

438,925

3.

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

Ref. R 2189.

-2 OCT. 1976

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESCAYOLA.

Int. Cl. C04B

Solicitante: RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa,
residente en 22, avenue Montaigne, 75 - PARIS (8ème),
Francia.

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para la preparación de escayola a partir de sul-
fato de calcio dihidratado. Se aplica mas especialmente
al tratamiento del yeso procedente de la preparación de
ácido fosfórico por vía húmeda.

Se ha tratado desde hace mucho tiempo de recuperar en forma de escayola el sulfato de calcio dihidratado, frecuentemente conocido bajo el nombre de "fosfoyeso", procedente de los talleres de preparación de ácido fosfórico por ataque sulfúrico de minerales de fosfato de calcio. Las instalaciones industriales, destinadas a efectuar la deshidratación necesaria, comprenden generalmente un horno frecuentemente giratorio y que produce una mezcla en la que, junto al sulfato de calcio $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ denominado "semihidrato" y de la anhidrita III (SO_4Ca) que se rehidrata fácilmente, se encuentra la variedad anhidrita II denominada "recocido" y yeso, estos dos últimos compuestos no dan, cuando están en cantidades notables, escayolas que tengan las cualidades deseadas por los utilizadores. La escayola así obtenida tiene tiempos de fraguado demasiado largos y/o propiedades mecánicas poco satisfactorias. Las inversiones a efectuar para montar tales instalaciones constituyen un inconveniente suplementario.

Desde hace algunos años, se han propuesto otros procedimientos, en los cuales el fosfoyeso se somete a una deshidratación parcial rápida. Esto puede efectuarse por ejemplo en lecho fluidizado, en un transportador neumático ó en ciclones. Se conocen los inconvenientes de los lechos fluidizados en lo que se refiere, en particular, a los imperativos de alimentación tanto en sólidos como en gas. Estos diversos procedimientos utilizan gases vectores de calorías a temperaturas relativamente bajas para reducir la formación de "recocido" y la corrosión de la instalación; ésto entraña la utilización de una gran cantidad de gas y la necesidad de reciclado, la utilización de compresores de coste elevado se añade al del resto de la instalación, sin evitar siempre la

obtención de productos heterogéneos.

La presente invención, que utiliza una instalación particularmente simple, en un procedimiento notable por su flexibilidad, palia estos inconvenientes.

5 El procedimiento de preparación de escayola por deshidratación de yeso, según la invención, consiste en poner en contacto íntimo, en un recinto, un gas a una temperatura comprendida entre 1000° C. y 150° C. y preferentemente comprendida entre 900 y 165° C., que vehicula suficientes calorías como para asegurar la deshidratación necesaria, con el yeso y eventualmente el agua que le acompaña, siendo introducido el yeso en el citado recinto en una corriente rectilínea guiada por un tubo simétrico con relación al eje de este tubo y que tenga una cantidad de movimiento al menos 40 veces superior a la de la corriente rectilínea en la sección que atraviesan a la entrada del recinto prevista para la puesta en contacto, y después se recupera esta escayola por un medio conocido.

10 15 La puesta en contacto íntima de las diferentes sustancias entre sí se efectúa de forma particularmente satisfactoria utilizando el procedimiento en el aparato que será denominado "boquilla" a continuación, descrito en la solicitud de patente depositada por la solicitante el 19 de Junio de 1.973 con el número de registro nacional 73.22 184 y que tiene por título "Procedimiento de puesta en contacto de sustancia que se presenta en fases diferentes".

20 25 Esta puesta en contacto se efectúa en un recinto dispuesto preferentemente a la salida de la boquilla descrita en la solicitud citada anteriormente. Es necesario evitar que una proporción mas ó menos grande de las sustancias a in

5 introducir sea proyectada contra las paredes del citado recinto, antes de un contacto suficiente entre sí, Para conseguir esto, en condiciones óptimas, el aparato utilizado debe respetar las características mencionadas en la solicitud anterior, comprender en particular una abertura de salida en disminución hacia el recinto de puesta en contacto, estando la
10 abertura aguas abajo del tubo axial en la proximidad de esta abertura. El movimiento helicoidal se efectúa en este punto introduciendo los gases por varias tubuladuras tangenciales a la carcasa cilíndrica que rodea este tubo y simétricas con relación a él ó por una sola tubuladura tangencial que desemboca en un espacio anular dispuesto alrededor de un cilindro interno perforado coaxial a la carcasa externa y al tubo axial. Dispositivos análogos podrían utilizarse pero ninguno
15 ha revelado una aptitud comaparable a la del aparato mencionado para dar resultados muy satisfactorios en la realización del procedimiento de la invención; provocan una heterogeneidad del producto final y depósitos sobre las paredes.

20 El contacto entre el yeso, acompañado eventualmente de agua libre, y los gases calientes se efectúa pués a la salida de una boquilla tal, preferentemente, como la descrita anteriormente, en un recinto en comunicación con ella. Este recinto está igualmente descrito en la solicitud mencionada anteriormente. Puede ser pués cilindrocónico, estando la
25 boquilla entonces en la parte superior de la superficie cilíndrica, ó bicónica, teniendo en este caso los dos conos una base común y un mismo eje ó dos ejes que se corta en el plano de esta base. El diámetro de la base de los conos ó del cilindro está comprendida, para corrientes gaseosas de
30 50 a 5.000 m³/g., entre 0,5 y 4 m. y los ángulos en el vérti

5 ce de los conos están comprendidos entre 45 y 120°. En el
vértice inferior del cono ó de uno de los dos, está fijada
una tubería que conduce el producto formado hacia un disposi-
tivo, por ejemplo un ciclón, a la salida del cual se recoge
la escayola formada. Otros dispositivos, otros ciclones por
ejemplo, y una boquilla de pulverización de agua, pueden es-
tar dispuestos aguas abajo para arrastrar los polvos residua-
les. El conjunto de la instalación será descrito de forma
mas precisa a continuación con referencia a la figura adjun-
ta. El conjunto de esta instalación es preferentemente de
10 acero inoxidable ó de cualquier otro metal que no se oxide
en las condiciones de empleo.

Los gases calientes procedentes de un generador que
tenga preferentemente una pequeña inercia térmica y que se
15 preste como el procedimiento de la invención a condiciones
de marcha variables como a detenciones y puestas en marcha
rápidas. Tal generador está descrito en la solicitud de pa-
tente depositada el mismo día que la presente, la cual tiene
como título "Procedimiento e instalación para asegurar una
20 reacción entre dos corrientes de fluídos".

Estos gases calientes que constituyen la corriente
helicoidal y que forman a la salida de la boquilla un núcleo
en depresión relativa que favorece la introducción del yeso
por el tubo axial que desemboca sobre el eje de este núcleo.
25 Este yeso puede introducirse en formas muy variadas, lo que
constituye una ventaja notable del procedimiento con rela-
ción a las técnicas anteriores. Puede estar en suspensión en
una papilla mas ó menos concentrada, en trozos húmedos recu-
perados sobre un filtro ó en estado seco y groseramente tri-
30 turado. Se envía en cantidad regular a un recipiente ó a un

embudo de carga con relación a la boquilla. El tubo axial de la boquilla se elige con un diámetro tal que permita un flujo regular del yeso sin estrangulamiento y sin sección vacía importante.

5 La cantidad de calorías a aportar para asegurar la deshidratación del yeso y la evaporación del agua se calcula de forma conocida teniendo en cuenta principalmente que los calores específicos medios son para volúmenes medidos en condiciones normales (N) de presión y de temperatura, de 0,31 Kcal/Nm³ para el aire, de 0,33 Kcal/Nm³ para los humos procedentes de hidrocarburos ligeros (que tienen la ventaja de no impurificar el producto) y de 0,25 Kcal/Kg para el yeso. El calor de transformación del yeso en semihidrato es de 160 Kcal/Kg de yeso, el del yeso en anhídrita es de 220 Kcal/Kg de yeso.

10

15

Los diferentes datos térmicos para el agua son por otra parte bien conocidos (su entalpía a 170° C. es de 660 Kcal/Kg). Se ha averiguado, en el transcurso de numerosos ensayos, realizados con aparatos de dimensiones diversas, que las pérdidas térmicas en la realización del procedimiento de la invención eran inferiores al 5 %. Por razones evidentes, el aire es el gas diluyente y comburente preferido.

20

A título indicativo 1,3 Kg de gases calientes, a 1.000° C., bastan para obtener 1 Kg de escayola a partir de yeso seco, 2 Kg de esta mezcla gaseosa a 850° C. permiten deshidratar una papilla al 30 % de agua total y 5,3 Kg a 800° C. eliminan el agua en exceso de una papilla al 55 % de agua total para obtener la misma cantidad de escayola. A título comparativo, 10 Kg de aire a 400° C. han sido necesarios en un transportador neumático para obtener este último resulta-

25

30

do.

5 La temperatura límite superior está impuesta por el comportamiento a la temperatura de los materiales clásicos (acero inoxidable ó acero refractario). Una protección por doble carcasa refrigerada puede permitir la utilización de temperaturas aún mas elevadas que mejoran así el rendimiento térmico.

La temperatura mínima corresponde al caso teórico límite en el que hay una cantidad ínfima de yeso.

10 La presión necesaria para introducir los gases calientes es igualmente relativamente baja, es decir inferior en total a 1,6 bares absolutos; esta presión permite además asegurar eventualmente el transporte neumático del producto terminado.

15 La temperatura en el interior de los recintos donde tiene lugar el contacto íntimo entre el yeso y eventualmente el agua de una parte y los gases calientes por otra parte, permite regular la composición del producto final recogido.

20 Es cómodo medir la temperatura de los gases a la salida del dispositivo de separación de los sólidos y de los gases, ésta corresponde sensiblemente a la temperatura mínima en el espacio en que los gases calientes y la escayola están en contacto y es determinante para la calidad del producto recogido.

25 Se ha observado que el semihidrato se forma preferentemente para una temperatura tomada en este nivel comprendida entre 160 y 190° C., la anhidrita III para una temperatura entre 200 y 450° C. Para temperaturas superiores a 220° C. e inferiores a 450° C. se obtiene anhidrita III sensible-

30

mente pura (mas del 95 % en peso). Por encima de esta última temperatura, hay formación de recocido en cantidad importante. Por otra parte es posible secar el yeso que podrá deshidratarse ulteriormente con un caudal mínimo de aire y una producción reducida de vapor efectuando, en una instalación tal como se ha descrito anteriormente, una eliminación previa del agua libre entre 80 y 150° C.

La composición de la escayola está dada a continuación, a título de indicación, en función de la temperatura de salida de los gases medida como acaba de indicarse.

TABLA I

Temperatura de salida °C.	Yeso % peso	Semihidrato % en peso	Anhidrita III % en peso
152	env. 25	env. 75	0
168 - 169	≤ 8	68 - 72	23 - 26
171 - 172	< 5	52 - 54	42 - 43
175	< 5	31	62
210	< 5	< 5	env. 95

No se ha detectado ninguna traza de anhidrita II en estos diversos ensayos.

Estas apreciaciones de las diversas variedades de sulfato de calcio no son muy precisas y pueden comprender un error de ± 10 % relativo.

Diversos ensayos efectuados a partir de fosfoyeso procedente de ataque de minerales diversos (Marruecos y Togo por ejemplo) dan resultados concordantes.

El tiempo de residencia a una temperatura superior

5 a la temperatura determinante de la calidad de la escayola
producida importa poco, la particularidad del procedimiento
de la invención con relación a las técnicas convencionales
es el contacto muy íntimo y homogéneo de las diferentes fa-
ses en un tiempo muy corto. Toda presencia de agua incluso a
temperatura elevada en la zona en que se efectúa los prime-
ros contactos evita la formación de recocido. Sin embargo es
evidentemente necesario que este contacto exista, es decir
que el tiempo de residencia sea superior a aproximadamente
10 1/10 de segundo. En la práctica no es necesario que el tiem-
po de residencia sea superior a 10 segundos.

15 El procedimiento de la invención será descrito a
continuación de forma mas detallada al mismo tiempo que una
instalación preferida para su realización haciendo reféren-
cia a la figura adjunta.

20 Los gases calientes que comprenden generalmente
una proporción elevada de aire en mezcla con los productos
de combustión del fluido quemado, que es por ejemplo metano,
se envían por la tubería tangencial 1 a la cámara 2 donde si
guen trayectorias helicoidales regularizadas y hechas simé-
tricas con relación al eje de esta cámara por medio de la pa-
red perforada 3 coaxial a la carcasa 4 de la boquilla que
asegura el contacto de estos gases con el yeso y eventualmen-
te el agua a eliminar. El yeso y el agua, eventualmente, se
25 introducen por el tubo axial 5 que se abre en la proximidad
de la abertura por la cual esta boquilla está en comunica-
ción con el recinto bicónico 6. Las cantidades respectivas
de movimientos de los gases y del yeso, tal como se ha expli-
cado anteriormente, aseguran una llegada de los líquidos y
30 de los sólidos según el eje de la boquilla en un núcleo cen-

tral desde donde son arrancados por los gases turbulentos con puesta en contacto íntima de las moléculas de los diferentes constituyentes de estas dos corrientes. Este contacto se hace, como consecuencia de la presencia de una depresión axial, a distancia de las paredes y con una intensidad suficiente como para que el producto haya terminado prácticamente su evolución antes de alcanzar estas paredes.

La mezola de las diversas fases resultante es arrastrada a continuación a la tubería 7 hacia el ciclón 8 desde donde los gases se escapan por el tubo 9 donde la temperatura determinante para la calidad del producto se mide por un medio conocido 10 introducido en la vaina 11 mientras que la escayola se recoge por la jamba 12. Dispositivos (no representados) de detención del polvo arrastrado por los gases pueden estar previstos.

La instalación representada en la figura en posición vertical puede estar, con la excepción del ciclón, en posición horizontal u oblicua.

La rapidez de la deshidratación provoca una rotura de los trozos de yeso presentes y la escayola recogida tiene una granulometría regular comprendida generalmente entre 5 y 10 micras. Puede emplearse directamente sin ninguna molienda.

Para ilustrar la calidad del producto obtenido por el procedimiento de la invención, éste se compara con productos obtenidos, a partir de la misma materia prima, en hornos giratorios.

Se ve, en los ensayos expuestos en la Tabla II, que un yeso cuya morfología e impurezas entrañan por activación clásica, en un aparato con tiempo de residencia largo, una

escayola de calidad media se transforma en una escayola de buena calidad con el procedimiento de la invención, merced a la reactividad que se confiere entonces al producto.

5

TABLA II

10

Naturaleza de la escayola.	Escayola obtenida según la invención.		Escayola obtenida en un horno giratorio.	
	Elevado contenido en S.-H.	Elevado contenido en A.III	Elevado contenido en S.-H.	Elevado contenido en A.III.
Tº de salida	168-169º	175º	(155-165º)	(165-175º)
Comienzo de fraguado	2 a 3'	1,30 a 2,30'	3 a 4'	2 a 3'
Fin de fraguado	8 a 11'	7 a 9'	10 a 14'	8 a 12'
Elevación de temperatura	8 a 10ºC	20 a 25ºC	6 a 8ºC	10 a 15ºC
Superficie BET	10 - 15 m ² g ⁻¹	15 - 25 m ² g ⁻¹	4 a 6 m ² g ⁻¹	5 a 7 m ² g ⁻¹
R _F bares	25 a 40	35 a 60	15 a 30	20 a 40
R _C bares	85 a 110	100 a 140	60 a 80	70 a 85

15

20

25

30

Estas medidas con excepción de la superficie BET y la elevación de temperatura determinadas de forma bien conocida, se han efectuado según los métodos de la norma AFNOR B.12 401.

La elevación de temperatura es la elevación máxima en los 10 primeros minutos tras la formación de una papilla de agua y de escayola en una relación ponderal de 0,8/1.

Además de las ventajas ya evocadas en la descrip-

ción anterior y que se refieren a la flexibilidad del procedimiento, su puesta en marcha muy rápida, la preservación de las paredes, la ausencia de retención de sólido en un punto cualquiera y otras muchas mas, se puede mencionar que diversos ingredientes líquidos ó sólidos tales como clorantes, adyuvantes plásticos ó eventualmente retardadores del fraguado, pueden añadirse al yeso y de este modo se mezclan perfectamente con él en el transcurso del procedimiento.

A continuación se dan ejemplos con el único fin de ilustrar el procedimiento; no deben considerarse como una limitación de la invención que se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

El aparato utilizado es semejante al representado en la figura adjunta. El diámetro interno de la cámara limitada por la pared perforada es de 110 mm., ésta comprende 24 orificios de 20 mm. de diámetro. El diámetro interno de la carcasa de la boquilla es de 175 mm., la tubería tangencial tiene un diámetro interno medio de 85 mm.; el tubo axial tiene un diámetro interno de 30 mm. y entre 39 mm. aguas abajo del plano externo de la abertura cuyo diámetro es de 65 mm. La longitud total interna de la boquilla es de 163 mm. Los gases calientes llegan a la boquilla a una temperatura de 550° C. y a razón de 400 Kg/h. Yeso seco (a 20° C.) se introduce por el tubo axial a razón de 135 Kg/h. El contacto se efectúa en el recinto bicónico de 1 m. de diámetro máximo y cuyos ángulos en el vértice son de 90°; a la salida del ciclón los gases efluentes tienen una temperatura de 190° C. El tiempo de residencia medio del sulfato de calcio con una

temperatura superior a 190^o C. es de 6 segundos. Se recogen 110 Kg/h. de producto constituido por 96 % de anhídrita III con menos del 4 % de yeso. La anhídrita II no se ha detectado.

5

Las características físicas del producto son las siguientes:

	Superficie BET	:	20 m ² g ⁻¹
	Tiempo de fraguado-comienzo	:	1 mn. 30 seg.
	fin	:	4 mn. 30 seg.
10	Resistencia a la flexión R _F	:	40 kg/cm ²
	Resistencia a la compresión R _C	:	110 kg/cm ²
	Granulometría	:	10 a 8 micras.

Ejemplo 2

15

Se introduce en un quemador 3.000 m³/h. de aire y 100 m³/h. de metano medidos en condiciones normales de temperaturas y de presión y, tras combustión, se envía la mezcla de gases calientes formada por un tubo tangencial de 27 cm. de diámetro interno medio, y que termina en una sección elíptica cuyos ejes tienen 40 y 12,5 cm., en la boquilla descrita anteriormente cuya cámara interna limitada por una pared cilíndrica de 42,5 mm. de diámetro interno, horadada con 216 orificios de 20 mm. de diámetro distribuidos sobre una malla regular de 4 x 37 cm.; alrededor de esta pared hay una carcasa coaxial de 55 cm. de diámetro interno. Una papilla de yeso que contiene 55 % de agua total se introduce a razón de 1.740 Kg/h. por una tubería axial de 2 cm. de diámetro interno que se abre a 4 cm. aguas abajo de la abertura circular de la boquilla cuyo diámetro es de 110 mm. El recinto en el que se efectúa la puesta en contacto de las diversas fases

30

5 tiene un diámetro máximo de 2,5 m. y una altura total de 3 m.
el ángulo en el vértice del cono superior es de 120º y el
del cono inferior de 60º; un tubo de 25 cm. de diámetro me-
dio soldado en la proximidad de este vértice conduce el pro-
ducto hacia un ciclón. La temperatura medida a la salida del
10 ciclón es de 170º C. Se recogen a la salida inferior del ci-
clón 800 Kg/h. de escayola cuya composición aproximada es la
siguiente: 5 % de yeso, 65 % de semi-hidrato y 30 % de anhi-
drita III. La escayola recogida se presta perfectamente para
la fabricación de baldosas de excelente calidad incluso uti-
lizando una relación de papilla (agua/escayola) muy elevada,
lo que da tras secado, una escayola de baja densidad con bue-
nas resistencias mecánicas.

15 N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas,
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no
20 alteren su principio fundamental. También debe hacerse cons-
tar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente,
presentada en Francia, bajo el número 74.22621, con fecha 28
de Junio de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios
que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo
25 lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,
sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESCAYOLA; caracterizándo-
se por lo siguiente:

30 1ª.- Procedimiento para preparar escayola, por des-
hidratación de yeso, caracterizado porque comprende poner en

5 contacto íntimo, en un recinto, un gas a una temperatura com-
prendida entre 1.000 y 150° C.; preferentemente comprendida
entre 900 y 165° C., que vehicule suficientes calorías como
para asegurar la deshidratación necesaria, con el yeso y
eventualmente el agua que le acompaña, siendo introducido el
yeso en el citado recinto en una corriente rectilínea guiada
por un tubo axial alrededor del cual se proporciona una co-
rriente helicoidal de gases calientes simétrica con relación
al eje de este tubo y que tenga una cantidad de movimiento
10 al menos 40 veces a la de la corriente rectilínea prevista
en la sección que atraviesan entrando en el recinto previsto
para su puesta en contacto y a continuación recuperar esta
escayola por medio de un medio conocido.

15 2°.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la temperatura de los gases calientes me-
dida en la zona en que cesa el contacto entre los gases y
los sólidos es de 160 a 450° C.

20 3°.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque con vistas a preparar una escayola con
elevado contenido en semihidrato, la temperatura de los ga-
ses calientes medida en la zona en que cesa el contacto en-
tre los gases calientes y los sólidos es de 160 a 190° C.

25 4°.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque con vistas a preparar una escayola con
elevado contenido en anhídrita III, la temperatura de los ga-
ses calientes medida en la zona en que cesa el contacto entre
los gases calientes y los sólidos es de 200 a 450° C.

30 5°.- Procedimiento según la reivindicación 1, a
partir de papilla de yeso, caracterizado porque se elimina
parte del agua entre 80 y 150° C. y el resto a temperatura

mas elevada.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de contacto entre los gases calientes y el yeso está comprendido entre 1/10 de segundo y 10 segundos.

5

7ª.- Procedimiento para preparar escayola, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

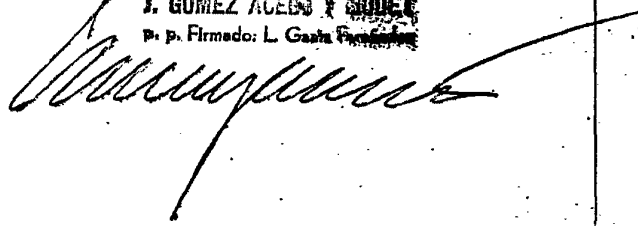
10

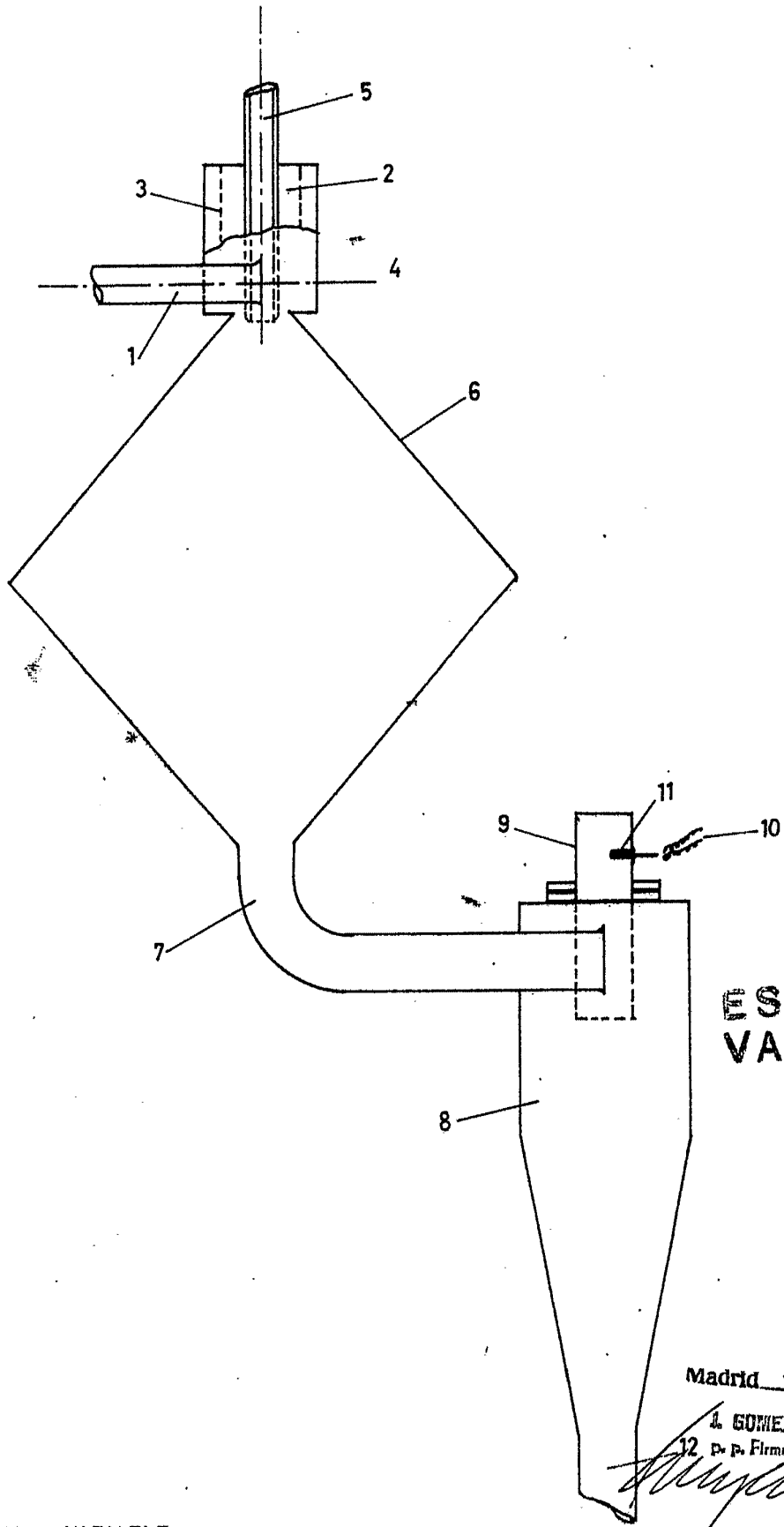
Madrid 27 JUN. 1975

RHONE-BOULENC INDUSTRIES.

J. GOMEZ ACEBA Y CAÑA

P. p. Firmado: L. Gasta





ESCALA
VARIABLE

Madrid 27 JUN. 1975

L. GOMEZ ACEBO Y CAJUELO
12 p. p. Firmador L. Gosta E. Firmador

ESCALA VARIABLE.