

AÑO 1958.

Expediente núm.



244299

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INTRODUCCION** por diez años, en España

a favor de

Dña Ana María de Aguirre y Gar, de nacionalidad
española domiciliado en Madrid

calle de General Pardifias núm. 91

por:

• Procedimiento para la fabricación de cemento •

Nº 9611

Agente Sr. D. Guillermo Roeb.



244299

C.G.

- 1 -

Memoria Descriptiva

para

una patente de Introducción

por diez años en España

a favor de

Dofia Ana Maria de Aguirre y Oar

- de nacionalidad española -

residente en

MADRID, General Pardiñas, 91

por:

“ PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE CEMENTO ”.



2.-

244299

5 A).- La presente patente se refiere a un procedimiento para la fabricación de cemento y particularmente los cementos a base de escorias básicas de alto-horno y de clinker de cemento-portland, conteniendo sulfato cálcico en proporciones normales del orden de 3 a 5% o en proporciones muy elevadas del orden del 5 al 20% y a veces más.

10 Se ha propuesto ya fabricar cementos de este tipo, conteniendo de 5 a 20% de sulfato de calcio y llamados "cementos supersulfatados", mediante yeso, anhidrita, karstenita u otros productos naturales o artificiales a base de sulfato cálcico.

15 Por los procedimientos conocidos, la piedra de yeso es secada previamente a temperaturas del orden de 80° a 150° C siendo transformado en yeso, es decir, en sulfato semihidratado, $\text{Ca SO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, por cocción.

20 Como se sabe, la piedra de yeso o bihidrato $\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ se transforma en yeso semihidratado a 107,3° C. En el caso de empleo de anhidrita natural pura, constituida por Ca SO_4 anhidro, se trata de un secado destinado a eliminar el agua de cantera.

25 En todos estos procedimientos, el sulfato así tratado es a continuación molido solo, habiendo molido también por separado los otros constituyentes de la mezcla, tras lo cual se mezclan los distintos polvos molidos.

Esta molienda por separado es necesaria por el hecho de que el molido del sulfato cálcico junto con los otros constituyentes provoca un comienzo de fraguado en el molino a consecuencia de la elevación de temperatura inherente a esta opera-



3.-

244299

ción y a continuación de la liberación del agua concomitante.

El molido del sulfato cálcico solo, es difícil y es imposible de descender por bajo de ciertos límites de finura, ni aún con la adición de ciertas materias llamadas "lubrificantes," tales como el cok, esquistos, etc. cuyo papel es facilitar el molido evitando la colmatación de los órganos del molino.

Por otro lado, es imposible obtener una mezcla perfectamente homogénea a partir de dos productos ya molidos y, además, estos varios molidos complican la fabricación.

Según la presente patente se prevé el remedio de estos inconvenientes calcinando el sulfato de calcio o el producto utilizado como fuente del sulfato de calcio, a una temperatura superior a 850° C, antes de adicionarle a los otros constituyentes.

Se ha visto que, por este procedimiento, el sulfato cálcico adquiere una estructura física estable, de suerte que no se manifiesta ninguna tendencia al fraguado en el curso de la molienda del sulfato, cuando este molido se efectúa al mismo tiempo (conjuntamente) que el de los otros constituyentes del cemento: clinker, cal, escorias, puzolana, etc., de manera que el cemento resultante tiene un fraguado lento y estable. Por otra parte, no se produce ninguna colmatación por los elementos que se muelen, de suerte que la molienda de la mezcla: clinker, cal, puzolana, se facilita grandemente.

Gracias a la posibilidad de efectuar el molido en una sola operación y gracias a las mejoras en la molienda se obtiene un producto homogéneo y de una gran finura y por consi-



4.-

5
guiente, un cemento de alta resistencia mecánica, gran impermeabilidad específica y de una alta resistencia a la corrosión, apta para resistir la acción de las aguas del mar, de las aguas selenitosas, de las aguas puras y de otras soluciones corrosivas.

Otros detalles y particularidades de la patente aparecen en el curso del ejemplo que damos a continuación, a título explicativo, no limitativo.

10 El yeso, algez o piedra de yeso es calcinado en un horno cualquiera, tal como uno rotativo, a una temperatura superior a los 850° C.

Los mejores resultados se obtienen sometiendo el yeso a una temperatura comprendida entre 900 y 1.200° C, durante 5 a 15 minutos.

15 El yeso así tratado, es mezclado a los otros componentes del cemento, tal como el clinker y la escoria granulada en el caso de fabricación de cemento metalúrgico.

Preferentemente, se añade a esta mezcla una materia llamada lubricante, tal como cok.

20 La mezcla se introduce a continuación en un molino, sin que sea necesario tomar precauciones especiales en cuanto a la temperatura de los componentes.

25 Se alcanzan fácilmente finuras de molido del orden de 0,1 a 2% de residuo en el tamiz de 4.900 mallas por cm². El cemento así obtenido contiene una gran proporción de polvo impalpable, favorable a la impermeabilización.

Se puede añadir a los componentes habituales de los cementos a base de escorias, proporciones de sulfato cálcico



244299

por encima del 20%.

Es evidente que la patente es aplicable, no solamente a la fabricación de cementos de escorias supersulfatadas, en las cuales el sulfato entra en proporciones comprendidas entre 5 y 20% y a veces más, sino que ^{sirve} también a la fabricación de otros cementos tales como el portland, los cementos metalúrgicos a base de escorias de alto-horno con menos del 85% de escorias y a la de cementos puzolánicos en los que la proporción de sulfato es inferior al 5%. La patente, también puede ser aplicable a la fabricación de cementos aluminosos o fundidos, etc., y en general a todos aquellos cementos que contengan sulfato cálcico.

En resumen, la patente es aplicable, no solamente a los cementos con contenidos elevados de sulfato cálcico sino también a los de proporción normal de sulfato, del orden del 3 al 5%. También, el procedimiento que recoge esta patente puede efectuarse en otros hornos que no sean los rotativos, y el molido puede ser llevado a cabo por cualquiera de los tipos de molino conocidos.

Todas las materias naturales o artificiales a base de sulfato de calcio, convienen igualmente bien para la fabricación del cemento, después de sufrir el tratamiento descrito.

B).- El apartado anterior A) se refiere al procedimiento de fabricación de cementos tales como particularmente los cementos a base de escorias de alto-horno y de clinker de cemento portland, que contienen además sulfato de calcio.

Según el proceso descrito en el apartado anterior A),



6.-

244299

se prevé calcinar dicho sulfato a una temperatura superior a 850° C, de preferencia entre 900° C y 1.200° C antes de añadirse a los otros constituyentes del cemento.

5 En los procedimientos habituales de fabricación de cementos a base de escorias de alto-horno, se añade siempre a las escorias el clinker de cemento portland o el cemento portland o cal empleada como catalizador.

10 Las tentativas de suprimir el clinker de cemento portland, el cemento portland o la cal y de suplirlos por adiciones considerables de yeso no han dado resultados y presentan numerosos inconvenientes como resultado de la inestabilidad del yeso.

15 Se demuestra actualmente siguiendo la presente patente que se puede remediar aquellos inconvenientes y obtener cementos añadiendo a las escorias únicamente sulfato de calcio, a condición de que dicho sulfato haya sido tratado como hemos descrito, es decir, calcinado a una temperatura superior a 850° C.

20 La adición de clinker de cemento portland, cemento portland o cal es en este caso innecesario, mientras que en los antiguos procedimientos de fabricación de cementos a base de escorias conteniendo sulfato que no haya sufrido este tratamiento, es necesario efectuar la adición de clinker de cemento portland o cemento portland o de la cal susodichos.

25 Es evidente que se pueden fabricar cementos a base de escorias de la manera dicha, con diferente tipo de escorias, y sí únicamente con sulfato de calcio, así calcinado, sea cual-



44299

quiera la proporción de este en la mezcla.

C).- En el apartado anterior A), se trata de un procedimiento de fabricación de cemento a base de escoria de alto-horno, en el cual se muele simultáneamente la escoria y una cantidad importante de sulfato cálcico que ha sido previamente calcinado a una temperatura superior a 850° C.

El objeto del tratamiento a una temperatura superior a 850° C es, dar al sulfato de calcio tratado, una estructura física estable y tal que evite un comienzo de fraguado en el curso de la molienda de este sulfato en presencia de los otros componentes del cemento, evitar la colmatación de los órganos del molino o elementos trituradores y no permitir, en la fabricación de los cementos metalúrgicos supersulfatados conforme al ensayo de resistencia química de Le Chatelier - Anstett, mas que una disolución lenta del Ca SO_4 a fin de que sea posible la formación del sulfoaluminato cálcico a medida que aparece la alúmina en disolución.

La presente patente reposa sobre la constatación del hecho de que para poder obtener, con el empleo de este sulfato cálcico, en la fabricación de los cementos metalúrgicos supersulfatados, resistencias iniciales iguales a las de los cementos de altas resistencias a la par que una resistencia química absoluta e inmediata de tal manera que dicho cemento sea conforme con el ensayo de Le Chatelier, es también necesario que este sulfato cálcico no se descomponga, durante la calcinación, en Ca O y en SO_3 , adquiriendo al mismo tiempo la estructura física que permita una disolución lenta necesaria para la

22
44299

5 formación del sulfoaluminato cálcico a partir de la alúmina en disolución. Ahora bien, esta temperatura de descomposición varía, en la práctica, con la naturaleza de las impurezas del producto utilizado como fuente de sulfato cálcico, y su estado de fraccionamiento. Por ello se explica los peores resultados obtenidos regularmente cuando se calcina sobre los 1.200° C, pues por encima de esta temperatura, comienza a descomponerse el sulfato de calcio, cualquiera que sea la naturaleza del producto empleado como fuente del sulfato cálcico.

10 Al aplicar esta nueva regla técnica, el procedimiento de la patente se caracteriza así por el hecho de moler simultáneamente, varios materiales, algunos eventuales como el clinker de cemento portland o la cal, la escoria y el sulfato cálcico ya calcinado uniformemente a una temperatura inferior a su temperatura de descomposición y durante un periodo de tiempo muy corto y regulado para evitar todo comienzo de descomposición.

15 Preferentemente, se efectúa la calcinación del producto que contiene el sulfato cálcico a una temperatura lo más próxima posible a la de descomposición de aquel.

20 Cuando se calcina, el producto que contiene el sulfato cálcico, de la manera indicada, todo el Ca SO_4 que existe antes de la calcinación se encuentra después de esta en el producto calcinado. Así se puede conocer, por un control rápido y sin recurrir a procedimientos analíticos excesivamente largos en la práctica, no solamente la solubilidad exacta del Ca SO_4 sino también su proporción exacta en la materia calcinada que se añade a los otros componentes del cemento, pudiendo regular

25



9.-

244299

en consecuencia la cantidad de Ca SO_4 añadido en función de la composición de los otros componentes del cemento para graduar y determinar a placer, el tiempo de fraguado de este.

5 En la preparación de los cementos a base de escoria granulada, se puede por tanto regular el contenido de sulfato y proporcionarlo a las otras adiciones cálcicas con vistas a obtener cementos que tengan o bien las propiedades químicas del cemento Portland o bien las de los aluminosos, junto con las propiedades mecánicas de los cementos de altas resistencias.

10 El procedimiento objeto de la patente permite igualmente, cualquiera que sea la fuente de obtención del sulfato cálcico, fabricar cemento metalúrgico supersulfatado que se caracterice a la vez por resistencias mecánicas análogas a las de los cementos de alta resistencia y por una resistencia química tal que el cemento satisfaga al ensayo de resistencia química según el ensayo de Le Chatelier - Anstett. En efecto, el procedimiento permite disminuir y regular con la máxima precisión, el contenido en cal libre a medida que se aumenta la proporción de sulfato cálcico, lo cual no es el caso si el producto calcinado conteniendo el sulfato cálcico contiene al mismo tiempo cal libre.

15 Permite este procedimiento, efectuar industrialmente con toda certidumbre y exactitud las dosificaciones óptimas que son del orden de 0,2 a 0,5% de cal, sea en forma de cal propiamente dicha, sea en la de clinker de cemento portland, por 15 a 18%, de sulfato cálcico.

25 Los dos ejemplos que siguen ilustran de manera de-



244299

tallada el procedimiento de fabricación según la patente.

EJEMPLO I

En el caso de que se emplee como fuente del sulfato cálcico el sulfato cálcico con impurezas de carbono o de carbonato cálcico o de ambos a la vez, se efectúa la calcinación entre 850° C y 900° C, durante un tiempo de 5 a 10 minutos, el sulfato cálcico bruto previamente molido con una finura tal que los granos sean inferiores a 9 mm. de diámetro, porque más allá de los 900° C y de esta última duración de cocción, el Ca SO₄ contenido en el producto utilizado como fuente del sulfato cálcico comienza a descomponerse en Ca O y en SO₃. La impureza Ca CO₃ refuerza igualmente este inconveniente de formación de Ca O pasadas la dicha temperatura y tiempo de cocción. Igualmente, si se calcinan trozos mayores, puede correrse el riesgo de una cocción irregular y por esta razón la estructura física del sulfato cálcico tampoco es regular.

En el amasado con agua del producto calcinado, ocurrirá que el fraguado prácticamente no tendrá lugar, lo que le distingue claramente del Estrichgips o sulfato de calcio con cal, la cual proviene de la descomposición parcial del sulfato cálcico .

El producto calcinado de la manera indicada anteriormente es molido a continuación junto con las escorias de alto-horno que constituirán la materia base del cemento. Se mezcla, por ejemplo 170 Kgs, del producto calcinado con 830 Kgs. de escorias. La materia de adición eventual, clinker o cal, se dosifica sobre esta mezcla. El molido se efectúa eventualmente



11.-

244299

5 en presencia de materias lubricantes. Permite la obtención de cemento extremadamente fino, es decir con un contenido en granos inferiores a 30 micras superior al 80% del peso del cemento, sin ocasionar la colmatación de los órganos del molino aún con una marcha ininterrumpida de varios días.

EJEMPLO II

10 Si el producto utilizado como fuente del sulfato cálcico es, por ejemplo, yeso muy puro, la calcinación se efectúa a una temperatura máxima próxima a los 1.100° C durante un lapso de tiempo de 5 minutos. El grosor de los granos estará comprendido entre 9 milímetros y 30 milímetros. La razón por la cual no se pasa de 1.100° C y una duración de calcinación de 5 minutos es la misma que en el ejemplo anterior. El grosor de los granos es tal que impide una sobrecocción eventual de los granos inferiores a 9 mm. y permite a los granos de más de 15 9 mm. calcinar perfectamente el centro del grano sin sobrecocción de la periferia, inconvenientes que aparecen calcinando granos de más de 30 mm. de diámetro. El molido con la escoria se efectúa a continuación como se indicó anteriormente.

20 Cualquiera que sea la naturaleza del producto utilizado como fuente de $Ca SO_4$, la proporción entre el sulfato cálcico y las escorias de altos-hornos varía evidentemente según las propiedades físicas, químicas y mecánicas que se le quieren dar al cemento.



244299

El objeto de la patente es la fabricación de cementos con la adición de sulfato de calcio, fabricación para la cual se utiliza un yeso calcinado de una manera especial.

Se sabe que para regular el fraguado de cemento portland se puede añadir a la molturación de clinker, sea piedra de yeso, sea anhídrita o de yeso semihidratado. Se sabe igualmente como se pueden fabricar cementos de escoria rica en sulfatos, partiendo de escorias apropiadas de altos-hornos y de yeso, es decir de sulfato de calcio de procedencias diversas, por ejemplo de piedra de yeso, de yeso semihidratado, de yesos de la especie anterior calcinados durante largo tiempo a 600° C, o durante el mismo tiempo a 1.100° C.

Toda esta gama de yesos muestran ciertos defectos en el momento del uso. Algunos no fraguan más que lentamente, otros hacen que la molturación sea difícil. Ante todo, no se ha demostrado hasta el presente cómo obtener regularmente un buen resultado, y solamente después de haberlo encontrado se podrá pensar en una aplicación en la gran industria.

Se ha descubierto además que la calcinación no se debe efectuar solamente en ciertas condiciones de temperatura, sino que ante todo es ventajoso hacer intervenir una suave acción reductora.

El presente procedimiento para la fabricación de cemento con sulfato de calcio consiste, por consecuencia, en moler los componentes del cemento al mismo tiempo que el yeso calcinado a las temperaturas que conviene elegir entre 900 y 1.200° C y de una manera suavemente reductora.



P. 1958

14299

La suave acción reductora se obtiene, por ejemplo, cuando se utiliza para la operación de calcinación piedra de yeso adicionada con 0,5 a 1% de carbono.

5 La manera de proceder más favorable y fácilmente consiste en una calcinación de corta duración a la temperatura precipitada entre 900° y 1.200° C, calcinación para la cual se utiliza una mezcla de piedra de yeso con un 0,5% de carbono. En la práctica, se ha comprobado que el horno rotativo tubular, es apto especialmente para la calcinación del sulfato de calcio

10 que se quiere obtener; en este horno, se expone a una llama neutra una mezcla de piedra de yeso machacada y alrededor 0,5 % de carbón, o bien la piedra de yeso machacada de antemano y bañada por una llama conteniendo un porcentaje muy débil de carbón pulverizado, el porcentaje de este polvo de carbón en comparación

15 a la piedra de yeso es poco más o menos al porcentaje que se debería añadir. Aquí, igualmente, está especialmente indicada la calcinación de corta duración.

Por ejemplo, si se utiliza en el horno rotativo piedra del yeso machacada hasta el grosor de una nuez, la calcificación debe durar solamente de 5 a 15 minutos.

20

El paso de la materia a calcinar por el horno rotativo debe por tanto estar regulado de manera que la acción de la llama no dure de ninguna manera un tiempo excesivo. El carbón debe ser lo más rico posible en carbono. Los límites dados para las calidades del carbón a utilizar (0,5 a 1 %) no deben

25 ser considerados como rígidos. Algunas veces son ya suficientes cantidades más pequeñas.



1958

14.-

244299

La reducción por el carbono se ha revelado más ventajosa que la utilización de gas reductor. No obstante una llama de óxido de carbono conduce igualmente al mismo fin.

5 La débil reducción es esencial para la acción especial de sulfato de calcio a producir; hay que evitar por el contrario la descomposición del sulfato de calcio por la acción sola del calor, y es también por esto que la calcinación de corta duración es importante. El sulfato de calcio obtenido por el proceso descrito sirve igualmente para la regularización del tiempo de fraguado del cemento portland, en este caso, se trata de la adición de pequeñas cantidades. Pero el sulfato de calcio aquí descrito, es sobre todo importante para la fabricación de cementos, supersulfatados, con escoria de altos-hornos.

15 El sulfato de calcio que se busca y que se debe obtener por medio de la patente, se comporta favorablemente tanto en el molido separado como en el común. Como los cementos supersulfatados, en particular, reciben una adición alrededor del 20 % de sulfato cálcico con relación a las escorias, es muy importante que la molturación se pueda efectuar fácilmente y sin formación de grumos. El sulfato cálcico calcinado según las prescripciones, aún conteniendo una ligera cantidad de cal libre, se conserva muy bien y sobre todo es un potente reactivo. Estimula fácilmente las escorias de alto-horno que convienen a la fabricación de un tal cemento supersulfatado, con objeto de obtener unas mayores resistencias finales al mismo tiempo que una fuerte resistencia inicial.

25 Las otras preciosas cualidades de tal cemento



15.-

4299

supersulfatado, sea la gran estabilidad de volumen, la resistencia a las soluciones corrosivas, la poca retracción, la escasa disminución de resistencia con dosificaciones bajas, la débil producción de calor están especialmente asegurados por el nuevo estimulante.

5



1958

16.-

244299

N O T A.-
=====

La presente patente de Introducción comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la fabricación de cemento conteniendo sulfato cálcico, caracterizado porque dicho sulfato se calienta antes de ser añadido a los otros componentes del cemento y porque la calcinación de dicho sulfato se realiza a una temperatura superior a 850° C.

10 2.- Procedimiento para la fabricación de cemento conteniendo sulfato cálcico según la reivindicación 1, caracterizado porque el sulfato se calcina a una temperatura comprendida entre 900 y 1.200° C.

15 3.- Procedimiento para la fabricación de cemento conteniendo sulfato cálcico según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el sulfato así calcinado es molido conjuntamente con los otros componentes del cemento, y preferentemente en presencia de materias lubricantes.

20 4.- Procedimiento para la fabricación de cemento conteniendo sulfato cálcico calcinado a una temperatura superior a 850° C, caracterizado por la adición a la escoria, únicamente, de sulfato de calcio así calcinado.

25 5.- Procedimiento para la fabricación de cemento a base de escoria de alto-horno, caracterizado por efectuarse el molido simultáneo, además de varias materias eventuales como el clinker de cemento portland y la cal, de las escorias y de sulfato cálcico que ha sido calcinado uniformemente a una



17.-

244299

temperatura inferior a su temperatura de descomposición y durante un periodo de tiempo muy corto regulado para evitar todo comienzo de descomposición.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por efectuarse la calcinación del sulfato cálcico a una temperatura lo más próxima posible a la temperatura de descomposición de aquel.

10 7.- Procedimiento para la fabricación de cementos que contengan sulfato cálcico, particularmente cemento de escorias ricos en sulfatos, caracterizado por el hecho de que los componentes del cemento están mezclados con (o molidos con) yeso calcinado de manera débilmente reductora y a una temperatura elevada, que conviene situar entre 900° C y 1.200° C.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por la adición de productos de calcinación de yeso, obtenido con piedra de yeso mezclada con 0,5 a 1 % de carbón.

20 9.- Procedimiento según la reivindicación 7 y 8, caracterizado por la utilización de piedra de yeso calcinada durante poco tiempo a una temperatura de 900 a 1.200° C, y a la cual se ha mezclado antes de la calcinación alrededor de 0,5 % de carbón.

25 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por utilizar un sulfato de calcio, obtenido por una calcinación de corta duración, de la piedra de yeso en el horno rotativo tubular, en presencia de una cantidad de carbón pulverizado igual a 0,5 % aproximadamente de la cantidad



18.-

244299

de piedra de yeso de donde se ha partido.

11.- Procedimiento para la fabricación de cemento.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de dieciocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de Septiembre de 1958.

[Handwritten signature]

5