

322031

205



322031

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: HARBISON-WALKER REFRACTORIES COMPANY

RESIDENCIA: Garber Research Center, Post Office Box 98037

Pittsburgh - Pennsylvania 15227 - EE.UU.

ENUNCIADO: MEJORAS EN LA FABRICACION DE LADRILLOS RE-  
FRACTARIOS

Prioridad: Patente

n.º

del



322031 2

1           Este invento se refiere a formas y ladrillos perfeccionados refractarios de sílice para aplicaciones tales como para los hornos de coque y similares.

5           Los hornos de coque de subproductos son cámaras largas y estrechas revestidas de ladrillos de sílice y normalmente unidas en baterías de hasta 100 o más hornos. Los hornos están separados entre sí por paredes de ladrillos de sílice que incluyen también los conductos calentadores que suministran el calor para coquificar el carbón. Por este medio los gases de combustión de los conductos de calefacción y  
10 de los productos gaseosos de la carbonización se conservan separados en todas las ocasiones.

          En la operación de los hornos de coque los hornos están preparados para la carga mediante el montaje de las compuertas en su posición. El carbón es cargado después en las cámaras coquificadoras y  
15 comienza en ciclo del cocido, La coquificación se completa normalmente en 14 a 18 horas dependiendo de la anchura del horno y de la temperatura empleada. Cuando queda completado el ciclo de la coquificación son retiradas las compuertas y el coque es empujado fuera del horno mediante una deshornadora al interior del carro extintor. El  
20 carro extintor transfiere el coque en caliente a la estación extintora donde el coque es enfriado mediante el rociamiento con agua. Después el coque es empujado fuera del horno, las compuertas colocadas en su posición y el horno queda preparado para una nueva carga.

          El principal material refractario utilizado en la construcción  
25 de los hornos de coque de subproductos es ladrillo de sílice. El ladrillo de sílice tiene dos cualidades propias que le recomiendan para tal servicio. La propiedad mas importante es su estabilidad de volumen a las temperaturas de operación del horno de coque. La dilatación térmica reversible del ladrillo de sílice es esencialmente  
30 completa por debajo de aproximadamente los 1.060°F (571,11°C). Así,

322031 20



1 la dilatación continuada por alta temperatura experimentada con otros  
tipos de ladrillos refractarios y que deben admitirse para las es-  
2 estructuras se encuentra ausente cuando los ladrillos de sílice forman  
la construcción. La única otra propiedad del ladrillo de sílice es su  
5 capacidad para resistir altas cargas y para permanecer rígido dentro  
de hasta unos pocos grados de su real punto de fusión de 3.140°F,  
(1726,26°C). Por ejemplo, el ladrillo de sílice corriente de primera  
calidad no falla en la prueba de carga a 25 libras por pulgada cua-  
drada (1,757 Kg/Cm<sup>2</sup>) hasta una temperatura de aproximadamente 2.975  
10 a 3.025°F (1.634,9°C a 1.662,7) y el ladrillo de sílice para altas  
temperaturas, según se demuestra por ejemplos en la Patente Norte-  
americana nº 2.351.204, en la que el total de alúmina, titanio y alca-  
lías no excede del 0,5 por ciento en peso resistiendo la carga de  
25 libras (11,34 Kg) hasta aproximadamente los 3.075 o incluso los  
15 3.090°F (1.690,5°C - 1.698,9°C).

En la operación de los hornos de coque se comprenderá que se  
tropieza con las temperaturas mas elevadas en las paredes del horno.  
Dichas paredes están sometidas también a cambios muy rápidos de tem-  
peratura cuando el carbón frio es cargado en el horno caliente. Sin  
20 embargo, la experiencia ha demostrado que aunque la temperatura de  
la pared raramente cae por debajo de los 1.000°F (537,7°C) y, por  
lo tanto, no es un serio problema el descascarillado debido al cho-  
que térmico, es un factor que debe ser tenido en cuenta. La tempera-  
tura máxima normal registrada en las paredes del horno, es aproxima-  
damente de 2.800°F (1.537,8°C) de forma que no se pone en peligro la  
25 resistencia de la sílice.

Las paredes del horno de coque están sometidas a una severa  
acción abrasiva durante la carga y cuando el coque es empujado al  
interior del carro extintor. La cámara del horno incluso ha sido co-  
nificada para reducir la acción abrasiva contra la pared cuanto sea  
30

322031



1 posible durante el empuje. Por lo tanto, la capacidad de los ladri-  
llos de las paredes para resistir eficazmente los efectos abrasivos  
del coque muestra una relación directa con la duración de una bate-  
ria de hornos de coque. Según se explicó anteriormente, el calor pa-  
5 ra la coquificación es suministrado desde conductos que están conte-  
nidos en las paredes de sílice. Así, la conductabilidad térmica del  
material de las paredes es un factor importante en la transferencia  
del calor desde dichos conductos al coque. Puede comprenderse facil-  
mente que un material que posee una elevada conductibilidad térmica  
10 proporcionaria una operación mas económica del horno de coque que  
cualquier otro de conductibilidad inferior.

Por lo tanto, un objeto del presente invento es facilitar un  
ladrillo de sílice con una aumentada resistencia al descascarillado  
una incrementada resistencia a la abrasión, mayor densidad y una mas  
15 elevada conductibilidad térmica que la que actualmente se experimen-  
ta, así como también proporcionar artículos perfeccionados, tales co-  
mo paredes para hornos de coque y similares construidos con tales  
ladrillos.

A continuación se harán patentes otras finalidades del invento.

20 En resumen, de acuerdo con éste invento se proporciona un la-  
drillo refractario cocido de sílice formado de una mezcla consisten-  
te esencialmente, en peso, de un 1 a un 5 por ciento total de por lo  
menos un elemento del grupo que comprende el óxido de calcio y el  
óxido de magnesio, del 2 al 5% de dióxido de titanio y el resto de  
25 piedra silícea o cuarcita. Para ladrillos del tipo para altas tem-  
peraturas, el análisis químico de la mezcla mostrará no mas del  
0,5% de alúmina ( $Al_2O_3$ ), titanio ( $TiO_2$ ) y los alcalies ( $Na_2O$  y  $K_2O$ ).  
Para el ladrillo corriente de sílice los materiales pueden variar,  
en el agregado, hasta aproximadamente del 0,8 al 1,5%. La composi-  
30 ción se caracteriza además, en el caso de calidad para altas tempe-



322031 2

1 raturas, porque el análisis químico mostrará que se encuentran presen  
tes uno o mas elementos del grupo de los óxidos de calcio y de magne-  
sio en una cantidad total de por lo menos 3,3 veces el contenido de  
5 piedra silícea, de alúmina, titanio y alcalies. La cal (CaO) y la  
magnesia se suministran por el agregado como aglutinante, corriente-  
mente hidratos comerciales. La piedra silícea o cuarcita empleadas en  
las composiciones pueden ser cualquiera de los tipos comunmente uti-  
lizados en la fabricación de ladrillos de sílice, con el nivel de pu-  
reza que determine el que haya de fabricarse el ladrillo corriente o  
10 el de calidad para altas temperaturas. Según es extraido, el mineral  
silíceo debe consistir de cuarcita en forma masiva o de granos aglo-  
merados de cuarcita. También son adecuadas otras formas de piedra si-  
líceas utilizadas para la fabricación de ladrillos de sílice.

15 El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) que se utiliza en el invento, se  
añade como un ingrediente de mezcla independiente (es decir, se encuen-  
tra además del  $TiO_2$  que aparece como una impureza en la piedra silí-  
cea). Nosotros preferimos una forma de calidad pigmentaria. Dicho dió-  
xido de titanio es corrientemente un precipitado o condensado de un  
fluido. Preferiblemente, el óxido está finamente dividido en una am-  
plitud tal que sustancialmente la totalidad de las partículas son de  
20 cinco micrones de tamaño o menos. Tal finura es importante para la  
obtención de un ladrillo suficientemente denso y debe considerarse co-  
mo crítica para tal finalidad. El mismo es incorporado a la mezcla de  
cualquier forma que lleve consigo una total dispersión del dióxido de  
titanio a través de la mezcla. Basado en la mezcla resultante, apro-  
ximadamente de un 2 a un 5% del dióxido de titanio se utiliza, siendo  
25 aproximadamente la gama preferida de un 3 a un 4 %.

30 La cal utilizada para el aglutinamiento corrientemente será  
cal comercial hidratada. También es utilizable la cal dolomítica  
(CaO.MgO) y también corrientemente será añadido como el hidrato. Cuan



322031<sup>20</sup>

1 do la magnesia (MgO) se utiliza sola será preferible usar magnesia  
 ligeramente quemada y facilmente hidratable (Magnesia cáustica). No  
 existe nada en tales prácticas que sea bien conocido en la técnica  
 de la fabricación de ladrillos de sílice. La cal o magnesia añadidas  
 5 a la mezola es mencionada como aglutinante pues se dispone de ellas  
 como aglutinante para el ladrillo cocido y también proporciona resis-  
 tencia al ladrillo crudo. En la fabricación de los ladrillos de síli-  
 ce, corrientemente la cal se utiliza en cantidades del 1 al 5% (so-  
 bre la base de CaO); la magnesia se utiliza menos corrientemente.

10 El ladrillo de sílice del invento está fabricado corriente-  
 mente en una prensa mecánica, en una prensa de impacto o mediante un  
 proceso moldeador manual, de acuerdo con las técnicas normales desa-  
 rrolladas en la producción de los refractarios de sílice para altas  
 temperaturas y corrientes. En los siguientes ejemplos se empleó el  
 15 método de la prensa mecánica normal de fabricación de ladrillos de  
 sílice. Los componentes fueron triturados y perfectamente mezclados  
 para proporcionar una molturación típica para la fabricación de ladri-  
 llos, como sigue :

	Malla Tyler	Porcentaje
20	-6 + 10	10
	-10 + 28	30
	-28 + 65	16
	-65	44

25 Aproximadamente un 5% de agua, en peso, fué añadida así como  
 un 1% aproximadamente de un licor sulfítico concentrado, agente aglu-  
 tinante provisional. La mezcla fué prensada en forma de ladrillo a  
 aproximadamente 8.000 libras por pulgada cuadrada (562,46 Kg/Cm<sup>2</sup>),  
 con unas dimensiones de 9 X 4.1/2 X 3" (228,6 X 114,3 X 76,2<sup>mm</sup>). El  
 ladrillo fué retirado de la prensa y secado durante aproximadamente  
 30 24 horas a 250°F (121,11°C). El ladrillo secado fué cocido en un hor-

322031 2



1 no de túnel durante 5 días alcanzando una temperatura máxima de 2.700°F (1.482,2°C).

5 La cuarcita utilizada en éstos ejemplos produjo un análisis de aproximadamente 99.5% de SiO<sub>2</sub>, con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + alcalies el resto. El dióxido de titanio añadido fué de calidad pigmentaria según es suministrado por la National Lead Company y todo él era de menos de 5 micrones de tamaño de partículas. Se añadieron pequeñas cantidades de ceniza de pirita de hierro de -150 mallas y de alúmina, para aumentar la resistencia del ladrillo (con alguna pérdida de refractaridad). Similarmente es utilizable cualquier arcilla aluminosa, y mineral de hierro u óxido de hierro. Los componentes 10 de la mezcla y los datos técnicos obtenidos sobre el ladrillo resultante se muestran en el Cuadro I.

CUADRO I

	1	2
15		
Cuarcita, porcentaje	96	93
Cal hidratada, porcentaje	3,2	3,2
ceniza de pirita de hierro porcentaje	0,3	0,3
20 Alúmina, porcentaje	0,5	0,5
Dióxido de titanio, porcentaje	—	3
Módulo de ruptura, 1b/pulg <sup>2</sup>	850 (59,76Kg/cm <sup>2</sup> )	1430 (100,54Kg/cm <sup>2</sup> )
Densidad volumétrica, 1b/pié <sup>3</sup>	107 (1714,05Kg/m <sup>3</sup> )	122 (1954,34 Kg/m <sup>3</sup> )
Porosidad aparente, porcentaje	24	18
25 Resistencia trituración en frío lbs/pulg <sup>2</sup> .	7.400(520,27Kg/cm <sup>2</sup> )	7.390 (519,57 Kg/cm <sup>2</sup> )

Prueba de heladicidad de la sílice

(GRAVEDAD DE LA FISURACIÓN CUANDO SE CALIENTA A 1500°F- (815,56°C) EN UNA PROPORCION DETERMINADA)

322031 20



1		1	2
	Razón de calentamiento 300°F/hora. (148,8°C)	Considerable	Ninguna
	Razón de calentamiento 500°F/hora. (260,0°C)	Grave	Moderada

5 También se tomaron las mediciones de la conductibilidad térmica en las mezclas, indicándose en el Cuadro II.

CUADRO II

10	Temperatura media, °F	°C	Conductibilidad térmica	
			1	2
	200	93,33	6,7	9,4
	800	426,67	8,4	11,8
	1.200	648,89	9,4	12,9
15	1.600	871,11	10,5	11,5
	2.000	1093,3	11,5	15,0

20 Puede observarse que la adición del dióxido de titanio mejoró cada una de las propiedades ensayadas, con excepción a la resistencia a la trituration en frio que fué sustancialmente la misma. La resistencia del ladrillo, según se comprobó por el módulo de ruptura, fué mejorada grandemente.

25 En la técnica de los refractarios es bien conocido que la resistencia transversal de los cuerpos refractarios se comporta perfectamente en relación directa con la resistencia a la abrasión. El módulo de ruptura es un ensayo normal en los estudios de los refractarios. Se determina con un sencillo aparato, que muestra un buen grado de precisión, y proporciona una excelente medición de la fuerza de cohesión. Por tanto, su determinación se hace frecuentemente en lugar del ensayo de abrasión que requiere un equipo mucho mas complicado. En consecuencia, en el presente caso, el aumento en resistencia que se indi-

30

322031



1 ca para la mezcla nº 2 es indicativo de la mayor mejora en la resis-  
tencia a la abrasión.

5 La resistencia de los ladrillos de sílice ha constituido siem-  
pre un problema para el fabricante de refractarios. Se ha trabajado  
mucho en los pasados años para producir trabazones mas fuertes sin  
afectar gravemente a las propiedades inherentes de los ladrillos.  
Un bajo módulo de ruptura es muy probable que produzca esquinas y can-  
tos rotos durante la manipulación y el envío. Pequeñas variaciones  
en la mezcla, en la graduación de tamaños, o al prensar las mezclas  
10 corrientes puede producir que el ladrillo sea demasiado débil para  
ser utilizado satisfactoriamente. El aumento casi duplicado en la  
resistencia proporcionada por la adición de un 3% de dióxido de ti-  
tanio, es por lo tanto una gran mejora.

15 El benefico efecto producido sobre la resistencia al descasca-  
rillado térmico por la adición del dióxido de titanio, aparece tam-  
bién claramente por el anterior Cuadro I. El ladrillo de sílice de-  
be ser calentado lentamente hasta aproximadamente 1.500°F (815,56°C)  
a causa de que la mayoría de su dilatación térmica ocurre por debajo  
de dicha temperatura, siendo extremadamente susceptible al descas-  
carillado por debajo de tal cifra. Puede observarse que la mezcla nº  
20 2 no mostraba fisuración alguna al calentarse a 400°F (204,44°C) por  
hora en tanto que el ladrillo corriente para altas temperaturas se  
agrietaba considerablemente. También, cuando se calentó a 500°F  
(260,0°C) por hora, el ladrillo con la adición del dióxido de tita-  
nio se agrietó solo moderadamente en tanto que el ladrillo corrien-  
te resultó inútil.

25 El aumento en conductibilidad térmica resultante de la adición  
del dióxido de titanio aparece claramente de los resultados indica-  
dos en el Cuadro II.

30 Los ladrillos para altas temperaturas para los hornos de coque

322031

20



1 tienen un menor contenido de alúmina (es decir, de menos de 0,3%)  
y de óxido de hierro que los ladrillos de sílice corrientes. Un la-  
drillo ejemplar para altas temperaturas, consiste en un 96,5% de cuar-  
cita y un 3,5% de cal hidratada. En consecuencia, la resistencia to-  
5 tal del ladrillo será inferior que la del ladrillo corriente. Esta  
mayor resistencia es particularmente necesaria para permitir una ma-  
nipulación y envío con seguridad de las formas para hornos de coque  
y para reducir la rotura durante el tránsito. El mayor contenido de  
alúmina y de óxido de hierro puede obtenerse añadiendo menores can-  
10 tidades de alúmina y de mineral de hierro o de óxido de hierro que  
las que se hacen con los ladrillos corrientes en los ejemplos del  
cuadro I, o utilizando cuarcita menos pura que contiene óxido de hie-  
rro y alúmina. Sin embargo, la adición de un 2 a un 5 por ciento de  
dióxido de titanio a la mezcla utilizada para la fabricación de la-  
15 drillos de sílice para altas temperaturas, aumentará cada una de  
las propiedades antes ensayadas aproximadamente en la misma propor-  
ción que se hizo con los ladrillos corrientes. En consecuencia, pue-  
de apreciarse que cuando la elección del tipo de ladrillo de sílice  
depende de la resistencia, debe emplearse el ladrillo del tipo para  
20 altas temperaturas (es decir, conteniendo no mas de un 0,5% total  
de  $Al_2O_3$  .  $TiO_2$  y alcalíes inicialmente), que contiene dióxido de ti-  
tanio adicional.

Como puede observarse de lo anterior, la adición del dióxido de  
titanio al ladrillo de sílice proporciona un ladrillo de incrementa-  
25 da resistencia a la abrasión, mayor resistencia al choque térmico, ma-  
yor densidad y mayor conductibilidad térmica. Sin embargo, las adi-  
ciones del dióxido de titanio tienen un efecto algo deletéreo sobre  
la refractaridad del ladrillo y, por lo tanto, no puede tolerarse con  
seguridad mas de un cinco por ciento.

30 En las anteriores exámen y descripción, todos los porcentajes

322031

20



1 lo son en peso, salvo lo establecido en contrario, De forma similar  
los ladrillos se prepararon mediante las técnicas corrientes y los  
datos apropiados obtenidos en los ensayos que son normales en las  
técnicas de los refractarios.

5 Así descrito detalladamente el invento y con suficiente parti-  
cularidad para que los versados en la técnica puedan llevarlo a la  
práctica, lo que se desea proteger por la Patente se determina en  
las siguientes

#### REIVINDICACIONES

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

15 1ª.- Mejoras en la fabricación de ladrillos refractarios co-  
cidos de sílice formados con una mezcla refractaria de tamaños gra-  
duados para la fabricación de ladrillos consistente, en peso, esen-  
cialmente de aproximadamente de un 1 a un 5 por ciento total de por  
lo menos un elemento del grupo que comprende el óxido de calcio y el  
óxido de magnesia, de aproximadamente el 90 al 98% de piedra silícea  
no mas de un 1,5% en peso de  $Al_2O_3$ .  $TiO_2$  y alcalíes en dicha piedra  
20 silícea, caracterizadas por la mejora consistente en aproximadamente  
el 2 al 5% de  $TiO_2$  como un constituyente independiente de la mezcla,  
caracterizándose tal ladrillo por la resistencia a la abrasión, la  
resistencia al choque térmico, su aumentada densidad y su buena con-  
ductibilidad térmica.

25 2ª.- Mejoras en la fabricación de ladrillos refractarios cocidos  
de sílice, según la reivindicación 1, caracterizadas porque la cita-  
da mezcla contiene titanio en la cantidad de aproximadamente el 3 al  
4%.

30 3ª.- Mejoras en la fabricación de ladrillos refractarios coci-  
dos de sílices según la reivindicación 1, caracterizadas porque la  
citada mezcla contiene hasta aproximadamente el 0,3% de un material



322031

1 elegido del grupo consistente en el óxido de hierro y el mineral de  
hierro, y hasta aproximadamente el 0,5% de un material seleccionado  
del grupo consistente en alúmina y arcilla aluminosa.

5 4º.- Mejoras en la fabricación de ladrillos refractarios cocidos de sílice, según la reivindicación 2, caracterizadas porque el citado titanio es sustancialmente todo él de 5 micrones o menos.

5º.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: MEJORAS EN LA FABRICACION DE LADRILLOS REFRACTARIOS.

10 Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 20 Enero 1966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

Firmado: Juan Pedraza

15

20

25

30