

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 822 078**

51 Int. Cl.:

F28D 17/00 (2006.01)

F28D 17/02 (2006.01)

F28D 20/00 (2006.01)

C04B 35/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2017 PCT/EP2017/059273**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2017 WO17182514**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2017 E 17721967 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3446060**

54 Título: **Producto sinterizado con alto contenido de óxido de hierro**

30 Prioridad:

19.04.2016 FR 1653467

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.04.2021

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN (100.0%)

Tour Saint-Gobain, 12 place de l'Iris

92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

**HIS, CHRISTIAN y
VILLERMAUX, FRANCELINE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 822 078 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producto sinterizado con alto contenido de óxido de hierro

5 Campo técnico

La invención se refiere a un material sinterizado destinado a la fabricación de partículas, a su vez destinadas a la fabricación de un producto sinterizado.

10 El producto refractario sinterizado está destinado, en particular, a constituir unos elementos de almacenamiento de energía en una unidad de almacenamiento de energía calorífica, denominada "unidad de almacenamiento térmico".

Estado de la técnica

15 Una instalación térmica puede comprender una unidad que produce energía calorífica, un consumidor de energía calorífica y una unidad de almacenamiento de esta energía calorífica. El almacenamiento de la energía calorífica permite aplazar en el tiempo su producción y su consumo.

20 El almacenamiento de la energía calorífica es también útil para aprovechar las energías blandas, tal como la energía solar, renovables, pero cuya producción es intermitente. El almacenamiento de la energía puede también ser útil para aprovechar unas diferencias de precio de la electricidad entre las horas denominadas "valle", durante las cuales las tarifas de la electricidad son menos elevadas, y las horas denominadas "puntas", durante las cuales las tarifas son las más elevadas. Por ejemplo, en el caso de almacenamiento de energía por compresión de aire, que genera energía calorífica que está almacenada en una unidad de almacenamiento térmico, las etapas de compresión que consumen electricidad se realizan ventajosamente a menor coste durante las horas valle, mientras que las etapas de relajación que producen electricidad se realizan durante las horas punta, a fin de proporcionar electricidad que se puede inyectar en la red eléctrica, en función de la demanda, a una tarifa ventajosa.

30 La energía calorífica se puede almacenar en unos elementos de almacenaje de energía calorífica de una unidad de almacenamiento térmico. Los elementos de almacenaje de energía pueden ser a granel ("media" en inglés) o en forma de lecho ("packed bed" en inglés), por ejemplo un lecho de guijarros, o apilarse de manera ordenada, clásicamente en forma de un apilamiento de ladrillos.

35 Se conocen en particular unos elementos de almacenamiento de energía sinterizados, con alto contenido de óxido de hierro.

40 La operación de almacenaje, por intercambio térmico entre una corriente de fluido portador de calor y la unidad de almacenamiento térmico, se denomina clásicamente "la carga", siendo el fluido portador de calor que entra en la unidad de almacenamiento térmico durante la carga denominado "fluido portador de calor de carga".

45 La capacidad de almacenamiento depende especialmente de la composición química, de la masa volumétrica relativa, de la cantidad de material de almacenamiento de energía por la unidad y de la capacidad térmica másica del material de almacenamiento de energía. Típicamente, para disponer de una capacidad suficiente, la fracción volumétrica de vacío es menor o igual al 60%, a diferencia de los regeneradores, y en particular de los regeneradores utilizados en la industria del vidrio.

50 La energía calorífica almacenada puede restituirse después por intercambio térmico entre una corriente de fluido portador de calor y los elementos de almacenamiento de energía. Esta operación se denomina clásicamente "la descarga", siendo el fluido portador de calor que entra en la unidad de almacenamiento térmico durante la descarga denominado "fluido portador de calor de descarga".

55 El artículo "A review on packed bed solar energy storage systems", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14 (2010), p 1059-1069, describe el estado de la técnica en el campo de las unidades de almacenamiento térmico, y especialmente la influencia de algunos parámetros sobre la eficacia de dichas unidades de almacenamiento térmico.

Existe permanentemente una necesidad para mejorar la eficacia de una unidad de almacenamiento térmico. Esta necesidad es tanto más sensible cuando las reglamentaciones medioambientales y la preocupación de controlar los gastos animan a las industrias a buscar siempre más ahorros de energía.

60 Un objetivo de la invención es satisfacer, al menos parcialmente, esta necesidad.

Resumen de la invención

65 La invención propone un material sinterizado que presenta la composición química siguiente, en porcentajes másicos:

- óxido(s) de hierro, expresado en forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 85\%$

- 5
- CaO: 0,1% - 6%, y
 - SiO₂: 0,1% - 6%, y
 - 0,05% ≤ TiO₂, y
 - 0 ≤ Al₂O₃, y
- 10
- TiO₂ + Al₂O₃ ≤ 3%, y
 - constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO, SiO₂, TiO₂ y Al₂O₃: ≤ 5%,
estando la relación másica CaO/SiO₂ comprendida entre 0,2 y 7,
- 15
- estando la relación másica TiO₂/CaO comprendida entre 0,2 y 1,5.
- 20
- Tal como se podrá ver más adelante en detalle en la descripción, un material sinterizado según la invención presenta unas masas volumétricas aparente y relativa elevadas. Por tanto, es perfectamente adecuado para la fabricación de partículas y de una mezcla de partículas destinada a la fabricación de un elemento de almacenamiento de energía (o "mezcla de partículas según la invención"). En particular, está perfectamente adaptado para la fabricación de la fracción basta de tal mezcla de partículas.
- 25
- El material presenta preferentemente una o varias de las características opcionales siguientes:
- el material presenta una masa volumétrica relativa superior o igual al 90%;
 - el material presenta un tamaño medio de granos preferentemente inferior a 100 μm y superior a 0,5 μm;
- 30
- el material presenta
 - un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe₂O₃ superior al 88%; y/o
 - un contenido de CaO superior al 0,2% e inferior al 4%; y/o
- 35
- un contenido de SiO₂ superior al 0,2% e inferior al 6%; y/o
 - un contenido de TiO₂ superior al 0,1% e inferior al 3%; y/o
- 40
- un contenido de Al₂O₃ superior al 0,1% e inferior al 2,5%; y/o
 - un contenido total de TiO₂ + Al₂O₃ superior al 0,2% e inferior al 2,5%; y/o
- 45
- una relación másica CaO/SiO₂ superior a 0,4 e inferior a 6,5; y/o
 - una relación másica TiO₂/CaO superior a 0,3 e inferior a 1,4; y/o
 - un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO, SiO₂, TiO₂ y Al₂O₃ inferior al 4%; y/o
- 50
- un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO, superior al 0,1% e inferior al 3%;
- el material presenta
- un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe₂O₃ superior al 92%; y/o
- 55
- un contenido de CaO superior al 0,3% e inferior al 2%; y/o
 - un contenido de SiO₂ superior al 0,4% e inferior al 3%; y/o
- 60
- un contenido de TiO₂ superior al 0,3% e inferior al 2,5%; y/o
 - un contenido de Al₂O₃ inferior al 1,5%; y/o
 - un contenido total de TiO₂ + Al₂O₃ superior al 0,3% e inferior al 2%; y/o
- 65
- una relación másica CaO/SiO₂ inferior a 5; y/o

ES 2 822 078 T3

- una relación másica TiO_2/CaO superior a 0,5 e inferior a 1,3; y/o
 - un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO , SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 2%; y/o
 - un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO , superior al 0,2% e inferior al 2%;
- 5
- el material presenta
- un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 92%; y
 - un contenido de CaO superior al 0,3% e inferior al 2%; y
 - un contenido de SiO_2 superior al 0,4% e inferior al 3%; y
 - un contenido de TiO_2 superior al 0,3% e inferior al 2,5%; y
 - un contenido de Al_2O_3 inferior al 1,5%; y
- 10
- un contenido total de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ superior al 0,3% e inferior al 2%; y
 - una relación másica CaO/SiO_2 inferior a 5; y
 - una relación másica TiO_2/CaO superior a 0,5 e inferior a 1,3; y
- 15
- un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO , SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 2%; y
 - un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO , superior al 0,2% e inferior al 2%;
- 20
- el material presenta
- un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 95%; y/o
 - un contenido de CaO inferior al 1%; y/o
 - un contenido de SiO_2 superior al 0,7% e inferior al 2%; y/o
 - un contenido de TiO_2 superior al 0,5% e inferior al 2%; y/o
 - un contenido de Al_2O_3 inferior al 1%; y/o
 - un contenido total de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ superior al 0,4%; y/o
 - una relación másica CaO/SiO_2 inferior a 3; y/o
 - una relación másica TiO_2/CaO superior a 0,7 e inferior a 1,2; y/o
 - un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO , SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 1%; y/o
- 25
- un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO , superior al 0,2% e inferior al 2%;
- 30
- el material presenta
- un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 95%; y
 - un contenido de CaO inferior al 1%; y
 - un contenido de SiO_2 superior al 0,7% e inferior al 2%; y
 - un contenido de TiO_2 superior al 0,5% e inferior al 2%; y
 - un contenido de Al_2O_3 inferior al 1%; y
 - un contenido total de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ superior al 0,4%; y
 - una relación másica CaO/SiO_2 inferior a 3; y
- 35
- un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO , SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 1%; y/o
 - un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO , superior al 0,4% e inferior al 1%;
- 40
- el material presenta
- un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 95%; y
 - un contenido de CaO inferior al 1%; y
 - un contenido de SiO_2 superior al 0,7% e inferior al 2%; y
 - un contenido de TiO_2 superior al 0,5% e inferior al 2%; y
 - un contenido de Al_2O_3 inferior al 1%; y
 - un contenido total de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ superior al 0,4%; y
 - una relación másica CaO/SiO_2 inferior a 3; y
- 45
- un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO , SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 1%; y/o
 - un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO , superior al 0,4% e inferior al 1%;
- 50
- el material presenta
- un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 95%; y
 - un contenido de CaO inferior al 1%; y
 - un contenido de SiO_2 superior al 0,7% e inferior al 2%; y
 - un contenido de TiO_2 superior al 0,5% e inferior al 2%; y
 - un contenido de Al_2O_3 inferior al 1%; y
 - un contenido total de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ superior al 0,4%; y
 - una relación másica CaO/SiO_2 inferior a 3; y
- 55
- un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO , SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 1%; y/o
 - un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO , superior al 0,4% e inferior al 1%;
- 60
- el material presenta
- un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 95%; y
 - un contenido de CaO inferior al 1%; y
 - un contenido de SiO_2 superior al 0,7% e inferior al 2%; y
 - un contenido de TiO_2 superior al 0,5% e inferior al 2%; y
 - un contenido de Al_2O_3 inferior al 1%; y
 - un contenido total de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ superior al 0,4%; y
 - una relación másica CaO/SiO_2 inferior a 3; y
- 65

- una relación másica TiO_2/CaO superior a 0,7 e inferior a 1,2; y
- un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO , SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 1%; y
- un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO , superior al 0,4% e inferior al 1%.

El material según la invención puede presentarse en particular en forma de una partícula, denominada "partícula según la invención".

La invención se refiere también a un polvo, denominado "polvo según la invención", que comprende más del 90%, preferentemente más del 95%, de preferencia sustancialmente el 100% en masa de partículas según la invención.

Una mezcla de partículas según la invención comprende, en porcentajes másicos:

- (a) más del 60%, en masa de partículas que presentan un tamaño superior o igual a $50 \mu\text{m}$, o "partículas de agregados", siendo más del 90% en masa de dichas partículas unas partículas de un material según la invención;
- (b) más del 15%, en masa de partículas que presentan un tamaño inferior a $50 \mu\text{m}$, o "partículas matriciales";

comprendiendo la mezcla de partículas más del 5% en masa de partículas de agregados que presentan un tamaño superior a 1 mm y, preferentemente, inferior a 15 mm.

Una mezcla de partículas según la invención puede también presentar una o varias de las características opcionales siguientes:

- más del 60%, preferentemente más del 90% de las partículas de la mezcla de partículas son de un material según la invención, en porcentaje másico;
- en un modo de realización, la fracción matricial, constituida de las partículas matriciales, presenta el análisis químico siguiente, en porcentajes másicos en base a los óxidos de la fracción matricial:
 - óxido(s) de hierro, expresado en la forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 85\%$,
 - $\text{CaO} \leq 6\%$, y
 - SiO_2 : 0,1% - 6%, y
 - TiO_2 : 0,1% - 6%, y
 - $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2\%$, y
 - otros óxidos: $\leq 5\%$,

siendo la relación másica CaO/SiO_2 inferior a 1, y

siendo la relación másica CaO/TiO_2 inferior a 1;

- en un modo de realización, la fracción matricial, constituida de las partículas matriciales, presenta el análisis químico siguiente, en porcentajes másicos en base a los óxidos de la fracción matricial:

- óxido(s) de hierro, expresado en la forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 85\%$,
- CaO : 0,1% - 6%, y
- SiO_2 : 0,1% - 6%, y
- $0,05\% < \text{TiO}_2$, y
- $0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3$, y
- $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3\%$, y
- otros óxidos $\leq 5\%$,

estando la relación másica CaO/SiO_2 comprendida entre 0,2 y 7, y

estando la relación másica TiO_2/CaO comprendida entre 0,2 y 1.

5 La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de una mezcla de partículas según la invención, mezclando un polvo según la invención con otras materias primas en partículas.

La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de un producto refractario sinterizado, denominado "producto sinterizado según la invención", comprendiendo dicho procedimiento las etapas sucesivas siguientes:

10 A) preparación de una carga de partida mezclando una mezcla de partículas según la invención y de agua;

B) conformación de dicha carga de partida a fin de formar una preforma;

15 C) sinterización de dicha preforma para obtener dicho producto sinterizado.

La invención se refiere también a un producto sinterizado obtenido por sinterización de una mezcla de partículas según la invención, en particular según las etapas A) a C) anteriores.

20 La invención se refiere también a una unidad de almacenamiento térmico que comprende unos elementos de almacenamiento de energía calorífica, preferentemente a granel y/o bajo la forma de piezas apiladas de manera ordenada, estando dichos elementos de almacenamiento de energía calorífica hechos de un producto refractario sinterizado según la invención.

25 Preferentemente, la unidad de almacenamiento térmico según la invención comprende más del 50%, preferentemente más del 90% en número de elementos de almacenamiento de energía calorífica en un producto sinterizado según la invención, en base al número de elementos de almacenamiento de energía calorífica. De preferencia, sustancialmente todos los elementos de almacenamiento de energía calorífica de la unidad de almacenamiento térmico según la invención están hechos de un producto sinterizado según la invención.

30 Preferentemente, los elementos de almacenamiento de energía calorífica de la unidad de almacenamiento térmico están conformados y dispuestos de manera que dicha unidad de almacenamiento térmico presente una fracción volumétrica de vacío menor o igual al 60%, preferentemente inferior o igual al 50%, preferentemente inferior o igual al 40%, preferentemente inferior o igual al 30%, preferentemente inferior o igual al 25%, incluso inferior o igual al 20% y/o superior o igual al 10%, preferentemente superior o igual al 15%.

35 La invención se refiere también a un conjunto que comprende:

- una unidad de almacenamiento térmico según la invención, y

40 - un dispositivo de circulación de un fluido portador de calor a través de dicha unidad de almacenamiento térmico.

Preferentemente, el dispositivo de circulación asegura

45 - durante una etapa de carga, la circulación de un fluido portador de calor de carga a través de dicha unidad de almacenamiento térmico, y

- durante una etapa de descarga, una circulación de un fluido portador de calor de descarga a través de dicha unidad de almacenamiento térmico,

50 circulando al menos uno de dichos fluidos portadores de calor de carga y de descarga, preferentemente los dos fluidos portadores de calor de carga y de descarga, preferentemente a través de la unidad de almacenamiento térmico desde un conducto inferior hacia al menos un conducto superior.

La invención se refiere también a una instalación térmica que comprende:

55 - una unidad que produce energía calorífica, por ejemplo, un horno, una torre solar, o un compresor, y

60 - un conjunto según la invención, asegurando el dispositivo de circulación de dicho conjunto, durante una etapa de carga, la circulación del fluido portador de calor de carga desde la unidad que produce energía calorífica hasta la unidad de almacenamiento térmico, después a través de dicha unidad de almacenamiento térmico.

Preferentemente, una instalación térmica según la invención comprende un consumidor de energía calorífica, asegurando dicho dispositivo de circulación, durante la etapa de descarga, una circulación del fluido portador de calor de descarga a través de dicha unidad de almacenamiento térmico, después, desde dicha unidad de almacenamiento térmico hasta el consumidor de energía calorífica.

65

Breve descripción de las figuras

Otros objetos, aspectos, propiedades y ventajas de la presente invención aparecerán también a la luz de la descripción y de los ejemplos siguientes y al examen de los dibujos anexos, en las que:

- 5
- la figura 1 representa esquemáticamente una instalación térmica según la invención;
 - la figura 2 representa esquemáticamente una unidad de almacenamiento térmico según la invención.

10 Definiciones

- la expresión "instalación térmica" se debe de tomar en el sentido amplio, como significando cualquier instalación que comprende una unidad que produce energía calorífica.
- 15 - mediante la expresión "unidad que produce energía calorífica" se considera no solamente las unidades que están específicamente previstas para generar energía calorífica, como una torre solar, sino también las unidades que, debido a su funcionamiento, generan energía calorífica, por ejemplo un compresor.
- 20 - la expresión "consumidor de energía calorífica" designa un elemento capaz de recibir energía calorífica. Puede resultar especialmente en un aumento de la temperatura del consumidor (por ejemplo en el caso de calentamiento de un edificio) y/o una transformación en energía mecánica (por ejemplo en una turbina de gas).
- un polvo o una mezcla de partículas son unos conjuntos secos de partículas no unidas las unas a las otras. Los porcentajes relativos a una mezcla de partículas o a un polvo son, por lo tanto, implícitamente, en base a la materia seca.
- 25 - por "partícula" se entiende un objeto sólido cuyo tamaño es inferior a 30 mm. Se distinguen en particular las partículas que presentan un tamaño superior o igual a 50 μm , denominadas "partículas bastas" o "partículas de agregado", y las que presentan un tamaño inferior a 50 μm , denominadas "partículas finas" o "partículas matriciales". El conjunto de las partículas bastas constituye la "fracción basta" o "agregado". El conjunto de las partículas matriciales constituye la "fracción fina" o "fracción matricial".
- 30 - se denomina "sinterizado" a la consolidación por tratamiento térmico a más de 1100°C de una preforma, con eventualmente una fusión, parcial o total, de algunos de sus constituyentes (pero no todos sus constituyentes, de manera que la preforma no se transforme en una masa líquida).
- 35

La invención se refiere a dos tipos de materias sinterizadas, a saber el material sinterizado según la invención, que sirve especialmente para la fabricación de partículas sinterizadas según la invención, y el producto sinterizado obtenido por sinterización de estas partículas. Para mayor claridad, se han utilizado unos términos diferentes para estas dos materias:

- * para el material sinterizado según la invención, la preforma es el resultado de una conformación de una mezcla de polvos, y la sinterización conduce a una consolidación que une los "granos" entre sí.
- 45 * para el producto sinterizado según la invención, la preforma es el resultado de una conformación de una "mezcla de partículas" según la invención y la sinterización conduce a la transformación de la "fracción matricial" en una fase aglomerante, o "matriz", que unirá entre sí las "partículas bastas" (sustancialmente no afectadas por la sinterización). Se denomina "granulados" a las partículas bastas unidas por la matriz.
- 50 - el tamaño de las partículas de un polvo o de una mezcla de partículas se evalúa clásicamente mediante una caracterización de distribución granulométrica realizada con un granulómetro láser para la fracción de las partículas que pasan a través de un tamiz de mallas cuadradas de 50 μm de abertura y, por el rechazo de dicho tamiz, por tamizado con la ayuda de tamiz de mallas cuadradas. El granulómetro láser puede ser, por ejemplo, un Partica LA-950 de la compañía HORIBA. Las partículas bastas conservan sustancialmente sus dimensiones y sus morfologías durante la sinterización y corresponden, por lo tanto, sustancialmente a los granos del producto sinterizado.
- 55 - Los percentiles o "centiles" 10 (A_{10}), 50 (A_{50}), 90 (A_{90}) y 99,5 ($A_{99,5}$), y más generalmente "n" A_n de una propiedad A de una población, por ejemplo de una población de partículas, son los valores de esta propiedad que corresponden a los porcentajes del 10%, del 50%, del 90%, del 99,5%, y del n%, respectivamente, sobre la curva de distribución acumulada relativa a esta propiedad, clasificándose los valores relativos a esta propiedad por orden creciente. En particular, los percentiles D_n son relativos a unos tamaños de partículas de un polvo o de una mezcla de partículas. Los porcentajes son en masa.
- 60

Por ejemplo, el 10% en masa de las partículas del polvo tienen un tamaño inferior a D_{10} y el 90% de las partículas en masa tienen un tamaño superior o igual a D_{10} . Los percentiles relativos al tamaño de las partículas se pueden

65

determinar con la ayuda de una distribución granulométrica realizada con la ayuda de un granulómetro láser y/o de tamizados.

5 El percentil 50 se denomina clásicamente percentil “mediano”. Por ejemplo, el percentil D₅₀ se denomina convencionalmente “tamaño mediano”.

10 - por “masa volumétrica absoluta” de un material, se entiende clásicamente la relación igual a la masa de materia seca de dicha materia medida después de una trituración con una finura tal que no quede sustancialmente ningún poro cerrado, dividida por el volumen de esta masa después de la trituración. Se puede medir por picnometría con helio.

- por “masa volumétrica aparente” de un material o de un producto sinterizado se entiende clásicamente la relación igual a la masa de dicho material o producto sinterizado dividida por el volumen que ocupa dicho material o dicho producto sinterizado.

15 - por “masa volumétrica relativa” de un material, se entiende la relación igual a la masa volumétrica aparente de dicho material dividida por la masa volumétrica absoluta de dicho material, expresada en porcentaje.

20 - la “fracción volumétrica de vacío” es la relación entre el volumen de vacío y el volumen general ocupado por el conjunto de los elementos de almacenamiento de energía de la unidad de almacenamiento térmico.

El volumen general ocupado por el conjunto de los elementos de almacenamiento de energía es el volumen de la cubierta de este conjunto. Así, cuando el volumen interior de la unidad de almacenamiento térmico se llena de elementos de almacenamiento de energía, el volumen general ocupado por el conjunto de los elementos de almacenamiento de energía es igual al volumen interior de la unidad de almacenamiento térmico.

25 El volumen de vacío se define clásicamente como la diferencia entre el volumen general ocupado por el conjunto de los elementos de la unidad de almacenamiento térmico y la suma de los volúmenes de cada uno de dichos elementos, determinándose el volumen de un elemento ignorando su porosidad.

30 - salvo que se indique lo contrario, cuando un porcentaje se expresa “en base a los óxidos”, como es clásico en los materiales refractarios, el contenido másico de un constituyente se expresa clásicamente en forma del óxido más estable.

35 - por “que contiene un”, “que comprende un” o “que incluye un” se entiende una inclusión no exclusiva, salvo que se indique lo contrario.

- las diferentes características de un material según la invención se pueden determinar mediante los métodos de caracterización utilizados para los ejemplos a continuación.

40 Descripción detallada

La instalación térmica 10 según la invención representada en la figura 1 comprende una unidad que produce energía calorífica 12, una unidad de almacenamiento térmico 14, un consumidor de energía calorífica 16 y un dispositivo de circulación 18.

45 La unidad que produce energía calorífica 12 puede ser, por ejemplo, un horno o una torre solar, o un compresor. Preferentemente, la unidad que produce energía calorífica produce más de 50 kWh, o más de 100 kWh, incluso más de 300 kWh, incluso más de 1 MWh, incluso más de 5 MWh de energía calorífica.

50 El consumidor de energía calorífica 16 puede ser, por ejemplo, un edificio o un conjunto de edificios, un depósito, una cubeta, una turbina acoplada con un alternador con el fin de generar electricidad, una instalación industrial que consume vapor de agua, por ejemplo la industria de la fabricación de pasta de papel o una caldera de vapor.

55 El dispositivo de circulación 18 comprende clásicamente un conjunto de canalizaciones, de válvulas y de bombas/ventiladores/extractores controlados para poder poner en comunicación selectivamente la unidad de almacenamiento térmico

60 - con la unidad que produce energía calorífica 12, de manera que pueda recibir un fluido portador de calor de carga que sale de dicha unidad, durante las fases de carga, y

- con el consumidor de energía calorífica 16, de manera que el fluido portador de calor de descarga calentado que sale de la unidad de almacenamiento térmico pueda calentar dicho consumidor, o más generalmente transferir energía calorífica a dicho consumidor, durante las fases de descarga,

65 y para poder forzar la circulación del fluido portador de calor de carga y/o del fluido portador de calor de descarga a través de la unidad de almacenamiento térmico 14.

Los fluidos portadores de calor de carga y descarga pueden ser de la misma naturaleza o no.

5 El fluido portador de calor utilizado para la carga y/o descarga de la unidad de almacenamiento térmico puede ser un gas, por ejemplo aire, vapor de agua, o un gas portador de calor, o ser un líquido, por ejemplo agua, aceite térmico, sales fundidas o metales o aleaciones fundidos.

10 La figura 2 representa un ejemplo de unidad de almacenamiento térmico 14. Esta unidad de almacenamiento térmico comprende un apilamiento 38 de eje longitudinal X, de manera preferida sustancialmente vertical.

15 El apilamiento 38, constituido de ladrillos 40, está dispuesto en un recinto 41, por ejemplo de metal o de material cerámico, que presenta un orificio superior 42 y un orificio inferior 44 por los cuales, preferentemente, los fluidos portadores de calor de carga y de descarga, respectivamente, entran en la unidad de almacenamiento térmico. Preferentemente, los fluidos portadores de calor de carga y de descarga salen de la unidad de almacenamiento térmico 14 por los orificios inferior 42 y superior 44, respectivamente.

20 La altura H_{38} del apilamiento 38, entre su cara superior 45s y su cara inferior 45i, es preferentemente superior a 1 m, preferentemente superior a 5 m, preferentemente superior a 15 m, preferentemente superior a 25 m, incluso superior a 35 m, incluso superior a 50 m.

La masa del apilamiento 38 es preferentemente superior a 1 T, preferentemente superior a 10 T, incluso superior a 100 T, incluso superior a 500 T, incluso superior a 700 T, incluso superior a 2000 T, incluso superior a 4000 T, incluso superior a 5000 T, incluso superior a 7000 T.

25 Material

Un material según la invención presenta preferentemente:

30 - un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 88%, preferentemente superior al 90%, preferentemente superior al 92%, preferentemente superior al 94%, preferentemente superior al 95%, preferentemente superior al 96%, preferentemente superior al 97%, lo que mejora ventajosamente la masa volumétrica aparente del material; y/o

35 - un contenido de CaO superior al 0,2%, incluso superior al 0,3%, y/o inferior al 4%, preferentemente inferior al 3%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1%; y/o

40 - un contenido de SiO_2 superior al 0,2%, preferentemente superior al 0,4%, preferentemente superior al 0,5%, preferentemente superior al 0,7%, y/o inferior al 6%, preferentemente inferior al 4%, preferentemente inferior al 3%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1,5%; y/o

45 - un contenido de TiO_2 superior al 0,1%, preferentemente superior al 0,2%, preferentemente superior al 0,3%, preferentemente superior al 0,5%, y/o inferior al 3%, preferentemente inferior al 2,5%, preferentemente inferior al 2%; y/o

50 - un contenido de Al_2O_3 superior al 0,1%, y/o inferior al 2,5%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1,5%, preferentemente inferior al 1%; y/o

55 - un contenido total de $TiO_2 + Al_2O_3$ superior al 0,2%, preferentemente superior al 0,3%, preferentemente superior al 0,4%, y/o inferior al 2,5%, preferentemente inferior al 2%; y/o

60 - una relación mástica CaO/ SiO_2 superior a 0,4 y/o inferior a 6,5, preferentemente inferior a 6, preferentemente inferior a 5,5, preferentemente inferior a 5, preferentemente inferior a 4,5, preferentemente inferior a 4, preferentemente inferior a 3,5, preferentemente inferior a 3, preferentemente inferior a 2,5, preferentemente inferior a 2, preferentemente inferior a 1,5, preferentemente inferior a 1,3, incluso inferior a 1; y/o

65 - una relación mástica TiO_2/CaO superior a 0,3, preferentemente superior a 0,4, preferentemente superior a 0,5, preferentemente superior a 0,6, preferentemente superior a 0,7, y/o inferior a 1,4, preferentemente inferior a 1,3, preferentemente inferior a 1,2; y/o

70 - un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO, SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 4%, preferentemente inferior al 3%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1,5%, incluso inferior al 1%.

75 En un modo de realización, el contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO, es superior al 0,1%, incluso superior al 0,2%, incluso superior al 0,4%, y/o inferior al 3%, preferentemente inferior al 2,5%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1,5%, incluso inferior al 1%.

5 La masa volumétrica relativa del material es preferentemente superior al 90%, preferentemente superior al 91%, preferentemente superior al 92%, preferentemente superior al 93%, incluso superior al 94%. El experto en la materia sabe modificar la masa volumétrica de un material sinterizado, especialmente adaptando la granulometría de los polvos utilizados y los parámetros del procedimiento de fabricación, en particular la temperatura de sinterización y/o la cantidad de aglomerantes y/o la naturaleza de los aglomerantes, y/o

- la presión si la conformación implica un prensado;

10 - la presión y las dimensiones y la forma de la matriz si la conformación implica una extrusión.

La masa volumétrica aparente del material es preferentemente superior a 4,60 g/cm³, preferentemente superior a 4,65 g/cm³, preferentemente superior a 4,70 g/cm³, preferentemente superior a 4,80 g/cm³, preferentemente superior a 4,90 g/cm³.

15 El tamaño medio de los granos del material es preferentemente inferior a 100 µm, preferentemente inferior a 90 µm, preferentemente inferior a 80 µm, preferentemente inferior a 60 µm, preferentemente inferior a 50 µm, preferentemente inferior a 40 µm, preferentemente inferior a 30 µm y/o superior a 0,2 µm, preferentemente superior a 0,5 µm.

20 La cantidad de etapa de hematita en el material, en porcentaje másico en base a la masa de etapas cristalizadas, medida por difracción con rayos X, es preferentemente superior al 50%, preferentemente superior al 70%, preferentemente superior al 80%, preferentemente superior al 85%.

Polvo

25 El material según la invención puede presentarse en forma de una partícula o de un polvo de partículas.

30 El tamaño de las partículas de un polvo según la invención puede ser especialmente superior a 0,01 µm, incluso superior a 0,1 µm, incluso superior a 0,5 µm, incluso superior a 1 µm, incluso superior a 10 µm, incluso superior a 50 µm, incluso superior a 100 µm, incluso superior a 0,2 mm, incluso superior a 0,25 mm, y/o inferior a 20 mm, preferentemente inferior a 15 mm, preferentemente inferior a 10 mm, incluso inferior a 8 mm, incluso inferior a 5 mm, incluso inferior a 4 mm.

35 En un modo de realización, un polvo según la invención presenta un tamaño mínimo ($D_{0,5}$) superior a 50 µm.

Mezcla de partículas

Una mezcla de partículas según la invención comprende preferentemente:

40 (a) más del 60%, más del 65%, incluso más del 70% de partículas de agregados, en porcentaje másico, más del 90%, preferentemente más del 95%, preferentemente más del 98%, de manera preferida sustancialmente el 100% de dichas partículas de agregados, en porcentaje másico, son partículas según la invención;

45 (b) más del 15%, incluso más del 20% de partículas matriciales, en porcentaje másico;

comprendiendo la mezcla de partículas más del 5% en masa de partículas de agregados que presentan un tamaño superior a 1 mm y, preferentemente, inferior a 15 mm.

50 El tamaño máximo de la mezcla de partículas es preferentemente inferior a 10 mm, preferentemente inferior a 5 mm.

En un modo de realización, más del 60%, preferentemente más del 70%, preferentemente más del 90%, preferentemente más del 95%, preferentemente más del 99% de las partículas de la mezcla de partículas, en porcentaje másico, son de un material según la invención.

55 En particular, cuando se destina a utilizarse como materia prima para la fabricación de una pieza sinterizada, una mezcla de partículas según la invención puede comprender, además del 100% de los óxidos de hierro, CaO, SiO₂, TiO₂ y Al₂O₃, más del 0,1% y/o menos del 6% de un aditivo de conformación, en porcentaje másico.

Fracción matricial de la mezcla de partículas

60 La fracción matricial puede estar constituida, preferentemente para más del 90%, preferentemente más del 95%, de manera preferida sustancialmente el 100%, en porcentaje másico, de partículas de alúmina y/o de partículas de circonio y/o de partículas de magnesia y/o de partículas de circonio y/o de partículas de óxido(s) de hierro y/o de partículas de óxido de titanio y/o de partículas de sílice y/o de partículas de cal y/o de partículas que comprenden varios de dichos óxidos (alúmina, circonio, magnesia, circonio, óxido(s) de hierro, óxido de titanio, sílice, cal).

65

ES 2 822 078 T3

La fracción matricial puede estar constituida por más del 90%, preferentemente más del 95%, incluso sustancialmente el 100% de partículas de alúmina y/o de óxido de hierro y/o de partículas de óxido de titanio y/o de partículas de sílice y/o de partículas de cal y/o de partículas que comprenden varios de dichos óxidos.

5 En un modo de realización, más del 50%, preferentemente más del 70%, preferentemente más del 90%, preferentemente más del 95%, preferentemente más del 99% de las partículas matriciales son de un material según la invención, preferentemente sinterizado.

10 En un modo de realización, la fracción matricial presenta el análisis químico siguiente, en porcentajes máxicos en base a los óxidos de la fracción matricial:

- óxido(s) de hierro, expresado en la forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 85\%$,

15 - $\text{CaO} \leq 6\%$, y

- SiO_2 : 0,1% - 6%, y

- TiO_2 : 0,1% - 6%, y

20 - $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2\%$, y

- otros óxidos: $\leq 5\%$,

siendo la relación másica CaO/SiO_2 inferior a 1, y

25 siendo la relación másica CaO/TiO_2 inferior a 1.

Preferentemente, la fracción matricial de este modo de realización presenta una o varias de las características opcionales siguientes:

30 - un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 88%, preferentemente superior al 90%, preferentemente superior al 92%, preferentemente superior al 94%, preferentemente superior al 95%; y/o

35 - un contenido de CaO superior al 0,2%, incluso superior al 0,3%, y/o inferior al 4%, preferentemente inferior al 3%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1%; y/o

40 - un contenido de SiO_2 superior al 0,2%, preferentemente superior al 0,4%, preferentemente superior al 0,5%, preferentemente superior al 0,7%, y/o inferior al 5%, preferentemente inferior al 4%, preferentemente inferior al 3%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1,5%; y/o

45 - un contenido de TiO_2 superior al 0,1%, preferentemente superior al 0,2%, y/o inferior al 2%, preferentemente inferior al 1,5%, preferentemente inferior al 1%, preferentemente inferior al 0,5%; y/o

- en un modo de realización, un contenido de Al_2O_3 superior al 0,1%, y/o inferior al 1,8%, preferentemente inferior al 1,5%, preferentemente inferior al 1%, preferentemente inferior al 0,5%; y/o

- una relación másica CaO/SiO_2 superior a 0,4 y/o inferior a 0,9, preferentemente inferior a 0,8; y/o

50 - una relación másica CaO/TiO_2 superior a 0,5; y/o

- un contenido de otros óxidos inferior al 4%, preferentemente inferior al 3%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1,5%, incluso inferior al 1%.

55 En un modo de realización, la fracción matricial presenta el análisis químico siguiente, en porcentajes máxicos en base a los óxidos de la fracción matricial:

- óxido(s) de hierro, expresado en la forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 85\%$,

60 - CaO : 0,1% - 6%, y

- SiO_2 : 0,1% - 6%, y

- $0,05\% < \text{TiO}_2$, y

65 - $0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3$, y

- $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3\%$, y
- otros óxidos $\leq 5\%$,

5 estando la relación másica CaO/SiO_2 comprendida entre 0,2 y 7, y

estando la relación másica TiO_2/CaO comprendida entre 0,2 y 1.

10 Preferentemente, la fracción matricial de este modo de realización presenta una o varias de las características opcionales siguientes:

15 - un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 , superior al 88%, preferentemente superior al 90%, preferentemente superior al 92%, preferentemente superior al 94%, preferentemente superior al 95%, preferentemente superior al 97%; y/o

- un contenido de CaO superior al 0,2%, incluso superior al 0,3%, y/o inferior al 4%, preferentemente inferior al 3%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1%; y/o

20 - un contenido de SiO_2 superior al 0,2%, preferentemente superior al 0,4%, preferentemente superior al 0,5%, preferentemente superior al 0,7%, y/o inferior al 5%, preferentemente inferior al 4%, preferentemente inferior al 3%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1,5%; y/o

25 - un contenido de TiO_2 superior al 0,3%, preferentemente superior al 0,5%, y/o inferior al 3%, preferentemente inferior al 2,5%, preferentemente inferior al 2%; y/o

- un contenido total de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ superior al 0,2%, preferentemente superior al 0,3%, preferentemente superior al 0,4% y/o inferior al 2,5%, preferentemente inferior al 2%; y/o

30 - en un modo de realización, un contenido de Al_2O_3 superior al 0,1%, y/o inferior al 2,5%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1,5%, preferentemente inferior al 1%; y/o

35 - una relación másica CaO/SiO_2 superior a 0,4 y/o inferior a 6,5, preferentemente inferior a 6, preferentemente inferior a 5,5, preferentemente inferior a 5, preferentemente inferior a 4,5, preferentemente inferior a 4, preferentemente inferior a 3,5, preferentemente inferior a 3, preferentemente inferior a 2,5, preferentemente inferior a 2, preferentemente inferior a 1,5, preferentemente inferior a 1,3, incluso inferior a 1; y/o

- una relación másica TiO_2/CaO superior a 0,3, preferentemente superior a 0,4, preferentemente superior a 0,5; y/o

40 - un contenido de "otros óxidos" inferior al 4%, preferentemente inferior al 3%, preferentemente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1,5%, incluso inferior al 1%.

Procedimiento de fabricación de un producto sinterizado según la invención

45 Una mezcla de partículas según la invención puede usarse ventajosamente para fabricar un producto sinterizado que presenta unos granulados unidos por una matriz aglomerante. Para ello, se puede llevar a cabo un procedimiento que comprende las etapas A) a C) descritas anteriormente.

50 En la etapa A), se prepara una carga de partida que comprende una mezcla de partículas según la invención en función de la composición y de la distribución granulométrica deseadas.

55 Los modelos de compactación de Andréasen o de Fuller-Bolomey pueden utilizarse para adaptar la distribución granulométrica de la mezcla de partículas a la masa volumétrica aparente deseada para el producto sinterizado según la invención. Tales modelos de compactación se describen, especialmente, en el documento titulado "Traité de céramiques y matériaux minéraux", C.A. Jouenne, Ediciones Septima. Paris (1984), páginas 403 a 405.

60 Preferentemente, la carga de partida contiene un aditivo de conformación, preferentemente introducido en forma seca, y preferentemente en una cantidad superior al 0,1% e inferior al 7%, preferentemente inferior al 5%, preferentemente inferior al 3%, incluso inferior al 2%, en porcentaje másico en base a la masa de la mezcla de partículas sin aditivo de conformación.

65 El aditivo de conformación puede seleccionarse, en particular, del grupo constituido por:

- las arcillas;

- los plastificantes, tales como el polietilenglicol (o "PEG") o el alcohol polivinílico (o "APV");

- los cementos, preferentemente de alto contenido de alúmina;
 - las alúminas hidratables, tal como la bohemita;
 - 5 - los fosfatos, preferentemente los fosfatos de alúminas,
 - los silicatos de sosa y/o de potasio;
 - los geopolímeros;
 - 10 - los aglomerantes incluyendo los aglomerantes temporales orgánicos tales como las resinas orgánicas, los lignosulfonatos, la carboximetilcelulosa, la dextrina y los alginatos;
 - los defloculantes, tales como unos polifosfatos de metales alcalinos, unos poliacrilatos de metales alcalinos, unos policarboxilatos;
 - 15 - las mezclas de estos productos.
- Preferentemente, el aditivo de conformación se selecciona del grupo constituido por los cementos, los defloculantes, las arcillas, los lignosulfonatos, el APV y sus mezclas.
- Cuando el aditivo de conformación se aporta en forma de partículas, estas partículas pertenecen por supuesto a la mezcla de partículas.
- 25 La mezcla de partículas puede suministrarse lista para uso. Preferentemente, es seca y contiene el aditivo de conformación. Basta entonces con mezclarla con un disolvente, preferentemente agua, para preparar la carga de partida.
- La cantidad de disolvente depende de la tecnología utilizada en la etapa B).
- 30 En el caso de una conformación por prensado en frío, se prefiere una adición de una cantidad de agua comprendida entre el 1,5% y el 4%, en porcentaje másico en base a la mezcla de partículas. En el caso de una conformación que implica una unión hidráulica, por ejemplo un vertido, se prefiere una cantidad de agua comprendida entre el 3% y el 7%, en porcentaje másico en base a la mezcla de partículas.
- 35 En la etapa B), la carga de partida puede verterse en un molde, a fin de conformarse y transformada en una preforma según técnicas convencionales, por ejemplo por prensado.
- Después de la etapa B) y antes de la etapa C), la preforma puede sufrir una etapa de secado, a fin de eliminar una parte del agua que se ha utilizado para el moldeado. Tal etapa es perfectamente conocida por el experto en la materia.
- En la etapa C), las condiciones de sinterización, y en particular la temperatura de sinterización, dependen de la composición de la preforma. Habitualmente, es muy adecuada una temperatura de sinterización comprendida entre 1200°C y 1500°C, y preferentemente comprendida entre 1200°C y 1350°C.
- 45 Al final de la etapa C), se obtiene un producto sinterizado según la invención.
- Las propiedades de este producto sinterizado lo hacen particularmente muy adecuado para un uso en una unidad de almacenamiento térmico.
- 50 Producto sinterizado según la invención
- Un producto sinterizado según la invención presente preferentemente la forma de un bloque del cual todas las dimensiones son superiores a 1 mm, superiores a 5 mm, superiores a 5 cm, y del cual todas las dimensiones son preferentemente inferiores a 150 cm, incluso inferiores a 100 cm, incluso inferiores a 60 cm. Presenta preferentemente una masa superior a 1 kg, superior a 5 kg, incluso superior a 10 kg.
- Más preferentemente, el producto sinterizado según la invención presenta:
- 60 - una masa volumétrica aparente superior a 4 g/cm³, preferentemente superior a 4,1 g/cm³, preferentemente superior a 4,2 g/cm³, incluso superior a 4,3 g/cm³, incluso superior a 4,4 g/cm³; y/o
- el análisis químico siguiente, en porcentajes másicos en base a los óxidos y para un total igual al 100%:
- 65 - Fe₂O₃ > 85%, preferentemente > 88%, preferentemente > 90%, preferentemente > 92%, preferentemente > 94%,

- CaO > 0,1%, preferentemente > 0,2%, preferentemente > 0,3% y preferentemente < 4%, preferentemente < 3,5%, preferentemente < 3%, preferentemente < 2,5%, preferentemente < 2%, preferentemente < 1,5%, preferentemente < 1%,

5 - SiO₂ > 0,1%, preferentemente > 0,5%, preferentemente > 0,8%, preferentemente > 1% y preferentemente < 4%, preferentemente < 3,5%, preferentemente < 3%, preferentemente < 2,5%, preferentemente < 2%,

10 - TiO₂ > 0,1%, preferentemente > 0,2%, incluso > 0,5%, incluso > 0,8% y preferentemente < 4%, preferentemente < 3,5%, preferentemente < 3%, preferentemente < 2,5%, preferentemente < 2%, preferentemente < 1,5%,

10 - $0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3\%$, preferentemente > 0,1%, preferentemente > 0,2% y preferentemente < 2,5%, preferentemente < 2%, preferentemente < 1,5%, preferentemente < 1%,

15 - otros óxidos $\leq 5\%$, preferentemente < 4%, preferentemente < 3,5%, preferentemente < 3%, preferentemente < 2,5%, preferentemente < 2%, preferentemente < 1,5%, preferentemente < 1%; y/o

- una capacidad térmica másica a 800°C, superior a 850 J/kg.K, preferentemente superior a 900 J/kg.K, preferentemente superior a 950 J/kg.K, medida por calorimetría diferencial de barrido; y/o

20 - una cantidad de fase de hematita en porcentaje másico sobre la base de la masa de las fases cristalizadas, medida por difracción con rayos X, superior al 50%, preferentemente superior al 70%, preferentemente superior al 80%, preferentemente superior al 85%.

Ejemplos

25 Los ejemplos no limitativos siguientes se dan con el objetivo de ilustrar la invención.

Caracterizaciones

30 La masa volumétrica aparente se mide por imbibición, según el principio del empuje de Arquímedes.

La masa volumétrica absoluta se mide después de la trituración por picnometría con helio.

35 El análisis químico de los productos se mide por "*Inductively Coupled Plasma*" o ICP para los elementos cuya cantidad no supera el 0,5%. Para determinar el contenido de los otros elementos, se fabrica una perla del material a analizar fundiendo el material, y después se realiza el análisis químico por fluorescencia X.

40 El tamaño medio de los granos de los materiales se mide mediante el método de "*Mean Linear Intercept*". Un método de este tipo se describe en la norma ASTM E1382. Según esta norma, se trazan unas líneas de análisis sobre unas imágenes del material, y después, a lo largo de cada línea de análisis, se miden las longitudes, denominadas "*intercepts*" entre dos juntas de granos consecutivos que cortan dicha línea de análisis.

Se determina después la longitud media "l" de los interceptos "l".

45 Para los materiales de los ejemplos, los interceptos se midieron sobre unas imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, de muestreos de materiales, habiéndose pulido las secciones previamente hasta la obtención de una calidad de espejo. El aumento utilizado para la toma de imágenes se selecciona a fin de visualizar aproximadamente 40 granos en una imagen. Se realizaron 5 imágenes por material.

50 El tamaño medio "d" de los granos de un material se da mediante la relación: $d = 1,56 \cdot l$. Esta fórmula procede de la fórmula (13) de "*Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics*" M. I. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 52, nº 8, p. 443-446.

Preparación de los ejemplos

55 Se utilizaron las materias primas siguientes:

60 - un polvo de hematita Rojo Óxido Hierro 130, comercializada por la compañía COLOREY SAS, que presenta un contenido másico en Fe₂O₃ superior al 99%, y un tamaño medio igual a 0,7 μm (para los ejemplos 1 y 2);

- un polvo de calamina triturada que presenta el análisis químico siguiente: óxido de hierro, expresado en forma Fe₂O₃=96,2%, SiO₂=1,3%, CaO=0,8%, otros óxidos = 1,7% y un tamaño promedio igual a 6 μm (para los ejemplos 3 a 10). Dicho polvo de calamina triturada no contenía TiO₂;

65 - un polvo de sílice 971D comercializado por la compañía Elkem (para los ejemplos 1, 2 y 10);

ES 2 822 078 T3

- un polvo de anatasa TiO_2 comercializada por la compañía Altichem, que presenta un contenido másico en TiO_2 superior al 98,3% y un tamaño promedio igual a $0,5 \mu\text{m}$ (para los ejemplos 2, y 4 a 10);
- un polvo de carbonato de calcio Mikhart comercializado por la compañía PROVENCALE S.A., que presenta una pureza en CaCO_3 superior al 98% y un tamaño promedio igual a $1,5 \mu\text{m}$ (para los ejemplos 1, 2, 9 y 10).

Para cada uno de los ejemplos, la mezcla de las materias primas utilizada aparece en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1

Ejemplo	Polvo de hematita	Polvo de calamina triturada	Polvo de sílice	Polvo de anatasa TiO_2	Polvo de CaCO_3
1	98,1	-	1		0,9
2	97,6	-	1	0,5	0,9
3	-	100			-
4	-	99,7		0,3	-
5	-	99,5		0,5	-
6	-	99,2		0,8	-
7	-	99		1	-
8	-	98		2	-
9	-	98		1	1
10	-	87,9	4,1	1	7

Para cada ejemplo, los polvos de óxidos se mezclaron con un 0,5% de PEG400 utilizado como aditivo de conformación y un 0,5% de agua para los ejemplos 1 y 2, y un 1% para los ejemplos 3 a 10, en porcentajes sobre la base de la mezcla de los polvos de óxidos.

La mezcla húmeda se prensó entonces isostáticamente en frío a 2000 bares durante 5 minutos en forma de piezas de diámetro igual a 100 mm y de altura igual a 200 mm.

Estas piezas se sinterizaron después a una temperatura de meseta de 1275°C , siendo el tiempo de mantenimiento en la meseta igual a 5 horas, bajo aire, siendo la velocidad de subida de 80°C/h . Después del estacionamiento de la temperatura, se ha disminuido la temperatura, siendo la velocidad de bajada de 80°C/h hasta 800°C , siendo la disminución de la temperatura libre después hasta la temperatura ambiente.

La tabla 2 siguiente resume los resultados obtenidos.

Tabla 2

ex	Otros óxidos										TiO ₂ /CaO	Masa volumétrica relativa (%)	% de mejora de la masa volumétrica relativa	% de mejora de la masa volumétrica relativa	Tamaño medio de los granos (µm)
	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ + TiO ₂ (%)	total (%)	Incluyendo MnO (%)	CaO/SiO ₂						
1	98,4	0,5	1	0	0	0	0,1	0	0,50	0,00	90,2	ref	-	15	
2	97	0,5	1	0,5	0	0,5	1	0	0,50	1,00	93,4	3,4	-	30	
3	97,1	0,6	1	0	0,2	0,2	1,1	0,8	0,60	0,00	92,5	-	ref	<30	
4	96,8	0,6	1	0,3	0,2	0,5	1,1	0,8	0,60	0,50	93,5	-	1,07	nd	
5	96,6	0,6	1	0,5	0,2	0,7	1,1	0,8	0,60	0,83	93,2	-	0,75	nd	
6	96,3	0,6	1	0,8	0,2	1	1,1	0,8	0,60	1,33	93,0	-	0,54	nd	
7	96,1	0,6	1	1	0,2	1,2	1,1	0,8	0,60	1,67	89,4	-	-3,47	<20	
8	95,1	0,6	1	2	0,2	2,2	1,1	0,8	0,60	3,33	87,0	-	-6,32	<15	
9	95,6	1,1	1	1	0,2	1,2	1,1	0,8	1,10	0,91	94,8	-	2,49	nd	
10	88,1	4,5	5,1	1	0,3	1,3	1	0,7	0,88	0,22	94,7	-	2,38	nd	

Nd: no determinado

Resultados

La mejora de la masa volumétrica es la relación siguiente: $100 \cdot (\text{masa volumétrica relativa del producto considerado} - \text{masa volumétrica relativa del producto de referencia}) / \text{masa volumétrica relativa del producto de referencia}$.

El producto de referencia es el producto del ejemplo 1 para el producto del ejemplo 2 y el producto del ejemplo 3 para los productos de los ejemplos 3 a 10.

Los inventores consideran que una mejora significativa de la densidad relativa se obtiene cuando esta mejora es superior o igual al 0,5%.

Una comparación de los ejemplos 1 y 2 muestra que, para una misma relación CaO/SiO₂ igual a 0,50, la adición de TiO₂ en una cantidad tal que la relación TiO₂/CaO sea igual a 1, permite una mejora de la densidad relativa del 3,4%, aumentando la masa volumétrica relativa del 90,2% al 93,4%.

Una comparación de los ejemplos 3 y 4 a 6 muestra que para una misma relación CaO/SiO₂ igual a 0,60, la adición de TiO₂ en cantidades tales que la relación TiO₂/CaO sea igual a 0,50, 0,83 y 1,33, respectivamente, permite una mejora de la densidad relativa del 1,07%, del 0,75% y del 0,54%, respectivamente, aumentando la masa volumétrica del 92,5% al 93,5%, al 93,2% y al 93,0%, respectivamente.

Una comparación de los ejemplos 3 y 7 a 8 muestra que para una misma relación CaO/SiO₂ igual a 0,60, la adición de TiO₂ en cantidades tales que la relación TiO₂/CaO sea igual a 1,67 y 3,33, respectivamente, degrada la densidad relativa del 3,47% y el 6,32%, respectivamente, disminuyendo la masa volumétrica relativa del 92,5% al 89,4% y al 87,0%, respectivamente.

Una comparación de los ejemplos 3 y 9 muestra que, para un contenido de SiO₂ igual al 1%, la combinación de una reducción de la relación CaO/SiO₂ de 1,10 a 0,60 y de una adición de TiO₂ en una cantidad tal que la relación TiO₂/CaO sea igual a 0,91 permite una mejora de la densidad relativa del 2,49%.

Una comparación de los ejemplos 3 y 10 muestra que la combinación de un aumento del contenido de CaO al 4,5%, de un aumento de la relación CaO/SiO₂ a 0,88 y de una adición de TiO₂ en una cantidad tal que la relación TiO₂/CaO sea igual a 0,22 permite una mejora de la densidad relativa del 2,38%.

El producto del ejemplo 2 se ha triturado después y clasificado granulométricamente en las tres clases granulométricas siguientes: 1,5 a 3,5 mm, 0,5 a 1,5 mm e inferior a 0,5 mm.

Los tres polvos así obtenidos se mezclaron con:

- polvo de hematita descrito anteriormente o con un polvo de calamina calcinada, y
- polvo de anatasa descrito anteriormente.

El polvo de calamina calcinada se obtuvo por calcinación del polvo de calamina descrito anteriormente, mediante un tratamiento térmico bajo aire que comprende un mantenimiento de 4 horas a una temperatura igual a 900°C, siendo dicha temperatura la temperatura máxima alcanzada durante este tratamiento térmico.

La tabla 3 siguiente resume las mezclas de partículas realizadas según la invención:

Tabla 3

mezcla de partículas	Polvo del ejemplo 2 1,5-3,5 mm	Polvo del ejemplo 2 0,5-1,5 mm	Polvo del ejemplo 2 <0,5 mm	Polvo de hematita	Polvo de calamina	Polvo de anatasa
M1	28	22	30	20	-	-
M2	24	32	24	-	19,5	0,5

Las mezclas de partículas se mezclaron con un 2,4% de agua, un 1% de lignosulfonato de calcio y un 1% de arcilla RR40BR comercializada por la compañía Imerys. Las mezclas obtenidas se prensaron después en forma de ladrillos de dimensiones de 230 mm x 114 mm x 64 mm, con la ayuda de una prensa uniaxial a una presión igual a 0,7 toneladas/cm².

Los ladrillos obtenidos se secaron después a 110°C durante 24 horas, después se sinterizaron en un ciclo a una temperatura de meseta de 1225°C, siendo el tiempo de mantenimiento en la meseta igual a 8 horas, bajo aire, siendo la velocidad de subida en temperatura de 50°C/h. Después del estacionamiento de temperatura, la temperatura se disminuyó, siendo la velocidad de bajada de 50°C/h hasta 800°C, siendo la disminución de la temperatura libre después hasta la temperatura ambiente.

La tabla 4 siguiente presenta los resultados obtenidos:

Tabla 4

5

mezcla de partículas conformada y sinterizada	Masa volumétrica aparente (g/cm ³)	% Fe ₂ O ₃	% CaO	% TiO ₂	% SiO ₂	% otros
M1	4,14	95,7	0,60	0,25	1,45	2,00
M2	4,28	95,0	0,65	0,90	1,45	2,00

10

Estos productos sinterizados, particularmente densos y que presentan una capacidad térmica másica elevada, son por lo tanto perfectamente adecuados para usarse como elemento de almacenamiento de energía calorífica en una unidad de almacenamiento térmico, especialmente en forma de ladrillos tales como se describen en la solicitud FR3026473 publicada el 01/04/2016.

Tal como aparece claramente ahora, la invención proporciona un material refractario perfectamente adecuado para la fabricación de un elemento de almacenamiento de energía.

15

Por supuesto, la invención no está limitada a los modos de realización descritos, proporcionados a título ilustrativo y no limitativo.

REIVINDICACIONES

1. Material sinterizado que presenta la composición química siguiente, en porcentajes máxicos:

- 5 - óxido(s) de hierro, expresado en la forma $Fe_2O_3 \geq 85\%$
- CaO: 0,1% - 6%, y
- SiO_2 : 0,1% - 6%, y
- 10 - $0,05\% \leq TiO_2$, y
- $0 \leq Al_2O_3$ y
- 15 - $TiO_2 + Al_2O_3 \leq 3\%$, y
- constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO, SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 : $\leq 5\%$,
- estando la relación másica CaO/ SiO_2 comprendida entre 0,2 y 7,
- 20 estando la relación másica TiO_2 /CaO comprendida entre 0,2 y 1,5.

2. Material según la reivindicación inmediatamente anterior, que presenta una masa volumétrica relativa superior o igual al 90%.

25 3. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta un tamaño medio de granos inferior a 100 μm y superior a 0,5 μm .

4. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta

- 30 - un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 88%; y/o
- un contenido de CaO superior al 0,2% e inferior al 4%; y/o
- 35 - un contenido de SiO_2 superior al 0,2% e inferior al 6%; y/o
- un contenido de TiO_2 superior al 0,1% e inferior al 3%; y/o
- un contenido de Al_2O_3 superior al 0,1% e inferior al 2,5%; y/o
- 40 - un contenido total de $TiO_2 + Al_2O_3$ superior al 0,2% e inferior al 2,5%; y/o
- una relación másica CaO/ SiO_2 superior al 0,4 e inferior a 6,5; y/o
- 45 - una relación másica TiO_2 /CaO superior al 0,3 e inferior a 1,4; y/o
- un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO, SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 4%; y/o
- 50 - un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO, superior al 0,1% e inferior al 3%.

5. Material según la reivindicación inmediatamente anterior, que presenta:

- un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 92%; y/o
- 55 - un contenido de CaO superior al 0,3% e inferior al 2%; y/o
- un contenido de SiO_2 superior al 0,4% e inferior al 3%; y/o
- un contenido de TiO_2 superior al 0,3% e inferior al 2,5%; y/o
- 60 - un contenido de Al_2O_3 inferior al 1,5%; y/o
- un contenido total de $TiO_2 + Al_2O_3$ superior al 0,3% e inferior al 2%; y/o
- 65 - una relación másica CaO/ SiO_2 inferior a 5; y/o

- una relación másica TiO_2/CaO superior a 0,5 e inferior a 1,3; y/o
- un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO , SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 2%; y/o
- 5 - un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO , superior al 0,2% e inferior al 2%.

6. Material según la reivindicación inmediatamente anterior, que presenta:

- 10 - un contenido de óxido de hierro, expresado en la forma Fe_2O_3 superior al 95%; y/o
- un contenido de CaO inferior al 1%; y/o
- un contenido de SiO_2 superior al 0,7% e inferior al 2%; y/o
- 15 - un contenido de TiO_2 superior al 0,5% e inferior al 2%; y/o
- un contenido de Al_2O_3 inferior al 1%; y/o
- un contenido total de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ superior al 0,4%; y/o
- 20 - una relación másica CaO/SiO_2 inferior a 3; y/o
- una relación másica TiO_2/CaO superior a 0,7 e inferior a 1,2; y/o
- 25 - un contenido de constituyentes diferentes de los óxidos de hierro, CaO , SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 inferior al 1%; y/o
- un contenido de óxido de manganeso, expresado en la forma MnO , superior al 0,4% e inferior al 1%.

7. Mezcla de partículas que comprende, en porcentajes másicos:

- 30 (a) más del 60%, en masa, de partículas que presentan un tamaño mayor o igual que $50 \mu\text{m}$, o "partículas de agregados", siendo más del 90% en masa de dichas partículas de agregados unas partículas de un material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores;
 - 35 (b) más del 15%, en masa, de partículas que presentan un tamaño inferior a $50 \mu\text{m}$, o "partículas matriciales";
- comprendiendo la mezcla de partículas más del 5% en masa de partículas de agregados que presentan un tamaño superior a 1 mm y, preferentemente, inferior a 15 mm.

40 8. Mezcla de partículas según la reivindicación inmediatamente anterior, siendo más del 60% de las partículas de la mezcla de partículas, en porcentaje másico, de un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

45 9. Mezcla de partículas según la reivindicación inmediatamente anterior, siendo más del 90% de las partículas de la mezcla de partículas, en porcentaje másico, de un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

10. Mezcla de partículas según una cualquiera de las tres reivindicaciones inmediatamente anteriores, en la que la fracción matricial, constituida de las partículas matriciales, presenta el análisis químico siguiente, en porcentajes másicos en base a los óxidos de la fracción matricial:

- 50 - óxido(s) de hierro, expresado en la forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 85\%$,
- $\text{CaO} \leq 6\%$, y
- 55 - SiO_2 : 0,1% - 6%, y
- TiO_2 : 0,1% - 6%, y
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2\%$, y
- 60 - otros óxidos: $\leq 5\%$,

siendo la relación másica CaO/SiO_2 inferior a 1, y

siendo la relación másica CaO/TiO_2 inferior a 1.

65

11. Mezcla de partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que la fracción matricial, constituida de las partículas matriciales, presenta el análisis químico siguiente, en porcentajes máscicos en base a los óxidos de la fracción matricial:

5 - óxido(s) de hierro, expresado en la forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 85\%$,

- CaO : 0,1% - 6%, y

- SiO_2 : 0,1% - 6%, y

10 - $0,05\% < \text{TiO}_2$, y

- $0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3$ y

15 - $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3\%$, y

- otros óxidos $\leq 5\%$,

estando la relación máscica CaO/SiO_2 comprendida entre 0,2 y 7, y

20 estando la relación máscica TiO_2/CaO comprendida entre 0,2 y 1.

12. Producto sinterizado obtenido por sinterización de una mezcla de partículas según una cualquiera de las cinco reivindicaciones inmediatamente anteriores.

25 13. Unidad de almacenamiento térmico que comprende unos elementos de almacenamiento de energía calorífica, siendo dichos elementos de almacenamiento de energía calorífica un producto según la reivindicación inmediatamente anterior.

30 14. Unidad de almacenamiento térmico según la reivindicación inmediatamente anterior, en la que los elementos de almacenamiento de energía calorífica están conformados y dispuestos de manera que dicha unidad de almacenamiento térmico presenta una fracción volumétrica de vacío inferior o igual al 60%.

15. Conjunto que comprende:

35 - una unidad de almacenamiento térmico según una cualquiera de las dos reivindicaciones inmediatamente anteriores, y

- un dispositivo de circulación de un fluido portador de calor a través de dicha unidad de almacenamiento térmico.

40

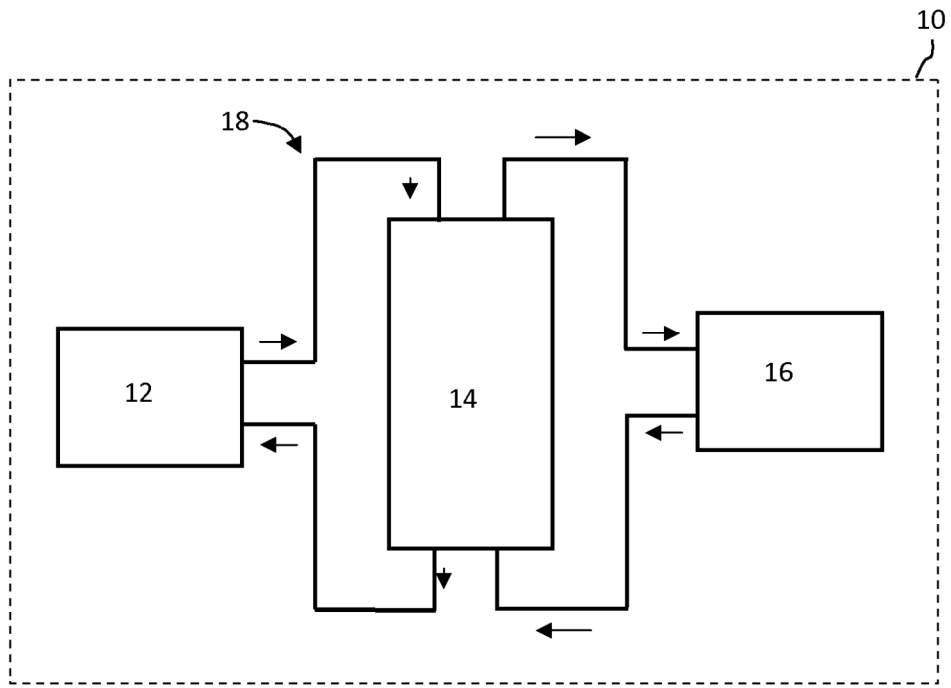


Fig. 1

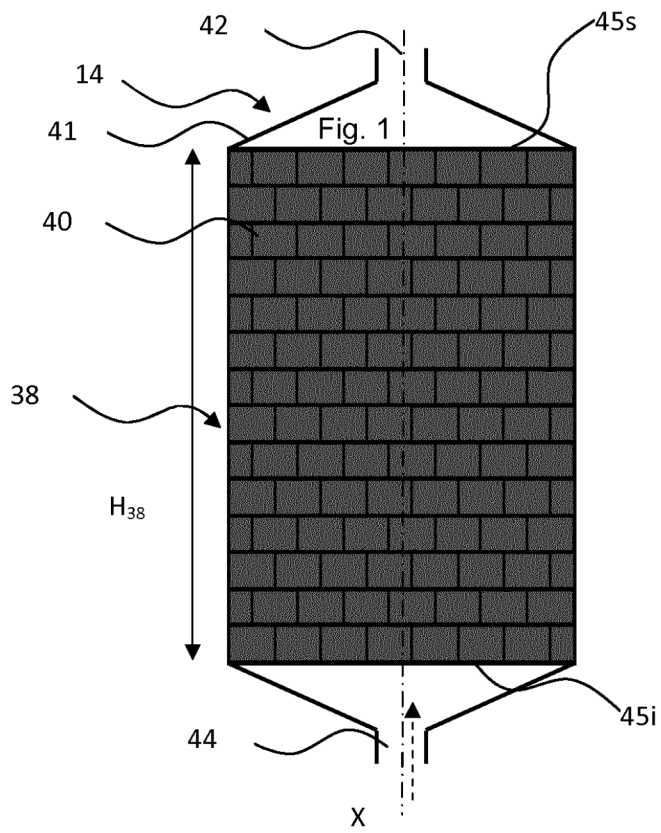


Fig. 2