

402063

402063

P. 750618

E-655

40206

Int. Cl.:	CO4B

25 ABR 1963



**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C	
CLASE	_____
SUBCLASE	_____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ELKEM A/S

entidad / ~~de nacionalidad~~ noruega

con domicilio en Elkemhuset, P.O. Box 5430, Majorstua Oslo, Noruega

por: "METODO PARA PRODUCIR LADRILLOS DE SILICE A PARTIR DE UN MATERIAL QUE CONTIENE SiO<sub>2</sub> FINAMENTE DIVIDIDO", (Clase Internacional CO4b)

402063



La presente invención se refiere a la producción de material refractario, y especialmente a la producción de ladrillo de sílice con estructura de tridimita, a partir del polvo de  $\text{SiO}_2$  que puede ser precipitado de los gases de desecho de hornos de fusión que producen silicio metálico o aleaciones que contienen silicio. Este polvo, que está muy finamente dividido (coloidal), puede contener aproximadamente 98% de Si.

Se ha propuesto anteriormente la utilización del polvo de  $\text{SiO}_2$  para producir ladrillo refractario, y controlar el procedimiento de calcinación de tal manera que se forme cristobalita. Según este procedimiento, la inversión a cristobalita se efectúa por calcinación en el intervalo de temperaturas de 800 a 1300°C. Sin embargo, la modificación cristobalítica tiene propiedades que en muchos sentidos le hacen inútil en refractarios. Esto es debido al hecho de que la cristobalita, a una temperatura de 270°C, está sujeta a una inversión de modificación que está acompañada por un aumento de volumen, de manera que el material es fácilmente agrietado por repetidos calentamientos y enfriamientos a través del intervalo de la temperatura de inversión. El cuarzo está sujeta a una inversión similar de modificación a 573°C. También la tridimita está sujeta a inversiones espontáneas a 117°C y 163°C, pero los cambios de volumen son aquí tan pequeños que no se consideran críticos. Además, un material tridimítico es muy resistente a los choques de temperatura a temperaturas elevadas, ya que la expansión térmica por encima de 250°C es despreciable.

Quando se emplean cuarcita o vidrio de sílice

402063

25



5 como materia prima para la producción de tridimita, siempre se forma una cristobalita primaria que luego se sigue invirtiendo a tridimita. Esta última inversión ha de ser lo más cuantitativa posible, ya que los contenidos de incluso el 5% de cristobalita en los ladrillos son considerados desfavorables para muchos fines.

10 Los ladrillos de tridimita se fabrican usualmente por calcinación de materia prima mineral tal como cuarcita o calcedonia, y el material es calcinado a temperaturas de 1400 a 1500°C. Se debe añadir hasta 5% de CaO, en parte para catalizar la inversión a tridimita, y en parte para establecer uniones de silicato cálcico entre los granos de tridimita. Se obtiene simultáneamente el que el pequeño contenido de  $Al_2O_3$  en la materia prima se haga inofensivo. Se pueden producir materiales porosos por adición de serrín, poliestireno expandido, etc, a la mezcla.

20 Una de las dificultades relacionadas con el método conocido para producir ladrillos de sílice es que las inversiones cuarzo-cristobalita-tridimita son tan lentas que el producto calcinado puede contener cuarzo y/o cristobalita que no han sido invertidos. Esto sucede especialmente cuando se produce material poroso, ya que las inversiones parecen transcurrir en tal material más lentamente que en el material compacto. Las calidades comerciales de ladrillo de sílice pueden contener cantidades aproximadamente iguales de cristobalita y de tridimita.

25 Además, las mezclas de cuarzo son difíciles de plastificar, lo que produce inconvenientes en la formación de la mezcla. Por ejemplo, tales mezclas no son

30



adecuadas para extrusión en la producción a escala industrial.

Los autores de la presente invención han hallado ahora que se pueden evitar estos inconvenientes cuando se usa como materia prima para la manufactura de ladrillos de tridimita el polvo de  $\text{SiO}_2$  que puede ser precipitado de los gases de desecho procedentes de hornos que producen silicio metálico o aleaciones que contienen silicio. Por uso de tales polvos se obtienen mezclas que tienen propiedades de plasticidad mejoradas, de manera que se les puede dar forma fácilmente por métodos de compresión o extrusión. Mediante una sola operación de calcinación se obtiene una inversión aproximadamente total a tridimita, debido al hecho de que la materia prima consiste en muy pequeñas partículas de vidrio de sílice.

Según el método de la presente invención, una mezcla humedecida de polvo de  $\text{SiO}_2$ , y posiblemente un material formador de poros, es plastificada por adición de  $\text{Ca(OH)}_2$  en cantidad de hasta el 5% en peso de los ladrillos ya calcinados. La cal tiene un fuerte efecto de plastificación, lo que indica que la cal se disuelve primero en la fase agua, y luego se une sobre la superficie de las partículas de sílice. La cal puede ser suministrada también en forma de lechada de cal o similares.

Cuando la mezcla ha sido amasada a fondo, se añade una cantidad aproximadamente equivalente de carbonato amónico, hidrogenocarbonato amónico, oxalato amónico u otra sal amónica, en polvo, lo que produce la precipitación de los componentes cálcicos difícilmente solubles. Las sales amónicas se disuelven rápidamente en el presente lí-

402063

25 APR 1972



quido, y durante el amasado continuo de la mezcla trans-  
formarán a la cal en un componente cálcico difícilmente  
soluble del que se supone que se deposita sobre las par-  
tículas de sílice en estado finamente dividido, mientras  
5 que el amoniaco liberado pasará a ser el agente plastifi-  
cante, tras la cal. Si la cal no es precipitada como sal  
difícilmente soluble, de la manera descrita, durante la  
operación de secado tendrá lugar un transporte de cal des-  
de el interior del ladrillo hasta su parte exterior, y es-  
10 to producirá durante la operación de calcinación unos en-  
cogimientos diferentes en la parte interior y exterior del  
ladrillo, lo que, de nuevo, produce el agrietamiento del  
ladrillo.

Quando la mezcla ya está amasada es calcina-  
15 da según una curva especial de temperatura, con un calenta-  
miento relativamente lento a través del intervalo de tempe-  
ratura de 800 a 900°C, antes de elevar la temperatura hasta  
aproximadamente 1400°C. De esta manera se forma cristobali-  
ta en una modificación activa que se caracteriza por nume-  
20 rosos defectos reticulares. Esta cristobalita es inverti-  
da a tridimita más fácilmente que la cristobalita, más pu-  
ra, que se forma por inversión a mayor temperatura.

La invención se ha descrito en lo que ante-  
cede en relación con el polvo de  $\text{SiO}_2$  que puede ser precipi-  
25 tado de los gases de desecho procedentes de diferentes pro-  
cedimientos metalúrgicos, pero también se pueden utilizar  
otros materiales de  $\text{SiO}_2$  muy finamente divididos, de carác-  
ter tanto amorfo como coloidal, por ejemplo tierra de dia-  
tomeas, como materia prima para el ladrillo de sílice.

30

Ejemplo 1



Una mezcla consistente en 150 g de polvo de  $\text{SiO}_2$ , 570 g de serrín y 1,35 litros de agua fué amasada durante aproximadamente 10 min, en un mezclador de escala de laboratorio. Luego se añadieron 40 g de hidróxido cálcico finamente molido, y la mezcla volvió a ser amasada durante 10 min. Al final se añadieron 60 g de hidrogenocarbonato amónico, y se volvió a amasar la mezcla durante 10 min.

La mezcla ya preparada era relativamente plástica, y se le dió a mano forma de ladrillos de 230 x 115 x 65 mm, en un simple molde de hierro. Los ladrillos ya moldeados fueron secados a temperatura ambiente durante de 12 a 15 horas, y luego fueron sometidos a secado a aproximadamente  $50^\circ\text{C}$ , en una cámara de secado, durante 48 horas, antes de ser calcinados. La operación de calcinación se efectuó en un horno de laboratorio con elementos Kanthal. Durante la calcinación, los ladrillos fueron calentados hasta aproximadamente  $450^\circ\text{C}$  en el curso de 2 horas, mantenidos a una temperatura de 450 a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas, y subsiguientemente se los siguió calentando hasta  $830^\circ\text{C}$ . La temperatura fué mantenida entre 830 y  $900^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 15 horas, y luego fué elevada hasta un máximo de temperatura de 1380 a  $1400^\circ\text{C}$ , que fué mantenida durante aproximadamente 10 horas. Luego se paró el horno, y los ladrillos fueron enfriados durante la noche.

Los ladrillos tenían los datos siguientes:

Porosidad 67%

Peso por unidad de volumen,  $0,74 \text{ kg/dm}^3$

402063



25 APR 1972

	Muestra I	Muestra II
Resistencia a la compresión del refractario	$t_a$ 1595°C	$t_a$ 1605°C
	$t_e$ 1630°C	$t_e$ 1625°C

5  $t_a$  se define como el límite de temperatura que corresponde a un encogimiento longitudinal del 0,6%, cuando la muestra es calentada bajo presión de 1 kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura se eleva según un diagrama normalizado de temperatura/tiempo.  $t_e$  se define como la temperatura que produce un encogimiento longitudinal del 40%, lo que corresponde a una rotura total.

10

#### Ejemplo 2

El método de producción fué el mismo que en el ejemplo 1, pero la mezcla de materia prima consistió en este caso en:

15

- 1500 g de polvo de SiO<sub>2</sub>
- 380 g de serrín
- 2 litros de poliestireno expandido
- 20 1,15 litros de agua
- 40 g de hidróxido cálcico Ca(OH)<sub>2</sub>
- 110 g de hidrogenocarbonato amónico

Los ladrillos calcinados tenían los siguientes datos:

- Porosidad 73%
- 25 Peso por unidad de volumen, 0,61 kg/dm<sup>3</sup>
- Resistencia a la compresión del refractario:  $t_a = 1630^\circ\text{C}$ ;
- $t_e = 1640^\circ\text{C}$

#### Ejemplo 3

30 Los ladrillos fueron comprimidos a un tamaño



de 225 x 115 x 70 mm, a partir de una mezcla consistente en:

- 5
- 150 g de polvo de  $\text{SiO}_2$
  - 570 g de serrín
  - 1 litro de agua
  - 40 g de hidróxido cálcico finamente dividido
  - 60 g de carbonato amónico

La resistencia total a la compresión durante la compresión fué 2100 kg.

- 10
- La calcinación se efectuó según el siguiente esquema:

	desde 0 hasta 450°C	aproximadamente 2 horas
	450°C	10 a 12 horas
15	desde 450 hasta 1400°C	12 horas
	1400°C	9 horas
	desde 1400 hasta 20°C	10 a 15 horas

Peso por unidad de volumen del ladrillo calcinado, 0,67 kg/dm<sup>3</sup>

- 20
- La presente solicitud que corresponde a la presentada en Noruega, el 26 de Abril de 1.971, bajo el número 1540/71, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

#### REIVINDICACIONES

- 30
- Los puntos de invención propia y nueva que



25 ABR 1972

402063

se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Método para producir ladrillos de sílice a partir de un material que contiene SiO<sub>2</sub> finamente dividido, en el que el material que contiene SiO<sub>2</sub> y posiblemente un material formador de poros son amasados y plastificados por adición de cal en presencia de agua, caracterizado dicho procedimiento porque el calcio es precipitado durante el amasado, en forma de sal de calcio difícilmente soluble, por adición de carbonato amónico, hidrogenocarbonato amónico, oxalato amónico o compuestos similares, durante el amasado continuado.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla amasada es calcinada a tridimita por lento calentamiento a través del intervalo de temperatura de 800 a 900°C, antes de elevar la temperatura hasta 1400°C.

3.- Método para producir ladrillos de sílice a partir de un material que contiene SiO<sub>2</sub> finamente dividido.

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

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

Madrid, 25 ABR. 1972

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poderes

22-4-72

PBG.