



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 345 373**

51 Int. Cl.:
C04B 35/043 (2006.01)
C04B 35/103 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08715908 .3**
96 Fecha de presentación : **21.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2129635**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.2009**

54 Título: **Producto cerámico para aplicaciones de alta temperatura.**

30 Prioridad: **03.03.2007 DE 10 2007 010 365**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.09.2010

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

72 Inventor/es: **Harmuth, Harald y**
Djuricic, Boro

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 345 373 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

Producto cerámico para aplicaciones de alta temperatura.

5 La presente invención se refiere a un producto de revestimiento de horno giratorio para cemento para aplicaciones de alta temperatura, con lo cual se hace referencia a temperaturas de utilización superiores a 1.000°C.

10 Un horno giratorio para cemento sirve para la cocción de clínker de cemento. En particular, las zonas (como la zona de cocción con zonas de transición de entrada y salida o la salida del horno) más solicitadas térmicamente están revestidas (recubiertas) frecuentemente con materiales de construcción resistentes al fuego básicos. Los productos MgO puros, aunque presentan una elevada resistencia al fuego, son sin embargo extremadamente frágiles. Esto es precisamente desventajoso en hornos giratorios. De este modo, se propuso aumentar la elasticidad de la estructura mediante adiciones de espinela (DE 44 03 869).

15 En el documento WO 2004/079284, se describe una mampostería para un horno para la cocción de clínker de cemento. Con el fin de mejorar la resistencia al cambio de temperatura, se proponen ladrillos sobre la base de MgO-C, debiendo estar contenido el carbono en la zona de la superficie del lado caliente de los ladrillos.

20 La sollicitación termomecánica es únicamente un aspecto de la evaluación del comportamiento de desgaste.

En especial, allí donde se utilizan productos resistentes al fuego formados cocidos se produce una infiltración de fases fundidas, las cuales se forman durante la cocción del clínker de cemento.

25 El documento "stahl und eisen Special" de Noviembre de 2006 contiene un trabajo del Dr. Peter Bartha "A MgO-C material type for application heavily loaded with alkali". Se describe que la adición de carbono dificulta la infiltración de masas fundidas ("anti-wetting effect"). Se describe además que productos realizados en una materia prima MgO de grano basto (tamaño de grano de hasta 5 mm) presentan resistencias menores que productos correspondientes con tamaño de grano de MgO menores (de hasta 1,2 mm). Al mismo tiempo, se explica que la mejora de la resistencia se consigue mediante una parte aumentada de resina sintética líquida (componente de aglutinante) y una estructura homogénea.

30 Los productos MgO-C conocidos gracias a "stahl und eisen" contienen carbono en forma de grafito en copos. Este grafito presenta, en la dirección de los planos de sus capas, una buena conductibilidad térmica. En caso de compresión (uniaxial), los planos de las capas se ordenan perpendicularmente con respecto a la fuerza de compresión. Esta dirección corresponde, tras la colocación de los ladrillos, al radio de horno giratorio para cemento y con ello a la dirección del flujo de calor. Gracias a esto, la conductibilidad térmica puede ser en la dirección radial del horno giratorio tubular mucho más alta que perpendicularmente respecto a ella. De este modo, se alcanzan temperaturas relativamente elevadas en la zona perimétrica de la mampostería, es decir en la zona del revestimiento de acero exterior del horno. Esto es desventajoso.

35 La invención se plantea el problema de proporcionar un producto cerámico del tipo mencionado con anterioridad para utilización a alta temperatura en hornos giratorios tubulares para cemento los cuales, además de buenas propiedades mecánicas satisfagan la mayor cantidad posible de los siguientes criterios: resistencia a la corrosión frente a masas fundidas y gases, conductibilidad térmica ampliamente isótropa, flexibilidad ventajosa de la estructura.

40 En ensayos sistemáticos, se estudiaron las influencias de las materias primas, de sus tamaños de grano, de sus partes en masa, de los aglutinantes, etc.

45 Al mismo tiempo, se determinó que el componente de carbono es importante con vistas a la resistencia a la infiltración del producto cerámico y que actúa después de forma desventajosa sobre la conductibilidad térmica del producto, cuando el componente de carbono está presente con un tamaño de partícula d_{50} , ventajosamente $d_{95} < 125 \mu\text{m}$. De esta manera, se reduce o se impide con claridad la orientación de las capas de grafito a lo largo de determinados planos de capa. La utilización de carbono de partícula fina conduce a una distribución ampliamente isótropa del carbono y, de este modo, a una conductibilidad térmica ampliamente isótropa del producto correspondiente.

50 Además, los componentes oxídicos del relleno para la fabricación del producto cerámico se utilizan según la invención con una fracción de grano d_{50} , según una variante de realización d_{95} de en cada caso $< 125 \mu\text{m}$.

55 El producto está formado en $\geq 30\%$ en masa por granalla comprimida.

60 De acuerdo con esto, la invención se refiere en su forma de realización más genérica a un producto cerámico del tipo mencionado según la reivindicación 1.

65 La granulación comprende procedimientos de mezcla y compactación familiares tales como obtención de briquetas, extrusión.

ES 2 345 373 T3

Para las granallas se cumple que:

El componente que contiene MgO puede ser magnesia sinterizada de materias primas naturales, magnesia sinterizada sintética, aunque también sínter de dolomita de materias primas naturales o dolomita fundida. El contenido en hierro, calculado como Fe_2O_3 , debería ser, por regla general, $<1\%$ en masa, referido a 100% en masa del componente que contiene MgO, según formas de realización por debajo de 0,6 respectivamente 0,3% en masa. De este modo, se evita que, durante la utilización en el margen de temperaturas elevadas tenga lugar una reducción del Fe_2O_3 a hierro metálico, con lo cual podría oxidarse el carbono y se reduciría el contenido en carbono.

Los demás componentes sólidos son opcionales y comprenden, por ejemplo: polvo metálico, por ejemplo sobre la base de silicio, aluminio, magnesio o aleaciones de ellos. Estos polvos metálicos pueden realizar varias funciones en el producto. Garantizan una presión parcial de oxígeno reducida e impiden, de este modo, una combustión prematura del carbono. Forman también carburos, por ejemplo, carburo de aluminio - Al_4C_3 - o carburo de silicio - SiC -, que tienen un efecto favorable sobre el enlace del sistema cerámico. Los demás componentes sólidos se utilizan, según una forma de realización, asimismo con una fracción de grano $d_{50} < 125 \mu\text{m}$, según una variante $d_{95} < 125 \mu\text{m}$.

El aglutinante para la preparación de granallas a partir de los componentes sólidos, tales como magnesia, dolomita, grafito puede ser un aglutinante que contiene carbono como una resina sintética, brea de alquitrán de hulla, alquitrán de hulla o un producto bituminoso. Ejemplos particulares para el aglutinante son resinas de fenol formaldehído, que se pueden utilizar en forma acuosa (como resoles) o en solución no acuosa (como resinas de Novalak).

La preparación de los componentes de relleno para dar granallas tiene lugar mediante técnica de granulación usual con un tamaño de granalla de $<5 \text{ mm}$ ó $<3 \text{ mm}$, en especial $<1 \text{ mm}$. Es ventajoso que el tamaño de granalla d_{50} sea inferior a 1 mm . Según una forma de realización, el valor d_{95} está situado también por debajo de 1 mm . Con la ayuda de la granulación se mezclan de manera homogénea los componentes de relleno y el aglutinante. A continuación, tiene lugar la fabricación de piezas conformadas, tales como ladrillos, por ejemplo, mediante una prensa hidráulica, siendo el molde secado (endurecido) usualmente con anterioridad, por ejemplo a temperaturas comprendidas entre 90° y 150°C . El producto puede ser fabricado a partir de un relleno, el cual consta en su totalidad o en parte de las granallas mencionadas.

La proporción en masa del componente que contiene MgO en las granallas es, según una forma de realización, superior al 80%, la proporción en masa del componente que contiene carbono en las granallas es superior al 10% según otra forma de realización.

El tamaño de grano del componente de granalla que contiene MgO se puede reducir hasta valores d_{50} ó $d_{95} < 50 \mu\text{m}$. Lo mismo es válido, de forma alternativa o acumulativa, para el componente que contiene carbono así como para los restantes componentes sólidos.

La proporción de granalla en el relleno es $\geq 30\%$ en masa, según formas de realización $>40\%$ en masa, $>60\%$ en masa, $>85\%$ en masa, $\geq 95\%$ en masa. Los demás componentes pueden ser componentes no granulados.

Las partes de relleno no granuladas constan exclusivamente o principalmente de componentes los cuales son resistentes al fuego en aplicaciones de alta temperatura, en especial componentes que contienen MgO con granulometrías convencionales (de hasta 6 mm), aunque también, por completo o en parte, en forma de partícula fina ($<250 \mu\text{m}$).

La invención se explica a continuación con mayor detalle a partir de diferentes ejemplos de formas de realización.

La Tabla 1 muestra la composición de granallas con un diámetro $d_{95} < 1 \text{ mm}$, las cuales son comprimidas a continuación para dar piezas conformadas. Estas piezas conformadas se utilizan sin ser cocidas. Las propiedades de resistencia al fuego del producto se desarrollan por lo tanto durante la utilización, por ejemplo, en un horno giratorio tubular para cemento. Un producto según la invención puede estar tanto cocido como no cocido.

A pesar de una parte (10% en masa y superior) relativamente alta de carbono de partícula fina ($d_{80} < 30 \mu\text{m}$ ó $d_{80} < 3 \mu\text{m}$) los productos de pueden comprimir. Esto se debe, sobre todo, a la granulación. Al mismo tiempo, se evita una formación de capas de grafito conectadas a partir de partículas de grafito individuales o contactadas así como, ampliamente, la orientación de planos de capas perpendicularmente con respecto a la dirección de compresión. De manera ventajosa resulta debido a la finura de las partículas del carbono, una conductibilidad térmica isotrópica del producto. En comparación con productos de magnesia-carbón convencionales, cabe afirmar que: a igualdad de composición, la conductibilidad térmica del producto según la invención es menor que el máximo de la conductibilidad térmica de un ladrillo de magnesia-carbón convencional con conductibilidad térmica anisótropa. Esto tiene los motivos siguientes: En un ladrillo de magnesia-carbón de tecnología convencional se dispone para la distribución del portador de carbono (en particular, para el grafito) únicamente del volumen de la matriz entre los granos bastos. A causa de ello resultan múltiples contactos de las partículas de grafito individuales entre sí. Esto aumenta la conductibilidad térmica. En un producto según la invención se dispersa por el contrario el portador de carbono de manera uniforme en el producto (la parte de producto) de grano fino y homogénea. Los contactos de las partículas del portador de carbono son claramente menos frecuentes y la conductibilidad térmica es menor. Esto es válido, en particular, para

ES 2 345 373 T3

productos los cuales, además de las granallas mencionadas, contienen otro componente, resistente al fuego durante la utilización. Este componente puede ser un componente que contiene MgO como magnesia sinterizada o magnesia fundida, sínter de dolomita o similares. El otro componente de relleno y de producto se puede utilizar como grano en bruto. En relación con las partes integrantes de las granallas, grano en bruto significa, según la invención, superior a 125 μm o, por ejemplo: $d_{50} > 0,5 \text{ mm}$, por ejemplo 1-4 mm. La parte de grano en bruto, la cual en el producto puede ser de por lo menos el 30% en masa, puede ser también >50% en masa ó >al 60% en masa. Para no poner en riesgo el efecto de las granallas, la proporción de granallas asciende normalmente a >30% en masa. Mediante el componente de grano en bruto se interrumpe la conducción térmica en el producto de manera ventajosa y adicional, debido a que gracias al grano en bruto aumenta la distancia entre las partículas de carbono.

El contenido en carbono residual indicado en la tabla se refiere a un valor tras granulación de reducción a 1.000°C.

Todas las indicaciones de peso en tanto por ciento en masa.

Tras la fabricación de los productos a partir de granallas o granallas y componentes adicionales resistentes al fuego tiene lugar, dependiendo del aglutinante, un endurecimiento respectivamente un temperado a temperaturas comprendidas entre 150 y 350°C.

TABLA 1

Materias primas	Ejemplos					
	nº 1	nº 2	nº 3	nº 4	nº 5	nº 6
magnesia sinterizada 1 $d_{50} \leq 25 \mu\text{m}$	90	87		73	83,5	
magnesia sinterizada 2 $d_{50} \leq 25 \mu\text{m}$			53			
sínter de dolomita $d_{50} \leq 30 \mu\text{m}$			32			83
polvo de silicio $\leq 20 \mu\text{m}$		23				
polvo de aluminio $\leq 25 \mu\text{m}$		1			2,5	
hollín $d_{80} \leq 30 \mu\text{m}$	10	10	4	16	6	5
grafito $d_{80} \leq 30 \mu\text{m}$			8	11	8	12
solución de resol	+5,5	+5,5		+5,5	+5,0	
solución Novalak			+5,5			
alquitrán de hulla						+5,0
Análisis químico						
CaO	0,90	0,84	20,56	0,90	0,85	55,10
SiO ₂	0,20	4,78	7,81	0,76	0,53	1,13
Al ₂ O ₃	0,20	2,21	0,39	0,37	5,62	0,66
Fe ₂ O ₃	0,50	0,47	0,30	0,51	0,48	0,51
MgO	98,20	91,70	70,94	97,46	92,52	42,59
carbono residual	11,38	11,38	12,98	27,83	14,85	18,90

ES 2 345 373 T3

TABLA 2

Materias primas	A	B	C	D
magnesia sinterizada 2 - 4 mm	24	20		10
magnesia sinterizada 0,3 - 2 mm	41	28,5		10
sínter de dolomita 1 - 5 mm			35	
sínter de dolomita <1 mm			10	
granallas nº 4	35			
granallas nº 5				80
granallas nº 6		50	50	
polvo de aluminio		1,5		
solución de resol	+2,2			+2,3
hollín ≤30 µm		+2,0	+2,0	
brea de alquitrán de hulla		+2,0	+2,5	
Análisis químico				
CaO	1,76	25,2	55,32	0,86
SiO ₂	0,57	0,61	0,84	0,46
Al ₂ O ₃	0,25	3,44	0,57	4,43
Fe ₂ O	0,29	0,49	0,50	0,48
MgO	97,13	70,25	42,76	93,77
carbono residual	10,29	13,06	13,13	12,46

REIVINDICACIONES

1. Producto de revestimiento de horno giratorio para cemento, que está constituido por $\geq 30\%$ en masa de granallas comprimidas, conteniendo las granallas, además de un aglutinante temporal, los siguientes componentes:
 - 1.1.1 por lo menos un componente que contiene MgO de entre el grupo constituido por magnesita sinterizada, magnesita fundida, sínter de dolomita, y dolomita fundida,
 - 1.1.2 con una fracción de grano $d_{50} < 125 \mu\text{m}$,
 - 1.1.3 con una proporción en masa del 70-93%,
 - 1.2.1 con por lo menos un componente que contiene carbono de entre el grupo constituido por: grafito, hollín, fracción de electrodo, antracita calcinada,
 - 1.2.2 con un tamaño de partícula $d_{50} < 125 \mu\text{m}$,
 - 1.2.3 con una proporción en masa del 7-30%,
 - 1.3 opcional: uno u otros componentes sólidos adicionales con una proporción en masa $< 10\%$, y
 - 1.4 el producto contiene, además de las granallas, por lo menos otro componente, resistente al fuego durante la utilización.
2. Producto según la reivindicación 1 con una proporción en masa del componente que contiene MgO en las granallas $\geq 80\%$.
3. Producto según la reivindicación 1 con una proporción en masa del componente que contiene C en las granallas $\geq 10\%$.
4. Producto según la reivindicación 1 con por lo menos otro componente de sólido de entre el grupo constituido por: metales, óxidos de metal, carburos metálicos, nitruros metálicos.
5. Producto según la reivindicación 1 con por lo menos un componente que contiene MgO con una fracción de grano $d_{95} < 125 \mu\text{m}$.
6. Producto según la reivindicación 1 con por lo menos un componente que contiene carbono con un tamaño de partícula $d_{95} < 125 \mu\text{m}$.
7. Producto según la reivindicación 1, cuyo(s) restante(s) componente(s) sólido(s) está(n) presente(s) con una fracción de grano $d_{50} < 125 \mu\text{m}$.
8. Producto según la reivindicación 1 con un tamaño de granalla $d_{50} < 1 \text{ mm}$.
9. Producto según la reivindicación 1 con un tamaño de granalla $d_{95} < 1 \text{ mm}$.
10. Producto según la reivindicación 1, en el que están presentes por lo menos 50% en masa de los componentes sólidos con un tamaño de partícula $d_{95} < 50 \mu\text{m}$.
11. Producto según la reivindicación 1, cuyo otro componente es un componente que contiene MgO como magnesita sinterizada o magnesita fundida.