

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.06.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.12.11 Bulletin 11/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CEMEX RESEARCH GROUP AG —
CH.

⑦2 Inventeur(s) : RAMIREZ TOVIAS HOMERO, MARTI-
NEZ JUAN CARLOS, GARZA GONZALEZ NORMA
LETICIA et SERRANO GONZALEZ KARLA.

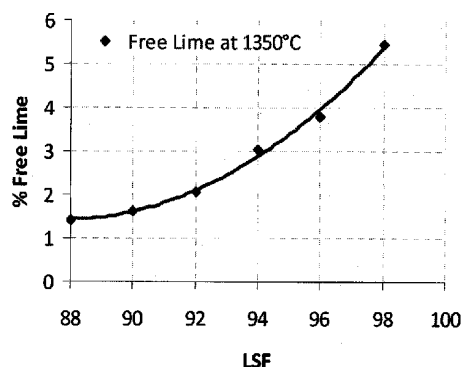
⑦3 Titulaire(s) : CEMEX RESEARCH GROUP AG.

⑦4 Mandataire(s) : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.

⑤4 CLINKER ET PROCEDE DE PREPARATION D'UN CIMENT HYDRAULIQUE A BASSE EMISSION DE CO2 ET
HAUTE RESISTANCE.

⑤7 La présente invention concerne une composition de
clinker caractérisée en ce qu'elle comprend:

- de 30% à 70% en poids d'alite (C3S),
- de 10% à 40% en poids de bélite (C2S),
- de 5% à 15% en poids de sulfoaluminate de calcium (C4A3S),
- de 1% à 7% de ferrite (C4AF) et,
- le reste étant constitué d'anhydrite (CS) et/ou de chaux (C3A) ainsi qu'un procédé de fabrication d'un ciment à partir dudit clinker.



**Clinker et procédé de préparation d'un ciment hydraulique à
basse émission de CO₂ et haute résistance.**

5

Domaine de l'invention.

La présente invention concerne une nouvelle famille de
clinker produit industriellement contenant les phases alite
10 (C₃S), bélite (C₂S), sulfoaluminate de calcium (C₄A₃S) et
ferroaluminate de calcium (C₄AF) qui, par sa composition émet
moins de quantité CO₂ pendant sa fabrication qu'un clinker de
ciment Portland courant, présente un niveau de résistance
élevée à la compression et est adapté à la fabrication d'une
15 nouvelle famille de ciments hydrauliques.

Arrière-plan de l'invention.

La présente invention concerne la fabrication de clinker dans
20 les fours industriels, au cours de laquelle des quantités
moindres de CO₂ sont émises et qui par sa nature permet
d'obtenir une résistance mécanique plus élevée et en
particulier sa composante en compression dans les ciments
hydrauliques.

25

Le clinker de ciment Portland est normalement fabriqué en
utilisant un mélange pulvérisé intime de calcaire, d'argile,
de minerai de fer et d'autres composants minoritaires, ce
mélange est exposé dans un four rotatif à des températures
30 supérieures à 1450 °C, assurant la formation des phases à
l'origine des caractéristiques requises des ciments. Ces
phases sont l'alite (C₃S), la bélite (C₂S), l'aluminate

calcium (C3A), le ferroaluminate de calcium (C4AF) et d'autres phases mineures. L'alite (C3S) assure à titre principal les propriétés de résistance, laquelle conserve normalement des valeurs supérieures à 50%, en exigeant pour
5 ce faire des quantités importantes de calcaire et générant par conséquent, un niveau élevé d'émissions de CO₂.

Il est important de rappeler que les émissions de CO₂ liées à un processus industriel de production de clinker pour ciment
10 Portland sont dues principalement à deux phénomènes : la décarbonatation du calcaire qui passe de CaCO₃ en CaO puis en CO₂ et la combustion lors de la conversion en carbone de ces derniers en CO₂, combinés efficacement avec l'O₂ de l'air.

Par le passé, des efforts ont été entrepris pour réduire les
15 émissions de CO₂ en modifiant la composition chimique et minéralogique du clinker et celle du ciment Portland ; ces modifications ont permis d'éliminer la phase alite du clinker et d'augmenter de manière importante la teneur en bélite avec conversion en une variante de clinkers et de ciments
20 béliques.

On sait qu'avec le clinker bélique on obtient du ciment à faible réactivité et, par suite, à faible résistance à la compression initiale bien qu'à des âges avancés 28 jours et
25 plus, la résistance devienne plus élevée sans qu'elle soit jamais comparable à celle des ciments à forte teneur en alite (C3S).

Cette faible résistance à la compression lors du
30 vieillissement rend difficile la commercialisation de ce type de ciment, puisque cette caractéristique ne répond pas aux exigences dans le temps des constructions modernes imposés

par l'industrie du bâtiment et aux normes de qualité des ciments.

Un exemple de cette technologie de production de ciments
5 bélitiques est décrit dans le brevet américain US 5509962 du
23 avril 1996, dans lequel Fluvio J. Tang décrit la méthode
de production d'un ciment consistant principalement en bélite
alpha, catégorie de bélite plus réactive et que l'on ne
rencontre généralement pas dans les ciments produits dans les
10 conditions normales. Tang montre dans ce brevet comment
l'utilisation d'ions Na, K et Fe permet d'activer et de fixer
cette catégorie de bélite, en essayant d'améliorer la
résistance initiale des ciments bélitiques.

15 Un autre exemple est représenté par le brevet britannique
GB2013648 du 15 août 1979 intitulé "Processus de fabrication
de ciment", dans lequel Richard Schrader explique comment, en
utilisant le même processus de production de ciment Portland,
et avec une formulation appropriée de farine brute, laquelle
20 emploie normalement moins de quantité de matière calcaire
(CaCO_3), on obtient à une température aussi basse que 1350°C
un clinker bélitique bêta, dont la bélite est activée selon
une technique de refroidissement appropriée.

25 Les ciments à base de sulfoaluminate sont le fruit des
efforts réalisés par les scientifiques et technologues pour
trouver une alternative aux ciments Portland. Ce type de
ciments est constitué principalement par la phase $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$
(Sulfoaluminate de calcium) remplaçant les phases C_3A et C_3S
30 dans le clinker et le ciment et réduisant l'émission de CO_2 .
Généralement, la proportion de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ dans ce type de clinker
dépasse 40%, exigeant des matières premières riches en

alumine et en sulfates pour pouvoir former ladite phase. Même s'il est certain que les matières à teneur élevée en sulfate (SO₄) sont courantes, comme dans le gypse, l'anhydrite et d'autres matériaux, les matières premières riches en alumine
5 ne sont pas habituelles et peuvent être considérées comme spéciales, entraînant un coût d'approvisionnement élevé; la bauxite en est un exemple. En outre, la distribution des gisements est hétérogène sur le plan géographique.

- 10 Ce type de clinker et de ciment utilise moins de CaCO₃, en raison de sa composition et de sa formulation spéciale, entraînant une diminution importante des émissions de CO₂ qui peuvent néanmoins atteindre 50% lors du processus de décarbonatation, en fonction des matières premières utilisées
15 et de leur formulation.

Ce type de ciment a la particularité de présenter une résistance initiale élevée en raison de la formation de grandes quantités d'ettringite (C₆ASH₃2). Cependant, étant
20 fabriqué dans des conditions spéciales de coût et de production, son utilisation a été réservée à des usages spéciaux tels que les réparations et les dallages.

Une autre caractéristique de ces ciments est le niveau de
25 température auquel ils sont fabriqués. Cette température étant inférieure à 1300°C, la consommation d'énergie est donc plus basse, réduisant ainsi les émissions de CO₂.

Certains exemples de cette technologie de fabrication sont
30 divulgués dans les brevets américains US 6149724, du 21 novembre 2000 et US 7150786, du 19 décembre 2006. Dans ces documents, Ulibarri et Kunbargi nous présentent

respectivement leurs procédés de fabrication de ciments à proportions élevées de sulfoaluminate de calcium (C4A3S), avec une faible proportion de bélite (C2S) et pour Ulibarri avec au moins 1% d'alite (C3S), afin d'obtenir une résistance
5 initiale élevée lors de la réaction du sulfoaluminate de calcium C4A3S pour former de l'ettringite (C6ASH32), ce qui réduit également le temps de prise. Ce ciment est souvent utilisé en mélange avec le ciment Portland dans différentes proportions afin d'améliorer son rôle.

10

Dans les deux cas mentionnés ci-dessus, on utilise des matières premières spéciales, c'est-à-dire des matières qui ne nécessitent pas d'installation pour produire le clinker Portland ou du moins dans des quantités conseillées par ces
15 inventeurs. Dans ces conditions, des matières premières à très hautes teneurs en alumine (Al_2O_3) sont nécessaires, lesquelles sont en général rares et à haute valeur économique, d'où un coût très élevé de production de ce type de ciments.

20 Ces dernières années, un autre groupe de scientifiques a mis au point de nouveaux ciments utilisant les technologies (ciments bélitiques et sulfoalumineux) décrites précédemment dans ce document, afin d'améliorer le rôle des ciments bélitiques, ainsi que la perception sur le marché de
25 l'obtention de ciments de ce type à évolution lente de la résistance à la compression.

Un autre exemple de ce cas est représenté par la demande de brevet américain US 2007/0266903, du 22 novembre 2007, dans
30 lequel Ellis Gartner nous montre comment un ciment bélitique, préparé avec un clinker fabriqué à une température comprise entre 1150 et 1350°C, composé principalement de bélite de

catégorie alpha exempte d'alite (C3S), et dont la formulation utilise une série de composants minoritaires, est amélioré en le mélangeant à du sulfoaluminate de calcium (C4A3S). Dans ce cas, ce composant est incorporé afin d'activer la belite et
5 d'augmenter la résistance initiale, laquelle est ordinairement très faible lorsque l'on utilise seulement un ciment béliitique.

Description de l'invention

10

La présente invention concerne une composition de clinker et le procédé de fabrication industrielle de ce nouveau clinker et d'un ciment à haute teneur en alite (alitiques) et en sulfoaluminate de calcium, en recourant à des matières
15 premières généralement employées par les usines de production de ciment Portland.

Le ciment de l'invention est composé d'alite (C3S) dans une proportion de 30% à 70% en poids, de béliite (C2S) dans une proportion de 10% à 40% en poids, de sulfoaluminate de
20 calcium (C4A3S) dans une proportion de 5% à 15% en poids et de ferrite (C4AF) dans une proportion de 1% à 7% en poids, pour les phases principales, et, le cas échéant, d'anhydrite (CS) et de C3A pour les phases ou composants minoritaires.

25 La fabrication de ce clinker et de ce ciment fait appel à des matières premières courantes déjà utilisées dans les usines produisant du clinker et ciment Portland, telles que calcaire, argile, kaolin, gypse, fluorite (CaF2) et autres. Sa formulation s'affranchit des matières rares, telles que la
30 bauxite et les argiles alumineuses, difficiles à obtenir et généralement de haute valeur commerciale.

La fluorite est ajoutée pour abaisser la température de l'eutectique pour la formation des phases liquides lors de la clinkerisation et d'abaisser le niveau d'énergie requis. La quantité de fluorite est comprise entre 0,1% et 1,5% en poids et de préférence entre 0,2% et 1% en poids.

La formulation de ce nouveau clinker permet d'employer une proportion moindre de calcaire et de disposer de formulations de farine brute qui, une fois calcinée, génère moins de CO₂ pendant le processus de décarbonatation. La température de frittage de ce clinker diminue également, puisque les températures de 1400°C-1450°C utilisées normalement pour fabriquer le clinker Portland sont abaissées entre 1250°C et 1350°C pour le clinker de l'invention, ce qui réduit la quantité de combustible nécessaire et, par conséquent, les émissions de CO₂.

Les propriétés mécaniques de ce nouveau ciment fabriqué avec le clinker de l'invention améliorent la résistance à la compression à tous les âges du produit, des premières heures à 28 jours et il n'est pas rare de constater des augmentations de résistance allant de 25 à 50%.

La fabrication de ce nouveau clinker implique des adaptations des paramètres de fonctionnement des fours rotatifs utilisés pour l'élaboration du produit. La régulation de la température dans le four et la teneur en O₂ (oxygène) dans celui-ci sont des paramètres importants du procédé pour fixer le soufre dans le clinker en formant le sulfoaluminate de calcium (C₄A₃S), évitant ainsi la formation de concrétions dans le préchauffeur et d'anneaux dans le four, phénomènes courants si l'on a recours à des matériaux riches en soufre.

Description détaillée de l'invention.

La présente invention permet de faire coexister les phases alite (C3S) et sulfoaluminate de calcium (C4A3S) dans un
5 clinker, en produisant de cette manière des ciments à haute teneur en alite (C3S) et sulfoaluminate de calcium (C4A3S). Cette teneur en alite constitue une différence importante avec les technologies des ciments bélitiques, les ciments sulfoalumineux et la combinaison des deux technologies, où il
10 n'existe normalement pas d'alite. Dans l'invention, la coexistence des phases alite et sulfoaluminate est possible grâce à un processus de production rigoureusement contrôlé.

Les matières premières employées pour la production de ce
15 nouveau clinker sont couramment disponibles dans les cimenteries où s'effectue la fabrication de clinker gris Portland classique et dans leurs carrières d'approvisionnement. Ces matières premières comprennent généralement du calcaire (CaCO_3), de l'argile, du kaolin ou
20 tout matériau contenant SiO_2 et Al_2O_3 ainsi qu'un matériau soufré nécessaire à la formation de la phase de sulfoaluminate de calcium, à savoir gypse, anhydrite naturelle, cendres de désulfuration des gaz, résidus de l'industrie de l'acide fluorhydrique, etc. La proportion des
25 matériaux constitutifs de la farine brute est définie d'après les modules de contrôle propres au clinker, à savoir le facteur de saturation en chaux (FSC), compris entre 91 et 96, le module silicique (MS), compris entre 2,0 et 5,0, et le module d'alumine (MA), compris entre 2,7 et 22, et dépend
30 fortement de la teneur en fer des matériaux employés.

La valeur du facteur de saturation en chaux a un effet direct sur la teneur du clinker en oxyde de calcium libre, en raison

de l'énergie thermique requise pour la formation des phases minéralogiques combinant les ions calcium avec la silice, l'alumine et le fer, tel qu'illustré sur la Figure 1.

- 5 Le procédé de formulation de la farine brute selon l'invention permet de réduire à la fois la quantité de calcaire et la quantité de combustibles puisque la température à laquelle le clinker est fritté est de l'ordre de 1250°C à 1300°C, d'où une nette diminution des émissions
10 de CO₂.

Un élément essentiel de la formulation de la farine brute est la teneur de SO₃ : celle-ci est déterminée à partir de calculs stœchiométriques dans lesquels on considère la quantité
15 d'aluminium égale à la quantité totale d'aluminium disponible pour la formation du sulfoaluminate de calcium, à savoir, la quantité susceptible d'entrer en réaction avec l'oxyde de fer, à laquelle s'ajoute un facteur supplémentaire représentant un léger excès de SO₃ dans le clinker et destiné à améliorer tant
20 la stabilisation du sulfoaluminate de calcium que l'obtention d'une faible teneur en chaux libre. La formule de calcul de la teneur en SO₃ dans la farine brute s'écrit :

$$\text{SO}_3 \text{ dans la farine brute} = 0,261 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,638 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3$$

25

Le processus de production du clinker comprend : le broyage de la farine brute, l'alimentation du four, la précalcination et le frittage de la farine brute, le refroidissement du clinker et le broyage du ciment.

30 Le broyage de la farine brute consiste en l'introduction des matériaux préconcassés et mélangés dans le moulin en

proportions appropriées, permettant l'obtention de particules retenues au tamis 200, afin d'optimiser la combustion dans le four, c'est-à-dire la conversion de l'intégralité de l'oxyde de calcium en phases minéralogiques de silicates et d'aluminates de calcium. La valeur du FSC influence le degré de combustion du produit brut, comme le montre la Figure 2.

Pendant l'alimentation de la tour de préchauffage en farine brute, il est nécessaire de contrôler la température pour faciliter le processus de décarbonatation du matériau calcaire inclus dans la matière première tout en maintenant l'évaporation des composants volatils (SO_3 , principalement) au même niveau et sans entraver le fonctionnement du four par des dépôts dans les conduites du préchauffeur ou à l'intérieur du four. Le contrôle de l'évaporation de SO_3 dans le four est la clé d'une opération stable et continue. Le contrôle de l'évaporation repose sur la surveillance du matériau retenu dans la quatrième étape du préchauffeur, zone dans laquelle les matières volatiles ont tendance à se concentrer (principalement, SO_3 , Na_2O , K_2O). On détermine la perte par combustion dudit matériau et on calcule l'évaporation du SO_3 dans le four par les formules suivantes :

$$\text{Evaporation de } \text{SO}_3 \text{ dans le four} = (\text{SO}_3_{\text{BI}} - \text{SO}_3_{\text{CLK}}) / \text{SO}_3_{\text{BI}}$$

$$\text{SO}_3_{\text{BI}} = \text{SO}_3 \text{ base ignée} = \text{SO}_3_{\text{IV}} \times (100 / (100 - \text{P. Ign}_{\text{IV}}))$$

Où SO_3_{CLK} est la matière retenue dans le clinker et $\text{P. Ign}_{\text{IV}}$ la perte par combustion déterminée à 950°C dans le matériau de la quatrième étape du préchauffeur.

L'évaporation doit être contrôlée, en veillant à ce qu'elle ne descende pas, par exemple, en dessous de 40%, afin d'éviter des pertes en soufre.

- 5 Outre la température, la teneur en oxygène dans le four est un autre paramètre critique à contrôler pour éviter des problèmes de dépôt ou de formation d'anneaux de soufre. Une teneur en oxygène appropriée dans le four facilitant une combustion complète et une atmosphère fortement oxydante,
- 10 dans laquelle le SO_3 peut être retenu dans le clinker et extrait du four, se situe typiquement entre 2,5% et 10% en volume dans l'atmosphère du four et de préférence entre 4% et 8%.
- 15 A la différence du processus de production classique de clinker, pour obtenir le produit proposé dans présente invention, il est nécessaire de contrôler la température de frittage ou de clinkerisation en agissant sur le taux de SO_3 retenu, celui de chaux libre et la composition minéralogique
- 20 du clinker.

La formation du sulfoaluminate de calcium s'effectue dans une plage de températures comprise entre 1000°C et 1250°C, dans laquelle CaO , Al_2O_3 et CaSO_4 , présents dans le système, se

25 combinent et entrent en réaction. Le suivi de la présence du sulfoaluminate de calcium s'effectue uniquement en laboratoire par diffraction des rayons X, sur le clinker produit afin de confirmer que l'alumine déterminée dans l'analyse chimique est combinée dans la phase minéralogique

30 d'intérêt. Si la température est insuffisante, l' Al_2O_3 se stabilise comme aluminat de calcium (C_1A_7) à 1000°C environ, et non comme sulfoaluminate de calcium, phase réactive pour

le développement de la résistance à la compression aux âges avancés de la matière et le SiO_2 comme bélite, et non comme alite. Dans le cas où la température est supérieure à 1250°C - 1300°C , le SO_3 s'évapore en se décomposant en C3A dans le
5 C4A3S.

Le clinker obtenu contient entre 30% et 70% de C3S, 10% et 40% de C2S, 4% et 30% de C4A3S, 5% et 15% de C3A, et entre 1% et 7% de C4AF. Par suite, à la différence d'autres clinkers
10 obtenus à basse température contenant la phase active de sulfoaluminate de calcium, la présente invention contribue à la formation d'un clinker alitique.

Exemples

15

EXEMPLE 1

La composition d'un clinker à faible teneur en carbone comprend 73% de calcaire, 22% de kaolin, en plus d'agents
20 promoteurs de la formation des phases de clinker à basse température. L'analyse chimique du clinker obtenu est présentée ci-dessous :

Analyse chimique		
SiO ₂	%	22,80
Al ₂ O ₃	%	4,80
Fe ₂ O ₃	%	0,35
CaO	%	65,28
MgO	%	0,88
SO ₃	%	4,18
Na ₂ O	%	0,27
K ₂ O	%	0,19
TiO ₂	%	0,25
P ₂ O ₅	%	0,06
Mn ₂ O ₃	%	0,00
CaF ₂	%	0,49
CaO libre	%	1,10
Control Modules		
LSF		93,6
SM		4,4
AM		13,7

Un contrôle adéquat de la température de frittage dans le four rotatif et de son refroidissement, de préférence, par un échangeur de chaleur à grilles permet d'obtenir la composition minéralogique du clinker, en prenant comme base les équations de Bogue pour les phases potentielles :

Phase	U n i t é	Valeur
Alite	%	48
Bélite	%	29
Sulfoaluminate de calcium	%	9
Aluminate de calcium	%	1
Ferroaluminate de calcium	%	1
Anhydrite	%	5
Chaux libre	%	1

REMARQUE : La distinction des phases de C3A et C4A3S s'effectue par diffraction des rayons X, ce qui explique que
5 l'aluminium pris en compte pour calculer les phases potentielles du C4A3S et C4AF est libre après formation du C3A quantifié par la méthode de Rietveld (par diffraction des rayons X).

10 Dans la préparation du ciment, le SO₃ à utiliser se définit par la résistance maximale à la compression sur 24 heures. Une fois déterminée la teneur en SO₃ du ciment à 7,3 % pour obtenir sa réactivité optimale dans ce cas particulier, et
15 obtenu les résistances à la compression sur cubes de 2"

(pouces) de mortier ; les résultats correspondants sont présentés ci-dessous :

Résistance à la compression sur cubes de mortier de 2"		
Rapport a/c		0,485
24 H	N/mm ²	17,5
3 D	N/mm ²	36,0
7 D	N/mm ²	49,1
28 D	N/mm ²	61,7

5 EXEMPLE 2

En utilisant 71,2% de calcaire, 10,2% d'un matériau riche en Al_2O_3 , 11,5% de kaolin alumineux et les agents promoteurs de formation des phases du clinker, on obtient la farine brute qui, une fois chauffée à 1350°C dans un four rotatif, produit un clinker de faible teneur en carbone, dont la composition chimique est la suivante :

Analyse chimique	
SiO ₂	% 21,82
Al ₂ O ₃	% 5,54
Fe ₂ O ₃	% 0,81
CaO	% 63,89
MgO	% 0,87
SO ₃	% 5,53
Na ₂ O	% 0,56
K ₂ O	% 0,47
TiO ₂	% 0,16
P ₂ O ₅	% 0,04
Mn ₂ O ₃	% 0,00
CaF ₂	% 0,53
CaO libre	% 1,23
Modules de contrôle	
LSF	93,8
SM	3,5
AM	6,8

Après avoir confirmé par la technique de diffraction des rayons X la stabilisation du sulfoaluminate de calcium dans le clinker, on calcule les phases potentielles de celui-ci au moyen des équations de Bogue, ce qui donne les résultats suivants :

Phase	Unité	Valeur
Alite	%	40
Bélite	%	32
Sulfoaluminate de calcium	%	10
Aluminate de calcium	%	1
Ferroaluminate de calcium	%	3
Anhydrite	%	7
Chaux libre	%	1

REMARQUE : La distinction des phases de C3A et C4A3S s'effectue par diffraction des rayons X, ce qui explique que
5 l'aluminium pris en compte pour calculer les phases potentielles du C4A3S et C4AF est libre après formation du C3A quantifié par la méthode de Rietveld (par diffraction des rayons X).

- 10 Le clinker obtenu a permis de produire au niveau industriel dans un moulin à boulets, le ciment avec 6,4 % de SO₃ déterminé comme optimum pour obtenir des résistances avec 96 % passant au tamis d 325 et une surface de 4570 cm²/g définie par la méthode Blaine.
- 15 Les résistances suivantes à la compression ont été obtenues dans le mortier :

Résistance à la compression sur cubes de mortier de 2"		
Rapport a/c		0.485
24 H	N/mm ²	23,8
3 D	N/mm ²	34,9
7 D	N/mm ²	42,9
28 D	N/mm ²	

EXEMPLE 3

5

En laboratoire on fritte un clinker en utilisant 75.7% de calcaire, 17.5% de matière résiduelle riche en Al₂O₃, et les composants promoteurs des phases du clinker à basse température ; le matériau obtenu présente la composition

10 chimique suivante :

Analyse chimique	
SiO ₂	% 20,46
Al ₂ O ₃	% 7,28
Fe ₂ O ₃	% 0,89
CaO	% 63,68
MgO	% 0,52
SO ₃	% 7,25
Na ₂ O	% 0,41
K ₂ O	% 0,72
TiO ₂	% 0,33
P ₂ O ₅	% 0,13
Mn ₂ O ₃	% 0,03
CaF ₂	% 0,52
CaO libre	% 1,01
Modules de contrôle	
LSF	95,8
SM	2,5
AM	8,2

L'analyse du clinker par la technique de diffraction des rayons X confirme que pratiquement tout l'aluminium est combiné en formant du sulfoaluminate de calcium, et qu'il n'y a pas de formation de C₃A mais seulement de C₄AF qui se stabilise en raison de la teneur en Fe₂O₃ présent dans la farine brute. La composition minéralogique du clinker résultante est la suivante :

Phase	Unité	Valeur
Alite	%	33
Bélite	%	34
Sulfoaluminate de calcium	%	13
Aluminate de calcium	%	1
Ferroaluminate de calcium	%	3
Anhydrite	%	9
Chaux libre	%	1

- REMARQUE : La distinction des phases de C3A et C4A3S s'effectue par diffraction des rayons X, ce qui explique que
- 5 l'aluminium pris en compte pour calculer les phases potentielles du C4A3S et C4AF est libre après formation du C3A quantifié par la méthode Rietveld (par diffraction des rayons X).
- 10 Les résistances à la compression sur cubes de mortier de 2" après 24 h ont permis de déterminer que la teneur optimale en S03 est de 9% pour ce clinker, et d'obtenir les résistances suivantes à la compression :

Résistance à la compression sur cubes de mortier de 2"		
Rapport a/c		0,485
16 H	N/mm ²	21,2
24 H	N/mm ²	26,0
3 D	N/mm ²	41,8
7 D	N/mm ²	47,9
28 D	N/mm ²	54,5

REVENDICATIONS

1. Composition de clinker caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 - de 30% à 70% en poids d'alite (C3S),
 - de 10% à 40% en poids de bélite (C2S),
 - de 5% à 15% en poids de sulfoaluminate de calcium (C4A3S),
 - de 1% à 7% de ferrite (C4AF) et,
 - le reste étant constitué d'anhydrite (CS) et/ou de chaux
10 (C3A).

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, de 0,1% à 1,5% en poids de fluorite (CaF₂).

15

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,2% à 1% en poids de fluorite (CaF₂).

4. Procédé de fabrication d'un ciment à partir d'un clinker
20 selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'on effectue le frittage du clinker à une température de four comprise entre 1250°C et 1350°C.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la
25 teneur en oxygène dans l'atmosphère du four est comprise entre 2,5% et 10% en volume.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que la teneur en oxygène est comprise entre 4% et 8% en volume.

FIG 1

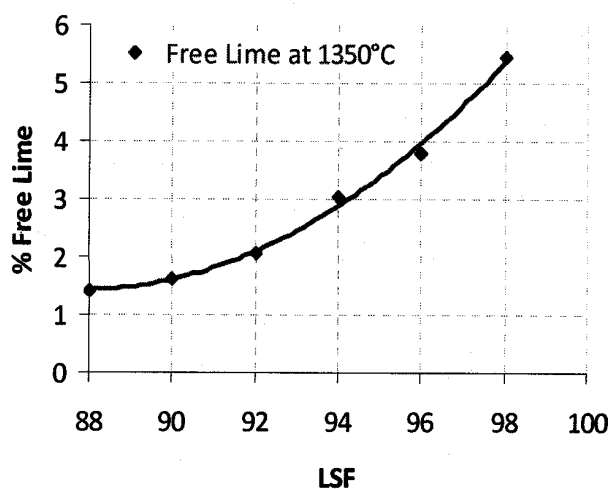


FIG 2A

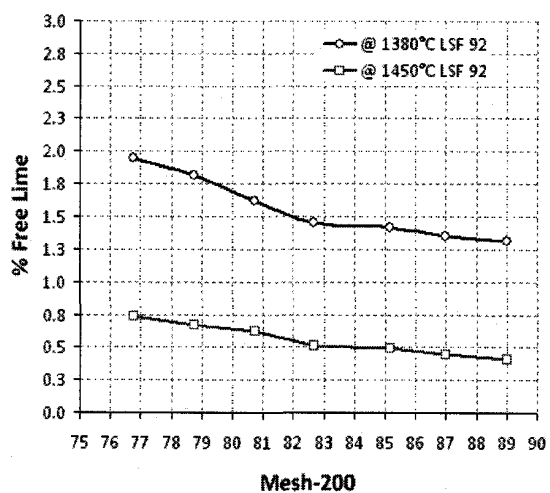
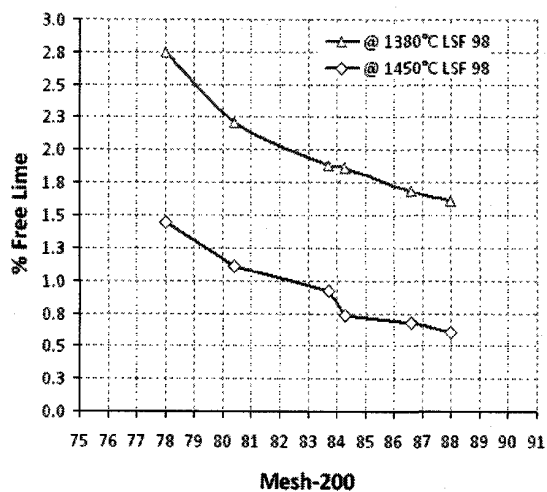


FIG 2B





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 738017
FR 1002587

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 100 453 496 C (WANG HONG [CN] HONG WANG [CN]) 21 janvier 2009 (2009-01-21)	1	C04B7/345 C04B7/48
Y	* abrégé *	2,3,5,6	
X	DE 42 04 227 C1 (IVAN ODLER) 11 février 1993 (1993-02-11)	4	
Y	* abrégé * * page 2, ligne 31 - ligne 47 * * page 3, ligne 10 - ligne 19 *	2,3,5,6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 février 2011		Roesky, Rainer	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1002587 FA 738017

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-02-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 100453496 C	21-01-2009	CN 1951858 A	25-04-2007
DE 4204227 C1	11-02-1993	US 5356472 A	18-10-1994