

REF: USSN. 431.558 (Bakker)

Nº 443.985

Int. Cl.º: e04b/c21c

MEMORIA DESCRIPTIVA

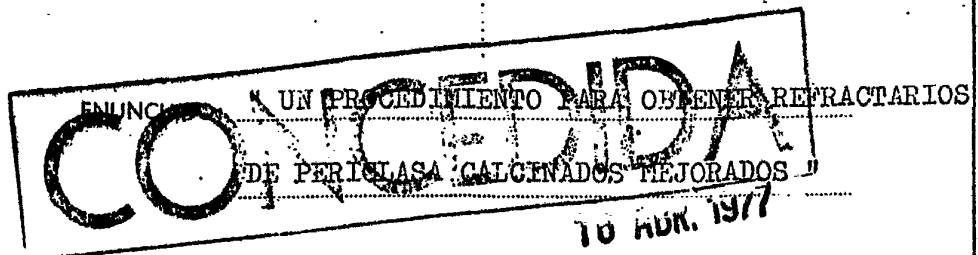
correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: GENERAL REFRACTORIES COMPANY

RESIDENCIA: 50 Monument Rd., BALA CYNWYD, Pennsylvania

19004, Estados Unidos.



Prioridad: Patente n.º del

1

REFRACTARIO DE PERICLASA MEJORADO Y SU METODO DE
FABRICACION

RESUMEN

5

Los refractarios de periclase mejorados se obtienen
utilizando un aglutinante de resina alquídica para templar
y prensar granos de periclase en formas de refractarios ta-
les como ladrillos. Las formas prensadas se secan y calci-
nan. Después de la calcinación, las formas refractarias se
impregnan a vacío de brea fundida y a continuación se pue-
den utilizar como recubrimiento en hornos de fabricación de
acero con oxígeno básicos. Los ladrillos refractarios cal-
cinados tienen un módulo de rotura muy mejorado de 211-281
 kg/cm^2 a 1482°C. La resina alquídica se añade generalmente
en cantidades de 2,5 a 4,5 por cien en peso.

10

15

La consistencia de los ladrillos aglutinados por resi-
na alquídica en crudo se puede mejorar añadiendo a la resi-
na alquídica un ácido orgánico fuerte antes de mezclarla
con los granos de periclase. La consistencia de los ladri-
llos en crudo obtenidos a partir de tal mezcla está entre
2,1 y 1,8 kg/cm^2 .

20

DESCRIPCION

Campo de la invención

25

Esta invención se refiere a formas de refractarios de
periclase perfeccionadas y a su método de fabricación. Mas
particularmente, esta invención se refiere a refractarios
de periclase que son especialmente útiles en recipientes de
obtención de acero con oxígeno básicos y al procedimiento
para obtener estos refractarios.

Antecedentes de la invención

30

Los hornos utilizados en el procedimiento de producción de

1 acero con oxígeno básicos habitualmente están provistos de
un recubrimiento refractario que con frecuencia consiste en
ladrillos obtenidos a partir de magnesia, o dolomita, o mez-
clas de magnesia y dolomita. Estos ladrillos refractarios
5 se pueden utilizar en una condición calcinada o no calcina-
da y con frecuencia están impregnados de alquitrán o aglu-
tinados por alquitrán. Los ladrillos aglutinados por alqui-
trán generalmente se obtienen mezclando primero granos re-
fractarios de dolomita o magnesia con brea o alquitrán y
10 posterior prensado de la mezcla para dar forma, y habitua-
lmente se utilizan en una condición no quemada o no calcina-
da. Por otra parte los ladrillos refractarios impregnados
de alquitrán habitualmente se obtienen mezclando partículas
de magnesia refractarias con un aglutinante adecuado, pren-
sado de la mezcla para dar forma, secado de la forma, calci-
15 nado de la forma refractaria, y posterior impregnación de
la forma calcinada con brea.

La magnesia refractaria (MgO) se obtiene por "calcina-
ción al apagado" del mineral magnesita (CO_3Mg), o compues-
20 tos de magnesio talos como el hidrato o el cloruro, para
obtener un grano denso residual de óxido magnésico de carác-
ter estable. El término "calcinación al apagado" utilizado
en relación con la magnesita indica un procedimiento en el
que la magnesita se calienta desde aproximadamente $1.600^{\circ}C$
25 a $2300^{\circ}C$. la magnesita calcinada al apagado con frecuencia
se conoce como "periclasa" que indica una composición que
tiene un porcentaje muy alto de MgO y que ha sido elabora-
da como por calcinación al apagado.

Por ejemplo, magnesia refractaria disponible en el
30 mercado en la actualidad comunmente da por análisis 96 a

1 99+ por cien de MgO, y menos que 1,5 por cien en peso de sílice sobre una base de óxido.

5 Hasta ahora los ladrillos de magnesia calcinados normalmente se han obtenido a partir de magnesita calcinada al apagado (periclasa) que contiene aproximadamente 96 % de MgO y que tiene una relación de CaO/SiO₂ que oscila entre 1,5 y 2,5. Fracciones de periclasa de tamaños específicamente clasificados, que incluyen fracciones de finos y fracciones de gruesos, se mezclan en un equipo de mezcla convencional tal como un amasador para conseguir una mezcla seca que produzca una óptima densidad de empaquetado. A continuación se añade a la mezcla seca una composición de aglutinante adecuada en proporciones predeterminadas y se mezcla o templea con la mezcla hasta humedecer todos los granos y conseguir una mezcla fácilmente prensable. Estas composiciones aglutinantes habitualmente consisten en pequeñas cantidades de agua y un material o materiales aglutinantes. Materiales aglutinantes típicos que se han utilizado para la obtención de ladrillo impregnado de alquitrán son lignosulfonatos, sulfato magnésico, ácido sulfúrico, dextrina y similares, siendo generalmente preferidos los lignosulfonatos.

10

15

20

La mezcla templada de periclasa y el aglutinante se prensan en un molde por medio de una prensa mecánica o hidráulica a una presión en exceso de 351,5 kg/cm² y preferiblemente aproximadamente 703 a 1406 kg/cm². Esta forma prensada o moldeada se conoce como un ladrillo crudo y normalmente oscila en longitud desde 45,7 a 68,6 cm. A continuación el ladrillo crudo se seca de modo adecuado, tal como por ejemplo, en un horno a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 110°C a 204°C, y preferiblemente aproxi-

25

30

1 madamente 121°C a 177°C. para permitir que se endurezca la
unión del lignosulfonato. Después de la mezcla, prensado y
5 socado, las formas refractarias se calcinan en un horno a
temperaturas de elaboración normalmente en exceso de por lo
menos aproximadamente 1.536°C. De modo general y preferible-
mente, tal calcinación se lleva a cabo a una temperatura de
10 elaboración en el intervalo de aproximadamente 1.593°C a
1.760°C. Después de calcinados los ladrillos se impregnan
de brea a vacío a aproximadamente 232°C. El ladrillo impreg-
nado de brea normalmente contiene aproximadamente 5 a 6 %
de brea, de la que aproximadamente 2,1 a 2,6 % queda reteni-
da en forma de carbón después de la conversión en cok.

15 Los recubrimientos refractarios empleados en hornos
de producción de acero por el proceso de oxígeno básicos
tienen que tener suficiente consistencia para soportar la
carga del metal fundido en el recipiente. Los ladrillos re-
fractarios de magnesia impregnados de alquitrán obtenidos
mediante el método convencional que se acaba de describir,
sin embargo, de modo característico tienen una densidad de
20 aproximadamente 2,93 a 3,02 g/cc y un módulo de rotura en
caliente a 1.482°C de aproximadamente 70,3 kg/cm². Se de-
mandan ladrillos de mayor consistencia para utilizar en hor-
nos de producción de acero por el proceso de oxígeno básicos.
La técnica precedente ha empleado una diversidad de técni-
25 cas, tales como refinamientos en la composición y empleo de
mineral, para obtener ladrillos de magnesia refractarios
que tienen un módulo de rotura en caliente a 1.482°C entre
aproximadamente 105,5 y 169 kg/cm². Por ejemplo, según se
describe en la Solicitud de Patente norteamericana Serie N°
30 16.237 de Treffner y Filer, registrada el 3 de Marzo de 1970

1 y asignada al mismo cesionario que la presente invención,
un módulo de rotura a 1.482°C mejorado se puede obtener a-
justando la relación de CaO/SiO_2 de las fracciones de finos
5 a 1,6-2,1 mientras la relación de CaO/SiO_2 de las fraccio-
nes de gruesos se mantiene preferiblemente a 2,0 o mas alta.
El módulo de rotura a 1.482°C del ladrillo obtenido por es-
te método es aproximadamente 140,6 kg/cm^2 pero mejoras toda-
10 via mayores serían sumamente útiles para proporcionar recu-
brimientos refractarios que puedan resistir mejor las con-
diciones que se encuentran en los hornos de producción de
acero con oxígeno básicos.

La consistencia en crudo de ladrillo de periclasa a-
glutinado por lignosulfonato-agua obtenido comercialmente,
es decir, la consistencia transversal del ladrillo después
15 que se prensa pero antes de que se seque o calcine, es re-
lativamente baja, teniendo un módulo de rotura a temperatu-
ra ambiente entre 0,7-1,05 kg/cm^2 . Esta consistencia en cru-
do relativamente baja ocasiona un grave problema en el ma-
nejo de las formas mas largas que 50,8 centímetros debido a
20 que cuando estas formas se elevan por su extremo, las ten-
siones transversales en el ladrillo generadas por su propio
peso con frecuencia son suficientes para fracturar la forma
por la mitad. Consiguientemente, una gran cantidad de frac-
turas de ladrillo crudo tiene lugar normalmente cuando se
25 producen ladrillos de longitud superior a 50,8 centímetros,
y una cantidad de fracturas sustancial tiene lugar aun con
ladrillos mas pequeños. Se ha calculado la mínima resisten-
cia transversal fuera de prensa requerida para impedir la
fractura para formas con longitudes variadas como sigue:

1	<u>Dimensión mas larga del ladrillo</u>	<u>Mínima M.O.R. (kg/cm²) de ladrillo crudo requerida para manejarlo con seguridad</u>
	38,1 cm	0,46
	45,7 cm	0,63
5	50,8 cm	0,95
	61,0 cm	1,20
	68,6 cm	1,62

10 Consiguientemente, sería deseable mejorar la consistencia de ladrillo de periclasa en crudo para disminuir la fractura y rebajar el coste de fabricación a la vez que al mismo tiempo se obtiene un ladrillo crudo que se pueda calcinar y conseguir un módulo de rotura en caliente alto.

Resumen de la invención

15 Se ha encontrado ahora, de acuerdo con la presente invención, que se pueden obtener formas de refractarios de periclasa calcinadas perfeccionadas mezclando grano de periclasa refractarios con aproximadamente entre 2,5 y 4,5 por cien en peso de una resina alquídica, basado en el peso del grano, para obtener una cochura de refractario, templando la cochura, prensando la cochura en formas de refractario crudas, secando las formas crudas, y calcinando las formas secas.

25 Se ha encontrado que las formas de refractario calcinadas obtenidas de acuerdo con este método tienen un módulo de rotura en caliente a 1.482°C significativamente mas alto que formas de técnicas precedentes obtenidas del modo habitual, y mas particularmente tienen un módulo de rotura en caliente a 1.482°C superior a 211 kg/cm² y normalmente entre aproximadamente 211 y 281 kg/cm². Otras propiedades del ladrillo calcinado tales como la resistencia al aplastamiento

30

1 en caliente y la densidad también se mejoran en comparación con el ladrillo obtenido habitualmente.

5 De este modo, la presente invención proporciona una forma de refractario de periclasa calcinada perfeccionada que contiene grano de magnesia clasificados por tamaños, aglutinado mediante aproximadamente el 2,5 a 4,5 por cien en peso de resina alquídica, referido al peso del grano, y que tiene un módulo de rotura en caliente a 1.482°C mayor que 211 kg/cm².

10 Después de calcinadas, las formas de refractario se pueden impregnar de brea de acuerdo con el procedimiento habitual. Los ladrillos calcinados impregnados de brea mantienen las mismas excelentes propiedades físicas que el ladrillo no impregnado.

15 La consistencia en crudo de la forma de refractario no seca ni calcinada obtenida utilizando una resina alquídica de acuerdo con las instrucciones de esta invención es relativamente baja y comparable aproximadamente a la consistencia en crudo de ladrillo aglutinado por lignosulfonato-agua obtenido del modo habitual.

20 Consiguientemente, en otro aspecto de la presente invención, se ha encontrado que refractarios de periclasa que tienen consistencia en crudo mejorada se pueden obtener templando una cochura de ladrillo seca de granos de magnesia clasificados por tamaños con 2,5 a 4,5 por cien de resina alquídica y entre aproximadamente 0,1 y 1,5 de ácido fuerte, referido al peso del grano, y prosando a continuación la cochura templada a forma. Preferiblemente, el ácido es un ácido orgánico fuerte tal como ácido toluensulfónico. La consistencia en crudo del ladrillo obtenido de a-

25

30

1 cuerdo con este aspecto de la invención está entre aproxima-
madamente 2,11 y 2,81 kg/cm², y es mas que suficiente para
permitir el manejo del ladrillo crudo sin fractura. Cuando
este ladrillo crudo se calcina posteriormente, el ladrillo
5 calcinado resultante retiene el alto módulo de rotura en
caliente del ladrillo que contiene solo resina alquídica.

De este modo la presente invención proporciona una
composición de aglutinante mejorada para obtener refracta-
rios de periclasa, que consta esencialmente de resina al-
quídica y aproximadamente 5 % a aproximadamente 35 % de un
10 ácido fuerte, preferiblemente un ácido orgánico fuerte, re-
ferido al peso de la resina. Esta composición de aglutinan-
te produce un ladrillo crudo que contiene granos de pericla-
sa que contienen el producto de reacción de 2,5 a 4,5 % de
resina alquídica y 0,1 a 1,5 % de ácido, referidos al peso
15 del grano, y que tiene una consistencia en crudo superior
a 2,11 kg/cm².

La presente invención consiste en los procedimientos,
composiciones, artículos, combinaciones y perfeccionamien-
20 tos indicados aquí en las reivindicaciones adjuntas.

Se ha de comprender que tanto la descripción general
precedente como la descripción detallada que sigue son a
modo de ejemplo y de explicación, pero no son restrictivas
de la invención.

25 Descripción detallada de la Invención

Los ladrillos y formas refractarios de la presente in-
vención se obtienen a partir de granos de magnesia refrac-
tarios que normalmente se obtienen a partir de una magnesi-
ta calcinada al apagado, pero que se pueden obtener a par-
30 tir de cualquiera otra fuente de magnesia. La magnesita de-

1 be ser relativamente pura respecto del contenido en silicato. Una magnesita calcinada al apagado típica que es adecuada para utilizar en la presente invención tiene una densidad del conjunto de 3,37 y el siguiente análisis químico
5 dado en tanto por cien en peso:

MgO	95,5-96,5
CaO	2,4
SiO ₂	1,2
Fe ₂ O ₃	0,24
Al ₂ O ₃	0,20
B ₂ O ₃	0,024

10

15

20

25

30

Para obtener las composiciones de refractario de la presente invención, y como se conoce bien en la técnica, el grano de magnesia se machaca y clasifica por tamaños en distintas fracciones. Los tamaños de grano de magnesia refractaria habitualmente utilizados se pueden utilizar para obtener una mezcla seca para la fabricación de ladrillos de esta invención. Los artículos refractarios útiles en hornos de procedimiento con oxígeno básicos preferentemente deben tener una porosidad baja y una densidad de conjunto máxima, y los tamaños de los agregados refractarios se deben elegir para conseguir estos resultados. Las técnicas para seleccionar el tamaño de grano para conseguir este fin, empleando mezclas de agregados de refractarios relativamente gruesos y relativamente finos son bien conocidas en la técnica. Una mezcla típica de fracciones de granos gruesos intermedios y finos adecuada para conseguir alta densidad y baja porosidad del conjunto utilizando tamaños de tamices patrón Tyler es como sigue:

El 30 a 35 % pasa a través de 4 mallas y queda reteni-

1 do en 10 mallas.

El 30 a 40 % pasa por 6 mallas y queda retenido en 28 mallas.

5

El 30 a 35 % finos de molino de bolas (menores que de 100 mallas)

10

Preferiblemente, y de acuerdo con las instrucciones de la solicitud antes citada N^o 16.237, la composición química de los finos de molino de bolas se ajusta para conseguir una relación de CaO/SiO_2 para los finos conseguidos en molino de bolas de 1,4 a 2,0, preferiblemente 1,6. Esta relación se puede conseguir añadiendo finos de periclasa silícica o sílice finamente dividida junto con polvo de CO_3Ca o $(\text{OH})_2\text{Ca}$.

15

Las distintas fracciones de tamaño de grano se mezclan en seco en un mezclador adecuado, habitualmente utilizado en la industria de refractarios tal como un amasador. En general, un minuto de mezclado en seco es suficiente para alcanzar una mezcla homogénea.

20

De acuerdo con la invención, se mezcla un 2,5 a 4,5% de resina alquídica con el grano de magnesia refractario.

25

Una resina alquídica es el producto resinoso de la reacción de un alcohol polihídrico y ácido polibásico, normalmente un ácido dibásico. Las resinas alquídicas que se utilizan preferiblemente en la presente invención son los productos

30

de reacción resinosos obtenidos por polimerización de un alcohol polihídrico, un ácido dibásico, y un ácido graso monobásico, y son bien conocidos en la técnica para su utilización en pinturas de base aceitosa. El ácido graso monobásico se suministra habitualmente en forma de un triglicérido o aceite, y las resinas alquídicas obtenidas de este

1 modo se conocen habitualmente como derivados aceitosos de alquídicos.

5 Los ácidos polibásicos que se pueden utilizar para obtener resinas alquídicas útiles en la presente invención son las que habitualmente se emplean en la técnica e incluyen anhídrido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido azelaico, ácido succínico, ácido adípico y ácido sebáico. Preferiblemente se utiliza el anhídrido ftálico para obtener las resinas útiles en la presente invención.

10 Los alcoholes polihídricos que se pueden utilizar para obtener los alquídicos útiles en la presente invención son los empleados habitualmente en la técnica y se incluyen glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolctano, sorbitol, etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, neopentilenglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol), etc. La glicerina es el alcohol polihídrico preferido para utilizar en la presente invención.

15 El ácido graso monobásico que se puede utilizar para obtener las resinas alquídicas se obtiene a partir de aceites como son el aceite de tung, de linaza, de soja, de cacahuate, de ricino deshidratado, de pescado, de cártamo, oiticica, de semilla de algodón, y de coco. Los aceites de soja y de linaza son preferidos respecto a los alquídicos útiles en la presente invención.

20 Varias combinaciones de ácidos dibásicos, alcoholes polihídricos y ácidos grasos monobásicos se pueden utilizar para obtener resinas alquídicas de viscosidad y propiedades de endurecimiento diversas. En general, la viscosidad de la mezcla de resinas obtenida a partir de anhídrido ftá-

30

1 lico y glicerina se determina por el número alquídico de la
resina, es decir, el porcentaje de anhídrido ftálico y gli-
cerina contenidos en la mezcla. Así, una resina con un nú-
mero alquídico de 100 consta solamente de glicerina y anhí-
5 drido ftálico. Este material es una sustancia dura quebra-
diza y no es útil en la presente invención. De modo similar
una resina con un número alquídico de 0 consta solamente
de aceite y no es útil en la presente invención, pues ésta
tiene generalmente una viscosidad baja. Las resinas de ma-
10 yor uso práctico en la presente invención tienen números
alquídicos en el intervalo de 15 a 65. La viscosidad de la
resina puede ser modificada posteriormente por adición de
disolventes orgánicos, tales como licores minerales, aun-
que también se pueden utilizar otros hidrocarburos como son
15 los hidrocarburos aromáticos tales como el xileno.

Las resinas alquídicas que se han acreditado especial-
mente útiles en la presente invención contienen 70-80 % de
resina, 30-20 % de disolvente, y tienen un número alquídico
de 15-40. Estos materiales son conocidos en la técnica co-
20 mo medio para resinas alquídicas largas. Las resinas alquí-
dicas cortas también son útiles en la presente invención,
pero son difíciles de dispersar en los ingredientes secos
de la cochura refractaria debido a su elevada viscosidad.

Una resina alquídica específica que se ha encontrado
que es adecuada en la presente invención está a la venta
25 con el nombre comercial de Aroplaz 1266-H70 vendida por
Ashland Chemical Co., una División de Ashland Oil Co., y
tiene un intervalo de viscosidad de 2.000 a 4.000 cp. Esta
resina alquídica contiene el 70 % de resina, 30 % de lico-
res minerales y se obtiene a partir de una mezcla de resina
30

1 que tiene el 63 % de aceite de soja, el 25 % de anhídrido
ftálico, y el resto esencialmente glicerina.

5 La resina alquídica aglutinante se añade preferible-
mente a la mezcla seca de granos de magnesia inmediatamente
después que se completa el mezclado de las distintas frac-
ciones de tamaños de granos. La cantidad de resina alquídica
añadida está entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente
10 4,5 por cien en peso, referido al peso del grano. Normalmen-
te es suficiente 3-4 % de resina alquídica para empapar ade-
cuadamente todos los granos y proporcionar una mezcla fá-
cilmente prensable.

De acuerdo con la invención, se temple la mezcla de
granos de magnesia y resina alquídica. Los granos de magne-
sia y resina alquídica se templean, es decir, se mezclan ín-
15 timamente en el mezclador para conseguir una mezcla en la
que los granos de magnesia están empapados para permitir
que el posterior prensado de la mezcla a forma sea fácil-
mente conseguido. Se requiere un mínimo de 5 minutos, pero
preferiblemente 10-15 minutos, de mezclado para conseguir
20 una mezcla que se pueda prensar satisfactoriamente.

De acuerdo con la invención, la mezcla templada que
contiene la resina alquídica aglutinante se prensa en for-
mas. La etapa de prensado de esta invención se lleva a cabo
de acuerdo con técnicas de prensado ordinarias bien conoci-
das en la técnica y se pueden realizar utilizando prensas
25 mecánicas convencionales (de palanca acodillada), hidráulica
o de impacto. En general se utiliza una presión de 703-
1265 kg/cm², para obtener formas recias.

De acuerdo con la invención, las formas prensadas se
30 secan. Las formas prensadas se pueden secar a una tempera-

1 tura mínima de 100°C hasta una temperatura de aproximadamen-
te 288°C, pero preferiblemente se utiliza una temperatura
de aproximadamente 200°C. El secado de los ladrillos los
5 endurece y los prepara para el posterior calcinado. La eta-
pa de secado de esta invención se lleva a cabo de acuerdo
con las técnicas de secado ordinarias.

De acuerdo con la invención, las formas secas se cal-
cinan. Preferiblemente las formas secas se calcinan en un
túnel de horno periódico a una temperatura que oscila entre
10 aproximadamente 1.538-1.760°C., pero preferiblemente a una
temperatura que oscila entre aproximadamente 1.593-1.733°C.
La etapa de calcinado de esta invención se lleva a cabo de
acuerdo con técnicas de calcinación ordinarias.

15 Los refractarios obtenidos de acuerdo con el procedi-
miento de la presente invención, después de la calcinación
pero antes de la impregnación con brea tienen una densidad
de aproximadamente 2,97-3,06 g/cc y un módulo de rotura en
caliente de 211-281 kg/cm² a aproximadamente 1.482°C, y de
141-211 kg/cm² a 1.600°C. En comparación, el ladrillo simi-
20 lar obtenido con aglutinante de lignosulfonato convencional
tiene una densidad de 2,92-3,03 g/cc y un módulo de rotura
en caliente de 112,5-176 kg/cm² a aproximadamente 1.482°C y
84,4 a 133,6 kg/cm² a 1.600°C.

25 Después de la calcinación, los refractarios de la pre-
sente invención se pueden impregnar a vacío de brea fundida,
cuando se quieren para utilizar en recipientes de obtención
de aceros con oxígeno básicos. La impregnación de brea se
lleva a cabo de acuerdo con las técnicas convencionales,
por ejemplo, impregnando el refractario con aproximadamente
30 5 a 6 % de brea a vacío a aproximadamente 177 a 260°C, pre-

1 feriblemente 232°C.

De acuerdo con una incorporación de la invención preferida, se utiliza un ácido fuerte junto con la resina alquídica cuando se temple la cochura seca de granos de refractario. La consistencia en crudo de las formas de refractario obtenidas a partir de una cochura de granos de refractario templada y resina alquídica es relativamente baja. Una cochura de refractario seca que se ha templado con resina alquídica y un ácido fuerte proporcionará ladrillo sin calcinar con una consistencia en crudo muy aumentada, es decir, una consistencia en crudo de 2,1 kg/cm² por lo menos. Dependiendo de las condiciones del procedimiento, la consistencia en crudo generalmente conseguida será desde aproximadamente 2,1-2,8 kg/cm² y en algunos casos puede ser tan alta como aproximadamente 3,5 kg/cm². Estas consistencias en crudo mas altas son suficientes para permitir el manejo del ladrillo en el estado crudo sin cantidades de fracturas significativas.

El ácido utilizado es preferiblemente un ácido orgánico fuerte, aunque también se pueden utilizar ácidos inorgánicos fuertes. A modo de ejemplo de ácidos orgánicos fuertes adecuados que se pueden utilizar son ácido toluensulfónico, ácido xilensulfónico, mezclas de diferentes ácidos sulfónicos, tales como ácido xilolsulfónico y toluensulfónico, ácido salicílico, ácido tricloroacético, y similares. Ácidos inorgánicos típicos que se pueden utilizar son SO₄H₂, ClH, PO₄H₃ y similares.

El ácido fuerte se puede añadir a la cochura del ladrillo seca separadamente de la resina alquídica, o mas preferiblemente se puede mezclar previamente con la resina alquí-

1 dica y añadirlo a la cochura de ladrillo seca juntamente
con la resina alquídica. El ácido aumenta grandemente la
viscosidad de la resina alquídica y por lo tanto es prefe-
rible mezclar la resina alquídica con la cochura de ladri-
5 llo seco tan pronto como el ácido se añada a la resina. Un
método adecuado para conseguir esta adición inmediata de
ácido y resina a la cochura de ladrillo seca es añadir el
ácido a la resina mientras la resina se está vertiendo so-
bre la cochura de ladrillo seca, pero antes de que la resi-
10 na entre en contacto con la cochura de ladrillo seco.

La presente invención proporciona de este modo un sis-
tema nuevo de aglutinante para la obtención de refractarios
de periclase que consiste en una resina alquídica y un áci-
do fuerte. El sistema aglutinante es eficaz para aumentar
15 marcadamente la consistencia en crudo del refractario de
periclase. El ácido fuerte normalmente contiene desde apro-
ximadamente 5 a aproximadamente 35 % del peso de la resina
alquídica, y mas preferiblemente entre aproximadamente 10
a 20 % en peso de la resina. De este modo, las composicio-
20 nes refractarias obtenidas a partir de este sistema agluti-
nante normalmente contienen desde 2,5 a 4,5 % de resina al-
quídica y desde 0,1 a 1,5 % de ácido fuerte.

Después de la adición de la resina alquídica y el á-
cido fuerte, la mezcla se somete al procedimiento adicional
25 según se describe anteriormente. Así, la mezcla se temple,
se prensa a forma, se seca, y se calcina para obtener una
forma de refractario calcinada tal como un ladrillo que pos-
teriormente puede ser impregnado de alquitrán. La consisten-
cia en crudo máxima de la composición refractaria normalmen-
30 te se consigue dejando la cochura templada secar al aire

1 durante hasta aproximadamente una hora antes de que la com-
posición se preñe a forma. La consistencia en crudo de la
forma prensada generalmente aumenta con el aumento del tiem-
5 po de secado al aire de la cochura templada, mientras que
la densidad en crudo de la forma prensada no se disminuye
de modo significativo manteniendo la cochura templada du-
rante por lo menos una hora antes del prensado. En la prác-
tica comercial, la mayor parte de las cochuras se utilizan
antes de una hora después de templarlas. De este modo, la
10 composición de aglutinante de la presente invención es ideal-
mente adecuada para uso comercial.

Los ladrillos y otras formas refractarias obtenidas
con un aglutinante de resina alquídica y ácido fuerte pre-
sentan el mismo grado de mejoría en la consistencia en ca-
15 liente alta que la presentada por ladrillo obtenido con
resina alquídica sin el uso de un ácido fuerte.

Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración
para mayor explicación de los principios de la invención.
Estos ejemplos son simplemente ilustrativos y no se deben
20 entender como limitación del alcance y principios fundamen-
tales de la invención en ningún caso. Todos los porcentajes
y partes a que aquí se hace referencia son en peso a menos
que específicamente se indique de otro modo.

EJEMPLO 1

25 Los refractarios de periclasa se obtienen en un labo-
ratorio a partir de granos de periclasa de 96 % de MgO. Los
granos se machacan y clasifican por tamaños de acuerdo con
la distribución de tamaños siguiente:

	<u>Tamaño de tamiz Tyler</u>	<u>Composición de refractario, %</u>
1	-4 +10 mallas	40,0
	-10 +20 mallas	10,0
	-20 +48 mallas	8,0
5	-48 mallas	7,0
	Finos de molino de bolas	
	pulverizado hasta 60% -325 mallas	10,0
	pulverizado hasta 95% -325 mallas	25,0

10 A partir del material antes descrito se preparan dos cochuras de refractario. En una cochura, se utiliza como aglutinantes 3 % de una disolución al 50 % de lignosulfonato y 2 % adicional de agua. En otra cochura, se utiliza como aglutinante el 4 % de una resina alquídica larga. La resina alquídica se obtiene principalmente a partir de anhídrido ftálico, glicerina, aceite de soja y contiene el 70 %

15 de resina y el 30 % de disolvente de licores minerales. La resina alquídica utilizada se obtiene en el mercado con el nombre de Aroplaz 1285 procedente de Ashland Chemical Co., división de Ashland Oil Co., y consiste en una mezcla de

20 varios alquídicos aceitosos largos, siendo la resina alquídica principal en la mezcla Aroplaz 1266-M-70 descrita anteriormente en detalle.

25 Cada cochura de ladrillo se somete al procedimiento a ladrillo de 22,86x11,43x7,63 cm mezclando primero en seco el grano clasificado por tamaños en una amasadora durante un minuto y añadiendo a continuación la resina alquídica a los granos clasificados por tamaños. La mezcla de resina y grano se mezcla durante 10 minutos para empapar todos los granos con la resina y obtener una mezcla moldeable.

30 Después del mezclado, la mezcla se prensa a 1.054,5 kg/cm²

1 utilizando una prensa hidráulica. El ladrillo crudo se se-
ca a 110°C durante 18 horas. Una primera serie de ladrillos
procedentes de cada cochura se calcina a 1.577°C y una se-
gunda serie se calcina a 1.719°C en un horno de túnel co-
5 mercial. Después de la calcinación se obtiene un ladrillo
con las propiedades siguientes:

TABLA 1

	<u>Cochura 1</u>	<u>Cochura 2</u>	
10	aglutinante	Lignosulfonato + agua (aglutinan- te convencional).	Resina alquídica (aglutinan- te mejorado)
	<u>Propiedades después de calcinar a 1.677°C:</u>		
	Densidad, g/cc	2,94	3,06
	Módulo de rotura a 1.482°C, kg/cm ²	123,7	234,1
15	Resistencia al aplas- tamiento en caliente a 1.538°C, kg/cm ²	248,2	341,7 +*
	<u>Propiedades después de calcinar a 1.719°C</u>		
	Densidad, g/cc	2,97	3,06
20	Módulo de rotura a 1.482°C, kg/cm ²	163,8	272,1

* Las muestras no se rompieron durante el ensayo.

25 Estos resultados muestran claramente que se obtiene
un aumento en la densidad y en la consistencia en caliente
utilizando un aglutinante de resina alquídica de acuerdo
con la presente invención en vez del sistema aglutinante
lignosulfonato-agua convencional.

EJEMPLO 2

30 Una mezcla que tiene la misma composición que la del
Ejemplo 1 se somete al procedimiento a ladrillo de 22,86x

1 11,43x7,63 utilizando el mismo procedimiento del Ejemplo 1,
excepto que se utilizan cantidades menores de resina alquí-
dica. Se obtienen dos cochuras de ladrillo, una utilizando
3,5 % de resina alquídic y la otra utilizando 3,75 % de
5 resina alquídic.

La Tabla II muestra las propiedades físicas del ladri-
llo resultante después de calcinar a 1.719°C.

TABLA II

Propiedades del ladrillo aglutinado por resina alquídic

después de calcinar a 1.718°C

	<u>Cochura 3</u>	<u>Cochura 4</u>
% de resina alquídic uti- lizada	3,5	3,75
<u>Propiedades</u>		
Densidad del conjunto, g/cc	3,00	3,02
Módulo de rotura en calien- te a 1.482°C, kg/cm ²	195,4	227,8
Resistencia al aplastamien- to en caliente a 1.538°C, kg/cm ²	351,5+ *	351,5+ *

20 * Las muestras no fallan a la máxima carga.

Los resultados indican que también se obtiene consis-
tencia en caliente mejorada cuando, como se muestra en la
Tabla II, se utiliza un contenido en resina alquídic infe-
rior al 4 %, aunque la consistencia en caliente no es tan
25 alta como en la cochura 2 del Ejemplo 1 en la que se utili-
za 4 % de resina alquídic.

EJEMPLO 3

Se fabrican refractarios de periclasa en una escala
comercial utilizando granos de periclasa de 96 % de MgO.
30 La clasificación por tamaños de los granos del refractario

1 es como sigue:

<u>Tamaño de tamiz Tyler</u>	<u>Composición del refractario, %</u>
-4 +10 mallas	32,5
-6 +28 mallas	35,0
5 Finos de molino de bolas Pulverizado hasta 60,0 -325 mallas	32,5

Se preparan dos cochuras de refractario de 816,5 kg. En una cochura (Operación 5) se utiliza como aglutinante en crudo 3 % de una disolución de lignosulfonato al 50 % en agua y aproximadamente 1 % de agua adicional. En la otra cochura (Operación 6), se utiliza como aglutinante 3,5 % de resina alquídica. Cada cochura se mezcla y temple en una amasadora durante 10 minutos y se prensa a refractarios en forma de llave de 45,7x15,2-12,7x7,6 cm para utilizar en un recipiente de horno con oxígeno básico (H.O.B.). El ladrillo se seca a 149°C en un secadero de túnel y se calcina en un horno de túnel a 1.719°C. La Tabla III que sigue da las propiedades del ladrillo después de la calcinación e impregnación con brea.

10

15

20

TABLA III

	<u>Cochura 5</u>	<u>Cochura 6</u>
<u>Tamaño del ladrillo</u>	45,7x15,2-12,7x 7,6 cm	45,7x15,2-12,7x 7,6 cm
<u>Aglutinante, %</u>	3,0 de ligno- sulfonato	3,5 de resina alquídica
25 <u>Densidad del conjunto, g/cc</u>		
Impr.	3,15	3,16
Coquizado	3,04	3,07
quemado	3,03	3,04
<u>Porosidad aparente, %</u>		
quemado	12,5	11,2
<u>Módulo de rotura, kg/cm² #</u>		
30 <u>Temperatura ambiente</u>	188,4	219,3

1		166,6	214,4
		132,9	167,3
	<u>Resistencia al aplastamiento,^{3c} kg/cm²</u>		
5	Temperatura ambiente a 1.538°C	601,1 351,5+	667,1 351,5+
	Contenido en brea total, %	5,3	5,1
	Volátiles, %	3,2	3,0
	Carbón retenido, después de coquizado, %	2,1	2,1
10	Rendimiento de carbón, %	40,0	41,0

^{3c} Antes de la impregnación

Los datos de la Tabla III demuestran claramente que la superior consistencia en caliente del ladrillo aglutinado por resina alquídica se mantiene en la producción comercial.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra el uso de un ácido orgánico fuerte para mejorar la consistencia en crudo de un ladrillo prensado.

A partir de periclase de 96 % de MgO se preparan cuatro cochuras de ladrillo (Operaciones 7, 8, 9 y 10) que tiene una clasificación por tamaño de grano según se muestra a continuación.

<u>Tamaño de tamiz Tyler</u>	<u>% de composición de refractario</u>
-4 +10 mallas	32,5 %
-6 +28 mallas	35,0 %
Finos de molino de bolas molido hasta 60 μ -325 mallas	32,5 %

A cada cochura de ladrillo se ha añadido una mezcla de (a) una resina alquídica larga y (b) una mezcla de va-

1 rios ácidos sulfónicos principalmente ácido toluen y xilol-
sulfónico, en las cantidades indicadas mas adelante en la
Tabla IV. La resina alquídica larga utilizada es Aroplaz
1285 descrita en el Ejemplo 1 anteriormente. La mezcla de
5 ácidos sulfónicos es vendida por Nease Chemical Co., State
College, Pennsylvania, bajo el nombre de ácido MOD. Una
primera porción de cada cochura de ladrillo se mezcla y
templada durante 10 minutos y se prensa a ladrillo de 22,86x
11,43x7,62 cm en una prensa hidráulica a 1054,5 kg/cm². A
10 continuación se determina la consistencia transversal o en
crudo del ladrillo prensado.

Una segunda porción de cada cochura de ladrillo se
templada durante 5 minutos mas que la primera porción (duran-
te un total de 15 minutos), y se prensa a ladrillos de

15 22,86x11,43x7,62 cm en una prensa hidráulica a 1.054,5 kg/cm²
A continuación se determina la consistencia transversal del
ladrillo prensado a partir de la segunda porción. Tres por-
ciones adicionales de cada cochura de ladrillo se templan
durante 15 minutos y a continuación se dejan secar al aire
20 durante 30, 45 y 60 minutos, respectivamente, para determi-
nar la vida de almacenaje de la mezcla templada. A continua-
ción se prensan a ladrillos las cochuras secadas al aire y
se determina la consistencia transversal del ladrillo cru-
do. Los resultados de las distintas cochuras y ensayos se
25 muestran en la Tabla IV.

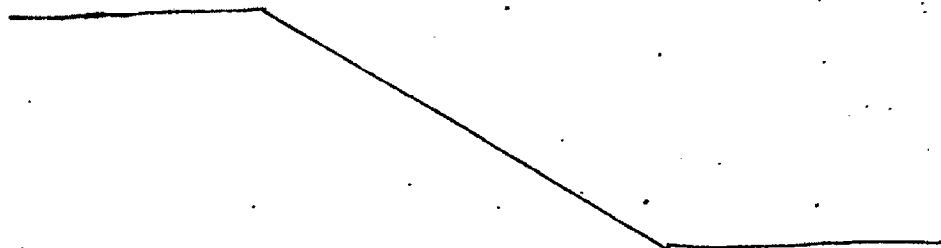


TABLA IV

Efecto de la adición de ácido a la resina alquídica sobre la consistencia fuera de prensa de refractarios de 96 % de MgO aglutinados por resina alquídica

	Cochura 7	Cochura 8	Cochura 9	Cochura 10
5 Resina alquídica, % de comp. de mezcla	3,6	3,6	3,3	3,0
Acido MOD				
% de comp. de mezcla	0,2	0,4	0,7	0,6
% de resina alquídica	5,5	11,0	21,0	20,0
10 Consistencia trans- versal, kg/cm ² , des- pués de				
10 min. mezclado	1,48	1,97	2,39	2,25
15 min. mezclado	1,62	2,04	2,25	-
30 min. retención	1,83	2,04	2,46	-
45 min. retención	1,76	2,88	-	3,02
15 60 min. retención	2,46	3,02	-	-
Densidad en crudo, g/cc, después de				
10 min. mezclado	3,03	3,04	3,06	3,06
15 min. mezclado	3,05	3,06	3,08	-
20 30 min retención	3,05	3,06	3,08	-
45 min. retención	3,06	3,06	-	3,05
60 min. retención	3,06	3,04	-	-

Los datos de la Tabla IV muestran que la consistencia fuera de prensa del ladrillo aumenta con el aumento del tiempo de almacenaje, mientras que la densidad fuera de prensa no disminuye de modo significativo durante por lo menos una hora después de templar. Como la mayor parte de las cochuras en una operación comercial se utilizan dentro de los 30 minutos después de templar, se concluye que el sistema aglutinante resina alquídica-ácido es adecuado para

1 la producción comercial.

5 Después de prensar, se determina el módulo de rotura en caliente (M.O.R.) de cada ladrillo a 1.482°C. El módulo de rotura en caliente a 1.482°C de los distintos ladrillos está en el intervalo de 211-267 Kg/cm² e indica que el ladrillo tiene la misma alta consistencia en caliente que el ladrillo aglutinado por resina alquídica sin el aditivo ácido.

10 La invención en sus aspectos más amplios no está limitada a los detalles específicos mostrados y descritos, y se pueden hacer desviaciones de tales detalles sin apartarse de los principios de la invención y sin sacrificar sus ventajas principales.

15 En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Un procedimiento para obtener refractarios de periclase calcinados mejorados que consiste en una o varias de las etapas indicadas a continuación; preparación de los gramos de periclase, mezcla de granos de periclase refractaria con 2,5 a 4,5 % de resina alquídica, referido al peso del gramo, para obtener una cochura refractaria a la que opcionalmente se proporciona una relación Ca O/SiO₂ determinada, templado de la cochura, prensado de la cochura a formas de refractario crudas, secado de las formas crudas, y calcinación de las formas secas.

25 2. Un procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina alquídica tiene un número alquídico de desde 15 a 65.

30

1
3. Un procedimiento de la reivindicación 2 en el que
la resina alquídica se obtiene a partir de un alcohol poli-
hídrico elegido del grupo de glicerina, pentaeritritol, di-
5 pentaeritritol, trimetiloletano, sorbitol, etilenglicol, pro-
pilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, y neopen-
tilenglicol; un ácido dibásico elegido del grupo de anhídri-
do, ftálico, ácido isoftálico, anhídrido maleico, ácido fumá-
rico, ácido azelaico, ácido succínico, ácido adípico, ácido
10 sebácico; y un aceite elegido del grupo de aceite de tung,
aceite de soja, aceite de linaza, aceite de semilla de algo-
dón, aceite de cacahuete, aceite de ricino deshidratado, acei-
te de pescado, aceite de cártamo, aceite de citicica y acei-
te de coco.

15 4. Un procedimiento de la reivindicación 1 en el que
la cantidad de resina está entre 3,0 % y 4,0 %.

5. Un procedimiento de la reivindicación 1 en el que
la mezcla se temple durante desde 5 a 15 minutos.

20 6. Un procedimiento de la reivindicación 1 en el que
la cochura se prensa a una presión de desde 562 a 1.406 Kg/
cm², las formas crudas se secan a 100 a 288°C, y las formas
secas se calcinan a 1.538 a 1760°C.

25 7. Un procedimiento de la reivindicación 1 en el que
la cochura de ladrillo seca se temple con 0,1-1,5 % de un
ácido fuerte, referido al peso del grano.

8. Un procedimiento de la reivindicación 7 en el que
el ácido fuerte es un ácido orgánico fuerte.

30 9. Un procedimiento de la reivindicación 8 en el que
el ácido orgánico fuerte se elige del grupo que consta de
ácido toluensulfónico, ácido xilolsulfónico, mezclas de áci-
do sulfónicos, ácido salicílico, y ácido tricloroacético.

1 10. Un procedimiento de la reivindicación 1 en el que se proporciona a la cochura del ladrillo una relación CaO/SiO_2 de desde aproximadamente 1,5-2,5.

5 11. Un procedimiento de la reivindicación 1 en el que la resina alquídica es una resina alquídica derivada de aceite graso.

10 12. Un procedimiento según la reivindicación 1 para la obtención de refractarios de periclasa mejorados adecuados para utilizar en hornos de obtención de acero con oxígeno básicos, consistiendo el procedimiento en trituración, machacado y clasificación por tamaños de los granos de periclasa para obtener una mezcla de embalaje densa; mezclado de la mezcla de granos de refractario clasificados por tamaños con 2,5-4,5 % de resina alquídica, referido al peso de grano, para obtener una cochura; templado de la cochura durante 5 a 15 minutos en un mezclador; prensado de la cochura templada a formas de refractario crudas a 562 a 1.406 Kg/cm^2 ; secado de las formas crudas a 100 a 288°C; y calcinación de las formas secas a 1538 a 1.760°C.

20 13. Un procedimiento de la reivindicación 12 en el que la resina alquídica tiene un número alquídico de aproximadamente 15 a 40 y la cantidad de resina está entre aproximadamente 3,0 % y 4,0 %.

25 14. Un procedimiento de la reivindicación 12 en el que la cochura de ladrillo seca se temple con 0,1 a 1,5 % de un ácido orgánico fuerte, referido al peso del grano.

30 15. Un procedimiento según la reivindicación 1 en que el refractario obtenido tiene una estructura mejorada, como se indica por un módulo de rotura en caliente superior a 211 Kg/cm^2 a 1.482°C.

1 16. Un procedimiento según la reivindicación 14 en que el refractario contiene por lo menos aproximadamente 96% de MgO y que tiene una relación de Ca O/SiO₂ que oscila entre 1,5-2,5.

5 17. Un procedimiento según la reivindicación 1 para obtener refractarios de periclasa que tiene una consistencia en crudo anormalmente alta que consiste en: templado de una cochura de ladrillo seca de granos de magnesia clasificados con 2,5-4,5% de resina alquídica y 0,1-1,5 % de un ácido fuerte, referido al peso de la cochura seca, y prensado de la mezcla templada a formas refractarias.

10 18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 en el que el ácido fuerte es un ácido orgánico fuerte.

15 19. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18 en el que el ácido fuerte se elige del grupo de ácido toluensulfónico, ácido xilolsulfónico, y mezclas de éstos.

20 20. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 en el que el ácido fuerte es un ácido inorgánico fuerte.

25 21. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 en el que la resina alquídica y el ácido fuerte se añaden simultáneamente a la cochura de ladrillo seca.

30 22. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21 en el que el ácido fuerte se mezcla con la resina alquídica inmediatamente antes de que la resina y el ácido se añadan a la cochura.

 23. Se reivindican por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER REFRACTARIOS DE PERICLASA CALCINADOS MEJORADOS.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta páginas
mecanografiadas.

5 Madrid, 30 Diciembre de 1975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30