

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 969 011**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/043** (2006.01)

**C04B 35/64** (2006.01)

**C04B 35/66** (2006.01)

**C04B 35/443** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2020 PCT/EP2020/087296**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2021 WO21123363**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2020 E 20842703 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2023 EP 4077239**

54 Título: **Mezcla para la producción de un producto básico refractario cerámico grueso, producto de este tipo así como procedimiento para su producción, revestimiento interior con mampostería de un horno industrial y horno industrial**

30 Prioridad:  
**18.12.2019 DE 102019220085**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.05.2024**

73 Titular/es:  
**REFRATECHNIK HOLDING GMBH (100.0%)  
Georg-Muche-Straße 4  
80807 München, DE**

72 Inventor/es:  
**KLISCHAT, HANS-JÜRGEN;  
VELLMER, CARSTEN y  
WIRSING, HOLGER**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 969 011 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

- Mezcla para la producción de un producto básico refractario cerámico grueso, producto de este tipo así como procedimiento para su producción, revestimiento interior con mampostería de un horno industrial y horno industrial
- 5 La presente invención se refiere a una mezcla seca para la producción de un producto moldeado, básico refractario cerámico grueso, a un producto de este tipo así como a un procedimiento para su producción y a un revestimiento interior con mampostería de un horno industrial y a un horno industrial.
- 10 El término "refractario" no debe estar limitado en el marco de la invención a la definición de acuerdo con la norma ISO 836 o DIN 51060, que definen un punto de caída de cono de  $> 1500$  °C. Los productos refractarios en el sentido de la invención tienen un punto de ablandecimiento bajo presión  $T_{0,5}$  de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1893: 2008-09 de  $T_{0,5} \geq 600$  °C, preferentemente  $T_{0,5} \geq 800$  °C. En consecuencia, los materiales granulados o bien granulaciones refractarios o resistentes al fuego en el sentido de la invención son aquellos materiales o granulaciones que son
- 15 adecuados para un producto refractario con el punto de ablandecimiento bajo presión  $T_{0,5}$  mencionado anteriormente.
- Los productos refractarios de acuerdo con la invención se usan para proteger construcciones unitarias en unidades en las que prevalecen temperaturas entre 600 y 2000 °C, en particular entre 1000 y 1800 °C.
- 20 Los productos cerámicos gruesos son productos como es sabido que se producen a partir de granulaciones con un tamaño de grano de hasta 6 mm, en casos especiales también hasta 25 mm (véase "Gerald Routschka/Hartmut Wuthnow, Praxishandbuch "Feuerfeste Werkstoffe", 5ª edición, Vulkan-Verlag (a continuación designado únicamente con "Praxishandbuch"), capítulo 2).
- 25 A este respecto, el término "granulación" o "material granulado" en el sentido de la invención comprende un sólido vertible, que está constituido por muchos granos sólidos, pequeños. Si los granos presentan un tamaño de grano de  $\leq 200$   $\mu\text{m}$ , en el caso de la granulación se trata de una harina o polvo. Si los granos se han producido mediante trituración mecánica, por ejemplo trituración y/o molienda, se trata de un granulado triturado o una granulación triturada. Sin embargo, una granulación puede presentar también granos de granulado o granos de pellet, que se
- 30 producen mediante granulación o pelletización sin trituración mecánica. La distribución de grano de la granulación se ajusta por regla general mediante tamizado.
- En tanto que no se indique lo contrario, los tamaños de grano indicados en el contexto de esta invención se determinan además de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08.
- 35 En el marco de la invención, las fracciones de granos o clases de granos presentan además en cada caso tamaños de grano entre los dos tamaños de grano de prueba indicados. La designación fracción de grano o clase de grano significa por consiguiente que no quedan granos en el tamiz superior ni caen a través del tamiz inferior. Por tanto no está presente ningún grano superior ni ningún grano inferior.
- 40 A diferencia de esto, la designación "grupo de granos" incluye que algunos granos permanecen en el tamiz superior (grano superior) y otros caen a través del tamiz inferior (grano inferior).
- Además, las fracciones de granos o grupos de granos utilizados en el campo técnico presentan granos de diferentes
- 45 tamaños. Por tanto, presentan una distribución de grano o distribución de tamaño de grano. No se trata de fracciones ni grupos de un grano.
- En el caso de los productos cerámicos gruesos, además se diferencia entre productos moldeados y no moldeados.
- 50 En el caso de productos cerámicos gruesos moldeados se trata de productos no cocidos, recocidos o cocidos de manera cerámica, productos preferentemente en una fábrica de cerámica, en particular ladrillos o placas. Tienen una geometría definida y están listos para su instalación. La conformación se realiza, por ejemplo, mediante prensado, estampación, apisonado o colada en barbotina. Los productos moldeados, en particular los ladrillos, se rellenan con mortero o sin mortero ("crujiente"), por ejemplo, para formar un revestimiento interior con mampostería. El proceso de
- 55 producción de productos moldeados cerámicos gruesos se divide habitualmente en las siguientes etapas (Praxishandbuch, página 15/punto 2.1):
- procesar
  - mezclar
  - 60 - conformar
  - secar
  - (dado el caso) tratar térmicamente hasta 800 °C, cocer o sinterizar
  - tratar posteriormente (si es necesario)
- 65 En el caso de productos no moldeados se trata de productos que se llevan a su forma final generalmente por parte del usuario a partir de una masa no moldeada o a partir de terrones, por ejemplo mediante fundición, vibración,

punzonado, estampado o pulverización. Los productos no moldeados se introducen en el lugar de uso generalmente detrás del encofrado en campos más grandes y, después del endurecimiento, forman una parte del revestimiento interior con mampostería. Por ejemplo, en el caso de los productos no moldeados se trata de masas moldeables, masas apisonadas, masas fundidas, masas de vibración o masas de relleno.

5 Tanto los productos moldeados como los no moldeados se producen de manera en sí conocida a partir de una mezcla cerámica gruesa.

10 Además, como es bien sabido, en el caso de los productos refractarios se distingue entre productos no básicos (Praxishandbuch, 4.1) y productos básicos (Praxishandbuch, 4.2). De acuerdo con la norma DIN EN ISO 10081:2005-05, se hace una distinción, en particular, entre productos refractarios no básicos y básicos basándose en el comportamiento de reacción química. El grupo de productos de los productos no básicos comprende los materiales de la serie  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y otros materiales que no pueden agruparse según su comportamiento de reacción química, tales como productos de SiC y productos de carbono. Una característica esencial de la mayoría de los productos básicos es que predomina la suma de los óxidos MgO y CaO. Además, entre los productos básicos se incluyen rocas de cromita, picrocromita, espinela y forsterita, aunque son casi neutros. A los productos básicos moldeados pertenecen en particular productos que contienen magnesia, en particular productos de magnesia, productos de cromita de magnesia, productos de espinela de magnesia, productos de zirconia de magnesia, productos de pleonasto de magnesia, productos de galaxita de magnesia, productos de hercinita de magnesia, productos de doloma de magnesia (véase, por ejemplo, Praxishandbuch, pág. 99/100, Tablas 4.26 y 4.27). Los productos básicos no moldeados son productos cuyos aditivos consisten esencialmente en magnesia, dolomita, cromomagnesia, mena de cromo y espinela (véase, por ejemplo, Praxishandbuch, pág. 146).

25 Debido a su carácter básico y al alto punto de fusión del MgO, los ladrillos de magnesia presentan una alta resistencia al calor y buena estabilidad frente a sustancias extrañas básicas. Sin embargo, los ladrillos de magnesia son por regla general muy frágiles porque tienen un módulo de elasticidad relativamente alto (módulo E) y un módulo de cizallamiento desfavorable (módulo G). Por tanto, son sensibles a los cambios de tensión, sobre todo debidos a choques de temperatura, y por tanto presentan una baja estabilidad frente a los cambios de temperatura (TWB).

30 Por tanto, se están haciendo esfuerzos para ajustar módulos de elasticidad más bajos para mejorar la durabilidad termomecánica. Por ejemplo, para ello se conoce añadir a la mezcla un denominado elastificante o un componente elastificante. Por ejemplo, en el caso de los productos elastificados se trata de productos, en particular ladrillos de cromita de magnesia, espinela de magnesia, zirconia de magnesia, hercinita de magnesia y galaxita de magnesia (Praxishandbuch, página 101/n.º 1). El componente elastificante puede generar a este respecto también solo en la cochura cerámica los productos elastificantes en la mezcla. Esto se denomina elastificación in situ. Para productos no cocidos, la elastificación in situ se realiza durante el uso.

40 Los elastificantes son, por consiguiente, materiales minerales, refractarios, granulares, generalmente a base de compuestos de los materiales básicos, que están contenidos por regla general en la mezcla en cantidades del 3 al 30 % en m (= % en masa), con respecto a la suma de elastificante y componente principal. Por regla general, provocan una denominada formación de microgrietas en la matriz o en la estructura de un producto refractario formado a partir de la mezcla a altas temperaturas y posterior enfriamiento debido a diferentes coeficientes de dilatación. Esta elastificación reduce el módulo de elasticidad y el módulo de cizallamiento y, por consiguiente, la fragilidad del producto cerámico. Debido a ello se eleva, por consiguiente, la estabilidad frente a cambios de temperatura.

45 Por consiguiente, como elastificantes se usan materias primas cuyo coeficiente de dilatación térmica se encuentra significativamente por encima o por debajo del de la magnesia. Como elastificantes se usan, por ejemplo, menas de cromo, materias primas del grupo de las espinelas (por ejemplo, hercinita, pleonasto, espinela MA), óxido de zirconio, hexaaluminato de calcio y emergel.

50 Un ejemplo de productos elastificados son, como ya se ha explicado, los ladrillos de espinela de magnesia.

55 Los ladrillos de espinela de magnesia son productos básicos cocidos que, desde el punto de vista mineralógico, están constituidos esencialmente por periclasa (MgO) y espinela ( $\text{MgO Al}_2\text{O}_3$ ). De acuerdo con la clasificación, contienen al menos un 40 % en masa de MgO para delimitarlos con respecto a los ladrillos de espinela. La espinela MA presente en ladrillos de espinela de magnesia procede o bien de una síntesis previa separada o de una formación in situ a partir de adiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (materias primas de aluminio) con el MgO de la materia prima de magnesia, por ejemplo la magnesia sinterizada, durante el proceso de cochura de los ladrillos (Praxishandbuch, punto 4.2.4.1.).

60 En el caso de magnesia o una materia prima de magnesia o un tipo de magnesia se trata de una materia prima que contiene predominantemente (> 50 % en masa) de óxido de magnesio (periclasa). Por consiguiente, el carbonato de magnesio y la espinela MA no representan ninguna materia prima de magnesia.

65 Debido a su composición química/mineralógica, los productos de espinela de magnesia son muy estables frente a cambios de temperatura. Debido a su bajo módulo de elasticidad bajo y módulo G bajo en comparación con los productos de magnesia puros, pueden reducir mejor las tensiones térmicas y mecánicas.

Por tanto, los productos de espinela de magnesia se usan para el revestimiento interior con mampostería de zonas de cochura de hornos rotativos y de cuba para la cochura de cemento, cal, dolomita y magnesita.

5 En este contexto, el documento US 4.971.934 divulga una mezcla refractaria que presenta al menos el 70 % en masa de MgO, del 4 al 30 % en masa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del 1,4 al 7,5 % en masa de MnO<sub>2</sub>. Al menos una proporción principal del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encuentra a este respecto en la forma de espinela de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y la proporción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se encuentra en otra forma, no asciende a más del 10 % en masa.

10 La materia prima de magnesia que proporciona el MgO presenta a este respecto al menos el 90 % en masa de MgO, preferentemente del 96 al 98 % en masa de MgO. La materia prima de aluminio que proporciona el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también puede ser alúmina pura y/o bauxita, que es parte de la fracción gruesa de la mezcla. En este caso, sin embargo, las dos materias primas mencionadas anteriormente no proporcionan más del 10 % en masa del contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de toda la composición. La fracción gruesa presenta además tamaños de grano de hasta 4,7 mm.

15 El documento US 4.954.463 divulga una mezcla refractaria para la formación in situ de espinela de aluminato de magnesio, en donde la mezcla presenta del 65 al 99 % en masa de magnesia con un contenido de MgO de al menos el 92 % en masa y del 35 al 1 % en masa de bauxita sinterizada con un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de al menos el 83 % en masa y un contenido de SiO<sub>2</sub> inferior al 7 % en masa. A este respecto, el contenido total de SiO<sub>2</sub> de la mezcla se encuentra en menos del 4 % en masa. De acuerdo con los ejemplos del documento US 4.954.463, la mezcla contiene del 10 al 20 % en masa de bauxita sinterizada con un tamaño de grano inferior a 0,224 mm.

20 El documento DE 43 19 741 C2 divulga un procedimiento para la producción de productos refractarios a base de óxido de magnesio, partiendo de granulación de magnesia sinterizada y/o fundida con al menos el 95 % en masa de MgO. La granulación de magnesia se mezcla con granulación de óxido de aluminio porosa de un tamaño de al menos 0,5 mm, se moldea y se cuece. Como materia prima de aluminio se usa preferentemente alúmina calcinada. Además se mencionan la arcilla tabular y el corindón fundido. La materia prima de aluminio preferentemente presenta además un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de al menos el 97 % en masa. Debido a su alta pureza, de acuerdo con el documento DE 43 19 741 C2 se garantiza una alta refractariedad de los ladrillos fabricados a partir de esto.

25 Además, se conoce por el documento WO 2004/056718 A2 usar como componente elastificante un aluminato de calcio con una relación de CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 0,14 y 0,2, en particular la fórmula química CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. El componente elastificante presenta preferentemente la fórmula de óxido CaO · 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o la fórmula breve CA<sub>6</sub>.

30 De acuerdo con el documento WO 2007/096246 A2, como aditivo elastificante se usa un material de forsterita o una mezcla que forma un material de forsterita.

35 El documento WO 2019/053167 A1 divulga un procedimiento para la producción de una granulación de magnesia sinterizada, en donde la magnesia sinterizada se produce mediante sinterizado de piezas en bruto, en particular pellets, a partir de harina de MgO, preferentemente a partir de harina de magnesia cáustica de MgO, y a continuación trituración mecánica de las piezas en bruto, en donde se sinteriza de modo que la granulación presente una porosidad de grano (porosidad total) de acuerdo con la norma DIN EN 993-1:1195-04 y DIN EN 993-18:1999-01 del 15 al 38 % en volumen, preferentemente del 20 al 38 % en volumen. Además, el documento WO 2019/053167 A1 divulga una mezcla que contiene la granulación de magnesia sinterizada para la producción de un producto refractario cerámico grueso. Como componente adicional, la mezcla puede contener espinela de aluminato de magnesio, bauxita, alúmina, hercinita, pleonasto, mena de cromo, espinela pleonástica, óxido de zirconio, olivina y/o forsterita.

40 El objetivo de la presente invención es proporcionar una mezcla para la producción de un producto moldeado, básico refractario cerámico grueso, en donde el producto debe presentar una buena estabilidad frente a cambios de temperatura así como una estabilidad frente a la temperatura suficiente y debe poder producirse de forma económica.

45 Otro objetivo de la invención es la facilitación de un producto producido a partir de la mezcla, de un procedimiento para su producción y un revestimiento interior con mampostería de un horno industrial con un producto de este tipo y un horno industrial con un revestimiento interior con mampostería de este tipo.

50 Estos objetivos se solucionan mediante una mezcla con las características de la reivindicación 1, un producto con las características de la reivindicación 9, un procedimiento con las características de la reivindicación 12, un revestimiento interior con mampostería con las características de la reivindicación 13 así como un horno industrial con las características de la reivindicación 16. Los perfeccionamientos ventajosos de la invención están caracterizados en las reivindicaciones dependientes que siguen en cada caso.

55 El objetivo se soluciona en particular mediante una mezcla seca para la producción de un producto de espinela de magnesia cerámico grueso, refractario, moldeado, cocido o no cocido, en particular para un revestimiento de trabajo o una mampostería de relleno de un horno industrial de gran volumen, preferentemente de una instalación de horno para cemento, de un horno de cuba para calcinar u horno rotativo tubular de cal, de un horno de magnesita o dolomita, o de un horno calentador o de un horno para la producción de energía o de un horno de la producción de acero o de

un horno de la industria de metales no ferrosos,  
que presenta una mezcla de sustancias secas que está constituida por

5 a) un componente de magnesia granular de al menos una magnesia con un contenido de MgO < 91,5 % en masa, preferentemente < 90 % en masa, de manera especialmente preferente < 89 % en masa, como componente principal, y

10 b) un componente elastificante granular en una cantidad del 2 al 10 % en masa, preferentemente del 3 al 8 % en masa, de manera especialmente preferente del 4 al 6 % en masa, de al menos una bauxita sinterizada, en donde el componente elastificante presenta un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08  $\leq 2,5$  mm, preferentemente de  $\leq 2$  mm, y el componente elastificante presenta granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de  $\leq 0,5$  mm como máximo en una cantidad de  $\leq 25$  % en masa, preferentemente  $\leq 20$  % en masa, preferentemente  $\leq 15$  % en masa.

15 El contenido de MgO del componente principal asciende preferentemente a < 90 % en masa, de manera especialmente preferente < 89 % en masa.

20 La mezcla seca puede presentar además también otro componente de magnesia granular de al menos una magnesia con un contenido de MgO más alto que el componente principal.

25 Por consiguiente, el objetivo se soluciona también mediante una mezcla seca para la producción de un producto de espinela de magnesia cerámico grueso, refractario, moldeado, cocido o no cocido, en particular para un revestimiento de trabajo o una mampostería de relleno de un horno industrial de gran volumen, preferentemente de una instalación de horno para cemento, de un horno de cuba para calcinar u horno rotativo tubular de cal, de un horno de magnesita o dolomita, o de un horno calentador o de un horno para la producción de energía o de un horno de la producción de acero o de un horno de la industria de metales no ferrosos,  
que presenta una mezcla de sustancias secas que está constituida por

30 a) un componente de magnesia granular de al menos una magnesia con un contenido de MgO < 91,5 % en masa, preferentemente < 90 % en masa, de manera especialmente preferente < 89 % en masa, como componente principal en una cantidad de  $\geq 70$  % en masa, preferentemente una cantidad de  $\geq 85$  % en masa,

35 b) un componente elastificante granular en una cantidad del 2 al 10 % en masa, preferentemente del 3 al 8 % en masa, de manera especialmente preferente del 4 al 6 % en masa, de al menos una bauxita sinterizada, en donde el componente elastificante presenta un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08  $\leq 2,5$  mm, preferentemente de  $\leq 2$  mm, y el componente elastificante presenta granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de  $\leq 0,5$  mm como máximo en una cantidad de  $\leq 25$  % en masa, preferentemente  $\leq 20$  % en masa, preferentemente  $\leq 15$  % en masa, y

40 c) otro componente de magnesia granular de al menos una magnesia con un contenido de MgO más alto que el componente principal.

45 De acuerdo con una forma de realización preferida, el componente principal presenta un contenido de MgO < 90 % en masa y el contenido de MgO promedio de todos los tipos de magnesia de la mezcla de sustancias secas tomados de manera conjunta asciende a  $\leq 91,5$  % en masa.

50 De acuerdo con otra forma de realización preferida, el componente principal presenta un contenido de MgO del 85 a < 90 % en masa y el contenido de MgO promedio de todos los tipos de magnesia de la mezcla de sustancias secas tomados de manera conjunta asciende a  $\leq 91,5$  % en masa.

55 De acuerdo con otra forma de realización preferida, el componente principal presenta un contenido de MgO < 89 % en masa y el contenido de MgO promedio de todos los tipos de magnesia de la mezcla de sustancias secas tomados de manera conjunta asciende a  $\leq 91,5$  % en masa, preferentemente a  $\leq 90$  % en masa.

60 De acuerdo con otra forma de realización preferida, el componente principal presenta un contenido de MgO del 87 a < 89 % en masa y el contenido de MgO promedio de todos los tipos de magnesia de la mezcla de sustancias secas tomados de manera conjunta asciende a  $\leq 91,5$  % en masa, preferentemente a  $\leq 90$  % en masa.

A continuación, se explica con más detalle la invención mediante un dibujo a modo de ejemplo. Muestran:

65 Figura 1: un registro microscópico óptico de un grano de elastificante formado a partir de bauxita sinterizada en un ladrillo de acuerdo con la invención después de la cocción de producción

Figura 2: distribución de Al y Mg en un grano de elastificante formado a partir de bauxita sinterizada en un ladrillo de acuerdo con la invención (izquierda) y en un grano de elastificante formado a partir de alúmina en un ladrillo no de acuerdo con la invención (derecha)

Figura 3: distribución de Ca y Si en el grano de elastificante formado a partir de bauxita sinterizada en el ladrillo de acuerdo con la invención (izquierda) y en el grano de elastificante formado a partir de alúmina en un ladrillo no de acuerdo con la invención (derecha)

5 Sorprendentemente, en el marco de la invención se encontró que es posible producir un producto de espinela de magnesia con buenas propiedades mecánicas y termomecánicas y suficiente refractariedad a partir de una mezcla que contiene una mezcla de sustancias secas minerales, que contiene un componente de magnesia granular impuro como componente principal, cuando se usa un componente elastificante de bauxita sinterizada para la elastificación in situ.

10 Impuro significa a este respecto que el componente de magnesia está constituido por al menos una magnesia con un contenido de MgO de únicamente < 91,5 % en masa, preferentemente < 90 % en masa, de manera especialmente preferente < 89 % en masa. De acuerdo con la invención, el componente de magnesia granular impuro está contenido en la mezcla de sustancias secas de la mezcla en una cantidad de  $\geq 70$  % en masa, preferentemente  $\geq 85$  % en masa.

15 De acuerdo con la invención, el contenido de MgO de la magnesia impura asciende por consiguiente preferentemente a del 85 a < 91,5 % en masa, preferentemente a del 85 a < 90 % en masa, de manera especialmente preferente a del 87 a < 89 % en masa.

20 Siempre que no se indique lo contrario, el contenido de MgO, el contenido de  $Al_2O_3$ , el contenido de  $SiO_2$  y el contenido de los óxidos acompañantes de las materias primas se determinan por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con la norma DIN EN ISO 12667:2013-2.

25 Además, en el caso de la al menos una magnesia del componente de magnesia impura se trata preferentemente de una granulación triturada. La magnesia del componente de magnesia impura está constituida preferentemente de manera exclusiva por granulación (granulaciones) triturada(s).

30 Por regla general, la refractariedad disminuye cuando se usan materias primas impuras. Esto se debe a que las materias primas impuras contienen una proporción relativamente alta de óxidos acompañantes o partes constituyentes secundarias o impurezas. La magnesia contiene en particular CaO,  $SiO_2$  así como  $Fe_2O_3$  como óxidos acompañantes. Estas impurezas pueden influir de manera perjudicial en las reacciones que tienen lugar in situ durante el proceso de cocción. El resultado son defectos estructurales y una menor refractariedad. La formación de grietas más allá de las microgrietas deseadas puede conducir a pérdidas de resistencia, que originan desconchamientos durante el uso. Por consiguiente, se impide al experto por regla general usar materias primas impuras, aunque éstas sean generalmente más baratas.

35 En el marco de la invención, ahora se ha descubierto sorprendentemente que se puede obtener un producto de espinela de magnesia con buenas propiedades mecánicas y termomecánicas y suficiente refractariedad cuando se usa un componente elastificante granular de al menos una bauxita sinterizada para la formación de espinela de MA in situ. De acuerdo con la invención, el componente elastificante está contenido en la mezcla de sustancias secas de la mezcla en una cantidad del 2 al 10 % en masa, preferentemente del 3 al 8 % en masa, de manera especialmente preferente del 4 al 6 % en masa, con respecto a la masa seca de la mezcla de sustancias secas.

40 Además, de acuerdo con la invención, el componente elastificante presenta un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de  $\leq 2,5$  mm, preferentemente de  $\leq 2,0$  mm.

45 Además, de acuerdo con la invención se ha demostrado que la proporción de granos finos del componente elastificante no debe ser demasiado alta. Esto se debe a que la proporción de granos finos reactiva puede conducir a una composición modificada de la fase mineral en la fase de unión.

50 De acuerdo con la invención, el componente elastificante presenta granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de  $\leq 0,5$  mm como máximo en una cantidad de hasta el 25 % en masa, preferentemente hasta el 20 % en masa, de manera especialmente preferente hasta el 15 % en masa. O bien la cantidad de granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de  $\leq 0,5$  mm asciende a del 0 al 25 % en masa, preferentemente a del 0 al 20 % en masa, de manera especialmente preferente a del 0 al 15 % en masa.

55 Por la razón mencionada anteriormente, el componente elastificante presenta preferentemente además granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de  $\leq 0,2$  mm como máximo en una cantidad de hasta el 10 % en masa, preferentemente hasta el 7 % en masa, de manera especialmente preferente hasta el 5 % en masa. O bien la cantidad de granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de  $\leq 0,2$  mm asciende a del 0 al 10 % en masa, preferentemente a del 0 al 7 % en masa, de manera especialmente preferente a del 0 al 5 % en masa.

60 Además, el componente elastificante presenta preferentemente granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de  $> 2$  mm como máximo en una cantidad de  $\leq 25$  % en masa, preferentemente  $\leq 20$  %

en masa, de manera especialmente preferente  $\leq 10\%$  en masa. O bien la cantidad de granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de  $> 2\text{ mm}$  asciende preferentemente a del 0 al 25 % en masa, preferentemente a del 0 al 20 % en masa, de manera especialmente preferente a del 0 al 10 % en masa.

5 Las indicaciones de cantidad mencionadas anteriormente se refieren por supuesto a la cantidad total de componente elastificante.

Además, en el caso de la al menos una bauxita sinterizada igualmente se trata preferentemente de una granulación triturada. Preferentemente, el componente elastificante presenta exclusivamente granulación (granulaciones) triturada(s).

En particular fue sorprendente que fuera posible producir un producto de espinela de magnesia con buenas propiedades mecánicas y termomecánicas y suficiente refractariedad a partir de dos materias primas impuras, concretamente una magnesia impura y una materia prima de aluminio impura, concretamente la bauxita sinterizada. Esto se debe a que la propia bauxita sinterizada es una materia prima de aluminio impura en comparación con la alúmina y preferentemente presenta únicamente un contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  del 70 al 92 % en masa, preferentemente del 78 al 91 % en masa. Por consiguiente, debido a la alta proporción de óxidos acompañantes tanto en la materia prima de magnesia como en la bauxita sinterizada, era de esperar en realidad que no se pudieran conseguir buenas propiedades mecánicas, termomecánicas y refractariedades.

A este respecto, sorprendentemente también se determinó en el marco de la invención que con materias primas de alúmina más puras no pueden conseguirse buenas propiedades. Esto se explicará con más detalle en el marco de los ejemplos de realización.

25 Preferentemente, en el caso de la al menos una magnesia del componente principal se trata de magnesia sinterizada o magnesia fundida. Preferentemente se trata de magnesia sinterizada.

Además, la al menos una magnesia del componente principal presenta preferentemente las siguientes propiedades, en donde pueden realizarse éstas individualmente o en cualquier combinación de acuerdo con la invención:

30

Tabla 1: Contenidos de óxido secundario de la magnesia del componente principal

		preferentemente
Contenido de $\text{SiO}_2$ [% en masa]	del 0,5 al 3	del 0,7 al 2,5
Contenido de $\text{CaO}$ [% en masa]	del 0,5 al 4	del 1,0 al 3,5
Contenido de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [% en masa]	del 0,2 al 10,0	del 0,5 al 9,5
Contenido de $\text{MnO}$ [% en masa]	del 0 al 1,5	del 0,1 al 0,7

Además, el componente principal presenta una distribución de tamaño de grano que es habitual para la producción de un producto de espinela de magnesia cerámico grueso, preferentemente de un ladrillo de espinela de magnesia. Es decir, el componente principal presenta tanto una proporción de granos finos como una proporción de granos gruesos. A este respecto tanto la proporción de granos finos como la proporción de granos gruesos presentan preferentemente una distribución de tamaño de grano constante.

Con proporción de granos finos se designan en el marco de la invención todas las granulaciones de  $\leq 1\text{ mm}$ . La proporción de granos gruesos presenta de manera correspondiente tamaños de grano de  $> 1\text{ mm}$ .

El componente principal presenta preferentemente además un tamaño de grano máximo de  $\leq 7\text{ mm}$ , preferentemente  $\leq 6,5\text{ mm}$ .

45 También es ventajoso cuando la magnesia impura presenta un alto contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esto se debe a que se determinó que la ferrita de magnesio contenida en la magnesia es una fase estable que no altera la estructura. Esto puede repercutir favorablemente en la resistencia y el comportamiento de fijación. La magnesia impura presenta preferentemente un contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del 0,2 al 10 % en masa, preferentemente del 0,5 al 9,5 % en masa.

50 Como ya se ha explicado, el componente elastificante está constituido por al menos una bauxita sinterizada (= bauxita refractaria). La bauxita sinterizada es una materia prima de aluminio claramente más impura que, por ejemplo, la alúmina. Lo más sorprendente es que de acuerdo con la invención se ha descubierto que con el uso de bauxita sinterizada pueden conseguirse propiedades claramente mejores de los productos producidos a partir de la mezcla que con el uso de alúmina. Sin embargo, al mismo tiempo, la bauxita sinterizada es también una materia prima de aluminio relativamente económica.

55 La al menos una bauxita sinterizada del componente elastificante presenta a este respecto preferentemente las siguientes propiedades, en donde pueden realizarse éstas individualmente o en cualquier combinación de acuerdo con la invención:

Tabla 2: Propiedades de la bauxita sinterizada del componente elastificante

		preferentemente
Contenido de SiO <sub>2</sub> [% en masa]	del 4 al 20	del 6 al 15
Contenido de CaO [% en masa]	del 0,1 al 1,5	del 0,2 al 0,5
Contenido de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [% en masa]	del 0,5 al 4	del 0,9 al 2
Contenido de TiO <sub>2</sub> [% en masa]	del 0,5 al 4	del 2 al 3,5

5 Básicamente puede partirse a este respecto de que la refractariedad disminuye con contenido de CaO y/o SiO<sub>2</sub> creciente, de modo que en realidad se impide al experto utilizar una materia prima de este tipo como componente elastificante.

Además, el componente elastificante presenta una distribución de tamaño de grano dentro del intervalo indicado. La distribución de tamaño de grano es preferentemente constante.

10 Adicionalmente al componente principal, la mezcla de acuerdo con la invención puede contener además otro componente de magnesia granular. El otro componente de magnesia está constituido por al menos una magnesia con un contenido de MgO más alto que el contenido de MgO del componente principal. El otro componente de magnesia granular está contenido preferentemente en la mezcla de sustancias secas en una cantidad del 5 al 28 % en masa, preferentemente del 10 al 22 % en masa, con respecto a la masa seca de la mezcla de sustancias secas.

20 El contenido de MgO promedio de todos los tipos de magnesia en la mezcla de sustancias secas tomados de manera conjunta, o sea del componente principal y, si está presente, del otro componente de magnesia tomados de manera conjunta, asciende a este respecto preferentemente a del 85 al 91,5 % en masa, preferentemente a del 87 al 90 % en masa, de manera especialmente preferente a del 87 al 89 % en masa.

25 O bien el contenido de MgO promedio de todos los tipos de magnesia en la mezcla de sustancias secas tomados de manera conjunta, o sea del componente principal y, si está presente, del otro componente de magnesia tomados de manera conjunta, asciende preferentemente a  $\leq 91,5$  % en masa, preferentemente a  $\leq 90$  % en masa, preferentemente a  $\leq 89$  % en masa.

30 Además, en el caso de la al menos una magnesia del otro componente de magnesia granular igualmente se trata preferentemente de una granulación triturada. El otro componente de magnesia granular preferentemente presenta exclusivamente granulación (granulaciones) triturada(s).

Preferentemente, la mezcla de sustancias secas presenta exclusivamente granulación (granulaciones) triturada(s).

35 En particular, todos los tipos de magnesia tomados de manera conjunta, o sea el componente principal y, si está presente, el otro componente de magnesia tomados de manera conjunta, presentan una distribución de grano, preferentemente constante, que es habitual para la producción de un producto de espinela de magnesia cerámico grueso, preferentemente de un ladrillo de espinela de magnesia. Es decir, los tipos de magnesia presentan de manera conjunta tanto una proporción de granos finos como una proporción de granos gruesos. A este respecto tanto la proporción de granos finos como la proporción de granos gruesos presentan preferentemente una distribución de grano constante.

40 Los tipos de magnesia presentan preferentemente además un tamaño de grano máximo de  $\leq 7$  mm, preferentemente  $\leq 6,5$  mm.

45 La relación de CaO/SiO<sub>2</sub> de todas las partes constituyentes de la mezcla de sustancias secas tomadas de manera conjunta asciende preferentemente a de 1,2 a 3,0, preferentemente a de 1,5 a 2,5. Para la determinación de la relación de CaO/SiO<sub>2</sub> de todas las partes constituyentes se suma a este respecto en cada caso el contenido de CaO o SiO<sub>2</sub> de las partes constituyentes individuales y a partir de esto se calcula la relación de CaO/SiO<sub>2</sub>.

50 El contenido de MnO promedio de todas las partes constituyentes de la mezcla seca asciende además preferentemente a  $< 1,0$  % en masa, preferentemente a  $< 0,8$  % en masa.

Preferentemente, la mezcla no presenta a este respecto ninguna materia prima que esté compuesta principalmente de MnO o MnO<sub>2</sub> o Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

55 Como ya se ha explicado, se ha mostrado sorprendentemente que los productos refractarios producidos a partir de la mezcla de acuerdo con la invención presentan una buena estabilidad frente al cambio de temperatura (TWB), un módulo de elasticidad y G bajo así como una buena resistencia a la compresión en frío y una buena resistencia a la flexión en frío, con al mismo tiempo buena refractariedad.

Para la producción del producto refractario, la mezcla de acuerdo con la invención puede presentar adicionalmente o bien de manera aditiva a la mezcla de sustancias secas minerales al menos un aglutinante seco o sólido. De manera aditiva significa que la cantidad de aglutinante se añade de manera aditiva y se refiere a la masa seca total de la mezcla de sustancias secas.

5 La mezcla de acuerdo con la invención contiene el aglutinante seco preferentemente en una cantidad total del 0 al 4 % en masa, preferentemente del 0 al 3 % en masa, con respecto a la masa seca de la mezcla de sustancias secas.

10 En el caso del al menos un aglutinante seco se trata de un aglutinante adecuado para productos refractarios. Estos aglutinantes se especifican, por ejemplo, en Praxishandbuch, página 28/punto 3.2.

15 Además, la mezcla puede contener también adicionalmente o bien de manera aditiva a la mezcla de sustancias secas minerales al menos un aditivo seco para materiales refractarios, preferentemente en una cantidad total de < 5 % en masa (= del 0 a < 5 % en masa), preferentemente < 3 % en masa (= del 0 a < 3 % en masa), con respecto a la mezcla de sustancias secas.

20 En el caso del aditivo seco se trata de un aditivo adecuado para productos refractarios. El aditivo puede ser mineral o químico. Aditivos adecuados se especifican, por ejemplo, en Praxishandbuch, página 28/punto 3.3. Se usan para mejorar la procesabilidad o deformabilidad o para modificar la estructura de los productos y así lograr propiedades especiales. Sin embargo, la mezcla preferentemente no contiene ningún aditivo.

25 Es evidente que la proporción de la mezcla de sustancias secas en la mezcla es tan alta que a partir de esto puede producirse un producto de espinela de magnesia. Preferentemente, la mezcla de acuerdo con la invención está constituida en al menos el 90 % en peso, preferentemente en al menos el 95 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 98 % en peso, en particular en el 100 % en peso por la mezcla de sustancias secas, con respecto a la cantidad total de la mezcla.

30 Para la producción de productos de espinela de magnesia moldeados, en particular ladrillos de espinela de magnesia, a partir de la mezcla de acuerdo con la invención se produce una mezcla o masa de moldeo o una masa fresca de mezcla a partir de la mezcla seca con al menos un aglutinante líquido y/o agua. Si la mezcla contiene un aglutinante líquido, no es necesario agregar agua, pero es posible. Además, la adición de aglutinante líquido no es necesaria, pero es posible si la mezcla contiene al menos un aglutinante seco.

35 La cantidad total de aglutinante líquido en la masa fresca de mezcla o masa de moldeo asciende preferentemente a del 2 al 6 % en masa, preferentemente a del 3 al 5 % en masa, con respecto a la masa seca de la mezcla de sustancias secas.

40 Preferentemente, en el caso del al menos un aglutinante líquido se trata de un aglutinante del siguiente grupo: aglutinante de resina sintética termoendurecible, en particular resina de fenol-formaldehído o melaza o sulfonato de lignina, o de un aglutinante libre de azufre, en particular de un aglutinante a base de dextrosa, un ácido orgánico, sacarosa, un aglutinante de  $Al_2O_3$ , ácido fosfórico, un aglutinante de fosfato, vidrio soluble, silicato de etilo o un sulfato, por ejemplo sulfato de magnesio o sulfato de aluminio, o un sistema sol-gel.

45 Dado el caso puede añadirse también aún al menos un aditivo líquido, que igualmente se añade de manera aditiva a la mezcla de sustancias secas.

En el caso del aditivo líquido se trata, por ejemplo, de un agente humectante.

50 La cantidad total de aditivo líquido en la masa fresca de mezcla asciende preferentemente a < 1,0 % en masa (= del 0 a < 1 % en masa), preferentemente a < 0,5 % en masa (= del 0 a < 0,5 % en masa), con respecto a la masa seca de la mezcla de sustancias secas.

55 Para la distribución óptima del o de los aglutinantes y/o del agua y, dado el caso, del al menos un aditivo, se mezcla, por ejemplo, durante 3 a 10 minutos.

La mezcla se coloca en moldes y se prensa, de modo que se forman cuerpos moldeados. Las presiones de prensado se encuentran en los intervalos habituales, por ejemplo, en 60-180 MPa, preferentemente en 100-150 MPa.

60 Un secado se realiza preferentemente después del prensado, por ejemplo entre 60 y 200 °C, en particular entre 90 y 140 °C. El secado se realiza preferentemente hasta obtener una humedad residual entre el 0,1 y 0,6 % en masa, en particular entre el 0,2 y el 0,5 % en masa, determinada de acuerdo con la norma DIN 51078:2002-12.

65 Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, en particular los ladrillos, pueden usarse sin cocer o recocidos o cocidos. Sin embargo, se usan preferentemente cocidos.

Los ladrillos prensados verdes se someten a recocido en un horno de cochura cerámica, por ejemplo, un horno de

túnel, entre 200 y 800 °C, en particular entre 500 y 800 °C.

Para la cochura, los ladrillos prensados, preferentemente secados se cuecen cerámicamente en un horno de cochura cerámica, por ejemplo, un horno de túnel, preferentemente entre > 800 y 1800 °C, en particular entre 1400 y 1700 °C. Se prefiere la cocción oxidante, pero dependiendo de la composición del material, también puede ser ventajosa la cocción reductora.

Los productos moldeados cocidos, en particular los ladrillos, presentan una muy buena resistencia a la compresión en frío de acuerdo con la norma DIN EN 993-5:1998-12, preferentemente de 40 a 120 MPa, en particular de 50 a 90 MPa.

La resistencia a la flexión en frío según la norma DIN EN 993-6:1995-04 de los productos moldeados, cocidos de acuerdo con la invención, en particular de los ladrillos, se encuentra preferentemente en de 3 a 10 MPa, en particular en de 4 a 7 MPa.

Además, los productos moldeados cocidos, en particular los ladrillos, presentan preferentemente un punto de ablandamiento bajo presión  $T_{0,5}$  de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1893: 2008-09 de 1100 a 1750 °C, preferentemente de 1200 a 1600 °C.

Además, los productos moldeados cocidos, en particular los ladrillos, presentan preferentemente una deformación por recalado  $Z_{máx.}$  a 1700 °C de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1893: 2008-09 del 0,5 al 5 % lin., preferentemente del 1 al 4 % lin.

Además, los productos moldeados cocidos de acuerdo con la invención, en particular los ladrillos, presentan preferentemente un módulo E (módulo de elasticidad) de 15 a 35 GPa, preferentemente de 18 a 30 GPa.

El módulo G (módulo de cizallamiento) de los productos moldeados cocidos de acuerdo con la invención, en particular de los ladrillos, asciende preferentemente a de 7 a 16 GPa, preferentemente a de 8 a 14 GPa.

El módulo E y el módulo G se determinaron con el GrindoSonic MK6.

La estabilidad frente al cambio de temperatura determinada según la norma DIN EN 993-11:2008-03 con aire a una temperatura de prueba elevada de 1200 °C de los productos moldeados, cocidos de acuerdo con la invención, en particular de los ladrillos, se encuentra preferentemente en > 30 ciclos de enfriamiento brusco, en particular en > 50 ciclos de enfriamiento brusco.

Los productos moldeados, cocidos, en particular los ladrillos, presentan preferentemente además una porosidad abierta del 12 al 28 % en volumen, preferentemente del 13 al 20 % en volumen, determinada de acuerdo con la norma DIN EN 993-1:1995-04.

Y/o presentan preferentemente una densidad aparente de 2,60 a 3,15 g/cm<sup>3</sup>, en particular de 2,75 a 3,10 g/cm<sup>3</sup>, determinada de acuerdo con la norma DIN 993-1:1995-04.

Todas las propiedades mencionadas anteriormente de los productos de acuerdo con la invención, incluida la mezcla, son en cada caso de manera individual y en cualquier combinación de acuerdo con la invención.

Las buenas propiedades mecánicas y térmicas se deben en particular a que durante la cochura no se producen alteraciones estructurales. Esto se muestra en particular también debido a que durante la cochura no se produce ningún aumento significativo del volumen.

La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos:

En una primera serie de ensayos se produjeron como ejemplos comparativos ladrillos a partir de dos tipos de magnesia de diferente pureza con un contenido de MgO > 94 % en masa. Se usó alúmina (BSA = Brown Sintered Alumina) con un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 96,5 % en masa como componente elasticificante.

En una segunda serie de ensayos se produjeron como ejemplos comparativos ladrillos a partir de una magnesia impura con un contenido de MgO < 88 % en masa. Se usó de nuevo la alúmina con un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 96,5 % en masa como componente elasticificante.

En una tercera serie de ensayos se produjeron como ejemplos comparativos ladrillos a partir de los dos tipos de magnesia pura y de la magnesia impura. Se usaron dos bauxitas sinterizadas diferentes con un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 90,5 % en masa o del 79,6 % en masa como componente elasticificante y en una fracción de grano de 0-1 mm.

En una cuarta serie de ensayos se produjeron ladrillos de acuerdo con la invención a partir de la magnesia impura y de las dos bauxitas sinterizadas con fracciones de grano de acuerdo con la invención.

Las propiedades de las materias primas usadas están expuestas en las siguientes tablas:

Tabla 3: Propiedades de las materias primas de magnesia usadas

	DBM 1	DBM 2	DBM 3
Densidad aparente de grano Dg/cm <sup>3</sup>	3,28	3,19	3,33
Análisis químico % en masa			
SiO <sub>2</sub>	0,89	2,11	0,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,48	0,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	0,99	8,05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,02	0,01
MnO	0,08	0,07	0,46
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,11	0,05
CaO	2,20	1,68	2,57
MgO	95,58	94,48	87,95
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,02	0,02
Pérdida de G	0,11	0,12	0,18
C+S	3,09	3,79	3,15
C/S	2,47	0,80	4,43

Tabla 4: Propiedades de las materias primas de aluminio usadas

	Alúmina 96,5	Bauxita 1	Bauxita 2
Densidad aparente de grano Dg/cm <sup>3</sup>	3,50	3,20	3,07
Análisis químico % en masa			
SiO <sub>2</sub>	0,90	4,57	13,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,50	90,47	79,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	1,64	1,81
MnO	0,01	0,01	0,01
TiO <sub>2</sub>	1,20	2,90	3,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,07	0,29
CaO	0,01	0,03	0,55
MgO	0,30	0,05	0,22
Na <sub>2</sub> O	0,30	0,02	0,06
Pérdida de G	0,05	0,12	0,18

5

La producción de los ladrillos se realizó de la siguiente manera:

A partir de la respectiva mezcla se produjo una masa de moldeo. Para la distribución óptima del aglutinante se mezcló durante 4 minutos. La masa de moldeo se colocó en moldes y se prensó, de modo que se formaron ladrillos. Después del prensado se realizó un secado a 110 °C durante un tiempo de 8 h hasta obtener una humedad residual del 0,1 % en masa, determinada de acuerdo con la norma DIN 51078:2002-12. A continuación, los ladrillos se cocieron de manera oxidante.

10

En las tablas siguientes se indican las mezclas usadas y las propiedades de los ladrillos producidos a partir de las mismas, así como la temperatura de cochura. En el caso de la bauxita sinterizada y de la alúmina, en el caso de las granulaciones indicadas se trata de fracciones de grano y en el caso de los tipos de magnesia se trata de grupos de grano:

15

## ES 2 969 011 T3

Tabla 5: Mezclas y resultados de la serie de ensayos 1

Temperatura de cochura N.º de mezcla:		1430 °C V1a	1430 °C V1b
Aglutinante	Sulfonato de lignina (conc. al 45 %)	3,6	3,6
Formato	mm	70/65×200×220	70/65×200×220
Presión de moldeo	MPa	180	180
DBM 1	2-4	27,0	
DBM 1	1-2	20,0	
DBM 1	0-1	14,0	
DBM 1	Harina	34,0	
DBM 2	2-4		27,0
DBM 2	1-2		20,0
DBM 2	0-1		14,0
DBM 2	Harina		34,0
Alúmina 96,5	0,5-1,0	5,0	5,0
Comentario		ESTADO DE LA TÉCNICA sin grietas	ESTADO DE LA TÉCNICA sin grietas
Densidad aparente acabada	g/cm <sup>3</sup>	2,92	2,80
Módulo E	GPa	24,02	16,04
Módulo G	GPa	11,41	8,15
KDF	MPa	87,25	51,45
KBF	MPa	6,14	4,36
Porosidad	% en volumen	16,68	19,23
TWB, aire, 1200 °C	Ciclos	1/->30	1/->30
Contracción	% lin.	-0,28	-1,84
DE:D <sub>máx</sub>	% lin.	1,79	1,51
T <sub>0</sub>	°C	1556	1331
T <sub>0,5</sub>	°C	-	1471
T <sub>1</sub>	°C	-	1523
T <sub>2</sub>	°C	-	1601
T <sub>5</sub>	°C	-	
Z <sub>máx</sub> (1700 °C)	% lin.	0,21	4,76

Tabla 6: Mezclas y resultados de la serie de ensayos 2

Temperatura de coadura N.º de mezcla:	1430 °C		1430 °C		1430 °C	
	V2a	V2b	V2c	V2d	V2e	V2f
Aglutinante	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Formato	70/65×200×220					
Presión de moldeo	70/65×200×220					
DBM 2	180	180	180	180	180	180
DBM 3	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
DBM 3	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
DBM 3	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
DBM 3	14,0	15,0	16,0	17,0	17,0	17,0
DBM 3	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Bauxita 1	0,5-1,6					
Bauxita 1	0,5-1,0					
Alumina 96.5	0,5-1,0					
Comentario	ESTRUCTURA DE LADRILLO INESTABLE / DAÑOS EN LADRILLO					
Densidad aparente acabada	5,0	4,0	3,0	2,0	2,0	2,0
Módulo E	figeras grietas	grietas	grietas	grietas	grietas	grietas
Módulo G	2,93	2,92	2,92	2,92	2,92	2,98
KDF	14,11	14,78	15,38	15,38	15,38	23,27
KBF	7,43	7,67	8,09	8,09	8,09	11,67
Porosidad	47,00	48,65	44,15	44,15	44,15	62,30
TWB, aire, 1200 °C	3,91	3,40	3,95	3,95	3,95	4,56
Contracción	17,45	17,39	18,15	18,15	18,15	16,62
DE:D <sub>máx</sub>	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30
T <sub>0</sub>	-1,06	-1,64	-1,44	-1,44	-1,44	-0,56
T <sub>0,5</sub>	1,51	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
T <sub>1</sub>	1298	1449	1499	1565	1565	1565
T <sub>2</sub>	1449	1499	1565	1565	1565	1565
T <sub>5</sub>	1499	1565	1565	1565	1565	1565
Z <sub>máx</sub> (1700 °C)	4,72	4,72	4,72	4,72	4,72	4,72
	(no determinado debido a defectos estructurales y grietas)					

Tabla 7. Mezclas y resultados de la serie de ensayos 3

Temperatura de cocadura N.º de mezcla:	1430 °C		1430 °C		1430 °C		1430 °C		1430 °C		1430 °C		1430 °C	
	V3a	V3b	V3c	V3d	V3e	V3f	V3g	V3h	V3i	V3j	V3k	V3l	V3m	V3n
Aglutinante	Sulfonato de lignina (conc. al 45 %)													
Formalo 70/65x200x220	3,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Presión de moldeo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
DBM 1	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
DBM 1	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
DBM 1	20,0	15,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
DBM 1	14,0	19,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
DBM 1	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0
DBM 2						27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
DBM 2						20,0	15,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
DBM 2						14,0	19,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
DBM 2						34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0
DBM 3											20,0	20,0	20,0	20,0
DBM 3											28,0	28,0	28,0	28,0
DBM 3											23,0	23,0	23,0	23,0
DBM 3											14,0	14,0	14,0	14,0
DBM 3											10,0	10,0	10,0	10,0
Bauxita 1	5,0			3,0		5,0			3,0		5,0			3,0
Bauxita 1		5,0		2,0					2,0					2,0
Bauxita 1			5,0							5,0				
Bauxita 2					3,0									3,0
Bauxita 2					2,0									2,0
Comentario														
Densidad aparente acabada	2,93	2,90	2,89	2,89	2,87	2,93	2,93	2,95	2,93	2,92	3,02	3,04	3,04	3,04
Módulo E	29,62	23,32	20,91	23,99	23,90	23,37	24,46	25,83	23,93	26,59	22,95	24,82	24,82	24,82
Módulo G	14,32	11,51	10,35	11,58	12,27	13,05	13,85	14,48	13,15	14,81	12,94	13,67	13,67	13,67
KDF	112,30	79,00	70,60	77,60	74,20	111,20	108,30	112,01	113,00	110,70	96,30	102,70	102,70	102,70
KBF	7,68	5,16	5,36	6,27	6,14	6,39	5,41	5,94	6,21	6,74	6,04	5,51	5,51	5,51

(continuación)

	1430 °C	1430 °C	1430 °C	1430 °C	1430 °C	1430 °C	1430 °C	1430 °C	1430 °C	1430 °C	1430 °C	
Temperatura de coctura	V3a	V3b	V3c	V3d	V3e	V3f	V3g	V3h	V3i	V3j	V3k	V3l
N° de mezcla:	15,86	17,65	17,54	17,37	17,08	16,37	16,30	15,49	16,42	16,57	15,24	14,71
Porosidad	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30
TWS, aire, 1200 °C	-0,21	0,14	0,00	0,00	0,00	-0,14	0,00	-0,07	-0,04	0,11	0,28	0,42
Contracción	1,90			1,81		1,68			1,73		1,69	1,74
DE: D <sub>fin</sub> máx	1462			1463		1383			1371		1349	1358
T <sub>0</sub>	1678			1668		1533			1521		1448	1496
T <sub>0,5</sub>	-			-		1594			1579		1502	1571
T <sub>1</sub>	-			-		1658			1653		1571	1639
T <sub>2</sub>	-			-		-			-		1638	-
T <sub>5</sub>	-			-		-			-		iRotural	iRotural
Z <sub>máx</sub> (1700 °C)	0,64			0,74		3,25			3,26		1638	1686
T <sub>f</sub> /Z <sub>f</sub>												

Tabla 8: Mezclas y resultados de la serie de ensayos 4

Temperatura de cocadura N.º de mezcla:	1430 °C		1430 °C		1430 °C		1430 °C		1430 °C	
	V4a	V4b	V4c	V4d	V4e	V4f	V4g	V4a	V4b	V4c
Aglutinante Sulfonato de lignina (conc. al 45 %)	3,6	3,6	3,6	3,4	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Formato mm	70/65x200x220									
Presión de moldeo MPa	180	180	180	120	180	180	180	180	180	180
DBM 2 Harina	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
DBM 3 2-4	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
DBM 3 1-2	23,0	23,0	21,5	23,0	22,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
DBM 3 0-1	15,0	14,5	14,5	15,0	12,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
DBM 3 Harina	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Bauxita 1 2-2.5	1,0									
Bauxita 1 1-2	1,0									
Bauxita 1 0,5-1,6	6,0									
Bauxita 1 0,5-1	4,0									
Bauxita 1 0,2-0,5	4,5									
Bauxita 2 2-2.5	8,0									
Bauxita 2 1-2	2,0									
Bauxita 2 0,5-1	1,0									
Bauxita 2 0,2-0,5	1,0									
LADRILLOS DE ACUERDO CON LA INVENCIÓN										
FRD	sin grietas	sin grietas	sin grietas	sin grietas	sin grietas	sin grietas	sin grietas	sin grietas	sin grietas	sin grietas
Modulo E GPa	3,04	3,03	3,02	2,97	2,99	3,03	3,02	3,02	3,02	3,02
Modulo G GPa	25,36	22,28	19,10	21,06	16,43	23,37	16,43	23,38	23,38	23,38
KDF MPa	12,88	11,58	10,18	10,68	9,46	13,74	9,46	14,08	14,08	14,08
KBF MPa	102,95	95,50	83,40	75,30	85,55	99,35	85,55	95,10	95,10	95,10
Porosidad TWB, aire, 1200 °C	5,88	5,23	4,68	4,63	4,71	5,70	4,71	5,58	5,58	5,58
	14,92	14,56	14,85	17,02	16,05	14,91	16,05	14,86	14,86	14,86
Ciclos	1/->30	2/->30	2/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30	1/->30

(continuación)

Temperatura de cocción N.º de mezcla:	1430 °C		1430 °C		1430 °C		1430 °C		1430 °C		1430 °C	
	V4a	V4b	V4c	V4d	V4e	V4f	V4g	V4h	V4i	V4j	V4k	V4l
Contracción	0,13	0,25	0,08	0,33	-0,28	0,21	0,28	-	-	-	-	-
DE:D <sub>max</sub>	1,76	1,71	1,63	1,80	1,68	1,67	1,65	-	-	-	-	-
T <sub>0</sub>	1358	1342	1340	1324	1364	1332	1328	-	-	-	-	-
T <sub>0,5</sub>	1578	1481	1524	1481	1513	1542	1511	-	-	-	-	-
T <sub>1</sub>	1653	1550	1593	1549	1572	1613	1581	-	-	-	-	-
T <sub>2</sub>	-	1647	1676	1633	1667	1700	1637	-	-	-	-	-
T <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z <sub>max</sub> (1700 °C)	1,53	2,95	2,49	3,83	3,36	2,04	-	-	-	-	-	-

Los resultados de la serie de ensayos 1 muestran que se podían producir fácilmente ladrillos con buenas propiedades mecánicas y buena refractariedad a partir de los dos tipos de magnesia pura y la alúmina.

5 Por el contrario, los ladrillos de la serie de ensayos 2 de magnesia impura y alúmina sorprendentemente no presentaban buenas refractariedades. Los ladrillos crecieron significativamente durante la cochura. Esto ha provocado importantes defectos estructurales (grietas). Los ladrillos no tenían buenas resistencias debido a defectos estructurales.

10 En la serie de ensayos 3 se mostró que cuando se usaba bauxita sinterizada en granulaciones demasiado finas en combinación con magnesia impura no pudieron conseguirse refractariedades suficientes.

15 En el marco de la serie de ensayos 4 se produjeron numerosos ladrillos de acuerdo con la invención con buenas propiedades mecánicas y buena refractariedad. A este respecto, el contenido de bauxita sinterizada se varió. Además, de acuerdo con la invención se usaron únicamente fracciones de grano que presentaban de acuerdo con la invención una baja proporción de granulaciones < 0,5 mm.

20 Durante la cochura de producción, los ladrillos de acuerdo con la invención se contrajeron moderadamente. Las resistencias de los ladrillos de acuerdo con la invención corresponden a los ladrillos de espinela de magnesia típicos. La refractariedad (ablandecimiento bajo presión) es ventajosa para un ladrillo para la zona de cochura de un horno industrial, ya que dicho comportamiento termoplástico puede aprovecharse cuando se utiliza en hornos cargados mecánicamente.

25 En el marco de la invención se parte de que las propiedades sorprendentemente buenas de los ladrillos de acuerdo con la invención resultan, entre otras cosas, de la formación de una zona de transición (= zona de reacción) entre la matriz de MgO y los granos de elastificante. Para demostrarlo, los ladrillos se examinaron mediante microscopía óptica, difracción de rayos X y espectrometría de microfluorescencia de rayos X. El análisis de los granos de elastificante individuales con la espectrometría de microfluorescencia de rayos X permite una resolución espacial de la distribución de los elementos.

30 En la figura 1 está representado un registro de microscopía óptica de un grano de elastificante 1 formado por la bauxita sinterizada con el 90,5 % en masa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una matriz de MgO 2 de un ladrillo de acuerdo con la invención. Puede distinguirse bien un anillo interior 3 y un anillo exterior 4, que se han formado alrededor del grano de elastificante 1 y forman la zona de transición o zona de reacción. Además pueden distinguirse poros 5.

35 Los resultados de la difracción de rayos X en polvo se muestran en la siguiente tabla:

Existencia de fases minerales (cualitativa)		
Ensayo	V2a	V4b
Comentario	no de acuerdo con la invención	de acuerdo con la invención
Periclasa (M)	++++	++++
Espinela (MA)	+	+
Corindón (A)	±	±
Ferrita de magnesio (MF)	+	+
Belita (C <sub>2</sub> S)	±	±
Merwinita (C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> )	±	±
Hibonita (CA <sub>6</sub> )	±	-
++++ = fase principal	+ = detectado	± = traza
- = no detectado		

40 De los resultados de la difracción de rayos X y de la espectrometría de microfluorescencia de rayos X puede deducirse que el anillo interior 3 contiene espinela, que se ha formado durante la cochura mediante una reacción de la magnesia con el grano de elastificante 1 en su zona marginal. El anillo exterior se encuentran adicionalmente las impurezas u óxidos acompañantes contenidos en la bauxita sinterizada. Se supone que la reacción del grano de elastificante 1 con la magnesia se detiene debido a la formación del anillo exterior 4 y por consiguiente se impide el aumento de volumen durante la cochura y, por lo tanto, los ladrillos no se dañan.

45 La difracción de rayos X en polvo mostró además que debido al alto contenido de CaO en el ladrillo con la alúmina, no solo se ha formado in situ espinela sino también hibonita (CA<sub>6</sub>). La formación de hibonita (CA<sub>6</sub>) es por regla general indeseable porque conduce a un aumento de volumen. De los resultados de la espectrometría de microfluorescencia de rayos X puede deducirse que la hibonita (CA<sub>6</sub>) se formó en la zona de transición. En el ladrillo de acuerdo con la invención, sin embargo, no pudo detectarse hibonita (CA<sub>6</sub>).

5 En las figuras 2 y 3 está representada la distribución, determinada por medio de espectrometría de microfluorescencia de rayos X, de Al, Mg, Ca y Si en y alrededor de un grano de elastificante de bauxita sinterizada con el 90,5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (izquierda) y en y alrededor de un grano de elastificante de alúmina (derecha) después de una cochura cerámica a 1430 °C. Para garantizar la comparabilidad, en ambos casos se usó la misma escala (% at.) para representar el elemento respectivo.

10 Dependiendo de la materia prima de aluminio utilizada, pueden observarse diferencias en la formación de la zona de transición respectiva.

10 En el caso de la alúmina, la zona entre el núcleo apenas modificado químicamente y el anillo exterior de espinela es considerablemente más ancha que con el uso de la bauxita sinterizada. En el caso de la alúmina puede distinguirse en la zona de transición en particular un enriquecimiento de CaO y  $\text{SiO}_2$ .

15 En la alúmina se ha desarrollado además una zona de aluminato de calcio (10 - 14 % de CaO), que a su vez está rodeada por un borde libre de CaO de espinela MA (34 % de MgO). En la zona de aluminato de calcio está enriquecido  $\text{SiO}_2$  (hasta un 2,8 %), por el contrario no en el anillo circundante de espinela MA.

20 En la bauxita sinterizada puede observarse una disminución continua del contenido de  $\text{SiO}_2$  desde el centro hacia el borde. El enriquecimiento de CaO en la zona de transición se produjo en un grado significativamente menor que en el caso de la alúmina. En este caso también se une un anillo de espinela MA. El contenido de  $\text{SiO}_2$  dentro del grano de elastificante varía en la bauxita sinterizada en el intervalo del 12 - 22 %. Los contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comparativamente bajos indican que, además de la fase de espinela MA detectada por rayos X, se formaron considerables proporciones de melilita ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) y merwinita ( $\text{C}_3\text{MS}_2$ ), que pueden encontrarse como fase fundida a las temperaturas de cochura seleccionadas. En el caso de la bauxita sinterizada, se reduce por consiguiente probablemente la actividad del CaO mediante la proporción de  $\text{SiO}_2$  en las materias primas mediante la formación de fases fundidas y/o silicatos de calcio-magnesio o silicatos de calcio-aluminio. Mediante esto se impide la formación no deseada de hibonita ( $\text{CA}_6$ ) y se impide un aumento de volumen durante la cochura. La bauxita sinterizada amortigua la reacción para dar hibonita ( $\text{CA}_6$ ) a través de la formación de fases secundarias y, por consiguiente, es poco reactiva.

25

REIVINDICACIONES

1. Mezcla seca para la producción de un producto de espinela de magnesia cerámico grueso, refractario, moldeado, cocido o no cocido, en particular para un revestimiento de trabajo o una mampostería de relleno de un horno industrial de gran volumen, preferentemente de una instalación de horno para cemento, de un horno de cuba para calcinar u
- 5                   de un horno rotativo tubular de cal, de un horno de magnesita o dolomita, o de un horno calentador o de un horno para la producción de energía o de un horno de la producción de acero o de un horno de la industria de metales no ferrosos, que presenta una mezcla de sustancias secas que está constituida por
- 10                   a) un componente de magnesia granular de al menos una magnesia con un contenido de MgO < 91,5 % en masa, preferentemente < 90 % en masa, de manera especialmente preferente < 89 % en masa, como componente principal en una cantidad de ≥ 70 % en masa, preferentemente una cantidad de ≥ 85 % en masa,
- 15                   b) un componente elastificante granular en una cantidad del 2 al 10 % en masa, preferentemente del 3 al 8 % en masa, de manera especialmente preferente del 4 al 6 % en masa, de al menos una bauxita sinterizada con un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 78 al 92 % en masa, preferentemente del 78 al 91 % en masa, en donde el componente elastificante presenta un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 ≤ 2,5 mm, preferentemente de ≤ 2 mm, y el componente elastificante presenta granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de ≤ 0,5 mm como máximo en una cantidad de ≤ 25 % en masa, preferentemente ≤ 20 % en masa, preferentemente ≤ 15 % en masa, y
- 20                   c) dado el caso, otro componente de magnesia granular de al menos una magnesia con un contenido de MgO más alto que el componente principal,
- en donde el contenido de MgO promedio de todos los componentes de magnesia de la mezcla de sustancias secas tomados de manera conjunta asciende a del 85 al 91,5 % en masa, preferentemente a del 87 al 90 % en masa, de
- 25                   manera especialmente preferente a del 87 al 89 % en masa.
2. Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada por que
- 30                   a) el componente elastificante presenta granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de ≤ 0,2 mm como máximo en una cantidad de ≤ 10 % en masa, preferentemente ≤ 7 % en masa, preferentemente ≤ 5 % en masa, y/o
- 35                   b) el componente elastificante presenta granos con un tamaño de grano de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08 de > 2 mm como máximo en una cantidad de ≤ 25 % en masa, preferentemente ≤ 20 % en masa, preferentemente ≤ 10 % en masa.
3. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que
- 40                   el contenido de MgO de la al menos una magnesia del componente principal asciende a del 85 a < 91,5 % en masa, preferentemente a del 85 a < 90 % en masa, preferentemente a del 87 a < 89 % en masa.
4. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que
- 45                   la relación de CaO/SiO<sub>2</sub> de todas las partes constituyentes de la mezcla de sustancias secas tomadas de manera conjunta asciende a de 1,2 a 3,0, preferentemente a de 1,5 a 2,5.
5. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que
- 50                   la mezcla de sustancias secas presenta el componente de magnesia adicional en una cantidad del 5 al 28 % en masa, preferentemente del 10 al 22 % en masa.
6. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que
- 55                   a) la mezcla no contiene materia prima de MnO o MnO<sub>2</sub>, o Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y/o
- b) la mezcla presenta de manera aditiva con respecto a la mezcla de sustancias secas al menos un aglutinante seco y/o al menos un aditivo seco.
- 60                   7. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que
- la mezcla está constituida en al menos el 90 % en peso, preferentemente en al menos el 95 % en peso, preferentemente en al menos el 98 % en peso, de manera especialmente preferente en el 100 % en peso por la mezcla de sustancias secas, con respecto a la masa total seca de la mezcla.
- 65                   8. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que

- a) el componente elastificante presenta exclusivamente granulaci3n (granulaciones) triturada(s),  
y/o  
b) la mezcla de sustancias secas presenta exclusivamente granulaci3n (granulaciones) triturada(s),  
y/o  
c) la distribuci3n de tama1o de grano del componente principal y/o la distribuci3n de tama1o de grano del componente elastificante y/o la distribuci3n de tama1o de grano del componente de magnesia granular adicional y/o la distribuci3n de tama1o de grano de todos los componentes de magnesia de la mezcla de sustancias secas tomados de manera conjunta es constante.

9. Producto de espinela de magnesia cer3mico grueso, refractario, moldeado o no moldeado, cocido o no cocido, en particular para un revestimiento de trabajo o una mampostería de relleno de un horno industrial de gran volumen, preferentemente de una instalaci3n de horno para cemento, de un horno de cuba para calcinar u horno rotativo tubular de cal, de un horno de magnesita o dolomita, o de un horno calentador o de un horno para la producci3n de energía o de un horno de la producci3n de acero o de un horno de la industria de metales no ferrosos, caracterizado por que

el producto se ha producido a partir de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el producto se ha producido preferentemente a partir de una masa de moldeo que contiene la mezcla y al menos un aglutinante líquido y/o agua, en donde en el caso del aglutinante líquido se trata preferentemente de un aglutinante del siguiente grupo:

aglutinante de resina sintética termoendurecible, en particular resina de fenol-formaldehído o melaza o sulfonato de lignina, o un aglutinante sin azufre, en particular de un aglutinante a base de dextrosa, un ácido orgánico, un aglutinante de  $Al_2O_3$ , ácido fosfórico, un aglutinante de fosfato, vidrio soluble, silicato de etilo o un sulfato, por ejemplo sulfato de magnesio o sulfato de aluminio, o un sistema sol-gel.

10. Producto según la reivindicaci3n 9, caracterizado por que el producto moldeado es

- a) un cuerpo moldeado verde, en particular prensado, preferentemente un ladrillo,  
o  
b) un cuerpo moldeado recocado, preferentemente un ladrillo,  
o  
c) un cuerpo moldeado cocido, preferentemente un ladrillo.

11. Producto según la reivindicaci3n 10, caracterizado por que el cuerpo moldeado cocido, preferentemente el ladrillo, presenta

- a) un módulo E de 15 a 35 GPa, preferentemente de 18 a 30 GPa, y/o  
b) un módulo G de 7 a 16 GPa, preferentemente de 8 a 14 GPa, y/o  
c) una resistencia a la compresi3n en frío de acuerdo con la norma DIN EN 993-5:1998-12 de 40 a 120 MPa, en particular de 50 a 90 MPa,  
y/o  
d) una resistencia a la flexi3n en frío según la norma DIN EN 993-6:1995-04 de 3 a 10 MPa, en particular de 4 a 7 MPa,  
y/o  
e) un punto de ablandecimiento bajo presi3n  $T_{0,5}$  de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1893: 2008-09 de 1100 a 1750 °C, preferentemente de 1200 a 1600 °C,  
y/o  
f) una porosidad abierta del 12 al 28 % en volumen, preferentemente del 13 al 20 % en volumen, determinada de acuerdo con la norma DIN EN 993-1:1995-04,  
y/o  
g) una deformaci3n por recalado  $Z_{m\acute{a}x.}$  a 1700 °C de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1893: 2008-09 del 0,5 al 5 % lin., preferentemente del 1 al 4 % lin.

12. Procedimiento para la producci3n de un producto moldeado refractario según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por las siguientes etapas de procedimiento:

- a) mezclar la mezcla con al menos un aglutinante líquido y/o agua para dar una masa de moldeo,  
b) moldear, en particular prensar, la masa de moldeo para dar un cuerpo moldeado verde,  
c) preferentemente secar el cuerpo moldeado verde, preferentemente hasta obtener una humedad residual entre el 0,1 y el 0,6 % en masa, en particular entre el 0,2 y el 0,5 % en masa, determinada de acuerdo con la norma DIN 51078:2002-12,

d) preferentemente recocer o cocer el cuerpo moldeado verde.

5 13. Revestimiento interior con mampostería de un horno industrial de gran volumen, preferentemente de un horno de  
cochura de la industria de no metales, preferentemente de una instalación de horno para cemento, de un horno de  
cuba para calcinar u horno rotativo tubular de cal, de un horno de magnesita o dolomita, o de un horno calentador o  
de un horno para la producción de energía o de un horno de la producción de acero o de un horno de la industria de  
metales no ferrosos,  
caracterizado por que  
10 el revestimiento interior con mampostería presenta al menos un producto de acuerdo con una de las reivindicaciones  
9 a 11 y/o producido de acuerdo con la reivindicación 12.

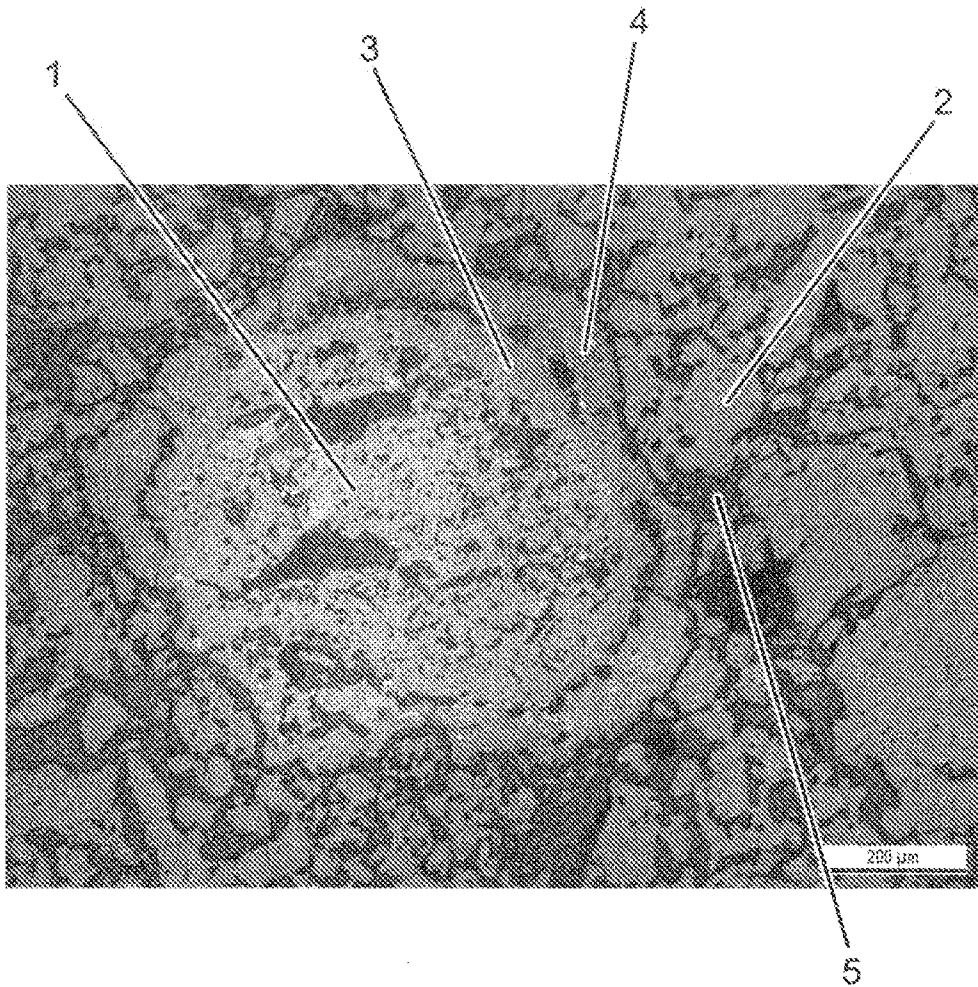
14. Revestimiento interior con mampostería según la reivindicación 13,  
caracterizado por que  
15 el revestimiento interior con mampostería presenta un revestimiento de trabajo, que presenta el al menos un  
producto refractario,  
en donde el revestimiento de trabajo está incorporado preferentemente en una mampostería de una o varias capas.

20 15. Revestimiento interior con mampostería según la reivindicación 13 o 14,  
caracterizado por que  
el revestimiento interior con mampostería presenta una mampostería de relleno aislante, que presenta el al menos un  
producto refractario.

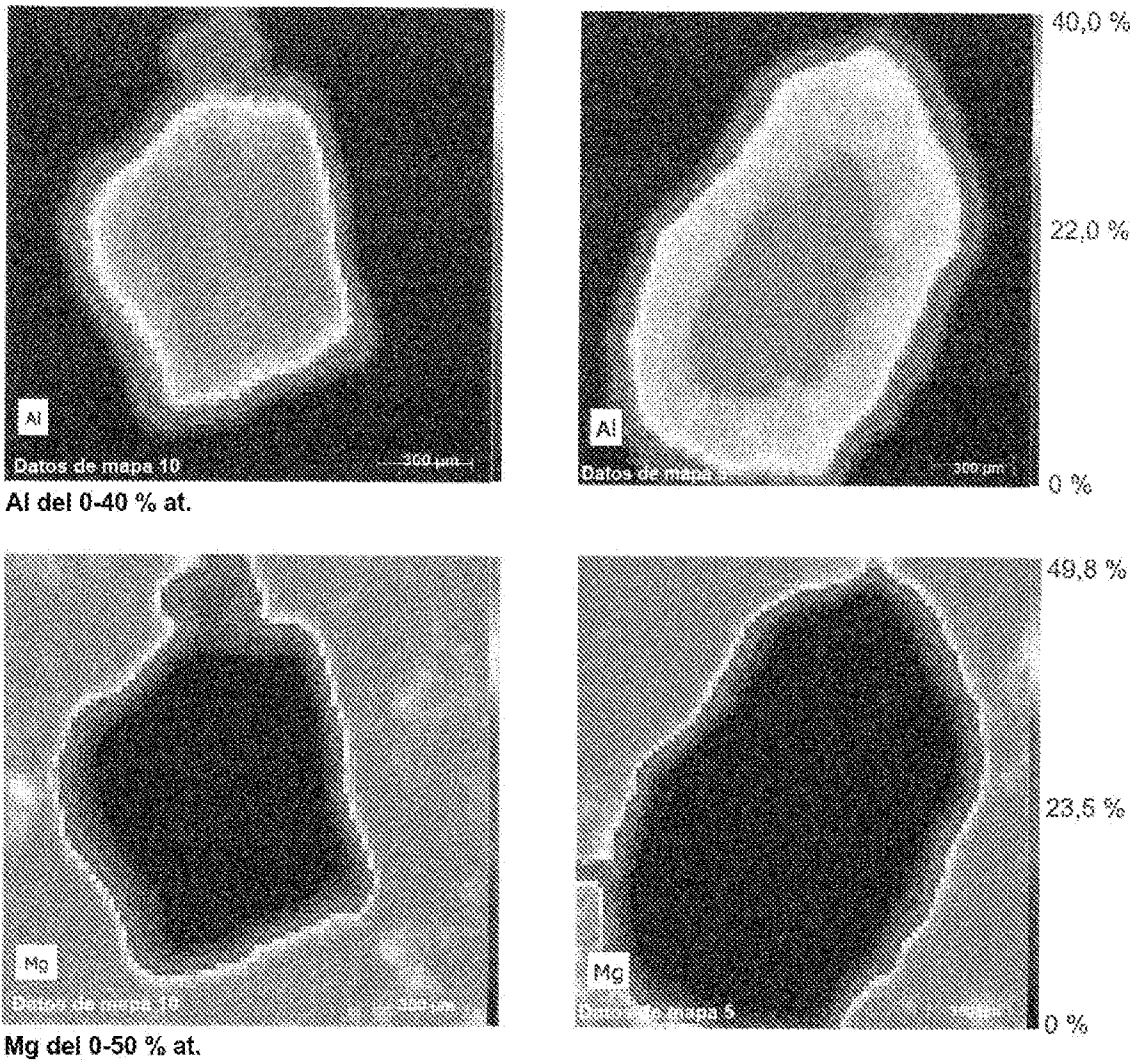
25 16. Horno industrial de gran volumen, preferentemente horno de cochura de la industria de no metales,  
preferentemente instalación de horno para cemento, horno de cuba para calcinar u horno rotativo tubular de cal, horno  
de magnesita o dolomita, u horno calentador u horno para la producción de energía u horno de la producción de acero  
u horno de la industria de metales no ferrosos,  
caracterizado por que  
30 el horno industrial presenta un revestimiento interior con mampostería de acuerdo con una de las reivindicaciones 13  
a 15.

17. Uso de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de un producto de espinela  
de magnesia cerámico grueso, refractario, moldeado, cocido o no cocido, preferentemente de un producto de espinela  
de magnesia de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11.

**Figura 1:**



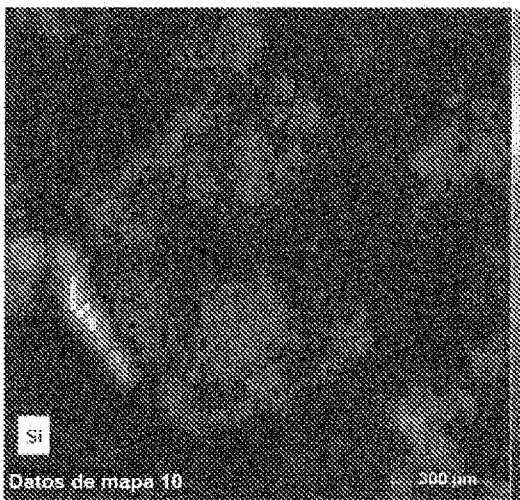
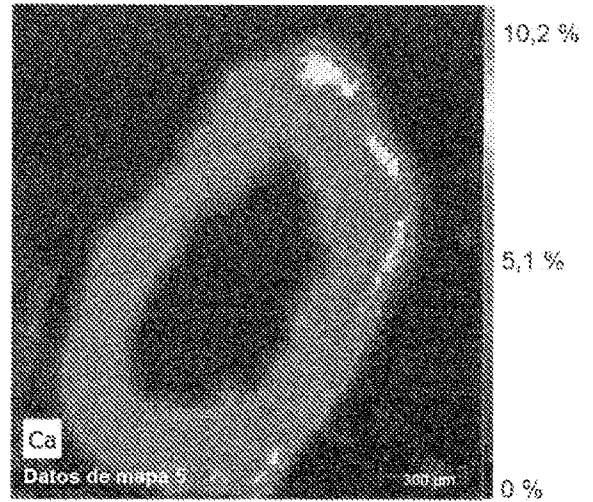
**Figura 2:**



**Figura 3:**



**Ca del 0-10 % at.**



**Si del 0-6 % at.**

