

CAS PL-157

387014



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C04</u>
SUBCLASE <u>B</u>

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE SULFATO DE CALCIO ANHIDRO II", a favor de las firmas francesas PROGIL S.A. residente en 77, rue de Miromesnil, PARIS (8ème) (Francia), y CEMENTS LAFARGE S.A, residente en PARIS (16ème) (Francia), 28, rue Emile Menier.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de sulfato de calcio anhidro (forma II), llamado "yeso inerte o pasado", a partir de yeso sintético, subproducto de la fabricación del ácido fosfórico.

5. La invención tiene también por objeto los yesos inertes y el yeso de construcción que se obtienen con la puesta en práctica de dicho procedimiento, lo mismo que el yeso inerte utilizable para el enyesamiento del cemento.

- Los prácticos en el arte designan en general bajo  
10. el nombre de "yeso de construcción" el producto constituido

387014



eseencialmente por una mezcla de dos partes de sulfato de calcio semihidratado y sulfato de calcio anhidro, forma II o "yeso inerte o pasado". Así, por ejemplo, en Francia se aplica de ordinario esta expresión a la mezcla de dos partes de sulfato semihidratado por una parte de sulfato anhidro (norma NF 12-301).

- 5.
- El yeso sintético, subproducto de la fabricación del ácido fosfórico, puede ser una fuente muy interesante para la fabricación del yeso de construcción. Las cantidades disponibles de este yeso residual son tales que desde hace algunos años se ha procurado hallar y poner a punto técnicas que permitan utilizarlo ya sea en los yesos de construcción, ya sea como aditivo para los cementos. Aunque no contenga, como su homólogo natural, carbonato de calcio (10 a 20%), tiene sin embargo, después del lavado, impurezas constituidas por un 0,5 a 1% de flúor y 1% de  $P_2O_5$  cristalizado en forma syn.
- 10.
- 15.

- Las técnicas descritas hasta ahora han tropezado con dificultades inherentes a las impurezas incluidas, que vuelven total o parcialmente inutilizable en condiciones precisas y limitadas el yeso inerte obtenido. Así, en los yesos de construcción que lo contienen, se han observado finales de fraguado retardados, resistencias insuficientes o aún cierta sensibilidad al agua de amasadura y un comportamiento irregular frente a los aditivos clásicos del yeso de construcción, tales como retardadores o espesantes. Ade-
- 20.
- 25.

387014-5 EN



más, la hidratación del yeso inerte o pasado en tales yesos de construcción es lenta e incompleta.

Se han realizado otras tentativas, pero éstas conducen fundamentalmente a la obtención de semihidrato e incluso

5. de anhídrita soluble (sulfato anhídrido II). Entre las más interesantes, cabe señalar el procedimiento descrito en la patente inglesa Nº 1 051 849, del 3-12-1963, que consiste en introducir de manera continua una lechada acuosa de yeso sintético en un reactor, con presión superior a la atmosférica,
10. mantener dicha lechada a temperatura por encima de 100°C mediante inyección de vapor de agua a presión elevada y luego extraer continuamente una lechada de sulfato de calcio semihidratado, sin reducir la presión. Este procedimiento no da satisfacción completa porque no conduce más que a
15. la obtención de semihidrato.

Otro procedimiento es el descrito en la patente francesa Nº 1 288 836, del 14-2-1961, y atañe a la cocción de un yeso natural, en estado granuloso o pulverulento. El recinto

20. de cocción, que aparece con el aspecto de un pasillo, está partido en varias zonas, cada una de las cuales tiene elementos calentadores recorridos por flúidos caloríferos que aseguran temperaturas de cocción entre 110°C y 180°C según las zonas. El yeso se introduce por uno de los extremos del recinto, donde se le pone a temperatura cercana a aquella en
25. que empieza la deshidratación. Luego, fluidificado mediante inyecciones cíclicas o continuas de vapor de agua o de una

387014



mezcla de vapor y aire, o aún de aire solo, a presiones desde 0,5 kg/cm<sup>2</sup> hasta 15 kg/cm<sup>2</sup> según las zonas, el yeso va pasando de un extremo a otro del pasillo de cocción. Hacia la parte central del recinto, se le calienta a 130°C-135°C

5. y se transforma en parte en semihidrato. Cuando llega al otro extremo, se le pone a la temperatura de 160°C-180°C, lo que permite eliminar los últimos vestigios de yeso no cocido y transformar una porción de semihidrato en anhídrita soluble. Este procedimiento no proporciona todavía una solución interesante porque conduce a una mezcla de semihidrato y anhídrita soluble.
- 10.

A causa de los grandes inconvenientes citados antes y sobre todo de la casi imposibilidad de obtener una anhídrita estable (forma anhidra II) o "yeso inerte" de calidad conveniente, las peticionarias han procurado hallar vías originales que permitan obtener yesos inertes o pasados utilizables en los yesos de construcción y en el enyesamiento de los cementos. Así, ha puesto a punto un procedimiento para la fabricación de sulfato de calcio anhidro II y semihidrato a partir de yeso sintético, descrito en su solicitud de patente número 368 277 del 12 de junio de 1969, procedimiento que proporciona con muy buenos rendimientos una gama de producto que tiene excelentes características.

- 15.
- 20.

Prosiguiendo sus investigaciones, las peticionarias acaban de poner a punto un nuevo procedimiento para la fabricación de un "yeso inerte o pasado" para yeso de construcción

- 25.



387014

y enyesamiento del cemento, el cual proporciona, con excelentes rendimientos, productos de propiedades idénticas, y con frecuencia incluso superiores, a las de sus homólogos obtenidos a partir de yeso natural.

5. En su modalidad de realización más general, el procedimiento según este invento consiste en tratar, en un horno giratorio de calentamiento indirecto, yeso sintético lavado, llevándolo progresivamente a temperatura superior a 250°C, y luego cocerlo y mantenerlo a dicha temperatura en presencia de vapor de agua por un tiempo tal que la transformación en sulfato anhídrido II sea completa.

10. La temperatura de tratamiento tiene gran importancia al transformar el yeso sintético en anhídrido estable o yeso inerte. En el curso de numerosos ensayos de cocción, las pe-
15. ticionarias han comprobado que la superficie específica BET (medición según la técnica clásica de adsorción de nitrógeno puesta a punto por Brunauer - Elmett y Teller) de la anhídrita obtenida evolucionaba en función de las temperaturas de cocción, como lo demuestran las curvas de la Figura N° 1
20. (línea de puntos: curso de la anhídrita soluble por tratamiento sin vapor de agua; línea continua: curso de la anhídrita estable por tratamiento con vapor de agua), en la que la superficie específica BET en m<sup>2</sup>/g indicada como ordenadas, de la anhídrita está trazada en función de la temperatura de cocción en °C indicada como abscisas para tiempos comprendidos
25. entre 2 y 5 horas. Se advierte en este caso que la super-

387014



- ficie específica es óptima en la gama de 250 a 400°C. Por debajo de 300°C, la rapidez de transformación es anhidrita II es muy lenta y refleja así el hecho de que la cocción, a temperaturas tan débiles, del yeso para hacerlo pasado es de una puesta en práctica industrial prácticamente imposible.
5. Además de ello, las peticionarias han advertido que la reactividad del yeso inerte, definida por su índice de hidratación a los 3 días en un yeso de construcción, es proporcional a la superficie específica BET, como lo manifiesta la
10. curva representada en la Figura 2, en la cual la reactividad en % como ordenadas está trazada en función de la superficie específica BET en m<sup>2</sup>/g como abscisas. Por último, las peticionarias han comprobado que los productos que se obtienen por cocción a 350°C y 400°C son poco diferentes, ya que su superficie específica BET es de 12 m<sup>2</sup>/g aproximadamente.
15. La temperatura preferible para el tratamiento ha podido así fijarse entre límites de 325°C y 450°C.

- La presencia de vapor de agua dentro del horno es fundamental para asegurar la transformación rápida del yeso en anhidrita estable (o sulfato anhidro II) a las temperaturas
20. inferiores a 450°C. Sin actuar en calidad de fluido calorífero, el vapor de agua desempeña la misión muy importante de catalizador de cocción. Se le puede introducir de manera continua, por encima de la presión atmosférica, en el
25. horno de cocción puesto generalmente a presión comprendida entre 1 y 5 baras. Según una variante, se le puede formar

387014



- in situ por pulverización fina de agua, que pasa rápidamente al estado gaseoso a la temperatura de cocción del yeso. Según otra variante, puede mantenerse el horno en ligera depresión, y en este caso la presión del vapor de agua puede
5. descender hasta 0,7 baras. Así, la reactividad propia del yeso inerte o pasado, obtenido por cocción a temperatura baja en horno de calentamiento indirecto, en presencia de vapor de agua, queda muy mejorada respecto a la del yeso inerte o pasado que se obtiene por cocción en los hornos clásicos que actúan a temperatura más alta, sin inyección de vapor ni pulverización de agua. Las peticionarias han determinado que el rendimiento en yeso inerte o pasado que se obtiene por cocción a 350°C sin inyección de vapor de agua es muy débil, mientras que los rendimientos de yeso inerte o
10. pasado que se obtienen a la misma temperatura y en el mismo horno con inyección de vapor de agua son muy interesantes para la industria, como lo demuestran las curvas de la Figura 3 adjunta, que expone los rendimientos de transformación en anhídrido II como ordenadas en función de la temperatura
15. en °C como abscisas, con vapor de agua y sin vapor de agua, por un tiempo de cocción de 45 minutos (en línea de puntos: rendimiento de transformación en anhídrido II en ausencia de vapor de agua; en línea continua: rendimiento de transformación en anhídrido II en presencia de vapor de agua).
- 20.
25. Según la temperatura y la presión de vapor de agua, el tiempo de cocción necesario para la transformación del

387014



yeso en anhidrita estable puede variar dentro de varios límites, que abarcan de 5 minutos a 120 minutos.

Así, con presión de vapor de agua de 1 atmósfera, la cocción dura:

5. - a 350°C: 90 minutos, con un rendimiento de 96% aproximadamente de yeso pasado (anhidro II),
- a 400°C: 10 minutos, con un rendimiento de 98% aproximadamente de yeso pasado (anhidro II);

el tiempo de cocción se mide al llegarse a la temperatura de cocción.

10. La trituración del yeso pasado obtenido por el procedimiento de este invento tiene efecto muy favorable sobre la reactividad de dicho yeso, y por lo tanto es ventajoso fragmentar o triturar el material después de la cocción.

15. Las peticionarias han comprobado además que la adición de 0,2 a 1% de  $K_2SO_4$  respecto al peso de yeso pasado mejoraba todavía sensiblemente la reactividad de este último. Esta reactividad puede acrecentarse aún cuando se añade al yeso pasado una cantidad en peso sensiblemente igual de
20. fluosilicato sódico, en lugar del  $K_2SO_4$  o en combinación con éste. La adición de  $K_2SO_4$ , lo mismo que la de fluosilicato, pueden efectuarse tanto antes como después de la cocción, es decir en cualquier punto del circuito. Se ha comprobado así que la reactividad de un yeso inerte triturado, obtenido por cocción a 350°C con inyección de vapor, pasaba,
25. del 65% sin adición, al 80% cuando se introducía 0,5% de

387014



$K_2SO_4$  (respecto al peso del yeso inerte o pasado).

5. Estos excelentes resultados provienen de la combinación de dos acciones particularmente favorables, una asegurada por la cocción a temperatura baja en presencia de vapor de agua, que actúa directamente como catalizador, y la otra por el  $K_2SO_4$  y/o el fluosilicato, que, activando la hidratación del yeso inerte, permiten obtener un yeso de construcción de valor para la industria.

10. En el yeso de construcción que se obtiene finalmente el yeso inerte tiene un índice de hidratación de 80%, más débil que para un yeso de construcción proveniente del yeso natural; pero, teniendo en cuenta la pureza del yeso sintético, la parte hidráulica activa es la misma y las resistencias son semejantes (aunque a los 7 días la hidratación es completa).

15. Para aumentar aún la gama de empleos de los productos obtenidos según este invento, se pueden introducir también aditivos aceleradores, espesantes o retardadores clásicos, como los que pertenecen a la familia de los productos celulósicos (por ejemplo, la carboximetilcelulosa) o aún los constituidos por proteínas solubilizadas, etc.

20. El procedimiento según este invento puede efectuarse en un horno giratorio discontinuo de calentamiento externo, de tipo conocido, en posición horizontal, provisto de relevadores internos y de una admisión axial de vapor o de pulverización de agua. También puede realizarse de manera conti-

25.

387014



nua en un horno de tipo conocido, provisto de tubos de humo. En este caso puede suprimirse el sistema de inyección de vapor o de pulverización de agua, pues el vapor puede formarse in situ, gracias al agua aportada por el secamiento del yeso húmedo y luego por su deshidratación hasta el estado de sulfato anhídrico III, ya que la transformación de este último en anhídrico II se efectúa catalíticamente por medio de dicho vapor.

5. Los ejemplos que siguen muestran como puede ponerse en práctica el invento.

EJEMPLO 1 - Yeso de construcción.

10. Se efectuaron series de mediciones de la reactividad de diversos tipos de yesos inertes o pasados obtenidos por cocción de yeso sintético, ya sea a 600°C por los procedimientos clásicos, ya sea a 350°C por el procedimiento de este invento, para categorías de productos triturados o no triturados y con adición de suplementos o sin ellos. Luego se prepararon yesos de construcción mezclando 50% de sulfato de calcio semihidratado, obtenido a partir del mismo yeso sintético, a 50% de yeso inerte según el invento. Estos yesos de construcción se amasaron con agua desmineralizada en una relación de agua/yeso (e/y) igual a 1. A continuación se sometieron a pruebas de tiempo de empleo y de fraguado.

15. Los resultados que se obtuvieron están consignados en la Tabla 1 que sigue. Los principios y finales de empleo, lo mismo que los finales de fraguado, se midieron según la norma francesa NF B-12 402, mientras que los principios de fraguado se evaluaron según la norma francesa NF B-12 401.

387014



TABLA 1

Tipo de yeso inerte tratado a:		600°C sin vapor de agua		350°C con vapor de agua			
		sin trituration	con trituration	sin trituration	con trituration	con trituration y 0,25% de $K_2SO_4$	con trituration y 0,25% de $K_2SO_4$ + 0,5% de espesante
Reactividad del yeso inerte, en %		35	40	60	65	80	80
Consistencia del yeso de construcción (e/y = 1)	Principio de empleo (en minutos)	8,5	11	3	17	12,5	7
	Principio del fraguado (en minutos)	10	12,75	4	22	15,5	12,5
	Final de empleo (en minutos)	12,5	15	5	24,5	19	17
	Final del fraguado (en minutos)	superior a 600	40	15	50	40	38

387014



La formulación obtenida por cocción a 350°C, trituration y luego adición de 0,25% de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,05% de espesante ha sido objeto de ensayos completos a pie de obra (espacio de empleo: 10 minutos). Las resistencias de este yeso de construcción, medida sobre probetas normalizadas (e/y = 0,8) fueron las siguientes:

- 5. - a las 2 horas ..... 9 baras
- a las 24 horas .....11 baras
- a los 7 días .....17 baras
- 10, - a los 7 días, con secamiento ..28 baras

La dureza de los reboques realizados a partir de este yeso (e/y = 1) fue de 65 ± 5 grados Shore, escala C.

El yeso de construcción era muy fino:

- 2% de rechace en el tamiz de mallas de 0,2 mm  
15. (norma NF X 11-501)
- 20% de rechace en el tamiz de mallas de 0,1 mm  
(norma NF X 11-501).

Las excelentes características de ese yeso de construcción permiten clasificarlo en la categoría PFC.2 de la norma NF B. 12-301, establecida para los yesos de construcción de origen natural.

EJEMPLO 2 - Yeso de construcción de fraguado lento y gran dureza.

Se preparó un yeso inerte según el procedimiento de este invento (presión de vapor de agua: 1,5 baras; temperatura: 350°C) y luego se le incorporó 0,7% de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Después

387014



de la trituración, se amasó el producto con 41% de su peso en agua. Presentó entonces las características siguientes:

principio de fraguado: 20 minutos

final de fraguado: 1 hora 45 minutos

5. Resistencia a la flexión: (NF B-12 401)
  - a los 2 días, 25 kg/cm<sup>2</sup>
  - a los 7 días, 60 kg/cm<sup>2</sup>
  - a los 7 días, con secamiento hasta peso constante:  
132 kg/cm<sup>2</sup>
  
10. Resistencia a la compresión: (NF B-12 401)
  - a los 2 días, 60 kg/cm<sup>2</sup>
  - a los 7 días, 170 kg/cm<sup>2</sup>
  - a los 7 días, con secamiento hasta peso constante:  
400 kg/cm<sup>2</sup>.
  
15. La dureza del reboque fue superior a 95<sup>o</sup> Shore, escala C.

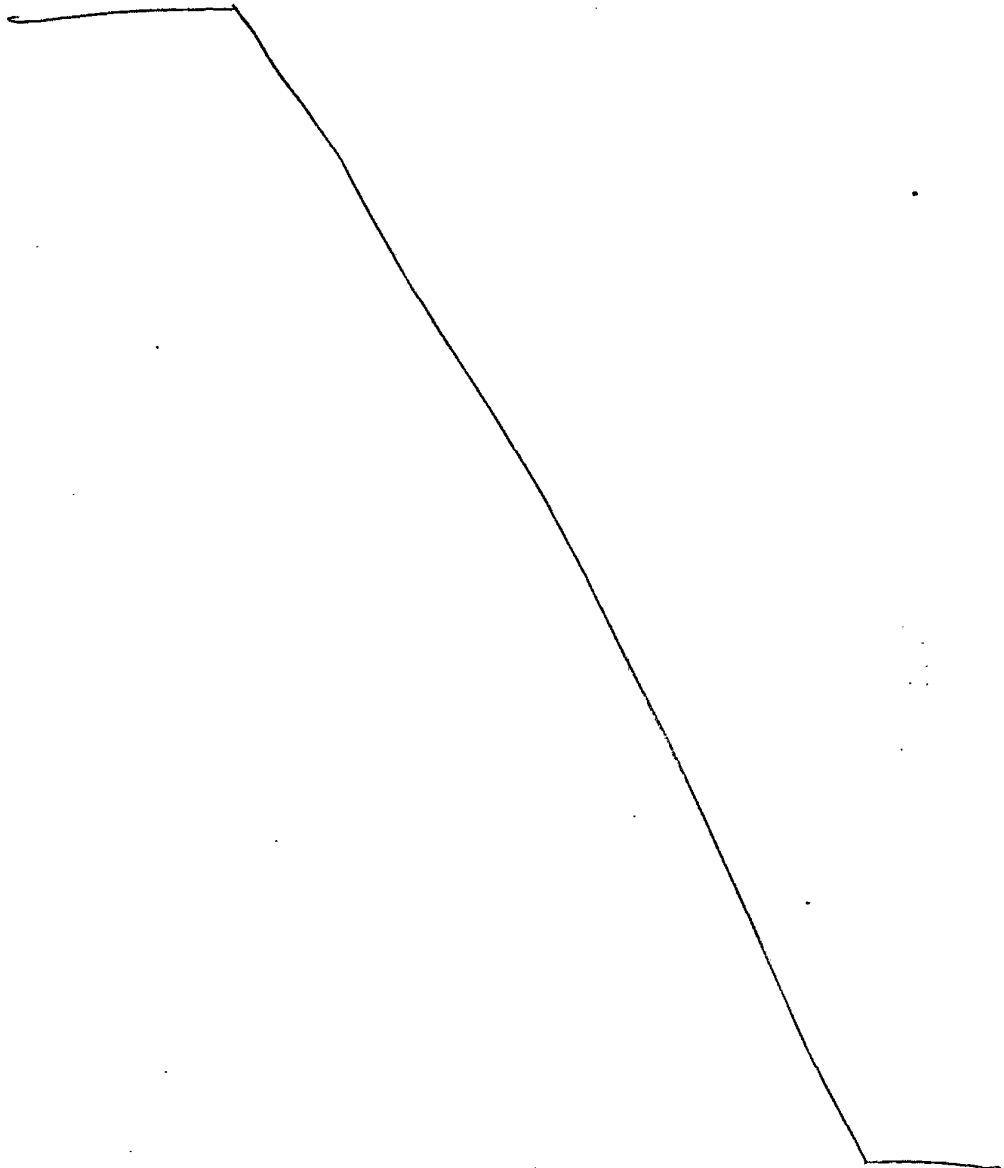
El procedimiento de este invento para fabricar sulfato anhidro II, llamado yeso inerte o pasado, a partir del yeso sintético, subproducto de la fabricación del ácido fosfórico, permite pues obtener productos de aprovechamiento industrial fácil y económico, utilizables tales cuales son o como ingredientes en los yesos de construcción y en los cementos, en los que desempeña el papel de agente de enyesamiento. Las proporciones de yeso inerte incorporadas a los yesos de construcción y cementos están evidentemente en función de las
  
- 20,
  
- 25.

387014



características que se deseen para las aplicaciones a que se destinan los productos finales. Puede decirse que, de manera general, pueden variar entre 5% y 100% del peso de la mezcla de los productos secos, en el caso de los yesos de construcción, y entre 0,5% y 10% en el caso de los cementos.

5.



387014<sup>5</sup> ENE.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente francesa nº PV 70/00 480 del 6 de Enero de 1970.

5. 1. Procedimiento para la fabricación de sulfato de calcio anhidro II, llamado yeso inerte o pasado, a partir de yeso sintético, caracterizado por someterse el yeso lavado a un calentamiento progresivo en un horno a cocción a temperatura superior a 250°C, en presencia de vapor de agua, que actúa de catalizador, por un tiempo tal que la transformación en sulfato de calcio anhidro II sea completa.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la temperatura de cocción se halla dentro de los límites de 250°C a 450°C.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la presión de vapor de agua está comprendida entre 0,7 y 5 baras.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado en que el vapor de agua se forma previamente y se inyecta en el horno de manera continua.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado en que el vapor de agua se forma en el horno

*M.*

387014



por pulverización de agua.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado en que el vapor de agua se forma in situ por el agua de deshidratación del yeso.

5. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que el yeso inerte se somete luego a trituración.

10. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por añadirse durante el tratamiento del yeso de 0,2 a 1% en peso de  $K_2SO_4$ , adición que puede realizarse tanto después del lavado como después de la cocción del yeso o aún después de la trituración del yeso inerte.

15. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por substituirse el  $K_2SO_4$ , totalmente o en parte, por fluo silicato sódico.

10. Procedimiento para la fabricación de sulfato de calcio anhidro II,

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, mecanografiada y escrita por una sola cara, acompañada de un gráfico explicativo.

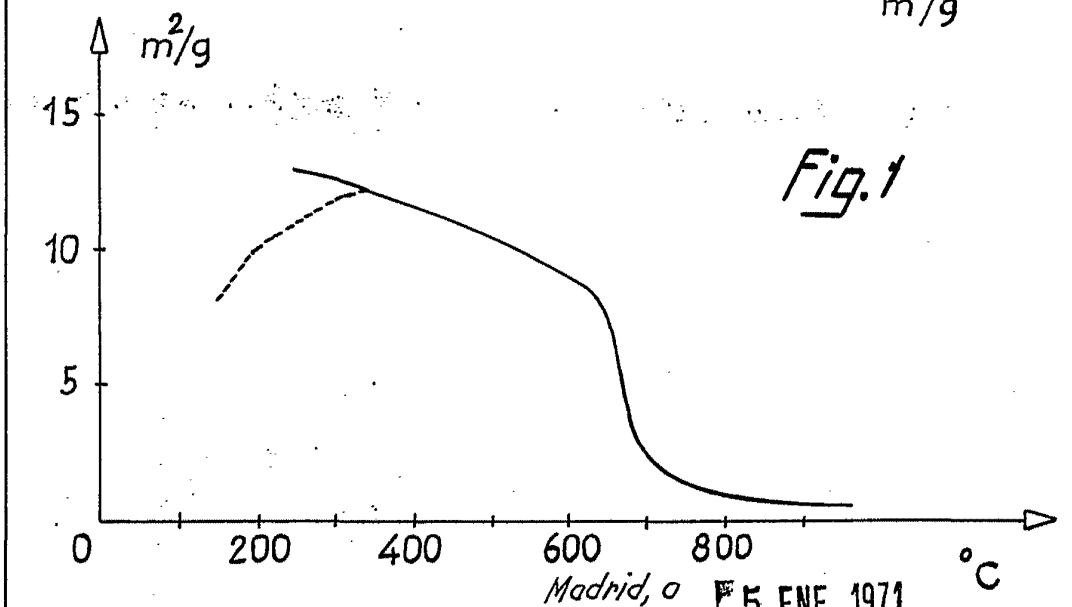
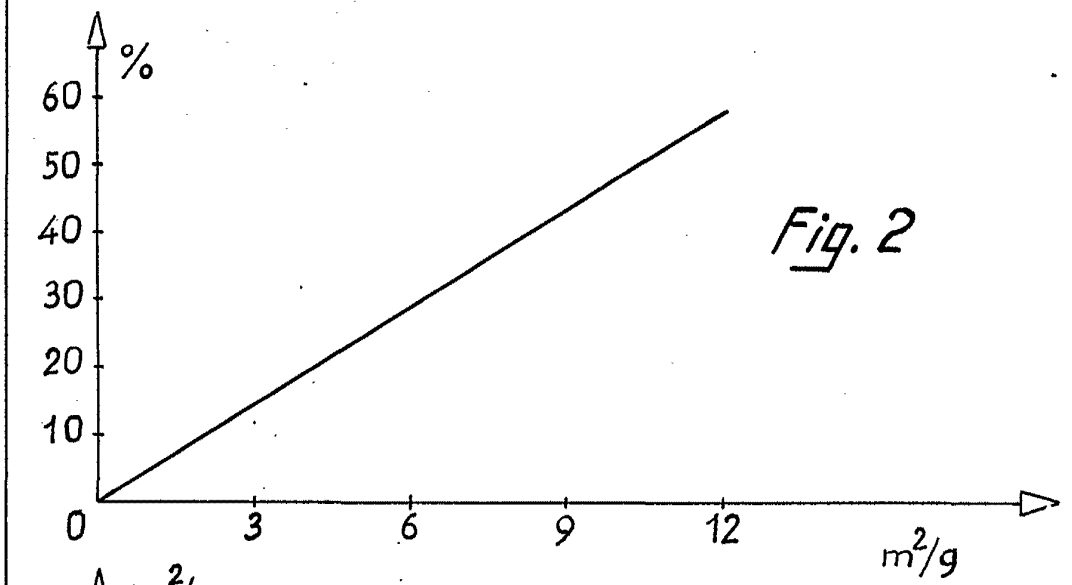
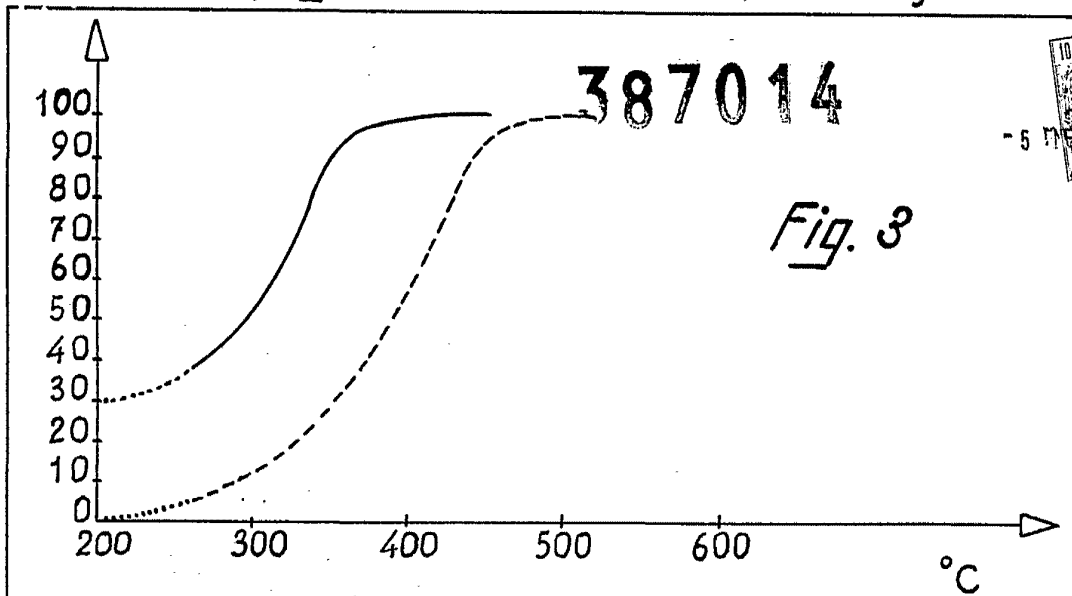
Madrid, a 5 de Enero de 1971

P. a.

JAIME ISERN

P. P.

1/2



Madrid, a 5 ENE. 1971

p.a. JAIME ISER\*\*

P. D.

