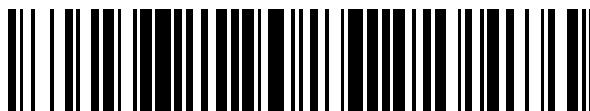


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 065**

51 Int. Cl.:
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/109 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08252089 .1**
96 Fecha de presentación: **18.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2006260**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Composición refractaria para hornos de fusión de vidrio**

30 Prioridad:
19.06.2007 US 820389

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.07.2012

73 Titular/es:
MAGNECO/METREL, INC.
223 INTERSTATE ROAD
ADDISON, ILLINOIS 60101, US

72 Inventor/es:
Connors, Charles W.;
Anderson, Michael W. y
Shah, Shirish

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

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 2 385 065 T3

DESCRIPCIÓN

Composición refractaria para hornos de fusión de vidrio.

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere, en general, a un método de preparación de composiciones refractarias especialmente útiles para hornos de fusión de vidrio. Más particularmente, esta invención se refiere a un método de preparación de refractarias de sílice coloidal para el revestimiento de hornos de fusión de vidrio.

Antecedentes

10 Los hornos de fusión de vidrio son recipientes revestidos de material refractario con forma de contenedores para fundir y contener vidrio. En la operación de fusión, Los materiales que componen el vidrio entrante se calientan a aproximadamente 2800°F (1550°C). Los materiales que componen el vidrio habitualmente incluyen una mezcla de polvo de vidrio (*cullet*) y materiales de carga. El polvo de vidrio es vidrio machacado procedente del proceso de fabricación. Los materiales de carga incluyen arena (sílice), cal (piedra caliza o carbonato cálcico reducido a monóxido de calcio), ceniza de sosa (monóxido de sodio), y algunas veces otros materiales tales como feldespato, torta de sal y óxidos metálicos. Durante la operación de fusión, el polvo de vidrio se funde en primer lugar para
15 aumentar la transferencia de calor a los materiales de carga y para reducir el tiempo de fusión.

Los hornos de fusión de vidrio incluyen hornos de crisol, cubas de fusión de vidrio, hornos de cuba, y similares. Los hornos de crisol tienen una configuración en forma de crisol o cuenco y típicamente se usan para fundir cantidades más pequeñas de vidrio. Las cubas de fusión de vidrio varían entre cubas más pequeñas, cubas de día, y cubas más grandes de fusión continua. Las cubas de día se llenan habitualmente con materiales que componen vidrio para
20 la fusión durante una noche. Las cubas de fusión continua son hornos grandes en los materiales que componen vidrio se cargan en un extremo, se funden y fluyen al otro extremo para su retirada. Las cubas de fusión de vidrio típicamente están construidas de ladrillos o bloques refractarios diferentes en un almacén de acero. Los bloques encajan conjuntamente sin argamasa y, típicamente, se disponen en una forma rectangular para contener al vidrio fundido. La presión mecánica del almacén de acero y los bloques externos mantiene a los bloques juntos. Las cubas
25 de fusión de vidrio tienen generalmente cámaras regenerativas para precalentar el aire de combustión para temperaturas de la llama más altas.

Los bloques refractarios habitualmente reciben un desgaste considerable por el vidrio fundido y la carga de materiales que componen vidrio. El vidrio fundido es altamente corrosivo. Los bloques refractarios habitualmente están hechos de arcillas compuestas que tienen alúmina, zirconia y sílice (AZS). Los bloques refractarios de AZS
30 están hechos de material fundido moldeado en moldes, que se maquinan después del endurecimiento.

La operación de fusión en cubas de fusión continua continúa esencialmente sin parar hasta que la cuba ya no es utilizable. Durante la operación de fusión, los bloques refractarios pueden rayarse y pueden desarrollar puntos o partes desgastadas donde el vidrio fundido ha erosionado o disuelto el material refractario. Los puntos de desgaste típicamente crecen hasta que el material refractario no consigue contener al vidrio fundido. Los puntos de desgaste
35 acortan la vida útil de las cubas de fusión de vidrio y a menudo son impredecibles, alterando de este modo la producción de vidrio fundido.

El documento EP 1 810 956 A1 se refiere a un material refractario monolítico a base de zirconia. El documento CH 509 950 A se refiere a un proceso para la producción de artículos antitérmicos con alta resistencia a los cambios de temperatura.

40 El documento US 2004/266,604 A1 se refiere a una composición refractaria en bruto, en particular para producir cámaras de fusión de horno para vidrio. El documento US-A-5.155.070 se refiere a una composición de recubrimiento refractaria. El documento FR-A-2 241 512 se refiere a la producción de artículos refractarios de acuerdo con un proceso de moldeo. El documento EP-A-0 939 065 se refiere a un material refractario de alúmina-zirconia-sílice moldeado en fundido y un horno de fusión de vidrio que lo emplea. El documento DE 27 38 974 A1 se refiere a composiciones ignífugas y artículos a base de aluminio-zircón-óxido de silicio. El documento DE 198 45 761
45 A1 se refiere a un material de construcción sinterizado, de cerámica fina, de alta resistencia, estable a alta temperatura, un procedimiento para su producción y una unidad de construcción a partir de de un material cerámico.

Resumen

50 Esta invención proporciona un método de preparación de un material refractario para un horno de fusión de vidrio que incluye proporcionar un primer conjunto de componentes que comprenden alúmina y zirconia. Un aglutinante de sílice coloidal se proporciona a del 5% en peso al 20% en peso del peso seco del primer conjunto de componentes y se mezcla con el primer conjunto de componentes para formar una composición refractaria. La composición refractaria incluye del 10% en peso al 45% en peso de alúmina, al menos el 35% en peso de zirconia, y al menos el 20% en peso de sílice. La composición refractaria se forma en la superficie del horno de fusión de vidrio.

Las anteriores y otras características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas actualmente, cuando se lea junto con los ejemplos adjuntos.

Breve descripción de las figuras

5 La invención puede entenderse mejor en referencia a la siguiente figura y descripción detallada. Los componentes en la figura no están necesariamente a escala, haciéndose hincapié en ilustrar los principios de la invención.

La figura 1 representa una vista en perspectiva parcial de una cuba de fusión de vidrio con un sistema refractario de sílice coloidal de una realización de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

10 La presente invención se describirá adicionalmente a continuación. En los siguientes párrafos, diferentes aspectos de la invención se definen con más detalle. Cada aspecto definido de este modo puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica de la que se indica que es preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o características de las que se indica que son preferidas o ventajosas.

15 La presente invención proporciona un método de preparación de una composición refractaria de sílice coloidal que es especialmente útil para hornos de fusión de vidrio. En particular, la composición refractaria incluye una cantidad relativamente alta de zirconia, que proporcionaba una resistencia sorprendentemente buena a entornos corrosivos a alta temperatura. La composición refractaria preparada mediante el método descrito en este documento también puede usarse en otras aplicaciones, tales como otros tipos de hornos.

20 La figura 1 representa una vista en perspectiva parcial de un horno o cuba de fusión de vidrio 100 con un sistema refractario. La cuba de fusión de vidrio 100 puede tener características y componentes adicionales tales como cámaras de fusión y refinado, regeneradores, quemadores y similares, que no se muestran. La cuba de fusión de vidrio 100 tiene un armazón 102 que soporta una cámara de fusión 104 y paredes laterales 106. El armazón 102 está hecho de placas y vigas de acero y puede comprender otros materiales adecuados para un horno de fusión de vidrio. Las paredes laterales 106 se extienden verticalmente desde la cámara de fusión 104 para formar una forma de recipiente para fundir y contener vidrio. La cámara de fusión 104 tiene uno o más revestimientos de la cámara de fusión 108 de materiales refractarios. Las paredes laterales 106 también tienen uno o más revestimientos de las paredes laterales de materiales refractarios. Los revestimientos pueden tener los mismos o diferentes materiales refractarios.

30 Los materiales refractarios usados en la cuba 100 son generalmente ladrillos, bloques o una configuración monolítica. Los bloques generalmente incluyen alúmina, zirconia, sílice, una combinación de las mismas, u otro material refractario adecuado para hornos de fusión de vidrio. La composición refractaria de sílice coloidal descrita en este documento es especialmente útil para revestir la superficie de la cuba 100. En una realización, la cuba de fusión de vidrio 100 tiene un revestimiento en parche 110 formado sobre una parte de desgaste de la cámara de fusión 104. La parte de desgaste puede estar en cualquier lugar a lo largo del interior de la cuba de fusión de vidrio, incluyendo la cámara de fusión y las paredes laterales y por encima o por debajo del vidrio fundido. Puede haber uno o más revestimientos en parche en la cámara de fusión 104 y/o las paredes laterales 106. El revestimiento en parcha 100 puede incluir un material refractario de sílice coloidal como se describe en este documento.

40 En una realización, el material refractario comprende una mezcla de un aglutinante de sílice con un primer conjunto de componentes. El aglutinante de sílice está en el intervalo de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 20% en peso del peso seco del primer conjunto de componentes, preferiblemente entre el 6% en peso y el 1,2% en peso del peso seco del primer conjunto de componentes. En una realización, el aglutinante es un aglutinante de sílice coloidal. El primer conjunto de componentes incluye alúmina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2) y sílice (SiO_2). El primer conjunto de componentes pueden estar secos o húmedos y también pueden incluir otros minerales, un agente de endurecimiento como magnesia (MgO), y/o un modificador de la fluidez.

45 La alúmina, zirconia y sílice proporcionan resistencia y resistencia a la corrosión. La alúmina puede ser proporcionada por un agregado rico en aluminio tales como alúmina tabular o fundida blanca. La alúmina también puede ser reactiva o calcinada. La zirconia puede estar proporcionada por flúor de zircón o un material portador de zirconia. La sílice puede estar proporcionada por sílice ahumada, mullita (silicato de aluminio), microsílice, sílice coloidal, o similares.

50 El aglutinante de sílice mantiene o une al primer conjunto de componentes juntos en una forma monolítica. El aglutinante es un aglutinante de sílice coloidal. El aglutinante de sílice coloidal comprende sílice coloidal en agua, donde la sílice está en el intervalo de aproximadamente el 15% en peso a aproximadamente el 70% en peso. En una realización, la sílice coloidal puede tener un diámetro de partícula promedio en el intervalo de aproximadamente 4 milimicrómetros a aproximadamente 100 milimicrómetros.

- El primer conjunto de componentes puede incluir de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 35% en peso de alúmina, de aproximadamente el 60% en peso a aproximadamente el 85% en peso de zircón, y hasta aproximadamente el 10% en peso de sílice. Preferiblemente, el primer conjunto de componentes incluye de aproximadamente el 15% en peso a aproximadamente el 30% en peso de alúmina, más preferiblemente de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 25% en peso de alúmina. Preferiblemente, el primer conjunto de componentes incluye de aproximadamente el 65% en peso a aproximadamente el 80% en peso de zircón, más preferiblemente de aproximadamente el 70% en peso a aproximadamente el 80% en peso de zircón. Preferiblemente, el primer conjunto de componentes incluye de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 5% en peso de sílice, más preferiblemente aproximadamente el 2% en peso de sílice.
- El primer conjunto de componentes puede incluir de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 12% en peso de alúmina de 2-5 mm de tamaño (tamaño de malla 1/4X8), de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 12% en peso de alúmina de 1-2 mm de tamaño (tamaño de malla 8x14), y de aproximadamente el 2% en peso a aproximadamente el 12% en peso de alúmina de tamaño de malla - 14M. En una realización, el primer conjunto de componentes incluye hasta aproximadamente el 5% en peso de alúmina reactiva.
- Pueden usarse otras proporciones del primer conjunto de componentes. El primer conjunto de componentes puede incluir otros compuestos tales como aproximadamente el 0,1% en peso de magnesita. La cantidad de magnesita puede ajustarse para aumentar o reducir el tiempo de endurecimiento para el material refractario del sistema coloidal. El primer conjunto de componentes también puede incluir un modificador de la fluidez para mejorar o alterar las propiedades de fluidez para formar el material refractario de sílice coloidal antes del endurecimiento. El primer conjunto de componentes pueden mezclarse antes de la adición del aglutinante de sílice coloidal.
- La composición refractaria resultante incluye de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 45% en peso de alúmina, al menos aproximadamente el 35% en peso de zirconia, y al menos aproximadamente el 20% en peso de sílice. La composición refractaria puede incluir de aproximadamente el 15% en peso a aproximadamente el 40% en peso de alúmina, de aproximadamente el 15% en peso a aproximadamente el 30% en peso de alúmina, o de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 25% en peso de alúmina. La composición refractaria puede incluir de aproximadamente el 40% en peso a aproximadamente el 60% en peso de zirconia, de aproximadamente el 40% en peso a aproximadamente el 55% en peso de zirconia, o al menos aproximadamente el 40% en peso, el 45% en peso o el 50% en peso de zirconia. La composición refractaria puede incluir de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 40% en peso de sílice, de aproximadamente el 25% en peso a aproximadamente el 35% en peso de sílice, o al menos aproximadamente el 20% en peso, el 25% en peso, o el 30% en peso de sílice.
- La composición refractaria puede moldearse en bloques para un uso posterior en una cuba de fusión de vidrio o puede formarse directamente en la parte de desgaste de una cuba de fusión de vidrio, tal como el revestimiento en parche 100 mostrado en la figura 1. La composición refractaria puede formarse en la parte de desgaste usando uno o más métodos de formación de material refractario tales como moldeo, bombeo o proyección (bombeo amorfo con un acelerante del endurecimiento). La composición refractaria puede formarse en una o más partes de la pared lateral o la cámara de fusión. La composición refractaria puede formarse directamente en la parte de desgaste sin la sustitución de bloques refractarios en un horno de fusión de vidrio.
- Ejemplos
- Con fines de ilustración y no como limitación, la Tabla 1 proporciona tipos y proporciones ejemplares del primer conjunto de componentes para el sistema refractario de sílice coloidal.

TABLA 1

Materia prima	Tamaño	Ejemplo comparativo % en peso	Ejemplo 1, % en peso	Ejemplo 2, % en peso
Alúmina tabular	2-5 mm ($\frac{1}{4} \times 8$)	0	8,7	8,7
Alúmina tabular	1-2 mm (8 × 14)	37,7	8,7	8,7
Alúmina tabular	1-2 mm (- 14 M)	4,7	8,7	4,4

Materia prima	Tamaño	Ejemplo comparativo % en peso	Ejemplo 1, % en peso	Ejemplo 2, % en peso
Alúmina reactiva (por ejemplo, CAR 120B)	0.044 mm (- 325 M)	4,7	0	4,4
Alúmina calcinada (por ejemplo, CAR 60RG)	0.044 mm (- 325 M)	9,4	0	0
Harina de zircón	0.044 mm (- 325 M)	16,5	41,3	41,3
Arena de zircón		0	30,5	30,5
Sílice ahumada		2,4	2,2	2,2
Mullita fundida blanca		23,5	0	0
Polvo de aluminio		0,9	0 ,	0,9
Tensioactivo		0,05	0,04	0,04
MgO al 98%	0.074 mm (-200 M)	0,09	0,09	0,09

Los componentes están disponibles en el mercado de Alcan y otros proveedores. Para cada ejemplo, el primer conjunto de componentes se mezcló conjuntamente antes de mezclarlo con el aglutinante de sílice coloidal. El aglutinante de sílice coloidal se proporcionó a un % en peso de aproximadamente el 7% a aproximadamente el 10% en peso de los componentes secos. La mezcla se curó a un material refractario de sílice coloidal. El ejemplo comparativo produjo un material refractario que contenía aproximadamente el 75% en peso de alúmina, aproximadamente el 11% en peso de zirconia, y aproximadamente el 14% en peso de sílice. Las fórmulas de los ejemplos 1 y 2 produjeron materiales refractarios que contenían aproximadamente el 25% en peso de alúmina, aproximadamente el 47% en peso de zirconia, y aproximadamente el 28% en peso de sílice. Por lo tanto, los materiales refractarios de los ejemplos 1 y 2 tenían una cantidad de zirconia significativamente mayor que el material refractario del ejemplo comparativo.

Para simular las duras condiciones en un horno de fusión de vidrio, se realizaron ensayos de corrosión del material refractario en los materiales refractarios de sílice coloidal para evaluar su resistencia a hexametáfosfato sódico. Se prepararon columnas finas o barritas de las composiciones refractarias. Las barritas se sumergieron en hexametáfosfato sódico a una alta temperatura. Los ensayos se realizaron durante 36 horas a 2000°F. Después del ensayo, las muestras se analizaron para determinar la resistencia de la composición refractaria a las duras condiciones. La barrita preparada a partir de la fórmula del ejemplo comparativo se corroía completamente. Las barritas preparadas a partir de las composiciones de los ejemplos 1 y 2 eran sorprendentemente resistentes a la corrosión y no mostraban ningún ataque de corrosión significativo. La barrita del ejemplo 1 mostró cierta expansión y agrietamiento secundarios. Por lo tanto, los materiales refractarios de sílice coloidal ricos en zirconia descritos en este documento muestran una resistencia superior en condiciones duras en comparación con un material refractario de bajo contenido en zirconia.

Se han descrito e ilustrado diversas realizaciones de la invención. Sin embargo, la descripción e ilustraciones son a modo de ejemplo solamente. Otras realizaciones e implementaciones son posibles dentro del alcance de esta invención y serán evidentes para los especialistas en la técnica. Por lo tanto, la invención no está limitada a los detalles específicos, realizaciones representativas, y ejemplos ilustrados en esta descripción. Por consiguiente, la invención no debe restringirse excepto a la luz de lo exigido por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

- 1.Un método de preparación de un material refractario para un horno de fusión de vidrio, que comprende:
- proporcionar un primer conjunto de componentes que comprende alúmina y zirconia;
- 5 proporcionar un aglutinante de sílice coloidal a del 5% en peso al 20% en peso del peso seco del primer conjunto de componentes,
- mezclar el primer conjunto de componentes con el aglutinante de sílice coloidal para formar una composición refractaria que comprende del 10% en peso al 45% en peso de alúmina, al menos el 35% en peso de zirconia, y al menos el 20% en peso de sílice; y
- formar la composición refractaria sobre la superficie del horno.
- 10 2.El método de la reivindicación 1, en el que la composición refractaria comprende del 15% en peso al 40% en peso de alúmina, del 40% en peso al 60% en peso de zirconia, y del 20% en peso al 40% en peso de sílice.
- 3.El método de la reivindicación 1, en el que la composición refractaria comprende del 15% en peso al 30% en peso de alúmina, del 40% en peso al 55% en peso de zirconia, y del 25% en peso al 35% en peso de sílice.
- 15 4.El método de la reivindicación 1, en el que la composición refractaria comprende al menos el 40% en peso de zirconia.
- 5.El método de la reivindicación 1, en el que el primer conjunto de componentes comprende del 10% en peso al 35% en peso de alúmina, del 60% en peso al 85% en peso de zircón, y hasta el 10% en peso de sílice.
- 6.El método de la reivindicación 1, en el que el aglutinante de sílice representa del 6% en peso al 12% en peso del peso seco del primer conjunto de componentes.
- 20 7.El método de la reivindicación 1, en el que la composición refractaria se forma mediante un método seleccionado entre moldeo, bombeo y proyección.

FIG.1

