

10 MAR 1971



387624

P.- 46.896

387624

OZ-22/P-1736

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C04</u>
SUBCLASE <u>B</u>

**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de AKADEMIA GORNICZO-HUTNICZA IM.STANISLAWA STASZICA

entidad / ~~de nacionalidad~~ polaca

con domicilio en Al. Mickiewicza 30, Cracovia, Polonia.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MATERIALES REFRACTARIOS RESISTENTES A LA HIDRATAACION"  
(Clase Internacional C04b)

387624

10 MAR 1951



El objeto del invento es un procedimiento de fabricación de productos refractarios resistentes a la hidratación a partir de materias primas calcáreas y/o dolomíticas.

Los procedimientos conocidos de transformación de piedras calcáreas y dolomíticas en productos refractarios están basados en primer lugar en la preparación a partir de ellos del semiproducto fritado, y a continuación en la trituración de este semiproducto, y en el moldeo a partir de este, con adición de un aglutinante anhidro, de productos, que son sometidos a cocción o son empleados en estado no cocido.

En estos procedimientos se intenta alcanzar un fritado lo más intenso que sea posible del semiproducto, denominado clínquer, dado que esto influye ventajosamente sobre la resistencia ulterior de los productos a la acción destructiva de la humedad.

Un fritado intenso consiste en la obtención de una pequeña porosidad del material y en el aumento en éste de los tamaños de cristales de óxido de calcio hasta un tamaño del orden desde algunas micras hasta algunas decenas de micras, lo cual da lugar a una reducción de su reactividad con relación al agua.

Tal fritado para piedras calcáreas o dolomíticas químicamente puras se logra por aplicación de temperaturas de fritado muy elevadas incluso hasta de 1.800° C, o por introducción en las materia prima de aditivos de fritado, sobre todo de óxidos del tipo  $R_2O_3$ .

La resistencia a la hidratación así obtenida del clínquer y de los productos es, no obstante, demasiado pequeña para un cierto número de aplicaciones industriales,

387624

10



particularmente para productos de cal. Además, temperaturas de fritado muy elevadas presentan muchas dificultades técnicas y económicas.

5 La misión del presente invento es la de aumentar la resistencia a la hidratación de productos calcáreos y dolomíticos y reducir de la temperatura de fritado del semiproducto.

10 Se alcanza esta misión por medio del procedimiento de fabricación de productos refractarios a partir de materias primas calcáreas o dolomíticas, según el invento, que consiste en mezclar la materia prima con cloruro de calcio o cloruro de cal en cantidad de 1 hasta 12 % en peso y después en fritar a la temperatura de 800 hasta 1.600° C el material briqueteado o granulado.

15 El semiproducto obtenido es triturado, después de lo cual se forma a partir de este una pasta de moldeo de productos, mezclandola con un aglutinante, que contiene agua o es anhidro, o con una cantidad de cloruro de calcio o de lechada de cal tal que el contenido total de cloruro de calcio en los productos se eleva a 2 - 20 % en peso con  
20 relación al óxido de calcio.

A partir de la pasta así preparada se moldean productos, los cuales son aplicados en forma no cocida o son cocidos a temperaturas de 800 a 1.300° C o a temperaturas de 1.300 a 1.700° C.  
25

En el caso de la cocción de productos a altas temperaturas, se añade a los productos, después de la cocción, un agente de impregnación de alquitran en una cantidad superior a 3 % en peso.

30 El procedimiento de fabricación de productos re-



fractarios resistentes a la hidratación a partir de mate-  
rias primas calcáreas o dolomíticas, según el invento, con-  
siste en que los materiales calcáreos de cualquier clase,  
es decir además de piedras calcáreas y dolomíticas crudas,  
5 que deben ser trituradas, también cal hidratada, convenien-  
te para el mezclado directo y que no desarrolla en el fil-  
trado cantidades de gas tan grandes como las materias pri-  
mas que contienen carbonato, son mezclados con cloruro de  
calcio en cantidad de 1 a 12 % en peso. El cloruro de cal-  
10 cio es aplicado en una forma cualquiera, y también en for-  
ma de cloruro de cal con un contenido equivalente de cloro.

Como resultado de los ensayos se ha comprobado  
un fenómeno de acción particular de cloruro de calcio sobre  
los productos refractarios que contienen óxido de calcio  
15 en su composición. Estos productos refractarios, calcinados  
en una mezcla con cloro de calcio, muestran el crecimiento  
de los cristales de cal ya a temperaturas muy bajas, a par-  
tir de 800° C, especialmente gracias a la formación de la  
fase líquida a partir de cloruro de calcio.

20 Los cristales de cal alcanzan en estas circuns-  
tancias una forma redondeada, ventajosa desde el punto de  
vista de su reactividad ulterior. Esta acción de la fase  
líquida se extiende a las temperaturas más elevadas, hasta  
de 1.600° C, a pesar de una evaporación intensa y de esca-  
25 pe de cloruro de calcio desde el material.

El producto calcáreo y dolomítico, calcinado con  
una adición de cloruro de calcio, se comporta, en contacto  
con la humedad atmosférica, de modo diferente que los clín-  
quers conocidos, obtenidos a partir de estas materias pri-  
30 mas. Especialmente, este no es susceptible de fisuración y

387624 10 MAR 1961



pulverización a causa de la formación de hidróxido de calcio, sinó que forma sobre la superficie y en los poros un hidrato complejo, que bloquea el acceso del vapor de agua a los cristales de cloruro de calcio.

5                    Gracias a esta circunstancia, se le puede transformar en productos refractarios resistentes a la hidratación. Se alcanza este efecto a pesar del hecho de que el semiproducto obtenido se distingue por una porosidad aumentada, provocada por la evaporación de cloruro de calcio.

10                    La mezcla de materia prima o dolomítica con cloruro de calcio es moldeada en forma de briquetas, gránulos o granos, utilizando métodos conocidos, por ejemplo por moldeo por compresión, repulsión o granulación. A continuación, el material briqueteado o granulado es fritado por  
15                    medio de instalaciones conocidas, por ejemplo hornos, parrillas, cámaras de fluidificación y otros aparatos, hasta temperaturas de 800 - 1.600° C.

                    El semiproducto así obtenido es triturado y a partir de este por mezclado con un aglutinante apropiado  
20                    se fabrica, una pasta para moldeo de productos.

                    Gracias a la resistencia a la hidratación del semiproducto se emplean aquí aglutinantes apropiados, que forman suspensiones y soluciones acuosas, tales como: lejía al sulfito, lechada de cal o cloruro de calcio, de los  
25                    cuales se pueden introducir de esta manera según las necesidades en las pasta de productos cantidades adicionales.

                    También se pueden aplicar aglutinantes anhidros conocidos en la fabricación de productos de cal y de dolomía, tales como alquitrán, brea, aceites y otros materiales. La cantidad total de cloruro de calcio con relación  
30



al óxido de calcio en los productos debe estar contenida dentro de los límites de 2 a 20% en peso.

5 La pasta así preparada es sometida adicionalmente a la maduración en condiciones atmosféricas ordinarias o a una temperatura y con una humedad relativa elevadas o se pueden moldear directamente los productos a partir de esta pasta, empleando procedimientos de configuración conocidos, particularmente el moldeo por compresión bajo una presión de 200 a 1200 kg/cm<sup>2</sup>.

10 En los casos de productos de los que se exige una pequeña porosidad del material, por ejemplo en instalaciones donde se produce una fuerte corrosión del revestimiento refractario, se utiliza la fase líquida que se forma a partir de cloruro de calcio para el apisonado del material a temperatura elevada, en el cual esta fase le proporciona una plasticidad apropiada. Los productos son  
15 moldeados en caliente, dentro de los límites de temperatura de 400 a 800°C, por compresión, repulsión o centrifugación.

20 En los casos de productos no conocidos, se introduce en la pasta, preparada a partir del semiproducto, un aglutinante en forma de alquitrán o de brea en cantidad de 5 a 15% en peso. El contenido de aglutinante influye ventajosamente de este modo sobre la resistencia a la  
25 corrosión de los productos. Esta resistencia puede ser aumentada por la introducción en la pasta de 2 a 15% en peso de sustancias que contienen carbono, en forma de coque triturado, virutas de los electrodos de carbono, grafito, u otros materiales. La presencia del cloruro de calcio en  
30 la pasta hace que esta adición no influya sobre la coheren-

387624



cia del material de manera tan desventajosa como se ha podido observar hasta el presente. Los productos no cocidos, así fabricados, están destinados a trabajar en atmósfera oxidante.

5 En el caso de aplicación de productos no cocidos en atmósfera oxidante, estos pueden mostrar durante el trabajo en combustión del horno, en el cual han sido instalados, una contracción que resulta de la descomposición a temperaturas elevadas del hidrato formado anteriormente en el material. También su coherencia a estas temperaturas puede disminuir considerablemente.

10 Con el fin de evitar estos fenómenos, se introducen en la pasta preparada a partir del semiproducto, dos grupos de aditivos. El primer grupo comprende aditivos, que provocan una expansión o dilatación del material, que compensa la contracción. Estos aditivos son sustancias metálicas pulverizadas, que se dilatan como consecuencia de la oxidación, tales como : silicio, ferrosilicio, ferrocromo y otros, empleadas en cantidades de 1 a 10% en peso y diversas formas de óxidos de silicio y de aluminio, que entrañan una dilatación del material en el curso de la reacción con óxido de calcio, la cual interviene en la fase sólida a elevadas temperaturas.

15 En el caso de introducción en la pasta de aditivos que reaccionan con óxido de calcio, para formar silicato bicálcico, se deben mezclar primero estos aditivos con un estabilizador apropiado que contiene compuestos de boro, fósforo, cromo, etc., con el fin de evitar el conocido fenómeno de la dispersión del producto de reacción.

20 El segundo grupo comprende aditivos que agluti-



nan el material e impiden de este modo una reducción excesiva de su coherencia durante el trabajo en combustión, tal como: vidrio soluble, cementos hidráulicos, sulfatos y fosfatos de metales, polímeros orgánicos y otros. Dado que estos aditivos son introducidos ordinariamente en forma de soluciones o de suspensiones acuosas, estos no se podrían aplicar para la aglutinación de pastas que contenían cal libre en vistas de la hidratación rápidamente progresiva de productos fabricados a partir de estas pastas.

Por el contrario, las pastas preparadas a partir del semiproducto, fabricado por el procedimiento según el invento, son resistentes a la hidratación de esta manera.

En muchos casos de aplicación de productos no cocidos, es ventajoso comprimir en sus paredes, durante el moldeo, armaduras de chapas de acero por medio de los procedimientos aplicados para la fabricación de productos refractarios de magnesia y de cromo-magnesia.

Los productos obtenidos por el procedimiento según el invento, gracias a la presencia de  $\text{CaCl}_2$ , son más resistentes a la acción destructiva del óxido de hierro, que se forma en el curso de la oxidación de la chapa, que los productos calcáreos y dolomíticos fabricados por los procedimientos conocidos.

En ciertos casos, dependiendo de las condiciones de trabajo y del destino de los productos, se recomienda aplicar, a costa de una cierta reducción de las propiedades refractarias, aditivos de fritado, tales como: óxidos de hierro y de aluminio, mineral de cromo, arcilla, escorias y otros materiales. Estos aditivos son introducidos en forma triturada en cantidad de 0,5 a 5% en peso en

38762410



la mezcla, destinada a la fabricación del semiproducto, o en la pasta destinada al moldeo de productos.

5 A veces es conveniente modificar la composición de la pasta de otro modo, especialmente reemplazando una parte o la totalidad de la fracción de polvo de semiproducto con granulometría por debajo de 0,2 mm por la misma fracción de magnesia fritada o clínquer de magnesita, de periclasa o de desechos de productos de magnesia.

10 Los productos moldeados son cocidos a temperaturas inferiores a las convencionalmente aplicadas, especialmente a temperaturas de 800 a 1300°C o a altas temperaturas dentro de los límites de 1300 a 1700°C. La cocción a bajas temperaturas provoca una fusión de cloruro de calcio y un mejor revestimiento de granos de óxido de calcio con éste.

15 En el caso de la cocción a altas temperaturas se aplica la impregnación de productos cocidos con brea o alquitrán fundido, lo cual aumenta la resistencia a la hidratación y a la corrosión de los productos. Esta impregnación se efectúa por medio de cantidades de sustancias impregnantes, mayores que las cantidades de estas sustancias que se emplean en los procedimientos conocidos de fabricación de productos calcáreos y dolomíticos, especialmente en una cantidad tal que el contenido en carbono del residuo después de la coquificación sea superior a 3% en peso.

20  
25  
30 La necesidad de emplear una cantidad más elevada de sustancias impregnantes resulta del hecho de que dentro de los límites de temperatura de 1300 a 1750°C el cloruro de calcio fundido se evapora parcialmente desde el



material, dejando un considerable volumen de poros, mayor que en los productos calcáreos y dolomíticos obtenidos por el procedimiento tradicional.

5 Una protección adicional contra la hidratación de los productos después de la cocción se obtiene impregnándolos con una solución acuosa o alcohólica de cloruro de calcio, que cubre exactamente las superficies interiores de poros del material.

10 Como resultado de los exámenes, se ha comprobado que las pastas que contienen cloruro de calcio muestran a las elevadas temperaturas una dilatabilidad ligada con la presión de los vapores de este componente después de la fusión. Este fenómeno fué utilizado en una variante del procedimiento de fabricación de productos resistentes a  
15 la hidratación de productos refractarios a partir de materias primas calcáreas o dolomíticas, según el invento, que consiste en preparar productos refractarios directamente a partir de piedra caliza o dolomita cruda, triturada, evitando la operación de preparación del semiproducto. Entonces se introduce la cantidad total prevista de cloruro de  
20 calcio, es decir de 1 a 12 % en peso, en la pasta, preparada a partir de la materia prima y aditivos, y se moldean a continuación los productos.

25 Los productos son sometidos a la cocción, durante la cual el cloruro de calcio compensa la contracción del material, provocada por la descomposición de materias primas de carbonato a elevadas temperaturas.

30 Los productos son cocidos a temperaturas de 800 a 1.300° o de 1.300 a 1.750° C, para lo cual, en el segundo caso, de manera análoga a los productos obtenidos a

38762410 NA



partir del semiproducto, los productos cocidos son impregnados con alquitran o brea fundida.

El procedimiento de fabricación de productos refractarios resistentes a la hidratación a partir de materias primas calcáreas o dolomíticas, según el invento, asegura la obtención de productos caracterizados por una resistencia de una duración de varios meses a la acción de la humedad atmosférica y a la acción de escorias férricas y por propiedades refractarias muy elevadas que exceden de 2.000° C.

Ejemplo I.- La cal hidratada, obtenida a partir de piedra calcárea con un contenido por debajo de 2 % en peso de aditivos, es mezclada con cloruro de calcio dihidratado en cantidad de 5 % en peso, y a partir de la mezcla obtenida, después de un ligero humedecimiento, se moldean briquetas bajo una presión de 200 kg/cm<sup>2</sup>.

Las briquetas son cocidas a 1.100° C en un horno de gas y el semiproducto obtenido es triturado para formar granos con dimensiones hasta de 3 mm. De modo separado se prepara en un triturador o molino de bolas una fracción de polvo con granulometría por debajo de 0,1 mm. y se añade 20 % en peso de esta fracción al semiproducto granulado.

Seguidamente se mezcla la totalidad con cloruro de calcio en cantidad de 2 % en peso en forma de una solución acuosa densa. A partir de la pasta así obtenida se moldean, bajo una presión de 1.000 kg/cm<sup>2</sup>, los productos refractarios y se cuecen a 1.500° C. Después del enfriamiento se impregnan los productos con brea fundida a una temperatura de aproximadamente 180° C, después de la pre-



cedente puesta en vacío en la cámara de vacío, obteniendo una saturación total de los poros del material con brea, y a continuación se les somete a coquificación a 700° C en atmósfera reductora.

5 El contenido de sustancias carbonosas en el material se eleva a 10,5 % en peso.

Los productos obtenidos están caracterizados por elevadas propiedades refractarias que exceden de 2.000° C y, además, por una resistencia de duración de varios meses a la influencia de la humedad y por una resistencia a la acción de escorias férreas.

10

Ejemplo II.- La pasta preparada de semiproducto, igual que en el Ejemplo I, es mezclada en caliente con coque triturado por debajo de 0,5 mm. en cantidad de 5 % en peso y con alquitran mineral anhidro en cantidad de 10 % en peso. A partir de la pasta se moldean bajo una presión de 1.200 kg/cm<sup>2</sup> productos destinados a la aplicación en atmósfera no oxidante en estado no cocido.

15

Ejemplo III.- Se prepara la pasta, igual que en el Ejemplo I, excepto que en lugar de la fracción de polvo del semiproducto se emplea la fracción de polvo de residuos de productos de magnesita. A la pasta se añade polvo metálico de ferrosilicio en cantidad de 2 % en peso y una solución comercial de vidrio soluble de sodio en cantidad de 5 % en peso. A partir de la mezcla se moldean bajo una presión de 1.200 kg/cm<sup>2</sup> productos, comprimiendo sobre las cuatro paredes longitudinales revestimientos de chapa de acero. Los productos están destinados a la aplicación en estado no cocido en atmósfera oxidante. La contracción de los productos a temperatura de régimen no excede de los

20

25

30

387624<sup>o</sup> MA



valores normalmente admisibles. Los productos no son susceptibles de cambios externos durante un almacenaje y un transporte de larga duración.

5 Ejemplo IV.- Piedra calcárea cruda con un contenido por debajo de 2 % en peso de aditivos, triturada hasta una granulometría por debajo de 1 mm., es mezclada con cloruro de calcio en cantidad de 5 % en peso y con lejía al sulfito en cantidad de 3 % en peso. A partir de la pasta así formada se moldean los productos bajo una presión  
10 de 300 kg/cm<sup>2</sup> y se cuecen a la temperatura de 1.500<sup>o</sup> C. Después del enfriamiento, los productos son impregnados con brea, igual que en el Ejemplo.I.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Polonia el 27 de Enero de 1.970 con el número P. 138 425, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:  
25

1<sup>o</sup>.-Un procedimiento de fabricación de materiales refractarios resistentes a la hidratación a partir de materias primas calcáreas o dolomíticas, caracterizado porque la materia prima triturada es mezclada con cloruro de calcio  
30 o cloruro de cal en cantidad de 1 a 12 % en peso, a conti-



nuación la mezcla es briquetada o granulada y es fritada a temperaturas de 800 a 1.600<sup>o</sup> C, y a partir del semiproducto obtenido se prepara, después de la trituración, la pasta de moldeo de productos por mezclado de este semiproducto con un aglutinante, que contiene agua o es anhidro, o con una cantidad de cloruro de calcio o de lechada de cal tal que el contenido total de cloruro de calcio en los productos con relación al óxido de calcio se eleva a 2-20 % en peso, después de lo cual, a partir de la pasta preparada, se moldean productos, los cuales se aplican en forma no cocida o se cuecen a temperaturas de 800 a 1.300<sup>o</sup> C o a una temperatura de 1.300 a 1.750<sup>o</sup> C.

2<sup>o</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la materia prima o en la pasta, preparada a partir del semiproducto, se introducen aditivos de fritado tales como: óxidos de hierro y de aluminio, mineral de cromo, arcilla, escorias.

3<sup>o</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque una parte o la totalidad de la fracción de polvo de semiproducto se reemplaza por una fracción de polvo de magnesita fritada.

4<sup>o</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los productos, después de la cocción a la temperatura de 1.300 - 1.750<sup>o</sup> C, son impregnados con alquitrán o brea en una cantidad tal que el contenido en carbono del residuo en los poros después de la coquificación se eleva por encima del 3 % en peso.

5<sup>o</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los productos, después de la cocción, son impregnados con una solución acuosa o alcohó-

387624

10 MAR



lica de cloruro de calcio.

6<sup>o</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los productos son moldeados directamente a partir de la pasta, preparada a partir de la materia prima en la que se introduce del 1 al 12 % en peso del cloruro de calcio.

7<sup>o</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los productos son moldeados a partir de la pasta, preparada del semiproducto, por prensado, repulsión o centrifugación en caliente a la temperatura de 400 a 800<sup>o</sup> C.

8<sup>o</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la pasta preparada a partir del semiproducto se introduce adicionalmente 2 - 15 % en peso de coque triturado, desechos de electrodos, grafito u otros materiales, y como aglutinante 5 - 15 % en peso de alquitrán o de brea, y los productos son empleados en la forma no cocida.

9<sup>o</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la pasta preparada a partir del semiproducto se introducen aditivos que compensan la contracción al fuego, tales como silicio metálico, ferrosilicio, ferrocromo y otros, y óxidos de silicio o de aluminio, así como aditivos aglutinantes, tales como: vidrio soluble, cementos hidráulicos, sulfatos, fosfatos de metales, polímeros orgánicos y otros, y porque los productos moldeados son empleados en la forma no cocida.

10<sup>o</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3 y 8 - 9, caracterizado porque durante el moldeo de productos se comprimen sobre sus paredes armaduras de chapa

387624



10 MAR.

de acero.

11º.- Un procedimiento de fabricación de materiales refractarios resistentes a la hidratación.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 MAR. 1971

P. A.

Alberio *Alberio*  
Por Poder *Alberio*

5.3.71  
MER/.

*12/*