

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(21) NUMERO 451.836	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION 24-Setiembre-1976		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO A 7707/75	(32) FECHA 8-10-75	(33) PAIS Austria
---	-----------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	----------------------------------	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DEL REVESTIMIENTO REFRACTARIO DE RECIPIENTES ESTACIONARIOS O MOVILES DESTINADOS A RECIBIR ARRA BIC"

(71) SOLICITANTE (S)

VEITSCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT (J/17546)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Schubertring 10-12, A 1011 Viena, Austria

(72) INVENTOR (ES)

Dipl.Ing.Dr.mont. Hans-Jürgen Gulas

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 63.952)

IAR.

POOR  
QUALITY

La invención se refiere al revestimiento refractario de recipientes estacionarios o móviles para el alojamiento de arrabio.

5 Como es sabido, como recipientes intermedios para el arrabio entre el alto horno y la instalación de fusión del acero, se utilizan mezcladores estacionarios, por ejemplo mezcladores de rodillos, o calderos móviles, por ejemplo calderos torpedo. Estos recipientes intermedios sirven por ejemplo para el transporte del arrabio, 10 para la consecución de una composición homogénea del arrabio, para la recogida y conservación del arrabio en exceso, que no se sigue transformando inmediatamente, así como para mantener caliente el arrabio.

15 Estos recipientes están habitualmente revestidos con ladrillos de magnesita, dolomita o alúmina elevada. Puesto que las temperaturas de servicio en recipientes habituales de este tipo no sobrepasan los 1400°C, el desgaste depende principalmente del ataque por las escorias. La escoria consiste predominantemente en  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  (la mayoría de las veces en más de 60% en peso), con 20 una proporción en peso de  $\text{CaO} / \text{SiO}_2$  de aproximadamente 0,6 - 1,4, y tiene la mayoría de las veces un contenido considerable de óxidos de metales alcalinos (hasta 15% en peso).

25 Los ladrillos de magnesita, sobre todo en mezcladores estacionarios, muestran una buena adecuación, mientras que los ladrillos de dolomita tienen buenas estab 30 bilidades en los calderos de transporte. Los ladrillos de alúmina elevada son muy sensibles frente a escorias con elevados contenidos de  $\text{CaO}$  y con contenidos de óxidos

de metales alcalinos, y por consiguiente se emplean sólo poco.

5 Por el desarrollo de altos hornos de mayor rendimiento, con diámetros de etalaje cada vez mayores, por razones del funcionamiento del horno hubo que admitir temperaturas de sangrado del arrabio cada vez más elevadas. La consecuencia de ello es una elevación de la temperatura en los recipientes intermedios que siguen, a valores superiores a 1400°C. La estabilidad de los ladrillos de magnesia incorporados hasta entonces en estos recipientes, a base de magnesia sinterizada la mayoría de las veces rica en hierro, se hacia peor y en algunos casos alcanzaba sólo más de la mitad del rendimiento de producción que se había alcanzado antes de la puesta en servicio del alto horno de gran tamaño. La mejora evidente de los ladrillos de magnesia en el sentido de una mayor resistencia en caliente por empleo de magnesia sinterizada pobre en hierro, de elevado valor, no aportó tampoco ninguna mejora satisfactoria de la estabilidad.

10  
15  
20 Es misión de la invención proporcionar, para mezcladores a alta temperatura, es decir los que tienen temperaturas de servicio superiores a 1400°C, un revestimiento que proporcione estabilidades mejores frente a las calidades de ladrillos utilizadas hasta ahora en aquellos.

25  
30 Según la invención se logra esto por utilización de ladrillos de magnesita - cromo con un contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 15 a 30% en peso, de preferencia de 20 a 25% en peso, estando la cromita utilizada disuelta en la masa para ladrillos en un grado tan alto que los residuos de

5 cromita están presentes en el ladrillo sólo en una proporción de como máximo 12% en volumen, de preferencia de como máximo 5% en volumen, para el revestimiento refractario de recipientes estacionarios o móviles para el alojamiento de arrabio, por ejemplo de mezcladores de arrabio calderas torpedo, o similares.

10 La mejor estabilidad de tales ladrillos de magnesita-cromo es sorprendente, puesto que la cromita de por sí es fuertemente atacada por los metales alcalinos contenidos en las escorias del mezclador. Sin embargo, este ataque influye de un modo muchísimo menos intenso si se utilizan ladrillos según la invención, en los que la cromita utilizada, en el transcurso de una calcinación de preparación, se disolvió en el elevado grado mencionado en la masa fundamental del perillasa, y después del enfriamiento está contenida esencialmente sólo en forma de espine-  
15 las de cromita recién formadas. También frente al ataque de escorias ácidas ofrecen estos ladrillos una mejor resistencia.

20 Esta elevada disolución de la cromita puede lograrse por fusión conjunta del mineral de cromo y de un vehículo de magnesia. El material fundido solidificado se desmenuza y se moldea para obtener ladrillos.

25 Otra forma de fabricación de ladrillos a utilizar según la invención es la sinterización conjunta de mineral de cromo y de un vehículo de magnesia, como magnesita bruta, magnesia cáustica calcinada o magnesia sinterizada, sin fusión, como está descrito por ejemplo en la memoria de patente austriaca 301 433. En este caso, los  
30 granos de cromita empleados, en el transcurso de una calci-

nación a temperatura elevada, por ejemplo a temperaturas superiores a 2.000°C o superiores a 2.100°C, se disuelven en la masa fundamental de periclasa en forma de una solución sólida, y el enfriamiento se separan espinelas de cromita recién formadas. El material sinterizado previamente reaccionado obtenido de este modo se transforma luego en ladrillos.

Existe también la posibilidad de evitar la fusión conjunta o la calcinación de sinterización conjunta, y lograr la disolución de la cromita en el transcurso de la cocción de los ladrillos, por ejemplo a una temperatura de 1700 a 1900°C, si el mineral de cromo utilizado en la mezcla para ladrillos, y también una porción (por ejemplo hasta 10% en peso) de la magnesia sinterizada utilizada están presentes en forma finamente dividida, inferior a 0,1 mm, teniendo en cada caso al menos 70% en peso de estas porciones finas una granulometría inferior a 0,06 mm. Para la consecución de una mejor estabilidad frente a los cambios de temperatura se puede recomendar en tal caso utilizar una porción secundaria (por ejemplo 10 a 40% en peso) del mineral de cromo en granulometría gruesa, de 0,5 a 5 mm, de preferencia de 0,7 a 2 mm. Esta porción gruesa se puede pasar por alto en la determinación de los residuos de cromita, es decir, de los componentes residuales de los granos de mineral de cromo inicialmente utilizados, reconocibles por microscópio. En el caso de esta variante de preparación se utiliza convenientemente en la mezcla para ladrillos de 26 a 56% en peso de mineral de cromo. En el caso de la utilización de un mineral de cromo de alto valor, con un contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 45 a 57% en

POOR  
QUALITY

peso, como se ha de preferir en el caso de todas las varian-  
tes de fabricación de los ladrillos a utilizar según la in-  
vención, esto proporciona un contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en los la-  
drillos de alrededor de 15 a 25% en peso.

5

El siguiente ejemplo sirve para la ilustración  
de la invención.

Ejemplo :

10

A partir de una mezcla de 41% en peso de mine-  
ral de cromo y 59% en peso de magnesia calcinada cáustica-  
mente se preparó un material sinterizado de magnesia-cro-  
mo mediante una calcinación de sinterización a una tempe-  
ratura de 2150°C. Los materiales de partida y el material  
sinterizado tenían el siguiente análisis (calculado libre  
de pérdidas por calcinación):

15

		Magnesia	Mineral de cromo	Material sinteri- zado
$\text{SiO}_2$	% en peso	0,48	1,42	0,82
$\text{Al}_2\text{O}_3$	"	0,30	14,73	6,46
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	"	5,30	28,00	14,89
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	"	-	46,49	20,47
CaO	"	2,89	0,06	1,91
MgO	"	91,03	9,30	55,45

20

(por diferencia)

A partir del material sinterizado se preparó una  
mezcla para ladrillos con la siguiente composición granulo-  
métrica:

25

3	-	5 mm	25% en peso
1	-	3 mm	35% en peso
0,1	-	1 mm	20% en peso
0	-	0,1 mm	30% en peso

30

La mezcla fue mezclada con aproximadamente 4% en

**POOR  
QUALITY**

5 peso de solución de sulfato de magnesio y moldeada por compresión con una presión de compresión de 1250 kp/cm<sup>2</sup>, para formar ladrillos que fueron secados y después cocidos durante 4 horas a 1300°C en un horno tunel (calidad de ladrillos A). En el transcurso de la preparación, los componentes de mineral de cromo se disolvieron completamente en la periclasa. Los ladrillos terminados ya no contenían ningún residuo de cromita.

10 Otra calidad (calidad de ladrillos B) se preparó a partir de una magnesia sinterizada y un mineral de cromo con el siguiente análisis químico:

	<u>Magnesia sinterizada</u>	<u>Mineral de cromo</u>
SiO <sub>2</sub>	0,32 % en peso	2,30% en peso
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38 % en peso	13,42% en peso
15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,32 % en peso	15,17% en peso
CaO	1,85 % en peso	0,25% en peso
1gO (por diferencia)	91,13 % en peso	15,51% en peso
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	52,82% en peso

20 En la preparación de ladrillos, que se realizó de igual modo que en el caso de la calidad de ladrillos A, se utilizó la siguiente composición granulométrica:

Magnesia sinterizada	1	-	3	mm	35 % en peso
	0,1	-	1	mm	20 % en peso
	0	-	0,1	mm	5 % en peso
25 Mineral de cromo	0,1	-	0,7	mm	10 % en peso
	0	-	0,1	mm	30 % en peso

Después de la cocción de ladrillos los ladrillos contenían 4% en volumen de residuos de cromita.

30 Ambas calidades fueron incorporadas en un horno rotatorio de escorificación y allí fueron comparadas con ladrillos habituales de mezclador (calidad de ladrillos

C), a base de magnesia sinterizada rica en hierro con el siguiente análisis:

	Calidad de ladrillos C
SiO <sub>2</sub>	0,38 % en peso
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42 % en peso
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,48 % en peso
CaO	1,76 % en peso
MgO (por diferencia)	90,96 % en peso

El horno fué cargado con una escoria de mezclador con el análisis siguiente:

SiO <sub>2</sub>	39,7 % en peso
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,9 % en peso
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1 % en peso
CaO	31,8 % en peso
MgO (por diferencia)	2,4 % en peso
MnO	4,0 % en peso
Alcalis	6,1 % en peso

El horno fue calentado a una temperatura de 1440°C, y a esta temperatura fue mantenido con un movimiento de rotación de 20 rpm durante 3 horas y 20 minutos. Después de enfriamiento y de desmontaje de los ladrillos de ensayo se mostró que ambas calidades A y B según la invención tenían una sustracción de material de los ladrillos de 0,3 ó 0,4 mm, mientras que la calidad de comparación C se había desgastado 9 mm.

En un mezclador de 1500 toneladas, revestido con la calidad C, se incorporó en la zona de desgaste principal un sector experimental, consistente por mitades en las calidades A y B. Después de una producción de aproximadamente 520.000 toneladas de hierro bruto, los ladrillos de ensayo A y B sobresalían en aproximadamente 50 mm frente

1 a los restantes ladrillos C.

Un mezclador de 1500 toneladas fue cubierto con la calidad A y alcanzó una estabilidad de 1.150.000 toneladas de producción; por el contrario, la calidad C durante los ciclos de funcionamiento del horno precedentes proporcionó, sólo por término medio 650.000 toneladas de rendimiento de producción.

10

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para la fabricación del revestimiento refractario de recipientes estacionarios o móviles destinados a recibir arrabio, por ejemplo mezcladores de arrabio, calderos torpedo o similares, caracterizado porque se mezclan un vehículo de magnesia y mineral de cromo en una proporción tal que el contenido de  $Cr_2O_3$  de la mezcla sea de 15 a 30% en peso, preferiblemente de 20 a 25% en peso, se producen ladrillos de magnesita-cromita a partir de la mezcla bajo calentamiento hasta por lo menos 1700°C, disolviéndose la cromita empleada en la masa para ladrillos en un grado tal elevado que estén presentes en el ladrillo residuos de cromita únicamente en una proporción de 12% en volumen como máximo, preferiblemente de 5% en volumen como máximo, y se construye a partir de estos ladrillos el revestimiento de los recipientes para recibir arrabio.

15

20

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de vehículo de magnesia y mineral de cromo se funde conjuntamente, se deja que solidifique el producto de material fundido, se desmenuza este producto y se le moldea para obtener ladrillos, y se construye el revestimiento a partir de los ladrillos.

30

11107

**POOR  
QUALITY**

1                   3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-  
racterizado porque la mezcla de vehículo de magnesia y mine-  
ral de cromo se sinteriza sin fusión mediante una calcina-  
ción a una temperatura elevada superior a 2000°C, preferi-  
5                   blemente superior a 2100°C, disolviéndose los granos de cro-  
mita empleados en la masa fundamental de periclusa en forma  
de una solución sólida, se deja que se enfríe el producto  
sinterizado, separándose espinelas de cromita recién forma-  
das, se desmenuza el producto a continuación y se le trans-  
10                   forma en ladrillos, y se construye el revestimiento a par-  
tir de los ladrillos.

                  4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-  
racterizado porque se produce la mezcla de mineral de cromo  
y magnesia sinterizada, empleándose mineral de cromo y una  
15                   proporción, por ejemplo de hasta 10% en peso, de la magne-  
sia sinterizada en forma finamente dividida inferior a 0,1  
mm con una proporción de al menos 70% en peso de esta ha-  
rina fina en la granulometría inferior a 0,06 mm, se mol-  
dean ladrillos a partir de la mezcla y se cuecen a éstos a  
20                   una temperatura de 1700°C hasta 1900°C o más, consiguiendo-  
se la disolución de la cromita en la masa para ladrillos,  
y se construye el revestimiento a partir de estos ladrillos.

                  5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, ca-  
racterizado porque se incorpora de 26 a 56% en peso de mi-  
25                   neral de cromo en la mezcla para ladrillos.

                  6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 4ª  
o 5ª, caracterizado porque se incorpora en la mezcla una  
proporción secundaria, por ejemplo de 10 a 40% en peso, del  
mineral de cromo en granulometría gruesa de 0,5 a 5 mm, pre-  
30                   feriblemente de 0,7 a 2 mm, cuya proporción gruesa se puede

1 pasar por alto en la determinación de los residuos de cro-  
mita.

5 7ª.- Procedimiento según una de las reivindica-  
ciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el mineral de cromo  
se incorpora en la mezcla con un contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 45  
a 57% en peso.

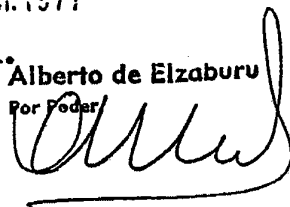
8ª.- Procedimiento para la fabricación del reves-  
timiento refractario de recipientes estacionarios o móviles  
destinados a recibir arrabio.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de DOCE hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid, 15. OCT. 1977

15 P.A. Alberto de Elzaburu  
Por Feder



20

25

30  
11107

VAL