

MATERIAL GEOPOLIMÉRICO COMPUESTO REFRACTARIO Y PROCESO DE OBTENCIÓN DEL MISMO VÍA ACTIVACIÓN ALCALINA A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES Y AGROINDUSTRIALES

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se encuentra relacionada con el campo de la ingeniería de materiales compuestos, en especial, la fabricación de materiales cerámicos refractarios que son utilizados ampliamente en sectores industriales como el
10 cementero, siderúrgico, en la industria del vidrio, las ladrilleras, petroquímica y en el área de materiales aeroespaciales; donde se requieren procesos de cocción, calcinación, fusión y sinterización, entre otros.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN.

15 Los procesos industriales que requieran métodos de cocción, calcinación, fusión y sinterización de materiales no pueden ser llevados a cabo si no se cuenta con materiales refractarios que protejan los distintos dispositivos y equipos de trabajo tales como hornos o reactores industriales. Así mismo, a partir de los materiales cerámicos refractarios es posible fabricar piezas como ladrillos de revestimiento
20 protectores para estructuras metálicas, cerámicas, o de concreto que estén expuestas a elevadas temperaturas.

En general, las piezas refractarias se caracterizan por tener vida útil corta, debido a los ciclos térmicos a los que son expuestos y al contacto con vapores, gases o escorias fundidas generadas en servicio, además de ser costosos. En razón de
25 ello, se vienen desarrollando investigaciones que buscan diseñar nuevos procesos tecnológicos o mejoras de estos y a su vez proponer nuevas materias primas para fabricar materiales cerámicos estables a alta temperatura con características refractarias y menores costos. En este caso, se plantean opciones como utilizar materias primas de bajo costo que provengan de fuentes distintas a los recursos
30 naturales, y en cuanto a los procesos tecnológicos se buscan tecnologías que generen bajo consumo energético y así reducir los costos de producción del producto final, manteniendo en todo caso las características técnicas de desempeño óptimo en servicio; en este orden de ideas aun en condiciones críticas se facilitaría el cambio continuo de las piezas deterioradas a un menor costo.

35

Los refractarios son producidos comúnmente por distintas vías tales como, prensado, conformado, extrusión o moldeo, etapas que culminan en un proceso de cocción a una temperatura menor a la de fusión de los materiales que por lo general es 1450°C. Existe también el proceso de electrofundido, el cual consiste en llevar los materiales al estado de fusión total, colarlos y posteriormente solidificar en la geometría deseada. Cualquiera de los procesos mencionados anteriormente consume altas cantidades de energía que aumentan los costos de producción y dificultan la producción de los materiales refractarios.

Los refractarios producidos comercialmente son de varios tipos. Se clasifican dependiendo de distintos criterios tales como: el carácter químico que los define como ácidos, básicos o neutros, y su composición donde se identifican los silíceos, de corindón, silicoaluminosos, de magnesita y dolomita, mullíticos, de alta alúmina, de cromita, carbono, carburos, circonia, entre otros. El segundo parámetro que determina el desempeño del material a la hora de definir el campo de aplicación es la temperatura límite de servicio, con base en la cual se definen como de alta, media y baja temperatura, característica que igualmente se relaciona con la misma composición.

Entre las fases cristalinas o compuestos cerámicos formados a partir de transformaciones térmicas de los productos de reacción se identifican, leucita, kaliofilita, kalsilita, wollastonita, silimanita, albita entre otros. Todos los anteriores son los responsables de aportar estabilidad y buen desempeño térmico al material refractario.

Este tipo de matrices cerámicas tienden a sufrir de agrietamiento, deterioro de la superficie debido a tensiones térmicas y liberación de forma agresiva de la humedad, como también en las matrices geopoliméricas expuestas entre 600°C-1200°C se ha identificado alta contracción/expansión térmica. Una opción para contrarrestar este tipo de defectos en el material es mediante la incorporación de partículas o fibras, las cuales actúan como fase de refuerzo, inhibiendo en muchos casos la formación de la fase vítrea responsable del proceso de densificación y sinterización y mejorando los daños físicos ocasionados por la temperatura.

Existen numerosos estudios sobre el desempeño termo-mecánico de materiales compuestos geopoliméricos expuestos a altas temperaturas hasta 1200°C y reforzados ya sea con fibras o partículas. A continuación se mencionan las partículas y fibras molidas. Considerándose también como partículas la arena de río, se incluye en esta lista los morteros geopoliméricos expuestos a alta temperatura de base geopolimérica (Yan et al. (2016), Pan et al. (2009), (Turker, Balcikanli, Durmus, Ozbay, & Erdemir, 2016))).

Por otra parte, también se ha trabajado con partículas de cuarzo y arcilla ilitica (Buchwald et al., 2009), porcelana molida eléctrica (Zuda, Rovnaník, Bayer, &

Černý, 2007), partículas de α -alúmina, sílice y wollastonita (Kamseu et al. (2010), Lin et al. (2009) y Vickers et al. (2014)), microesferas de cerámicas huecas (Shao, Liu, Xu, Kong, & Wang, 2015), partículas de calcita o dolomita, chamota (Musil y Kriven (2014), Buchwald et al. (2009)) ladrillos refractario molido (Bernal et al. 2012), polvo de kyanita (Djangang et al., 2015), fibras de basalto molidas (Musil, Kutyla, & Kriven, 2013), fibras de carbono molidas (Zhang, Kodur, Cao, & Qi, 2014) entre otras. Por otro lado entre las fibras más utilizadas en la fabricación de materiales compuestos con propiedades térmicas, se identifican las siguientes, lino o por sus siglas en inglés “flax fabric” (Assaaedi, Alomayri, Shaikh, & Low, 2015), algodón (Alomayri, Shaikh, & Low, (2014), Alomayri, Shaikh, & Low, (2013)) fibras de alumina (Bernal et al. 2012), y basalto (Masi, Rickard, Bignozzi, & van Riessen, 2015).

En el campo de las patentes relacionadas con el tema de materiales refractarios, producidos a partir de procesos de geopolimerización y activación alcalina, se enuncian a continuación algunos documentos considerados dentro del estado del arte cercano a la invención.

La patente CN 102863199 A divulga un material geopolimerico fibroreforzado con fibra corta de basalto o carbono, la matriz consistió en una mezcla de metacaolín (80-90%), ceniza volante (5-10%), y humo de sílice (5-10%). Como solución alcalina utilizaron hidróxido de aluminio, y silicato de potasio. El material producido está enfocado para ser utilizado como recubrimiento aislante y protector de fuego.

La patente CN104478324 describe la fabricación y aplicación de un mortero reparador utilizado en elementos que sean expuestos a elevadas temperaturas. El método de preparación del mortero comprende los siguientes pasos, homogenizar el metacaolín con las cenizas de carbón, a continuación ambos materiales son activados con la solución hecha a partir de la mezcla de KOH y silicato de potasio, por ultimo a la pasta se adicionan las fibras cortas y la arena, todos los componentes se mezclan hasta obtener un mortero. El producto fabricado presenta buena resistencia a elevadas temperaturas, es posible aplicarlo sobre superficies de concreto mostrando buena adherencia, propiedades de aislamiento térmico y coeficiente de expansión térmico similar a la del concreto. Debido al buen desempeño mecánico y a la rápida ganancia de resistencia mecánica es posible utilizarlo también como componente en estructuras de concretos.

La patente CN 101818030 A, expone el método de fabricación de un material adhesivo refractario reforzado con manta de fibras de carbono. El proceso de producción se divide en tres pasos, el primero consiste en transformar el caolín en metacaolín a través de un tratamiento térmico a 700°C, después se mezcla el metacaolín con la solución alcalina de tipo sódica compuesta por NaOH y silicato

de sodio, finalmente la pasta producida impregna las fibras de carbono y es instalado sobre superficies deterioradas de concreto normal o celular. El recubrimiento inorgánico presenta alta resistencia a elevadas temperaturas y buena durabilidad.

- 5 La patente CN 103232263 A presenta el método de fabricación de un bloque aislante térmico a partir de la activación alcalina de una mezcla de ceniza volante con escoria siderúrgica. El bloque se espumo con peróxido de hidrogeno o polvo de aluminio, y para controlar el crecimiento de las burbujas se adicionó un estabilizador de espumado. Debido al alto porcentaje de poros formados
10 intencionalmente, el material presenta características de aislante térmico. El método de fabricación consistió en mezclar los sólidos con la solución alcalina, el agente espumante y el estabilizador por un periodo de 10 minutos y posteriormente la pasta es vertida en los moldes, en los cuales se produce el fenómeno de expansión debido al peróxido de hidrogeno. El tiempo de curado del
15 producto debe ser de 7-30 días después de este tiempo el elemento es sometido a un tratamiento térmico entre 1000-1200°C con sostenimiento entre 1-10 horas para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas como aislamiento térmico, baja conductividad térmica, resistencia al hielo deshielo. (El material no es usado como refractario, se utilizó el tratamiento térmico a 1200°C como una etapa para
20 mejorar propiedades), además este incluye escoria.

La patente DE202013011896 trata sobre la fabricación de un concreto resistente elevadas temperaturas. De manera general, mencionan el uso de fuentes aluminosilicato como lo son cenizas volantes, metacaolín y fuentes ricas en calcio como la escoria siderúrgica, adicionalmente hacen énfasis en adicionar a la
25 mezcla de concreto compuestos ricos en MgO, como también sugieren utilizar agregados con buen desempeño térmico y livianos como la vermiculita y perlita. El concreto al ser sometido al fuego se espera forme compuestos como brucita, espinela, olivinos magnésicos que le confieren al material buena respuesta y desempeño ante el fuego sin presentar deterioro de la estructura.

- 30 La patente WO2006/121823 A2, se relaciona con la producción de un material compuesto basado en una matriz geopolimerica, activada con un solución alcalina (sódica o potásica) modificada con oxido de boro. En la presente de invención incorporaron partículas cerámicas como corderita, cuarzo, sílice vítrea y eucryptita para mejorar el coeficiente de expansión térmico de la matriz y el
35 desempeño térmico del material expuesto a alta temperatura; la dosificación fue de 3- 50% de matriz geopolimerica y entre 50-97% de partículas. Las piezas monolíticas se fabricaron por medio de proceso de extrusión y posterior tratamiento térmico si se requiere entre 700°C-1100°C. El tratamiento térmico se encontró pertinente en el caso de requerir alta resistencia a ácidos y para evitar el
40 agrietamiento de las piezas expuestas a ciclos térmicos. Las especificaciones de

este producto son, bajo coeficiente de expansión térmico entre 25°C-800°C menos de $18 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, alta resistencia mecánica, resistencia a ácidos y buen desempeño a elevadas temperaturas. La aplicación potencial para el producto está dirigida hacia la manufactura de elementos como filtros para diésel, convertidores catalíticos o recubrimiento de piezas que vayan a ser ubicadas en ambientes agresivos.

Los antecedentes anteriormente referenciados relatan la fabricación de distintos tipos de matrices cerámicas geopoliméricas y activadas alcalinamente, todas resistentes a elevadas temperaturas. Sin embargo, las aplicaciones descritas son distintas a la que se está proponiendo en la presente invención, la cual consiste en producir elementos refractarios a partir de residuos industriales endurecidos a temperaturas menores de 70°C y posteriormente transformados in-situ (hornos y reactores) en materiales refractarios, con temperaturas de trabajo en servicio entre 1200-1450°C.

OBJETO DE LA INVENCION

En un primer objeto, la presente invención relata la fabricación de un material compuesto refractario hecho a partir de una matriz cerámica fabricada a partir de residuos industriales. El material presenta alta resistencia mecánica después de ser expuesto a alta temperatura entre 900°C-1400°C, tiene bajo coeficiente de expansión térmico, baja conductividad térmica y es resistente a la llama directa sin emitir vapores tóxicos.

En un objeto adicional, la invención reclama el proceso de obtención de un material compuesto refractario hecho a partir de una matriz cerámica fabricada a partir de residuos industriales.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS.

Figura 1: a) Muestra el Patrón de difracción de rayos X de mezclas CV/FCC expuestas a 75°C, 600°C y 1200°C, donde (Q: cuarzo (SiO_2), M: mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), L: leucita ($\text{K(AlSi}_2\text{O}_6)$), Kf: kaliofilta (KAlSiO_4), Cr:critobalita (SiO_2)). b) Muestra la Microfotografía MEB del sistema CV/FCC expuesto a 1200°C.

Figura 2: Muestra un Difractograma de rayos X del material compuesto refractario, donde (Q: cuarzo (SiO_2), M: mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), L: leucita ($\text{K(AlSi}_2\text{O}_6)$, cr: Cristobalita (SiO_2)).).

Figura 3: Muestra microfotografías MEB del material compuesto refractario. a) cristales de Leucita (rombos) y b) cristales de mullita (prismas).

Figura 4: Elementos refractarios tratados térmicamente a 1100°C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención describe el proceso de diseño y manufactura de un material
5 cerámico refractario utilizando el procedimiento de ceramización de materiales
activados alcalinamente, a partir de residuos industriales para fabricar elementos
refractarios utilizados como revestimiento de hornos y reactores que manejen alta
temperatura. El proceso de fabricación de este tipo de material se enmarca en la
tecnología de activación alcalina, un método distinto que maneja temperaturas de
10 sinterización más bajas y materias primas diferentes a las utilizadas comúnmente.

El mecanismo por el cual se transforma el material de partida de naturaleza
geopolimérica en un material cerámico de altas prestaciones termo-mecánicas y
termo-físicas consiste en el proceso de ceramización.

Los geles típicos de los cementantes activados alcalinamente como lo son los
15 aluminosilicato potásicos/sódicos y los silicatos cálcicos hidratados son
transformados microestructuralmente durante la exposición del material a
elevadas temperaturas $< 800^{\circ}\text{C}$. El nuevo material divulgado en la presente
invención consiste en un cerámico policristalino con estructura de largo alcance,
estable térmicamente entre 1000°C - 1500°C .

20 En estas condiciones, teniendo en cuenta el problema técnico planteado, se
propone en la presente invención, en primer lugar cambiar las materias primas
tradicionales provenientes de fuentes naturales por residuos industriales y
agroindustriales; estas son ceniza volante, y catalizador de craqueo catalítico
gastado y ceniza de cascarilla de arroz

25 Como proceso de producción se utiliza la tecnología de activación alcalina para la
obtención de piezas sólidas y resistentes a bajas temperaturas, que al ser
sometidas a un tratamiento térmico a una temperatura menor de 1100°C son
transformados en materiales refractarios. Esta última etapa del proceso se realiza
in situ, es decir estando el material en condiciones de servicio.

30 Cabe anotar, que las características químicas, físicas y mecánicas con las que
cuentan estos materiales de partida y la intrínseca propiedad de resistencia al
fuego y a altas temperaturas de los productos obtenidos, hacen de estos una
buena opción para su aplicación como revestimientos cerámicos de hornos
industriales y reactores, fabricación de ladrillos refractarios, paneles de aislamiento
35 térmico y separadores de zonas de calor.

El tipo de partículas incorporadas en la matriz para la fabricación del material compuesto refractario en esta invención consistió en mullita, cristobalita, cuarzo o alúmina, y los porcentajes en volumen fueron 15%-35%.

5 Por otro lado, al disminuir la temperatura de sinterización del material y proponer la transformación de la pieza en estado en verde a refractario dentro del mismo horno donde vaya a ser utilizado como revestimiento refractario, disminuye los costos de producción y el gasto energético en comparación con los procesos comunes ya mencionados.

10 Las propiedades a tener en cuenta en estos materiales refractarios son las siguientes: Alto módulo de rotura residual (no menor a 4,2 MPa), resistencia al choque térmico, bajo coeficiente de expansión térmica lineal, altos puntos de fusión ($>1000^{\circ}\text{C}$) e integridad física de la pieza sin mostrar agrietamiento durante el servicio.

15 Estos materiales cerámicos se caracterizan por estar constituidos por más de una fase cristalina, debido a esta característica son denominados como policristalinos con porcentajes bajos de fase vítrea en su matriz; no son metálicos y son inorgánicos. Entre las propiedades químicas se destacan los altos puntos de fusión ($>1000^{\circ}\text{C}$) y los fuertes enlaces interatómicos que le otorgan al material una excelente estabilidad térmica. El material es capaz de soportar condiciones de trabajo severas, no cambian su estructura ni se descomponen en presencia de fuego, por lo contrario conservan las propiedades físicas, mecánicas y químicas; puede ser expuestos a trabajo cíclico de calentamiento/ enfriamiento por largos periodos de uso, tiene bajo coeficiente de expansión térmica lineal, y presenta buenas propiedades termo-mecánicas y físicas.

25 Se fabricó una matriz cerámica baja en calcio resultado de la combinación de ceniza volante (CV) con el catalizador de craqueo catalítico gastado (FCC) nombrado como CV/FCC en proporción 20/80, 30/70, 40/60 y 50/50.

30 Todos los sistemas fueron activados alcalinamente con una solución potásica compuesta de hidróxido de potasio (KOH) con ceniza de cascarilla de arroz. Esta última puede ser producida en un combustor donde el control de temperatura y método de enfriamiento no está controlado (RHA-c) u obtenida mediante tratamiento térmico controlado (RHA-l) con quema entre $600-700^{\circ}\text{C}$ y rápido enfriamiento. En la Tabla 1 se incluyen las características químicas y físicas de los materiales con los cuales se fabricaron las matrices cerámicas resistentes a elevadas temperaturas.

Tanto la ceniza de cascarilla de arroz obtenida directamente del combustor generador de vapor, como la ceniza de cascarilla de arroz producida bajo quema a temperatura de 600°C , se utilizaron como fuentes alternativas de sílice en

reemplazo del silicato de sodio tradicionalmente usado en procesos de activación alcalina.

1. Para reforzar las matrices cerámicas se utilizaron partículas cerámicas compuestas por mullita, cristobalita, cuarzo o alúmina; los porcentajes en volumen, adicionados a la matriz de estas partículas, fluctúan entre 15% y 35%, dependiendo del coeficiente de expansión térmico requerido. El tamaño de partícula debe estar entre 700-900 μm .

Compuesto (% en peso)	CV	FCC	RHA-c	RHA-I
SiO ₂	27 - 55	40 - 50	90,93	93,89
Al ₂ O ₃	15 - 30	40 - 48	0,11	0,13
Fe ₂ O ₃	0 – 6%	0,5 – 1,0	0,19	0,37
CaO	0,5 – 5,0	0,2 – 0,5	0,36	0,39
L.O.I	2 - 30	2 - 7	5,10	2,47
Densidad (g/cm ³)	2 - 2,3	2,5 – 2,7	2,04	2,14
Tamaño de partícula (μm)	10 - 40	10 - 40	4,6	12,48

Tabla 1. Composición química y propiedades físicas de los materiales de la matriz.

La dosificación del material geopolimérico compuesto refractario se exponen en la Tabla 2, se incluye el rango de los módulos correspondientes a SiO₂/Al₂O₃, K₂O/SiO₂ y K₂O/Al₂O₃, las proporciones de la mezcla ceniza volante/catalizador de craqueo catalítico gastado y la proporción en volumen de partículas cerámicas.

Sistemas binarios	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	K ₂ O/SiO ₂	K ₂ O/Al ₂ O ₃	Proporciones CV/FCC	% refuerzo
CV/FCC	3,5 - 5,3	0,10 - 0,20	0,35 - 1,00	20/80, 30/70, 40/60 50/50.	15-35

Tabla 2. Relaciones molares y proporciones

Exponer el material geopolimerico compuesto (ladrillo) a una temperatura entre 60 a 80°C, por un periodo de tiempo entre 8 a 24 horas y humedad relativa al 90%. El elemento anterior es transformado en un material refractario a partir de un proceso de sinterización bajo las siguientes condiciones de trabajo, temperatura

entre 900-1000°C, rampa de calentamiento de 4°C/min con sostenimiento de 5 horas.

En el caso de ser utilizado el ladrillo como revestimiento de paredes de horno, el proceso de sinterización se lleva a cabo directamente en el horno donde será utilizado, el tratamiento térmico in-situ deberá ser ejecutado bajo las mismas condiciones en las que se transformó la pieza individual.

A continuación se hace una breve descripción de los residuos industriales y agroindustriales utilizados.

Las cenizas volantes se describen como un material fino con tamaño de partícula entre 1-150 µm. Las partículas de la ceniza volante tienen una geometría esférica la cual se divide en tres tipos: compactas o huecas también llamadas cenoesferas, pleuroesferas las cuales están rellenas de otras esferas más pequeñas, y aglomeradas.

La norma ASTM C 618-05 clasifica las cenizas volantes en dos tipos: F y C. La clase C, son aquellas cenizas volantes provenientes de la quema de carbón sub-bituminoso o lignito que poseen un alto contenido de calcio en su composición química, lo cual las hace tener características hidráulicas. La sumatoria de los óxidos de silicio (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃) en este caso es del 50%, mientras que el porcentaje de óxido de calcio es generalmente superior al 10%.

Respecto a la clase F, son cenizas provenientes de la quema del carbón bituminoso o antracita, tienen bajo contenido de calcio y alto porcentaje de óxido de hierro en su composición química. Estas últimas tienen características puzolánicas, pero no hidráulicas debido al bajo porcentaje de óxido de calcio, el cual debe ser menor a 10%; la sumatoria de los óxidos de silicio (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃) es del orden del 70%. Cabe anotar, que la homogeneidad de la ceniza volante, su composición química, tamaño de partícula y morfología depende de diferentes factores entre los cuales se encuentra el tipo de carbón, tamaño de partícula del carbón (sin pulverizar o pulverizado), la temperatura de combustión, la forma de enfriamiento, los sistemas de recolección, entre otros.

Cabe anotar, que las características de las cenizas volantes empleadas en la presente invención difieren ampliamente en sus características químicas y morfológicas de las tradicionalmente empleadas. En efecto, las cenizas volantes de la presente invención se caracterizan por tener alto contenido de carbón inquemado (hasta 30%) el cual se encapsula en la matriz cerámica refractaria en estado verde, posterior al tratamiento térmico >900°C este se descompone en forma de gas debido a la naturaleza orgánica y en su lugar deja una cavidad que

posteriormente servirá para generar en el material la característica de aislante térmico debido a la estructura porosa.

Las cenizas volantes fueron acondicionadas previo a la activación alcalina, esta etapa asocia a la molienda del material en molino de bolas con el fin de disminuir el tamaño de partícula promedio entre 10 - 40 μm .

El catalizador de craqueo catalítico (FCC) gastado es un residuo industrial resultante de la etapa de craqueo del petróleo en lecho fluido, el cual se lleva a cabo en las refinerías petroleras.

Este producto es usado inicialmente en la unidad de craqueo, con el fin de romper las moléculas de hidrocarburo a unas más pequeñas de mayor valor agregado, para convertirlas en gasolina.

A lo largo del proceso de craqueo el catalizador, básicamente conformado por un componente activo (zeolita Y - tipo faujasita) de naturaleza aluminosilicato amorfo, se ve expuesto a temperaturas de hasta 800°C, y entra en contacto con vapor de agua, hidrógeno, oxígeno y metales pesados como Cr, V, Pb entre otros.

Cabe resaltar que la vida útil de este producto es corta debido a la rápida inactividad de la zeolita en el proceso de catálisis, es por ello que constantemente durante la operación se hacen cambios de este material generando una alta producción de desecho (FCC) el cual hoy en día se ha convertido en un problema ambiental debido a que no hay espacio suficiente para su disposición.

La composición del FCC y en general sus características químicas, comparables a la de otros materiales de naturaleza aluminosilicatos tales como el metacaolín, y las condiciones de proceso en la refinería, posibilitan su utilización en la manufactura de materiales de naturaleza cerámica, entre los cuales figura el uso como adición reactiva (puzolana) en los cementos hidráulicos y materiales activados alcalinamente.

El residuo del catalizado de craqueo catalítico, en la presente invención fue molido en un molino de bolas con el fin de disminuir el tamaño de partícula promedio en un rango entre 10-40 μm .

La ceniza de cascarilla de arroz es un material que se obtiene a partir de la calcinación de la cascarilla de arroz, desecho agroindustrial que se produce a nivel mundial en ordenes aproximados de 70 millones de toneladas.

El proceso de conversión de la cascarilla de arroz en ceniza, se lleva a cabo bajo un tratamiento térmico entre 600-700°C. Este tratamiento térmico puede ser bajo condiciones estrictamente controladas, como también se puede producir in situ, en combustores generadores de energía en los cuales la cascarilla de arroz es considerada como biomasa.

Cuando se trabaja en condiciones controladas, la ceniza de cascarilla de arroz presenta un tono rosáceo, la composición química es 95% de SiO_2 reactiva y otros óxidos en menor porcentaje como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O entre otros. Por otro lado, la ceniza de cascarilla de arroz obtenida como resultado de la combustión de la biomasa, es un material de color negro, con aproximadamente 85-95% de SiO_2 total de la cual tan solo entre 28-36% es reactiva. Ambas cenizas de cascarilla de arroz después de ser calcinadas quedan con un tamaño de partícula promedio entre 50-40 μm .

Con el fin de potenciar la disolución de la sílice no reactiva en el caso específico de la ceniza de cascarilla de arroz proveniente del combustor, este material previo al uso, fue molido en un molino de atricción para reducir el tamaño de partícula entre 5-10 μm . La ceniza proveniente de la quema controlada en laboratorio fue molida en un molino de bolas hasta alcanzar aproximadamente entre 10-15 μm .

Teniendo en cuenta sus características físicas y químicas el residuo agroindustrial fue considerado como una fuente de sílice alternativa, con el fin de reducir el consumo de silicato de sodio en las mezclas, dando así una solución sostenible ambientalmente al producto. En este sentido, igualmente se busca generar novedad en esta invención mediante la adición de este producto a los sistemas activados alcalinamente reemplazado el silicato de sodio usado tradicionalmente y así reducir la huella de carbono, medida en unidades Kg de CO_2 equivalentes del elemento refractario.

A manera de ejemplos se incluyen las etapas de fabricación, especificación de diseño y propiedades una matriz cerámica refractaria y un refractario fabricado a partir de la matriz anterior reforzada con partículas cerámicas.

Los ejemplos que se describen a continuación son presentados con el objetivo de describir los aspectos preferidos de la invención pero no constituyen una limitación al alcance de la misma.

EJEMPLO 1.

Matriz cerámica: Sistema binario CV/FCC

La composición en peso (Kg) que se presenta a continuación en la Tabla 3, corresponde a un sistema de tipo CV/FCC, los pesos dados están calculados sobre la base de 1 m^3 de matriz.

Los sólidos correspondientes a la ceniza volante, catalizador de craqueo catalítico gastado se mezclan en seco previamente en las proporciones adecuadas, para el caso de este ejemplo en proporción 50:50, utilizando un equipo homogenizador. Posteriormente en una maquina mezcladora industrial se adicionan

simultáneamente los sólidos asociados a la mezcla CV/FCC y la fase líquida constituida por la solución potásica en la cual se ha disuelto la ceniza de cascarilla de arroz. La relación Líquido/sólido de la mezcla debe estar entre 0,4 y 0,5, siendo el líquido el agua y los sólidos la sumatoria de los sólidos presentes en la mezcla:

- 5 KOH, FCC, CV, y Ceniza de cascarilla de arroz

La preparación de la solución se hace, disolviendo los pellets del KOH en la cantidad de agua señalada en la tabla, posteriormente se incorpora a la solución, la ceniza de cascarilla de arroz seca. Para homogenizar la mezcla se realiza un proceso de agitación la primera hora y después se deja madurar por 48 horas.

- 10 La temperatura de curado térmico fue 60°C con sostenimiento de 24 horas, después de esta etapa los especímenes son removidos del molde y son almacenados hasta cumplir 7 días. Posterior a una semana de fabricación, los elementos pueden ser utilizados y tratados térmicamente “in situ” a 900°C por 5 horas.
- 15 Los parámetros de diseño de la matriz son los siguientes: SiO₂/Al₂O₃: 3,5, K₂O/SiO₂: 0,2 y proporción CV/FCC 50/50.

Materias primas (Kg)				
CV	FCC	RHA	KOH	Agua
419,74	419,74	131,08	203,60	493,15

Tabla 3. Composición de material compuesto refractario CV/FCC

- 20 La naturaleza amorfa y metaestable de los productos de reacción de tipo aluminosilicato K-A-S-H da la posibilidad de activarse térmicamente a temperaturas mayores de 900°C; los enlaces de los tetraedros de Si-O-Si y Al-O-Si durante la exposición térmica se separan, se reorganizan y cristalizan en nuevas estructuras cristalinas de largo alcance. El difractograma (Figura 1a)
- 25 muestra claramente la transformación de cada sistema. Se identificó reducción de las señales asociadas a cuarzo, cristobalita y mullita, lo cual indica la participación de estos en las nuevas fases cristalinas formadas después de 900°C, se infiere a partir de los resultados que las especies silíceas y alumínicas compiten para formar compuestos cristalinos de naturaleza potásica tales como, leucita y
- 30 kaliofilita. El ion potasio que no fue enlazado a temperatura ambiente en los geles de reacción K-A-S-H y que se quedó ubicado en los poros de la matriz junto con los grupos OH⁻ es el encargado de generar el flujo viscoso ante de iniciar el proceso de cristalización y sinterización del material.

La Figura 1 (b) muestra la microfotografía de la matriz CV/FCC, se identifica una fase vítrea compuesta por pequeñas gotas de material sinterizado.

Esta fase con el incremento de la temperatura se transforma en una capa continua lisa que embebe los cristales de leucita, kaliophilita, cuarzo y cristobalita identificados previamente por medio de difracción de rayos X. Las propiedades mecánicas y fases cristalinas de la matriz refractaria CV/FCC se incluyen en la Tabla 4.

Resistencia a compresión “estado verde” (MPa)	Resistencia a compresión residual a 1200°C (MPa)	Compuestos cerámicos formados a 1200°C
34	20	Leucita, mullita, kaliophilita, cuarzo, cristobalita

Tabla 4. Propiedades mecánicas y fases cristalinas de la matriz refractaria CV/FCC

El coeficiente de expansión térmica del material CV/FCC en diferentes rangos de temperatura se encuentran registrados en la Tabla 5.

Coeficiente de expansión térmico lineal (K ⁻¹) desde temperatura ambiente (25°C)	600°C	900°C	1000°C
	40,9 x 10 ⁻⁶	50,4 x 10 ⁻⁶	95,3 x 10 ⁻⁶

Tabla 5. Coeficiente de expansión térmico lineal de CV/FCC

EJEMPLO 2.

Material compuesto refractario: Sistema CV/FCC35% reforzado con mullita y cristobalita.

La composición en peso (Kg) que se presenta en la Tabla 6, corresponde a un sistema de tipo CV/FCC reforzado con 35% de partículas cerámicas, los pesos dados están calculados sobre la base de 1 m³ de material compuesto (matriz + refuerzo).

Parámetros de diseño: SiO₂/Al₂O₃: 5,3, K₂O/SiO₂: 0,1 y proporción CV/FCC 50/50
El porcentaje de partículas cerámicas fue de 35% vol.

Materias primas (kg)					
CV	FCC	RHA	KOH	H2O	Refuerzo cerámico
220,12	220,12	232,15	80,83	316,34	917

Tabla 6. Composición de material compuesto refractario CV/FCC- 35%

5

Los sólidos correspondientes a la ceniza volante, catalizador de craqueo catalítico gastado y las partículas cerámicas se mezclan en seco previamente en un equipo homogeneizador. Posteriormente en una maquina mezcladora industrial se adicionan simultáneamente los sólidos ya mencionados y la fase liquida que está
10 constituida por la solución potásica con ceniza de cascarilla de arroz.

La preparación de la solución se hace, disolviendo los pellets del KOH en la cantidad de agua señalada en la tabla, posteriormente se incorpora a la solución, la ceniza de cascarilla de arroz seca. Para homogenizar la mezcla de la ceniza de cascarilla y el KOH se realiza un proceso de agitación durante la primera hora y
15 después se deja madurar por 48 horas.

La temperatura de curado térmico para este material fue 60°C con sostenimiento de 24 horas, después de esta etapa los especímenes son removidos del molde y almacenados hasta cumplir 7 días. Posterior a una semana de fabricación, los elementos pueden ser utilizados y tratados térmicamente “in situ” a 1100°C por 5
20 horas.

Las fases cristalinas identificadas mediante difracción de rayos X, fueron Leucita, Mullita y Cristobalita estas se encuentran expuestas en la Figura 2. Las anteriores fueron originadas como resultado del tratamiento térmico de los elementos en estado verde, los cuales se componen por geles amorfos y semicristalinos de tipo
25 aluminosilicato potásico con estructura de corto alcance. Posterior a 900°C, estos geles se transforman en productos cristalinos estables a elevadas temperaturas. Las transformaciones microestructurales pueden verse influenciadas por el tipo de refuerzo utilizado, es posible que debido a la naturaleza aluminosilicato y silícea del refuerzo (mullita y cristobalita) la superficie de este se vea atacada por el
30 medio alcalino causando disolución parcial de las partículas para formar anclaje con la matriz de forma físico-química o participando en la nucleación de nuevos compuestos.

Los cristales de leucita del sistema CV/FCC 35% se caracterizan por tener forma de rombo, el eje más largo de los cristales mide aproximadamente entre 3- 5 µm (Figura 3).

El producto final del sistema CV/FCC 35%, después de ser sinterizado entre 900°C- 1100°C se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**Figura 4. Consiste en elementos cúbicos refractarios de color beige, con alta dureza y resistencia mecánica, no son inflamables, tienen capacidad de trabajo hasta 1400°C sin sufrir alteraciones fisicoquímicas.

Las propiedades y especificaciones obtenidas en el material refractario se enlistan en la Tabla 7.

Especificaciones		CV/FCC35%
Temperatura máxima de trabajo		1400°C
Resistencia a compresión residual (MPa) después de 20 ciclos de calentamiento/enfriamiento a 1200°C		56,55
Resistencia a compresión residual (MPa) ASTM C865	25°C	10,66
	900°C	35,63
	1200°C	49,6
Módulo de rotura residual (MPa) ASTM 865	25°C	3,7
	1200°C	14,7
Densidad (g/cm3) ASTM C20	25°C	1,80
	900°C	1,71
	1200°C	1,97
Porosidad (%) ASTM C20	25°C	18,45
	900°C	33,44
Coeficiente de dilatación térmica lineal (1/K) desde 25°C	1200°C	12,7
	600°C	3,86 x10 ⁻⁶
	900°C	3,78 x10 ⁻⁶
Conductividad térmica del material sinterizado a distintas temperaturas (W/mK)	1200°C	37,7 x10 ⁻⁶
	25°C	0,7008
	900°C	0,7461
	1200°C	1,086

Tabla 7. Especificaciones del material compuesto

Las piezas fabricadas a partir de los sistemas binarios compuestos por ceniza volante/catalizador de craqueo catalítico gastado, presentaron bajos coeficientes de expansión térmica, entre $1,7-3,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ a temperaturas de $25^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$.

5 Los módulos de rotura de los compuestos refractarios reforzados con partículas cerámicas a 1200°C se situaron en el rango de 8 - 14 MPa. La temperatura máxima de servicio de las piezas fue de 1400°C .

Aunque la presente invención ha quedado descrita con las realizaciones preferentes mostradas, queda entendido que las modificaciones y variaciones que conserven el espíritu y el alcance de esta invención se entienden dentro del
10 alcance de las reivindicaciones adjuntas.

15

20

25

30

REFERENCIAS

- Alomayri, T., Shaikh, F. U. A., & Low, I. M. Effect of fabric orientation on mechanical properties of cotton fabric reinforced geopolymer composites. Materials & Design, 57, 360–365. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.036>
- Assaaedi, H., Alomayri, T., Shaikh, A., & Low, I. (2015). Characterisation of mechanical and thermal properties in flax fabric reinforced geopolymer composites. Journal of Advance Cermics, 4(4), 272–281. <http://doi.org/10.1007/s40145-015-0161-1>
- Bernal, S. a., Bejarano, J., Garzón, C., Mejía De Gutiérrez, R., Delvasto, S., & Rodríguez, E. D. (2012). Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites. Composites Part B: Engineering, 43(4), 1919–1928. <http://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.027>
- Bernal, S. a., Bejarano, J., Garzón, C., Mejía de Gutierrez, R., Delvasto, S., & Rodriguez, E. (2012). Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites. Composites Part B: Engineering, 43(4), 1919–1928. <http://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.027>
- Buchwald, A., Vicent, M., Kriegel, R., Kaps, C., Monzó, M., & Barba, A. (2009). Geopolymeric binders with different fine fillers — Phase transformations at high temperatures. Applied Clay Science, 46(2), 190–195. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.002>
- Caicedo, M. A. V., & Gutiérrez, R. M. de. (2015). Synthesis of ternary geopolymers based on metakaolin, boiler slag and rice husk ash. Dyna, 82(194), 104–110. Retrieved from <http://168.176.5.108/index.php/dyna/article/view/46352>
- Djangang, C., Tealdi, C., Cattaneo, A., Mustarelli, P., Kamseu, E., & Leonelli, C. (2015). Cold-setting refractory composites from cordierite and mullite–cordierite design with geopolymer paste as binder: Thermal behavior and phase evolution. Materials Chemistry and Physics, 154, 66–77. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.046>
- He, P., Jia, D., Wang, M., & Zhou, Y. (2011). Thermal evolution and crystallization kinetics of potassium-based geopolymer. Ceramics International, 37(1), 59–63. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.008>
- Kamseu, E., Djangang, C., Veronesi, P., Fernanda, A., Chinje, U., Mario, V., & Leonelli, C. (2015). Transformation of the geopolymer gels to crystalline bonds in cold-setting refractory concretes : Pore evolution , mechanical strength and

microstructure. *Materials and Design*, 88, 336–344.

Kamseu, E., Rizzuti, a., Leonelli, C., & Perera, D. (2010). Enhanced thermal stability in K₂O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al₂O₃ and SiO₂ fillers addition. *Journal of Materials Science*, 45(7), 1715–1724.
5 <http://doi.org/10.1007/s10853-009-4108-1>

Lin, T. S., Jia, D. C., He, P. G., & Wang, M. R. (2009). Thermo-mechanical and Microstructural Characterization of Geopolymers with α -Al₂O₃ Particle Filler. *Int J Thermophys*, 30, 1568–1577. <http://doi.org/10.1007/s10765-009-0636-9>

Martin, A., Pastor, J. Y., Palomo, A., & Fernández Jiménez, A. (2015). Mechanical
10 behaviour at high temperature of alkali-activated aluminosilicates (geopolymers). *Construction and Building Materials*, 93, 1188–1196. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.044>

Masi, G., Rickard, W. D. A., Bignozzi, M. C., & van Riessen, A. (2015). The effect of organic and inorganic fibres on the mechanical and thermal properties of
15 aluminate activated geopolymers. *Composites Part B: Engineering*, 76, 218–228. <http://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.023>

Musil, S. S., & Kriven, W. M. (2014). In Situ Mechanical Properties of Chamotte Particulate Reinforced, Potassium Geopolymer. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(3), 907–915. <http://doi.org/10.1111/jace.12736>

Musil, S. S., Kutyla, G., & Kriven, W. M. (2013). The effect of basalt chopped fiber reinforcement on the mechanical properties of potassium based geopolymer. In *Ceramic Engineering and Science Proceedings* (Vol. 33, pp. 31–42). Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84875703670&partnerID=tZOtx3y1>
20

Nurfadilla, Dzulkifli, M., Ramli, F., & Subaer. (2016). The Potential of Geopolymer as High Quality Refractory. *Materials Science Forum*, 841, 21–25. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.841.21>
25

Pan, Z., Sanjayan, J. G., & Rangan, B. V. (2009). An investigation of the mechanisms for strength gain or loss of geopolymer mortar after exposure to
30 elevated temperature. *Journal of Materials Science*, 44(7), 1873–1880. <http://doi.org/10.1007/s10853-009-3243-z>

Sakkas, K., Panyas, D., Nomikos, P. P., & Sofianos, a. I. (2014). Potassium based geopolymer for passive fire protection of concrete tunnels linings. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 43, 148–156.
35 <http://doi.org/10.1016/j.tust.2014.05.003>

Shao, N. N., Liu, Z., Xu, Y. Y., Kong, F. L., & Wang, D. M. (2015). Fabrication of

hollow microspheres filled fly ash geopolymer composites with excellent strength and low density. *Materials Letters*, 161, 451–454. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.016>

5 Turker, H., Balcikanli, M., Durmus, H., Ozbay, E., & Erdemir, M. (2016). Microstructural alteration of alkali activated slag mortars depend on exposed high temperature level. *Construction and Building Materials*, 104, 169–180. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.070>

10 Vickers, L., Rickard, W., & van Riessen, A. (2014). Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymers. *Thermochimica Acta*, 580, 20–27. <http://doi.org/10.1016/j.tca.2014.01.020>

Yan, H., Kodur, V., Wu, B., Cao, L., & Wang, F. (2016). Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures, 109, 17–24.

15 Zhang, H. Y., Kodur, V., Cao, L., & Qi, S. L. (2014). Fiber reinforced geopolymers for fire resistance applications. *Procedia Engineering*, 71, 153–158. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.04.022>

20 Zuda, L., Rovnaník, P., Bayer, P., & Černý, R. (2007). Effect of High Temperatures on the Properties of Alkali Activated Aluminosilicate with Electrical Porcelain Filler. *International Journal of Thermophysics*, 29(2), 693–705. <http://doi.org/10.1007/s10765-007-0311-y>