

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 812 675**

(51) Int. Cl.:

**C04B 35/66** (2006.01)  
**C04B 35/10** (2006.01)  
**C04B 35/18** (2006.01)  
**C04B 35/185** (2006.01)  
**C04B 35/565** (2006.01)  
**F27D 1/16** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012 PCT/ES2012/000265**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053962**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12840022 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2767526**

---

(54) Título: **Material refractario de protección para hornos de clínker (cemento), que evita el ataque termo-químico sin la formación de encostamiento o anillos**

(30) Prioridad:

**14.10.2011 ES 201101133 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.03.2021**

(73) Titular/es:

**REFRACTARIA S.A. (100.0%)  
C/ Buenavista 13  
33187 El Berrón-Siero, Asturias, ES**

(72) Inventor/es:

**SUÁREZ ALVÁREZ, CARLOS OMAR y  
PENAVÁZQUEZ, JOSÉ LUIS**

(74) Agente/Representante:

**URIAGUERECA VALERO, José Luis**

**ES 2 812 675 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

Material refractario de protección para hornos de clíker (cemento), que evita el ataque termo-químico sin la formación de encostramiento o anillos

5 **SECTOR DE LA TÉCNICA**

El objeto de la presente invención se refiere a un material refractario de protección para hornos de clíker (cemento), que evita el ataque termo-químico sin la formación de encostramiento o anillos, de tal modo que resiste el ataque termo-químico en los hornos de cemento, extendido a las zonas de transición, seguridad y calcinación sin que el revestimiento produzca ningún tipo de encostramiento, anillos o pégaduras.

10 Este nuevo material refractario (el revestimiento refractario es fundamental en el rendimiento del horno rotativo, así como en las partes estáticas del horno de clíker (cemento) puesto que la duración del revestimiento refractario determina la duración del propio horno, lo cual es un factor clave en el rendimiento económico de la industria cementera) se aplica en los revestimientos interiores de la parte rotativa de los hornos de clíker (cemento), en la zona de transición inferior, zona de transición superior, zona de seguridad y zona de calcinación donde, por sus especiales características físico-químicas, se necesita una protección importante frente al ataque químico producido en el proceso, así como una resistencia piroscópica más elevada que pueda soportar los aumentos puntuales de temperatura y formación de fase líquida producidos por la utilización de combustibles alternativos en la industria cementera. Todo ello lo veremos en la descripción del invento que detallaremos más adelante.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

20 Los hornos rotativos están divididos en seis zonas principales, cada una de las cuales, debido a las temperaturas y reacciones alcanzadas en las mismas, se caracteriza por el tipo de refractario que precisan. Se trata de la zona de enfriamiento, zona de transición baja, zona de clinkerización, zona de transición alta, zona de seguridad y zona de calcinación. La zona de transición baja, zona de clinkerización y zona de transición alta se revisten con refractarios básicos donde el MgO (óxido de magnesio) es el componente principal. Estos revestimientos refractarios forman una costra con el clíker (cemento) en fase líquida que sirve de protección, proporcionando con ello duraciones superiores a las de otros refractarios.

25 Estas zonas tradicionales de un horno rotativo de clíker son:

- 30
- Zona de salida (A): tiene una longitud de 0,5 veces el diámetro del horno. El clíker (cemento) enfriado se encuentra en estado sólido y produce una gran abrasión.
  - Zona de transición baja (B): tiene una longitud de 1 vez el diámetro del horno, tras la zona de enfriamiento. En esta zona se enfriá el clíker (cemento) a 1450°C por debajo de 1250°C. Esta zona se reviste con materiales refractarios básicos de manera que se forme una costra que proteja las superficies del revestimiento que todavía contengan fase líquida.
  - Zona de clinkerización (C): tiene una longitud de 5 veces el diámetro del horno, tras la zona de transición baja. El clíker (cemento) se mantiene siempre en fase líquida con temperaturas entre 1400-1450°C al objeto de llevar a cabo las reacciones necesarias para la plena formación del clíker (cemento). Esta zona se reviste con materiales refractarios básicos de manera que se forme una costra que proteja las superficies del revestimiento.
  - Zona de transición alta (D): tiene una longitud de 2 veces el diámetro del horno, tras la zona de clinkerización. Esta es la zona previa a la formación de fase líquida, que se reviste con refractario básico para que se forme la costra de protección en caso de formación puntual de fase líquida.
  - Zona de seguridad (E): tiene una longitud de 2 veces el diámetro del horno, tras la zona de transición alta. En esta zona se emplea material refractario aluminoso, con temperaturas comprendidas entre 1000 y 1200°C.
  - Zona de calcinación (F): se extiende desde el fin de la zona de seguridad hasta la entrada de material en el horno rotativo. En esta zona se emplea material refractario aluminoso. En esta zona finaliza la quema de los materiales provenientes del precalentador entrando en el horno rotativo por encima de los 900°C.

40 Con el uso de combustibles fósiles tradicionales en la industria cementera estas zonas se mantienen estables, siendo las perturbaciones algo inusual y causa de errores en la operativa de la instalación. En un proceso continuo como éste, la estabilidad de las zonas influye directamente en el control del proceso y por lo tanto en la

5 calidad del producto que se obtiene. Pero en los últimos años la industria cementera ha comenzado a usar de forma masiva combustibles alternativos para quemar en los hornos. Este cambio tecnológico ha estado motivado, entre otras razones, por la necesidad de conseguir un rendimiento económico a través de una mejor eficiencia energética y por una clara apuesta por la preservación medioambiental y el aprovechamiento de residuos. Los combustibles alternativos se introducen a través del quemador principal del horno rotativo o por el precalcinador. La introducción de combustibles alternativos produce fluctuaciones importantes en los balances químicos y energéticos del combustible. A pesar de la existencia de sistemas para controlar la alimentación de los combustibles alternativos, su empleo puede afectar al régimen estable deseable para mantener bajo control el proceso en cada una de las zonas del horno. La inestabilidad de las temperaturas y reacciones químicas producidas en cada zona se está viendo incrementada no sólo por la falta de homogeneidad que tiene cada combustible alternativo sino por la necesidad de emplear varios combustibles alternativos de muy distinta naturaleza, principalmente por cuestiones de disponibilidad. Esta inestabilidad ocasiona incrementos de temperatura frecuentes en la zona de transición baja, zona de transición alta y zona de seguridad que producen la existencia de fase líquida en dichas zonas de manera mucho más frecuente. Esto conduce a la aparición de ciclos de encostramiento y desencostramiento que reducen de manera directa la duración de los refractarios de carácter básico empleados en las zonas de transición baja y alta dado que, con cada ciclo de desencostramiento, el clínker (cemento) arrastra las capas exteriores del refractario que está en contacto con él. A esto se añade el riesgo de pérdida de zonas enteras de revestimiento refractario, debido a los esfuerzos mecánicos que el paso del clínker (cemento) y la rotación producen sobre cúmulos de encostramiento en la fase de desencostramiento. Los citados factores generan esfuerzos que, sumados al relajamiento, pueden producir la pérdida de ladrillos enteros del revestimiento y, teniendo en cuenta que la pérdida de un solo ladrillo produce una falta de apoyo en los ladrillos contiguos, esto desembocaría en un fallo que implicaría la parada inmediata y urgente de la instalación. Además el fenómeno de encostramiento-desencostramiento dificulta más, si cabe, el control del proceso, dado que cambia de manera radical los resultados de la termografía que se realiza en la coraza del horno.

30 10 La aplicación WO 98/00373 A1 revela una composición moldeable y gunitada especialmente útil para revestir hornos de cemento. Contiene un 62% en peso de agregado de alúmina en distintos tamaños de partícula, un 10% en peso de arena de zircón, un 5% en peso de SiC y un 8% en peso de arcilla plástica. Esto ayuda a impedir peggaduras e infiltraciones alcalinas en el entorno creado en el área del precalentador, al objeto de proteger el precalcinador de los hornos. Las temperaturas en el precalentador son bajas y no hay reactividad de las materias primas.

35 20 GB 1402988 A enseña un material refractario hecho de zircón, carburo de silicio y alúmina, con un tamaño de partícula máximo de 25 micrones, que aporta una elevada resistencia al choque térmico.

40 30 CN 102584288 A revela una mezcla refractaria que contiene, entre otros, en peso: 40-60% de cemento de bauxita (fuente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 10-15% de corindón fundido, 15-18% de SiC, 6-10% de arcilla refractaria y 3-5% de zircón.

45 40 Además, CN 102584288 A utiliza bauxita y "Sialón", es decir, oxinitruro de silicio y aluminio. Las propiedades resultantes del material son muy especiales.

50 45 En la misma línea está GB 983567 A. Este documento no hace referencia a un horno rotativo de cemento, ni a resistencia termo-química frente a la fase líquida del clínker en un horno de cemento. El problema que intenta resolver GB 983567 A es ayudar a los refractarios de SiC elevado a mantener sus buenas propiedades de choque térmico y abrasión para uso en hornos de fundición de metal.

55 50 DD 274207 A revela un horno refractario consistente en un 62-90% en peso de mullita sinterizada, 0-10% en peso de arcilla, 2-10% en peso de carburo de silicio y 5-15% en peso de silicato de zirconio. Los ejemplos de DD 274207 A muestran que los ladrillos refractarios enseñados están hechos a una presión cercana a 50 Mpa.

#### **EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN**

55 60 El objeto de la presente invención soportará los ataques termo-químicos existentes en la zona de transición baja, zona de transición alta, zona de seguridad y zona de calcinación en las variables circunstancias que se producen con el uso de combustibles alternativos, sin la formación de encostramiento o anillos en el revestimiento refractario, tal y como describiremos a continuación, y se ha creado para solventar los inconvenientes mencionados anteriormente.

- La presente invención describe el uso de un refractario compuesto por minerales cuidadosamente elegidos para conseguir las características fisico-químicas necesarias para resistir las nuevas condiciones de los hornos de cemento. Una composición variable de andalucita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), alúmina sinterizada, alúmina fundida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), alúmina-zirconia electrofundida, carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), y una arcilla refractaria como elemento auxiliar en el proceso de conformado, ofrecen al nuevo refractario unas propiedades tanto químicas como físicas que soportan mejor las condiciones de operación de las instalaciones de cemento.
- La andalucita es un silicato de aluminio (neosilicato) que contiene entre un 58 y un 60% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Posee una alta pureza con bajos contenidos de fundentes, buena resistencia al choque térmico, baja porosidad, baja conductividad térmica, buena refractariedad bajo carga, buenas prestaciones frente a la fluencia y una excelente estabilidad volumétrica.
- La alúmina sinterizada es un material sintético de  $\alpha$ -alúmina pura que ha sido densificado mediante una rápida sinterización por encima de  $1800^\circ\text{C}$  con ayuda de agentes de sinterización. Presenta una alta estabilidad volumétrica a altas temperaturas así como una excelente resistencia al choque térmico, alta refractariedad, resistencia mecánica y resistencia a la abrasión, al ataque de ácidos y álcalis, así como a otros agentes químicos.
- La alúmina fundida o corindón artificial es también un material de  $\alpha$ -alúmina pura muy similar en muchos aspectos a la alúmina sinterizada aunque el proceso de fabricación se realiza por fusión. Posee unas excelentes propiedades termo-mecánicas, alta estabilidad volumétrica, refractariedad, estabilidad química, resistencia mecánica y resistencia al ataque químico y a la abrasión.
- La alúmina-zirconia electrofundida es un material que se produce por solidificación de una mezcla de silicato de zirconio y alúmina que ha sido fundida en un horno eléctrico y colada en estado líquido en un molde. La composición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  puede variar obteniéndose así las distintas composiciones del material. Es un material refractario muy usado como revestimiento de las soleras de los hornos de vidrio. Este producto molturado y convenientemente clasificado se puede usar como materia prima de otro producto refractario, aprovechando su excelente resistencia al ataque químico.
- El carburo de silicio es un mineral artificial fabricado a partir de arena de sílice y coke de petróleo en un horno eléctrico a temperaturas cercanas a los  $2200^\circ\text{C}$  con la reacción siguiente:
- $$\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{O}_2$$
- Esta materia prima presenta una extrema dureza y una alta resistencia a la abrasión. Soporta la corrosión en contacto con escorias fundidas y posee un coeficiente de expansión térmica bajo con una excelente resistencia a la rotura o desconchamiento térmico.
- El silicato de zirconio o zircón ( $\text{ZrSiO}_4$ ) es un mineral de origen natural que presenta una alta dureza, una gravedad específica elevada y una alta refractariedad. Posee a su vez una alta resistencia a la corrosión y al ataque químico.
- Las arcillas, aportan a la mezcla refractaria motivo de la invención las características plásticas necesarias para conformar la forma geométrica refractaria.
- Por lo expuesto anteriormente, el material refractario utilizado por la presente invención está caracterizado por una alta resistencia al ataque químico, una refractariedad más alta que la que poseen los refractarios habituales usados en las zonas de aplicación del horno de cemento, una menor conductividad térmica y un óptimo comportamiento frente a la formación de los tipos de anillos de deposición anteriormente mencionados.
- Estas características hacen que el material motivo de la invención permita unos tiempos de operación del horno rotativo de clíker (cemento) más largos debido a su mayor durabilidad, lo que implica un ahorro económico muy importante al minimizar las paradas de la instalación por estrangulamiento del paso del clíker a través del horno y el deterioro del revestimiento refractario por ataque químico. Asimismo, preserva mejor las condiciones de la coraza metálica del horno, disminuyendo las deformaciones causadas por sobrecalentamiento de la parte metálica o la presencia de puntos calientes en la misma.
- Como consecuencia de su alta refractariedad combinada con el resto de propiedades, la nueva invención es

muy adecuada para zonas del horno de cemento donde otros refractarios no soportan bien las condiciones térmicas y de ataque del proceso de los hornos rotativos, debido a la introducción de combustibles alternativos, por ejemplo en zonas como el precalcinador, donde se producen adiciones muy importantes de estos combustibles reciclados con una elevación de la temperatura local que conduce a un mayor índice de reacciones indeseables para el revestimiento refractario.

La nueva invención define una composición química determinada, caracterizada por la adición de porcentajes en peso de los minerales descritos anteriormente, susceptibles de combinarse en distintas proporciones.

## 10 DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que seguidamente se va a realizar y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un plano en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La figura 1 muestra las distintas zonas del horno rotativo de producción de cemento.

## REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCIÓN

El material refractario de la presente invención tiene la siguiente composición variable que se describe en los siguientes ejemplos:

### EJEMPLO 1

- Andalucita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), entre un 30 y un 80 %
- Carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), entre un 5 y un 60%
- Silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), entre un 5 y un 60 %
- Arcilla, entre un 5 y un 15%

### EJEMPLO 2 (ejemplo comparativo)

- Mullita sinterizada ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), entre un 30 y un 80%
- Carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), entre un 5 y un 60%
- Silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), entre un 5 y un 60 %
- Arcilla, entre un 5 y un 15 %

### EJEMPLO 3

- Alúmina sinterizada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), entre un 30 y un 80 %
- Carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), entre un 5 y un 60%
- Silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), entre un 5 y un 60 %
- Arcilla, entre un 5 y un 15 %

### EJEMPLO 4

- Alúmina fundida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), entre un 30 y un 80 %
- Carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), entre un 5 y un 60%
- Silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), entre un 5 y un 60 %
- Arcilla, entre un 5 y un 15 %

### EJEMPLO 5

- Alúmina-zirconia electrofundida, entre un 30 y un 80%
- Carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), entre un 5 y un 60%
- Silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), entre un 5 y un 60 %
- Arcilla, entre un 5 y un 15%

### EJEMPLO 6

- Andalucita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), entre un 30 y un 80 %
- Silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), entre un 5 y un 60 %
- Arcilla, entre un 5 y un 15 %

5

EJEMPLO 7 (ejemplo comparativo)

- Mullita sinterizada ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), entre un 30 y un 80%
- Silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), entre un 5 y un 60 %
- Arcilla, entre un 5 y un 15 %

10

EJEMPLO 8

- Alúmina sinterizada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), entre un 30 y un 80%
- Silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), entre un 5 y un 60 %
- Arcilla, entre un 5 y un 15 %

EJEMPLO 9

- Alúmina fundida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), entre un 30 y un 80 %
- Silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), entre un 5 y un 60 %
- Arcilla, entre un 5 y un 15 %

EJEMPLO 10

25

- Alúmina-zirconia electrofundida, entre un 30 y un 80 %
- Silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), entre un 5 y un 60 %
- Arcilla, entre un 5 y un 15 %

30

Las zonas de aplicación de la nueva invención quedan perfectamente definidas en el horno rotativo de clínker (cemento), tanto en los tipos con enfriador de parrillas como con enfriador de satélites (ver figura 1)

- Zona de salida (A) :
- Zona de transición baja (B):
- Zona de clinkerización (C)
- Zona de transición alta (D)
- Zona de seguridad (E)
- Zona de calcinación (F)

35

40 El material refractario objeto de la presente invención, será utilizado en las zonas A, B, D, E y F.

**REIVINDICACIONES**

- 5
1. Material refractario de protección para hornos de clíker (cemento), que evita el ataque termoquímico sin la formación de encostramiento o anillos, en la zona de salida (A), zona de transición baja (B), zona de transición alta (D), zona de seguridad (E) y zona de calcinación (F) del horno de clíker (cemento), caracterizado por que dicho material se compone de los minerales siguientes, definidos como porcentaje en peso: andalucita o alúmina sinterizada o alúmina fundida o alúmina-zirconia electrofundida, entre un 30 y un 80 %; carburo de silicio entre un 5 y un 60 %; silicato de zirconio entre un 5 y un 60 % y arcilla entre un 5 y un 15 %, siendo la suma de los porcentajes un 100%.
- 10

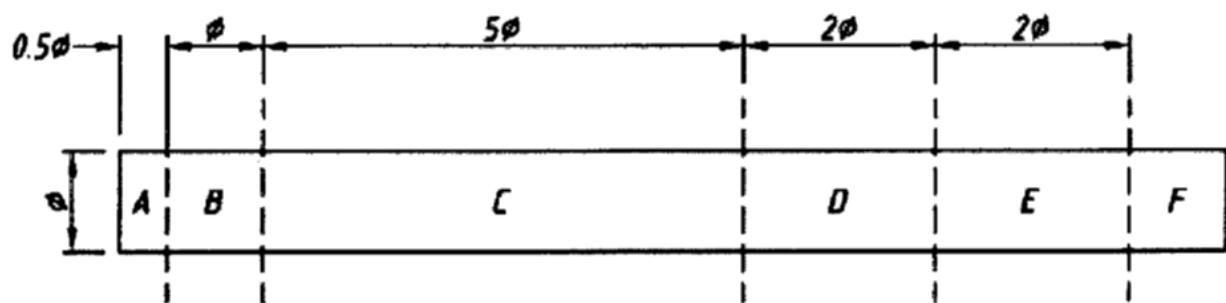


Fig. 1