

402226



28 ABR 1977

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

P.- 50.683

Dr. L/B 2006  
"BCF-Stein"

MEMORIA DESCRIPTIVA para solicitar

402226

PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de OSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad austriaca

Int. Cl.: C04B
----------------

establecida en 9545 Radenthein/Kernten, Austria

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LADRILLOS Y MASAS

REFRACTARIAS DE MAGNESITA-CROMO"

(Clase Internacional C04b)

402226

20



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de ladrillos y masas refractarias de magnesita-cromo a partir de un material de fusión granulado que contiene 10 a 35%, preferiblemente 15 a 25%, de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , como máximo 4,5%, preferiblemente 5 como máximo 3%, de  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ , y convenientemente no más de 2,5% de  $\text{SiO}_2$ . Para obtener los mejores resultados, el contenido de  $\text{SiO}_2$  deberá encontrarse por debajo de 2%. Para la producción de los ladrillos y masas refractarias de acuerdo con el invento a base de magnesita-cromo, el material de fusión es granulado y es configurado con 10 diferentes tamaños de grano, preferiblemente con adición de aglutinantes, para formar los ladrillos refractarios, o es utilizado para la constitución de las masas. Los ladrillos obtenidos son empleados preferiblemente en forma calcinada, especialmente después de una calcinación a una temperatura por encima de 1600°C.

15 El invento tiene como finalidad la de proporcionar ladrillos y masas refractarias del tipo indicado que, en comparación con los productos granulados de fusión hasta ahora conocidos a base de magnesita-cromo, tienen propiedades en caliente mejoradas y una estabilidad química acrecentada a temperaturas 20 elevadas, sobre todo en vacío o a una presión parcial de oxígeno baja, y por lo tanto son apropiadas para la constitución de revestimientos refractarios de cualquier tipo y especialmente para el revestimiento de todos los tipos de recipientes de desgasi- 25 (procedimiento de Joselyn) y las partes de las paredes laterales



de hornos eléctricos de alta capacidad que están más próximas al arco eléctrico. Se ha encontrado que esta misión se puede lograr si para la constitución de los ladrillos y masas se utiliza un material de fusión que, con un contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 10 a 35% y los contenidos citados de  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ , tiene una proporción mínima determinada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Por consiguiente, el invento concierne a un procedimiento para la producción de ladrillos y masas refractarias de magnesita-cromo a partir de un material de fusión granulado, que contiene 10 a 35%, preferiblemente 15 a 25%, de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , como máximo 4,5%, preferiblemente como máximo 3%, de  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  y convenientemente no más de 2,5% de  $\text{SiO}_2$ , estando caracterizado este procedimiento porque se utiliza un material de fusión que tiene una proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de al menos 3,0, preferiblemente de al menos 3,6. Este material de fusión se puede obtener fundiendo una mezcla de magnesita o sustancias que la proporcionan al fundir, tales como magnesita cáustica, magnesita de sinterización o magnesita bruta, y sustancias que contienen óxido de cromo, especialmente mineral de cromita. Como una de tales mezclas entra en consideración también un material de sinterización, que se había obtenido por sinterización conjunta de magnesita, eventualmente magnesita de sinterización o sustancias que al calcinar proporcionan  $\text{MgO}$ , y mineral de cromita u otras sustancias que al calcinar proporcionan  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

La pretendida proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de al menos 3,0 en el material de fusión utilizado se puede lograr

402226



en principio de dos diferentes modos:

- a) Se ajusta ya la carga de fusión prevista para el proceso de fusión de tal modo que ésta, además de satisfacer las condiciones en lo que se refiere al contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,
- 5  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , también satisfaga la condición en lo que se refiere a la proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Todas estas exigencias no pueden ser satisfechas al mismo tiempo cuando se utilizan la mayor parte de los minerales de cromita usualmente asequibles, dado que éstos o bien contienen cantidades demasiado grandes de
- 10  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o bien no satisfacen las condiciones en lo que se refiere al contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  o  $\text{SiO}_2$ . Por estas razones se procede del mejor de los modos añadiendo a la carga de fusión, es decir a la mezcla que ha de ser fundida, o bien  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puro,  $\text{CrO}_3$  puro y/o sustancias con elevado contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{CrO}_3$ ,
- 15 o bien un mineral de cromita tratado, que tiene un contenido reducido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{SiO}_2$ . Eventualmente, a la carga de fusión se puede añadir  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{CrO}_3$  o una sustancia con elevado contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{CrO}_3$ , y al mismo tiempo utilizar un mineral de cromita tratado. Una adición de  $\text{CrO}_3$  se efectúa del mejor de los modos
- 20 en forma de ácido crómico, es decir en forma disuelta.

En todos estos casos el proceso de fusión se lleva a cabo bajo condiciones no reductoras o lo menos reductoras que sea posible, con el fin de impedir una formación de hierro metálico en la masa fundida. El material de fusión puede

25 entonces ser granulado y transformado en ladrillos.

402226

28 APR 1972



b) El segundo modo consiste en ajustar la carga de fusión de tal manera que el producto de fusión obtenido satisfaga las condiciones en lo que se refiere a los contenidos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , pero en este caso se deja sin tomar en consideración la proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . En caso necesario, con este modo de trabajo, igual que con el modo citado en primer lugar, se puede corregir la carga de fusión por medio de adiciones de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puro,  $\text{CrO}_3$  puro y/o sustancias con elevado contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{CrO}_3$  o por medios de utilización o utilización conjunta de mineral de cromita tratado. La fusión de la carga de fusión se efectúa entonces bajo condiciones reductoras que, del modo más sencillo, se logran sumergiendo los electrodos en el material que ha de ser fundido. En este caso una porción considerable del contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es reducida a hierro metálico, que se entremezcla con la masa fundida en forma de gotitas mayores o menores. Después del enfriamiento, el material de fusión es desmenuzado y luego es sometido a un tratamiento por separación magnética, siendo separado amplísimamente el hierro metálico. La separación del hierro metálico por medio de separación magnética es de por sí tanto más completa cuanto mayor sea la finura con que se muele el material de fusión. Para el ulterior tratamiento del material de fusión desmenuzado para formar ladrillos y masas refractarias son necesarias, no obstante, también granulaciones más gruesas, y por lo tanto se adopta la solución de compromiso de que la masa de fusión sólo es desmenuzada, hasta que ésta sea todavía admisible o susceptible de tratamiento en aten-

402226

28



ción a la producción de ladrillos y masas a partir de ella.

Al material de fusión obtenido de uno de los modos de procedimiento indicados se puede añadir, para la cons- titución de ladrillos y masas refractarias, en caso deseado, tam-  
5 bién  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  finamente molido o asimismo  $\text{CrO}_3$  finamente molido en cantidades de como máximo 10%, preferiblemente de como máximo 5%.

El modo de trabajo de acuerdo con a) no aporta ningún tipo de dificultades técnicas. Únicamente es nece-  
10 sario conocer la composición exacta de las sustancias de partida y mezclar luego estas sustancias en una proporción tal que se obtenga un material de fusión adecuado a las condiciones desea- das. Para este fin se deberá incorporar casi siempre en las car- gas de fusión que han de ser sometidas a fusión, además,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  
15 sustancias que lo proporcionan al fundir, o  $\text{CrO}_3$ .

En relación con el modo de procedimiento citado en b) se llevaron a cabo ensayos con fracciones de granos de 0 a 0,3 mm, de 0 a 1,5 mm, de 0,3 a 3 mm, de 1,5 a 4 mm y de  
20 1,5 a 7 mm para comprobar la separación de hierro metálico que se puede lograr mediante separación magnética. En este caso se fundió bajo condiciones reductoras un material de sinterización obtenido por calcinación conjunta de magnesita bruta y mineral de cromita, de la siguiente composición (todas las composiciones que se indican en lo que sigue se han de entender como proporci-  
25 nes ponderales):

# 402226



	SiO <sub>2</sub>	1,57
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,92
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,30
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,23
5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,18
	CaO	1,03
	MgO	63,77
	Pérdida por calcinación	
	(P.c.)	0,05

10 El material de fusión obtenido de esta manera fue luego triturado y molido hasta los tamaños de granos indicados. Las fracciones de granos obtenidas fueron sometidas individualmente a la separación magnética en un separador de tambor, obteniéndose los resultados indicados seguidamente. En los análisis de

15 las fracciones individuales no se indican los contenidos porcentuales de MgO; estos contenidos porcentuales se obtienen de la diferencia de la suma de los restantes componentes hasta 100%.

Fracción de 0 a 0,3 mm.

	Material de partida 100%	Porción no magnética	Porción magné- tica 25,1%
		<u>74,9%</u>	
	SiO <sub>2</sub>	1,31	0,96
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,69	24,30
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	2,83

23.4.72  
FC

402226



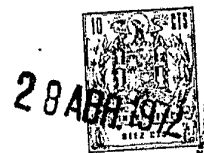
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,21	0,21	n.d. (no determinado)
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,94	17,30	19,31
	CaO	1,24	1,24	0,87
	P.c. (perdida por			
5	calcinación)	+ 1,04	+ 0,11	+ 4,29
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,33	6,98	0,79

Fracción de 0 a 1,5 mm:

	Material de	Porción no	Porción
	partida 100%	magnética	magnética 36,3%
		63,7%	
10	SiO <sub>2</sub>	1,12	0,88
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,01	22,34
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,25	2,76
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,20	n.d.
15	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,63	20,87
	CaO	1,03	0,66
	P.c.	+ 1,07	+ 3,15
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07	0,93

Fracción de 0,3 a 3 mm

402226



	Material de partida 100%	Porción no magnética 62,3%	Porción magnética 37,7%
	SiO <sub>2</sub>	0,88	0,87
5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,63	4,67
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,75	2,44
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,19	0,19
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,21	15,20
	CaO	0,91	1,05
10	P.c.	+ 1,02	+ 0,54
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,72	3,26
			1,40

Fracción de 1,5 a 4 mm.

	Material de partida 100%	Porción no magné tica 59,3%	Porción magnética 40,7%
15	SiO <sub>2</sub>	0,94	0,94
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,10	4,98
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81	2,42
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,20	0,17
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,79	15,65
20	CaO	0,96	0,93
	P.c.	+ 1,03	+ 0,70
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,18	3,14
			1,44

23.4.72  
FC

402226

28



Fracción de 1,5 a 7 mm

	Material de partida 100%	Porción no magné tica 58,1 %	Porción magnética 41,9%
5	SiO <sub>2</sub>	1,06	0,98
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,14	15,72
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,75	2,74
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,17	n.d.
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,12	23,61
10	CaO	1,00	0,60
	P.c.	+ 0,89	+ 1,54
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,09	1,50

A partir de los datos especificados se puede observar con claridad que el efecto de la separación magnética en lo que se refiere a la eliminación del hierro así como también en lo que se refiere al rendimiento de material no magnético disminuyen al aumentar el tamaño de granos. A continuación se molió todavía una parte de la porción magnética de la fracción de 0 a 0,3 mm hasta finura de polvo finísimo, es decir hasta un tamaño de granos de 0 a aproximadamente 0,12 mm, y el polvo finísimo obtenido fue sometido a una separación magnética. El resultado fue el siguiente:

23.4.72  
FC

- 10 -

402226



	Material de partida	Porción no magnética		Porción
		100%	79,3%	magnética
				20,7%
	SiO <sub>2</sub>	1,07	1,37	0,47
5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,84	4,62	92,00
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,88	3,23	1,96
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	n.d.	0,23	n.d.
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,74	18,61	23,52
	CaO	0,75	1,15	0,15
10	P.c.	+ 6,38	+ 0,68	+ 29,35
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	4,03	0,26

Si las porciones magnéticas de todas las fracciones, después de la molienda a finura de polvo finísimo, son sometidas de nuevo a una separación magnética, es posible obtener, a partir del material de fusión original entremezclado con hierro metálico, más de 90% (en el ejemplo indicado 92,5%) de una magnesia de fusión, que es apropiada para la producción de ladrillos y masas refractarias de acuerdo con el invento. En este caso carece de importancia el hecho de que la porción de grano grueso tenga una proporción de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por debajo de 3,0 o por encima de 3,0 sino que sólo es esencial que esta proporción en la mezcla de granos global se encuentre por encima de 3,0, preferiblemente por encima de 3,6. Con ayuda de las medidas indicadas se pueden lograr, sin dificultades, proporciones de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de aproximadamente 4,0.

402226



El invento es explicado con más detalle con ayuda de los dos ejemplos siguientes, que se refieren a la preparación de ladrillos refractarios. En el caso de ambos ejemplos se preparó y ensayó en cada caso un gran número de ladrillos; los valores numéricos indicados son valores medios de un gran número de valores individuales que coinciden ampliamente entre ellos. En ambos ejemplos sirvió como aglutinante lejía residual de celulosa al sulfito y los ladrillos fueron calcinados a una temperatura de 1.850°C.

Ejemplo 1: Se mezclaron entre sí 55% de magnesia, 40% de mineral de cromita y 5% de restos de una fusión precedentemente realizada y se fundieron en un horno eléctrico evitando en lo posible condiciones reductoras. Las sustancias de partida y el material de fusión obtenido tenían la siguiente composición:

	55% de magnesia	40% de mineral de cromita	5% de restos	Material de fusión
SiO <sub>2</sub>	1,44	3,62	4,24	1,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	13,92	6,54	5,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	12,34	7,02	3,88
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	47,64	17,11	18,77
CaO	0,78	0,20	1,47	0,42
MgO	95,23	20,59	63,62	70,26
P. c.	2,40	1,69	+ 0,58	+ 0,72

Por razón de la circunstancia de que se utilizó uno de los minerales de cromita que se presentan raramente, que ya te-

402226



nia de antemano una proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  por encima de 3,0, se pudo suprimir una adición de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a la carga de fusión que había de ser sometida a fusión. El material de fusión obtenido, que tenía una proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de 3,65, fue desmenuzado y  
 5 utilizado en los siguientes tamaños de granos para la constitución de ladrillos refractarios:

		Tamaño de granos en mm
	55%	1,5 - 6
	25%	0 - 1,5
10	20%	0 - 0,12

Los ladrillos obtenidos tenían las siguientes propiedades:

	Densidad aparente en $\text{g/cm}^3$	3,30
	Porosidad en %	12,60
15	Resistencia a la compresión en frío en $\text{kp/cm}^2$	588
	Resistencia a la flexión en caliente en $\text{kp/cm}^2$	
	a 1260°C	124
	a 1480°C	27
	Estabilidad frente a los cambios de temperatura	>40

20 Ejemplo 2: Una mezcla de 55% de magnesia (magnesia cáustica o magnesia sinterizada) y 45% de mineral de cromita fue fundida en un horno eléctrico bajo condiciones reductoras y el material de fusión obtenido fue granulado. Las fracciones de granos de 0 a 0,12 mm, de 0 a 1,5 mm y de 1,5 a 4 mm fueron  
 25 sometidas a una separación magnética. Las porciones no magné-

402226



ticas de estas fracciones fueron utilizadas en las siguientes cantidades para la producción de ladrillos:

		Tamaño de granos en mm
	55 %	1,5 - 4
5	25 %	0 - 1,5
	20 %	0 - 0,12

Los ladrillos fueron constituidos por un lado a base de la mezcla de granos son aditivos, y por otro lado a base de la mezcla de granos con adición de 45% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con un tamaño de granos de 0 a 0,12 mm y tenían los siguientes valores de ensayo y composiciones:

	Sin adiciones	Con 5% de $\text{Cr}_2\text{O}_3$
Densidad aparente en $\text{g}/\text{cm}^3$	3,26	3,34
Porosidad en %	14,0	12,9
15 Resistencia a la compresión en frío en $\text{kp}/\text{cm}^2$	500	693
Resistencia a la flexión en caliente en $\text{kp}/\text{cm}^2$		
a 1260°C	150	233
20    a 1480°C	25	35
Estabilidad frente a los cambios de temperatura	> 40	> 40
$\text{SiO}_2$	1,40	1,44
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,19	5,01
25 $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,98	4,17

23.4.72  
FC

402226

28 ABR 1972



	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,18	0,19
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,74	24,40
	CaO	1,18	1,08
	MgO	67,11	63,15
5	P.c.	0,22	0,36
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	4,91

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Austria, el 7 de Mayo de 1.971, bajo el número A 3979/71, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

15 1.- Procedimiento para la preparación de

23.4.72  
FC

*mE*

402226

28 ABR 1972



ladrillos y masas refractarias de magnesita-cromo a base de un material de fusión granulado, que contiene 10 a 35%, preferiblemente 15 a 25%, de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , como máximo 4,5%, preferiblemente como máximo 3%, de  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  y convenientemente no más de 2,5% de  $\text{SiO}_2$ ,  
5 caracterizado porque se utiliza un material de fusión que tiene una proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de al menos 3,0, preferiblemente de al menos 3,6.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un material de fusión que se obtiene por fusión de una mezcla de magnesia o sustancias que la proporcionan al fundir y sustancias que contienen óxido de cromo,  
10 especialmente mineral de cromita.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque a la mezcla que ha de ser sometida a fusión se añaden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  y/o sustancias con elevado contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{CrO}_3$ .  
15

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque en la mezcla que ha de ser sometida a fusión se incorpora un mineral de cromita tratado con contenido reducido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
20

5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque la mezcla es fundida bajo condiciones reductoras, luego es granulada y, para la eliminación del hierro metálico formado, es sometida a una separación magnética.  
25

23.4.72  
FC

MGE

28 ABR 1972



402226

6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque al material de fusión, para la constitución de ladrillos y masas refractarias, se añade  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{CrO}_3$  finamente molido en cantidades de como máximo 10%,  
5 preferiblemente de como máximo 5%.

7.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LADRILLOS Y MASAS REFRACTARIAS DE MAGNESITA-CROMO.

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

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

Madrid, 28 ABR 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu  
For Fedeg

ME