurs mélanges.

15 15 Liant selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un agent dispersant choisi parmi les polynaphtalènes sulfonates, les polymélamines sulfonates, les acides hydroxycarboxyliques, les acides (poly)acryliques, leurs dérivés et leurs sels correspondants, les dérivés de l'acide phosphonique, ainsi que leurs mélanges.

20 16. Liant selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour la fabrication d'un coulis, mortier ou béton.

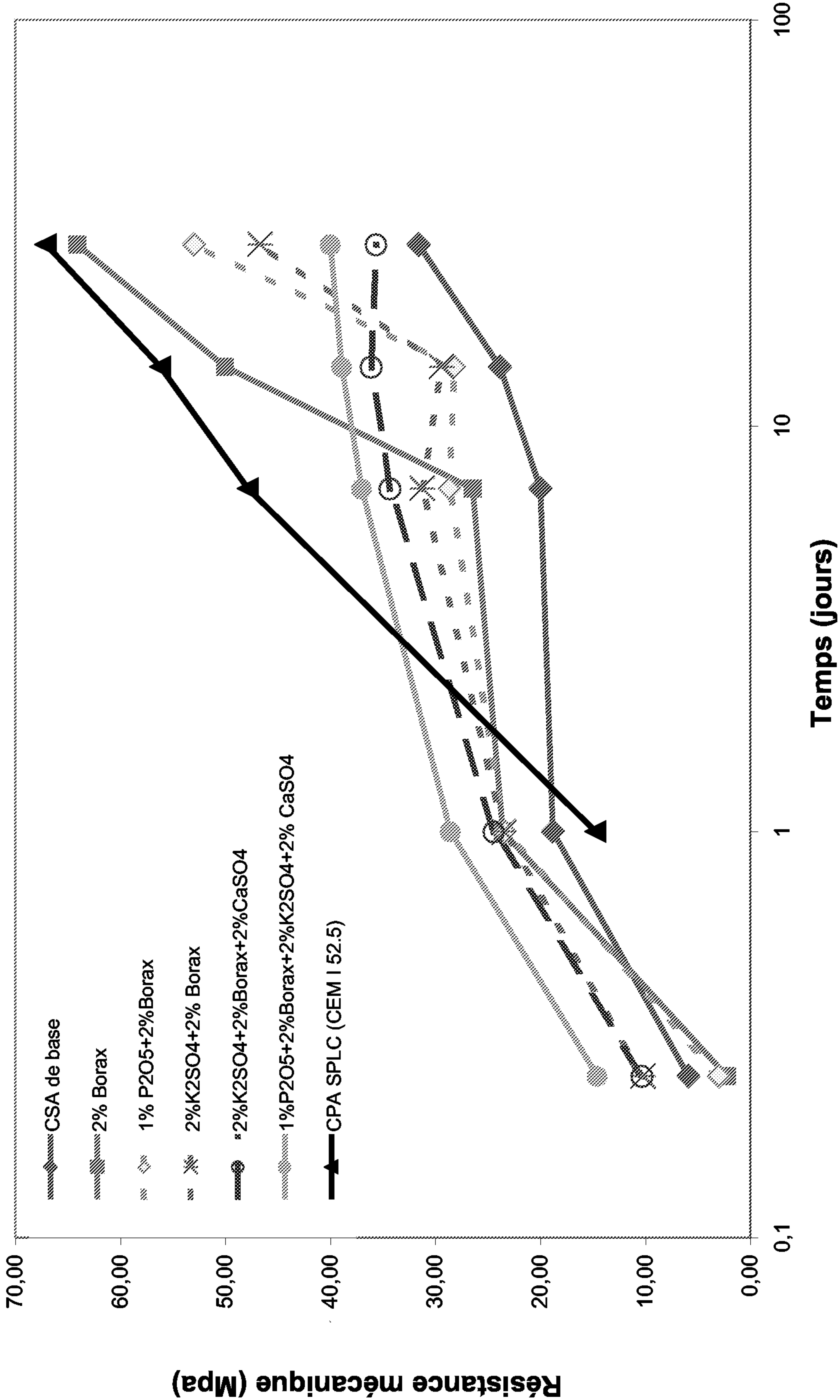


Figure 1