

-9 ABR. 1975

435989

P.- 59.936

03/AC/SG

H 11149-Cas 54

O/ 2283

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C04B 9/04;
C01B 25/32

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES

Sociedad Anónima francesa

establecida en Tour Aurore, Cedex 5, 92 Paris Defense,
Francia

por: "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE
YESOS COCIDOS OBTENIDOS POR DESHIDRATAACION DE
FOSFOSULFATOS DE CALCIO"
(Clase Internacional C04B, C01B)

1.4.75

La presente invención se refiere a un procedimiento para la mejora de las propiedades de los yesos cocidos procedentes de fosfosulfatos de calcio.

Los procedimientos de fabricación de ácido fosfórico por ataque de fosfatos naturales por el ácido sulfúrico, dan origen a cantidades importantes de fosfosulfatos de calcio. Se ha intentado dar valor a estos fosfosulfatos de calcio transformándoles en yeso cocido, en condiciones económicas ventajosas, por medio de una cocción controlada. Para obtener un yeso cocido de pH neutro por cocción controlada de un fosfosulfato de calcio, incluso purificado cuidadosamente, es indispensable añadirle o bien antes o después de la cocción, un producto básico (por ejemplo cal) para neutralizar las sales ácidas retenidas en la red cristalina del fosfosulfato de calcio, pero que se encuentran libres en el agua de amasado del yeso cocido. Si este procedimiento da resultados interesantes para algunos fosfosulfatos de calcio, no permite, por el contrario, obtener resultados valiosos cuando el fosfosulfato de calcio proviene de ciertos minerales fosfatados utilizados, como por ejemplo los fosfatos de KHOURIBGA (MARRUECOS).

Sin que se puedan conocer exactamente las razones por las que estos fosfosulfatos de calcio proce-

5 dentes de ciertos fosfatos tienen un comportamiento
 inadecuado, cuando son transformados en yeso cocido,
 por la simple adición de producto básico, parece que
 este fenómeno es debido a contenidos inadecuados del
 mineral de fosfato en flúor, sílice y aluminio.

 Por consiguiente, la presente inven-
 ción no se limita al empleo de yesos cocidos proce-
 dentes de fosfosulfatos de calcio, obtenidos por ata-
 que de fosfatos de Marruecos por ácido sulfúrico, si-
10 no de una forma más general, a los yesos cocidos pro-
 cedentes de fosfatos que contienen estas impurezas en
 cantidades tales que conducen, en el momento del ata-
 que por el ácido sulfúrico, a la obtención de canti-
 dades relativamente pequeñas de compuestos fluoalumí-
15 nicos (AlF_5^{--}) sincristalizados con el citado fosfo-
 sulfato de calcio.

 Se ha encontrado según la presente in-
 vención, que para tales fosfatos era posible obtener
 un fosfosulfato de calcio, y después un yeso cocido
20 que presentan interesantes propiedades de empleo.

 El procedimiento según la presente in-
 vención se caracteriza porque el yeso cocido, proce-
 dente de dichos fosfosulfatos de calcio, se emplea
 en presencia de una parte, al menos, de un derivado
25 fluorado que posee la facilidad de hidrolizarse pro-

gresivamente en medios acuosos liberando iones flúor, y, por otra parte, de un agente de neutralización, de preferencia cal.

5 Sin querer estar ligado a una interpretación precisa de los diversos fenómenos, parece que los aditivos utilizados tienen por efecto el provocar, en el momento del proceso de fraguado del yeso cocido, la precipitación de iones fosfato-ácido liberados en el agua de amasado, en forma de fluoroapatitos bien cristalizados y muy insolubles, evitando la formación de geles de hidroxiapatitos que dan lugar al crecimiento de cristales de yeso. Todo ocurre como si esta hipótesis se verificara, es decir: -por una parte que la invención se aplica a los yesos cocidos, 10 (procedentes de fosfosulfatos de calcio), que poseen fosfatos sincristalizados, pero que no llevan una cantidad suficiente de compuestos fluocalúminicos (AlF_5^{--}) para que estas últimas sales proporcionen en el momento del amasado del yeso cocido, los iones flúor necesarios para la formación de fluoroapatitos muy insolubles.

15 -por otra parte que los derivados fluorados utilizados como aditivos deben hidrolizarse de modo progresivo, es decir, con una velocidad tal que los iones flúor, producidos por esta hidrólisis, reaccionen a medida 25

que van apareciendo, con los iones fosfato liberados en el momento de la disolución del yeso cocido en el agua de amasado.

Entre los derivados fluorados utilizables, de pueden citar los fluosilicatos metálicos y más particularmente los fluosilicatos cuyos cationes metálicos forman con el flúor, fluoruros solubles en el agua. Por tanto se utilizarán, por ejemplo, los fluosilicatos de sodio, de potasio, de amonio o de zinc; siendo los productos preferidos los fluosilicatos de potasio y de amonio.

Las cantidades de fluosilicatos a utilizar son variables, según sean los diversos yesos cocidos (o fosfosulfatos de calcio). Un medio cómodo, aun cuando sin ningún valor limitativo, consiste en utilizar una cantidad tal de fluosilicato, que la relación $\frac{F}{P_2O_5}$, en la que F es el peso de flúor contenido en el fluosilicato y el P_2O_5 es el peso de P_2O_5 en los fosfatos sincristalizados en el fosfosulfato de calcio, esté comprendido entre 0,2 y 1.

En efecto, es preferible para un yeso cocido dado (procedente de un fosfosulfato de calcio) operar del modo siguiente:
-se deslíe en agua una cantidad dada de yeso cocido y se mide el pH de la solución; entonces se añaden a es-

ta solución cantidades variables del agente de neutralización (cal) de forma que se llegue a una suspensión neutra (pH comprendido entre 6 y 8), después de hidratación completa del yeso cocido.

5 -se lleva a cabo seguidamente una valoración del P_2O_5 que se encuentra en el yeso cocido en forma de sales metálicas sincristalizadas, de modo que se conoce la cantidad aproximada de fluosilicato que será necesario añadir al yeso cocido.

10 -después se efectúan las mezclas del yeso cocido, fluosilicato y de agente de neutralización (teniendo en cuenta que este último debe servir igualmente para neutralizar la acidez resultante de la hidrólisis del fluosilicato añadido) de manera que se preparan probetas de yeso cocido sólido cuyas propiedades se miden.

15 Se retendrá la mezcla que proporcione los mejores resultados.

20 En efecto, estos ensayos podrán ser efectuados de una vez por todas, si se utiliza, en una instalación industrial dada, el mismo mineral de fosfato de partida y los mismos procedimientos de ataque del citado fosfato, de recuperación de fosfosulfato de calcio y de lavado de este último.

25 Los ensayos, no limitativos, siguientes ilustran la invención y su interés;

Ejemplo comparativo:

Se preparó fosfosulfato de calcio como subproducto del ataque por ácido sulfúrico de un fosfato de KHOURIBGA (MARRUECOS). Este fosfosulfato de calcio se coció en condiciones controladas dando un yeso cocido que contenía, esencialmente el hemihidrato β . Este yeso cocido fué adicionado, según una técnica conocida, con cantidades crecientes de cal y se efectuó la toma de diversas mezclas, midiendo para cada una de ellas el pH, el tiempo de final del fraguado (medido con la aguja de VICAT) y los valores de los esfuerzos de rotura a la flexión y a la compresión (determinados después del fraguado en probetas secas de 4 x 4 x 16 cm).

Los resultados obtenidos se llevan sobre la figura 1 donde se representa:

- en abscisas, el tanto por ciento en peso de Ca(OH)_2 contenido en el yeso cocido.
- sobre la ordenada de la izquierda, el valor del pH del yeso cocido después del fraguado, medido sobre una dispersión al 50% de la mezcla en agua, de una muestra obtenida por raspadura, de un espesor de 1 mm de una probeta de yeso cocido endurecido y seco; la curva de pH se representa en trazos discontinuos.
- sobre la ordenada de la derecha, los valores:

del tiempo de fraguado (en minutos) - trazo continuo,

del esfuerzo de rotura a la compresión (en bars) - trazo continuo fuerte,

del esfuerzo de rotura en flexión (en bars) - punteados.

5

Esta figura muestra la evidencia de que la obtención, por adición de cal, de un yeso cocido neutro (pH comprendido entre 6 y 9) arrastra graves inconvenientes, a la vez sobre el tiempo de fraguado que se encuentra considerablemente alargado (y también, para ciertas muestras, que no puede ser medido) y sobre las propiedades mecánicas de las probetas obtenidas.

10

Ejemplo 1

Partiendo del mismo yeso cocido obtenido a partir del mismo fosfosulfato de calcio, se añadió 0,3% en peso de fluosilicato de potasio y cantidades crecientes de cal. Se midió el pH de una suspensión al 50% en agua de estas diversas mezclas después de tener lugar el fraguado; se midió entonces, como anteriormente, el tiempo de fraguado y las propiedades mecánicas (esfuerzos a la compresión y esfuerzos a la flexión) de las probetas (4 x 4 x 16 cm) obtenidas.

15

20

Los resultados se representan en la figura 2 sobre la cual se llevan:

-en abscisas el tanto por ciento en peso de cal en la

25

mezcla

-sobre la ordenada de la izquierda, el pH medido - curva de trazos discontinuos.

-sobre la ordenada de la derecha, los valores

- 5 del tiempo de fraguado (en minutos) - trazo continuo del esfuerzo de rotura a la compresión (en bars), trazo continuo fuerte, del esfuerzo de rotura a la flexión (en bars) - - punteados.

- 10 Estos resultados muestran la evidencia de que la adición de fluosilicato de potasio permitió estabilizar y mejorar las propiedades del yeso cocido procedente del fosfasulfato de calcio, en particular en el campo de los pH neutros.

15

Ejemplo 2

- 20 Se efectuaron ensayos análogos a partir del mismo yeso cocido, por adición de 0,15% de flúor en peso, con respecto al yeso cocido, en forma de diversos fluosilicatos y de 0,6% en peso de Ca(OH)_2 .

Se compararon los productos obtenidos con yesos cocidos idénticos en los cuales se añadieron cantidades variables de Ca(OH)_2 pero son adición de fluosilicatos.

25

En estos ensayos se midió:

- el tiempo de fraguado (en minutos) determinado por la aguja VICAT para una relación de agua/yeso cocido de 0,8.
- 5 -los esfuerzos de rotura en flexión y en compresión (en bars) sobre probetas de 4 x 4 x 16 cm secadas y amasadas, con una relación de agua/yeso cocido, de 0,8.
- el pH del yeso cocido después de su fraguado, medido sobre una dispersión al 50% en agua de una muestra obtenida por raspadura, de un espesor de un milímetro de una probeta de yeso cocido, endurecido y seco.
- 10

Los resultados obtenidos están consignados en la tabla I que figura a continuación:

T A B L A I

% de Ca(OH) ₂	Naturaleza del fluosilicato	pH del yeso cocido	Tiempo final de amasado	Esfuerzos de rotura	
				Flexión	Compresión
0	-	3,6	8 min.	45	98
0,3	-	7,3	100 min	14	46
0,6	-	10,2	45 min.	25	65
0,6	K ₂ SiF ₆	6,9	20 min.	43	92
0,6	Na ₂ SiF ₆	7,0	24 min.	35	76
0,6	(NH ₄) ₂ SiF ₆	7,0	23 min.	41	96
0,6	ZnSiF ₆	7,3	25 min.	27	77

Es bien evidente que los aditivos (agente de neutralización y derivado fluorado) actúan en el momento de la utilización (fraguado) del yeso cocido; es, por consiguiente, en este estado en el que los citados aditivos deben estar presentes. Ello implica que se puede añadirles en los diversos estados de preparación del yeso cocido (en la medida, bien evidente, en que los citados aditivos son estables) a partir de los fosfosulfatos de calcio o en el momento del amasado del yeso cocido y éste, en el propio yeso cocido, o en el agua de amasado. Es preferible añadir el agente de neutralización al fosfosulfato de calcio antes de su cocción para dar yeso cocido, y añadir el fluosilicato, o bien al yeso cocido terminado en el momento de su almacenamiento, o bien en el momento de la utilización de este yeso cocido.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia con fecha 26 de Marzo de 1.974, bajo el número 74/10 389, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES
=====

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para mejorar las propiedades de yesos cocidos obtenidos por deshidratación de fosfosulfatos de calcio, cuyos yesos cocidos contienen en especial, como impurezas, sales metálicas del ácido fosfórico sincristalizadas en el fosfosulfato de
15 calcio, caracterizado porque dicha mejora de propiedades se efectúa en presencia de al menos un aditivo escogido entre los compuestos fluorados que poseen la facultad de hidrolizarse progresivamente en medios acuosos liberando iones flúor, y de al menos un agente de
20 neutralización preferentemente cal, añadida en una cantidad determinada para la obtención de un yeso cocido final, una vez fraguado, neutro.

25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto fluorado es un fluosilicato, de preferencia el fluosilicato de

amonio o el fluosilicato de potasio.

3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el aditivo fluorado se añade en cantidad tal que la relación
5 másica $\frac{F}{P_2O_5}$, siendo F el peso de los iones flúor liberados por el citado derivado fluorado en el momento del fraguado del yeso cocido, y P₂O₅ el peso expresado en anhídrido fosfórico de los fosfatos sincristalizados, esté comprendida entre 0,2 y 1.

10 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el aditivo y el agente de neutralización se encuentran presentes en el yeso cocido en el momento del amasado.

15 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el aditivo fluorado se añade al yeso cocido, en el momento de su fraguado, con el agua del amasado.

20 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el aditivo fluorado se añade al yeso cocido pulverulento.

7ª.- Procedimiento para mejorar las propiedades de yesos cocidos obtenidos por deshidratación de fosfosulfatos de calcio.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompa-

ñan y para los fines que se han especificado.

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

5

Madrid,

-9 ABR. 1975.

P.A

Oscar de Elzaburu
Por Poder.



10

1.4.75

JGM/.

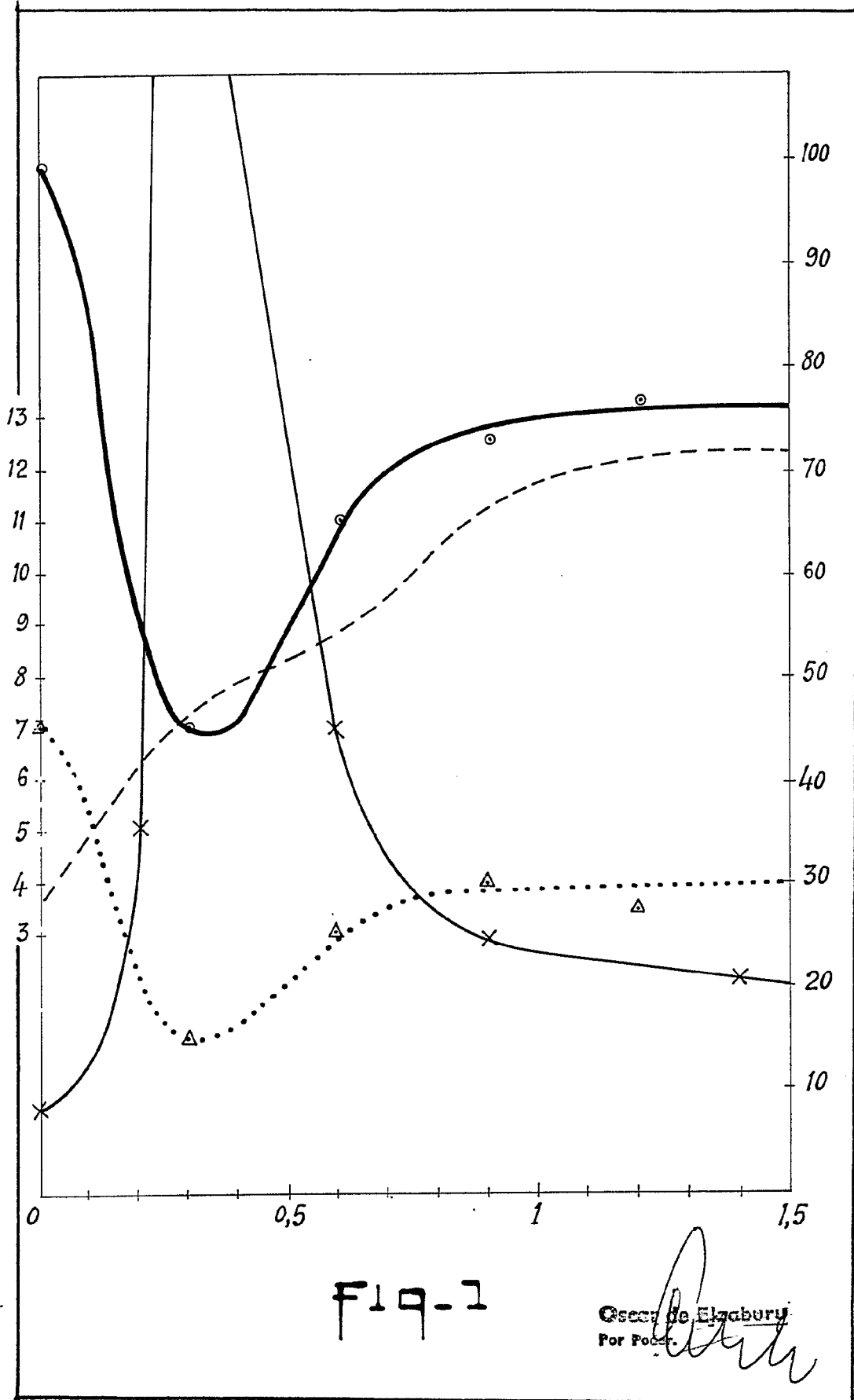


FIG-1

Oscar de Elzabury
For Power

