

P. - 4262 -
Nº. 5852 - 1º. -



1946

18 JUN. 1946

173995

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

173995

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de F. L. SMITH & CO., A/S, entidad danesa, establecida en 53, Vestergade, Copenhague, Dinamarca, por:

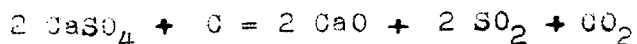
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CEMENTO PARTIENDO DE YESO".

Al producir cemento y cal apagada o hidráulica, comunmente se usa como fuente de cal la piedra caliza. En algunas localidades se dispone de yeso o de otra forma de sulfato cálcico, pero no se dispone de piedra caliza ni es posible obtenerla a precio razonable. Nuestro objeto es ofrecer un procedimiento que permite producir económicamente cemento o cal en tales circunstancias.

Ya se ha propuesto producir cemento quemando una mezcla bruta que contiene yeso, empleada como una fuente de cal y carbón, actuando como un agente para reducir el contenido en sulfato cálcico del yeso. En este procedimiento, los materiales se dividen finamente y luego se queman, y la combustión del carbón en mezcla íntima con el sulfato cálcico del yeso da por resultado una reacción como la siguiente:



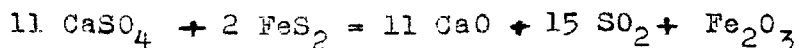
173995



La cal así formada se combina luego con los otros ingredientes de la mezcla para producir las otras combinaciones usualmente presentes en el cemento portland. Aunque este procedimiento es del todo hacedero teóricamente, no ha resultado satisfactorio en la práctica comercial y sólo se ha usado en medida limitada.

Según el presente invento se emplea sulfato cálcico como fuente de cal, y se reduce por medio de azufre, bien en forma elemental, bien en forma de sulfuro férrico o sulfuro orgánico o una mezcla de ambos, y el sulfuro se oxida en el procedimiento para formar SO_2 que puede recuperarse y emplearse para cualquier fin deseado o reducirse a azufre elemental, parte del cual puede volver a usarse en el procedimiento.

En la reducción del sulfato por azufre, las reacciones pueden representarse por las ecuaciones siguientes:



La ecuación de la reacción en que se usa un sulfuro orgánico depende de la naturaleza de la combinación, pero se comprenderá fácilmente porque el sulfuro presente se oxida para formar SO_2 y los otros elementos de la combinación se convierten en óxidos gaseosos, agua, etc.

Al realizar el procedimiento el azufre, (cualquiera que sea la forma en que se use) se mezcla con el sulfato cálcico. Si la cal producida por la reducción se necesita como tal, no es preciso añadir otros ingredientes. El invento es especialmente valioso en la producción de cemento, y para es-



te objeto el sulfato cálcico se mezcla con alúmina y sílice que pueden tener convenientemente la forma de arcilla. En ambos casos la mezcla se calienta hasta que virtualmente todo el azufre presente en ella se ha oxidado formando SO_2 .

5 En la fabricación de cemento es conveniente primero preparar una mezcla finamente dividida de las sustancias que sirven como fuente de alúmina y sílice junto con sulfato cálcico en cantidad capaz, después de la reducción de dar la cantidad necesaria de cal, y el material que suministra el

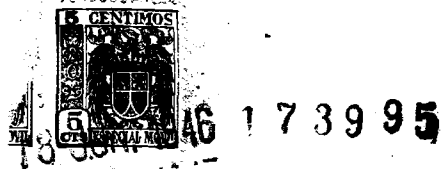
10 azufre requerido para la reducción del sulfato cálcico se añade luego a dicha mezcla en forma finamente dividida. Luego la mezcla completa se noduliza preferentemente por cualquiera de los métodos habituales. Los nódulos pueden quemarse en cualquier aparato adecuado, tal como un horno giratorio,

15 y por medio de cualquier combustible adecuado, tal como gas, aceite o carbón pulverizado en presencia de un exceso de aire. La temperatura a que los nódulos se queman se mantiene por debajo de la temperatura, aproximadamente $2.100^{\circ} F$, a que los eutectoides de sulfato cálcico y sus combinaciones parcialmente descompuestas se fundirán hasta que haya pasado el peligro de dicha fusión. Después la temperatura se eleva hasta que últimamente se llega a la temperatura de formación de clinker de unos $2.700^{\circ} F$. Como la reducción de sulfato por el uso de azufre según el invento requiere menos tiempo que

20 la reducción por carbón en el procedimiento anterior, la materia bruta debe retenerse en el horno menos tiempo que en el procedimiento anterior, y por tanto el horno es capaz de mayor rendimiento

25

Según las ecuaciones arriba expuestas, la cantidad



de azufre requerida para la reducción de sulfato cálcico es como de un 11.7% de peso del sulfato. Sin embargo, se ha descubierto que se necesita mucho menos azufre que el calculado por las ecuaciones, y de hecho, una cantidad de azufre solo del orden de 3.5% de peso del sulfato cálcico puede emplearse para completar la reducción del sulfato y la oxidación del contenido de azufre de la primera materia a SO_2 . Sin embargo el uso de una cantidad de azufre en **exceso** de la determinada por cálculo no pone trabas al éxito del procedimiento. Por tanto si se desean gases tales como SO_2 puede ser conveniente emplear un **exceso** de azufre. Sin tener en cuenta si la cantidad de azufre usado como agente reductor se aproxima a la cantidad indicada como necesaria por cálculo de la reacción o es mayor o considerablemente menor, toda la cantidad de azufre presente en la mezcla que se quema debe oxidarse virtualmente por completo en la operación de quema, de manera que el contenido en sulfato del clinker puede **mantenerse** fácilmente dentro del margen permitido por las **reglas** sobre el cemento.

El sulfato cálcico puede usarse en forma hidratada o como yeso, yeso calcinado o yeso de paris o anhídrita, y todas estas formas están incluidas en el término "sulfato cálcico" de esta Memoria.

Cuando se emplean sulfuros orgánicos o pirita, la cantidad empleada debe ser tal que ofrezca la necesaria cantidad de azufre para efectuar la reducción del sulfato cálcico. Como la pirita dejan un residuo de Fe_2O_3 en el producto final, pueden emplearse ventajosamente si el sulfato cálcico y la arcilla usados al preparar la mezcla a quemar son



173995

deficientes en Fe_2O_3 . En la fabricación del cemento de calor bajo se emplea una mayor cantidad de Fe_2O_3 que en los cementos ordinarios, y frecuentemente se mezcla mineral de hierro con las primeras materias de cemento si no contienen óxido de hierro suficiente. Puede usarse pirita con ventaja en la manufactura de cementos que requieren un gran contenido de Fe_2O_3 . Por otra parte, en algunos casos no puede usarse pirita porque habría en el cemento una cantidad indeseablemente grande de Fe_2O_3 . En el caso de que se disponga tan fácilmente de pirita que resulte deseable su uso, este inconveniente puede vencerse empleando pirita y un sulfuro orgánico o azufre elemental o incluso las tres cosas.

Una mezcla inicial, muy conveniente se compone de unos 83% de anhidrita de sulfato cálcico y 17% de arcilla de peso. Como ejemplo una anhidrita se encontró tener la siguiente composición en porcentaje de peso:

CaO	38.30
SO ₃	53.20
SO ₂	0.40
Al ₂ O ₃	0.21
Fe ₂ O ₃	0.09
NgC	0.00
Pérdida en la ignición	6.15

A este material se añadieron arcilla y arena de sílice en proporciones de peso de aproximadamente 83% de anhidrita, 16.5% aproximadamente de arcilla y 0.5% de arena de sílice al 0.5% aproximadamente. La arcilla fué de la siguiente composición en el porcentaje de peso:



1946

173995

	SiO ₂	62.80
	Al ₂ O ₃	14.97
	Fe ₂ O ₃	6.88
	CaO	2.38
5	NgO	1.63
	Pérdida en la ignición	8.13

La mezcla tenía entonces la siguiente composición en porcentajes de peso:

	CaO	32.33
10	SO ₃	44.45
	SiO ₂	10.64
	Al ₂ O ₃	3.10
	Fe ₂ O ₃	1.10
	NgO	0.36
15	Pérdida en la ignición	7.35

La mezcla se molió a finura tal que el 92% pasaba por un tamiz de 200 mallas, y se añadió tal cantidad de azufre elemental que ascendía a un 5% aproximadamente de peso de la mezcla. Esta cantidad de azufre ascendió a un 6% aproximadamente de peso del sulfato cálcico en la mezcla final.

Luego la mezcla finamente dividida se nodulizó y se quemó en un horno giratorio.

El clinker producido resultó contener sólo 0.1% de azufre, indicando que el contenido total de azufre de la mezcla de primeras materias había sido oxidado virtualmente por completo para formar SO₂. Luego el clinker se molió junto con una cantidad de un 3% aproximadamente de yeso, con arreglo a la práctica normal, con el fin de obtener cemento normal. En el análisis el producto final molido resultó conte-



tener los siguientes ingredientes en porcentaje de peso:

CaO	61.50
SiO ₂	23.00
Al ₂ O ₃	8.00
Fe ₂ O ₃	3.16
NgO	1.00
SO ₃	1.85
Residuo insoluble	0.40
Pérdida en la ignición	0.80.

10

El SO₂ de los gases residuales puede recuperarse fácilmente y puede comprimirse y licuarse. Este líquido SO₂ puede luego usarse para cualquiera de los fines en que se emplea habitualmente, o bien, si se desea, puede reducirse a azufre elemental. Como es posible sin dificultad y a poco gasto recuperar el SO₂ de los gases residuales y convertirlo en azufre elemental, es evidente que parte del azufre empleado en el procedimiento para la reducción del sulfato puede volverse al ciclo y esto reduce el coste de la operación.

20

El procedimiento del invento es sencillo, no requiere equipo especial y permite recuperar y usar repetidamente el azufre. Además el procedimiento no es delicado y sensible y por tanto su práctica con buen éxito no requiere control exacto de las temperaturas de las cantidades de los materiales usadas etc.

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 9 de Enero de 1945, bajo el Número 572.095, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial.



---- N O T A ----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

5 1º. Un procedimiento para la producción de cemento, cal apagada o cal hidráulica en el cual se usa sulfato cálcico como fuente de la cal a producir, como tal o como una componente del cemento, y se reduce mezclándolo con sulfuro férrico, sulfuro orgánico, azufre elemental o una mezcla de
10 estos y calentándose hasta que virtualmente todo el azufre presente en la mezcla se ha oxidado formando SO_2 .

 2º. Un procedimiento para producir cemento en el cual se mezcla sulfato cálcico con alúmina y sílice y con sulfuro férrico, sulfuro orgánico, azufre elemental o una mezcla de
15 estos, y la mezcla se calienta hasta que virtualmente todo el azufre presente en la misma se ha oxidado formando SO_2 y se ha formado clinker de cemento.

 3º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º., en el cual el sulfuro o el azufre o la mezcla de
20 estos se añade a una mezcla finamente dividida que contiene como un 83% de anhídrido de sulfato cálcico y 17% de arcilla.

 4º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la cantidad total de sulfuro y azufre elemental suministrado considerablemente
25 menos azufre que la cantidad requerida para reaccionar con el sulfato cálcico presente en la mezcla según se determina por cálculo de la ecuación para la reacción en que el

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



173995

sulfato cálcico se reduce a cal en presencia de azufre.

5º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 4º., en el cual la cantidad total de sulfuro y azufre elemental es tal que su contenido de azufre es del orden de 3.5% de peso del sulfato cálcico presente.

6º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual, durante el calentamiento de la mezcla completa la temperatura se mantiene por debajo de la de fusión de los eutectoides de sulfato cálcico y sus combinaciones parcialmente descompuestas hasta que ha pasado el peligro de fusión de dichas combinaciones.

7º. Un procedimiento para la producción de cemento partiendo de yeso.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 18 JUN. 1946

P. A.

Alberto de Eizaburu

Por Poder