

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 304**

51 Int. Cl.:

C04B 35/01 (2006.01)
C04B 35/20 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/043 (2006.01)
C04B 35/16 (2006.01)
C04B 35/63 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2014 PCT/EP2014/058851**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14206602**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2014 E 14722161 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3013769**

54 Título: **Combinación refractaria y su uso**

30 Prioridad:

28.06.2013 DE 102013010854

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

23.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JANSEN, HELGE;
STEIN, VOLKER y
SCHEMMELE, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 728 304 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

Combinación refractaria y su uso

5 La invención se refiere a una masa reciente de combinación que contiene una combinación refractaria según la norma ISO/R 836, norma DIN 51060, en forma de una mezcla mineral, seca, y al uso de la masa reciente de combinación para la producción de productos refractarios no conformados o conformados, que en el sitio son en gran medida resistentes frente al ataque de escorias fayalíticas (escorias de silicato de hierro) y sulfatos y estables frente a masas fundidas de metales no ferrosos, en particular frente a masa fundida de cobre. La invención se refiere además a un ladrillo moldeado de una masa reciente de combinación de acuerdo con la invención.

15 Las escorias fayalíticas se producen, por ejemplo, durante la preparación de cobre a partir de calcopirita (CuFeS_2). La calcopirita se tuesta, de lo que resulta la denominada mata de cobre que contiene sulfuro de cobre (Cu_2S) y compuestos de hierro, por ejemplo FeS y Fe_2O_3 . La mata de cobre se continúa procesando hasta dar cobre en bruto, tratándose la mata de cobre líquida a la incandescencia con aporte de aire y adición de SiO_2 , por ejemplo en forma de cuarzo en un convertidor. A este respecto se genera una escoria fayalítica que contiene principalmente el mineral fayalita ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) y óxido de cobre en bruto (Cu_2O).

20 Actualmente se revisten los convertidores para la producción de cobre en bruto, por ejemplo, un convertidor de Pierce-Smith, en el lado del fuego principalmente con productos de magnesia-cromita calcinados (por ejemplo DE 14 71 231 A1). Pero estos productos refractarios a este respecto resisten solo de forma insuficiente el ataque de sulfatos que resultan de la oxidación de los sulfuros, por ejemplo en forma de sulfato de magnesio. Además, los ladrillos de magnesia-cromita solamente tienen propiedades limitadas o insuficientes anti-humedad a temperaturas elevadas y presentan una resistencia insuficiente a la penetración frente a masas fundidas calientes de metal no ferroso, en particular de cobre.

Los ladrillos de magnesia-cromita se emplean también en unidades de fusión para la generación de otros metales no féreos (metales no ferrosos tales como Ni, Pb, Sn, Zn) y dan allí problemas del mismo tipo.

30 El documento DE 20 2012 012 495 U1 y el documento WO 2014/016010 A1 divulgan una combinación refractaria, en particular para el revestimiento de unidades de fusión de metales no ferrosos, preferentemente para el revestimiento de convertidores de fusión de cobre, principalmente que contiene al menos el 30 % en peso de una materia prima de peridoto de grano grueso con contenidos en forsterita de al menos el 70 % en peso y tamaños de grano de por encima de 0,1 mm, al menos el 35 % en peso de magnesia en forma de harina con tamaños de grano de ≤ 1 mm, al menos el 5 % en peso de carburo de silicio en forma de harina con tamaños de grano de ≤ 1 mm, opcionalmente como máximo el 10 % en peso de un ácido silícico finamente dividido, seco, opcionalmente como máximo el 10 % en peso de al menos un aditivo adicional para productos refractarios tal como antioxidantes, el resto hasta el 100 % en peso en cada caso al menos uno de los otros sólidos. La combinación contiene además al menos el 2 % en peso de un aglutinante líquido en forma de un sol de sílice de bajo contenido en metal alcalino, preferentemente libre de metal alcalino, calculado con respecto a los sólidos secos.

45 Es objetivo de la invención es crear una masa reciente de combinación con una combinación mineral refractaria para productos refractarios y productos refractarios a partir de la misma, que en el caso del uso en un revestimiento refractario tengan buenas propiedades anti-humedad frente a masas fundidas de metal no ferroso, en particular frente a masas fundidas de cobre, que den como resultado una resistencia mejorada a la penetración frente a escorias fayalíticas y que garanticen una mayor estabilidad en el caso de un ataque de sulfato a temperaturas de uso que los productos refractarios usados hasta ahora en este sector de los refractarios.

50 Este objetivo de la invención se consigue mediante una masa reciente de combinación que se compone de agua y una combinación refractaria seca, estando formada la combinación seca en más del 90 % en peso por una mezcla de sustancias secas de materia prima de peridoto, harina de magnesia (harina de MgO), harina de carburo de silicio (harina de SiC) y un ácido silícico finamente dividido seco.

55 Además, una combinación de acuerdo con la invención, seca, puede contener hasta el 10, en particular hasta el 5 % en peso de antioxidantes usados habitualmente para productos refractarios y/u otras sustancias añadidas y/o aditivos usados habitualmente para productos refractarios, habiéndose de conservar no obstante la relación de cantidades de los constituyentes peridoto, MgO , SiC y SiO_2 .

60 La materia prima de peridoto disponible en el mercado de origen natural se emplea de acuerdo con la invención como granulado denominado en la materia de grano grueso y presentará de acuerdo con la invención en la medida de lo posible el 100 % en peso, sin embargo, al menos el 70 % en peso del mineral forsterita. El resto puede ser el mineral fayalita y/o pueden ser otras impurezas conocidas de la materia prima, tales como enstatita y/o monticellita y/o merwinita. Se encuentra dentro del marco de la invención usar un material de forsterita puro preparado sintéticamente en solitario o en combinación con una materia prima de peridoto natural. Siempre que en el marco de la invención se hable de materia prima de peridoto, esto se refiere también al material de forsterita sintético.

ES 2 728 304 T3

El tamaño de grano usado del granulado de materia prima de peridoto se encuentra en el intervalo de grano grueso, es decir por encima de 0,1 mm, por ejemplo entre >0,1 y 6, en particular entre 1 y 6 mm, presentando el granulado, por ejemplo, una distribución gaussiana del tamaño de grano.

- 5 La materia prima de peridoto se emplea en cantidades del 3 al 74 % en peso, en particular del 21 al 63,7 % en peso, en la mezcla de combinación de acuerdo con la invención.

10 La magnesia se usa finamente dividida en forma de una harina o un polvo con tamaños de grano, del 100 % en peso ≤ 1 mm. Como magnesia se emplea, por ejemplo, magnesia fundida y/o magnesia sinterizada y/o magnesia sintética calcinada a fondo o cáustica. (Los términos "harina" y "polvo" en el marco de la invención se consideran términos iguales con el mismo contenido del término y son conocidos en la materia. Por regla general, por ello se entiende minerales en bruto sueltos secos de partículas sólidas ≤ 1 mm de tamaño de partícula.)

15 El contenido en MgO de la magnesia ascenderá preferentemente a > 90 % en peso, en particular > 95 % en peso. El resto son impurezas habituales tales como silicatos y/u óxido de hierro.

Las harinas de MgO presentan, por ejemplo, asimismo una distribución gaussiana del tamaño de grano.

20 La harina de MgO se usa en la mezcla de combinación seca en cantidades del 25 al 49, en particular del 30 al 43 % en peso.

25 El carburo de silicio (SiC) está disponible en el mercado como producto sintético con un elevado grado de pureza y en distintas granulaciones y distribuciones de tamaño de grano y se usa de acuerdo con la invención en forma de polvo o en forma de harina con tamaños de grano del 100 % en peso ≤ 1 mm. La distribución del tamaño de grano corresponde preferentemente a una distribución gaussiana del grano.

El polvo de SiC se emplea, por ejemplo, con una pureza de > 90 % en peso, en particular > 94 % en peso de SiC. La cantidad usada en la mezcla de combinación seca asciende a del 0,9 al 14, en particular del 5 al 14 % en peso.

30 El ácido silícico seco finamente dividido es un ácido silícico que reacciona con el MgO de la harina de magnesia en un medio acuoso con formación de fases de silicato de magnesio hidrato y forma, por ejemplo, gel de silicato de magnesio hidrato y/o cristalitas de silicato de magnesio hidrato y/o cristales de silicato de magnesio hidrato. El contenido en SiO₂ del ácido silícico seco finamente dividido se encuentra preferentemente por encima del 90 % en peso, en particular por encima del 94 % en peso. La combinación de acuerdo con la invención no contiene de acuerdo con la invención en la mezcla ningún ácido silícico que contenga agua líquido tal como sol de sílice o gel de sílice o vidrio soluble o similares. Se ha dado, sorprendentemente, que el ácido silícico finamente dividido seco en el caso del acceso de agua a la combinación de acuerdo con la invención forma más rápidamente con el MgO de la magnesia fases SMH y endurece más rápidamente y da como resultado mayores resistencias a la compresión en frío. Todavía no se ha aclarado por qué esto es así.

40 El ácido silícico se ha de seleccionar tan finamente dividido que en una masa reciente de combinación que contiene agua, que se genera por adición de agua a una combinación seca de acuerdo con la invención y mezclado, tenga lugar una reacción entre el MgO de las partículas de magnesia y las partículas del ácido silícico y se formen fases de silicato de magnesio hidrato, en lo sucesivo también fases de SMH, por ejemplo, como gel y/o cristalitas y/o cristales que causan a modo de un fraguado hidráulico una solidificación de la masa que contiene agua. Preferentemente, para esto, la combinación se compone de tal manera que en el medio acuoso, es decir, después de la adición de agua a la combinación de acuerdo con la invención, se ajusta un valor de pH por encima de 7, en particular por encima de 10.

50 Por consiguiente, para la reacción hasta dar fases de SMH son adecuadas, por ejemplo, harinas de cuarzo cristalinas con una finura de las partículas de cuarzo inferior a 500, en particular inferior a 200 μm .

Además, para la invención como ácidos silícicos finamente divididos secos son especialmente adecuados:

55 - polvo fino de sílice
El polvo fino de sílice es un polvo SiO₂ amorfo no cristalino, muy fino, que se genera en un horno de arco voltaico como producto secundario durante la preparación de silicio elemental o de aleaciones de silicio. Se oferta en el mercado, por ejemplo, con el nombre comercial Silikastaub o Mikrosilica y por regla general presenta por encima del 85 % en peso de SiO₂. El tamaño de partícula del polvo fino de sílice - denominado también humo de sílice- se encuentra por regla general por debajo de 1 mm. La denominación en inglés es "silica fume".

60 - Ácido silícico pirógeno
65 Los ácidos silícicos pirógenos son polvos de SiO₂ amorfos muy puros con contenidos en SiO₂ por ejemplo de hasta el 99 % en peso y con, por regla general, tamaños de partícula por ejemplo entre 5 y 50 nm y con alta superficie específica, por ejemplo entre 50 y 600 m²/g. Estos ácidos silícicos se preparan mediante hidrólisis a la llama. El ácido silícico pirógeno se oferta en el mercado, por ejemplo, con el nombre comercial Aerosil.

La denominación en inglés es "fumed silica".

- Ácido silícico precipitado

En el caso de la preparación de ácido silícico precipitado por vía húmeda se parte de soluciones de silicato de metal alcalino, de las cuales mediante adición de ácido se precipitan ácidos silícicos amorfos muy puros (86 - 88 % en peso SiO₂; 10 - 12 % en peso de agua). El tamaño de partícula se encuentra entre 1 y 200 µm y la superficie específica entre 10 y 500 m²/g. Los ácidos silícicos precipitados se comercializan, por ejemplo, con el nombre comercial "Sipernat" o "Ultrasil". A pesar del contenido en agua, estos ácidos silícicos no son líquidos, sino secos y pulverulentos.

En el marco de la invención se usa al menos uno de los ácidos silícicos que se han mencionado anteriormente. De forma apropiada, los ácidos silícicos se seleccionan en relación con su reactividad con el MgO de la harina de magnesia y se procura que el ácido silícico reaccione de la manera más completa posible con MgO durante el endurecimiento.

El ácido silícico seco de partícula fina se usa en la mezcla de combinación seca del 0,1 al 10, en particular del 0,5 al 5 % en peso.

A las combinaciones secas que se han descrito anteriormente de acuerdo con la invención calculadas hasta el 100 % en peso se añade de acuerdo con la invención únicamente agua para la producción de productos refractarios de acuerdo con la invención.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención se componen las siguientes combinaciones secas en % en peso:

materia prima de peridoto:	del 3 al 74, en particular del 24 al 63,7
harina de magnesia:	del 25 al 49, en particular del 30 al 45
harina de SiC:	del 0,9 al 14, en particular del 5 al 14
ácido silícico finamente dividido:	del 0,1 al 10, en particular del 0,5 al 5
antioxidantes:	del 0 al 4, en particular del 0,5 al 2,5
granulado de materia prima refractario adicional:	del 0 al 4, en particular del 0,1 al 3,5
sustancia añadida refractaria:	del 0 al 4, en particular del 0,1 al 3,5
aditivo para productos refractarios:	del 0 al 2, en particular del 0,1 al 1,5
aglutinante para productos refractarios en forma seca:	del 0 al 10, calculado con respecto a la sustancia seca de la combinación

Preferentemente, el ácido silícico es al menos uno de los ácidos silícicos amorfos que se han mencionado anteriormente.

Las cantidades de los componentes de reacción MgO y SiO₂ en las combinaciones de acuerdo con la invención se seleccionan de modo que en el caso de la adición de agua del 1 al 10, en particular del 2,5 al 6 % en peso, con respecto a la sustancia seca de la combinación en un periodo de tiempo entre 6 y 120, en particular entre 8 y 12 horas en el intervalo de temperatura de 50 a 200, en particular de 100 a 150 °C se pueden garantizar resistencias a la compresión en frío de 40 a 160, en particular de 60 a 150 MPa.

Preferentemente de acuerdo con la invención se prevé que el MgO reactivo de la harina de magnesia esté presente en cuanto a la cantidad predominando con respecto al ácido silícico finamente dividido reactivo. A partir de esto resultará que después de la adición de agua se forman fases de SMH ricas en MgO, que con el efecto de temperaturas elevadas de hasta, por ejemplo, 1350 °C pueden formar forsterita (2 MgO ■ SiO₂), que aumenta la parte de forsterita de la materia prima de peridoto.

De acuerdo con la invención son convenientes relaciones en masa predominantes de MgO con respecto a SiO₂ de hasta 500. En particular, la relación se encuentra entre 1,2 y 100, preferentemente entre 1,34 y 50, de manera muy especialmente preferente entre 1,34 y 35.

A partir de las combinaciones secas de acuerdo con la invención se producen productos refractarios de acuerdo con la invención después de la adición de agua, teniendo una mezcla con cantidades de agua con respecto a la masa de la combinación seca del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2,5 al 6,0 % en peso.

Las denominadas masas recientes que contienen agua se prensan de acuerdo con la invención con contenidos de agua, por ejemplo, entre el 1 y el 5, en particular entre el 1,5 y el 3 % en peso con procedimientos de prensado habituales para dar piezas brutas de ladrillo conformadas. Los ladrillos conformados se dejan endurecer y secar de acuerdo con la invención en el intervalo de temperaturas entre 15 y 200, preferentemente entre 50 y 200, en particular entre 100 y 150 °C, formándose fases de SMH. Después del endurecimiento, los ladrillos presentan resistencias relativamente elevadas y son manejables, de modo que a partir de esto se puede construir un revestimiento refractario. De acuerdo con la invención, los ladrillos presentan resistencias a la compresión en frío, por ejemplo, entre 40 y 100, en particular entre 60 y 80 MPa.

Se encuentra dentro del marco de la invención calcinar de forma cerámica los ladrillos conformados y endurecidos mediante formación de fases de SMH o solidificados y secados, de modo que a partir de las fases de SMH se produzcan preferentemente productos de sinterización, por ejemplo, de forsterita y formen puentes de sinterización de, por ejemplo, forsterita, entre los granos de peridoto o las partículas de peridoto y/o las partículas de harina de MgO y/o partículas de SiO₂. La calcinación cerámica se lleva a cabo preferentemente en el intervalo de temperaturas de 400 a 1400, en particular de 600 a 1200 °C y durante un periodo de tiempo de 1 a 24, en particular de 4 a 12 horas, siendo ventajoso calcinar en atmósfera reductora.

Para el prensado de ladrillos y la formación de fases de SMH es suficiente añadir a una combinación de acuerdo con la invención del 1 a 5, en particular del 1,5 al 3 % en peso de agua. Se encuentra dentro del marco de la invención añadir agentes de flujo en sí conocidos a la mezcla que contiene agua para aumentar la ductilidad de la mezcla. Tales agentes de flujo son conocidos por el experto. Se añaden por regla general en cantidades del 0,01 al 2, en particular del 0,1 al 1,5 % en peso.

Con mayores contenidos en agua, por ejemplo del 4 al 10 % en peso, en particular del 4 al 6 % en peso, de acuerdo con la invención se generan a partir de las combinaciones secas masas de fundición o masas apisonadas dúctiles de acuerdo con la invención y a partir de esto mediante conformado en moldes se producen piezas acabadas preconformadas monolíticas refractarias. La solidificación mediante formación de fases de SMH se realiza a este respecto, por ejemplo, a temperaturas ambiente y el secado con un tratamiento correspondiente de temperatura elevada. La generación de resistencia de la masa conformada corresponde a la de los ladrillos conformados y atemperados. Por regla general, sin embargo, las resistencias se encuentran incluso por encima. Con el término "atemperado", en el marco de la presente invención se quiere decir el tratamiento térmico de la mezcla que contiene agua en el intervalo indicado de temperaturas incluido el secado.

Un producto de acuerdo con la invención se produce en forma apropiada al generarse a partir de una combinación con al menos las sustancias secas materia prima de peridoto, magnesia, SiC y ácido silícico y agua con mezcladoras adecuadas una mezcla homogénea con una procesabilidad plástica o dúctil o fluida predefinida. Esta masa dúctil o fluida de la mezcla se puede usar en el lugar para el revestimiento de convertidores de fusión. A partir de la mezcla se pueden generar, no obstante, tal como ya se ha descrito, también piezas acabadas conformadas de forma monolítica o ladrillos prensados; los últimos se pueden usar de forma no calcinada o calcinados de forma cerámica para el revestimiento de, por ejemplo, convertidores de fusión.

Por lo tanto, la invención se refiere a una masa reciente de combinación que contiene una combinación seca exclusivamente de o por ejemplo principalmente, es decir, por ejemplo más del 90 % en peso, en particular por encima del 95 % en peso de granulado de peridoto, harina de MgO y harina de SiC y un componente de SiO₂ seco, finamente dividido, en particular en forma de microsilíce. El resto respectivo puede ser por ejemplo al menos otro granulado de materia prima refractario tal como magnesia-cromita, espinela de magnesio, espinela, óxido de cromo, óxido de zirconio, nitruro de silicio, zirconio y/o al menos una sustancia añadida refractaria tal como magnesia-cromita, espinela de magnesio, espinela, óxido de cromo, óxido de zirconio, nitruro de silicio, zirconio y/o al menos un aditivo tal como agentes de licuefacción y/o reguladores del fraguado.

La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de un producto refractario con el uso de la masa reciente de combinación de acuerdo con la invención, en donde la combinación seca se mezcla con el agua para dar la masa reciente de combinación acuosa dúctil, la masa reciente de combinación se introduce en un molde y se moldea para dar un cuerpo moldeado y a continuación la masa reciente de combinación del cuerpo moldeado se deja endurecer y se seca el cuerpo moldeado, en particular hasta una humedad residual máxima entre el 0,1 y el 4,5 % en peso.

De acuerdo con la invención, a partir de una mezcla de combinación que contiene agua que se ha indicado anteriormente se producen cuerpos moldeados, prensados mediante prensado o no prensados, y los cuerpos moldeados se llevan hasta humedades residuales preferentemente entre el 0,1 y el 2 % en peso o los cuerpos conformados, según otra forma de realización de la invención, se calcinan adicionalmente de forma cerámica en un horno de calcinación cerámico a temperaturas entre preferentemente 400 y 1400, en particular entre 600 y 1200 °C en atmósfera oxidante, sin embargo en particular en atmósfera reductora durante un periodo de tiempo preferentemente entre 1 y 24, en particular entre 4 y 12 horas. A este respecto, las condiciones de calcinación se seleccionan de acuerdo con la invención de tal manera que los constituyentes materia prima de peridoto y SiC durante la calcinación en la medida de lo posible no reaccionen entre sí, o solo en una parte reducida, para que estos constituyentes in situ en la unidad de fusión, por ejemplo, en el convertidor, en el caso del ataque de una masa fundida y/o escoria estén disponibles para la garantía de acuerdo con la invención de la propiedad refractaria, en particular mediante efecto antihumedad y estabilidad química frente a masa fundida y constituyentes de la escoria.

Con los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención no calcinados y calcinados se pueden crear revestimientos de convertidores de fusión de metales no ferrosos que son superiores a los revestimientos anteriores en relación con la resistencia a la infiltración y corrosión frente a masas fundidas de metales no ferrosos y masas fundidas no metálicas (escorias líquidas) del tratamiento metalúrgico de metales no ferrosos. En particular se muestra la superioridad de los

ES 2 728 304 T3

productos refractarios de acuerdo con la invención en convertidores de fusión de cobre, por ejemplo, en un convertidor de Pierce-Smith (convertidor de PS).

Los cuerpos moldeados secados prensados no calcinados presentan las siguientes propiedades:

5

densidad aparente: de 2,65 a 2,80 kg/m³
resistencia a la compresión en frío: de 60 a 100, en particular de 60 a 80 MPa

Los cuerpos moldeados calcinados presentan las siguientes propiedades:

densidad aparente: de 2,55 a 2,75 kg/m³,
resistencia a la compresión en frío: de 30 a 80, en particular de 40 a 70 MPa

10 Las piezas acabadas de acuerdo con la invención presentan, por ejemplo, las siguientes propiedades:

densidad aparente: de 2,55 a 2,75 kg/m³,
resistencia a la compresión en frío: de 40 a 180, en particular de 50 a 150 MPa

Los productos de acuerdo con la invención son adecuados en especial para el empleo en convertidores de PS para la generación de cobre, pero se pueden usar también con ventajas frente a los productos refractarios habituales en otras aplicaciones en las que aparecen escorias fayalíticas y masas fundidas poco viscosas de metales no ferrosos, tal como es el caso en la práctica en toda la industria de los metales no ferrosos, con las ventajas descritas.

15

El concepto de acuerdo con la invención radica en que, basándose en grano grueso de peridoto así como grano fino de SiC y MgO o grano de harina no se ajusta el equilibrio en el ladrillo entre las sustancias de reacción del ladrillo y de la escoria hasta temperaturas del proceso de fusión de por encima de 1000 °C, por ejemplo entre 1200 y 1350 °C. A estas temperaturas, el SiC aún es completamente eficaz a pesar de las condiciones oxidantes del proceso de fusión en relación con el efecto antihumedad. El MgO reacciona con el producto de oxidación que se genera del SiC, en concreto el SiO₂, hasta dar forsterita adicional. El MgO se selecciona de acuerdo con la invención en un exceso estequiométrico en relación con el SiO₂ disponible para una reacción para evitar la formación de enstatita que no es refractaria. Estas reacciones in situ durante el proceso de fusión sellan el ladrillo directamente en el lado del fuego y obstaculizan la penetración a través de la masa fundida de metal de muy poca viscosidad, por ejemplo, masa fundida de cobre. Además, el SiC actúa como freno de escoria. En contacto con las escorias de fayalita omnipresentes, además, el exceso de MgO reacciona junto con la forsterita hasta dar cristales mixtos de peridoto. Por ello aumenta la temperatura de solidus, es decir, el producto de reacción escoria-ladrillo se descongela, es decir, conduce a una solidificación inicial de la escoria y se detiene o al menos sin embargo se reduce intensamente la reacción de corrosión.

20

25

30

Según la invención, por tanto, los cuerpos moldeados prensados, que presentan, por ejemplo, un contenido de agua entre 1 y 5, en particular entre 1,5 y 3, se pueden endurecer, formándose las fases de SMH que causan el endurecimiento. El tiempo de endurecimiento es dependiente de la temperatura. Se dejan endurecer los cuerpos moldeados prensados de forma apropiada durante 6 a 120, en particular de 24 a 96 horas y se secan en el intervalo de temperaturas entre 50 y 200, en particular entre 100 y 150 °C hasta humedades residuales entre el 0,1 y el 4,5, en particular entre el 0,1 y el 2,5 % en peso de contenido en agua en una unidad de secado adecuada. A este respecto se obtienen resistencias a la compresión en frío entre 40 y 100, en particular entre 60 y 80 MPa.

35

Las masas recientes que se pueden producir de acuerdo con la invención no prensadas, vertidas en moldes y dado el caso sometidas a vibración para elementos constructivos monolíticos acabados presentan contenidos en agua entre el 4 y el 10, en particular entre el 4 y el 6 % en peso. Se introducen en moldes y dado caso se hacen vibrar. Se deja que endurezcan, por ejemplo, al aire entre 15 y 35 °C y se dejan secar en el intervalo de temperaturas indicado anteriormente para los cuerpos moldeados prensados hasta humedades residuales como en los cuerpos moldeados prensados. A este respecto se obtienen resistencias a la compresión en frío entre 40 y 180, en particular entre 50 y 150 MPa.

40

45

Según otra forma de realización, no de acuerdo con la invención, en lugar de agua o preferentemente en combinación con la misma se usa al menos un aglutinante que contiene agua en sí conocido para productos refractarios del siguiente grupo sulfonato de lignina, sulfato de magnesio y silicato de etilo en una cantidad calculada con respecto a la sustancia seca de una combinación de, por ejemplo, del 2 al 5 % en peso para productos prensados y de, por ejemplo, del 4 al 10 % en peso para elementos constructivos acabados y masas de fundición. El porcentaje de agua de estos aglutinantes a este respecto contribuye a la formación de fases de SMH que se ha descrito anteriormente.

50

Además, en el marco de otra forma de realización no de acuerdo con la invención, en lugar de agua se puede usar un aglutinante en sí conocido para productos refractarios de grupo pez y/o alquitrán y de las resinas sintéticas conocidas, tales como resinas de fenol-formaldehído, en cada caso en cantidades, por ejemplo, del 2 al 5 % en peso, calculado como anteriormente. Debido a la presencia de MgO y SiO₂ en la combinación, la forsterita adicional no se forma hasta mayores temperaturas in situ.

55

Por tanto, la invención crea las siguientes nuevas combinaciones refractarias y su uso.

La invención se refiere a una masa reciente de combinación de acuerdo con la reivindicación 1.

Se encuentra dentro del marco de la invención combinar esta masa reciente de combinación de acuerdo con la invención con al menos una característica de las siguientes características:

- la combinación seca contiene por encima del 90 % en peso, en particular por encima del 95 % en peso de una de las siguientes mezclas, preferentemente que se compone de una de las siguientes mezclas:

del 21 al 63,7 % en peso de la al menos una materia prima de peridoto
 del 30 al 43 % en peso de la al menos una magnesia
 del 5 al 14 % en peso del al menos un carburo de silicio
 del 0,5 al 5 % en peso del al menos un ácido silícico
 del 0,5 al 2,5 % en peso del al menos un antioxidante
 del 0,1 al 3,5 % en peso del al menos un granulado de materia prima refractario adicional
 del 0,1 al 1,5 % en peso del al menos un aditivo
 del 0,1 al 3,5 % en peso de la al menos una sustancia añadida
 del 0 al 5 % en peso del al menos un denominado aglutinante seco

- La materia prima de peridoto es una materia prima de peridoto natural y/o un material de forsterita producido de manera sintética con distribuciones de tamaños de grano de la materia prima de peridoto en el denominado intervalo de grano grueso por ejemplo entre > 0,1 y 6, en particular entre 1 y 6 mm y preferentemente una distribución gaussiana del grano.
- El contenido en MgO de la harina de magnesia se encuentra por encima del 90 % en peso, en particular por encima del 95 % en peso y la distribución de grano de la harina de magnesia corresponde por ejemplo a una distribución gaussiana del grano.
- La harina de carburo de silicio tiene una pureza por encima del 90 % en peso, en particular por encima del 94 % en peso y presenta preferentemente una distribución gaussiana del grano.
- El ácido silícico es al menos una harina de cuarzo con un tamaño de grano inferior a 500 µm y/o al menos un ácido silícico pirógeno y/o al menos un ácido silícico precipitado y/o al menos un humo de sílice.
- La combinación presenta al menos un aditivo del siguiente grupo: agentes de licuefacción, por ejemplo Castament (FS20), fabricante BASF o Dolapix (FF44), fabricantes Zschimmer y Schwarz
- La combinación presenta al menos un granulado de escoria y/o una sustancia añadida del siguiente grupo: magnesia-cromita, espinela de magnesia, espinela, óxido de cromo, óxido de zirconio, nitruro de silicio, zirconio
- La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de un producto refractario con el uso de una masa reciente de combinación mencionada anteriormente, mezclándose una combinación seca con agua para dar una masa reciente de combinación acuosa, la masa se introduce en un molde y se moldea para dar un cuerpo moldeado y a continuación la masa del cuerpo moldeado se deja endurecer y se seca el cuerpo moldeado, en particular hasta una humedad residual máxima entre el 0,1 y el 4,5 % en peso.
- Para productos prensados el endurecimiento y el secado tienen lugar a temperaturas entre 50 y 200 °C, en particular entre 100 y 150 °C.
- Para elementos constructivos monolíticos acabados y masas de fundición el endurecimiento tiene lugar entre 15 y 35 °C y el secado a temperaturas entre 50 y 200, en particular entre 100 y 150 °C.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención, la masa que contiene agua se prensa para dar ladrillos moldeados y los ladrillos moldeados se dejan endurecer y se secan, en donde preferentemente los ladrillos moldeados se calcinan cerámicamente en un horno de calcinación cerámico, en particular a temperaturas entre 1.000 y 1.300, preferentemente entre 1.150 y 1.250 °C, en atmósfera oxidante, preferentemente en atmósfera reductora, por ejemplo con una duración de calcinación entre 4 y 8, en particular entre 5 y 8 horas.
- En un procedimiento no de acuerdo con la invención, la combinación, en combinación con agua o en lugar de agua con al menos un aglutinante que contiene agua para productos refractarios, se mezcla por ejemplo con una cantidad del 1 al 10 % en peso para dar una masa dúctil.
- En un procedimiento no de acuerdo con la invención, en lugar de agua con al menos un aglutinante del grupo pez y/o alquitrán y resinas sintéticas, se mezcla por ejemplo con una cantidad del 2 al 5 % en peso para dar una masa dúctil.
- La invención se refiere también a un cuerpo moldeado no calcinado, producido según un procedimiento de acuerdo con la invención, que presenta una densidad aparente entre 2,65 y 2,80 kg/m³ y una resistencia a la compresión en frío entre 60 y 100, en particular entre 60 y 80 MPa.

REIVINDICACIONES

1. Masa reciente de combinación para un revestimiento de unidades de fusión de metales no ferrosos que se compone de

5 a) una combinación seca de materiales refractarios, minerales, que contienen más del 90 % en peso de una mezcla de los siguientes constituyentes:

- 10 - del 3 al 74 % en peso de al menos una materia prima de peridoto de grano grueso con contenidos en forsterita de al menos el 70 % en peso que presenta tamaños de grano del 100 % en peso por encima de 0,1 mm
- del 25 al 49 % en peso de al menos una magnesia en forma de harina con tamaños de grano del 100 % en peso \leq 1 mm
- 15 - del 0,9 al 14 % en peso de al menos un carburo de silicio en forma de harina con tamaños de grano del 100 % en peso \leq 1 mm
- del 0,1 al 10 % en peso de al menos un ácido silícico pulverulento seco finamente dividido
- del 0 al 4 % en peso de al menos un antioxidante para productos refractarios
- del 0 al 4 % en peso de al menos un granulado de materia prima refractario adicional, tal como magnesia-cromita, espinela de magnesia, espinela, óxido de cromo, óxido de zirconio, que presenta tamaños de grano del 100 % en peso por encima de 0,1 mm
- 20 - del 0 al 2 % en peso de al menos un aditivo para la producción de productos refractarios a partir de combinaciones, tal como agentes de licuefacción y/o reguladores del fraguado
- del 0 al 4 % en peso de al menos otra sustancia añadida a partir de materiales refractarios, tal como magnesia-cromita, espinela de magnesia, espinela, óxido de cromo, óxido de zirconio, en forma de harina y
- 25 - del 0 al 10 % en peso de al menos un aglutinante para productos refractarios en forma seca, y

b) agua.

2. Masa reciente de combinación según la reivindicación 1, en donde el ácido silícico presenta tamaños de partícula \leq 500.

3. Masa reciente de combinación según la reivindicación 1 o 2, en donde la combinación seca se compone de los constituyentes.

4. Masa reciente de combinación según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde la masa reciente de combinación presenta del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2,5 al 6,0 % en peso de agua, con respecto a la sustancia seca de la combinación.

5. Masa reciente de combinación según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde la combinación seca contiene más del 90 % en peso, en particular por encima del 95 % en peso de una de las siguientes mezclas, preferentemente se compone de una de las siguientes mezclas:

- 45 - del 21 al 63,7 % en peso de la al menos una materia prima de peridoto mencionada
- del 30 al 43 % en peso de la al menos una magnesia
- del 5 al 14 % en peso del al menos un carburo de silicio
- del 0,5 al 5 % en peso del al menos un ácido silícico
- del 0,5 al 2,5 % en peso del al menos un antioxidante
- del 0,1 al 3,5 % en peso del al menos un granulado de materia prima refractario adicional
- del 0,1 al 1,5 % en peso del al menos un aditivo
- 50 - del 0,1 al 3,5 % en peso de la al menos una sustancia añadida
- del 0 al 5 % en peso del al menos un aglutinante seco.

6. Masa reciente de combinación según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima de peridoto es una materia prima de peridoto natural y/o un material de forsterita producido de manera sintética con distribuciones de tamaños de grano de la materia prima de peridoto en el denominado intervalo de grano grueso por ejemplo entre $> 0,1$ y 6, en particular entre 1 y 6 mm y preferentemente una distribución gaussiana del grano.

7. Masa reciente de combinación según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido en MgO de la harina de magnesia se encuentra por encima del 90 % en peso, en particular por encima del 95 % en peso y la distribución de grano de la harina de magnesia corresponde por ejemplo a una distribución gaussiana del grano.

8. Masa reciente de combinación según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde la harina de carburo de silicio tiene una pureza de más del 90 % en peso, en particular por encima del 94 % en peso y preferentemente presenta una distribución gaussiana del grano.

9. Masa reciente de combinación según una o varias de las reivindicaciones anteriores,

ES 2 728 304 T3

en donde el ácido silícico es al menos una harina de cuarzo con un tamaño de grano inferior a 500 μm y/o al menos un ácido silícico pirógeno y/o al menos un ácido silícico precipitado y/o al menos un humo de sílice.

5 10. Masa reciente de combinación según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde está contenido al menos un agente de licuefacción como aditivo.

10 11. Uso de una masa reciente de combinación según una o varias de las reivindicaciones anteriores para el revestimiento de unidades de fusión de metales no ferrosos, en particular para el revestimiento de convertidores de fusión de cobre.

15 12. Procedimiento para la producción de un producto refractario con el uso de una masa reciente de combinación según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la combinación seca se mezcla con el agua para dar la masa reciente de combinación acuosa dúctil, la masa reciente de combinación se introduce en un molde y se moldea para dar un cuerpo moldeado y a continuación la masa reciente de combinación del cuerpo moldeado se deja endurecer y se seca el cuerpo moldeado, en particular hasta una humedad residual máxima entre el 0,1 y el 4,5 % en peso.

20 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en donde para productos prensados el endurecimiento y el secado tiene lugar a temperaturas entre 50 y 200 °C, en particular entre 100 y 150 °C.

25 14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, en donde para elementos constructivos monolíticos acabados y masas de fundición, el endurecimiento tiene lugar entre 15 y 35 °C y el secado tiene lugar a temperaturas entre 50 y 200 °C, en particular entre 100 y 150 °C.

30 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la masa reciente de combinación que contiene agua se prensa para dar ladrillos moldeados y los ladrillos moldeados se dejan endurecer y se secan, en donde preferentemente los ladrillos moldeados se calcinan cerámicamente en un horno de calcinación cerámico, en particular a temperaturas entre 1.000 y 1.300 °C, preferentemente entre 1.150 y 1.250 °C, en atmósfera oxidante o en atmósfera reductora, por ejemplo con una duración de calcinación entre 4 y 8 horas, en particular entre 5 y 8 horas.

35 16. Cuerpo moldeado producido a partir de una masa reciente de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el cuerpo moldeado está no calcinado y presenta una densidad aparente entre 2,65 y 2,80 kg/m^3 y una resistencia a la compresión en frío entre 60 y 100 MPa.