

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 953**

51 Int. Cl.:

C04B 35/03 (2006.01)
C04B 35/105 (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/04 (2006.01)
C04B 35/443 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
C01F 5/02 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2016** **E 16199239 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018** **EP 3323793**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de productos cerámicos refractarios**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2019

73 Titular/es:
**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH & CO. KG (100.0%)
Wienerbergstrasse 11
1100 Wien, AT**

72 Inventor/es:
**KLITZSCH, MICHAEL;
GEITH, MARTIN;
BUDNA, KARL y
NIEVOLL, JOSEF**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 704 953 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

Procedimiento para el tratamiento de productos cerámicos refractarios

5 La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de productos cerámicos refractarios. La expresión "producto cerámico refractario" en el sentido de la invención designa en particular productos cerámicos refractarios con una temperatura de uso superior a 600°C y preferentemente materiales refractarios de acuerdo con la norma DIN 51060:2000-6, es decir, materiales con un punto en la escala de Seeger superior a SK 17. La determinación del punto en la escala de Seeger puede tener lugar en particular de acuerdo con la norma DIN EN 993-12:1997-06. Los
10 productos cerámicos refractarios se usan por ejemplo también para el revestimiento de hornos rotativos tubulares para calcinar clínker de cemento ("hornos rotativos tubulares de cemento"). Durante el proceso de calcinación en tales hornos rotativos tubulares se generan sustancias gaseosas, en particular por ejemplo también sustancias gaseosas en forma de sales de metal alcalino o sales de metal alcalinotérreo, que penetran en el espacio poroso del revestimiento refractario del horno rotativo tubular. Las sustancias gaseosas se condensan en parte en el espacio poroso, de modo que el espacio poroso del revestimiento refractario se afecta o contamina paulatinamente con el condensado de estas sustancias gaseosas, es decir, en particular sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo.

Después de una cierta duración de funcionamiento del horno rotativo tubular de cemento, su revestimiento refractario está cerrado tan fuertemente que este se arranca del horno rotativo tubular de cemento y tienen que remplazarse por un nuevo revestimiento de productos cerámicos refractarios. En el caso de productos cerámicos refractarios, que se usan habitualmente para el revestimiento de las zonas de calcinación de hornos rotativos tubulares, se trata normalmente de productos cerámicos refractarios a base de magnesia (MgO), es decir, de productos cerámicos refractarios de alta calidad. Para obtener la magnesia necesaria para la producción de
20 productos cerámicos de este tipo, se usan habitualmente materias primas a base de magnesita, es decir, carbonato de magnesio (MgCO₃). Las materias primas de este tipo a base de magnesita se calcinan para la producción de magnesia, es decir, se cargan con temperatura de manera que la magnesita se descompone en magnesia y dióxido de carbono (CO₂), procesándose adicionalmente la magnesia a continuación para dar un producto cerámico refractario a base de magnesia y el dióxido de carbono se emite como gas de escape a la atmósfera. Para la producción de una materia prima a base de magnesia, a partir de la que pueden producirse productos cerámicos refractarios a base de magnesia, puede emplearse con ello por un lado energía para la calcinación de la magnesita. Por otro lado, este proceso de calcinación contamina el medio ambiente mediante la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera. En este contexto sería deseable poder reciclar productos cerámicos refractarios a base de magnesia arrancados de un horno rotativo tubular de cemento o poder reutilizarlos para la producción de nuevos productos
30 cerámicos refractarios a base de magnesia.

Sin embargo, esto es problemático debido a la impureza expuesta anteriormente de este arranque con sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo, dado que estas sales pueden empeorar las propiedades de un nuevo producto cerámico refractario que se ha producido con el uso de materiales de arranque de este tipo.

40 Por lo tanto, no han faltado intentos de tratar productos cerámicos refractarios a base de magnesia, que están cargados con sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo, de tal manera que el producto obtenido después puede reutilizarse como materia prima para la producción de nuevos productos cerámicos refractarios a base de magnesia.

45 Por ejemplo se intentó tratar material de arranque de este tipo de modo que este se cargó con temperatura de tal manera que se evaporan las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo presentes en el espacio poroso. No obstante, las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo emitidas de manera gaseosa a este respecto han resultado ser corrosivas, de tal manera que las conducciones de gas de escape de aparatos de tratamiento correspondientes debían dotarse de instalaciones de filtro muy caras para la purificación del gas de escape, para poder cumplir con los límites de emisión.

50 De acuerdo con un método de tratamiento alternativo se intentó reciclar el arranque de hornos rotativos tubulares a base de magnesia por que este se funde en un horno eléctrico. No obstante, eran también necesarias en este sentido instalaciones de filtro caras para la purificación del gas de escape en las conducciones de gas de escape. Asimismo, un proceso de fusión de este tipo en un horno eléctrico considerando el punto de fusión de magnesia (aproximadamente 2.800°C) está relacionado con un gasto de energía muy alto.

60 La invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para el tratamiento de un producto cerámico refractario a base de magnesia, que presenta impurezas con sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo, mediante el que puede reducirse el porcentaje de tales sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo el producto. Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento tal en cuya aplicación no se produce la generación de sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo gaseosas. Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento tal cuya realización esté relacionada con un gasto de energía muy bajo.
65 Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento tal que pueda llevarse a cabo de manera especialmente económica.

Para conseguir estos objetivos, se proporciona de acuerdo con la invención un procedimiento para el tratamiento de productos cerámicos refractarios con las siguientes características:

5 para la provisión de un producto cerámico refractario de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

magnesia y
al menos una de las siguientes sales: una o varias sales de metal alcalino y una o varias sales de metal alcalinotérreo;

10

para la provisión de un líquido a base de agua;
reunir el producto cerámico refractario con el líquido;
separar el producto cerámico refractario y el líquido.

15 La invención se base en el conocimiento sorprendente de que el porcentaje de impurezas en forma de sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo en productos cerámicos refractarios a base de magnesia puede reducirse de manera efectiva así como con un gasto energético y económico extraordinariamente bajo, por que se reúnen productos cerámicos refractarios a base de magnesia con un líquido a base de agua y a continuación se separan de nuevo de este líquido.

20

Entonces, de acuerdo con la invención se ha comprobado que tales sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo, al contacto de los productos cerámicos refractarios a base de magnesia impurificados con las mismas con un líquido a base de agua se disuelven rápidamente y por completo en el líquido, de modo que el porcentaje de estas sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo en el producto se reduce en caso de su contacto con agua. Esto puede seguirse por ejemplo a través de la medición de la conductividad eléctrica del agua.

25

En relación con el procedimiento de acuerdo con la invención es sorprendente también el conocimiento de que los porcentajes de magnesia del producto cerámico refractario durante la reunión del producto con el líquido solo se hidratan en muy escasa medida, es decir, reaccionan para dar hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$). Una suposición de este tipo habría tenido lugar basándose en la alta tendencia a la hidratación conocida de magnesia.

30

El documento GB 861.931 propone lavar una magnesia impurificada, relativamente intacta, con una solución acuosa cáustica, diluida, para mejorar su reactividad.

35

El producto cerámico refractario proporcionado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra en forma de un revestimiento refractario usado de un horno rotativo tubular para calcinar clínker de cemento ("horno rotativo tubular de cemento"). Al procedimiento de acuerdo con la invención puede preceder en este sentido la siguiente etapa de procedimiento:

40

arrancar el revestimiento cerámico refractario de un horno rotativo tubular para calcinar clínker de cemento, que comprende magnesia y al menos una de las siguientes sales: una o varias sales de metal alcalino y una o varias sales de metal alcalinotérreo.

45

Este revestimiento arrancado puede proporcionarse a continuación como producto cerámico refractario para el procedimiento de acuerdo con la invención.

50

Preferentemente, el producto cerámico refractario se proporciona en forma de producto a granel, es decir, en forma de grano.

55

De acuerdo con la invención se ha comprobado que los porcentajes de magnesia del producto cerámico refractario a base de magnesia en el que se basa el procedimiento de acuerdo con la invención tienden más a la hidratación cuando el producto cerámico refractario se encuentra en un tamaño de grano medio inferior a 0,1 mm. En este sentido puede estar previsto que el producto cerámico refractario, en particular siempre que este se encuentre en forma de producto a granel, se encuentre en al menos el 90 % en masa, es decir por ejemplo también en al menos el 95 % en masa o en el 100 % en masa, en un tamaño de grano superior a 0,1 mm, es decir en los porcentajes mencionados anteriormente por ejemplo también en un tamaño de grano superior a 0,5 o 1,0 mm.

60

Asimismo, se ha comprobado de acuerdo con la invención que las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo del producto cerámico refractario se disuelven en una medida reducida en el líquido a base de agua, siempre que el producto cerámico refractario se encuentre en un tamaño de grano medio superior a 50 mm. En este sentido puede estar previsto que el producto cerámico refractario, en particular siempre que este se encuentre en forma de producto a granel, se encuentra en al menos el 90 % en masa, es decir, por ejemplo también en al menos el 95 % en masa o el 100 % en masa, en un tamaño de grano inferior a 50 mm, es decir, en los porcentajes mencionados anteriormente por ejemplo también en un tamaño de grano inferior a 40 mm, 30 mm, 20 mm o 10 mm.

65

De manera especialmente preferente, el producto cerámico refractario se encuentra en un 100 % en un tamaño de grano entre 0,5 y 10 mm.

Las indicaciones realizadas en el presente documento con respecto al tamaño de grano están determinadas de acuerdo con la norma DIN EN 933-1:2012-03 y de acuerdo con la norma DIN EN 933-2:1996-01.

5 Siempre que el procedimiento de acuerdo con la invención se base en un producto cerámico refractario en forma de un revestimiento cerámico refractario arrancado de un horno rotativo tubular de cemento, puede estar previsto que este se triture después arrancarse y antes de reunir con el líquido a base de agua. En este sentido, la etapa de procedimiento de acuerdo con la invención de arrancar el revestimiento refractario de un horno rotativo tubular de cemento puede ir después de la siguiente etapa de procedimiento:
10 triturar el revestimiento cerámico refractario arrancado.

Mediante la trituración del revestimiento arrancado, puede triturarse este hasta el tamaño de grano máximo deseado o ajustarse la cinta de grano deseada del producto cerámico refractario proporcionado para el procedimiento de acuerdo con la invención. En este sentido, puede triturarse o ajustarse el tamaño de grano o la cinta de grano hasta el tamaño de grano descrito anteriormente.
15

En el caso del producto refractario proporcionado para el procedimiento de acuerdo con la invención puede tratarse en principio de un producto cerámico refractario cualquiera a base de magnesia. Preferentemente, el producto cerámico refractario comprende un porcentaje de magnesia de al menos el 60 % en masa, con respecto a la masa total del producto cerámico refractario. En este sentido, el producto cerámico refractario puede comprender magnesia por ejemplo también en un porcentaje de al menos el 70, 80, 85, 90, 95, 98 o 99 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del producto cerámico refractario.
20

Junto a magnesia y una o varias sales de metal alcalino y/o sales de metal alcalinotérreo, el producto cerámico refractario puede comprender en particular también uno o varios de los siguientes óxidos: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 o MnO .
25

Según una forma de realización está previsto que el producto cerámico refractario comprenda en al menos el 80 % en masa, es decir, por ejemplo también en al menos el 85, 90, 95, 98 o 99 % en masa de una o varias de las siguientes sustancias: MgO , sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 o MnO .
30

A este respecto, los óxidos adicionales Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 y MnO pueden estar presentes por ejemplo dentro de los siguientes porcentajes en masa en el producto cerámico refractario, en cada caso con respecto a la masa total del producto cerámico refractario, pudiendo encontrarse estos óxidos en cada caso individualmente o en combinación en los siguientes porcentajes en masa:
35

Al_2O_3 : del 0 al 30 % en masa, es decir por ejemplo también al menos el 1, 2, 3, 4 o 5 % en masa y por ejemplo también como máximo el 29, 28, 27, 26, 25, 24, 23, 22 o 20 % en masa;
40 Fe_2O_3 : del 0 al 15 % en masa es decir por ejemplo también al menos el 1, 2 o 3 % en masa y por ejemplo también como máximo el 10, 9, 8, 7, 6 o 5 % en masa;
 ZrO_2 : del 0 al 5 % en masa;
 SiO_2 : del 0 al 2,5 % en masa;
 MnO : del 0 al 6 % en masa;
45 CaO : del 0 al 3 % en masa.

Asimismo está previsto preferentemente que el producto cerámico refractario no comprenda nada o solo pequeños porcentajes de óxido de cromo (Cr_2O_3), preferentemente porcentajes de óxido de cromo inferiores al 1 % en masa, con respecto a la masa total de producto cerámico refractarios, es decir por ejemplo también porcentajes de óxido de cromo inferiores al 0,5 % en masa.
50

Desde el punto de vista de la mineralogía, la estructura del producto cerámico refractario puede componerse en gran parte de Periklas (MgO). Además, MgO así como óxidos adicionales pueden estar presentes en el producto cerámico refractario por ejemplo también en forma de una o varias de las siguientes estructuras cristalográficas: espinela ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), pleonasto (espinela que contiene hierro, es decir $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ con incorporación de iones Fe^{2+} o Fe^{3+}), hercinita ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) o galaxita ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).
55

El producto cerámico refractario proporcionado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención comprende al menos una de las siguientes sales: una o varias sales de metal alcalino y una o varias sales de metal alcalinotérreo. El producto cerámico refractario proporcionado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender un porcentaje de sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo de al menos el 1 % en masa, con respecto a la masa total del producto cerámico refractario.
60

Como sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo se denominan en el presente documento todas las sales de los metales alcalinos o alcalinotérreos, es decir, en particular sales de uno o varios de los metales alcalinos y alcalinotérreos litio, sodio, potasio, magnesio y calcio. Siempre que estos metales alcalinos y alcalinotérreos estén presentes de acuerdo con la invención como sales, estos pueden estar presentes en particular como cloruro (es
65

decir, con un anión cloruro Cl^-) y/o como sulfato (es decir, con un anión sulfato SO_4^{2-}). En este sentido, las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo pueden estar presentes en el producto cerámico refractario de acuerdo con la invención por ejemplo como una o varias de las siguientes sales: sulfato de litio (Li_2SO_4), cloruro de litio (LiCl), sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de sodio (NaCl), sulfato de potasio (K_2SO_4), cloruro de potasio (KCl), sulfato de magnesio (MgSO_4), cloruro de magnesio (MgCl_2), sulfato de calcio (CaSO_4) y cloruro de calcio (CaCl_2). En particular, las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo de acuerdo con la invención pueden estar presentes como una o varias de las siguientes sales: sulfato de litio, cloruro de litio, sulfato de sodio, cloruro de sodio, sulfato de potasio o cloruro de potasio así como cristales mixtos, por ejemplo sulfato de potasio-calcio. De manera especialmente preferente, las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo de acuerdo con la invención pueden estar presentes como uno o varios de las siguientes sales: sulfato de sodio, cloruro de sodio, sulfato de potasio o cloruro de potasio.

Al disolverse las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo del producto cerámico refractario en el líquido a base de agua, se reduce considerablemente el porcentaje de estas sales en el producto cerámico refractario mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. En este sentido se ha comprobado de acuerdo con la invención que mediante el tratamiento de un producto cerámico refractario a base de magnesia impurificado con sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo, puede reducirse el porcentaje de las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo en el producto hasta por encima del 50 % en masa, es decir por ejemplo también hasta por encima del 60, 70, 80, 90 o incluso por encima del 90 % en masa, con respecto a la masa total de las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo en el producto cerámico refractario antes de su tratamiento de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

En parte, las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo en el producto cerámico refractario impurificado con estas sales rellenan prácticamente todo el espacio poroso abierto de este producto. En este sentido, el porcentaje de las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo en el producto cerámico refractario antes de llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser relativamente alto. En una forma de realización está previsto que el porcentaje de las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo en el producto cerámico refractario ascienda hasta el 12 % en masa, es decir por ejemplo también hasta el 11, 10, 9, 8, 7, 6 o 5 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del producto. Asimismo se ha comprobado de acuerdo con la invención que, la medida relativa, en la que el porcentaje de impurezas puede reducirse mediante sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo en un producto cerámico refractario a base de magnesia, cuando el porcentaje de impurezas de estas sales en el producto es muy bajo. En este sentido puede estar previsto que solo se traten aquellos productos cerámicos refractarios mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en los que la sal de metal alcalino y alcalinotérreo está presente en un porcentaje mínimo en el producto. De acuerdo con la invención puede estar previsto que sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo en el producto cerámico refractario estén presentes en un porcentaje de al menos el 1 % en masa, con respecto a la masa total del producto cerámico refractario, es decir por ejemplo también en un porcentaje de al menos el 2, 3 o 4 % en masa.

El líquido a base de agua proporcionado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser en principio un líquido a base de agua cualquiera, preferentemente sin embargo agua pura agua. La ventaja particular del uso de agua como líquido se basa en particular también en que esta puede encontrarse disponible de manera especialmente sencilla, económica e inofensiva para el medioambiente. Una ventaja adicional del uso de agua como líquido consiste en particular también en que en el caso de llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención con el uso de agua como líquido, no tienen que tomarse precauciones de seguridad particulares en cuanto a las personas encargadas de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención se ha comprobado que al llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden retirarse sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo de manera muy efectiva y que comprenden productos cerámicos refractarios impurificados con tales sales, cuando estos productos se reúnen con un líquido en forma de agua. A este respecto, estas sales se disuelven en el agua y se retiran a continuación del producto cerámico refractario. El líquido, en particular es decir agua, con las sales disueltas en la misma, puede tratarse o eliminarse después de llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención de manera respetuosa con el medio ambiente. Por motivos de costes, puede ser ventajoso en este sentido, cuando al llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención se produzcan solo pequeñas cantidades de líquido o agua con sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo disueltas en el mismo.

De acuerdo con la invención se estableció que a partir de una relación mínima de masa del líquido con respecto a la masa del producto cerámico refractario, la solución de las sales del producto cerámico refractario prácticamente ya no aumenta esencialmente. En este sentido, de acuerdo con la invención puede estar previsto que la relación de masa del líquido con respecto a la masa del producto cerámico refractario al llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención esté ajustada a esta relación mínima, de modo que con una disolución efectiva de las sales a partir del producto cerámico refractario se produce al mismo tiempo solamente un porcentaje lo más pequeño posible de líquido impurificado con las sales. Esta relación mínima de masa del líquido con respecto a la masa del producto cerámico refractario puede encontrarse - en particular en función de la composición y el tamaño de grano del producto cerámico refractario - en particular en el intervalo de 0,5 a 10. De acuerdo con la invención, puede estar previsto por lo tanto que el producto cerámico refractario y líquido se reúnan en una relación de masa del líquido con

respecto a la masa del producto cerámico refractario en un intervalo de 0,5 a 10, es decir por ejemplo también en una relación en masa de al menos 1 o por ejemplo también en una relación en masa tal de como máximo 9, 8, 7, 6, 5, 4 o 3.

5 Después de haberse reunido el producto cerámico refractario y el líquido de acuerdo con la invención, este puede reunirse durante un periodo de tiempo. A este respecto se ha comprobado de acuerdo con la invención que en el caso de un periodo de tiempo demasiado largo de la reunión puede producirse una ligera hidratación de porcentajes de magnesia del producto cerámico refractario. Por otro lado, en el caso de un periodo de tiempo demasiado corto de la reunión, dado el caso sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo no pueden disolverse en una medida deseada a partir del producto cerámico refractario. Preferentemente, en este sentido puede estar previsto que producto cerámico refractario y líquido después de su reunión permanezcan reunidos durante un periodo de tiempo de como máximo 60 minutos, es decir por ejemplo también durante un periodo de tiempo de como máximo 50, 40, 30, 20 o 10 minutos. Asimismo puede estar previsto que el producto cerámico refractario y el líquido durante permanezcan reunidos un periodo de tiempo de al menos 5 minutos, es decir por ejemplo también durante un periodo de tiempo de al menos 6, 7, 8, 9 o 10 minutos.

Según una forma de realización está previsto que el producto cerámico refractario y el líquido se mezclen después de su reunión. Este mezclado puede tener lugar durante toda la duración o una parte de la duración de la reunión.

20 El producto cerámico refractario y el líquido pueden reunirse en un recipiente, por ejemplo en una cuba o en un tambor. Por ejemplo, el producto cerámico refractario y el agua pueden reunirse en un tambor de mezclado, de modo que pueden mezclarse en el mismo simultáneamente.

25 Para la separación del producto cerámico refractario y el líquido puede extraerse por ejemplo el producto cerámico refractario del agua, por ejemplo a través de un tamiz, una rejilla o similar. Como alternativa, por ejemplo el agua puede evacuarse de un recipiente en el que se habían reunido el producto cerámico refractario y el líquido. Para acelerar la separación del líquido del producto cerámico refractario, puede estar previsto que el producto cerámico refractario se seque, por ejemplo en un una unidad de secado, por ejemplo en una estufa de secado.

30 El producto cerámico refractario separado del líquido, es decir, secado, puede proporcionarse a continuación como materia prima para la producción de productos cerámicos refractarios. En el caso de tales productos puede tratarse en particular de productos cerámicos refractarios para el revestimiento de hornos rotativos tubulares, en particular para el revestimiento de hornos rotativos tubulares.

35 Se ha comprobado sorprendentemente que un producto cerámico refractario tratado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención representa una materia prima excelente para la producción de productos cerámicos refractarios de este tipo. Entonces, según el tratamiento de un producto de este tipo mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, el producto cerámico refractario presenta impurezas en forma de sales de metal alcalino o sales de metal alcalinotérreo solamente aún en concentraciones bajas tales que un producto cerámico impurificado con porcentajes bajos de este tipo de sales no perjudica o solo perjudica de manera insignificadamente negativa las propiedades de un producto cerámico refractario producido a partir del mismo.

45 Además, se estableció sorprendentemente que las propiedades refractarias de un producto cerámico refractario producido con el uso de un producto cerámico refractario tratado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden mejorarse incluso en parte. Por ejemplo, puede reducirse la conductividad térmica de un producto cerámico refractario a base de magnesia, que se ha producido con el uso de productos cerámicos refractarios tratados mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Los inventores suponen que esto puede atribuirse a que un producto cerámico refractario tratado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención presenta por regla general una menor densidad aparente así como una mayor porosidad abierta que una materia prima a base de magnesia recién obtenida, es decir, no usada y no reciclada. Otras propiedades refractarias del producto cerámico refractario, por ejemplo su resistencia a la compresión en frío y resistencia al calor, no se ven afectadas o solo de manera insignificante por porcentajes del producto cerámico refractario tratado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

55 En este contexto, el procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender también la etapa de procedimiento adicional, según lo cual el producto cerámico refractario separado del líquido y al menos una materia prima cerámica refractaria a base de magnesia adicional se reúnen y a continuación se procesan adicionalmente conjuntamente para dar un producto cerámico refractario. En el caso de un producto cerámico refractario de este tipo puede tratarse, tal como se expone anteriormente, por ejemplo en particular de una piedra refractaria para el revestimiento de hornos rotativos tubulares. El procesamiento adicional de producto cerámico refractario reunido y materia prima cerámica refractaria a base de magnesia, puede tener lugar de acuerdo con las tecnologías conocidas por el estado de la técnica para la producción de productos cerámicos refractarios, es decir por ejemplo mediante mezclado del producto cerámico refractario con la materia prima cerámica refractaria, la compresión posterior para dar un producto cerámico no calcinado, conformado (un cuerpo verde), un posible secado posterior del cuerpo verde y por último una calcinación del cuerpo verde, en la que el cuerpo verde se sinteriza para dar un producto cerámico refractario.

En este sentido es objeto de la invención también el uso del producto cerámico refractario separado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención del líquido como materia prima para la producción de un producto cerámico refractario.

5 Siempre que producto cerámico refractario tratado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se use como materia prima para la producción de un producto cerámico refractario y a este respecto se procese adicionalmente con al menos una materia prima a base de magnesia para dar un producto cerámico refractario, puede tratarse en el caso de esta al menos una materia prima cerámica refractaria en principio de una materia prima a base de magnesia cualquiera, no reciclada. En particular, en el caso de la al menos una materia prima cerámica refractaria puede tratarse de una materia prima recién obtenida, es decir, no reciclada, en forma de al menos una de las siguientes materias primas: magnesia sinterizada, magnesia fundida o espinela de magnesia.

15 De acuerdo con la invención se estableció que mediante el tratamiento de un producto cerámico refractario por medio del procedimiento de acuerdo con la invención puede aumentarse su porosidad ligeramente o reducirse su densidad aparente. Asimismo, un producto cerámico refractario tratado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar también solo pequeños restos de sales de metal alcalino y/o sales de metal alcalinotérreo.

20 Otras características de la invención resultan de las reivindicaciones así como el siguiente ejemplo de realización de la invención.

Todas las características de la invención divulgadas en el presente documento pueden ser individuales o en combinación, combinadas entre sí aleatoriamente.

25 Un ejemplo de realización de la invención se explica en detalle a continuación.

A este respecto, el ejemplo de realización se refiere a un procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de un producto cerámico refractario en forma de un revestimiento refractario usado de un horno rotativo tubular de cemento.

35 En una primera etapa de procedimiento, a este respecto el revestimiento refractario de un horno rotativo tubular de cemento, que comprendía magnesia y varias sales de metal alcalino, se arrancó del horno rotativo tubular. En el caso de revestimiento refractario se trató de piedras cerámicas refractarias a base de magnesia con porcentajes adicionales de hercinita y espinela de magnesia. Estas piedras, impurificadas por las sales de metal alcalino, presentan la siguiente composición, en cada caso en % en masa y con respecto a la masa total de las piedras:

MgO:	78,01 % en masa
Al ₂ O ₃ :	6,56 % en masa
Fe ₂ O ₃ :	0,78 % en masa
Sales de metal alcalino (Na ₂ SO ₄ , NaCl, K ₂ SO ₄ y KCl):	7,85 % en masa
Otros:	6,80 % en masa.

40 El material arrancado que se encuentra después de arrancarse del horno rotativo tubular en primer lugar en grandes piezas se rompió mediante una trituradora hasta un tamaño de grano deseado. A este respecto el material arrancado se rompió y preparó de tal manera que este se encontraba a continuación en un 100 % en masa en un tamaño de grano medio en el intervalo entre 0,5 y 10 mm.

45 El material arrancado tratado de manera correspondiente o producto cerámico refractario se reunió a continuación en un tambor de mezclado con un líquido en forma de agua. La relación en masa de agua con respecto a producto cerámico refractario ascendió a este respecto a aproximadamente 1,5. A continuación se dejó reunir el producto cerámico refractario y el agua durante una duración de aproximadamente 10 minutos en el tambor de mezclado. Durante esta duración se mezclaron el producto cerámico refractario y el agua mediante una rotación del tambor de mezclado profundamente entre sí. Durante esta duración se disolvieron porcentajes considerables de las sales de metal alcalino del producto cerámico refractario en el agua, de modo que el porcentaje de las sales de metal alcalino en el producto cerámico refractario pudo reducirse desde en primer lugar el 7,85 % en masa, con respecto a la masa total del producto cerámico refractario, hasta aproximadamente el 2,70 % en masa y con ello en total alrededor de aproximadamente el 66 %.

55 En una etapa de procedimiento siguiente, el producto cerámico refractario y el agua se separaron entre sí. Para ello se expulsó el agua con sales de metal alcalino disueltas en la misma en primer lugar del tambor de mezclado y se alimentó a una eliminación respetuosa con el medio ambiente. Asimismo se secó por completo el producto cerámico refractario en una unidad de secado.

60 El producto cerámico refractario obtenido después, tratado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, se usó como materia prima para la producción de productos cerámicos refractarios en forma de piedras para el

ES 2 704 953 T3

revestimiento de hornos rotativos tubulares. Para ello se reunió el producto cerámico refractario tratado, reciclado, con materias primas adicionales en forma de magnesia sinterizada y espinela de magnesia, se mezcló, se comprimió y se sinterizó para dar piedras cerámicas refractarias.

5 En la siguiente Tabla 1 están indicados productos cerámicos refractarios, designados con A a H. En la parte superior de la Tabla 1, están indicados los porcentajes de los componentes de las mezclas en % en masa, a partir de los que se produjeron los productos A a H en cada caso, en concreto en cada caso con respecto a la masa total de las mezclas. En la parte inferior de la Tabla 1 están indicadas propiedades físicas de los productos A a H.

10 La magnesia sinterizada usada presentaba un porcentaje de MgO, con respecto a la magnesia sinterizada, del 96,0 % en masa.

15 "Tratado con arranque de ZDO" designa el revestimiento refractario tratado de acuerdo con la invención de acuerdo con el ejemplo de realización anterior de un horno rotativo tubular de cemento. "No tratado con arranque de ZDO" designa el revestimiento refractario, en el que se basa el ejemplo de realización anterior, de un horno rotativo tubular de cemento, pero no tratado de acuerdo con la invención.

Las propiedades físicas se determinaron de acuerdo con las siguientes normas:

20 densidad aparente y porosidad abierta de acuerdo con la norma DIN EN 993-1:1995-04
resistencia a la compresión en frío de acuerdo con la norma DIN EN 993-5:1998-12
resistencia al calor de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1893:2008-09

Tabla 1

Componente	A	B	C	D	E	F	G	H
Magnesia sinterizada > 0,1-5 mm	55	30		30	30	30	30	30
Magnesia sinterizada > 0-0,1 mm	29	29	29	29	29	29	29	29
MA-espinela (espinela de magnesia-aluminato)	16	11	11	11	11	11	11	11
Tratado con arranque de ZDO 0,1-5 mm		30	60		30		30	
No tratado con arranque de ZDO 0,1-5 mm				30		30		30
Densidad aparente [g/cm ³]	2,96	2,94	2,87	2,91	2,91	2,89	2,94	2,91
Porosidad abierta [Vol.-%]	16,1	16,3	18,4	17,0	17,4	17,8	16,9	17,7
Resistencia a la compresión en frío [MPa]	65	59	44	46	59	49	55	48
Resistencia al calor t ₀ [°C]	1464	1441	1460	1338	1444	1267	1424	1410
Resistencia al calor t _{0,5} [°C]	1697	1679	1662	1605	1696	1569	1642	1648

25 El producto A es un producto cerámico refractario habitual a base de las materias primas magnesia sinterizada y MA-espinela.

30 En el caso de los productos B a H se sustituyó una parte de la magnesia sinterizada y de la MA-espinela por una materia prima en forma de un revestimiento refractario usado de un horno rotativo tubular de cemento, en concreto en el caso de los productos B, C, E y G por la materia prima "tratada con arranque de ZDO" y en el caso de los productos D, F y H por la materia prima "no tratada con arranque de ZDO". Dado que las materias primas "tratadas con arranque de ZDO" y "no tratadas con arranque de ZDO" presentan porcentajes de Al₂O₃, el porcentaje de los óxidos MgO y Al₂O₃ en todos los productos A a H era aproximadamente igual.

35 Puede apreciarse adecuadamente en la Tabla 1, que los valores de la resistencia a la compresión en frío y resistencia al calor de los productos B, C, E y G corresponden aproximadamente a los valores del producto A, mientras que estos valores en los productos D, F y H son significativamente menores.

40 Asimismo, en el caso de los productos B, C, E y G los valores para la densidad aparente se encuentran por debajo y los valores para la porosidad abierta por encima de los valores correspondientes del producto A. De esto resulta una menor conductividad térmica de los productos B, C, E y G con respecto al producto A, de modo que los productos B, C, E y G presentan una buena capacidad aislante térmica.

45 Al mismo tiempo, los productos B, C, E y G pueden proporcionarse de manera más económica que el producto A, dado que para la producción de los productos B, C, E y G pueden usarse porcentajes considerables de materia prima reciclada, económica, en forma del revestimiento refractario usado de un horno rotativo tubular de cemento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de productos cerámicos refractarios con las siguientes características:

5 1.1 para la provisión de un revestimiento cerámico refractario usado de un horno rotativo tubular para calcinar clínker de cemento, que comprende:

1.1.1 magnesia y

10 1.1.2 al menos una de las siguientes sales: una o varias sales de metal alcalino y una o varias sales de metal alcalinotérreo;

1.2 para la provisión de un líquido a base de agua;

1.3 reunir el producto cerámico refractario con el líquido;

15 1.4 separar el producto cerámico refractario y el líquido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende la siguiente etapa de procedimiento que precede a la etapa de procedimiento 1.1: arrancar el revestimiento cerámico refractario de un horno rotativo tubular para calcinar clínker de cemento, que comprende magnesia y al menos una de las siguientes sales: una o varias sales de metal alcalino y una o varias sales de metal alcalinotérreo.

20 3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto cerámico refractario se proporciona en forma de producto a granel.

25 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto cerámico refractario está presente, en al menos el 90 % en masa con respecto a la masa del producto cerámico refractario, en un tamaño de grano inferior a 50 mm.

30 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto cerámico refractario está presente, en al menos el 90 % en masa con respecto a la masa del producto cerámico refractario, en un tamaño de grano superior a 0,1 mm.

35 6. Procedimiento según la reivindicación 2, que comprende la siguiente etapa de procedimiento, que sigue a la etapa de procedimiento según la reivindicación 2 y que precede a la etapa de procedimiento 1.1 según la reivindicación 1: triturar el revestimiento roto.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el revestimiento se tritura hasta un tamaño de grano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 o 5.

40 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto cerámico refractario comprende un porcentaje de magnesia de al menos el 60 % en masa, con respecto a la masa del producto cerámico refractario.

45 9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto cerámico refractario comprende un porcentaje de sales de metal alcalino o sales de metal alcalinotérreo de al menos el 1 % en masa, con respecto a la masa del producto cerámico refractario.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agua está presente como líquido.

50 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas de procedimiento adicionales:

reunir el producto cerámico refractario separado del líquido con al menos una materia prima cerámica refractaria adicional a base de magnesia;

55 procesar adicionalmente el producto cerámico refractario reunido y la al menos una materia prima cerámica refractaria adicional para dar un producto cerámico refractario.