



1973

418869

Int. Cl.²: B28C, C04B

MEMORIA DESCRIPTIVA

PARA UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA A FAVOR DE CENTRE
D'ETUDES ET DE RECHERCHES DES PHOSPHATES MINERAUX CERPHOS, ENTIDAD FRANCESA,
DOMICILIADA EN PARIS (FRANCIA) 47 rue de Liège

s o b r e :

" PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE YESO "

& & & & & & & & &

La utilización del fósforo de yeso como materia prima con vistas a la fa-
bricación de yeso ha sido objeto de numerosos estudios. La instalación de ta-
lleres de PO_4H_3 en los países que no disponen de yeso natural, el agotamien-
to progresivo de las canteras de yeso y la lucha contra la polución de las
5 aguas de los rios, conceden a estos estudios un interés creciente.

Se sabe desde hace tiempo que el fósforo de yeso no se puede utilizar tal
como es y que previamente debe experimentar una depuración con el fin de eli-
minar los elementos que perturban la toma o que degradan las propiedades del
yeso. Esta depuración consiste siempre en una neutralización del ácido libre
10 que impregna el yeso y en un tratamiento por hidrociclona, flotación, cocción
en autoclave o doble calcinación.



El presente invento tiene por objeto proporcionar un tratamiento de depuración particularmente económico que permite evitar la neutralización, reducir a un precio muy bajo el consumo de reactivo y repetir el ciclo en el procedimiento de fabricación de ácido fosfórico quedando el P_2O_5 inatacado y los fosfatos solubles en el agua arrastrados por el fósforo de yeso.

El procedimiento del invento se caracteriza porque se elimina en el yeso las fracciones granulométricas extremas.

Según una característica del invento, se elimina la fracción superior por cernido de una pulpa de yeso obtenida a partir de cantidades aproximadamente iguales de yeso y de agua. Según otra característica del invento, se repite el ciclo en el procedimiento de fabricación de ácido fosfórico, al nivel del estado de molienda del fosfato, quedando la fracción eliminada por cernido.

Según otra característica del invento, se elimina la fracción inferior en una instalación utilizada corrientemente en los procedimientos de flotación, por chapoteo de aire, en una pulpa formada por el fósforo de yeso en el agua y enseguida se pone al aire el yeso depurado.

Según otra característica del invento, se añade una débil cantidad de $CaCO_3$ al yeso con el fin de reducir la acidez en caso de necesidad.

Según otra característica del invento, se tritura el yeso obtenido después de la cocción del fósforo de yeso depurado de manera que alrededor del 40 por cien de las partículas tenga un diámetro inferior a 10μ y alrededor del 20 por cien de diámetro superior a 40μ .

Se ha descubierto que una parte importante de las impurezas indeseables se concentra en las fracciones granulométricas extremas que no representan más que un porcentaje poco elevado de fósforo de yeso. Las impurezas que se tienen en cuenta además del P_2O_5 son el fluor, que se encuentra presente, sobre todo, bajo la forma de fluosilicatos, el carbono bajo la forma de productos orgánicos en el fosfato de partida y el silicio presente, sobre todo bajo la forma de silicatos fluosilicatos y de cuarzo. Otras impurezas son el hierro y el aluminio.

Para aclarar este fenómeno de distribución en función de la granulometría



en el cuadro de las página 3 se encuentran los porcentajes de fosfato insoluble total y los elementos citados más arriba, calculados bajo la forma de P_2O_5 , F, SiO_2 , C Fe_2O_3 y Al_2O_3 repartidos en cuatro cortes granulométricos por dos grupos de fósforo de yeso 1 y 2.

5 Se observa un claro aumento de los diversos porcentajes por encima de 168μ y por debajo de 25μ para los dos grupos analizados.

Teniendo en cuenta la repartición granulométrica, se calcula que eliminando las fracciones extremas se obtienen rendimientos de depuración del orden del 70 por cien para el P_2O_5 total y el fluor, del 60 por cien para sílice y del 80 por cien para el carbono orgánico. En cuanto al P_2O_5 soluble en el agua, es eliminado al 100 por cien.

CUADRO

15

	P_2O_5 insoluble total		F		SiO_2	
	I	2	I	2	I	2
$> 168 \mu$	11,5	11,3	7,54	6,82	6,24	8,55
40 - 168μ	0,5	0,6	0,85	0,44	3,36	2,25
25 - 40 μ	0,8	0,5	0,26	0,41	0,16	0,90
20 $< 25 \mu$	0,9	0,9	1,03	1,64	0,22	0,70

25

	C		Fe_2O_3		Al_2O_3	
	1	2	I	2	I	2
$> 168 \mu$	0,18	0,30	-	0,66	-	0,80
40 - 168μ	0,06	0,08	-	0,27	-	0,10
25 - 40 μ	0,03	0,06	-	0,09	-	0,13
30 $< 25 \mu$	0,40	0,57	-	0,11	-	0,41



Es evidente que los límites granulométricos indicados en el cuadro, 168 μ y 25 μ son convenientes para los productos analizados, pero no son límites aplicables en todos los demás casos.

5 La cristalización del yeso depende de las condiciones operatorias y en la práctica se siente la necesidad de analizar una o varias muestras del yeso formado en condiciones dadas y de determinar en función de los resultados los límites de la rotura. En general, se fijarán los criterios basándose en el P_2O_5 soluble en el agua, en el fluor y en el carbono que son los elementos más incómodos, se ha descubierto que se obtienen buenos resultados si se escogen, por ejemplo, los límites de corte de tal manera que el P_2O_5 , el fluor y el carbono no sobrepasen respectivamente el 0,01 por cien, el 0,9 por cien y el 0,1 por cien.

10 No obstante, estos límites se pueden cargar de manera diferente en función de las necesidades y la elección la puede efectuar fácilmente el hombre que se dedique a este trabajo.

15 Para la separación de la fracción superior, se añade al yeso que procede del taller de fabricación de ácido fosfórico, una cantidad de agua poco más o menos igual al peso del yeso que se va a tratar. Se alimenta con la pulpa obtenida en tamiz vibratorio que tenga una abertura de malla correspondiente al límite granulométrico superior que se haya escogido. En general, la cantidad que se rechaza es del 4 al 10 por cien de la cantidad tratada.

20 En ciertos casos, dependiendo del modo de efectuar la operación en el taller de fabricación del ácido fosfórico, el rechazo que realiza el tamiz contiene un porcentaje importante de fosfato no convertido. En este caso resulta ventajoso volver a repetir el ciclo de rechazo del tamiz al nivel del estado de trituración del fosfato en el procedimiento de fabricación del ácido fosfórico.

25 A continuación se somete a la pulpa que ha pasado por el tamiz a un tratamiento de espumación que tiene por objeto eliminar la fracción inferior mediante arrastre por una espuma. Durante este tratamiento se hace chapotear al aire a través de la pulpa. La espuma se forma, bien por las sustancias orgáni-

30



cas ya presentes en el yeso, bien por un agente empapante que se añade en una cantidad que se puede situar entre 0 y 200 ml por 1.000 kg. de pasta.

Esta cantidad se debe determinar de modo experimental, pues depende de los índices de materias orgánicas que ya se encuentran presentes en el yeso.

5 Como agentes empapantes convienen en especial los alquilarilsulfonatos, tales como el dodecilbencenosulfonato o el tetrapropilbenceno sulfonato.

Para una instalación y para una cantidad de empapante dada, se determina el tamaño de las partículas contenidas en la espuma por el tiempo de permanencia que, en general, está comprendido entre los 10 y los 30 minutos.

10 Después de este tratamiento, se filtra la pulpa. Como el yeso de partida contiene todavía fosfatos solubles en el agua y ácido fosfórico, éstos se disuelven en el agua que se ha añadido lo que tiene como resultado que sean eliminados por la filtración y que se encuentren en el licor de filtración cuyo ciclo se vuelve a repetir de manera ventajosa en el taller de fabricación de ácido, al nivel del estado de lavado de la pasta o pastel de filtración.

15 Se ha comprobado que la introducción en el nivel de la cuba de ataque de cantidades muy pequeñas de agentes de empapado de la clase indicada no tiene ninguna influencia desfavorable sobre la marcha del taller.

20 Después de la filtración, se lava por lo menos dos veces la pasta o el pastel de filtración.

Para evitar que durante el curso del tratamiento ulterior, es decir, durante la cocción del fósforo de yeso con el fin de transformarle en yeso, una pequeña parte de P_2O_5 todavía sincristalizado y presente en el fósforo de yeso, se libera al disolverse en fosfato tricálcico y en fosfato monocálcico, o eventualmente en ácido libre cuyo ácido puede dar lugar a una corrosión del horno de cocción se añade según el presente invento una pequeña proporción de carbonato de calcio en el curso del procedimiento de depuración del yeso con el fin de neutralizar este ácido.

25 Se añade el $CaCO_3$ en una proporción comprendida entre 0.2 y el 2 por ciento, con preferencia alrededor del 1 por cien calculado sobre el peso del yeso seco.

30



De esta manera se puede mantener una acidez muy débil durante la cocción y en el producto acabado. Esta acidez se determina habitualmente con un papel de prueba para el PH en los vapores que emanan del yeso. El valor medido se encuentra comprendido entre 6 y 7. Además se obtiene una mejor manejabilidad del yeso.

La adición del CaCO_3 se puede efectuar de dos maneras diferentes.

Según una primera técnica se le añade bajo la forma de una suspensión en agua que sirve para realizar un segundo lavado de la pasta o pastel de filtración.

Según una segunda técnica se añade el CaCO_3 bajo la forma de un polvo fino al nivel de la descarga del filtro o entre las operaciones de secado y de cocción del yeso.

En el conjunto se utiliza en el procedimiento de depuración para una tonelada de yeso seco a tratar alrededor de 1,6 tonelada de agua. Después de la filtración, se recupera alrededor de 1,3 tonelada de agua cuyo ciclo se vuelve a repetir, lo que corresponde con una salida compatible con la cantidad de agua utilizada para el lavado del yeso en el taller de fabricación del ácido fosfórico.

En el yeso depurado la gama granulométrica resulta muy estrecha lo que la distingue del yeso natural y lleva consigo ventajas para el tratamiento ulterior.

Después del secado del fósforo de yeso se le transforma por cocción en yeso. Resulta ventajoso someter el yeso obtenido a un tratamiento de molienda, en un molino, por ejemplo de la clase de turbinas o de puntas de manera que alrededor del 20 por cien de las partículas tengan un diámetro superior a 40μ y el 40 por cien un diámetro inferior a 10μ . Se puede amasar este yeso con una relación agua/yeso de 0,65 obteniendo propiedades mecánicas mejoradas. Estos ensayos han dado los valores siguientes:

- resistencia a la flexión: 36 kg/cm^2

- resistencia a la compresión: 125 kg/cm^2



A título de comparación se pueden efectuar estas mismas medidas sobre un yeso cuyo 60 por cien de las partículas posean un diámetro superior a 40 μ y que deba ser amasado con una relación agua/ yeso de 0,9 y entonces se obtiene:

- resistencia a la flexión : 25 kg/cm²
- resistencia a la compresión : 75 kg/cm².

Para aclar el invento se expondrán a continuación algunos ejemplos detallados pero que no se debñ interpretat como una limitación del invento.

Ejemplo 1

Se tratan 100 kg de yeso procedente de la fabricación de ácido fosfórico que contenga el 24 por cien de agua libre y que tenga después del secado a 60 grados centígrados los siguientes contenidos de impurezas :

P ₂ O ₅ total	1,4 %
P ₂ O ₅ sincristalizado	0,8 %
P ₂ O ₅ soluble en agua	0,4 %
SiO ₂	1,4 %
F	1,1 %
C	0,2 %

El porcentaje de P₂O₅ total expresa el contenido en fosfato total, mientras que el P₂O₅ sincristalizado expresa el fosfato bicálcico y el P₂O₅ soluble en agua, el ácido fosfórico y el fosfato monocálcico.

Se añade a los 100 kgs de yeso de salida, 100 kgs de agua y se obtiene así una pulpa con el 38 por cien de materia sólida, siendo la densidad de 1.310 dm³.

A esta pulpa se la traslada sobre un tamiz vibratorio que tenga una abertura de malla de 168 μ . La pulpa se separa en 20 kg de materia rechazada que contiene el 55 por cien de materia sólida, mientras que los 180 kg de pulpa que han pasado por el tamiz contienen el 36 por cien de materia sólida. Los contenidos de impurezas en el estado seco de la materia rechazada son los siguientes :

P ₂ O ₅ total	8,3 %
P ₂ O ₅ sincristalizado	0,4 %
SiO ₂	7,3 %



F 8,0 %

Se añade a estos 180 kgs de pulpa 36 ml de sulfonato de dodecilbenceno y se les introducen en una instalación de flotación..

5 En el curso de los treinta minutos de espumado, se separan en continuo las espumas de la suspensión y se obtiene así 144 kg de pulpa depurada que contiene un 40 por cien de materia sólida y 36 kg de producto arrastrado por la espuma que contiene un 20 por cien de materia sólida.

El análisis de las impurezas de la fracción inferior después de efectuar el secado a 60 grados Centígrados da los resultados siguientes :

10	P ₂ O ₅ total	0,9 %
	P ₂ O ₅ sincristalizado	0,4 %
	SiO ₂	0,22
	F	1,0
	C	0,4

15 Se filtra la pulpa depurada y se la lava con 60 kg de agua. Después del lavado se obtienen 72 kg de yeso que contienen un 22 por cien de agua libre, 103 kg de licor de aireación cuyo ciclo se repite en el procedimiento de fabricación de ácido fosfórico y 27 kg de agua que ha servido para lavar la pasta o pastel de filtración.

20 Los contenidos en impurezas del yeso depurado, secado a 60 grados Centígrados son los siguientes :

	0,5 % de P ₂ O ₅ total
	0,4 % de P ₂ O ₅ sincristalizado
	0,01 % de P ₂ O ₅ soluble en agua
25	1,0 % de SiO ₂
	0,5 % de F
	0,05 % de C

Después de la cocción se obtiene a 160 grados centígrados un yeso cuya pureza calculada a base de SO₃ es del 92,5 %.

30 Ejemplo 2

Se trata de manera idéntica al ejemplo 1, 100 kg de yeso empapado que contie-



ne un 24 % de agua libre.

El yeso secado a 60 grados centígrados tiene los siguientes contenidos de impurezas :

	P ₂ O ₅ total	1,8 %
5	P ₂ O ₅ sincristalizado	0,6 %
	P ₂ O ₅ soluble en agua	0,3 %
	SiO ₂	1,0 %
	F	1,5 %
	C	0,3 %

10 Sin embargo, el yeso contiene materias orgánicas que hacen superflua la utilización de un agente empapante.

El tiempo de permanencia en la instalación de flotación es de 20 minutos y en el curso de esta operación al 30 por cien en peso de yeso.

15 La composición del yeso depurado después de haber sido secado a 60 grados Centígrados es la siguiente :

	P ₂ O ₅ total	0,6 %
	P ₂ O ₅ sincristalizado	0,4 %
	P ₂ O ₅ soluble en agua	0,01 %
	SiO ₂	0,7 %
20	F	0,3%
	C	0,06 %

N O T A

En resumen : la invención recae sobre las siguientes reivindicaciones :

25 1ª.- Procedimiento de fabricación de yeso, caracterizado porque a partir del fósforo de yeso que contiene especialmente compuestos de P₂O₅, fluor y carbono, se depura este fósforo de yeso por eliminación de las fracciones granulométricas extremas y por adición, en caso de necesidad, del CaCO₃ para reducir la acidez.

30 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se escogen los límites granulométricos del yeso depurado, de manera que los índices de P₂O₅, de fluor y de carbono, éstos dos últimos calculados bajo la



forma de elementos, no sobrepasan respectivamente 0,01 , 0,9 y 0,1 por cien en peso.

5 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se elimina la fracción superior por tamizado de una pulpa de yeso obtenido a partir de cantidades aproximadamente iguales de yeso y de agua.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque se vuelve a repetir el ciclo en el procedimiento de fabricación de ácido fosfórico al nivel del estado de trituración del fosfato, siendo eliminada la fracción por tamizado.

10 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque se elimina la fracción inferior en una instalación de flotación, por chapoteo de aire en una pulpa formada por el fósforo de yeso en el agua poniendo en seguida a secar en el aire el yeso depurado.

15 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque se añade un agente empapante de la clase alquil-arilsulfonato para mejorar la separación por acción de la espuma.

7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado, porque se añade un agente empapante dodecilmencenosulfonato o tetrapropilbencenosulfonato.

20 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque se repite el ciclo de la solución acuosa obtenida por aireación del yeso depurado en el procedimiento de fabricación de ácido fosfórico al nivel del estado de lavado del yeso sobre el filtro.

25 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de CaCO_3 está comprendida entre el 0,2 y el 2 por ciento y preferentemente es de alrededor del 1 por ciento calculado sobre el peso del yeso seco.

30 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade el CaCO_3 bajo la forma de suspensión al nivel del filtro para la separación del yeso depurado y, con preferencia, con la ayuda de un segundo lavado del yeso.

11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se



añade el CaCO_3 bajo la forma de un polvo fino al nivel de la descarga del filtro.

5 12ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade el CaCO_3 bajo la forma de un polvo fino entre las operaciones de secado y de cocción del yeso.

13ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se tritura el yeso obtenido después de la cocción del fósforo de yeso depurado de manera que alrededor del 40 por cien de las partículas tengan un diámetro inferior a 10μ y alrededor del 20 por cien un diámetro superior a 40μ .

10 14ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE YESO

Según se describe en esta memoria que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 18 SET. 1973

JUAN DE FERNANDEZ CANDELAS
P. P.

GREGORIO DE LOS RIOS

0/