

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 325**

51 Int. Cl.:

C04B 35/624 (2006.01)

C04B 35/63 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 35/043 (2006.01)

F27D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2013 PCT/EP2013/060572**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14016010**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2013 E 13725340 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2877437**

54 Título: **Producto refractario y su uso**

30 Prioridad:

27.07.2012 DE 102012015026

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

31.10.2018

73 Titular/es:

REFRATECHNIK HOLDING GMBH (100.0%)

Adalperostrasse 82

85737 Ismaning, DE

72 Inventor/es:

JANSEN, HELGE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 688 325 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

Producto refractario y su uso

5 Ámbito técnico

La presente invención se refiere a una mezcla seca para un producto refractario conforme a la norma ISO/R 836, DIN 51060, como mezcla sin forma o moldeada, que es altamente resistente in situ al ataque de las escorias fayalíticas (escorias de silicato de hierro) y de los sulfatos, y estable a los metales no féreos fundidos, en particular frente al cobre fundido. La presente invención también se refiere a una mezcla refractaria que contiene la mezcla seca y a usos especiales de la misma.

Las escorias fayalíticas se forman p.ej. durante la producción de cobre a partir de calcopirita (CuFeS_2). La calcopirita se tuesta, dando como resultado la llamada mata de cobre, que contiene sulfuro de cobre (Cu_2S) y compuestos de hierro, p.ej. FeS y Fe_2O_3 . La mata se sigue procesando hasta obtener cobre bruto, tratando la mata de cobre fundida en un convertidor con aporte de aire y adición de SiO_2 , p.ej. en forma de cuarzo. Como resultado se forma una escoria fayalítica que contiene principalmente el mineral fayalita ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) y óxido de cobre bruto (Cu_2O).

Actualmente los convertidores para la producción de cobre bruto, p.ej. un convertidor Pierce-Smith, se revisten por el lado del fuego principalmente con productos de magnesia-cromita cocida (p.ej. DE 14 71 231 A1). Sin embargo estos productos refractarios no resisten suficientemente el ataque de los sulfatos resultantes de la oxidación de los sulfuros, p.ej. en forma de sulfato magnésico. Además, las propiedades antihumectantes de los ladrillos de magnesia-cromita son limitadas o insuficientes a alta temperatura y su resistencia a la penetración de metales no féreos calientes, sobre todo al cobre fundido, es escasa.

Los ladrillos de magnesia-cromita también se emplean en plantas de fundición para producir otros metales no féreos (metales no féreos como Ni, Pb, Sn, Zn), donde presentan los mismos problemas.

De la patente DE 100 54 125 A1 se conoce una mezcla que sirve especialmente para producir un cuerpo moldeado refractario, cuyos componentes forman parte esencialmente del sistema ternario $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La mezcla incluye al menos un componente resistor de tamaño de partícula relativamente grueso cuya composición está comprendida en el intervalo del triángulo formado por periclase (MgO)-espinela (MgAl_2O_4)-forsterita (Mg_2SiO_4), incluyendo las líneas que unen los nodos, así como un fundente cuya composición está dentro del sistema ternario $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, pero fuera del triángulo periclase (MgO)-espinela (MgAl_2O_4)-forsterita (Mg_2SiO_4), y un componente refractario de tamaño de partícula fino cuya composición se encuentra en el sistema ternario $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y en condiciones operativas no reacciona sustancialmente con la masa fundida resultante de la formación del fundente. El componente resistor, por ejemplo, puede estar formado por magnesia sinterizada y/o fundida y/o espinela sinterizada/fundida y/o forsterita (sobre todo en forma de olivino) y cualquier combinación de estas materias primas.

La patente DE 31 27 556 A1 revela un material estanqueizante refractario con unos valores medios de 50 hasta 90% en peso respecto materia seca de cargas refractarias con un tamaño de partícula inferior a 0,1 mm, 1 hasta 10% en peso de materiales refractarios fibrosos y 9 hasta 50% en peso de plastificante, de modo que la mezcla está moldeada en forma de placas o láminas tras la adición de una cantidad adecuada de líquido. El material refractario puede ser olivino.

La patente DE 10 2006 007 781 A1 se refiere a una mezcla refractaria de cerámica gruesa compuesta sobre todo por al menos un componente principal básico de tipo mineral, granular y refractario - constituido por un material refractario basado al menos en una materia prima alcalina refractaria que lleva MgO o MgO y CaO - y por al menos un material auxiliar elastificante de tipo mineral, granular y refractario, basado en MgO , constituido por un material de forsterita o por una mezcla que lleva forsterita, preferiblemente en forma de corpúsculos moldeados, como perlas o granulados cortado de piezas prensadas, con tamaños de partícula desde 0,3 hasta 8 mm, que comprenden adecuadamente un aglutinante en el componente principal de la mezcla elastificante. El aditivo elastificante consta del mineral olivino y/o del mineral forsterita y/o de un material de forsterita o de una mezcla que forma in situ forsterita y/o material de forsterita por acción de la temperatura, y está en una proporción del 3 hasta el 30% en peso respecto a la suma del elastificante más el componente principal.

En la patente US 4,497,901 A se revela un material refractario de forsterita-carbono constituido esencialmente por 5 hasta 50% en peso de material de forsterita, 5 hasta 30% en peso de material carbonado, 0,5 hasta 10% en peso de carburo de silicio y material refractario de óxido magnésico.

La presente invención tiene por objeto proporcionar una mezcla seca para un producto refractario que tenga buenas propiedades antihumectantes frente a metales no féreos fundidos, especialmente frente al cobre fundido y que tenga mejor resistencia a la penetración de las escorias fayalíticas y al ataque por sulfatos a las temperaturas de trabajo, en comparación con los productos refractarios utilizados hasta la fecha en este campo, así como proporcionar también un producto refractario que contenga dicha mezcla seca.

El objetivo de la presente invención se logra mediante una mezcla seca con las características de la reivindicación 1. El otro objetivo de la presente invención se consigue mediante una mezcla refractaria según la reivindicación 13, que está formada principalmente (en más del 90% en peso) por la mezcla seca o mezcla de materiales secos de olivino, magnesia (MgO) y carburo de silicio (SiC), así como un aglutinante líquido en forma un sol de sílice (SiO₂).

La materia prima de olivino de origen natural que puede obtenerse en el mercado se usa según la presente invención en forma de granulado y conforme a la presente invención debe contener preferiblemente un 100% en peso o al menos un 70% en peso del mineral forsterita. El resto puede ser mineral de fayalita y/u otros contaminantes conocidos tales como enstatita y/o monticellita y/o merwinita. Entra en el marco de la presente invención el uso de un material puro de forsterita producido sintéticamente, ya sea solo o en combinación con una materia prima de olivino. En lo sucesivo, las alusiones a la materia prima de olivino se refieren también al material de forsterita sintético.

El tamaño de partícula del granulado de materia prima de olivino utilizado se encuentra en el intervalo de grano grueso, p.ej. entre 0,1 y 6, sobre todo entre 1 y 6 mm, de modo que el granulado presenta p.ej. una distribución gaussiana del tamaño de partícula.

La materia prima de olivino se usa en proporciones del 30 al 60% en peso, sobre todo entre el 40 y el 50% en peso, en la mezcla según la presente invención.

La magnesia (MgO) se emplea en forma de harina o polvo y el 100% en peso de la misma tiene un tamaño de partícula ≤ 1 mm. Como magnesia se usa p.ej. magnesia fundida y/o sinterizada y/o magnesia sintética, totalmente calcinada o cáustica. (En el marco de la presente invención los términos "harina" y "polvo" deben entenderse como equivalentes, con igual contenido conceptual).

El contenido de MgO de la magnesia debe ser preferiblemente $> 90\%$ en peso, sobre todo $> 95\%$ en peso. El resto lo constituyen impurezas usuales como silicatos y/u óxido de hierro.

Las harinas de MgO también presentan p.ej. una distribución gaussiana del tamaño de partícula.

La harina de MgO se usa en la mezcla seca en una proporción del 35% en peso como mínimo, preferiblemente en unas proporciones comprendidas entre el 35 y el 50, sobre todo entre el 40 y el 45% en peso.

El carburo de silicio (SiC) está disponible en el mercado como un producto sintético de alto grado de pureza y en varios tamaños y distribuciones de partícula y conforme a la presente invención se usa en forma de polvo o harina; y el 100% en peso de la misma tiene según la presente invención tamaños de partícula ≤ 1 mm. La distribución del tamaño de partícula corresponde preferiblemente a una distribución gaussiana.

El polvo de SiC se usa p.ej. con una pureza $> 90\%$ en peso, sobre todo $> 94\%$ en peso de SiC. La cantidad utilizada en la mezcla seca es como mínimo del 5% en peso, preferiblemente entre el 5 y el 20, sobre todo entre el 10 y el 15% en peso.

Además, la mezcla seca hasta el 100% en peso puede incluir opcionalmente, al menos, un componente seco de sílice (SiO₂) en forma de harina o finamente dividida, en una proporción de hasta un 10, en particular hasta un 5% en peso. Este componente con alta pureza de SiO₂ puede ser p.ej. microsílce disponible en el mercado y/o una sílice pirógena y/o precipitada. Además la mezcla seca puede contener hasta 10, en particular hasta 5% en peso de antioxidantes y/u otros aditivos convencionales para productos refractarios, pero debe mantenerse la proporción cuantitativa resultante de las cantidades antedichas de olivino, MgO y SiC, lo cual también es válido para la adición opcional de sílice seca.

A la mezcla seca de la presente invención, descrita anteriormente y calculada al 100% en peso, se le añade de acuerdo con la presente invención un aglutinante líquido en forma de un sol de sílice lo más libre posible o en gran medida exento, de álcalis. El contenido de álcali del sol de sílice debería ser p.ej. menor del 1% en peso, sobre todo menor del 0,5% en peso. La combinación húmeda de la mezcla seca refractaria constituida solo por materias sólidas y del aglutinante líquido es una mezcla refractaria que se puede utilizar como un producto refractario sin forma para revestir equipos de fundición tales como los convertidores para metales no féreos. Los productos refractarios que se pueden obtener por prensado, ya sea sin cocer o calcinados, también sirven para revestir dichos equipos de fundición.

Como es sabido, los soles de sílice son soles de sílice acuosos en forma de soluciones coloidales de sílice dispersada en agua. Se distingue entre dispersiones coloidales de ácidos polisilícicos macromoleculares y dispersiones coloidales de partículas de sílice amorfas con tamaños de partícula en el rango nanométrico (rango nm). Conforme a la presente invención se emplean preferiblemente los soles de sílice en forma de dispersiones coloidales de partículas de sílice amorfas con concentraciones de SiO₂ comprendidas p.ej. entre 15 y 50, en particular entre 20 y 40% en peso. En estas disoluciones acuosas de coloides dispersos, las partículas de sílice amorfas se encuentran como partículas individuales esféricas no reticuladas entre sí, que están hidroxiladas en la

superficie. El tamaño de las partículas está comprendido en el rango coloidal. El tamaño de partícula medio oscila en general entre 5 y 75 nm.

5 Estos soles de sílice sin álcalis o de baja alcalinidad se tratan en forma de líquidos poco viscosos que no se separan.

10 Como aglutinantes para el propósito de la presente invención son especialmente adecuados estos soles de sílice, en los cuales las partículas de SiO₂ tienen un área superficial específica comprendida entre 100 y 400, en particular entre 200 y 300, m²/g y las concentraciones de sólidos de SiO₂ varían entre 15 y 50, sobre todo entre 20 y 40% en peso.

15 Los soles de sílice de acuerdo con la presente invención se añaden a la mezcla seca en una proporción comprendida entre el 2 y el 10, sobre todo entre el 3 y el 6% en peso. La cantidad de agua de los soles de sílice sirve principalmente para ajustar una plasticidad o flexibilidad predeterminada de la mezcla, de cara a la procesabilidad. Las partículas de sílice del sol de sílice cumplen principalmente la tarea de asegurar el fraguado de los componentes de la mezcla por medio de una gelificación compactadora y el posterior secado de la mezcla. Este fraguado aumenta in situ mediante las reacciones entre las fases de fraguado y los componentes básicos de la mezcla, cuando se expone a temperaturas elevadas.

20 Un producto según la invención se prepara elaborando en mezcladores adecuados una combinación homogénea que tenga una procesabilidad predeterminada, utilizando como materiales secos una materia prima de olivino, magnesia, SiC y opcionalmente sílice seca, más el aglutinante líquido de sol de sílice.

25 Esta masa flexible de una mezcla refractaria se puede usar para revestir convertidores de fundición. Pero con esta mezcla también se pueden producir ladrillos moldeados a presión, los cuales, una vez secados y sin cocer o mediante una calcinación cerámica, se pueden usar para revestir convertidores de fundición. Análogamente, una mezcla según la presente invención puede transformarse en masas compactables por vibración o en masas de colada o similares, y utilizarse como tal.

30 Por tanto la presente invención parte de una mezcla seca formada exclusiva o principalmente (más del 90% en peso) por granulado de olivino, harina de MgO y harina de SiC y, si es necesario, un componente de SiO₂ seco finamente dividido, como p.ej. microsílíce.

35 La presente invención se refiere además a una mezcla refractaria que consta de una cierta cantidad de la mezcla seca y una cierta cantidad de un sol de sílice ajustada a la cantidad de mezcla. La mezcla se lleva convenientemente al mercado en forma de un envase con dos recipientes, uno de los cuales contiene la mezcla de los sólidos secos y el otro el sol de sílice líquido. Para utilizar un envase del modo prescrito se mezcla sencillamente el contenido de los recipientes. Como alternativa, la mezcla húmeda se puede mezclar previamente en un recipiente cerrado.

40 También cae dentro del marco de la presente invención la elaboración de piezas moldeadas mediante prensas de ladrillos a partir de una mezcla acuosa que contiene un sol de sílice como el descrito anteriormente, y el secado de las mismas hasta unos valores de humedad residual comprendidos preferiblemente entre el 0,1 y el 2% en peso o, en otra forma de ejecución de la presente invención, el secado de las piezas moldeadas y su calcinación en un horno de cerámica a temperaturas comprendidas preferiblemente entre 1000 y 1300, en particular entre 1150 y 1250°C, en una atmósfera oxidante, durante un período de tiempo comprendido preferiblemente entre 4 y 8, sobre todo entre 5 y 6 horas. Las condiciones de cocción se eligen conforme a la presente invención de manera que los componentes secos o secados de la mezcla no reaccionen entre sí durante la cocción, o sólo en muy pequeña medida, con el fin de que los componentes de la mezcla secos o secados estén disponibles in situ dentro del convertidor durante el ataque de la masa fundida y/o de la escoria para garantizar la refractariedad según la presente invención, en concreto mediante un efecto antihumectante y una interacción química con los constituyentes de la escoria.

55 Con las masas y piezas moldeadas de la presente invención, sin cocer o cocidas, se pueden preparar revestimientos para convertidores de fundición de metales no féreos, que son superiores a los revestimientos empleados hasta la fecha en cuanto a refractariedad y resistencia. La superioridad de los productos refractarios de la presente invención se pone especialmente de manifiesto en los convertidores de fundición de cobre, p.ej. en un convertidor Pierce Smith (convertidor PS).

60 Las piezas moldeadas por prensado, secadas y sin cocer, presentan p.ej. las siguientes propiedades:

Densidad aparente: 2,6 hasta 2,7 kg/m³
Resistencia a la compresión: 25 hasta 50, sobre todo 35 hasta 45 MPa

65

ES 2 688 325 T3

Las piezas moldeadas cocidas según la presente invención presentan p.ej. las siguientes propiedades:

Densidad aparente: 2,55 hasta 2,65 kg/m³
Resistencia a la compresión: 30 hasta 55, sobre todo 40 hasta 50 MPa

La presente invención se ilustra seguidamente mediante las figuras 1 a 7.

La figura 1 muestra la vista frontal de un ladrillo refractario prensado, sin cocer, descubierto tras serrarlo en diagonal (ladrillo FSM), elaborado a partir de la siguiente receta:

Materia prima	Fracción granulométrica mm	Ladrillo FSM	Cantidad [kg]
Olivino	2-4	30	0,930
Olivino	1-2	15	0,465
Nedmag 99 HD (MgO)	0-1	20	0,620
Nedmag 99 HD (MgO)	harina	20	0,775
Microsílice	harina	5	
Ref-SiC 90/94 (SiC)	harina	10	0,310
		100	
Aglutinante		Proporción %	Aglutinante [g]
Sol-Gel-Bond Levasil (sol de sílice)		4	124

Nota: la tabla solo sirve para ilustrar la presente invención.

El ladrillo FSM se secó a 150°C hasta una humedad residual del 1% en peso.

La matriz del ladrillo FSM muestra un armazón de granos de olivino relativamente gruesos 1 (granos oscuros) y granos de MgO más pequeños 2 (blancos). Los granos finos y superfinos de MgO no son visibles. El material grisáceo 3 de la matriz comprende esencialmente los granos finos del SiC y las partículas de sílice del sol de sílice.

La figura 2 muestra un ladrillo FSM cocido, descubierto tras serrarlo en diagonal, hecho de la misma mezcla. La matriz no ha cambiado significativamente en comparación con la matriz según la figura 1, por lo cual los mismos números de referencia indican los mismos componentes. Tal como se ha indicado arriba, las condiciones de cocción se eligieron según la presente invención de manera que los componentes de la mezcla apenas reaccionaran entre sí durante la cocción.

La superioridad del producto refractario de la presente invención respecto a un ladrillo de magnesia-cromita, utilizado hasta la fecha con la misma finalidad, se deduce de los siguientes ensayos del crisol según la norma DIN 51069.

Se usó una escoria fayalítica procedente de un convertidor PS de fundición de cobre con la siguiente composición de fases minerales:

Fayalita Fe₂SiO₄
Hedenbergita CaFe(Si₂O₆)
Magnetita Fe₃O₄
Espinela mixta

La composición química de la escoria fue la siguiente:

SiO₂: 23,58
Al₂O₃: 3,63
Fe₂O₃: 60,76
Cr₂O₃: 0,26
TiO₂: 0,22
CaO: 1,58
MgO: 1,06
SO₃: 0,21
NiO: 0,22
CuO: 3,28
ZnO: 4,38
PbO: 0,47

La escoria se introdujo en forma pulverizada en una escotadura o crisol 4 de un ladrillo FSM sin cocer 10 preparado para un ensayo de crisol, se calentó a 1350°C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas. Después de enfriar, el crisol se serró en diagonal. La figura 3 muestra el resultado del ladrillo serrado en diagonal. La escoria fundida 6

apenas ha penetrado en el ladrillo. La corrosión del ladrillo FSM también es baja, como puede verse en los contornos aún nítidos 5 del crisol 4.

5 En otro ensayo se investigó el comportamiento frente al cobre fundido. Para ello se introdujeron 75 g de alambre de cobre 7 en un crisol 4 elaborado a partir de un ladrillo FSM no cocido 10 (figura 4) y se calentó a 1350°C durante 6 horas. Como comparación (figura 6) se trató de la misma manera un ladrillo de Mg-Cr 11 fraguado directamente (28% de Cr₂O₃, en base a magnesia fundida).

10 Después de enfriar y cortar el crisol 4 en diagonal se descubrió que la masa fundida de cobre ya no estaba presente en el crisol 4 del ladrillo de Mg-Cr (figura 7). Este comportamiento es conocido y en la práctica sucede que los ladrillos de Mg-Cr se desconchan y por lo tanto se desgastan con relativa rapidez a causa de las propiedades termomecánicas alteradas de la parte infiltrada. Sin embargo en el crisol 4 del ladrillo FSM 10 todavía se encuentra completa la masa fundida de cobre solidificada 8. No ha penetrado casi nada en el ladrillo (figura 5).

15 Por lo tanto el ladrillo FSM tiene las siguientes ventajas respecto al ladrillo de Mg-Cr, sobre todo en un convertidor PS:

- Tecnología de fabricación: no es necesario cocer el ladrillo, sino solo secarlo, para que se pueda manejar y montar. De este modo el ladrillo resulta más barato y su producción es más respetuosa con el medio ambiente.
- 20 - Aplicación técnica: el ladrillo FSM no es infiltrado por el cobre fundido y solo ligeramente por la escoria fayalítica, y por tanto se desgasta más lentamente que un ladrillo de Mg-Cr gracias a su mayor resistencia termomecánica.

25 Los productos conforme a la presente invención son especialmente adecuados para usarlos en los convertidores PS de producción de cobre, pero también se pueden usar favorablemente con dichas ventajas, respecto a los productos refractarios habituales, en otras aplicaciones donde se generan escorias fayalíticas y metales no féreos fundidos de baja viscosidad, como es el caso en prácticamente toda la industria de metales no féreos.

30 El concepto de la presente invención reside en el hecho de que, basándose en olivino de grano grueso más SiC y MgO de grano fino, el equilibrio en el ladrillo entre los materiales reactivos del mismo y la escoria no se establece hasta temperaturas de proceso comprendidas p.ej. entre 1200 y 1350°C. A estas temperaturas el SiC sigue siendo completamente efectivo contra el efecto antihumectante, a pesar de las oxidantes condiciones del proceso. El MgO reacciona con el componente de fraguado para formar gel de Si (componente de aglutinante gelificado del sol de sílice) (Nanobond) y con cualquier producto de oxidación del SiC para formar más forsterita. Según la presente
35 invención, el MgO se elige en exceso estequiométrico respecto al SiO₂ disponible para la reacción, con el fin de evitar la formación de enstatita, que no es refractaria. Estas reacciones in situ sellan inmediatamente el ladrillo por el lado del fuego e impiden la infiltración a través del metal fundido de muy baja viscosidad, p.ej. del cobre fundido. El SiC actúa además como freno de la escoria. En contacto con las escorias de fayalita ubicuas, el exceso de MgO también reacciona con la forsterita formando cristales mixtos de olivino. Con ello aumenta la temperatura liquidus, es decir, el producto de la reacción entre la escoria y el ladrillo se congela o produce un endurecimiento de la escoria y la reacción de corrosión se detiene o al menos se reduce en gran medida.

Por consiguiente, una mezcla según la presente invención presenta al menos las siguientes composiciones:

- 45 - al menos un 30% en peso, sobre todo al menos un 40% en peso, de una materia prima de olivino de grano grueso con unos contenidos de forsterita de p.ej. al menos un 70% en peso, especialmente de al menos un 90% en peso, preferiblemente de al menos el 100 en peso, y tamaños de partícula superiores a 0,1 mm,
- al menos un 35% en peso, especialmente al menos un 40% en peso de magnesia (MgO) en forma de harina con un tamaño de partícula ≤ 1 mm,
- 50 - al menos un 5% en peso, en particular al menos un 10% en peso de carburo de silicio (SiC) en forma de harina con un tamaño de partícula ≤ 1 mm,
- opcionalmente un máximo del 10% en peso, especialmente un máximo del 5% en peso de una sílice (SiO₂) seca finamente dividida, preferiblemente en forma de microsílce y/o de sílice pirógena y/o precipitada,
- opcionalmente un máximo del 10% en peso, especialmente un máximo del 5% en peso de al menos otro aditivo
55 para productos refractarios, como antioxidantes,
- el resto hasta el 100% en peso respectivamente de al menos uno de los otros sólidos, y además
- al menos un 2% en peso de un aglutinante líquido en forma de un sol de sílice con un bajo contenido de álcalis, preferiblemente libre de álcalis, calculado sobre los sólidos secos.

60

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla seca para una composición refractaria utilizable especialmente como revestimiento en plantas de fundición de metales no férreos, sobre todo para revestir convertidores de fundición de cobre, la cual consta de
- al menos un 30% en peso de una materia prima de olivino de grano grueso, que al 100% en peso presenta unos tamaños de partícula superiores a 0,1 mm,
 - al menos un 35% en peso de magnesia en forma de harina con tamaños de partícula al 100% en peso \leq 1 mm,
 - 10 - al menos un 5% en peso de carburo de silicio en forma de harina con tamaños de partícula al 100% en peso \leq 1 mm,
 - opcionalmente un máximo del 10% en peso de una sílice seca finamente dividida,
 - opcionalmente un máximo del 10% en peso de al menos otro aditivo para productos refractarios,
 - el resto hasta el 100% en peso respectivamente de al menos uno de los demás sólidos.
- 15 2. Mezcla seca según la reivindicación 1, que contiene como máximo un 10% en peso de la sílice seca finamente dividida en forma de microsílíce y/o de sílice pirógena y/o precipitada.
- 20 3. Mezcla seca según la reivindicación 1 o 2, que lleva las siguientes materias sólidas en proporción cuantitativa:
- | | |
|---------------------------|--|
| Materia prima de olivino: | 30 hasta 60, sobre todo 40 hasta 50% en peso |
| Magnesia: | 35 hasta 50, sobre todo 40 hasta 45% en peso |
| Carburo de silicio: | 5 hasta 20, sobre todo 10 hasta 15% en peso |
| Sílice: | 0 hasta 10, sobre todo 0 hasta 5% en peso |
| Aditivo refractario: | 0 hasta 10, sobre todo 0 hasta 5% en peso |
- 25
- 30 4. Mezcla seca según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la cual la materia prima de olivino es una materia prima de olivino natural y/o una materia prima de forsterita producida sintéticamente, y el tamaño de partícula de la materia prima de olivino está incluido en el rango del grano grueso, entre 0,1 y 6, sobre todo entre 1 y 6 mm, y presenta preferiblemente una distribución gaussiana del tamaño de partícula.
- 35 5. Mezcla seca según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la cual el contenido de MgO de la magnesia es superior al 90% en peso, sobre todo superior al 95% en peso, y el tamaño de partícula de la harina de magnesia tiene una distribución gaussiana.
- 40 6. Mezcla seca según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la cual la harina de carburo de silicio tiene una pureza superior al 90% en peso, sobre todo superior al 94% en peso de SiC.
- 45 7. Mezcla seca según una o más de las reivindicaciones anteriores, que contiene al menos un 40% en peso de la materia prima de olivino de tamaño de partícula grueso.
- 50 8. Mezcla seca según una o más de las reivindicaciones anteriores, que contiene una materia prima de olivino en grano con unos contenidos de forsterita de al menos el 70% en peso, especialmente de al menos el 90% en peso, preferiblemente del 100% en peso.
- 55 9. Mezcla seca según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la cual al menos el 40% en peso de la magnesia está en forma de harina.
- 60 10. Mezcla seca según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la cual el contenido de carburo de silicio es al menos del 10% en peso.
- 65 11. Mezcla seca según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la cual el contenido de sílice seca dividida finamente es del 5% en peso como máximo.
12. Mezcla seca según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la cual el otro aditivo tiene un contenido máximo del 5% en peso y es preferiblemente un antioxidante.
13. Composición refractaria que contiene más de un 90% en peso de una mezcla seca según una o más de las reivindicaciones anteriores, de modo que la composición para la mezcla seca contiene al menos un 2% en peso de un aglutinante líquido en forma de un sol de sílice bajo en álcalis, preferiblemente exento de álcalis, respecto a los sólidos secos.
14. Composición según la reivindicación 13, en la cual el contenido de álcali del sol de sílice es inferior al 1% en peso, sobre todo inferior al 0,5% en peso.

- 5 15. Composición según la reivindicación 13 y/o 14, en la cual el sol de sílice es una dispersión coloidal de partículas amorfas de dióxido de silicio en agua y las concentraciones de SiO₂ varían entre el 15 y el 50, sobre todo entre el 20 y el 40% en peso, y la superficie específica de las partículas de dióxido de silicio varía entre 100 y 400, sobre todo entre 200 y 300 m²/g.
16. Composición según una o más de las reivindicaciones 13 a 15, en la cual el contenido de sol de sílice varía entre el 2 y el 10, sobre todo entre el 3 y el 6% en peso respecto a los sólidos secos.
- 10 17. Composición según una o más de las reivindicaciones 13 a 16, la cual se dispone en un envase con al menos dos recipientes, de modo que un recipiente lleva los materiales sólidos secos y el otro el sol de sílice.
- 15 18. Proceso para elaborar ladrillos moldeados con una mezcla según una o más de las reivindicaciones 13 a 17, el cual consiste en mezclar los componentes hasta formar una masa acuosa y a continuación prensar la masa en una prensa de conformado, para obtener los ladrillos moldeados, y después secarlos, concretamente hasta una humedad residual del 2% en peso como máximo.
- 20 19. Proceso según la reivindicación 18, en el cual los ladrillos secados se cuecen en un horno cerámico, sobre todo a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1300°C, en concreto entre 1150 y 1250°C, bajo una atmósfera oxidante y un tiempo de cocción entre 4 y 8 horas, sobre todo entre 5 y 6 horas.
- 25 20. Ladrillo moldeado, producido según la reivindicación 18, el cual presenta una densidad aparente entre 2,6 y 2,7 kg/m³ y una resistencia a la compresión de 25 hasta 50 MPa, sobre todo de 35 hasta 45 MPa.
- 30 21. Ladrillo moldeado, producido según la reivindicación 19, el cual presenta una densidad aparente entre 2,55 y 2,65 kg/m³ y una resistencia a la compresión de 30 hasta 55 MPa, sobre todo de 40 hasta 50 MPa.
22. Uso de una composición según una o más de las reivindicaciones 13 a 17, para elaborar una masa refractaria de colada o una masa refractaria compactable por vibración, ajustando adecuadamente la elasticidad de la masa con más agua, siempre que el contenido de agua del sol de sílice no sea suficiente para ello.

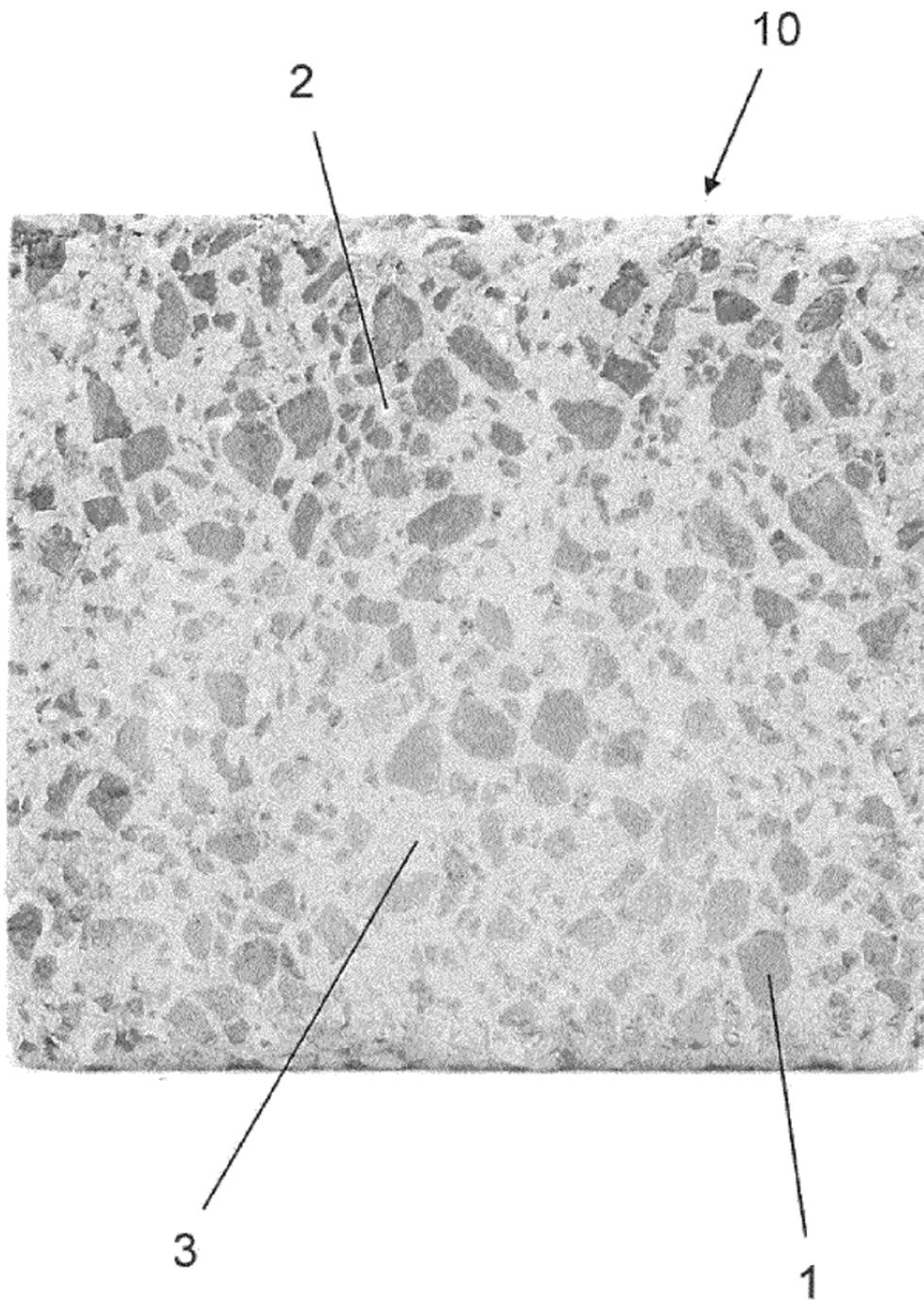


Figura 1

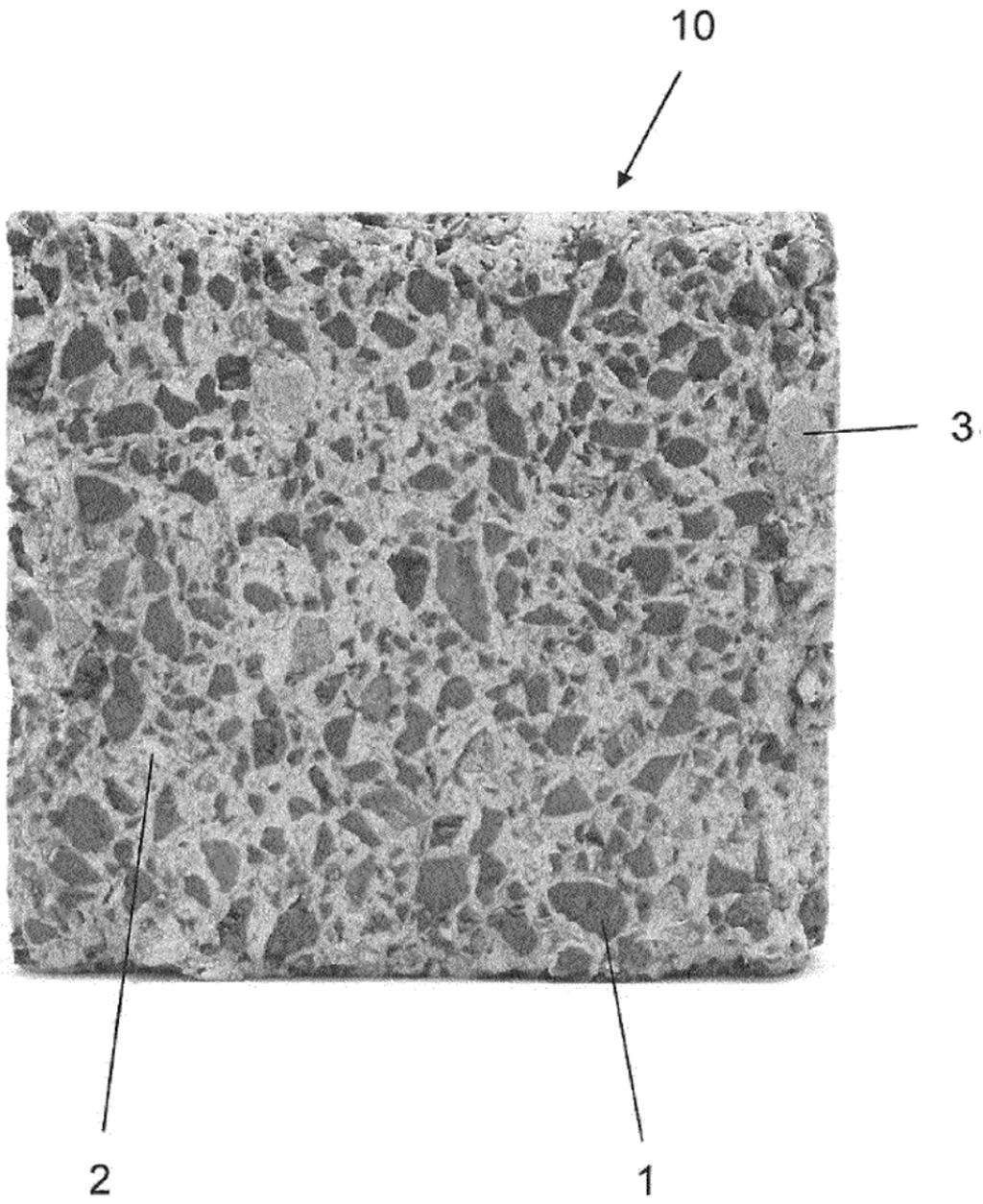


Figura 2

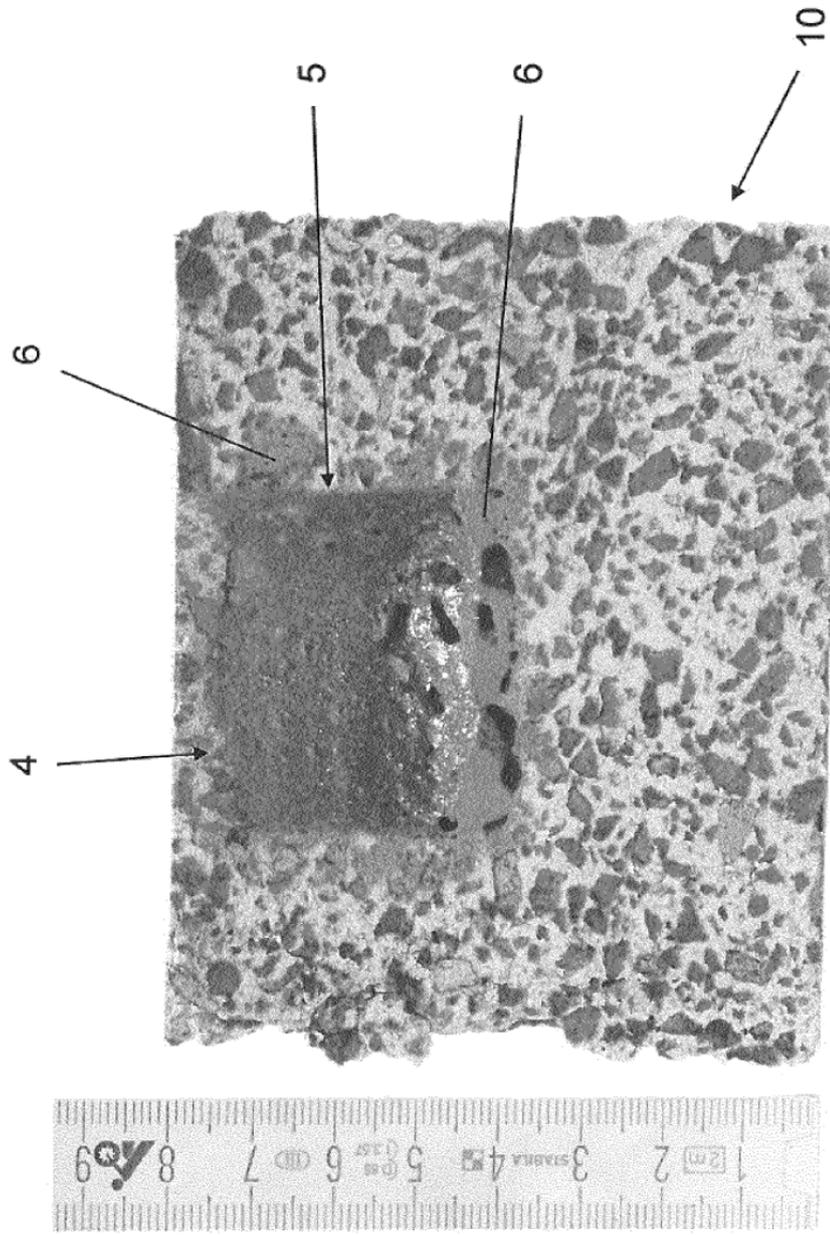


Figura 3

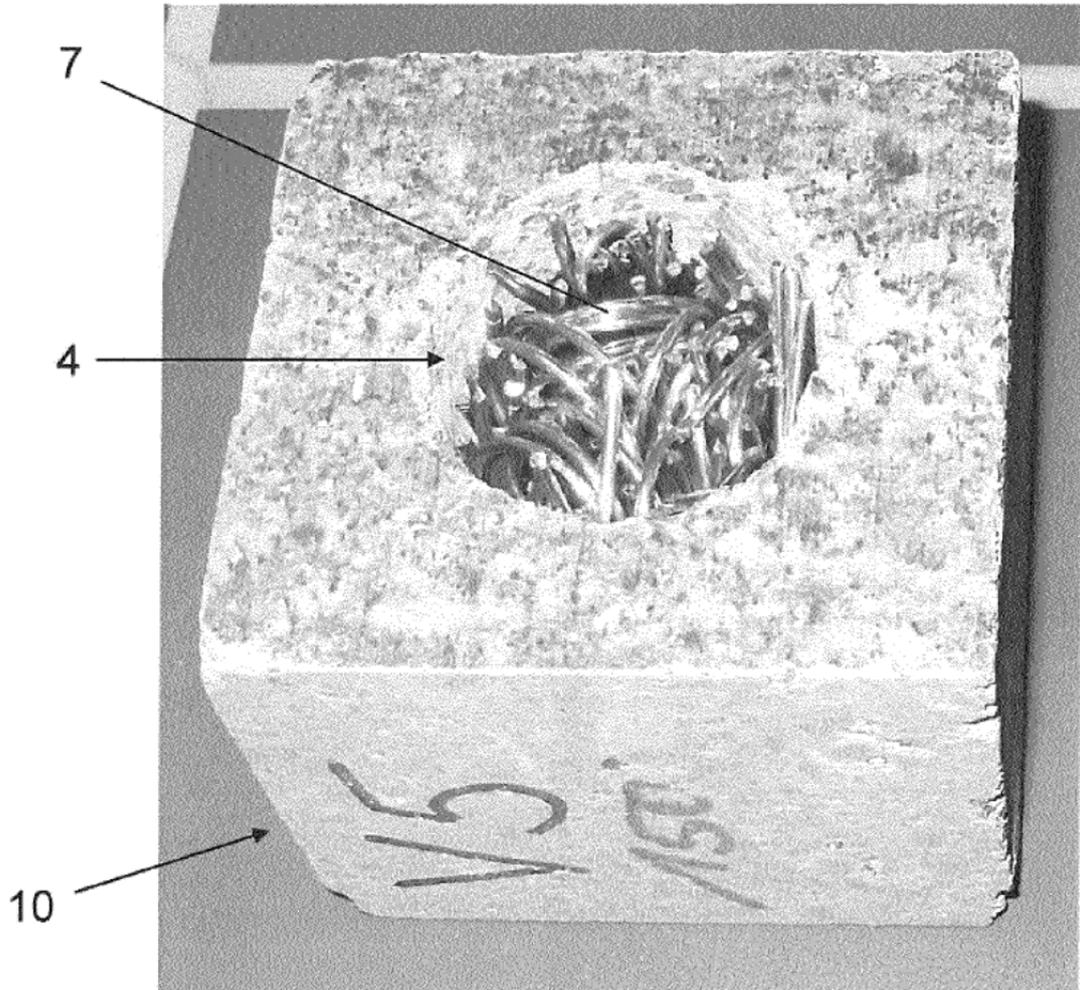


Figura 4

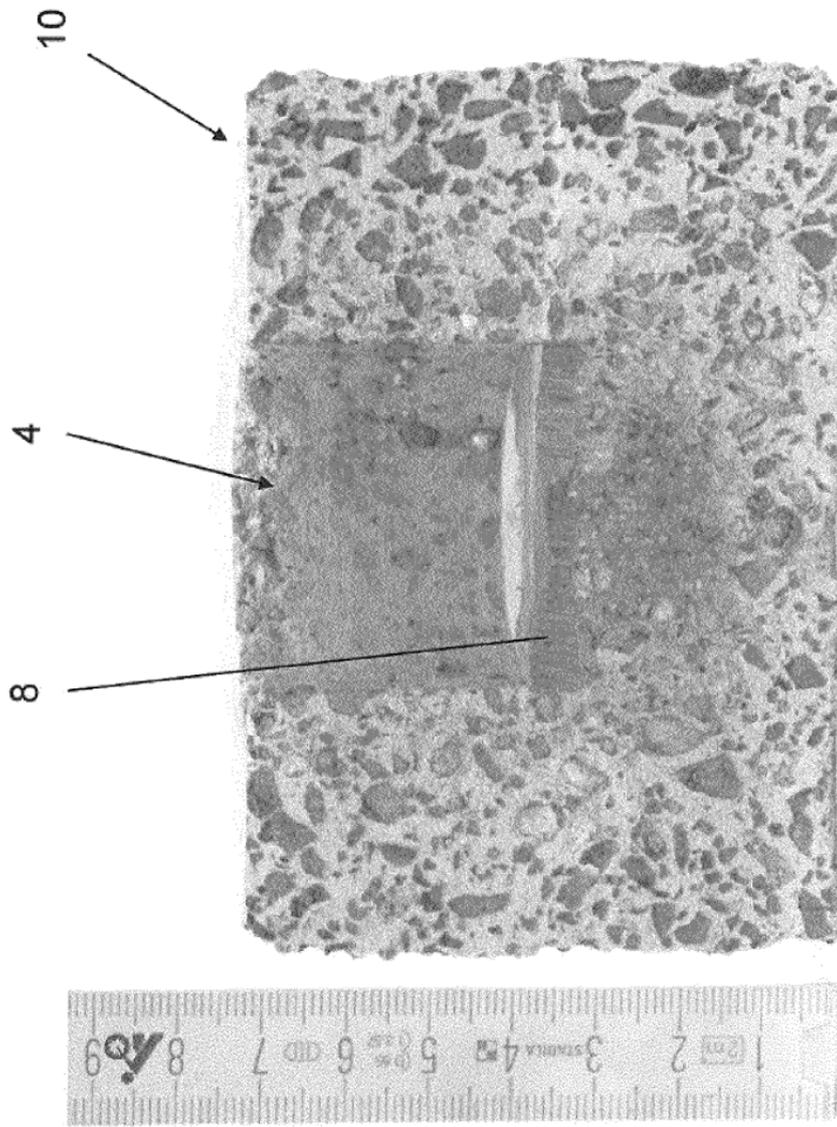


Figura 5



Figura 6

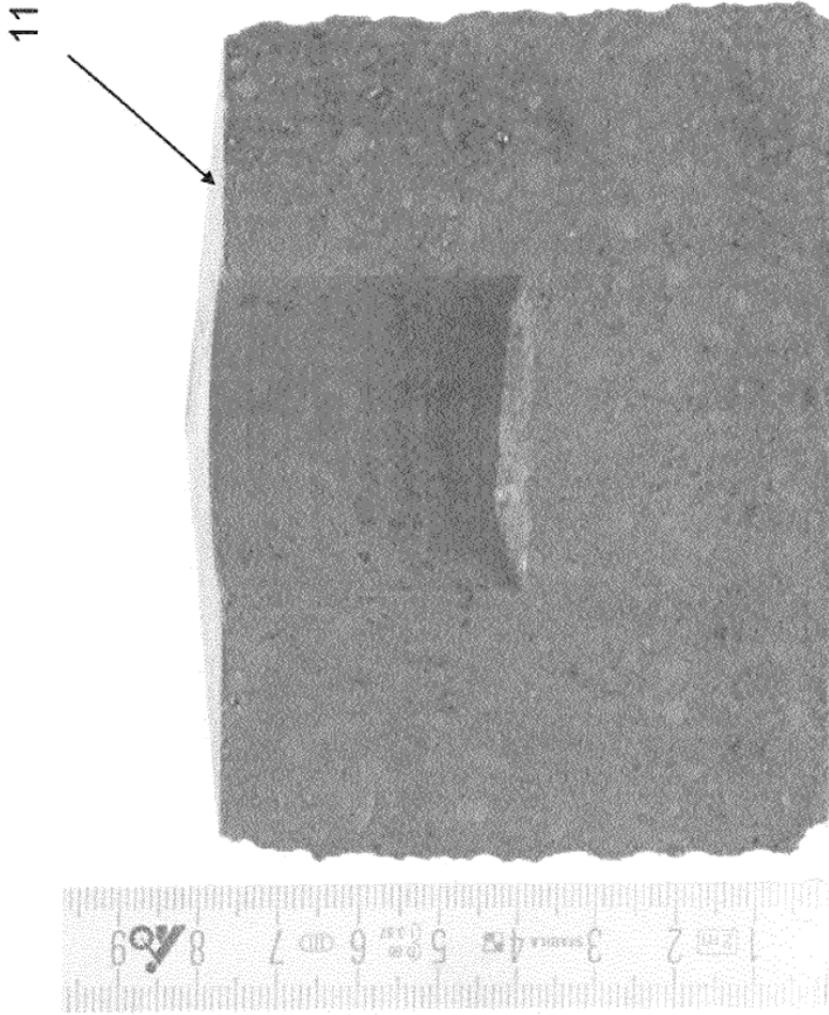


Figura 7