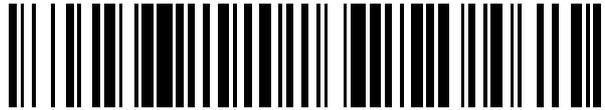


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 764**

51 Int. Cl.:

C03B 5/43 (2006.01)

C04B 28/24 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 35/106 (2006.01)

F27D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2008 E 08771251 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 2167434**

54 Título: **Composición refractaria de AZS**

30 Prioridad:

19.06.2007 US 820390

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.10.2013

73 Titular/es:

**MAGNECO/METREL, INC. (100.0%)
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

ES 2 425 764 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

Composición refractaria de AZS

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere de forma general a composiciones refractarias especialmente útiles para hornos. Más en particular, esta invención se refiere a materiales refractarios de sílice coloidal para el revestimiento de hornos, tales como hornos de vidrio y latón.

10

Antecedentes

Los hornos para la fusión de vidrio son recipientes revestidos de material refractario con forma de contenedor para fundir y albergar vidrio. En la operación de fundido, los materiales introducidos para la formación del vidrio se calientan a 2800 °F (1550 °C) aproximadamente. Los materiales para la formación del vidrio normalmente incluyen una mezcla de materiales de polvo de vidrio y materiales de carga. El polvo de vidrio es vidrio triturado 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 sódico), y algunas veces otros materiales tales como feldespato, escorias salinas, y óxidos metálicos. Durante la operación de fundido, el polvo de vidrio se funde en primer lugar para incrementar la transferencia térmica a los materiales de carga y reducir el tiempo de fusión.

Los hornos para la fusión de vidrio incluyen hornos de crisol, tanques de vidrio, hornos de tanque, y similares. El vidrio puede estar construido de ladrillos o bloques refractarios separados dentro de una estructura. Los bloques se encajan sin argamasa y normalmente se disponen en forma rectangular para albergar el vidrio fundido. La presión mecánica procedente de la estructura y los bloques exteriores mantiene juntos los bloques. Los bloques refractarios normalmente sufren un desgaste considerable por el vidrio fundido y la carga de los materiales para la preparación de vidrio. El vidrio fundido es altamente corrosivo. Los bloques refractarios normalmente están fabricados de arcillas compuestas que tienen alúmina, zirconia, y sílice (AZS). Los bloques refractarios de AZS están fabricados de materiales fundidos extrudidos en moldes, que se tratan mecánicamente después de su endurecimiento. Los bloques refractarios pueden quedar profundamente marcados y pueden desarrollar puntos o zonas de desgaste donde el vidrio fundido ha erosionado o disuelto el material refractario. Los puntos de desgaste normalmente crecen hasta que el material refractario ya no puede albergar el vidrio fundido. Los puntos de desgaste alteran la vida útil del vidrio y con frecuencia son impredecibles, y por tanto sucede lo mismo con la producción de vidrio fundido.

Los hornos son recipientes revestidos de material refractario con forma de contenedor para fundir latón. La chatarra de latón se recoge y se transporta a la fundición en donde se funde en el horno y se refunde en lingotes. El horno también se utiliza para calentar el latón extrudido con la forma y tamaño deseados. En la operación de fusión, los materiales introducidos para la preparación del latón se calientan a 2000 °F (1100 °C) aproximadamente.

El documento EP 1.428.877 se refiere a un sistema refractario para hornos destinados a la fusión de vidrio. El documento CH 509.950 se refiere a una composición que comprende una solución de sílice coloidal al 5-15% en peso en relación con una composición seca. El documento US 2004/0266607 se refiere a una composición refractaria en bruto, en particular para la producción de chimeneas de hornos de vidrio.

El documento US 2004/0138048 se refiere a un sistema refractario para hornos destinados a la fusión de vidrio. El documento FR 2.241.512 se refiere a la producción de artículos refractarios.

45

Sumario

En un aspecto, esta invención proporciona un método de preparación de un material refractario de acuerdo con la reivindicación 1 de las reivindicaciones anexas a este documento.

50

En particular, el método de preparación de un material refractario incluye el suministro de un primer grupo de componentes y un aglutinante de sílice coloidal. El primer grupo de componentes incluye alúmina y zirconia. El aglutinante de sílice coloidal se proporciona del 5% en peso al 20% en peso del peso seco del primer grupo de componentes. El primer grupo de componentes se mezcla con el aglutinante de sílice coloidal para formar una composición refractaria que incluye del 55% en peso al 65% en peso de alúmina, del 20% en peso al 25% en peso de zirconia, y del 15% en peso al 25% en peso de sílice. La composición refractaria se forma sobre la superficie de un horno.

Las características anteriores y otras características ventajosas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas en la actualidad, cuando se leen junto con los ejemplos acompañantes.

Realizaciones preferidas

Ahora se describirá la presente invención en profundidad. En los siguientes párrafos, se definen con mayor detalle diferentes aspectos de la invención. De esta forma, cada aspecto se puede combinar con cualquier otro aspecto o

aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

5 La presente invención proporciona un método de preparación de una composición refractaria de sílice coloidal que es especialmente útil para hornos destinados a la fusión de vidrio. En particular, la composición refractaria incluye alúmina, zirconia, y sílice. El material refractario de sílice coloidal proporciona de forma sorprendente una buena resistencia a entornos corrosivos a temperaturas elevadas. La composición refractaria desvelada en el presente documento también se puede utilizar en otros tipos de hornos, tales como hornos de latón.

10 El material refractario comprende una mezcla de un aglutinante de sílice coloidal con un primer grupo de componentes. El aglutinante de sílice coloidal está en el intervalo del 5% en peso aproximadamente hasta el 20% en peso aproximadamente del peso seco del primer grupo de componentes, preferentemente entre el 6% en peso y el 12% en peso, más preferentemente entre el 7% en peso y el 10% en peso. El primer grupo de componentes incluye alúmina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2) y sílice (SiO_2). El primer grupo de componentes puede estar seco o húmedo y también puede incluir otros minerales, un agente de fraguado como magnesia (MgO), y/o un modificador.

15 La alúmina, zirconia, y sílice proporcionan fuerza y resistencia a la corrosión. La alúmina se puede proporcionar por medio de un agregado con un elevado contenido en aluminio tal como alúmina fundida blanca. La alúmina puede ser reactiva o calcinada. La zirconia se puede proporcionar mediante harina de circón o un material que contenga zirconia. La sílice se puede proporcionar mediante sílice de pirólisis, mullita (silicato de aluminio), microsílíce, sílice coloidal, o similares. Los diversos componentes están disponibles en AluChem, Inc. (Reading, OH), Alcan, Inc. (Montreal, Canadá), y otros proveedores convencionales.

20 El aglutinante de sílice coloidal mantiene juntos o une el primer grupo de componentes en una forma monolítica. El aglutinante de sílice coloidal incluye sílice coloidal en agua, donde la sílice está en el intervalo del 15% en peso aproximadamente al 70% en peso aproximadamente. En una realización, la sílice coloidal puede tener un diámetro medio de partícula en el intervalo de 4 nm aproximadamente a 100 nm aproximadamente.

25 En una realización, la composición refractaria no incluye una cantidad eficaz de cualquier otro tipo de aglutinante, tal como un aglutinante de cemento hidráulico. La composición refractaria comprende menos del 1% en peso de un cemento hidráulico y la composición refractaria comprende menos del 0,15% en peso de CaO o CaCO_3 . Los cementos hidráulicos normalmente incluyen cal (CaCO_3) y/o piedra caliza (CaO) junto con otros minerales tales como alúmina y sílice. Los materiales refractarios que incluyen cemento suelen ser más difíciles de secar cuando fraguan, especialmente a temperaturas inferiores. Además, algunos materiales refractarios de cemento pueden generar fases con bajos puntos de fusión a las elevadas temperaturas típicas de los hornos destinados a la fusión de vidrio, dando lugar de esta forma a tasas de corrosión más elevadas.

30 El primer grupo de componentes puede incluir del 30% en peso al 60% en peso de alúmina, del 20% en peso al 50% de circón, del 10% en peso al 30% de mullita, y hasta el 10% en peso de sílice. El tamaño medio de partícula del primer grupo de componentes puede ser superior a 40 μm . Al menos el 50% en peso del primer grupo de componentes puede incluir partículas superiores a 400 μm . Es sabido que el tamaño de partícula afecta a las propiedades de las composiciones refractarias líquidas (tales como la capacidad de bombeo), así como a las propiedades mecánicas y químicas del material refractario final. Una partícula adecuada proporciona un buen empaquetamiento de las partículas para una porosidad reducida, que da lugar a una mayor resistencia y una menor penetración del vidrio en el material refractario. El tamaño de partícula del material refractario permite un material multifuncional que se puede proyectar, bombear o extrudir fácilmente.

35 El primer grupo de componentes preferentemente incluye menos del 15% en peso, del 10% en peso, o del 5% en peso de partículas de AZS fundidas, y puede no incluir partículas de AZS fundidas. Las partículas de AZS fundidas consisten en partículas que comprenden, cada una, alúmina, zirconia y sílice. En contraste, la presente composición preferentemente no incluye partículas de AZS fundidas. En vez de eso, el primer grupo de componentes incluye partículas seleccionadas entre alúmina, circón, sílice, mullita, y similares.

40 Preferentemente, el primer grupo de componentes incluye del 35% en peso al 55% en peso aproximadamente de alúmina, más preferentemente del 40% en peso al 50% en peso de alúmina. Las partículas de alúmina preferentemente tienen un tamaño de partícula medio superior a 1 μm . El primer grupo de componentes puede incluir del 30% en peso al 50% en peso de un tamaño con el que el 90% de las partículas quedará retenido por un tamiz con un orificio que tiene un tamaño de 2,39 mm \times 1,41 mm (tamaño de malla 8 \times 14) y del 2% en peso al 10% en peso de alúmina de un tamaño con el que el 90% de las partículas pasará a través de un tamiz con un orificio que tiene un tamaño de 1,41 mm (tamaño de malla -14M). El primer grupo de componentes puede incluir hasta el 5% en peso de alúmina reactiva.

45 Preferentemente, el primer grupo de componentes incluye del 25% en peso al 45% en peso de circón, más preferentemente del 30% en peso al 40% en peso de circón. Preferentemente, el primer grupo de componentes incluye hasta el 5% en peso de sílice, más preferentemente hasta el 2% en peso de sílice. El primer grupo de

componentes puede no contener sílice. Preferentemente, el primer grupo de componentes incluye del 15% en peso al 25% en peso de mullita.

5 Se pueden utilizar otras proporciones del primer grupo de componentes. El primer grupo de componentes puede incluir otros compuestos tales como un agente de fraguado. El primer grupo de componentes puede incluir el 0,1% en peso aproximadamente de magnesia como agente de fraguado. La cantidad de agente de fraguado se puede ajustar para incrementar o reducir el tiempo de fraguado del sistema refractario coloidal. El primer grupo de componentes también puede incluir un modificador del flujo para potenciar o alterar las propiedades fluidas con el fin de formar el material refractario de sílice coloidal antes del fraguado. El primer grupo de componentes se puede mezclar antes de la adición del aglutinante de sílice coloidal.

15 La composición refractaria resultante incluye del 55% en peso al 65% en peso de alúmina, del 20% en peso al 25% en peso de zirconia, y del 15% en peso al 25% en peso de sílice. La composición refractaria puede incluir el 60% en peso de alúmina aproximadamente. La composición refractaria puede incluir del 18% en peso al 27% en peso de zirconia, del 20% en peso al 25% en peso de zirconia, o el 22% en peso de zirconia aproximadamente. La composición refractaria puede incluir el 18% en peso de sílice aproximadamente.

20 La composición refractaria se puede extrudir en bloques para su uso posterior en un tanque de vidrio u otro horno, o se puede formar directamente sobre la zona de desgaste de un tanque de vidrio u otro horno. Además de los hornos de vidrio, la composición refractaria se puede utilizar en hornos de latón, cobre, y bronce. La composición refractaria se puede formar sobre el la zona de desgaste que utiliza uno o más métodos para la formación de materiales refractarios tales como extrusión, bombeo, o proyección (bombeo amorfo con un acelerante del fraguado). La composición refractaria se puede formar en una o más zonas de la pared lateral o de la chimenea. La composición refractaria se puede formar directamente sobre la zona de desgaste sin la sustitución de los bloques refractarios en un horno para la fusión de vidrio.

Ejemplos

Ejemplo 1

30 Para propósitos de ilustración y no como limitación, la Tabla 1 proporciona ejemplos de tipos y proporciones del primer grupo de componentes para el sistema refractario de sílice coloidal.

TABLA 1

Materia prima	Tamaño del tamiz del que se retendrá el 90% o superior de las partículas (+) por el tamiz o pasará a través del (-) tamiz (Tamaño de la malla)	Ejemplo Comparativo A % en peso	Ejemplo 1 % en peso
Alúmina Tabular	2,38 mm x 1,41 mm (8 x 14)	37,7	30,5
Alúmina Tabular	-1,41 mm (-14 M)	4,7	3,8
Alúmina reactiva (por ejemplo, CAR 120B)	-0,044 mm (-325 M)		
Alúmina calcinada (por ejemplo, CAR 60RG)	-0,044 mm (-325 M)	9,4	7,6
Harina de circón	-0,044 mm (-325 M)	16,5	15,3
Arena de circón		0	19,1
Sílice de pirólisis		2,4	0
Mullita blanca fundida		23,5	19,1
Al en polvo		0,9	0,8
Tensioactivo		0,05	0,04
MgO 98%	-0,074 mm (-200 M)	0,09	0,08

35 Para cada Ejemplo, el primer grupo de componentes se mezclaron juntos antes de la mezcla con el aglutinante de sílice coloidal. El aglutinante de sílice coloidal se proporciona en un % en peso del 7% aproximadamente al 10% en peso aproximadamente del primer grupo de componentes. La mezcla se cura en una sílice coloidal refractaria. La fórmula del Ejemplo Comparativo A produjo un material refractario que contiene el 75% en peso de alúmina aproximadamente, el 11% en peso de zirconia aproximadamente, y el 14% en peso de sílice aproximadamente. La fórmula del Ejemplo 1 produjo un material refractario que contiene el 60% en peso de alúmina aproximadamente, el 22% en peso de zirconia aproximadamente, y el 18% en peso de sílice aproximadamente. Por lo tanto, el material refractario del Ejemplo 1 tenía una mayor cantidad de zirconia que el material refractario del Ejemplo Comparativo.

Para simular las duras condiciones en un horno destinado a la fusión de vidrio, se realizaron ensayos de corrosión refractarios sobre los materiales refractarios de sílice coloidal para evaluar su resistencia al vidrio fundido. Se prepararon columnas o haces finos, es decir, 12,7 mm de diámetro (0,5 pulgadas de diámetro) de composiciones refractarias. Los dedos se sumergieron en vidrio fundido a una temperatura elevada. Los ensayos se realizaron durante 72 horas a 1399 °C (2550 °F). Después del ensayo, las muestras se enfriaron y se analizaron para determinar la resistencia de la composición refractaria a las condiciones duras. Los ensayos se repitieron para cada ejemplo, para un total de dos ensayos para cada composición. Se midió la sección transversal del haz perdida durante el ensayo y los resultados se promediaron. El haz preparado a partir de la fórmula del Ejemplo Comparativo A perdió una media del 65,3% de su sección transversal. El haz preparado a partir de la fórmula del Ejemplo 1 perdió sólo una media del 39,6% de su sección transversal. Así, los haces preparados a partir de la composición del Ejemplo 1 eran sorprendentemente resistentes a la corrosión. Por lo tanto, los materiales refractarios de sílice coloidal desvelados en este documento muestran una resistencia superior en condiciones duras en comparación con un material refractario de la técnica anterior.

15 **Ejemplo 2**

Para simular las duras condiciones en un horno de fusión de vidrio, se realizaron ensayos de corrosión refractarios para evaluar la resistencia a hexametáfosfato de sodio. Se prepararon haces finos de las composiciones refractarias del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo A. Los haces se sumergieron en hexametáfosfato de sodio a una temperatura elevada. Los ensayos se realizaron durante 48 horas a 1093 °C (2000 °F). Después del ensayo, las muestras se analizaron para determinar la resistencia de la composición refractaria a las condiciones duras. El haz preparado a partir de la fórmula del Ejemplo Comparativo A perdió un 43% aproximadamente de su sección transversal. El haz preparado a partir de la fórmula del Ejemplo 1 era sorprendentemente resistente a la corrosión y perdió menos del 8% de su sección transversal.

25 **Ejemplo 3**

Se aplicó una composición preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 en un horno de latón. El horno se hizo funcionar durante un período de tiempo y se encontró que la composición se comportaba bien en todo el horno. El Ejemplo Comparativo B incluye un material refractario de alúmino-silicato (65% de alúmina, 32% de sílice) aplicado por encima de la línea de baño del horno y un material de alúmina-carburo de silicio (74% de alúmina, 17,5% de carburo de silicio, 6% de sílice) aplicado por debajo de la línea de baño. Para el Ejemplo Comparativo B, el producto de alúmino-silicato funcionó bien por encima de la línea de baño y el producto de alúmina-carburo de silicio funcionó bien por debajo de la línea de baño, pero ninguno de los dos materiales quedó retenido en la interfaz. La composición del Ejemplo 1 mostró un rendimiento superior a la composición del Ejemplo Comparativo B, en especial en la línea de baño.

Se han descrito e ilustrado diversas realizaciones de la invención. No obstante, la descripción y sus ilustraciones se dan únicamente a modo de ejemplo. Son posibles otras realizaciones e implementaciones dentro del alcance de esta invención y serán evidentes para los expertos en la materia. Por tanto, la invención no está limitada a los detalles específicos, realizaciones representativas, y ejemplos ilustrados en esta descripción. Por consiguiente, la invención no debe quedar restringida excepto por lo exigido por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material refractario, que comprende:
- 5 el suministro de un primer grupo de componentes que comprende alúmina y zirconia;
el suministro de un aglutinante de sílice coloidal del 5% en peso al 20% en peso del peso seco del primer grupo
de componentes;
la mezcla del primer grupo de componentes con el aglutinante de sílice coloidal para formar una composición
refractaria que comprende del 55% en peso al 65% en peso de alúmina, del 20% en peso al 25% en peso de
10 zirconia, y del 15% en peso al 25% en peso de sílice; y
la formación de la composición refractaria sobre la superficie de un horno,
- donde la composición refractaria comprende menos del 1% en peso de un cemento hidráulico y donde la
composición refractaria comprende menos del 0,15% en peso de CaO o CaCO₃.
- 15 2. El método de la reivindicación 1 donde el horno es un horno de vidrio.
3. El método de la reivindicación 1 donde el horno es un horno de latón.
- 20 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 donde el primer grupo de componentes comprende menos del
5% en peso de partículas de AZS fundidas.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4 donde el primer grupo de componentes comprende del 30%
en peso al 50% en peso de partículas de alúmina con un tamaño de 2,38 mm × 1,41 mm (tamaño de malla 8 × 14) y
25 del 2% en peso al 10% en peso de partículas de alúmina con un tamaño de 1,41 mm (tamaño de malla -14M).
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5 donde el primer grupo de componentes comprende partículas
de alúmina con un tamaño medio de partícula superior a 1 mm.
- 30 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6 donde el primer grupo de componentes comprende del 30%
en peso al 60% en peso de partículas de alúmina, del 20% en peso al 50% en peso de partículas de circón, y hasta
el 10% en peso de partículas de sílice.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-7 donde el aglutinante de sílice es del 6% en peso al 12% en
35 peso del peso seco del primer grupo de componentes.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-8 donde la composición refractaria se forma mediante un
método seleccionado entre extrusión, bombeo y proyección.