



379146

AGENCIA DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
PATENTES
28 ABR. 1970
ENTRADA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION IPC
CLASE C.04
SUBLASE B

379146

PATENTE DE INVENCION

por 20 años por

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", a favor de la razón social GEBRUDER GIULINI G.M.B.H., de nacionalidad alemana, domiciliada en LUDWIGSHAFEN/RHEIN (Alemania), Giulinistra-
sse, 2.

MEMORIA DESCRIPTIVA
=====

La invención se refiere a un procedimiento para obtener semihidrato de sulfato cálcico mediante el dihidrato impuro de sulfato cálcico, que se desprende en los procesos químicos en forma de subproducto.

5.-

El objeto de la invención es el obtener un yeso de mayor calidad mediante estos yesos impuros, especialmente el de desecho en la obtención del ácido fosfórico.

Se han llevado ya a cabo muchos ensayos, para convertir el dihidrato de sulfato cálcico en semihidrato de sul-



- 10.- fato cálcico, que en la desintegración del fosfato en bruto con ácido sulfúrico se desprende en forma de masa filtrante húmeda (conocida con el nombre de yeso de ácido fosfórico), mediante la "cocción" a temperaturas entre 100 y 200° C, siendo similar al semihidrato obtenido a partir de la piedra natural
- 15.- de yeso, que es conocido generalmente con los nombres de "yeso del escultor" ó "yeso de construcción", y que es utilizado en la industria de la construcción. Sin embargo, se ha comprobado que al emplear el procedimiento de cocción utilizado en la industria natural del yeso, se forman semihidratos que presentan
- 20.- las siguientes deficiencias:
- 1ª.- Un elevado consumo de agua del 120 al 130%, con respecto al semihidrato; el yeso del escultor tiene, en relación con éste, un consumo de agua del orden del 60 al 65%. A título de comparación véase lo que dice Gordashevskij, en
- 25.- "Strotel'nye Materialy (Materiales de construcción, en ruso), 6 (1960) Catálogos 12, páginas 32-34.
- 2ª.- A consecuencia de tal elevado consumo de agua, los cuerpos de ensayo que se obtienen partiendo del yeso calcinado del ácido fosfórico, tienen menor resistencia de flexión
- 30.- a la tracción que el semihidrato de yeso natural, y asimismo son menores la resistencia a la compresión, la dureza, etc....; a título de comparación, véase lo que dice Rojck y Gershman en Stritel'nye Materialy (Materiales de construcción, en ruso) 6, (1936) páginas 26-34, asimismo Gordashevskij, Stroitel'nye Materialy, 6 (1960), n° 12, páginas 32-34.
- 35.- 3ª.- En el yeso obtenido a partir del ácido fosfórico hay contenidas una serie de impurezas, que son indeseables en el yeso calcinado. Especialmente compuestos solubles de Na_2O y P_2O_5 , que en parte se encierran en el grano del dihidrato del
- 40.- sulfato cálcico, y que, por tanto, no se pueden eliminar ni mediante un intenso proceso de lavado. Al emplear en la construcción el yeso tratado de este modo, dichos residuos de las sales



solubles, producen "eflorescencias" sobre la superficie de los materiales de construcción así obtenidos; por tal motivo, es
45.- por lo que los técnicos en la construcción rechazan el empleo de este tipo de yeso. No obstante, tales eflorescencias se pueden eliminar mediante la adición de determinadas sustancias, tales como por ejemplo el cemento ó materiales similares, de acuerdo con lo que dice la memoria de la patente alemana 1 224
50.- 190; pero la práctica nos ha demostrado que estos métodos no son del todo seguros, y presentan, por otra parte, bastantes desventajas, como por ejemplo, una reducción de la resistencia y/o, asimismo, un aumento del tiempo de fraguado, o también la aparición de "abolladuras" al cabo de cierto tiempo. Por este
55.- motivo éstos métodos no se han llevado a la práctica.

4ª.- El semihidrato obtenido del yeso a partir del ácido fosfórico mediante cocción, reacciona cuando se le añade óxido de calcio ó bien hidróxido cálcico, experimentando una notable demora en su periodo de fraguado. Sin embargo, su
60.- aplicación en la construcción presenta una desventaja decisiva, puesto que "el yeso del escultor", se elabora, la mayoría de las veces, juntamente con cal y otras materias disolventes, y con tales mezclas es cuando cabe esperar que los componentes de yeso adquieran un rápido periodo de fraguado (véase DAS.
65.- 1 174 672, casilla 1, línea 26 hasta la casilla 2, línea 28).

5ª.- Para su elaboración entre placas de cartón, el yeso que se utiliza con este fin, habrá de tener forzosamente la propiedad de encogerse en su combinación interior con el cartón. A fin de mejorar su adhesión al cartón, se propuso (patentes alemanas 1 197 314 y 1 132 791), llevar a cabo con el yeso
70.- de desecho del ácido fosfórico, una neutralización de las partes integrantes contenidas, utilizando para ello el amoníaco. Sin embargo, este sistema de trabajo no se ha llevado a efecto en la práctica, debido al molesto e indeseable olor producido
75.- por el amoníaco de una parte, y por otra a que los costos de la



operación resultan bastante elavados. Además, el éxito de la operación resulta dudoso en la mayoría de los casos, aunque precisamente no era debido a que el yeso obtenido de este modo presentara las desventajas que hemos reseñado anteriormente en los párrafos 1º al 4º.

80.- 6º.- Por otra parte, se ha demostrado que al emplear en el proceso de obtención del ácido fosfórico, determinados tipos de fosfato en bruto, como por ejemplo el fosfato en bruto de roca norteamericano, los semihidratos de sulfato cálcico formados después del lavado del dihidrato desprendido de sulfato cálcico, se volvían a hidratar nuevamente muy despacio, además, la rehidratación en la mayoría de los casos, resulta muy incompleta, siendo inferior al 70%. Aparte de los varios días que dura frecuentemente el proceso de fraguado, se separa una cantidad de dicho semihidrato (en forma de yeso de construcción), sobre todo debido a que las propiedades de resistencia resultan ciertamente insignificantes.

85.- Las numerosas recomendaciones, que se han dado en el pasado para obtener yeso del ácido fosfórico, eliminan tan solo una o algunas de las deficiencias antes reseñadas. La presente invención tiene por cometido el eliminar todas las deficiencias antes indicadas.

90.- En la memoria de la patente alemana 1 174 672, se describe un procedimiento escalonado para obtener el yeso del ácido fosfórico, en cuya primera operación se obtiene el semihidrato mediante cocción seca, en la segunda se transforma en dihidrato mediante la cantidad estequiométrica necesaria de agua, para lo cual se añade un agente desprendido de los compuestos hidrosolubles del P_2O_5 , como iones de hierro (III), y urotropina o cal, y en la tercera fase se cuece una segunda vez el dihidrato así obtenido, para obtener el semihidrato.

95.- El procedimiento de acuerdo con la memoria de la paten



110.- te alemana 1 174 672, elimina tan solo la deficiencia reseñada en el párrafo 4º, sin embargo, no logra desechar las deficiencias indicadas en los párrafos 1º al 3º, especialmente las de éste último. En cuanto a los yesos de fosfato que poseen elevado contenido de compuestos sódicos poco solubles, especialmente de fluoruro sílico-sódico, a consecuencia del empleo de sales sódicas en la desintegración del ácido fosfórico, hemos de señalar que como dice la memoria de la patente alemana, 1 174 672, no pueden utilizarse, puesto que utilizando dicho método se obtienen materias procedentes de los semihidratos que presentan fuerte eflorescencia.

120.- En la memoria de la patente alemana 1 246 508, se describe un procedimiento similar al descrito en la 1 174 672, asimismo, también, en este caso se añade cal en la rehidratación para obtener el dihidrato, aunque, desde luego, se practica la rehidratación en suspensión acuosa, es decir con un tremendo exceso de agua sobre la cantidad estequiométrica necesaria. Otra diferencia más, con respecto a la memoria de la patente alemana 1 174 672, radica en el hecho de que la segunda calcinación, en lo que al semihidrato se refiere, no se ha reivindicado en dicha solicitud de patente. El dihidrato fabricado con arreglo a la memoria de patente alemana 1 246 508, se empleará de la misma forma que para el fraguado del cemento.

130.- El objeto de la invención, se refiere a un procedimiento para la obtención de semihidrato a partir del sulfato cálcico, mediante el lavado térmico del dihidrato del sulfato cálcico, que se desprende unido al ácido sulfúrico en la desintegración del fosfato en bruto, lo cual se caracteriza en que el dihidrato se transforma seguidamente, por medio de cocción seca o mediante el lavado hidrotermal por encima de los 100º C, en semihidrato o en anhídrido soluble, o bien en una mezcla de ambos, y acto seguido se vuelve a rehidratar hasta llegar



- 140.- a convertirse en dihidrato en una suspensión acuosa a temperaturas inferiores a los 100° C, o bien si se prefiere entre los 80 y 95°; este dihidrato es separado a continuación, por medio de una lejía madre de cristalización, ó bien, si se prefiere, mediante decantación o centrifugación, y la torta del filtro del dihidrato, si hubiera lugar a ello, se transformaría después del lavado, ya sea mediante cocción seca o por lavado hidrotermal.
- 145.- La invención que hemos reseñado, se diferencia de los procesos descritos en las memorias de patentes alemanas 1 174 672 y 1 246 508, en que la rehidratación del dihidrato se realiza aun en presencia de materias tales como la cal, desprendidas del P_2O_5 . Asimismo, la rehidratación no se realiza en suspensión como en el caso citado en la memoria de patente alemana 1 174 672; es decir con exceso de agua. En ambos casos, la rehidratación se realiza en frío y no como en la invención actual a temperaturas elevadas. Mediante la rehidratación utilizada en esta invención, resulta posible calcular la medida o cantidad del dihidrato formado, mediante determinadas dosis de agua y diferentes temperaturas.
- 150.- Resulta sorprendente e incluso es imprevisible para el técnico en la materia, el hecho de que el semihidrato obtenido según el sistema de trabajo descrito en la invención, no presente ninguna de las deficiencias señaladas en los párrafos 1º al 5º. Sobre todo, resulta sorprendente el hecho de que en el proceso de la invención no sea ya necesario añadir ninguna carga aditiva de cal. Esta carga aditiva de cal se recomienda muy a menudo, especialmente, en el procedimiento de cocción con una sola operación de obtención de yeso a partir del ácido fosfórico, como por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 1 548 348, 1 756 637, 1 900 381, 3 199 997, así como en la Alemana 526.684. Mediante tal carga aditiva de cal, especialmente
- 155.-
- 160.-
- 165.-
- 170.-



- antes de la cocción o bien durante ésta, los compuestos del P_2O_5 incluidos en el grano del dihidrato, se transformarán en compuestos inactivos, ya que ejercen su influencia en forma nociva con respecto a muchas de las propiedades del semihidrato obtenido a partir del yeso del ácido fosfórico. Como es natural, en la invención, reseñada se podrá añadir cal cuando se desee, aunque, desde luego, no es necesario para lograr una mejor calidad. Por el contrario, si se efectúa la operación sin recurrir a la cal, se eliminarán durante el transcurso del proceso los compuestos del ácido fosfórico encerrados en el cristal del dihidrato; y será precisamente en la rehidratación de la fase acuosa, en la que los compuestos solubles del P_2O_5 , van a parar a la lejía madre, por otro lado, en la primera fase del proceso, en el caso de que esta deshidratación no se realizara mediante la cocción seca, sino en condiciones hidrotermales en la zona de pH. Un lavado hidrotermal similar a éste, se ha descrito, por ejemplo, en las memorias de las patentes alemanas 1 157 128 y 1 238 374. Asimismo, mediante este sistema de trabajo, los compuestos solubles de P_2O_5 , van a parar en su mayor porcentaje, a la lejía madre. Aparte de ello, e independiente del pH de la fase acuosa, una parte de los componentes insolubles del P_2O_5 , juntamente con parte de otras impurezas, van a parar a la forma soluble. El método operativo que acabamos de describir, mediante la utilización común de un método hidrotermal de lavado, especialmente en la zona ácida del pH, es la forma de realización preferible en el proceso de esta invención. Las causas son las siguientes:
- 175.-
- 180.-
- 185.-
- 190.-
- 195.-
- 200.-
- a) Mediante la repetida recristalización por dos veces, especialmente en la materia ácida, se alcanza un grado muy elevado de depuración para evitar que las impurezas ejerzan su influencia sobre la calidad del semihidrato obtenido.
- b) En la deshidratación hidrotermal, que tiene lugar



ABR. 1970

205.- a una temperatura de 120° C, no se necesita, como es preciso en la cocción seca, transformar el agua desintegrada de cristalización al estado gaseoso. El consumo de energía resulta, por tanto, inferior.

210.- c) La suspensión, la lejía madre y el semihidrato desprendidos en la deshidratación hidrotermal, pueden pasar a la fase de rehidratación inmediatamente después del descenso de su temperatura hasta los 80 a 95°, por lo que los líquidos refrigerantes obtenidos, que se calientan mucho mediante el enfriamiento de la suspensión, debido al calor de hidratación que queda en libertad, pueden introducirse en la fase hidrotermal anterior. Con todo ello, se logrará en el proceso una gran economía de calor.

220.- Otra forma de realización del procedimiento que es preferible, se encuentra caracterizada por el hecho de que en la segunda fase de deshidratación, se introduce un aditivo indirecto de calcinación o calentamiento y los vapores que se desprenden en esta operación se emplean para el calentamiento en la primera fase de deshidratación, en el caso supuesto de que ello se realice en condiciones hidrotermales. Mediante estas medidas, se alcanza otra mejora más en cuanto a la economía del proceso se refiere.

230.- Mediante el procedimiento descrito en esta invención, se logra todavía, aparte de la calidad del semihidrato obtenido, gracias a lo cual se consiguen eliminar las impurezas que crean inconvenientes, la posibilidad de variación del producto obtenido, lo que se consigue aprovechando el hecho de que la fase de rehidratación puede transcurrir en las condiciones más diversas. Las posibilidades de variación que hemos reseñado se encuentran en la variación del valor del pH, en la adición, en la cristalización o formación de cristales, en las sustancias que ejercen su influencia, en la temperatura y en la influencia de la formación de cristales a través de la conducción de retroceso o

235.-



- la adición de cristales del dihidrato. Una forma especial de realización que se prefiere en este procedimiento, se caracteriza por el hecho de efectuarse continuamente la recristalización. Esta forma continuada de trabajo puede consistir, por
- 240.- ejemplo, en que se ha de introducir continuamente, el semihidrato ganado en la primera operación, ya sea, si se prefiere, tal y como ocurre en la deshidratación continuada (por ejemplo, según la memoria de patente alemana 1 157 128), en un recipiente
- 245.- agitador o en un sistema de varios recipientes agitadores colocados uno tras de otro, los cuales se llenan nuevamente con una suspensión de dihidrato de sulfato cálcico - aún sin hidratarse el semihidrato - en la solución madre acuosa, y separando al final del sistema una cantidad adecuada de la suspensión de dihidrato, la cual se tratará continuamente con arreglo a los datos
- 250.- reseñados anteriormente. Mediante esta operación continuada del proceso, se conseguirá, ante todo, una obtención rentable de yeso a partir del semihidrato, así como los métodos económicos para llevar a cabo el proceso que hemos indicado anteriormente, que resulta rentable en cuanto a costos.
- 255.-

- Otra posibilidad más, para lograr una operación bastante mas ventajosa del proceso, consiste en que se encamine el proceso de la recristalización aprovechando para ello todas sus posibilidades, de tal forma que se logre así una determinada dimensión del cristal del dihidrato, que facilita la composición del grano en el semihidrato obtenido en la segunda fase de deshidratación en la forma deseada sin realizar ningún otro tipo de pulverización, y que correspondan a las propiedades de calidad que se precisan para este tipo de aplicación.
- 260.-

- La segunda fase de deshidratación se pueda realizar asimismo, como la primera, ya sea mediante una cocción seca o por medio de un lavado hidrotermal. En el lavado hidrotermal existe la posibilidad, como hemos dicho anteriormente, de introducir los vapores desprendidos en la operación intercalada de
- 265.-



1970

- 270.- lavado hidrotermal, utilizando un calcinador calentado indirectamente. En la operación hidrotermal de la segunda fase de deshidratación, no es necesario transformar en vapor el agua desintegrada del hidrato, con lo que se logra en esta fase un menor consumo de energía, si el semihidrato húmedo desprendido se mezcla inmediatamente, en la proporción deseada, con agua y acto seguido se elabora, hasta conseguir las piezas terminadas después de separar la lejía madre con un filtro o con una máquina centrifugadora. De forma bastante ventajosa, se realiza, asimismo continuamente, esta segunda fase de deshidratación, y de este modo se puede proceder continuamente durante todo el proceso, en el caso de que todas sus otras fases estén enlazadas para lograr una operación continuada. Esto es muy importante, por tanto, ya que por un lado se desprende continuamente el yeso procedente del ácido fosfórico y por otro, debido a que opera o funciona constantemente, puede asimilarse a las plantas de producción que se dedican a la fabricación de las piezas de yeso terminadas. De otra parte, el método de trabajo continuo resulta más sencillo y no es necesario que lo atienda tanto personal, resultando por ello más rentable.
- 275.-
- 280.-
- 285.-
- 290.- En los casos en que el yeso procedente del ácido fosfórico, se encuentre impurificado por compuestos orgánicos o inorgánicos insolubles en agua, que ejerzan influencia negativa sobre el color o las propiedades y calidad del semihidrato obtenido, habrá de intercalarse forzosamente en el procedimiento
- 295.- objeto de esta invención, otro proceso de purificación para eliminar dichos compuestos.
- 300.- De forma similar a la descrita, para transformar en semihidrato, el yeso de desecho de la industria del fosfato, se pueden preparar previamente otros yesos provistos de impurezas. Tales yesos se desprenden, por ejemplo, en la obtención de ácidos orgánicos o en la eliminación del SO_2 de los gases de escape, mediante la absorción de una lechada de cal. Asimismo tam-



bien, en otros procesos químicos, en los que se eliminan las sulfataciones mediante su reacción con cal o carbonato cálcico, pueden atacarse los dihidratos impuros de sulfato cálcico. Tampoco se pueden preparar en la forma descrita los yesos naturales impuros, especialmente aquellos que están sucios debido al sulfato sódico que contienen, con lo cual se logra un yeso procedente del semihidrato, de elavado valor y calidad bastante aceptable, sin que posea las desventajas que hemos mencionado.

E J E M P L O:

De un filtro giratorio con tambor al vacío, se extraerá cada hora 1,24 toneladas (peso en seco) de yeso residual de la obtención del ácido fosfórico húmedo, mezclándose con 2,2 m³ de agua fría no depurada, en un recipiente agitador, y se trasladará continuamente a la superficie de una instalación para su lavado y decantación. Los cristales de yeso se hundirán lentamente a consecuencia de su mayor peso específico a razón de 0,5 m/h., hacia la parte baja de forma cónica que hay en la torre de lavado en la que existe tal dispositivo. Al mismo tiempo, se introducirá en la contracorriente 1,25 m³/h. de agua caliente a través del cono. De la parte baja de la torre de lavado se extraerán continuamente 1,8 m³/h. del limo de yeso, espesado y lavado, con 670 gr. de dihidrato de sulfato cálcico y con un valor de pH de 3,4 por cada litro, y se trasladará a una autoclave por medio de una bomba. El agua sobrante, saldrá de la torre de lavado a través de un reguero, juntamente con las impurezas existentes en la parte superior. En dichas autoclaves a una temperatura entre los 112 y los 130°, se transformará continuamente el dihidrato de sulfato cálcico en semihidratos alfa de sulfato cálcico, en presencia de cristales inoculados y sustancias provistas de cristales que ejercerán en ellos su influencia. Los cristales inoculados aumentan y se convierten en barritas, con una proporción axial de 1-2 hasta 1-8 y una

379 146



370.- Descrito suficientemente el objeto de la patente de invención que nos ocupa, nos queda señalar se trata de unos de los varios ejemplos de realización a que en la práctica puede llegarse, sin que sus modificaciones de manera de obrar, materiales empleados, orden de operaciones, etc., desvirtuen la esencialidad de su objeto.

N O T A

375.- La patente de invención descrita recaerá, pues, sobre las siguientes reivindicaciones:

380.- 1ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", caracterizado por cuanto el dihidrato impuro del sulfato cálcico que se desprende como subproducto en los procesos químicos, especialmente los residuos del yeso en la obtención del ácido fosfórico, en el que el dihidrato, dado el caso de que se eliminaran previamente los compuestos orgánicos y/o inorgánicos insolubles en el agua, se transformará seguidamente en semihidrato o anhídrita soluble o en una mezcla de ambos, ya sea mediante una cocción seca o por medio de un lavado hidrotermal por encima de los 100º centígrados, de forma que se pueda volver a hidratar hasta convertirse en dihidrato en la suspensión acuosa, a una temperatura inferior a los 100º, o bien preferiblemente entre los 80 y 95º; este dihidrato se separará seguidamente de la lejía madre de cristalización, preferentemente mediante filtración, decantación o centrifugación, y porque la torta del filtro del dihidrato se transformará nuevamente, si fuese necesario, después de su lavado con agua, en semihidrato, mediante cocción seca o por medio de un lavado hidrotermal.

395.-

2ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", se



400.- según la primera reivindicación, caracterizado por cuanto en el mismo se realiza continuamente la primera fase de deshidratación.

405.- 3ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por cuanto la primera fase de deshidratación se realiza hidrotermalmente en la zona ácida del pH.

410.- 4ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado por cuanto la primera fase de deshidratación se realiza hidrotermalmente en la zona alcalina del pH.

415.- 5ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por cuanto la fase de rehidratación del dihidrato se realiza continuamente.

420.- 6ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", según las reivindicaciones predichas, caracterizado por cuanto la rehidratación se realiza en presencia de cristales de dihidrato de sulfato cálcico y/o sustancias revestidas de cristales, que ejercen su influencia, como igualmente la variación del valor pH, y/o la de la temperatura.

425.- 7ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", se-

430.-

379146



435.- según las reivindicaciones precitadas, caracterizado por cuanto en la fase de rehidratación se logra una composición similar en cuanto a las dimensiones de los cristales, con lo que se obtiene la dimensión necesaria de los cristales inmediatamente después del lavado para obtener el semihidrato, y sin ninguna otra pulverización adicional al respecto.

440.- 8ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", según las reivindicaciones que anteceden, caracterizado por cuanto a tal fin se emplea una instalación de calcinación que se calienta indirectamente en la segunda fase de deshidratación y porque los gases desprendidos se emplearán en otro momento del proceso para efectuar el calentamiento.

445.- 9ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", según las reivindicaciones primera a la séptima, caracterizado por cuanto la segunda fase de deshidratación se realiza continuamente.

450.- 10ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO", según las reivindicaciones primera a la séptima, caracterizado por cuanto en la operación hidrotermal de la segunda fase de deshidratación, el semihidrato húmedo desprendido se mezcla inmediatamente con agua, después de obtener la solución madre y se agitará hasta que se consiga la debida consistencia para que pueda fundirse, efectuándose después su colada en coquillas o máquinas continuas de moldeo.

455.- 11ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFATO CALCICO SEMIHIDRATADO MEDIANTE YESOS IMPUROS, ESPECIALMENTE LOS RE-



SIDUALES PROCEDENTES DE LA OBTENCION DEL ACIDO FOSFORICO".

465.- Todo ello tal y conforme queda descrito y reivindicado.

468.- Esta memoria consta de diez y seis hojas mecanografiadas y foliadas por una sola de sus caras, conteniendo un total de cuatrocientas sesenta y ocho líneas.

MADRID A 28 DE ABRIL DE 1970

P.A.

MANUEL DE ARPE.