

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 407**

51 Int. Cl.:

C04B 35/66 (2006.01)

F27D 1/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2011 PCT/US2011/048846**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12027394**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2011 E 11754785 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2609054**

54 Título: **Refractario moldeable grafítico monolítico**

30 Prioridad:

24.08.2010 US 376546 P

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

03.06.2020

73 Titular/es:

**ALLIED MINERAL PRODUCTS, INC. (100.0%)
2700 Scotio Parkway
Columbus, OH 43221, US**

72 Inventor/es:

**MA, YUECHU;
DOZA, DOUGLAS, K.;
GREEN, TIMOTHY, M. y
GOSKI, DANA, G.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 764 407 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

Refractario moldeable grafitico monolítico

Campo de la invención

5 La presente invención se dirige a un refractario moldeable grafitico monolítico para aplicaciones a alta temperatura que se puede aplicar mediante una variedad de técnicas, incluido proceso de vaciado, proyección de mortero, bombeo u mortero proyectado (inyección a pistola en húmedo). El refractario monolítico se puede aplicar fácilmente como sustitución para ladrillo de carbono y es compatible con agua. El refractario monolítico tiene una combinación ventajosa de propiedades, incluida buena conductividad térmica, estabilidad de volumen, y choque térmico, y resistencia a abrasión y a álcali.

10 Antecedentes de la invención

Los revestimientos carbonáceos refractarios se forman más comúnmente como ladrillo de carbono, semigrafito o grafito densificado. Estos ladrillos se forman mediante operaciones de moldeo o prensa y homeado. Tras la formación, los ladrillos se ensamblan, por ejemplo, en recipientes metalúrgicos, que típicamente requieren largos tiempos de espera de un fabricante, mano de obra altamente cualificada y el uso de herramientas de corte para ajustar el ladrillo.

15 Los ladrillos carbonáceos se usan comúnmente en operaciones tales como crisoles de alto horno para permitir el paso de calor a sistemas de refrigeración por agua donde se requiere refrigeración por conducción. Este paso de calor permite formar un casco protector sobre la superficie del revestimiento de trabajo con el que se puede contener el hierro fundido y la escoria. El equilibrio de transferencia de calor y conductividad térmica se puede mantener durante largos periodos de tiempo. El ladrillo de carbono es a veces protegido temporalmente por la aplicación de ladrillo refractario denso o recubrimiento moldeable de alúmina y carburo de silicio que llevan poco o nada de cemento moldeable. Con el tiempo, puede ocurrir la degradación del revestimiento de ladrillo de carbono debido al funcionamiento cíclico térmico, oxidación, erosión física y/o ataque por álcali, escoria o hierro, por ejemplo.

20 Un ladrillo de grafito se fabrica típicamente de carbón mineral calcinado de grado bajo tal como antracita y grafito en copos, borra, sintético, natural o con diversos aditivos (carburo de silicio, por ejemplo). Los ladrillos se moldean a alta presión, se sinterizan y mecanizan hasta una forma final. El ladrillo de semigrafito usa fuentes de carbono más limpias, tales como carbón mineral (antracita) calcinado o semigrafitado con bajo contenido de ceniza, aglutinantes con base de alquitrán y diversos aditivos para antioxidación y otros potenciadores de propiedades. El ladrillo o bloque de grafito es la versión menos contaminante y así exhibe la mayor conductividad térmica de estos materiales, típicamente usando un coque de calidad más alta, bajo contenido en ceniza, de fuentes de petróleo, con alquitrán y resina fenólica. El ladrillo de grafito también puede contener alúmina, carburo de silicio y otras pequeñas adiciones de diversos aditivos.

25 Un problema con todos estos materiales de ladrillo o bloque carbonáceo es que requieren primero un proceso de preformación (conformación), segundo, un proceso de tratamiento térmico, y tercero, un proceso de esmerilado o dimensionado. Además, los ladrillos a menudo no se dimensionan con precisión antes del pedido, por lo que deben ser cortados para encajar en el sitio, añadiéndose a los costes de mano de obra. Estos materiales son caros e inventariar suficientes cantidades de ellos para reparación o volver a revestir recipientes en producción es un gasto no deseable para la base tradicional de clientes. Esto añade un problema adicional con estos materiales, es decir, el tiempo requerido para preparación e instalación. Finalmente, el ladrillo debe ser quedar en contacto para un ajuste apretado o unirse con mortero, y así se requiere mano de obra altamente cualificada para la instalación.

35 En otras aplicaciones refractarias también se ha usado carbono o grafito. El copo de grafito es un material base común para producir crisoles. A los moldeables refractarios monolíticos se les añaden comúnmente pequeñas cantidades, típicamente del 1 al 3 % en peso, de partículas finas de carbono y/o fuentes de grafito de tamaño fino, es decir, composiciones de agregado refractario mezclado con un agente de cohesión que desarrollará fortaleza estructural y fraguado, basados en alúmina y/o carburo de silicio como relleno fino en fase discontinua. Estas adiciones se emplean típicamente para modificar propiedades tales como el comportamiento de humedecimiento a alta temperatura o la reactividad del monolítico en aplicaciones clásicas, por ejemplo, pistas de contención de hierro en alto horno o moldeables monolíticos de cuchara de colada.

40 La patente de EE. UU. n.º 5.346.942 de Yamamura et al, describe un moldeable monolítico que comprende agregados refractarios y resina fenólica novalac proporcionada en un solvente orgánico. A menudo, la combinación resina/solvente se considera una sustancia cancerígena, prohibida en muchas instalaciones de producción comercial por motivos ambientales, de salud y seguridad. En particular, no son deseables altos niveles de solvente. El sistema de Yamamura et al. tampoco es conveniente ya que no se cura a temperatura ambiente y así no tiene fortaleza hasta que se encuentran altas temperaturas.

50 Por lo tanto sería ventajoso proporcionar materiales refractarios novedosos que venzan limitaciones y/o desventajas de la técnica anterior.

55

Compendio de la invención

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar materiales refractarios mejorados que venzan una o más limitaciones y/o desventajas de los materiales convencionales.

5 En una realización, la invención se dirige a material moldeable refractario monolítico que comprende de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 80 por ciento en peso de grafito, de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de una resina novolac fenólica curable, dispersable en agua, y de aproximadamente un 70 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de uno o más agregados refractarios, basados en el peso del material moldeable refractario monolítico.

10 La invención también se dirige a métodos para aplicar un material a una superficie de estructura. En una realización, los métodos comprenden mezclar el material moldeable refractario monolítico de la invención y agua, y entregar la mezcla resultante a la superficie de estructura por medio de vaciado, bombeo o proyección de mortero. En otra realización, los métodos comprenden transportar neumáticamente el material moldeable refractario monolítico de la invención a una ubicación adyacente a la superficie de estructura, mezclar el material con agua, y entregar la mezcla resultante a la superficie de estructura por medio de una tobera.

15 Ventajosamente, los materiales moldeables refractarios monolíticos de la invención son dispersables en agua, y se cohesionan y adhieren a superficies con base de carbono y material semejante, permitiendo una entrega fácil a una superficie y evitando preocupaciones medioambientales que se encuentran a menudo con portadores de solvente orgánico. Adicionalmente, los materiales moldeables refractarios monolíticos de la invención tienen una combinación ventajosa de propiedades, que incluye buena conductividad térmica, estabilidad de volumen y choque térmico, resistencia a abrasión y a álcali.

20 Estos objetos, realizaciones y ventajas adicionales de la invención serán evidentes a partir de la descripción detallada.

Descripción detallada

La presente invención se dirige a materiales moldeables refractarios monolíticos que son dispersables en agua y exhiben una combinación ventajosa de propiedades.

25 Los presentes materiales se pueden usar, entre otras cosas, como revestimientos de alto horno y para reparar revestimientos de alto horno, por ejemplo, para prolongar la vida en servicio de un revestimiento existente y permitir una reparación rápida de ladrillo carbonáceo existente o de bloques. Los presentes materiales también se pueden emplear como revestimientos originales o se pueden usar para reparar ladrillo carbonáceo existente o trabajo carbonáceo mecanizado en cualesquiera operaciones de recipientes de procesamiento metalúrgico o químico a alta temperatura.

30 Los presentes materiales son compatibles con agua, exhiben buena capacidad de bombeo y flujo en equipos de procesamiento, por ejemplo, equipos de mortero proyectado, se cohesionan y adhieren a ladrillo carbonáceo existente y a materiales semejantes. Por ejemplo, los materiales pueden ser de mortero proyectado sobre una superficie y secarse con bajo calor, p. ej., de un turbo secador. Los materiales exhiben buena conductividad térmica, resistencia a choque térmico, fortaleza, resistencia a abrasión, resistencia a álcali y capacidad de secado.

35 Los materiales moldeables refractarios monolíticos tienen base de grafito. En una realización, el grafito es grafito sintético, aunque se pueden emplear otros tipos de grafito, por ejemplo supergrafito que comprende grafito triturado doble densificado, o algo semejante. Los materiales típicamente comprenden de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 80 por ciento en peso de grafito, o, más específicamente, de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 80 por ciento en peso de grafito, o, más específicamente, de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 70 por ciento en peso de grafito. A menos que se indique de otro modo, todos los porcentajes en peso descritos en esta memoria se basan en el peso del material moldeable refractario monolítico, antes de mezclar con agua. El grafito proporciona a las composiciones buena conductividad térmica. En una realización específica, los materiales según la invención, tras aplicación, preferiblemente en coque, tienen una conductividad térmica mayor de aproximadamente 5 W/mK, más específicamente mayor de aproximadamente 10 W/mK, o más específicamente mayor de aproximadamente 15 W/mK, por ejemplo tras prehorneado en coque en 1482 °C (2700 °F) durante 4 horas (muestra de tamaño de disco de 1,27 cm (1/2") diámetro y 0,635 cm (1/4") de grueso probada por Dynalene usando Análisis con Flash Láser).

40 Los materiales moldeables refractarios monolíticos también comprenden una resina novolac fenólica curable, dispersable en agua. Para los expertos en la técnica, fabricar un trabajo de portador acuoso con sistemas con base de grafito es difícil porque el grafito de manera natural es hidrófobo, y así no es muy humedecible. La presente invención vence este obstáculo mediante el uso de la resina novolac fenólica curable, dispersable en agua. Tales resinas son conocidas en la técnica y disponibles de, por ejemplo, Hexion Specialty Chemicals, anteriormente Borden Chemical, en la línea de productos Durite®. Véase por ejemplo, la patente de EE. UU. n.º 6.046.252 de Gerber, que describe una mezcla dispersable en agua de resinas novolac fenólicas Durite® de peso molecular 1000-1300 y peso molecular de 4000-8000 (relación de peso 2:8). Típicamente, las resinas novolac fenólicas dispersables en agua se hacen curables por la inclusión de un agente de curado en las mismas. Un agente de curado adecuado es

5 hexametilentetramina ("hexa") que a menudo se incluye en resina novolac fenólica disponible comercialmente, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente un 1-10 por ciento en peso, basado en la resina, o, más específicamente en una cantidad de aproximadamente un 4-6 por ciento en peso, basado en la resina. Las resinas se usan típicamente en forma de polvo seco y se incluyen en las composiciones inventivas en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 15 por ciento en peso, o, más específicamente, de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 10 por ciento en peso.

10 Los materiales moldeables refractarios monolíticos comprenden además uno o más agregados refractarios a fin de proporcionar, entre otras cosas, resistencia a abrasión y, opcionalmente, otras propiedades deseadas. Los materiales moldeables refractarios monolíticos típicamente comprenden de aproximadamente un 70 a aproximadamente un 15 por ciento en peso del uno o más agregados refractarios, o, más específicamente, de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 15 por ciento en peso del uno o más agregados refractarios. En una realización específica, el uno o más agregados refractarios comprenden negro de humo, alquitrán (natural y/o sintético), SiC, Al₂O₃, Cr₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Si₃N₄, B₄C, TiC, CaO·6Al₂O₃, Si₂ON₂ (oxinitruro de silicio), Sialon (aleaciones cerámicas basadas en silicio, aluminio, oxígeno y nitrógeno), polvo de metal aluminio, copos de metal cobre, o polvo de metal silicio, o una mezcla de dos o más de los mismos. En otra realización específica, el uno o más agregados refractarios comprenden de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 40 por ciento en peso de SiC, y de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso de negro de humo, alquitrán, Al₂O₃, Cr₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Si₃N₄, CaO·6Al₂O₃, B₄C, TiC, Si₂ON₂, Sialon, polvo de metal aluminio o polvo de metal silicio, o una mezcla de dos o más de los mismos, basado en el peso del material moldeable refractario monolítico.

15 Los materiales moldeables refractarios monolíticos pueden comprender opcionalmente además otros materiales empleados convencionalmente en materiales refractarios por sus ventajas conocidas, según se desee. Por ejemplo, los materiales moldeables refractarios monolíticos pueden comprender hasta aproximadamente un 10 por ciento en peso de humos de sílice y/o hasta aproximadamente un 10 por ciento en peso de aluminato de calcio y/o óxido de calcio. Opcionalmente, el material moldeable refractario monolítico puede comprender además un dispersante, ya sea orgánico o inorgánico, o una mezcla de los mismos, en una cantidad hasta aproximadamente un 1 por ciento en peso, o, más específicamente, hasta aproximadamente un 0,1 por ciento en peso.

20 El material moldeable refractario monolítico puede ser mezclado con agua para entrega a una superficie deseada. Así, en otra realización, la invención se dirige a una mezcla del material moldeable refractario monolítico con agua. Se añade una cantidad suficiente de agua para producir la mezcla moldeable, bombeable y/o mortero proyectable. En una realización, el material moldeable refractario monolítico se mezcla con aproximadamente un 1 a aproximadamente un 25 por ciento en peso agua, basado en el peso del material moldeable refractario monolítico. En una realización específica, el material moldeable refractario monolítico se mezcla con aproximadamente un 5 a aproximadamente un 15 por ciento en peso agua, basado en el peso del material moldeable refractario monolítico.

25 Un método para aplicar un material a una superficie de estructura según la invención comprende mezclar el material moldeable refractario monolítico y agua, y entregar la mezcla resultante a la superficie de estructura por medio de vaciado, bombeo o proyección de mortero. Como alternativa, el material moldeable refractario monolítico puede ser aplicado mediante inyección a pistola, en donde el material es transportado neumáticamente a una ubicación adyacente a la superficie de estructura y mezclado con agua.

30 La mezcla se entrega a la superficie de estructura por medio de una tobera. Tales métodos son adecuados, entre otras cosas, para instalar o reparar un revestimiento refractario en una superficie de alto horno o un recipiente de procesamiento metalúrgico o químico.

Ejemplo

35 Se prepara una composición que comprende, en peso, aproximadamente el 64 % de grafito sintético, aproximadamente el 19 % de carburo de silicio, aproximadamente el 6 % de alúmina, aproximadamente el 2 % de óxido de calcio, y aproximadamente el 9 % de resina novolac fenólica curable, dispersable en agua.

40 La composición se emplea en aplicación de mortero lanzado en laboratorio y prehorneado en coque en 1482 °C (2700 °F) y exhibe un módulo de Young de aproximadamente 3 450 000 kPa (500 000 psi), una fortaleza máxima de aproximadamente 17 926 kPa (2600 psi), un coeficiente de dilatación térmica (10⁻⁶) de 4, y una conductividad térmica de aproximadamente 15 W/mK.

45 La composición se prepara en laboratorio en cubos de 5,08 cm x 5,08 cm x 5,08 cm (2" x 2" x 2") y se prehornea en coque a 1204 °C (2200 °F) durante 2 horas. La mitad de las muestras se someten a ciclo térmico 5 veces a 982 °C (1800 °F) en coque entrando y saliendo del horno. En todas las muestras se mide la resistencia a aplastamiento en frío y demuestra una pérdida de únicamente aproximadamente el 16 % en la resistencia a aplastamiento en frío como resultado del funcionamiento cíclico térmico.

50 Las muestras de laboratorio obtenidas por medio del método de mortero lanzado (pistola húmeda) se someten a resistencia a abrasión según ASTM C704. La pérdida de volumen (cm³) en muestras a temperatura ambiente es 22,71 y en muestras prehornadas a 1482 °C (2700 °F) es 19,41.

El ejemplo y las realizaciones específicas presentadas en esta memoria son únicamente de naturaleza ilustrativa y no se deben tomar como limitativas del alcance de la invención definido por las siguientes reivindicaciones. Realizaciones y ventajas específicas adicionales de la presente invención serán evidentes a partir de la presente descripción y están dentro del alcance de la invención reivindicada.

REIVINDICACIONES

1. Un material moldeable refractario monolítico, que comprende de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 80 por ciento en peso de grafito, de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de una resina novolac fenólica curable, dispersable en agua, y de aproximadamente un 70 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de uno o más agregados refractarios, basados en el peso del material moldeable refractario monolítico.
2. El material moldeable refractario monolítico de la reivindicación 1, en donde el grafito comprende grafito sintético.
3. El material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 80 por ciento en peso de grafito, de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 10 por ciento en peso de una resina novolac fenólica curable, dispersable en agua, y de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de uno o más agregados refractarios, basados en el peso del material moldeable refractario monolítico.
4. El material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el uno o más agregados refractarios comprenden de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 40 por ciento en peso de SiC, y de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso de negro de humo, alquitrán, Al₂O₃, Cr₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Si₃N₄, B₄C, TiC, CaO·6Al₂O₃, Si₂ON₂, Sialon, polvo de metal aluminio o polvo de metal silicio, o una mezcla de dos o más de los mismos, basados en el peso del material moldeable refractario monolítico.
5. El material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4, que comprende de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 70 por ciento en peso de grafito, de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 10 por ciento en peso de una resina novolac fenólica curable, dispersable en agua, y de aproximadamente un 35 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de uno o más agregados refractarios, basados en el peso del material moldeable refractario monolítico.
6. El material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el uno o más agregados refractarios comprenden negro de humo, alquitrán, SiC, Al₂O₃, Cr₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Si₃N₄, B₄C, TiC, CaO·6Al₂O₃, Si₂ON₂, Sialon, aluminio polvo de metal, copos de metal cobre, o polvo de metal silicio, o una mezcla de dos o más de los mismos.
7. El material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además hasta aproximadamente un 10 por ciento en peso de gases de sílice.
8. El material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además hasta aproximadamente un 10 por ciento en peso de aluminato de calcio y/o óxido de calcio.
9. El material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además hasta aproximadamente un 1 por ciento en peso de un dispersante.
10. Una mezcla acuosa del material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y agua.
11. Un método para aplicar un material a una superficie de estructura, que comprende mezclar el material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y agua, y entregar la mezcla resultante a la superficie de estructura por medio de vaciado, bombeo o proyección de mortero.
12. Un método para instalar o reparar un revestimiento refractario en una superficie de alto horno, que comprende mezclar el material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y agua, y entregar la mezcla resultante a la superficie de alto horno por medio de vaciado, bombeo o proyección de mortero.
13. Un método para aplicar un material a una superficie de estructura, que comprende transportar neumáticamente el material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a una ubicación adyacente a la superficie de estructura, mezclar el material con agua y entregar la mezcla resultante a la superficie de estructura por medio de una tobera.
14. Un método para instalar o reparar un revestimiento refractario en una superficie de alto horno, que comprende transportar neumáticamente el material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a una ubicación adyacente a la superficie de alto horno, mezclar el material con agua y entregar la mezcla resultante a la superficie de alto horno por medio de una tobera.
15. El material moldeable refractario monolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el material es esencialmente libre de portadores de solvente orgánico.