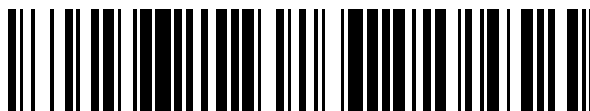


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 765**

51 Int. Cl.:
C04B 35/66 (2006.01)
F27D 1/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08774689 .7**
96 Fecha de presentación: **03.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2176192**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **MEZCLA SECA PARA EL TRATAMIENTO DE SUSTRATOS REFRACTARIOS Y
PROCEDIMIENTO QUE LA EMPLEA.**

30 Prioridad:
05.07.2007 BE 200700336

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.02.2012

73 Titular/es:
FIB-SERVICES INTELLECTUAL S.A.
Boulevard du Prince Henri, 9B
1724 Luxembourg, LU

72 Inventor/es:
DI LORETO, Osvaldo

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

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 2 373 765 T3

DESCRIPCIÓN

Mezcla seca para el tratamiento de sustratos refractarios y procedimiento que la emplea.

La presente invención se refiere a una mezcla seca de tratamiento de sustratos refractarios, que comprende:

– partículas combustibles de al menos una sustancia oxidable que, en presencia de oxígeno, da lugar a una reacción exotérmica, y

– partículas de al menos otra sustancia,

formando estas partículas conjuntamente, en el curso de dicha reacción exotérmica, una masa coherente capaz de adherirse a, y/o interactuar con, dicho sustrato tratado,

comprendiendo esta mezcla, como partículas de al menos otra sustancia, partículas de al menos una sustancia de expansión, presentando la mezcla seca, sin las partículas de esta al menos una sustancia de expansión, una primera densidad aparente y conteniendo la mezcla seca dicha al menos una sustancia de expansión que presenta una segunda densidad aparente inferior a dicha primera densidad aparente, así como a un procedimiento que emplea dicha mezcla.

Las paredes refractarias, que revisten ciertas instalaciones de producción, experimentan durante su servicio degradaciones por erosión, corrosión, choque térmico, etc, lo que convierte esta superficie en rugosa, porosa o esté sembrada de defectos (desconchados, grietas, cavidades,...). Esto puede tener diversas consecuencias sobre el funcionamiento de las instalaciones de producción: frenado en la circulación de productos sólidos, formación de costras, fuga de líquidos o de gases, penetración de agentes corrosivos; en particular, en hornos de coque, las paredes refractarias de sílice de las cámaras de carbonización se revisten de carbono, que al cabo del tiempo se transforma en grafito con hinchamiento; regularmente hay que proceder a su eliminación para evitar una sobrecarga de potencia en la descarga del coque. Así mismo, la zona de carga del horno con carbones está sometida también a tales depósitos de carbono, que necesitan ser retirados manualmente a intervalos regulares.

Por otra parte las grietas pasantes entre la cámara de carbonización y los conductos de calefacción ofrecen un conducto paso a las materias orgánicas hacia la chimenea, con las consecuencias ecológicas que de ellos se derivan.

Estos diferentes defectos y daños han dado lugar al desarrollo de varios modos de reparación o de tratamiento de los sustratos refractarios.

Se puede citar por ejemplo la solicitud de patente FR-A-2202053 que describe un procedimiento de pulverización (proyección) sobre una pared dañada, a temperatura elevada, de una suspensión acuosa que contiene en cantidad mayoritaria una materia granulosa refractaria de la misma naturaleza que la pared (sílice), un aglutinante (tipo carbonato o borato de metal alcalino), un espesante coloidal (bentonita) y un componente que disminuye el punto de fusión (silicato de sodio).

Se conocía igualmente por la solicitud de patente WO 2004/085341, una aplicación sobre un sustrato, por pulverización en seco, de una mezcla que contiene en cantidad mayoritaria granos de sílice vítrea, un granulado aluminoso, una arcilla y un aglutinante químico.

En la solicitud de patente FR-A-2524462, se describe un procedimiento de pulverización con llama de una mezcla constituida en cantidad mayoritaria por partículas de sílice, óxido de calcio y una adición de óxido de litio.

Se puede citar la familia de patentes relativas a la soldadura cerámica, que consiste en la pulverización, sobre una pared a alta temperatura y en una corriente de oxígeno, de una mezcla que comprende en cantidad mayoritaria granos refractarios (sílice, alúmina, zircona,...) y partículas oxidables (Si + Al), que por reacción exotérmica (combustión) forman una masa refractaria coherente sobre la pared a reparar (véanse entre otros los documentos FR-A-2066355, FR-A-2516915 y BE-1005914).

Estos cuatro procedimientos permiten la aplicación sobre el sustrato refractario, que se ha de tratar o reparar, de una masa o capa refractaria espesa y coherente que se adhiere a la superficie del sustrato y/o interactúa con ella.

Todos estos procedimientos recurren para la composición de la mezcla a una materia refractaria granulosa, aglutinada por componentes fusibles o fundidos con ayuda de una llama.

Se conocía igualmente un procedimiento de soldadura cerámica que permite la formación de una masa refractaria porosa, conteniendo la mezcla a pulverizar, además de partículas refractarias y partículas combustibles, partículas de una materia capaz de dar lugar a la formación de una porosidad en el interior de la masa refractaria formada por la pulverización (véase el documento GB-A-223323).

Durante la operación de reparación por pulverización reactiva, la calidad del revestimiento obtenido sobre la pared generalmente refractaria, depende de varios parámetros siendo los principales la temperatura del soporte, la velocidad de pulverización y el caudal másico de la mezcla.

En este tipo de procedimiento, y en particular en el caso de soldadura cerámica, el gas portador es un gas reactivo con al menos uno de los elementos de la materia pulverulenta. Por contacto con la pared caliente, la mezcla reacciona espontáneamente y una serie de reacciones químicas conduce a la formación de un material refractario adherente

cuyas características son compatibles con las del soporte tratado.

La velocidad de pulverización es pues un elemento preponderante. En efecto, si es demasiado importante, la cantidad de materia no puede reaccionar (porque no participa en la reacción exotérmica) y rebota exageradamente en la pared con detrimento de la calidad del magma en formación engendrado por la pulverización.

5 La presente invención tiene por objeto poner a punto una mezcla seca de tratamiento del sustratos refractarios y un procedimiento para su empleo que permite la obtención de una velocidad de pulverización ralentizada y controlada, evitando la posibilidad del retorno de la llama, de manera que se realice un tratamiento apropiado de la superficie, y esto con ayuda de una composición sencilla y eficaz.

10 Para resolver este problema se ha previsto según la invención una mezcla seca tal como la indicada al comienzo, que comprende además como partículas de al menos otra sustancia, partículas de al menos un vidrio silíceo, como parte mayoritaria en peso de la mezcla.

15 Por su volumen específico importante (densidad de los granos de preferencia inferior a 2, ventajosamente a 1,5 en particular a 1), la sustancia de expansión confiere a la mezcla a pulverizar una densidad aparente más débil, lo que contribuye a ralentizar el caudal másico pulverizado, y disminuir de este modo el espesor de la capa depositada (del orden del milímetro) en la superficie del material refractario en cada pasada del chorro de pulverización. La aplicación se puede realizar en una sola pasada (tratamiento de superficie) o en varias pasadas (relleno de una grieta o de una cavidad).

Dicha al menos una sustancia de expansión se puede elegir entre perlita expandida, vermiculita expandida, polvo de madera o de coque y sus mezclas.

20 Preferentemente se usa perlita expandida. La perlita es un vidrio silíceo granuloso de origen volcánico que se puede expandir térmicamente, con el fin de obtener partículas de perlita expandida. De preferencia, el tamaño de las partículas de perlita expandida es inferior o igual a 1 mm.

25 De manera inesperada se podido comprobar también que la presencia de perlita expandida en la mezcla mejora su estabilidad (no se produce segregación después de las vibraciones). En efecto, se ha podido comprobar que, en el curso del almacenamiento o del transporte de la mezcla, durante los cuales puede ser sometida a sacudidas o vibraciones, la mezcla no muestra el fenómeno de segregación hacia abajo de las partículas de combustibles de la mezcla lo que sucede en ausencia de partículas de perlita expandida.

30 Como sustancias oxidables, se pueden considerar partículas finas de uno o varios metales o metaloides capaces de arder en presencia de oxígeno, en particular a la temperatura normal de funcionamiento del horno que se va a reparar. Preferentemente se pueden citar, partículas de silicio, aluminio, zirconio, magnesio, calcio o incluso hierro, cromo, titanio, o sus mezclas o aleaciones. Preferentemente, el tamaño de las partículas combustibles es inferior o igual a 100 μm .

35 Según una forma de realización de la invención, la mezcla comprende además, como partículas de al menos otra sustancia, partículas de al menos una sustancia elegida entre el grupo constituido por sílice, vítrea o fundida, y sílice cristalina, tal como cuarzo, tridimita y cristobalita, alúmina, zircona, magnesia, cales, compuestos alcalinos, así como sus mezclas o compuestos mixtos. De preferencia el tamaño de las partículas de sílice es inferior o igual a 0,5 mm, estando comprendido preferentemente entre 0,1 y 0,3 mm.

40 Como vidrio silíceo, es necesario entender cualquier vidrio que contenga silicio. Se puede citar, de preferencia, vidrios silico-sódico-cálcicos, borosilicatos, groisil o calcín, obtenido ventajosamente a partir de vidrio no coloreado, así como mezclas de estas materias. De preferencia el tamaño de las partículas de vidrio silíceo es inferior o igual a 1 mm de modo que se pueda asegurar una fusión total de las partículas. Ventajosamente su tamaño estará comprendido entre 0,3 y 0,6 mm.

45 Una mezcla según la invención contiene uno o varios vidrios silíceos como parte mayoritaria en peso de la mezcla seca. Por esta expresión es preciso entender que la fracción ponderal del o de los vidrios silíceos es superior a la de cualquier otro constituyente de la mezcla.

50 Dicha mezcla es perfectamente apropiada para un procedimiento de tratamiento del tipo soldadura cerámica bien conocido y bien controlado, en donde el aporte de calor resulta principalmente de una oxidación exotérmica de las partículas combustibles de la mezcla. En presencia de oxígeno y a la temperatura de funcionamiento del horno, la combustión es espontánea y las partículas de vidrio silíceo funden totalmente formando una masa amorfa capaz de ser extendida en capa delgada sobre la pared refractaria a reparar, así como infiltrarse en las grietas formadas en esta pared. La capa depositada es delgada y presenta un aspecto liso poco favorable al anclaje de depósitos de carbono. Su rugosidad en Ra es del orden de 50 - 100 μm . El cálculo de dicha rugosidad responde a las normas ISO 11652 e ISO 4287-1997. Este valor Ra es la desviación media aritmética del perfil de la superficie, es decir la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones del perfil (sea en cresta o en cavidades) en los límites de una longitud de base L.

La masa coherente aplicada sobre la pared refractaria a tratar constituye bien sea un tratamiento de superficie para

alisar una pared refractaria rugosa, por ejemplo en la boca de carga al horno de carbón en una coquería o bien sea un medio para rellenar las finas grietas sin aumentar el espesor de la pared refractaria dañada.

El poder refractario o resistencia a alta temperatura de la masa amorfa obtenida puede deber ser ventajosamente adaptado a la temperatura de servicio por la proporción de sílice añadida con respecto a la de vidrio silíceo triturado.

- 5 Se puede, por ajuste de la relación ponderal entre las partículas de vidrio silíceo y las partículas de sílice, obtener un depósito o capas extremadamente delgadas, de un espesor por pasada de la máquina de pulverización inferior a 2 mm. Estas capas presentan una superficie extremadamente lisa, poco favorable a un anclaje de los depósitos de carbono durante el funcionamiento del horno tratado. Ventajosamente, esta relación ponderal puede estar comprendida entre 3/1 y 6/1.
- 10 Según una forma perfeccionada de realización de la invención, la mezcla contiene:
- a) 45 a 60 % en peso de vidrio silíceo,
 - b) 10 a 40 %, en particular 20 a 30 %, en peso de partículas combustibles,
 - c) 2 a 40 %, en particular 5 a 10 %, en peso de partículas de perlita expandida, y
 - d) 10 a 25 % en peso de partículas de sílice,
- 15 siendo 100 % la suma de los porcentajes en peso de los constituyentes a) a d).

- La invención concierne igualmente a un procedimiento de tratamiento del sustrato refractario del tipo procedimiento de soldadura cerámica. Comprende una pulverización sobre este sustrato de un chorro de mezcla seca según la invención en presencia de oxígeno y a una temperatura a la cual dichas partículas combustibles dan lugar con dicho oxígeno a una reacción exotérmica, y a una fusión al menos parcial de las partículas de la mezcla bajo la forma de una masa amorfa coherente que se adhiere y/o interactúa con el sustrato. Haciendo uso por ejemplo de vidrio silíceo como
- 20 parte mayoritaria en peso de la mezcla se puede incluso alcanzar ventajosamente una fusión completa de las partículas. Ventajosamente el procedimiento comprende un desplazamiento del chorro de la mezcla seca durante la pulverización con formación de un depósito en capa delgada uniforme sobre el sustrato. Se puede prever principalmente una pasada sucesiva en varias reanudaciones en un mismo lugar del sustrato de manera que se obtenga una superposición de capas delgadas y lisas unas sobre las otras.
- 25

Según un modo perfeccionado de realización de la invención, el procedimiento comprende, después de la pulverización, un recocido de dicha masa que se adhiere al sustrato a una temperatura al menos superior a su temperatura de transición vítrea. Esto permite a la masa amorfa depositada perfeccionar su densificación y el estado liso de su superficie.

- 30 De esta facultad de realizar una masa fundida en la superficie de una pared refractaria se deriva otro campo de aplicación de la invención, a saber, un procedimiento de decapado y/o de rectificación de una pared refractaria. El procedimiento según la invención puede en efecto ser aplicado en hornos de vidriería para decapar una pared refractaria en superestructura o para rectificar perforaciones en bloques con vistas de anclar posteriormente un producto que será depositado por soldadura cerámica. La masa coherente formada interactúa con el sustrato en el momento de hacerlo
- 35 fundir y fluir, con el fin de modificar su perfil o ahondarlo (perforación para anclaje).

La presente invención se explicará de manera aún más detallada con ayuda de los ejemplos dados más adelante sin carácter limitativo.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 40 La mezcla a pulverizar está constituida por:
- 76 % de vidrio silico-sodo-cálcico triturado (0,2-1 mm)
 - 18 % de silicio triturado (<50 µm), y
 - 6 % de aluminio fino (<63 µm)
- y su volumen específico, después de homogeneización, es 0,75 litro/kg.
- 45 La pared refractaria a tratar está a una temperatura de aproximadamente 900°C; el encendido de la mezcla pulverizada en la corriente de oxígeno se hace espontáneamente y da lugar a una reacción exotérmica; se forma un depósito uniforme durante el desplazamiento del chorro de la mezcla pulverulenta (caudal másico = 64,3 kg/hora).

- La capa depositada tiene un aspecto relativamente liso (rugosidad en Ra = 50-100 µm) y resulta de una fusión completa (ausencia de granos residuales); tiene un espesor de aproximadamente 3 mm por pasada del chorro de pulverización; se adhiere fuertemente a la pared refractaria, sin despegue, ni agrietamiento después de enfriamiento.
- 50

Ejemplo 2

- La mezcla esta vez está constituida por:
- 68 % de vidrio silico-sodo-cálcico triturado (fracción 0,2-1 mm);
 - 19 % de silicio triturado (< 50 µm.);
 - 6 % de aluminio fino (< 63 µm.); y
- 55

- 7 % de perlita expandida (fracción < 1 mm).

Gracias a la adición de perlita expandida, el volumen específico está netamente aumentado (1,8 litros/kg) con relación a la de la mezcla del ejemplo precedente.

5 Después de la pulverización en las mismas condiciones, se ha constatado un esparcimiento muy bueno de la materia formada [superficie más lisa (rugosidad en $R_a = 25 \mu\text{m}$) y espesor más delgado (2 mm)]. La masa en volumen más débil de la mezcla ha permitido ralentizar el caudal de la mezcla (58 kg/hora) suministrado por la máquina de pulverización, lo que ha contribuido a mejorar la calidad y la finura del depósito.

10 También se ha comprobado que la fracción constituida de las partículas oxidables (Si + Al) no está ya sometida a una segregación (concentración hacia la base) cuando la mezcla está sometida a sacudidas o vibraciones. Contrariamente a lo que pasa con la mezcla seca del ejemplo precedente, en la cual las partículas combustibles no se adhieren a la superficie de las partículas de vidrio silíceo, la mezcla según el ejemplo 2 ya no muestra esta tendencia a la segregación.

Ejemplo 3

15 Con respecto al ejemplo 2, una parte de vidrio silíceo triturado ha sido reemplazado por una arena fina de sílice con el fin de aumentar el poder refractario de la masa obtenida.

La mezcla está pues constituida por:

- 55 % de vidrio silico-sodo-cálcico triturado (0,2-1 mm);
- 10 % de arena de sílice (cuarzo) (0,1-0,3 mm);
- 20 % de silicio (< 50 μm);
- 20 - 8 % de aluminio (< 63 μm); y
- 7 % de perlita expandida (fracción < 1 mm);

y su volumen específico es 1,6 litros/kg.

En este caso, como en el ejemplo 2, el caudal másico ha podido ser ralentizado (56 kg/hora), lo que ha conducido a un depósito más delgado y a una superficie aún más uniforme (espesor por pasada = 1,5 mm; rugosidad en $R_a = 20 \mu\text{m}$).

25 El depósito así obtenido ha sido sometido a un recocido a 1250°C durante 5 horas, lo que ha permitido perfeccionar su densificación; ha conservado su aspecto vítreo y no presenta tendencia a la fluencia hasta esta temperatura; y se adhiere siempre perfectamente al soporte refractario incluso después de enfriamiento.

30 Finalmente, se ha comprobado igualmente que, durante la pulverización, la masa generada penetra profundamente en el estado fundido en las grietas finas, lo que facilita su relleno sin formar un sobre-espesor en la superficie del refractario dañado.

Debe entenderse que la presente invención no está limitada de ningún modo a las formas y modos de realización descritos anteriormente y que se pueden aportar modificaciones sin salirse del marco de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla seca de tratamiento de un sustrato refractario, que comprende:
 - partículas combustibles de al menos una sustancia oxidable que, en presencia de oxígeno, da lugar a una reacción exotérmica, y
 - partículas de al menos otra sustancia,formando estas partículas conjuntamente, en el curso de dicha reacción exotérmica, una masa coherente capaz de adherirse a, y/o interactuar con, dicho sustrato tratado, comprendiendo dicha mezcla, como partículas de al menos otra sustancia, partículas de al menos una sustancia de expansión, presentando la mezcla seca, sin las partículas de esta al menos una sustancia de expansión una primera densidad aparente y conteniendo la mezcla seca al menos una sustancia de expansión que presenta una segunda densidad aparente inferior a dicha primera densidad aparente, caracterizada porque dicha mezcla comprende además, como partículas de al menos otra sustancia, partículas de al menos un vidrio silíceo como parte mayoritaria en peso de la mezcla.
2. Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha al menos una sustancia de expansión está constituida por granos de una densidad inferior a 2.
3. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque dicha al menos una sustancia de expansión se elige entre perlita expandida, vermiculita expandida, polvo de madera o coque y sus mezclas.
4. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque comprende además, como partículas de al menos otra sustancia, partículas de al menos una sustancia elegida entre sílice, alúmina, zircona, magnesia, cales, compuestos alcalinos y sus mezclas o compuestos mixtos.
5. Mezcla según la reivindicación 4, caracterizada porque la sílice se elige entre sílice vítrea o fundida y sílice cristalina y sus mezclas.
6. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el vidrio silíceo se elige entre el grupo constituido por vidrios silico-sodo-cálcicos, borosilicatos, grosil o calcin y sus mezclas.
7. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizada porque presenta una relación ponderal entre las partículas de vidrio silíceo y las partículas de sílice comprendida entre 3/1 y 6/1.
8. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque dicha al menos una sustancia oxidable se elige entre el grupo constituido por Si, Al, Zr, Mg, Ca, Fe, Cr, Ti o sus combinaciones o aleaciones.
9. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque contiene:
 - a) 45 a 60 % en peso de vidrio silíceo,
 - b) 10 a 40 %, en peso de partículas combustibles,
 - c) 5 a 10 % en peso de partículas de perlita expandida, y
 - d) 10 a 25 % en peso de partículas de sílice,siendo 100 % en peso la suma de los pesos de a) a d).
10. Mezcla según la reivindicación 9, caracterizada porque contiene:
 - a) 45 a 60 % en peso de partículas de vidrio silíceo,
 - b) 20 a 30 % en peso de partículas combustibles,
 - c) 5 a 10 % en peso de partículas de perlita expandida, y
 - d) 10 a 25 % en peso de partículas de sílice,siendo 100% en peso la suma de los porcentajes de a) a d).
11. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el tamaño máximo de las partículas de la sustancia de expansión es inferior o igual a 1 mm.
12. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque el tamaño máximo de las partículas combustibles es inferior o igual a 100 µm.
13. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12, caracterizada porque el tamaño máximo de las partículas de sílice es inferior o igual a 0,5 mm.
14. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque el tamaño máximo de las partículas de vidrio silíceo es inferior o igual a 1 mm.
15. Procedimiento de tratamiento de un sustrato refractario, que comprende una pulverización sobre dicho sustrato de un chorro de mezcla seca según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en presencia de oxígeno y a una temperatura a la cual dichas partículas combustibles dan lugar con dicho oxígeno a una reacción exotérmica, y una fusión al menos parcial de partículas de la mezcla bajo la forma de una masa coherente que se adhiere a, y/o interactúa con, dicho sustrato.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizada porque comprende un desplazamiento del chorro de mezcla seca durante la pulverización con formación de un depósito en capa delgada uniforme sobre el sustrato.

5 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 y 16, caracterizado porque comprende, después de la pulverización, un recocido de dicha masa que se adhiere al sustrato a una temperatura al menos superior a su temperatura de transición vítrea.

18. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizada porque comprende además, por interacción de la masa coherente formada con el sustrato refractario, una fusión y flujo de ésta, con modificación del perfil o erosión de este sustrato.