

AÑO .....

Expediente núm. .....



**242517**

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** ..... introducción .....

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE** ..... introducción por 10 ..... años, en España

*a favor de*

Quigley Company Inc. ...., de nacionalidad  
norteamericana ..... domiciliado en New York N.Y. EE.UU.  
calle de 415 Madison Avenue ..... núm. ....

*por:*

« METODO PARA FORMAR UN REVESTIMIENTO SOBRE LAS SUPERFICIES  
REFRACTARIAS EXPUESTAS A LA LLAMA EN UN HORNO DE ALTA TEM-  
PERATURA » .....

Nº 8533

Agente Sr. ..... Ungría. ....



242517

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ AÑOS en ESPAÑA

a favor de

QUIGLEY COMPANY INC, Entidad norteamericana, domiciliada  
en NEW YORK N.Y, EE.UU. de América, 415 Madison Avenue,

por

" METODO PARA FORMAR UN REVESTIMIENTO SOBRE LAS SU-  
PERFICIES REFRACTARIAS EXPUESTAS A LA LLAMA EN UN  
HORNO DE ALTA TEMPERATURA "

Fuente de origen: Basada en la Patente norteamericana  
nº. 2,809.126, solicitada el 16 ju-  
nio 1949, concedida el 8 octubre de  
1957.

//////



242517

Esta invención se refiere al mantenimiento de techos de hornos para ciertas importantes clases de hornos industriales de muy alta temperatura.

5 El procedimiento descrito es de valor práctico en diversos techos de refractario, incluyendo aquellos que son usuales y están compuestos de ladrillos de sílice, de carácter ácido. La invención es también útil para techos compuestos de ladrillos de magnesia pura o de cromo-magnesita, ambos minerales básicos, o del material neutro de cromo solamente.

10 Un tipo de tales hornos para los cuales la presente invención fué particularmente ideada y desarrollada y que durante largo tiempo ha sufrido de falta de un sistema satisfactorio para el mantenimiento de techos, es el horno para fundición de acero llamado de hogar abierto, que es, y durante largo tiempo ha sido de utilización muy importante y extensiva y en donde las supertemperaturas de la atmósfera interior son del orden de 1650°C. o se encuentran entre los límites de 1538 a 1705°C. Un tipo de horno comparable pero menos problemático es el bien conocidos horno de reverbero utilizado en las intslaciones de fundición de cobre, con temperaturas hasta de 1538°C. Ambos tipos mencionados, aun cuando sus techos abovedados estén compuestos de ladrillos mejorados de sílice, no obstante, se deterioran rápidamente bajo la extrema temperatura y otros factores destructivos dentro del horno. Este deterioro, aun con el mejor mantenimiento hasta ahora disponible, requiere de frecuentes suspensiones y paradas del horno para permitir el parchado, la reparación y aun la reconstrucción de la pared del horno. Esto origina pérdidas extensas y costosas desde

15

20

25



el punto de vista económico en la operación y una seria reducción de la producción de la instalación.

5 Con el mejor sistema de reparación existente, las pérdidas de producción debidas a las paradas del horno para reparación del techo, pueden ser determinadas mediante sencillos cálculos, que muestran que aproximadamente 4.200 toneladas de producción de acero son pérdidas por año y por horno, lo que puede ser en gran medida atribuible a lo inadecuado de los sistemas disponibles para reparación de techos.

10 La fuente más práctica de cromita para su utilización en el proceso es un mineral de cromo que contiene una cantidad preponderante de una espinela de cromo de hierro. Tales minerales frecuentemente contienen también una cantidad de óxido de hierro libre que puede ser tomado en cuenta para preparar la fórmula. Si el óxido de hierro presente es mejor que la cantidad de óxido de hierro necesaria para el proceso, una cantidad de óxido de hierro será añadida para compensar la deficiencia.

20 El mineral de cromo que contiene cromita puede contener y preferiblemente contiene otras combinaciones cristalinas, tal como la espinela de magnesia  $MgO \cdot Al_2O_3$ , que puede estar en una relación o unión cristalina similar, con, más bien que en mera mezcla, con la cromita; también puede encontrarse presente una pequeña fracción de  $SiO_2$  que es un factor funcionalmente despreciable; la cromita u óxido crómico es el constituyente caracterizador principal o mayor. Además del  $FeO$  y del  $Cr_2O_3$  y  $MgO$  y  $Al_2O_3$  hay un quinto óxido disponible formador de espinela  $Fe_2O_3$  (férico) que puede ser acoplado en unión con otros óxidos. Los óxidos de Fe y



242517

Mg y Al tienen funciones de fusión y con ellos pueden incluirse el  $\text{Na}_2\text{O}$  entre otros.

La composición de esta invención, en su forma más efectiva, comprende en las siguientes proporciones:

5	Cromita	82 - 92 %	
	Oxido de hierro libre (agente fundidor)	4 - 6 %	
	Un agente aglutinante	6 - 12 %	
10	Un agente dispersante	25 - 5 %	con respecto al agente aglutinante.
	Un agente de suspensión	1 - 5 %	

15           Nosotros ahora podemos hacer referencia más específicamente a estos ingredientes.

La cromita, a la cual ya nos hemos referido, es el agente de tratamiento principal, pero que en sí mismo no se adhiere a las paredes.

20           Esta invención comprende rociar el techo o superficie de revestimiento mientras el horno se encuentra a todo calor, con delgados revestimientos sucesivos de un nuevo y peculiar cemento que tiene la propiedad de adherirse a la superficie y que, en sí mismo, forma parte de esta invención; cuyo cemento a continuación entra en unión con el revestimiento para fraguarse y formar una superficie dura y adherente de refractividad extraordinaria. El éxito del proceso depende en parte de las propiedades peculiares del cemento cuando así se aplica y el cemento tiene un valor peculiar debido a la forma nueva con la cual se aplica y las reacciones que sufre cuando así es aplicado.

30           El cemento de esta invención es esencialmente un material de mineral de cromo que incluye, como un constituyen-



242517

5

te principal, una unión de óxido crómico,  $Cr_2O_3$ , con óxido de hierro. El  $Cr_2O_3$  es preferiblemente utilizado tal como está comprendido en la cromita mineral, una espinela natural de la forma de  $FeO.Cr_2O_3$  y es esta espinela la que da al revestimiento su valor real de resistencia. En esta espinela el óxido de cromo y el óxido de hierro son unidos en las proporciones de 68% y 32%.

10

El cemento de esta invención requiere una proporción de óxido de hierro que es más alta que ésta. El porcentaje de óxido de hierro en el material debe ser aproximadamente 5 por ciento más que suficiente para formar el cristal de espinela, preferiblemente entre 4 y 6 por ciento. Este exceso puede aquí ser denominado como óxido libre.

15

Consecuentemente, la invención consiste en un método para formar un revestimiento en las superficies refractarias expuesto a la llama de un horno de alta temperatura, para evitar su daño destructivo progresivo mientras el horno se encuentra en operación, incluyendo el método los pasos de mezclar una composición finamente pulverizada de mineral de cromo con agua para producir un lodo de cemento, comprendiendo la composición predominante cromita que es insensible a la temperatura de operación del horno y que determina las propiedades de resistencia térmica de las superficies finales del horno, conteniendo la composición de mineral de cromo más que suficiente óxido de hierro para formar una espinela de hierro cromo, alcanzando la cantidad de óxido de hierro libre entre 4 y 6 por ciento y sirviendo como un agente fundente, rociar el lodo de cemento bajo alta presión y en forma progresiva sobre las superficies expuestas a la llama del horno mientras el horno se encuentra en ope-

20

25

30



242517

5 ración, para formar un revestimiento resistente al calor sobre ellas, y utilizar el calor del horno, primeramente, para activar el agente fundente y producir una unión por fusión entre la composición de mineral de cromo y las superficies del horno a medida que el revestimiento es gradualmente construido mediante la operación de aspersión y, seguidamente, para fraguar y endurecer el revestimiento después de que ha sido pegado a las superficies del horno y convertirlo en una masa laminar sólida integrada que protege las superficies del horno contra el daño destructivo.

10 La invención también consiste en una composición térmicamente resistente de mineral de cromo adaptada para ser mezclada y aplicada en forma de lodo a las superficies refractarias expuestas a la llama de un horno de alta temperatura, mientras el horno se encuentra en operación, comprendiendo la composición una mezcla de mineral de cromo y una pequeña cantidad (v.gr. entre 1% y 6%) de un agente de suspensión, tal como arcilla coloidal, todos los ingredientes estando finamente pulverizados, comprendiendo la composición de mineral de cromo predominantemente cromita y conteniendo más que suficiente óxido de hierro para formar una espinela de hierro cromo, alcanzando la cantidad de óxido de hierro libre entre 4% y 6%.

20 El agente de fusión o fundente, también descrito anteriormente, consiste en la porción del exceso de los óxidos ferroso y otros, ya sea que éstos se encuentren en el mineral de cromo a partir del cual la cromita también fue obtenida, o bien que sean añadidos a la mezcla.

25 El agente aglutinante es uno o más de una serie convencionalmente conocida de otros aglutinantes refractarios, tal

5

10

15

20

25

30



242517

5

10

como uno de los silicatos de sodio, que puede estar, en la fórmula del cemento, en un porcentaje bajo de 6 ó menor, pero que preferiblemente se encuentra al 8 por ciento con unos límites de aproximadamente 6 a 12. Su relación de sodio a silicato puede ser de aproximadamente 1 a 2, y es preferiblemente fijada a aproximadamente 1 a 1,9, teniendo esta pequeña diferencia el grande efecto de incrementar tanto como en un 50 por ciento, la resistencia ligadora final del techo tratado, actuando tal como lo hace cuando el revestimiento está siendo aplicado, para soportar preliminarmente al cemento en la superficie del techo hasta que la Unión química es completada.

15

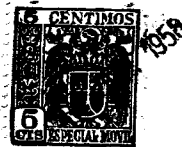
Un silicato de sodio especial, a saber,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.9\text{SiO}_2$ , es altamente ventajoso y se cree que es original para el propósito; otros aglutinantes disponibles son  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.22\text{SiO}_2$ .

20

25

30

El agente de dispersión que se añade preferiblemente, puede ser uno de varios tipos, incluyendo (a) agentes convencionales conocidos y, como agentes preferidos, (b) las sales metálicas de ácido amisulfónico o (c) productos sulfonados del petróleo y/o sus sales. Este agente puede utilizarse en conjunto o premezcla con el agente químico aglutinante y en cantidad puede ser pequeño, por ejemplo, de aproximadamente 2 por ciento, o entre 0,25 y 5,00 por ciento con respecto a la cantidad de aglutinante. La presencia del agente de dispersión provee una acción aglutinante mejorada, cooperando el dispersante a hacer al aglutinante más adhesivo y cohesivo, con una capa de revestimiento más eficiente sobre la superficie de los ladrillos del techo. Una proporción del agente mayor que la establecida, no tendría ninguna ventaja



242517

apreciable.

5 El agente de suspensión es usualmente una arcilla refractaria fina o coloidal, inicialmente seca, pero puede ser un agente suspensor orgánico, tal como la carboximetil-celulosa o equivalentes. Este agente debe ser añadido en una forma pequeña para propósitos convencionales de suspensión, por ejemplo, aproximadamente 2 por ciento o más con respecto a la fórmula total, o entre aproximadamente 1 por ciento y un límite superior de 5 a 6 por ciento, no  
10 teniendo una utilidad correspondiente: cualquier adición mayor.

15 La presente invención incluye el descubrimiento de que para obtener los mejores resultados las proporciones correctas de componentes en la composición química del material refractario o cemento deben ajustarse o hacerse variar, dependiendo de ciertos factores, incluyendo primeramente, la temperatura de la superficie del techo al momento en que el cemento es aplicado, y seguidamente, la mayor temperatura a la cual el revestimiento refractario será sujetado bajo  
20 las condiciones de operación.

25 Para preparar el cemento, los ingredientes se pulverizan finalmente y se mezclan concienzudamente en porciones apropiadas. A continuación se añade suficiente agua para dar la fluidez deseada, dándole una densidad con respecto al agua de aproximadamente 2,2 a 2,6. La digestión del lodo es auxiliada si se le calienta.

30 El procedimiento de tratamiento del techo puede efectuarse mediante aparatos convencionales de los cuales un artículo importante es el cañón de refractario llamado cañón de aspiración, cuyos principios por largo tiempo conocidos son



2 425 17

mostrados en la patente de Estados Unidos de América n.º.  
 1.574.183, del 23 de febrero de 1926, estando este aparato  
 u otros similares adaptado para proyectar el cemento, bajo  
 observación y control, a fin de cubrir metódicamente todas  
 las superficies afectadas o expuestas.

5

Cuando esta composición de cemento se lleva a contacto  
 con los ladrillos de sílice u otros ladrillos refractarios,  
 bajo altas temperaturas de operación, el óxido de hierro  
 libre con los agentes aglutinantes originan una fusión lo-  
 calizada y limitada. Tal fusión procede hacia el estado  
 de un líquido altamente galatinoso, pero solamente hasta  
 que la siempre cambiante relación de óxidos metálicos libres  
 a sílice se hace tal que la solidificación sobre la super-  
 ficie del techo tiene lugar. Hay entonces un reajuste de  
 los compuestos y este fraguado o solidificación es el pun-  
 to final de la reacción; siendo el resultado que se forma  
 una ligadura química o blandecida fundida entre los ladri-  
 llos de sílice y el revestimiento refractario aplicado que  
 incluye la cromita y otros contenidos de espinelas del ma-  
 terial de cemento rociado.

10

15

20

Como un ejemplo de la utilización de un mineral comer-  
 cial de cromo como una base para nuestro cemento refractario,  
 podemos considerar un mineral del análisis siguiente:

MUESTRA A

25

$Cr_2O_3$	44,5 %
FeO	25,4
MgO	10,6
$Al_2O_3$	14,6
Otros	4,9

30

La formación de una espinela con 44,5 partes de  $Cr_2O_3$



242517

ligará dentro de ella 20,9 partes del FeO, dejando 4,5 partes de FeO libre.

El exceso de óxido de hierro se encuentra dentro de los límites de óxido de hierro libre especificados (4 a 6%) de tal modo que no se requerirá añadir más óxido de hierro.

A continuación, considerando otra:

MUESTRA B

$Cr_2O_3$	45,4 %
FeO	15,1
MgO	13,6
$Al_2O_3$	13,8
Otros	12,1

La formación de una espinela de cromo con 45,4 partes de  $Cr_2O_3$  requeriría 21,4 partes de FeO. Por lo tanto, faltan 6,3 partes de FeO para formar la espinela y en consecuencia no hay óxido de hierro libre.

Por lo tanto, un cemento que utilice esta fuente de cromita requeriría 6,3 partes de FeO para completar la espinela, más de 4 a 6 partes en la forma de FeO libre. Es decir, una adición de 10,3 partes a 12,3 partes de FeO.

Un mineral de cromo puede contener variaciones naturales en proporciones y reduciendo un análisis del tipo del ejemplo A en las proporciones de cada uno de los óxidos metálicos, ignorando cualquier cantidad incidental de  $SiO_2$ , los límites pueden variar como sigue, en partes o porcentajes:

$Cr_2O_3$	25 a 50
FeO	10 a 25
$Al_2O_3$	8 a 26
MgO	5 a 20



242517

El material refractario a base de cromo, cualquiera que sea su fórmula, debe estar finamente pulverizado, siendo los siguientes tamaños de partícula satisfactorios como un ejemplo:

- 5 Para quedar sobre un tamiz de 100 mallas 20 a 40 %
- Para quedar sobre un tamiz de 200 mallas 40 a 55 %
- Para pasar a través de un tamiz de 200 mallas 45 a 60 % .

N O T A

10 En resumen: La Patente de Introducción que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1).- Método para formar un revestimiento sobre las superficies refractarias expuestas a la llama en un horno de alta temperatura, caracterizado porque para evitar su deterioro destructivo progresivo mientras el horno se encuentra en operación, incluye dicho método los pasos de mezclar una composición de mineral de cromo finamente pulverizada con agua para producir un lodo de cemento, comprendiendo dicha composición predominantemente cromita, que es insensible a la temperatura de operación del horno y que determina las propiedades de resistencia térmica de las superficies finales del horno, conteniendo dicha composición de mineral de cromo más que suficiente óxido de hierro para formar una espinela de hierro cromo, alcanzando el óxido de hierro libre la cantidad de entre 4% y 6% y sirviendo como un agente fundente, atomizar el lodo de cemento bajo alta presión en forma progresiva sobre las superficies del horno expuestas a la llama mientras el horno se encuentra en operación de formar un revestimiento térmicamente resistente sobre ellas, y utilizar el calor del horno, primero, para activar el agente fundente y producir una ligadura de fusión entre la com-

15

20

25

30



242517

5 posición de mineral de cromo y las superficies del horno a medida que el revestimiento es gradualmente construido mediante la operación de aspersión y, segundo para fraguar y endurecer el revestimiento después de que ha sido pegado a las superficies del horno y convertirlo en una masa laminar sólida integrada que protege las superficies del horno contra el daño destructivo.

10 2).- Método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de mineral de cromo contiene un pequeño porcentaje (v.gr. entre 1% y 6%) de un agente de suspensión, tal como arcilla coloidal, para ayudar a la aspersión del lodo sobre las superficies del horno.

15 3).- Método, de conformidad con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la composición de mineral de cromo contiene un pequeño porcentaje (v.gr. entre 6% y 12%) de un agente aglutinante, tal como silicato de sodio, para ayudar a la unión preliminar entre las partículas sólidas y las superficies del horno.

20 4).- Método, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque la composición de mineral de cromo contiene un pequeño porcentaje de un agente de dispersión, tal como productos sulfonados del petróleo (v.gr. entre 0,25% y 5% con respecto al agente aglutinante), para modificar el agente aglutinante y ayudarlo para pegar preliminarmente las partículas sólidas a las superficies del horno.

25 5).- Método, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende el uso de una composición de mineral de cromo térmicamente resistente, adaptada para ser mezclada y apli-



242517

5 cada en forma de lodo a las superficies refractarias expuestas a la llama en un horno de alta temperatura mientras el horno se encuentra en operación, comprendiendo dicha composición una mezcla de mineral de cromo y una pequeña cantidad (v.gr. entre 1% y 6%) de un agente de suspensión, tal como la arcilla coloidal, estando finalmente pulverizados todos los ingredientes, comprendiendo dicha composición de mineral de cromo predominantemente cromita y conteniendo más que suficiente óxido de hierro para formar espinela de hierro cromo, alcanzando el óxido de hierro libre la cantidad

10 de entre 4% y 6%.

6).- Método, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de mineral de cromo térmicamente resistente, está compuesta esencialmente de un cristal mezclado de óxidos de cromo, hierro, magnesio y aluminio, siendo el porcentaje de la espinela de cromo hierro sustancialmente 60% con respecto al total de mineral de cromo, e incluyendo dicho mineral de cromo un pequeño porcentaje de óxido libres del grupo que consiste en magnesio, aluminio

15 y sodio además del óxido de hierro libre.

7).- Método, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de mineral de cromo térmicamente resistente también contiene un pequeño porcentaje (v.gr. entre 6% y 12%) de un agente aglutinante, tal como el silicato de sodio.

20

8).- Método, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de mineral de cromo térmicamente resistente también contiene un pequeño porcentaje de un agente dispersante (v.gr. entre 0,25% y 5%) con respecto al agente aglutinante.

25

30

9).- Se reivindica, por último, como objeto sobre el que



242517

ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita:  
"METODO PARA FORMAR UN REVESTIMIENTO SOBRE LAS SUPERFICIES  
REFRACTARIAS EXPUESTAS A LA LLAMA EN UN HORNO DE ALTA TEM-  
PERATURA".

5

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que  
consta de catorce páginas escritas a máquina.

Madrid, 18 junio de 1958.

ALFONSO UNGRIA