



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 345 558**

51 Int. Cl.:
C04B 35/443 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05701026 .6**

96 Fecha de presentación : **19.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1678100**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54 Título: **Producto cerámico refractario cocido y mezcla de componentes para su producción.**

30 Prioridad: **13.02.2004 DE 10 2004 007 062**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.09.2010

73 Titular/es:
Refractory Intellectual Property GmbH & Co. KG.
Wienerbergstrasse 11
1100 Wien, AT

72 Inventor/es: **Buchberger, Bernd y**
Nilica, Roland

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 345 558 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).

ES 2 345 558 T3

DESCRIPCIÓN

Producto cerámico refractario cocido y mezcla de componentes para su producción.

5 La presente invención se refiere a un producto cerámico refractario cocido así como a una mezcla de componentes que permite preparar dicho producto. Tanto la mezcla de componentes como el producto acabado cocido utilizan espinelas de MgO y Al_2O_3 (en adelante denominadas espinela de MA).

10 En el documento British Ceramic Transactions 2003 Vol. 102, páginas 114-118, XP008045917, ISSN 0967-9782, se describe una mezcla de componentes con proporciones equimolares de MgO y Al_2O_3 . Según dicho documento, la adición de espinela MA a cerámicas de mulita da buenas propiedades refractarias en el producto acabado.

15 Un gran número de espinelas son aptas para la preparación de productos refractarios. Pueden prepararse por síntesis como espinela sinterizada (por ejemplo por sinterización en hornos giratorios o hornos de cuba) o espinela fundida (por ejemplo en un horno de arco eléctrico).

20 Mineralógicamente, los ladrillos de espinela de magnesia están constituidos sustancialmente por periclasa (MgO) y espinela MA ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) y contienen por lo menos un 40% en peso de MgO . La espinela MA o bien puede adicionarse de forma presintetizada o bien se forma durante la cochura *in situ* a partir de adiciones de MgO y Al_2O_3 (DE 36 17 904 C2).

En el trabajo de Cunha, 2001, XP-001503305 "Synthetic Spinel from Bauxites and Magnesias", se comparan estudios difractométricos de sistemas distintos.

25 En la mayoría de los casos, los productos de espinela cocidos con una espinela MA de composición estequiométrica presentan mejores propiedades refractarias, en particular una mejor resistencia a las escorias, que los productos con una espinela de composición no estequiométrica. Las proporciones estequiométricas de una espinela MA calculadas exactamente en dos cifras después de la coma son un 28,33% en peso de MgO y un 71,67 % en peso de Al_2O_3 . Sin embargo, para los fines de la invención, todas las composiciones que se diferencian de la composición exacta estequiométrica citada anteriormente en términos absolutos en más/menos de un 0,5% en peso por componente se incluyen en el término "espinela MA estequiométrica", con el fin de tener en cuenta las posibilidades tecnológicas de la industria. Incluso cuando se utiliza dicha convención, resulta extremadamente difícil preparar espinelas MA de composición estequiométrica de forma reproducible a escala industrial.

35 Sin embargo, cada vez más la demanda del mercado es para productos cuyos requerimientos de calidad son particularmente altos y que presentan una mejor resistencia a las escorias agresivas. Por ejemplo, en la gasificación de los licores de la industria del papel en un denominado gasificador de licores negros, se queman los componentes orgánicos, mientras que una mezcla de sales con alto contenido en álcalis permanece en el reactor y actúa sobre el material refractario del revestimiento del reactor. Los productos refractarios convencionales a base de α/β -corindón, obtenidos por colada por fusión, rápidamente sufren un desgaste por corrosión y una expansión volumétrica. Los ladrillos de magnesia conocidos se ven infiltrados en mayor grado por la escoria.

40 El objetivo de la invención es proporcionar un producto que pueda prepararse en buena calidad a escala industrial de forma reproducible y que presente una alta resistencia también a las escorias agresivas del tipo citado.

45 En su forma de realización más general, la invención comprende un producto que presenta las características de la reivindicación 1 y una mezcla de componentes según la reivindicación 4.

La invención parte de la siguiente idea:

50 Una espinela de composición no estequiométrica, en particular una espinela con un contenido en MgO por encima del de una espinela estequiométrica, forma el componente esencial de la mezcla de componentes. Dicha espinela MA debe convertirse durante la cochura para la preparación del producto refractario en una espinela de composición sustancialmente estequiométrica. Con este fin, a la mezcla de componentes hay que adicionar componentes adicionales que reaccionan con la parte de MgO sobreestequiométrica de la espinela MA durante la cochura, bajando de esta forma la parte de MgO de la espinela de la mezcla de componentes hasta la región estequiométrica.

60 Como componente adicional de este tipo, se propone mulita ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{ SiO}_2$).

El comportamiento del producto cerámico refractario formado a partir de dichos componentes (espinela MA con alto contenido en MgO y mulita) durante la cochura puede discutirse a base del sistema de tres componentes $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, que se ha representado en

65

La Figura 1

La composición de la mezcla de una espinela no estequiométrica con elevado contenido en MgO y mulita muestra una línea virtual que discurre entre la composición de la espinela, es decir, entre MgO y $\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$, y la composición de mulita, es decir, $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{ SiO}_2$.

Las condiciones durante la cochura de la mezcla para dar el producto refractario deben controlarse de tal manera que el eutéctico ternario puede conseguirse a aproximadamente 1710°C . A tal fin, está previsto seleccionar la composición de la mezcla dentro del triángulo de las líneas de conexión periclase (MgO)-espinela-forsterita ($2 \text{ MgO} \times \text{SiO}_2$).

En el eutéctico citado anteriormente, la espinela de composición estequiométrica, forsterita y periclase se encuentran en equilibrio entre sí.

El MgO presente en cantidad sobreestequiométrica precipita en forma de periclase.

Lo esencial para el transcurso de la reacción dentro de la mezcla durante la cochura y la sinterización de los componentes de la mezcla son las fases de fusión que ocurren como intermedios durante la sinterización. Con la ayuda de dichas fases de fusión, es posible obtener productos sinterizados densos que presentan más de un 90% de la densidad teórica de la sustancia pura del producto. Las fases de fusión son importantes para la refractabilidad del producto cocido porque las mismas se convierten en compuestos de alto punto de fusión durante la cochura, en particular durante la sinterización.

En la proximidad inmediata de un multigrano de la mezcla, puede formarse una composición que se distingue de la composición media del sistema. Esto puede dar lugar a composiciones locales con una temperatura de fusión por debajo de 1710°C , por ejemplo en la región del eutéctico a 1365°C . Por encima de dicha temperatura, pueden ocurrir fases de fusión. Los procesos de difusión igualan las composiciones distintas. Las composiciones que se distinguen localmente de la composición media del sistema varían en la línea virtual entre la espinela de partida no estequiométrica con alto contenido en MgO y la mulita en dirección de la composición media del sistema. Las fases líquidas que ocurren permiten que dicha reacción de igualación discurra más fácilmente.

La mulita puede utilizarse, por ejemplo, como mulita sinterizada o mulita de fusión. Lo decisivo es que la mulita se adicione a la mezcla por lo menos en parte como mulita acabada y que se convierta durante la cochura de la mezcla, como máximo, en parte para dar el producto refractario (in situ). El contenido en mulita de la mezcla está comprendida entre un 2 y un 30% en peso, situándose sus límites inferiores, por ejemplo, en un 2 ó 3 ó 4% en peso y sus límites superiores en un 6 ó 7 ó 10% en peso.

El contenido de la espinela MA con exceso de MgO está comprendido entre un 70 y un 98% en peso de la mezcla, por ejemplo entre un 80 y un 98% en peso, un 85 y un 98% en peso o un 92 y un 96% en peso. El contenido en MgO de la espinela no estequiométrica puede ser por ejemplo de hasta un 40% en peso, situándose su límite inferior por ejemplo en un 29, 30, 31 ó 32% en peso y su límite superior entre un 33 y un 36% en peso. A continuación, se ha indicado a título de ejemplo la composición de una espinela no estequiométrica producida industrialmente:

MgO:	31,9% en peso
Al_2O_3 :	67,5% en peso
CaO:	0,25% en peso
Fe_2O_3 :	0,20% en peso
Na_2O :	0,15% en peso
	100% en peso

La mezcla puede contener componentes secundarios, por ejemplo Fe_2O_3 , CaO, SiO_2 , Na_2O , K_2O , por ejemplo en forma de impurezas. Ninguno de dichos componentes debería sobrepasar un 2% en peso. La suma de los componentes secundarios, en particular de los óxidos, es de $< 5\%$ en peso.

Además de la espinela y de la mulita, la mezcla de componentes puede contener ZrO_2 o un componente que contiene ZrO_2 . El dióxido de circonio adicionado a la mezcla se ve escasamente afectada por las reacciones que discurren dentro del sistema de tres componentes especificado. Sin embargo, como resultado de la incorporación y formación de microfisuras, puede producirse una mejor elasticidad estructural del producto cocido (con adición de ZrO_2). El componente de óxido de circonio puede ser ZrO_2 preparado sintéticamente o ZrO_2 que ocurre naturalmente (badelita). Su contenido en la mezcla total puede estar comprendido entre un 1 y un 10% en peso, situándose sus límites inferiores por ejemplo en un 1, 2 ó 3% en peso y sus límites superiores en un 5, 6 ó 7% en peso.

ES 2 345 558 T3

A continuación, se describirá un procedimiento para la preparación de una mezcla según la invención a título de ejemplo:

En primer lugar, se muele la espinela MA con alto contenido en MgO, por ejemplo en un molino vibratorio. Después de ser molida, la espinela puede estar presente en la siguiente granulometría:

d_{10} :	0,9 μm
d_{50} :	4,6 μm
d_{90} :	14,1 μm

Se prefiere en cada caso un tamaño de partícula de $< 50 \mu\text{m}$, preferentemente de $< 30 \mu\text{m}$.

A continuación, se mezcla la espinela con mulita sinterizada, y la mezcla resultante se muele en un molino de bolas. Los contenidos de los componentes en la mezcla pueden ajustarse en los siguientes intervalos:

- espinela MA no estequiométrica, con alto contenido en MgO: 93-97% en peso
- mulita sinterizada: 3-7% en peso
- otros componentes: hasta un 4% en peso

A continuación, se mezcla con un aglutinante, por ejemplo 0,2 a 3 partes en peso de alcohol polivinílico por 100 partes en peso de la mezcla citada anteriormente, y la mezcla resultante se granula en un granulador en lecho fluidizado. El contenido de humedad del granulado (diámetro medio aproximadamente 1-5 mm) puede estar comprendido entre un 1 y un 2% en peso, relativo a la mezcla total.

A continuación, los granulados se prensan para darles su forma moldeada deseada, y la pieza moldeada resultante se seca. Finalmente, las piezas prensadas se cuecen (sinterizan) a aproximadamente 1700°C , en cuyo proceso transcurren las reacciones citadas anteriormente.

Utilizando la mezcla ejemplificativa citada anteriormente, el producto cocido da la siguiente composición:

Componente	% en peso
Espinela MA estequiométrica	94,5
Periclasa	3,0
Forsterita	2,5

Con su densidad de $3,37 \text{ g/cm}^3$, el producto presenta más de un 94% de la densidad teórica de $3,58 \text{ g/cm}^3$.

Por lo general, el producto cocido puede presentar un contenido en espinela estequiométrica comprendido entre un 70 y un 98% en peso, estando comprendidos sus límites inferiores típicamente entre un 70 y un 85% en peso y sus límites superiores típicamente entre un 90 y un 98% en peso o un 90 y un 96% en peso.

El contenido de forsterita en el producto cocido está comprendido entre un 1 y un 15% en peso, por ejemplo entre un 1 y un 7% en peso, 1,5 y 4% en peso ó 1 y 5% en peso.

El contenido de periclasa en el producto cocido es de 1-15% en peso, por ejemplo 1-8% en peso, 3-7% en peso ó 2-5% en peso.

Si el producto cocido contiene ZrO_2 (procedente de la mezcla de componentes o de las impurezas del proceso de preparación), este contenido puede ser de 1-10% en peso, por ejemplo 1-7% en peso ó 2-5% en peso.

Las impurezas de CaO (por ejemplo procedente de la espinela de partida utilizada) pueden dar lugar a óxidos de Ca-Al (tales como CaAl_2O_4 , abreviatura: "CA") en el producto cocido. Otros óxidos de Ca-Al pueden ser: " C_2A ", " CA_2 ", " C_{12}A_7 " y/o " CA_6 ".

ES 2 345 558 T3

La superioridad del producto según la invención frente a los productos conocidos queda demostrada en las Figuras 2-4.

En cada experimento, crisoles de idéntico diseño se llenaron con la misma cantidad de escoria procedente de una instalación de gasificación de licor negro y se sometieron a un tratamiento térmico de 1100°C durante 48 horas en las mismas condiciones.

El crisol A (Fig. 2) está constituido por un material según la invención. Es sustancialmente libre de fisuras. Su infiltración es mínima. No ha sufrido ningún cambio de forma.

El crisol B (Fig. 3) está constituido por una calidad de corindón-mulita convencional. Puede apreciarse que ha tomado lugar una infiltración completa del crisol con escoria.

El material del crisol C (Fig. 4) está constituido por MgO + espinela. La formación de β -corindón durante el experimento casi ha “hinchado” el crisol. La escoria ha infiltrado completamente el crisol.

ES 2 345 558 T3

REIVINDICACIONES

1. Producto cerámico refractario cocido, que comprende las siguientes fases mineralógicas:

1.1 70-98% en peso de una espinela de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ estequiométrica con un $28,33 \pm 0,5\%$ en peso de MgO y un $71,67 \pm 0,5\%$ en peso de Al_2O_3

1.2 1-15% en peso de forsterita

1.3 1-15% en peso de periclasa

1.4 hasta un 10% en peso de otras fases mineralógicas,

siendo su suma un 100% en peso.

2. Producto según la reivindicación 1, que comprende las siguientes fases mineralógicas:

2.1 70-97% en peso de la espinela de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ estequiométrica

2.2 1-10% en peso de forsterita

2.3 1-10% en peso de periclasa

2.4 1-10% en peso de ZrO_2 y/o de por lo menos una fase de óxido de Ca-Al.

3. Producto según la reivindicación 1, con una densidad de $> 3,35 \text{ g/cm}^3$.

4. Mezcla de componentes para la preparación de un producto refractario según una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende los siguientes componentes:

4.1 70-98% en peso de una espinela de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ no estequiométrica

4.2 2-30% en peso de mulita

4.3 hasta un 10% en peso de otros componentes,

siendo su suma un 100% en peso.

5. Mezcla de componentes según la reivindicación 4, en la que la mulita está constituida por mulita sinterizada.

6. Mezcla de componentes según la reivindicación 4, en la que los componentes presentan un tamaño de partícula de $< 50 \mu\text{m}$.

7. Mezcla de componentes según la reivindicación 4, en la que los componentes se han mezclado y se han transformado en granulados.

8. Mezcla de componentes según la reivindicación 4, que presenta un contenido comprendido entre un 1 y un 10% en peso de ZrO_2 o un componente que contiene ZrO_2 .

9. Mezcla de componentes según la reivindicación 4, en la que la espinela de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ no estequiométrica presenta la siguiente composición:

Al_2O_3 : 58-70% en peso

MgO : 28-40% en peso

Componentes secundarios: $< 5\%$ en peso

siendo su suma un 100% en peso.

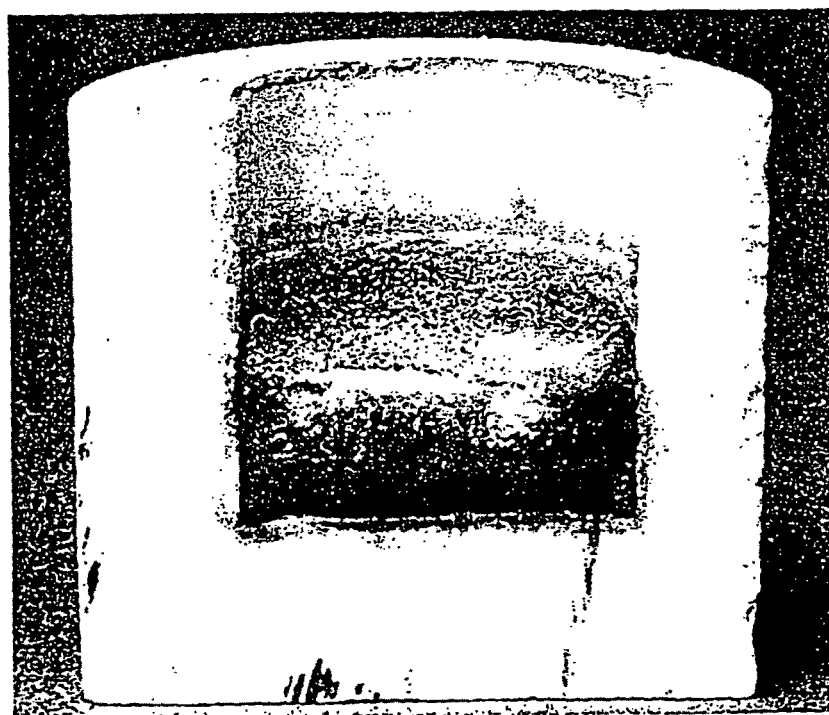
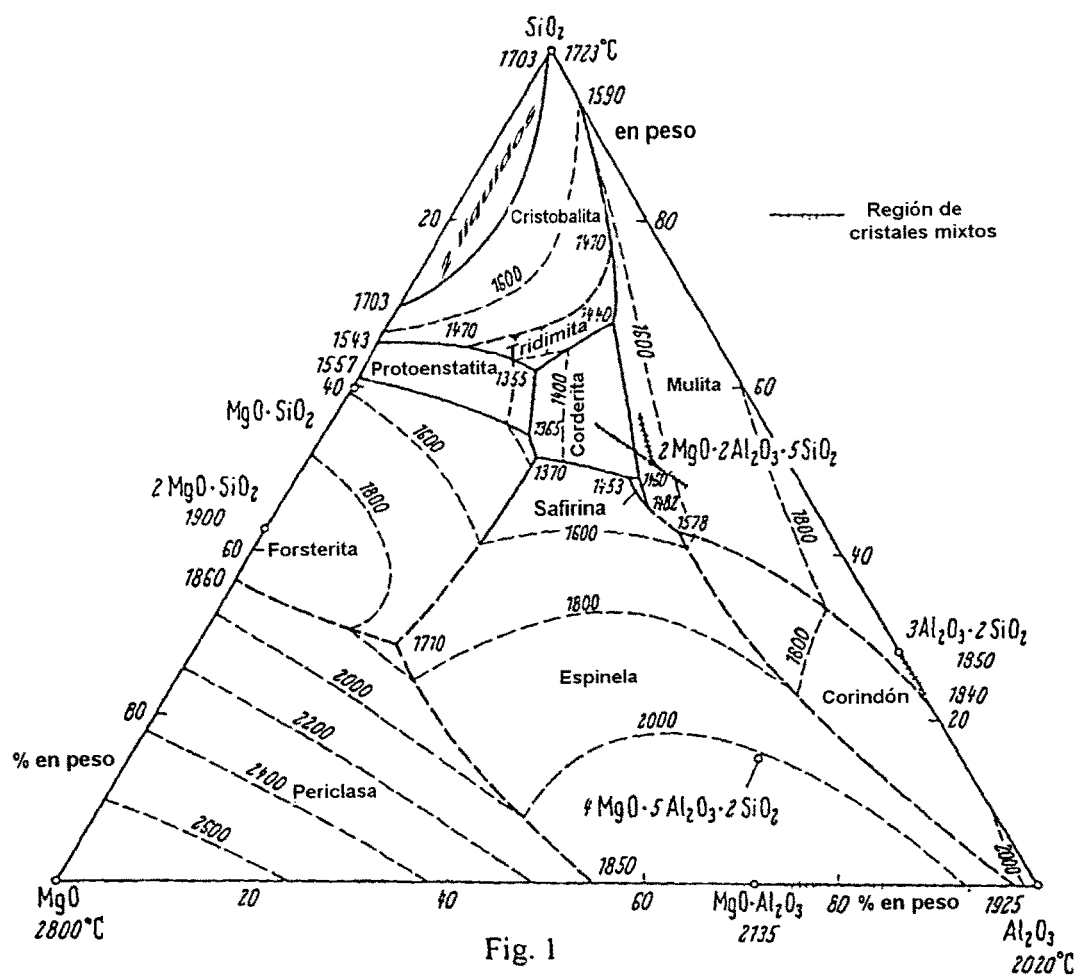


Fig. 2

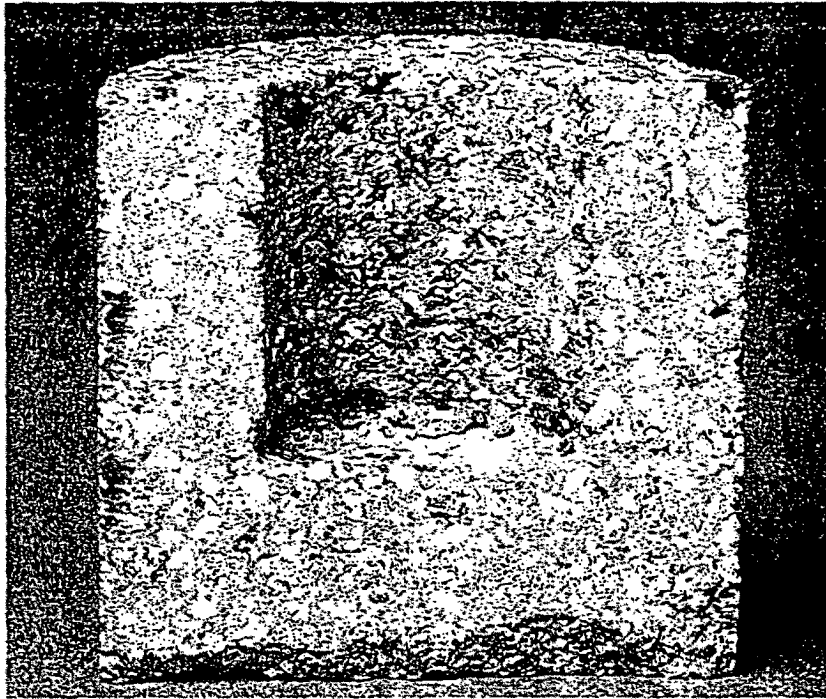


Fig. 3

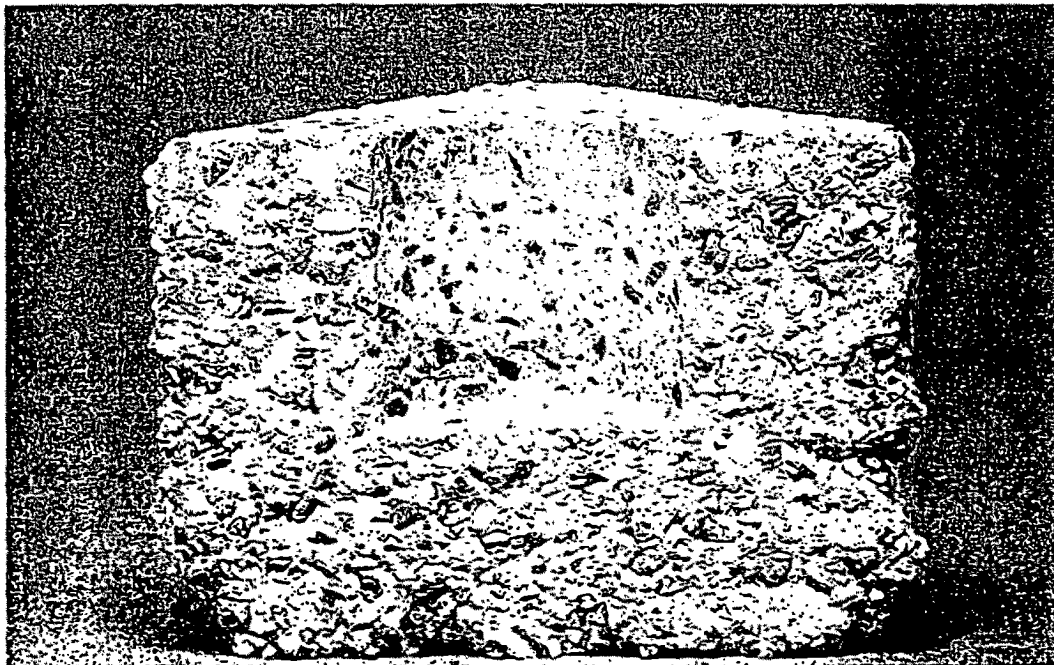


Fig. 4