

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 129**

51 Int. Cl.:

<b>C04B 33/04</b>	(2006.01)	<b>C04B 35/632</b>	(2006.01)
<b>C04B 33/13</b>	(2006.01)	<b>C04B 35/043</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/047</b>	(2006.01)	<b>C04B 35/057</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/103</b>	(2006.01)	<b>C04B 35/06</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/18</b>	(2006.01)	<b>C04B 35/44</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/20</b>	(2006.01)	<b>C04B 35/66</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/42</b>	(2006.01)	<b>F23M 5/00</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/565</b>	(2006.01)	<b>F27D 1/00</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/63</b>	(2006.01)	<b>C04B 35/101</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/634</b>	(2006.01)	<b>C04B 35/443</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2013 PCT/EP2013/074785**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14083016**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2013 E 13798311 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2766322**

54 Título: **Uso de productos refractarios sin cocer como revestimiento interior de hornos industriales de gran volumen así como horno industrial revestido interiormente con los productos refractarios sin cocer**

30 Prioridad:

**29.11.2012 DE 102012023318**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.07.2017**

73 Titular/es:

**REFRATECHNIK HOLDING GMBH (100.0%)  
Adalperostrasse 82  
85737 Ismaning, DE**

72 Inventor/es:

**SCHEUBEL, BERND;  
JANSEN, HELGE;  
KLISCHAT, HANS-JÜRGEN;  
KIZIO, ROLF-DIETER y  
WIRSING, HOLGER**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 623 129 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

Uso de productos refractarios sin cocer como revestimiento interior de hornos industriales de gran volumen así como horno industrial revestido interiormente con los productos refractarios sin cocer

5 La invención se refiere al uso de productos refractarios sin cocer en forma de cuerpos moldeados prensados para la elaboración de una mampostería refractaria (en lo sucesivo, también denominada forro refractario o revestimiento o revestimiento interior con mampostería) en un horno industrial de gran volumen, en el que se cuecen cemento, cal, magnesia o doloma en atmósfera oxidante o fundamentalmente oxidante. Además, la invención se refiere al uso del

10 horno industrial de gran volumen resultante. «En atmósfera fundamentalmente oxidante» debería significar que, durante el funcionamiento de un horno industrial, la mampostería se trata predominantemente de manera temporal con atmósfera oxidante y solo durante parte del tiempo también con atmósfera neutra.

15 El cemento, cal, magnesia o doloma se cuecen en hornos tubulares rotativos u hornos de cuba en atmósfera oxidante o fundamentalmente oxidante, cuyo revestimiento interior, por regla general, consta de productos refractarios cocidos.

20 En el documento EP 1 599 697 A1 se propone usar ladrillos sin cocer de material refractario para el revestimiento interior de hornos industriales de gran volumen de la industria del cemento, la cal, la dolomita y la magnesita, que contienen, en el área superficial del lado del fuego de la mampostería del revestimiento interior, portadores de carbono en forma de grafito o negro de humo y, además, carbono resultante del aglutinante que contiene carbono. Los ladrillos pueden constar de distintos materiales refractarios y también presentar, entre otras cosas, espinelas además de MgO.

25 Los portadores de carbono, pero especialmente el grafito, otorgan a los ladrillos conocidos una alta conductividad térmica no deseada, de manera que deben tomarse medidas para proteger la envoltura del horno metálica siempre presente. Además, el grafito encarece el producto refractario. Aparte, el grafito genera una superficie lisa de los ladrillos que molesta a los albañiles durante la elaboración de un revestimiento de horno debido al riesgo de resbalamiento. Además, durante la acción más prolongada de una atmósfera oxidante sobre la retención de carbono

30 del ladrillo, a pesar de la existencia de antioxidantes que deberían proteger el carbono contra la oxidación, se debilita ya o incluso se pierde el efecto de unión de la estructura a temperaturas relativamente bajas, mediante lo cual se ven afectadas considerablemente las resistencias de la estructura de los ladrillos.

35 El documento AT 171428 B informa sobre el uso de ladrillos sin cocer a partir de material refractario no ácido, entre otras cosas, en hornos tubulares rotativos de cemento, que presentan como aglutinante compuestos de magnesia con ácido carbónico como consecuencia de un tratamiento con CO<sub>2</sub>.

40 Actualmente, los hornos industriales de gran volumen para la producción de cemento, cal, magnesia y doloma se revisten interiormente con productos refractarios cocidos a base de MgO y de CaO en forma de ladrillos cocidos. Estos ladrillos cocidos son

45 ladrillos de cromita de magnesia  
ladrillos de espinela de magnesia y de espinela  
ladrillos de zirconia de magnesia y de zircón de magnesia  
ladrillos de hercinita de magnesia y de galaxita de magnesia  
ladrillos de dolomita y de dolomita-magnesia  
ladrillos de forsterita y de olivino  
ladrillos de forsterita de magnesia  
50 ladrillos de pleonasto de magnesia  
ladrillos de magnesia

(Gerald Routschka, Hartmut Wuthnow: libro de bolsillo «Feuerfeste Werkstoffe», 4.<sup>a</sup> edición, 2007, editorial Vulkan, páginas 171 a 185 y 197 a 235).

55 En el ámbito de los productos refractarios, de acuerdo con la clasificación, se diferencia entre ladrillos de espinela de magnesia, que presentan al menos el 40 % en masa de MgO, y ladrillos de espinela, que contienen más del 20 % en masa de menos del 40 % en masa de MgO. Como materias primas sirven espinelas sinterizadas y espinelas fundidas.

60 En el contexto del uso de acuerdo con la invención, en el grupo de espinelas también se incluyen las composiciones mineralógicas de hercinita, galaxita, pleonasto.

65 Generalmente, los ladrillos refractarios que están compuestos de granulaciones de materiales refractarios necesitan una unión para los gránulos de la granulación para mantener la estabilidad dimensional de los ladrillos. A temperatura ambiente, para la conformación de ladrillos refractarios alcalinos, por ejemplo, a base de MgO para la industria del cemento, se utiliza por regla general una unión orgánica, por ejemplo, de sulfonato de lignina o una

solución de almidón ácida o incluso de resina sintética.

Tras la conformación por prensado, el ladrillo prensado es dimensionalmente estable, puede manipularse y colocarse sobre carros de horno. A continuación, se realiza un secado para eliminar el agua líquida, y después una  
 5 cochura. Durante esta cochura, que tiene lugar de manera oxidante, se calcina el aglutinante orgánico. Es cierto que los restos de aglutinante pueden detectarse como máximo a temperaturas de aproximadamente 1000 °C, pero la fuerza aglutinante se pierde aproximadamente a partir de 400 °C. Por eso, también se habla de un aglutinante temporal o de una unión temporal. No obstante, la resistencia del ladrillo es suficiente para hacerlo pasar por el proceso de cocción. La sinterización cerámica que confiere al ladrillo cocido su resistencia para la utilización en un  
 10 revestimiento de un horno industrial comienza, según el material refractario, a aproximadamente 900 °C; la velocidad de sinterización aumenta entonces con la temperatura y también se ve afectada por la duración de la cocción. Tras la cochura, está presente entonces una unión cerámica completa por toda la estructura del ladrillo a causa de la sinterización, ya no se encuentran porcentajes orgánicos en la unión, puesto que el carbono se ha quemado completamente.

Los productos refractarios conocidos, anteriormente mencionados, cocidos que se usan actualmente tienen la desventaja de que son muy costosos de producir, puesto que tras el prensado debe tener lugar un proceso de cocción. Además del hecho de que este proceso de cocción consume mucha energía, puede producirse una pluralidad de defectos, a saber, los denominados defectos de cocción. En este contexto, hay que mencionar, por  
 20 ejemplo, grietas, fusiones, goteos y deformaciones. Adicionalmente, la falta de homogeneidad, presente de acuerdo con la naturaleza, de la distribución de temperatura en el horno de cocción da como resultado distintas propiedades de los ladrillos, aun cuando la composición de los ladrillos crudos antes de la cocción es respectivamente idéntica. Así, pueden producirse variaciones indeseadas en las propiedades de los ladrillos, por ejemplo, en la resistencia, la porosidad, la elasticidad. Aparte, no puede garantizarse la suficiente exactitud de dimensiones de los ladrillos de un  
 25 ladrillo a otro, puesto que durante la cochura tiene lugar una modificación de forma de los ladrillos a causa de la distinta contracción.

El objetivo de la invención es evitar en su mayor parte especialmente las desventajas de los productos refractarios mencionados conocidos que contienen grafito, cocidos y sin cocer, a base de MgO y/o de CaO, y producir con poco  
 30 esfuerzo productos refractarios exentos de grafito con correspondientemente menos conductividad térmica, en los que pueda garantizarse la exactitud de dimensiones de un ladrillo a otro y que garanticen, independientemente de la temperatura, una resistencia estructural suficiente para un producto refractario *in situ*, así, durante el funcionamiento calentado de un horno industrial.

Este objetivo se consigue mediante las características de la reivindicación 1 y de las reivindicaciones 7 y 10. Perfeccionamientos ventajosos de la invención se caracterizan en las reivindicaciones secundarias.

Según una forma de realización de la invención, se usan ladrillos sin cocer a partir de granulaciones de un material refractario o de una mezcla de al menos dos materiales refractarios que se han utilizado hasta el momento para los  
 40 ladrillos cocidos mencionados anteriormente, y de ello se prensan ladrillos.

El experto conoce los materiales de partida refractarios para los productos refractarios cocidos conocidos mencionados anteriormente. Aparte, se describen en el lugar citado en el libro de bolsillo anteriormente indicado. En el contexto de la invención, no son necesarias indicaciones más precisas sobre las composiciones determinadas de  
 45 los productos sin cocer de acuerdo con la invención, porque los fabricantes usan formulaciones y granulaciones específicas propias para sus productos refractarios. En el contexto de la presente invención tampoco son oportunas indicaciones más precisas, porque no son importantes las formulaciones específicas, sino la modificación de acuerdo con la invención de las formulaciones con respecto al aglutinante y a la aplicación de prensado así como, dado el caso, a un tratamiento térmico tras el prensado.

Según el grado de conocimiento, los materiales o mezclas de material refractarios sin cocer para los ladrillos cocidos anteriormente mencionados no son adecuados para generar de ellos ladrillos en las condiciones de prensado habituales con respecto a la presión de prensado y al tipo de dispositivo de prensado, que en el estado sin cocer, con respecto a la resistencia y a reacciones de los componentes estructurales, pueden utilizarse *in situ* en la cocción  
 55 de cemento, cal, magnesia o doloma para el revestimiento de los hornos industriales mencionados y que garantizan las mismas propiedades refractarias y otras propiedades de resistencia que los productos refractarios cocidos de ellos. Por una parte, esto se debe a medidas de producción no ajustadas específicamente como especialmente al ajuste de presiones de prensado adecuadas que van a determinarse empíricamente, secado adecuado y atemperado adecuado. Sin embargo, por otra parte, también se debe especialmente a que las granulaciones no presentan ninguna combinación adaptada de acuerdo con la invención de varios tipos de aglutinante dependientes de la temperatura con los que, con al menos un primer aglutinante temporal, por regla general ya por el secado y/o atemperado tras el prensado, en el intervalo de temperatura entre 90 y 400, especialmente entre 150 y 300 °C, se garantiza una resistencia suficiente para la manipulación y el montaje en un revestimiento, y en el que el al menos un segundo aglutinante temporal está previsto para garantizar una resistencia suficiente *in situ* en el intervalo de  
 60 temperatura entre 300 y 1000, especialmente entre 400 y 900 °C. En intervalos de temperatura aún más altos, los gránulos de los materiales refractarios forman su unión cerámica predeterminada en términos de material.

Los productos refractarios sin cocer deben resistir *in situ* a largo plazo, en términos de resistencia, desde su lado del interior del horno hasta su lado de envoltura del horno, un gradiente de temperatura considerable existente en su volumen, o soportarlo sin deterioros, el cual se encuentra entre altas temperaturas del revestimiento del lado interior

5 del horno, por ejemplo, 1500 °C, y casi la temperatura ambiente en el revestimiento del lado exterior. Los ladrillos cocidos, a causa de la cocción, presentan una unión cerámica continua que, en este aspecto, no plantea ningún problema *in situ*.

10 Durante la cocción cerámica de las granulaciones de material refractario para dar lugar a ladrillos cocidos, que se realiza en un horno de cocción cerámico, se produce una estructura refractaria característica, por regla general a partir de aproximadamente 900 °C como unión cerámica, por ejemplo, por sinterizaciones, transformaciones, reacciones en el estado sólido, recristalizaciones, formación de fase fundida así como procesos de solución y de precipitación. Por el contrario, los ladrillos sin cocer elaborados con un primer aglutinante temporal, en una zona superficial del lado del fuego *in situ*, así, en el horno industrial calentado, a través de al menos una segunda fase

15 intermedia de unión temporal, también generan finalmente una unión cerámica y una estructura que generalmente se parece a los ladrillos cocidos pero que no siempre es idéntica, porque, además de la temperatura y el tiempo (energía térmica), la atmósfera de horno del horno industrial y los componentes de las materias primas para la generación de cemento, cal, magnesia y dolomita con los que entran en contacto los ladrillos actúan *in situ* sobre los minerales de los materiales refractarios de una zona superficial en el lado del fuego de los ladrillos sin cocer.

20 De manera sorprendente, se ha demostrado que la influencia de estos parámetros de horno industrial *in situ*, en interacción con una combinación de aglutinante de acuerdo con la invención, puede contribuir fundamentalmente a mejorar las propiedades de los productos refractarios sin cocer usados de acuerdo con la invención en comparación con los productos refractarios cocidos idénticos en términos de material. Aparentemente, estos parámetros, especialmente la presión parcial de oxígeno, influyen ya en la estructura mineral que se conforma *in situ* de la unión cerámica en la zona superficial de tal manera que, por ejemplo, no hay ninguna modificación mineralógicamente

25 condicionada del volumen de ladrillo que podría dar lugar a una destrucción del ladrillo.

30 Con la invención se ponen a disposición ladrillos sin cocer con formatos de ladrillo habituales (libro de bolsillo, página 30, 31), que presentan *in situ* una resistencia suficiente de conservación de la mampostería, independientemente de la temperatura y del gradiente de temperatura a los que estén expuestos. Puesto que los ladrillos, por ejemplo, en hornos de cemento, están expuestos normalmente a un gradiente de temperatura (lado caliente aproximadamente 1450 °C, lado frío aproximadamente 300 °C), su unión está adaptada de manera que en cualquier momento está a disposición la resistencia suficiente en todo el ladrillo. En el lado caliente, que, por regla

35 general, está sometido a temperaturas > 1200 °C y que presenta tales temperaturas en una zona de lado caliente, por ejemplo, de hasta 5 cm de grosor, tiene lugar una sinterización durante la utilización, de manera que se conforma ahí una unión cerámica *in situ*. En una zona de lado frío, que presenta, por ejemplo, temperaturas < 400 °C y puede tener, por ejemplo, hasta 5 cm de grosor calculado desde la base de ladrillo, la unión orgánica temporal anteriormente descrita del primer aglutinante contribuye a la resistencia, por consiguiente, de acuerdo con

40 la invención, ahí no es temporal, sino permanente. Con ello, una zona central intermedia del ladrillo se incluiría en un «hueco de resistencia», puesto que la unión orgánica temporal del primer aglutinante ya no está presente y aún no puede tener lugar una sinterización si, de acuerdo con la presente invención, no estuviera presente el segundo aglutinante temporal.

45 Según la invención, se usan especialmente los siguientes productos refractarios sin cocer exentos de grafito que presentan al menos un primer aglutinante temporal y al menos un segundo aglutinante temporal, especialmente en forma de ladrillos de molde moldeados por compresión sin cocer:

50 cromita de magnesia  
 espinela de magnesia  
 espinela  
 zirconia de magnesia  
 zircón de magnesia  
 hercinita de magnesia  
 55 galaxita de magnesia  
 dolomita, dolomita-magnesia  
 calcia  
 forsterita  
 olivino  
 60 forsterita de magnesia  
 pleonasto de magnesia  
 magnesia.

65 Como ya se ha expuesto anteriormente, pueden usarse las formulaciones conocidas en sí respectivamente para los productos, y cada fabricante puede basarse en sus formulaciones habituales, de manera que para la factibilidad de la invención no se necesita hacer ninguna indicación más precisa con respecto a las formulaciones.

Es fundamental que los ladrillos se produzcan a partir de las formulaciones por prensado, que presentan resistencias de presión por encima de 20 MPa, preferentemente entre 30 y 130 MPa, especialmente entre 40 y 120 MPa, más preferentemente entre 50 y 100 MPa, preferentemente tras un tratamiento térmico tras el prensado y la compactación resultante de ello por una unión temporal de un primer aglutinante.

Las resistencias indicadas se obtienen, por ejemplo, por las siguientes medidas (individualmente o en combinación):

a) Distribución granulométrica de las granulaciones de material

Preferentemente, se pretende una distribución granulométrica según Fuller, Furnas o Litzow. Para aumentar la resistencia al cambio de temperatura, también puede preverse una laguna de miscibilidad conocida en sí.

b) Conformación por prensado para ladrillos

Preferentemente, se utilizan prensas hidráulicas o prensas de husillo o prensas de choque o prensas de palanca articulada o prensas de vacío o prensas isostáticas o incluso máquinas de compactación por vibración y se ejercen presiones de prensado, por ejemplo, entre 50 y 250, especialmente entre 80 y 200 MPa.

c) Tratamiento térmico

c<sub>1</sub>) Secado

Las mezclas de material/aglutinante presentan por regla general contenidos de líquido, por ejemplo, de los aglutinantes y/o un contenido de agua se eliminan preferentemente de manera completa por secado especialmente entre 90 y 400 °C, por ejemplo, tras el prensado o tras el montaje de los ladrillos en el horno industrial o tras el montaje de las masas no moldeadas en un horno industrial antes de que actúe el propio calentamiento, o se eliminan hasta un resto por debajo del 0,8, especialmente por debajo del 0,5 % en peso. Según la aplicación, esto puede incluir la humedad adherente y, dado el caso, el agua de cristalización ligada químicamente.

c<sub>2</sub>) Atemperado

Siempre que las mezclas de material/aglutinante presenten aglutinantes temporales correspondientes que solo aporten sus propiedades de aglutinante por el atemperado, se atempera en intervalos de temperatura por debajo de 1000 °C, especialmente entre 200 y 800 °C, antes del uso en el caso de ladrillos o tras la elaboración de un revestimiento en el caso de masas no moldeadas.

d) Aglutinantes

Se usa al menos un primer aglutinante temporal que garantiza el mantenimiento de una resistencia suficiente de los ladrillos sin cocer para su manipulación a temperatura ambiente tras el tratamiento térmico y hasta, por ejemplo, 500 °C en todo el ladrillo al menos hasta el comienzo del efecto de unión de un segundo aglutinante temporal, *in situ* a mayores temperaturas, por ejemplo, en el intervalo de temperatura entre 300 y 1000 °C. El segundo aglutinante temporal garantiza resistencias suficientes hasta el comienzo de una unión cerámica que, por regla general, comienza a 900 °C. Es plausible que el intervalo de temperatura con respecto al efecto de unión final del primer aglutinante temporal coincida o pueda coincidir con los intervalos de temperatura del segundo aglutinante temporal así como que el intervalo de temperatura del segundo aglutinante temporal coincida o pueda coincidir con el inicio de la unión cerámica. El término «temporal» significa que la unión del aglutinante se pierde con la acción de altas temperaturas, por ejemplo, por encima de 400 °C para el primer aglutinante, y para el segundo aglutinante puede perderse, por ejemplo, por encima de 900 °C, especialmente por encima de 1000 °C o con el comienzo de la unión cerámica.

Como un primer aglutinante temporal se usa preferentemente al menos un aglutinante del siguiente grupo:

sulfonato de lignina, resina sintética, alquitrán, brea, novolaca, dextrina, ácidos orgánicos habituales (por ejemplo, ácido cítrico, ácido málico, ácido acético), alcohol polivinílico, goma arábiga, preparaciones sacáridas, así como mezclas de los mismos, especialmente también con ácido fosfórico y/o fosfatos,

usándose especialmente al menos un aglutinante del siguiente grupo:

sulfonato de lignina, resina sintética, ácidos orgánicos, alcohol polivinílico, especialmente también mezclas con ácido fosfórico y/o fosfatos

y muy especialmente del siguiente grupo:

sulfonato de lignina, resina sintética, especialmente también mezclas con ácido fosfórico y/o fosfatos.

Como un segundo aglutinante temporal se usa al menos un aglutinante del siguiente grupo:

El polvo de metal Al, Mg, Si, Fe y sus aleaciones, SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, BN, sialón, materiales minerales de grano fino, por ejemplo, MgO, espinela, alúmina, óxido de zircón, dióxido de silicio, especialmente microsílices, aluminatos de calcio, silicatos de aluminio y arcillas, compuestos que contienen hierro, especialmente compuestos que contienen óxido de hierro, por ejemplo, magnetita, hematita, goethita, limonita, siderita,

usándose especialmente al menos un aglutinante del siguiente grupo:

Al, Mg, Si, Fe, materiales minerales de grano fino, por ejemplo, espinela, alúmina, óxido de zircón, compuestos que contienen hierro, por ejemplo, magnetita, hematita

y muy especialmente del siguiente grupo:

Al, Fe, materiales minerales, por ejemplo, alúmina, óxido de zircón, compuestos que contienen hierro, por ejemplo, magnetita, hematita.

El primer aglutinante temporal se usa, por regla general, de forma líquida así como también como adición en polvo y con una finura de < 150 µm, especialmente de < 90 µm y especialmente, a este respecto, en cantidades entre el 0,5 y el 8 % en peso, especialmente entre el 1 y el 4 % en peso, con respecto a las granulaciones secas de los materiales refractarios.

El segundo aglutinante temporal se usa con una finura de < 150 µm, especialmente de < 90 µm y especialmente, a este respecto, en cantidades entre el 0,5 y el 15 % en peso, especialmente entre el 1 y 10 % en peso con respecto a las granulaciones secas de los materiales refractarios.

Puesto que ya no tienen que cocerse los ladrillos para el horno industrial de gran volumen, las propiedades del ladrillo son fundamentalmente más homogéneas. La resistencia de estos productos en la utilización a largo plazo es parcialmente mayor que en el caso de artículos de producción cocidos. Pueden evitarse las desventajas de los ladrillos cocidos. Puede garantizarse una exactitud de dimensiones significativa, porque se evitan defectos de cocción, de lo cual resulta que se facilita de manera decisiva el montaje de los ladrillos. Adicionalmente, del uso de ladrillos sin cocer y de las masas moldeables resulta un ahorro de energía considerable.

La capacidad de uso de acuerdo con la invención de los productos refractarios moldeados sin cocer seleccionados también se puede aplicar a otros tipos de ladrillo usados habitualmente en determinadas zonas de los hornos industriales de gran volumen mencionados, por ejemplo, de chamota o SiC + andalucita o SiC + caolín o bauxita o bauxita + SiC o andalucita o mullita o mullita + SiC.

Para cuantificar las uniones de aglutinante escalonadas dependientes de la temperatura, se elaboran a modo de ejemplo ladrillos de espinela de magnesita. Las mezclas a base de magnesita y espinela, que obedecen a una distribución granulométrica según Fuller, se mezclan con el primer aglutinante orgánico temporal sulfato de lignina y con un segundo aglutinante temporal en forma de polvos de metal y aglutinantes de fosfato, y la mezcla se prensa para dar lugar a ladrillos con una presión de prensado de 130 MPa y las dimensiones de un ladrillo de horno de cemento B622 (según la ficha técnica WE 9, Verein Deutscher Zementwerke, Düsseldorf, mayo de 1966). A continuación, estos ladrillos se cuecen a distintas temperaturas, a saber, a 400, 600, 800, 1000, 1400 °C. Tras la refrigeración, se determina la resistencia a la flexión en frío (RFF) según la norma DIN EN 993-6 como medida para la unión de la estructura. Si no está presente una unión suficiente, la resistencia a la flexión en frío se encuentra en < 1 MPa, es decir, el ladrillo se rompe rápidamente y no resulta adecuado para la utilización. Por el contrario, si se conforma una unión que satisface las exigencias, por ejemplo, de un horno rotatorio de cemento, entonces se produce una resistencia que debería encontrarse en la magnitud de la resistencia a la flexión en frío de los ladrillos cocidos, así, durante la prueba a > 4 MPa para todas las temperaturas.

La resistencia a la compresión en frío (RCF) según la norma DIN EN 993-5 sigue una tendencia similar, describiendo este tamaño la unión menos precisa en la estructura.

En la siguiente tabla están representadas las propiedades de los ladrillos.

Sinterización de magnesita	84	81	79	79	% en peso
Espinela	16	16	16	16	% en peso
Magnetita	-	-	-	5	% en peso

Polvo de hierro	-	3	3	-	% en peso
Fosfato de sodio	-	-	2	-	% en peso
Sulfonato de lignina	3,9	3,9	3,9	3,9	% en peso
Densidad	3,08	3,05	3,08	3,06	g/cm <sup>3</sup>
RFF a 20 °C	10,33	10,14	9,83	9,74	MPa
RFF a 400 °C	3,41	5,22	15,21	6,04	MPa
RFF a 600 °C	1,74	4,42	10,68	4,08	MPa
RFF a 800 °C	0,89	4,59	4,74	6,83	MPa
RFF a 1000 °C	1,78	5,28	5,35	7,13	MPa
RFF a 1400 °C	5,28	5,77	5,83	4,65	MPa
RCF a 20 °C	91,10	89,13	112,30	115,25	MPa
RCF a 400 °C	47,30	96,55	78,50	135,15	MPa
RCF a 600 °C	20,45	57,75	55,50	110,30	MPa
RCF a 800 °C	7,75	54,70	52,40	74,40	MPa
RCF a 1000 °C	15,25	75,05	78,12	83,50	MPa
RCF a 1400 °C	70,65	97,31	81,17	73,77	MPa

La Tabla, al igual que la Fig. 1 elaborada con los valores de la Tabla, muestra claramente el efecto positivo de la adición de polvo de hierro (representativo de Al, Mg, Si, Fe y sus aleaciones), mediante el cual se pueden aumentar las resistencias (columna 2) de manera significativa en comparación con los ladrillos unidos solo con sulfonato de lignina tras el tratamiento térmico (columna 1). Se consigue el mismo efecto por la adición de materiales minerales de partículas finas de  $\leq 150 \mu\text{m}$ , preferentemente de  $\leq 90 \mu\text{m}$ , en este caso representado por magnetita, mediante el cual se pueden aumentar las resistencias (columna 4) de manera significativa en comparación con los ladrillos unidos solo con sulfonato de lignina tras el tratamiento térmico (columna 1). La adición de fosfato de sodio aumenta adicionalmente las resistencias (columna 3).

Mientras que los ladrillos unidos solo con sulfonato de lignina muestran así debilidades significativas en el intervalo de temperatura entre 400 °C y 1000 °C (la sinterización cerámica se manifiesta en el alto valor de resistencia de los ladrillos a 1400 °C), todos los demás ladrillos muestran resistencias por encima de todas las temperaturas que se encuentran por encima del valor mínimo de la resistencia a la flexión en frío de 4 MPa de los ladrillos cocidos, Fig. 1.

La Fig. 1 también muestra que adicional existe potencial también en combinaciones adicionales de los aglutinantes mencionados, por ejemplo, por la adición conjunta de magnetita, polvo de hierro y fosfato de sodio, mediante lo cual se sigue incrementando la resistencia a aproximadamente 800 °C.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de ladrillos refractarios, moldeados por prensado, exentos de grafito y sin cocer que contienen aglutinantes y en cada caso granulaciones de al menos un material refractario que forma una unión cerámica a temperaturas por encima de 900 °C, especialmente por encima de 1000 °C, como revestimiento interior refractario en el lado del fuego de hornos industriales de gran volumen que funcionan con atmósfera oxidante o fundamentalmente oxidante para la producción de cemento, cal, magnesia y doloma, presentando los ladrillos una resistencia a la compresión en frío por encima de 20 MPa, preferentemente entre 30 y 130, especialmente entre 40 y 120 MPa, y conteniendo los ladrillos al menos un primer aglutinante temporal que garantiza una unión suficiente de los granos de la granulación en un intervalo de temperatura entre la temperatura ambiente y 500 °C, especialmente entre la temperatura ambiente y 400 °C, y conteniendo al menos un segundo aglutinante temporal que garantiza una unión suficiente de los granos de la granulación en el intervalo de temperatura entre 300 y 1000, especialmente entre 400 y 900 °C, estando presente una unión suficiente si, tras la refrigeración, los ladrillos presentan una resistencia a la flexión en frío según la norma DIN EN 993-6 de  $\geq 1$  MPa para todas las temperaturas hasta 1400 °C, estando contenido como segundo aglutinante temporal al menos un aglutinante del siguiente grupo:

Al, Mg, Si, Fe y sus aleaciones, SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, BN, sialón, materiales minerales de grano fino, por ejemplo, MgO, espinela, alúmina, óxido de zirconio, dióxido de silicio, especialmente microsílices, aluminatos de calcio, silicatos de aluminio y arcillas, compuestos que contienen hierro, especialmente compuestos que contienen óxido de hierro, por ejemplo, magnetita, hematita, goethita, limonita, siderita, en cantidades entre el 0,5 y el 15 %, especialmente entre el 1 y el 4 %, con respecto al material seco o a la mezcla seca de materiales refractarios, a este respecto, con finuras de < 150 µm, preferentemente de < 90 µm,

tratándose, en el caso de los ladrillos, de ladrillos de las siguientes clases de ladrillo:

ladrillos de cromita de magnesia  
ladrillos de espinela de magnesia y de espinela  
ladrillos de zirconia de magnesia y de zirconio de magnesia  
ladrillos de hercinita de magnesia y de galaxita de magnesia  
ladrillos de dolomita, de dolomita-magnesia y de cal  
ladrillos de forsterita y de olivino  
ladrillos de forsterita de magnesia  
ladrillos de pleonasto de magnesia  
ladrillos de magnesia.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** las granulaciones presentan una distribución granulométrica según Litzow, Fuller o Furnas.

3. Uso según las reivindicaciones 1 y/o 2, **caracterizado por que** los ladrillos presentan formatos de ladrillo habituales y se han prensado, por ejemplo, con presiones de prensado de entre 50 y 250, especialmente de entre 80 y 200 MPa.

4. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** los ladrillos se tratan antes del uso a temperaturas entre 90 y 400, especialmente entre 100 y 350 °C, hasta un contenido de líquido por debajo del 0,8, especialmente por debajo del 0,5 % en peso.

5. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** los ladrillos se atemperan en intervalos de temperatura por debajo de 1000 °C, especialmente entre 200 y 800 °C, antes del uso o *in situ*.

6. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** como primer aglutinante temporal está contenido un aglutinante del siguiente grupo:

sulfonato de lignina, resina sintética, alquitrán, brea, novolaca, dextrina, ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido cítrico, ácido málico, ácido acético), alcohol polivinílico, goma arábiga, preparaciones sacáridas, así como mezclas de los mismos, preferentemente también con ácido fosfórico y/o fosfatos, especialmente como líquido en cantidades entre el 0,5 y el 8 % en peso con respecto al material seco o la mezcla seca de materiales refractarios, a este respecto, en el caso de la adición en polvo, especialmente con finuras de < 150, preferentemente de < 90 µm.

7. Horno industrial de gran volumen, equipado y conformado para la producción de cemento, cal, magnesia o doloma y revestido interiormente de manera refractaria de acuerdo con los usos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Uso de ladrillos refractarios, moldeados por prensado, exentos de grafito y sin cocer que contienen aglutinantes y en cada caso granulaciones de al menos un material refractario que forma una unión cerámica a temperaturas por

encima de 900 °C, especialmente por encima de 1000 °C, como revestimiento interior refractario en el lado del fuego de hornos industriales de gran volumen que funcionan con atmósfera oxidante o fundamentalmente oxidante, presentando los ladrillos una resistencia a la compresión en frío por encima de 20 MPa, preferentemente entre 30 y 130, especialmente entre 40 y 120 MPa, y conteniendo los ladrillos al menos un primer aglutinante temporal que  
 5 garantiza una unión de los granos de la granulación en un intervalo de temperatura entre la temperatura ambiente y 500 °C, especialmente entre la temperatura ambiente y 400 °C, y conteniendo al menos un segundo aglutinante temporal que garantiza una unión de los granos de la granulación en el intervalo de temperatura entre 300 y 1000, especialmente entre 400 y 900 °C, estando presente una unión suficiente si, tras la refrigeración, los ladrillos  
 10 presentan una resistencia a la flexión en frío según la norma DIN EN 993-6 de  $\geq 1$  MPa para todas las temperaturas hasta 1400 °C,  
 estando contenido como segundo aglutinante temporal al menos un aglutinante del siguiente grupo:

Al, Mg, Si, Fe y sus aleaciones, SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, BN, sialón, materiales minerales de grano fino, por ejemplo, MgO, espinela, alúmina, óxido de zircón, dióxido de silicio, especialmente microsílices, aluminatos de calcio, silicatos de aluminio y arcillas, compuestos que contienen hierro, especialmente compuestos que contienen óxido de hierro, por ejemplo, magnetita, hematita, goethita, limonita, siderita, en cantidades entre el 0,5 y el 15 %, especialmente entre el 1 y el 4 %, con respecto al material seco o a la mezcla seca de materiales refractarios, a este respecto, con finuras de < 150 µm, preferentemente de < 90 µm,  
 15

20 tratándose, en el caso de los ladrillos, de ladrillos de las siguientes clases de ladrillo:

- ladrillos de chamota
- ladrillos a base de SiC + andalucita
- ladrillos a base de SiC + caolín
- 25 ladrillos a base de bauxita
- ladrillos a base de bauxita + SiC
- ladrillos a base de andalucita
- ladrillos a base de mullita
- ladrillos a base de mullita + SiC.

30 9. Uso según la reivindicación 8, **caracterizado por**  
 los distintivos caracterizadores de una o varias de las reivindicaciones 2 a 6.

35 10. Horno industrial de gran volumen, revestido interiormente de manera refractaria de acuerdo con los usos según las reivindicaciones 8 y/o 9.

