

Comportamiento físico-químico de hormigones refractarios base Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ ante escorias de coque de petróleo

Rodrigo Puente Ornelas^{A,B}, Carlos Javier Lizcano Zulaica^B, Tushar Kanty Das Roy^B, Guadalupe Alan Castillo Rodríguez^B, Bertha Alicia Vázquez Méndez^C

^A Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA), FIME-UANL

^B Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDET), FIME-UANL

^C Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo en las Ciencias y Administrativas (CIIDECSA), FACPYA-UANL
ropuor@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se diseñaron y fabricaron hormigones refractarios de Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ utilizando como aditivo una fibra de alcohol polivinilo, variando la granulometría y temperatura de sinterización. Se evaluaron algunas propiedades físicas como la resistencia a la compresión, módulo de ruptura en caliente, porosidad, así como la resistencia a la penetración por el coque de petróleo a 1650 y 1820°C. Los resultados mostraron que la variación en la temperatura de sinterización y en la distribución granulométrica de los hormigones refractarios, promovió cambios significativos en las propiedades mecánicas obtenidas y en los niveles de penetración y corrosión de los refractarios en la interfaz con las cenizas generadas por el coque de petróleo.

PALABRAS CLAVE

Horno gasificador, coque de petróleo, corrosión, refractarios, propiedades físicas.

ABSTRACT

Refractory concretes based on Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ with fiber of polyvinyl alcohol additive, particle size variation and sintering temperature were designed, manufactured and evaluated. Cold crushing strength, hot modulus of rupture, porosity and slag penetration resistance in contact with petroleum coke at 1650 and 1820 °C were obtained. The results showed that the variation effect on sintering temperature and particle size distribution in refractory concretes promote significant changes in final mechanical properties, slag penetration levels and corrosion in the refractory in contact with the ash generated by the petroleum coke.

KEYWORDS

Gasifiers furnace, petroleum coke, corrosion, refractories, physical properties.

INTRODUCCIÓN

Las industrias siderúrgicas dependientes del gas natural se han visto afectadas por el constante incremento en el precio de adquisición de este combustible en los últimos años, lo cual ha repercutido significativamente en la rentabilidad de dichas industrias. Por lo tanto, se ha optado por buscar otras fuentes de gases combustibles entre las que destacan la utilización de la biomasa, el carbón y los residuos de coque de petróleo, mediante su proceso de gasificación.

El proceso de gasificación llamado “syngas” para la conversión de materiales sólidos o líquidos en gases combustibles como H_2 y CO , es una tecnología que en los últimos años ha cobrado gran fuerza debido a su alta eficiencia, a la diversidad de combustibles que pueden emplearse y a la reducción de emisiones contaminantes al medio ambiente. En el proceso “syngas” intervienen un combustible y un agente gasificante (aire, oxígeno o vapor de agua) que reaccionan a temperaturas entre los 700 y 1600 °C. La energía contenida inicialmente en el combustible se transfiere a los productos primarios del proceso obteniendo la máxima conversión a gases combustibles (H_2 , CO , H_2S , amoníaco, metano) y algunos productos no deseados como alquitranes, hollín y cenizas.¹⁻⁷ Para lograr un proceso de gasificación eficiente es indispensable utilizar materiales refractarios de alto desempeño en el revestimiento de los gasificadores puesto que presentan excelentes propiedades tales como altos puntos de fusión, resistencia al choque térmico y alta resistencia en contacto con medios agresivos. Es común que las fallas en los materiales refractarios sean causadas por fenómenos de corrosión/disolución o penetración de la escoria y posterior desprendimiento, éstas no sólo causarían el paro de los gasificadores, sino también de todos los procesos dependientes de éstos.⁸⁻¹⁴ Cuando se quema carbón/coque de petróleo se produce la precipitación de cenizas (impurezas contenidas en el material de alimentación) que contienen óxidos de Si, Fe, Al y Ca y niveles elevados de óxidos de K, Na, Mg, Ni y V, que varían con el tipo de material sólido utilizado. Estas cenizas impactan de manera drástica en la vida en servicio del material refractario ya que pueden penetrar a través de los poros y bordes de grano de la cara caliente del refractario propiciando

una disolución en sus fases y la posterior formación de fases de bajo punto de fusión y ulteriormente un debilitamiento en su microestructura.¹⁵

Los materiales refractarios elaborados con mullita, alúmina y aluminato de magnesio (espinela) se han sometido a ensayos de corrosión en gasificadores en los que se han observado interacciones químicas con el H_2 , H_2S , CO y álcalis a temperaturas de 1000°C por un lapso de 100 horas. Después de los experimentos, estos materiales presentaron degradaciones como corrosión, erosión y choque térmico, así como la presencia de fases de bajo punto de fusión con Na.¹⁶ Los refractarios monolíticos de alúmina y de magnesia sometidos a corrosión por escorias (composición nominal: 60-75% Na_2CO_3 , 20-38% Na_2SO_4 , 1-4% Na_2S , y 1-4% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), en un rango de temperaturas entre 900-1000 °C, presentaron baja resistencia a la corrosión por estas escorias, en cambio los refractarios de alúmina-magnesia (espinela) mostraron una buena resistencia después de un lapso de 20 horas.¹⁷

Existen estudios post-mortem de corrosión¹⁸ en materiales de hormigones refractarios de alta alúmina con espinela de alúmina y magnesio tratados en la línea de escorias de cucharas de acería, que incluso determinaron el mecanismo de corrosión imperante durante este proceso utilizando un diagrama de equilibrio de fases cuaternario.

También se ha analizado el comportamiento a la corrosión de refractarios de alta alúmina adicionando espinela (MgAl_2O_4)¹⁹ frente a escorias de acería con altos índices de basicidad ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.14$ y 9.02), formulando los materiales en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y utilizando como materia prima de Al_2O_3 diferentes materiales de partida como alúmina tabular, corindón electrofundido, alúmina calcinada, espinela sintética (MgAl_2O_4), magnesia calcinada a muerte, dolomita ($\text{Mg,Ca}(\text{CO}_3)_2$) y de cementos de aluminatos cálcicos. Los experimentos en todos los casos se llevaron a cabo utilizando el método del crisol a nivel de laboratorio, los resultados mostraron aumento en la corrosión al aumentar el contenido de MgO , mientras que la corrosión por penetración bajó al adicionar espinela.

Por otro lado existen trabajos basados en refractarios de alúmina sinterizada y hexaluminato de calcio,²⁰ estudiados frente a una escoria ferrítica

de bajo índice de basicidad ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.17$) y utilizando el método de reacción estática a nivel laboratorio, cuyos resultados mostraron un buen comportamiento de resistencia a la corrosión hasta temperaturas de 1650°C con exposición de ataque por 3 horas.

Se ha reportado²¹⁻²³ que escorias de cenizas de coque de petróleo han resultado altamente agresivas al contacto con refractarios de espinela y alúmina, tratados a temperaturas menores de 1820°C .

La distribución del tamaño de partícula en los materiales refractarios es un tema de gran interés, desde el uso de tamaños de partícula óptimos hasta los refractarios con empaquetamiento de densidad máxima donde se utilizan aditivos orgánicos e inorgánicos, lo que permitiría optimizar su temperatura de sinterización y a su vez un mejoramiento en sus propiedades finales como resistencia mecánica, densificación y altas resistencias al ataque térmico.

En la presente investigación se estudia el comportamiento que exhiben los hormigones refractarios base $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ de bajo contenido en cemento (% de $\text{CaO} \sim 0.22$), ante su variabilidad en la temperatura de sinterizado, tamaño de grano y exposición frente a las cenizas de coque de petróleo.

EXPERIMENTACIÓN

El procedimiento experimental se realizó en 2 etapas. La primera consistió en evaluar el efecto de la temperatura de sinterizado sobre las propiedades físicas y mecánicas de hormigones refractarios y la segunda en evaluar el efecto de la granulometría en formulaciones de hormigones refractarios sobre los fenómenos de corrosión frente a las cenizas generadas por coque de petróleo.

Etapa 1

Durante la etapa 1 se diseñaron y fabricaron piezas de hormigón refractario rectangulares de $13.97 \times 13.97 \times 7.62 \text{ cm}$ utilizando 2 tipos de materiales. El material 1 estaba constituido por granos de alúmina electrofundida, magnesia y aluminato de magnesio que en conjunto formaban una dispersión granulométrica en un rango de 4.76 mm a $37 \text{ }\mu\text{m}$, con un aditivo orgánico de fibra

de alcohol polivinílico (p.f. = 300°C). Por otro lado, el material 2 estaba formado solamente por granos de alúmina electrofundida de 50 mm . Cada material fue caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX) método de polvos. Las piezas de hormigones refractarios se formularon mezclando los materiales 1 y 2 con agua empleando una relación agua/(material 1 y material 2) de 0.12 que equivale a $1/(7.05 \text{ y } 1.28)$ respectivamente). Posteriormente la mezcla del hormigón refractario ya preparada fue depositada en moldes rectangulares, utilizando vaselina en la superficie interna de los moldes para evitar adherencias después del fraguado el cual se llevó a cabo a temperatura ambiente (26°C) por un lapso de 24 horas. Después de ese tiempo, los hormigones refractarios fueron sacados del molde y secados a una temperatura de 110°C durante 8 horas para posteriormente ser sometidos al proceso de sinterización en el horno túnel con atmósfera de aire y gas natural como combustible y empleando dos temperaturas, 1600 y 1720°C (temperaturas para obtener los hormigones refractarios), con tratamiento previo de $300^\circ\text{C}/30 \text{ min.}$ para reaccionar el aditivo polivinílico y promover la densificación final del hormigón refractario.

Determinación de las propiedades físicas y mecánicas de los hormigones refractarios

Una vez concluido el proceso de sinterizado, los hormigones refractarios fueron cortados para obtener probetas de acuerdo a especificaciones de las normas y equipos donde se midieron las propiedades físicas como porosidad aparente (PA), resistencia a la compresión en frío (CCS) y módulo de ruptura en caliente (HMOR). La determinación de la porosidad se realizó siguiendo el procedimiento estipulado por la norma ASTM C-830-00 basada en el principio de Arquímedes.²⁴ La determinación de la resistencia a la compresión en frío se realizó con base en las especificaciones de la norma Alemana DIN EN993,²⁵ utilizando dos tipos de probetas, cilíndricas y cúbicas, las cilíndricas de 5 cm de diámetro y 5 cm de altura y las cúbicas de $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}$; los ensayos se llevaron a cabo en una máquina universal. La determinación del módulo de ruptura en caliente se realizó de acuerdo a la norma ASTM C 583-80²⁶ empleando probetas rectangulares de $15.2 \times 2.5 \times 2.5 \text{ cm}$, las cuales fueron

sometidas a una temperatura de 1400 °C, en horno eléctrico con atmósfera controlada de gas argón.

Etapa 2

Para la etapa 2 se diseñaron 2 diferentes formulaciones de hormigones refractarios cúbicos de 5x5x5cm. Para su elaboración, fueron utilizados los mismos materiales empleados en la etapa 1 (material 1 y material 2). Para fabricar la primera formulación, los materiales 1 y 2 fueron sometidos a un proceso de trituración y molienda hasta alcanzar partículas inferiores a las 149 μm en ambos materiales. Para elaborar la segunda formulación, se mezclaron el material 1 que conservó la granulometría original (entre 4.76 mm y 37 μm), mientras que el material 2 fue sometido a un proceso de triturado hasta obtener un tamaño de grano de 6 mm (ya que este era de 50 mm), por lo tanto, la granulometría utilizada en la segunda formulación osciló entre 6 mm y 37 μm . Las formulaciones de hormigones refractarios fueron elaboradas en moldes cúbicos utilizando en la parte interior del molde vaselina para ayudar a desmoldear.

En la primera formulación, los materiales 1 y 2 con agua fueron mezclados empleando una relación agua/(material 1 y material 2) de 0.24 que equivale a 1/(3.53 y 0.642 respectivamente), mezclando por 2 min para conseguir una buena homogeneización. En la segunda formulación, los materiales 1 y 2 con agua fueron mezclados empleando una relación agua/(material 1 y material 2) de 0.12 que equivale a 1/(7.05 y 1.28 respectivamente), mezclando por 3 min para conseguir una buena homogeneización. Posteriormente, las mezclas fueron vaciadas en los moldes siguiendo el mismo procedimiento empleado en la elaboración de los hormigones refractarios durante la etapa 1, requiriendo un proceso de vibrado de 2 min (primera formulación) y 4 min (segunda formulación). El fraguado se llevó a cabo bajo techo a una temperatura ambiente de 27°C por un tiempo de 48 horas y el proceso de sinterizado se realizó al 1720 °C en horno túnel con atmósfera de aire y gas natural como combustible. Ya sinterizadas las diferentes formulaciones de hormigones refractarios, se caracterizaron mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y DRX método de polvos.

Evaluación de los fenómenos de corrosión en los hormigones refractarios frente a las cenizas generadas por coque de petróleo

Los experimentos para las pruebas de corrosión de los hormigones refractarios frente a las cenizas de coque de petróleo se efectuaron siguiendo dos métodos. El primero empleó el método de reacción estático llevado a cabo a nivel laboratorio y el segundo, el método de perforación directa al hormigón refractario (conocido como método de copa) llevado a cabo a nivel planta piloto. Para las pruebas llevadas a cabo a nivel laboratorio, fueron elaboradas probetas de coque de petróleo en forma de tabletas o pastillas en una prensa hidráulica isostática, utilizando 1 gramo de coque de petróleo y aplicando una carga de 3 toneladas por espacio de 2 min. Una vez manufacturadas las probetas, se procedió a colocarlas en el centro de la parte superior de cada formulación de hormigón refractario a evaluar. Seguidamente, el par difusor coque de petróleo-hormigón refractario (sinterizado a 1720 °C) fue sometido a una subida de temperatura para evaluar la corrosión a través de interacciones químicas dentro de un horno eléctrico a 1650°C por un tiempo de 4 horas. En el segundo método realizado a nivel planta piloto, se aplicó a los hormigones refractarios la prueba de copa bajo el procedimiento descrito por la norma alemana DIN 1069,²⁷ que consistió en perforar los hormigones refractarios con una broca (diámetro = 38mm), para depositar en dicha perforación 5 g de coque de petróleo como material de ataque. Los hormigones refractarios se colocaron en el interior de un horno gasificador, calentado con gas natural hasta alcanzar una temperatura de 1820°C, con el fin de estudiar las interacciones químicas del ataque de corrosión entre el coque de petróleo y los hormigones refractarios, los cuales habían sido sinterizados a 1720 °C. Después de realizadas las pruebas, los hormigones refractarios fueron cortados de forma transversal para inspeccionar visualmente si presentaban ataque químico o corrosión, enfocando la atención sobre el área que presentaba mayor penetración. Esta área se caracterizó por DRX método de polvos para encontrar las fases formadas. Finalmente, se determinó su composición y perfil de penetración mediante microscopía electrónica de barrido con dispersión de energías (MEB-EDX).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Etapa 1: propiedades físicas y mecánicas

a) Materiales utilizados en la elaboración de los hormigones refractarios

Los resultados obtenidos de la caracterización realizada al material 1 y material 2 vía DRX método de polvos se muestran en los difractogramas de la figura 1, en los cuales se pueden observar los espectros correspondientes a las fases identificadas de acuerdo a las reflexiones hkl principales. Al material 1 corresponden las fases de: espinela de magnesia alúmina, corindón, periclasa e hidróxido de aluminio; mientras que al material 2 le corresponden el corindón y también hidróxido de aluminio.

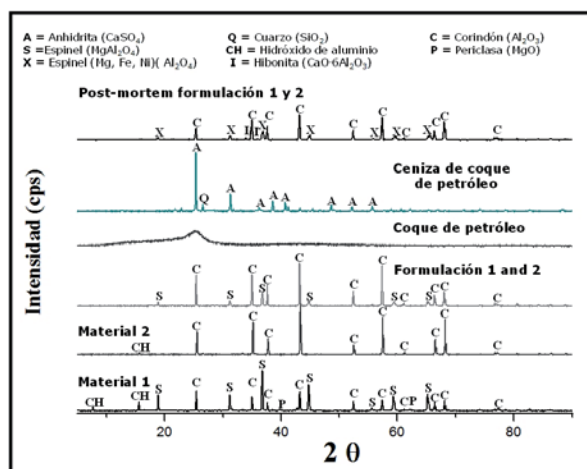


Fig. 1. Difractogramas obtenidos en los análisis por DRX de los materiales de partida y de los hormigones refractarios después de los ataques de corrosión frente a las cenizas de coque de petróleo.

b) Pruebas físicas y mecánicas en hormigones refractarios

Los resultados obtenidos de las pruebas físicas y mecánicas realizadas a los hormigones refractarios, son presentados en la tabla I. Tras efectuar un análisis en estos resultados, podemos decir que existe un error despreciable en todas las pruebas ya que los valores de desviación estándar obtenidos son muy mínimos. De los resultados de porosidad aparente (%PA) se deduce que esta disminuye al aumentar la temperatura de sinterización. La resistencia a la compresión en frío (CCS) fue mejor en las probetas sinterizadas a menor temperatura porque la cantidad de espinela de magnesia y alúmina formada es menor.²⁸

Tabla I. Resultados de las pruebas físicas y mecánicas realizadas a hormigones refractarios.

TS (°C)	PA (%)	σ	CCS (MPa)	σ	HMOR (MPa)	σ
1600	24	1.0	34	2	3	0.2
1700	23	0.5	22	2	4	0.2

La espinela de magnesia y alúmina tiene un coeficiente de expansión térmica ($\alpha_{25-1500^{\circ}C}=6,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$) muy diferente al corindón ($\alpha_{25-1500^{\circ}C}=13 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$) por lo que durante el enfriamiento, estas diferencias en los coeficientes de dilatación, han podido dar lugar a la formación de grietas que disminuirían significativamente las propiedades mecánicas en las muestras con más cantidad de espinela. Así las probetas a $1720^{\circ}C$ que tiene mayor contenido de espinela, tienen una menor resistencia mecánica en frío (CCS).

Por el contrario durante la realización de los ensayos a alta temperatura ($1400^{\circ}C$), el módulo de ruptura en caliente (HMOR), ha podido continuar la sinterización de los hormigones refractarios, por lo que las probetas sinterizadas a $1600^{\circ}C$ mostraron menor HMOR en comparación con el mostrado por las probetas sinterizadas a $1720^{\circ}C$ ya que en estas últimas, la temperatura a la que habían sido sinterizadas fue ideal para que se formaran pequeñas cantidades de fase líquida, misma que influyó de manera negativa en los ensayos de CCS, pero de manera positiva en los ensayos de HMOR. Tomando como referencia resultados de proveedores que producen este tipo de ladrillos refractarios e investigaciones realizadas sobre el comportamiento de estos, se puede decir que los resultados obtenidos son favorables ya que están dentro de los rangos de literatura.²⁹

Etapa 2: post-mortem de los hormigones refractarios utilizados en los ensayos de corrosión

a) Caracterización de hormigones refractarios utilizados en los ensayos de corrosión

La caracterización vía DRX realizada en los materiales 1 y 2 que se emplearon en las formulaciones de los hormigones refractarios en la etapa 2 ya fueron discutidos, puesto que estos son los mismos resultados de la etapa 1. Por otro lado, los resultados obtenidos para los hormigones

refractarios correspondientes a las dos formulaciones diseñadas en la etapa 2, son mostrados en la figura 1; de acuerdo con los resultados es posible apreciar que ambos hormigones refractarios (formulación 1 y 2) muestran de forma mayoritaria la fase alúmina y minoritaria la fase espinela de magnesia alúmina. De acuerdo al análisis químico realizado por FRX (tabla II) se aprecia que ambos hormigones refractarios (formulación 1 "F1" y formulación 2 "F2") presentan un 70% de fase alúmina y un 30% de fase aluminato de magnesio ó espinela.

b) Escoria de coque de petróleo utilizada en los ensayos de corrosión

Los resultados de la caracterización realizada al coque de petróleo y las cenizas generadas por éste, empleando la técnica de DRX, son también mostrados en la figura 1. En el difractograma correspondiente al coque de petróleo, se puede apreciar que presenta el halo amorfo característico del carbón, lo que muestra una alta concentración de carbón contenido en el coque de petróleo empleado en esta investigación; respecto a las cenizas de coque de petróleo (generadas cuando es quemado a temperaturas superiores a los 800°C), el difractograma revela la presencia de la fase anhidrita y cuarzo. De acuerdo al análisis

Tabla II. Análisis químico obtenido por FRX (*), de los materiales empleados para los ataques de corrosión.

	F1	F2	*CP	CCP
Al_2O_3	67.46	70.25	0	2.58
$MgAl_2O_4$	27.92	27.92	0	0
Fe_2O_3	3.07	0.32	0	7.72
SiO_2	1.24	1.22	0	8.38
CaO	0.22	0.21	0	29.1
Na_2O	0.05	0.05	0	0.51
Cr_2O_3	0.04	0.03	0	1.58
SO_3	0	0	0	40.79
V_2O_5	0	0	0	6.17
NiO	0	0	0	1.16
K_2O	0	0	0	0.68
MgO	0	0	0	0.5
MnO_2	0	0	0	0.34
P_2O_5	0	0	0	0.28
TiO_2	0	0	0	0.2
C	0	0	89.52	0
Materia volátil	0	0	10.48	0
Total	100	100	100	100

* Análisis químico proporcionado por el proveedor.

químico realizado por FRX (tabla II) se aprecia que el coque de petróleo (CP) utilizado para las pruebas de interacción química indica que está constituido por un 90% de carbón y 10% de materiales volátiles (análisis químico proporcionado por el proveedor). Por otro lado, las cenizas generadas a través de la combustión del coque de petróleo (CCP), las cuales interactuaron químicamente con los hormigones refractarios sinterizados previamente antes de ser atacados, exhibieron compuestos como sulfatos, óxidos de calcio, de silicio, de hierro, de níquel así como pentóxido de vanadio, que fueron determinantes en efectos negativos al estar en contacto con los hormigones refractarios.

c) Ensayos de corrosión en hormigones refractarios

El estudio post-mortem de las pruebas de corrosión como una interacción química realizado a 1650 °C mostró la formación (en ambos hormigones refractarios) de espinela desvitrificada rica en Mg, con alto contenido en Fe^{2+} y Ni^{2+} , cuya fase espinela es identificada mediante flechas y mostrada en las imágenes de la figura 2; también apareció hibonita en su hábito de cristalización en forma de agujas, validada también por DRX método de polvo y mostrada también en la figura 2, identificada con estrellas; además se observó la formación de gehlenita identificada mediante alveolos, la cual desvitrificó en el centro de agujas de la hibonita (figura 2).

La formación de estas fases puede ser atribuida a la reacción de los granos de alúmina con los óxidos de calcio y la sílice presentes en la escoria, lo que favoreció la formación de las fases hibonita ($CaO + 6Al_2O_3 = CaAl_{12}O_{19} = CA_6$) y gehlenita ($2CaO + Al_2O_3 + SiO_2 = C_2AS$), fases que fueron identificadas por sus morfologías y composición química características. En la figura 2 pueden observarse en las zonas delimitadas como rectángulos, fenómeno que se ha presentado en otros estudios.¹⁸⁻²⁰ Los iones de Ni^{2+} y Fe^{2+} también presentes en la escoria fueron adsorbidos en solución sólida por la fase espinela ($MgAl_2O_4$), sustituyendo en la estructura química los iones - 2+ por (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}) y los iones 3+ por (Al^{3+} , Fe^{3+}), los cuales son identificados en la figura 2 por un triángulo.

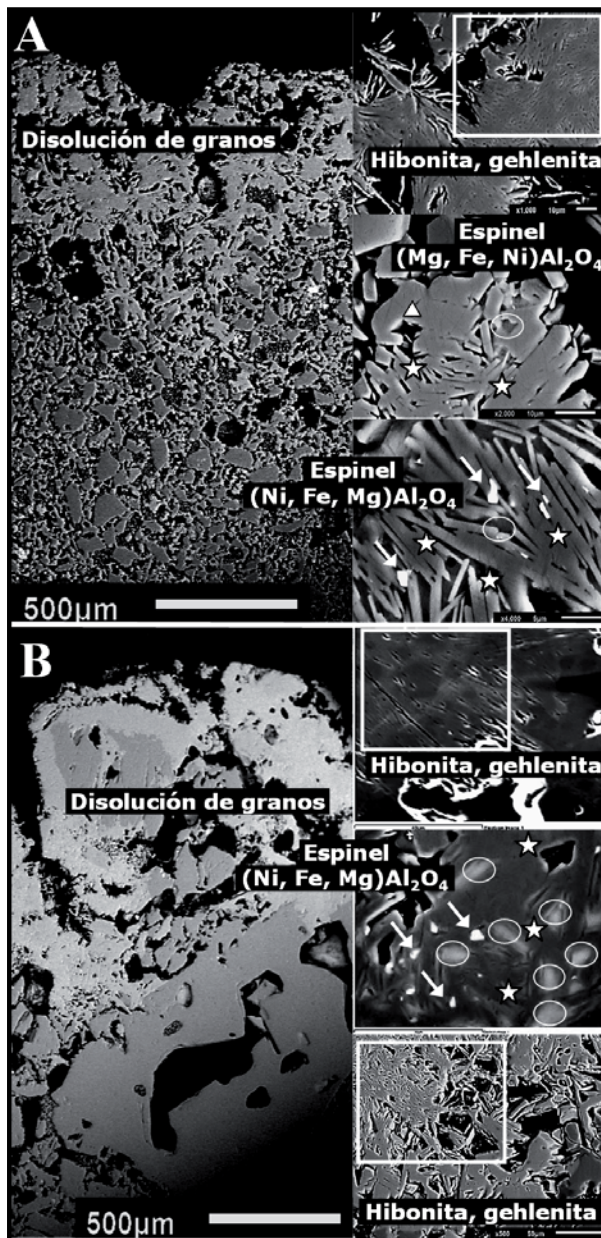


Fig. 2. Fenómeno de penetración y corrosión presentado en límites de granos en: formulación 1 de hormigón refractario (A) y formulación 2 de hormigón refractario (B), después del ataque a 1650°C en un horno eléctrico.

Respecto a los resultados de los hormigones refractarios sometidos a los ensayos realizadas a 1820 °C y después de ser analizados de forma microestructural por MEB-EDX, se observó una disolución de granos, tal como puede apreciarse en las imágenes de la figura 3, dicha disolución es identificada mediante flechas. También fue detectada la presencia de espinelas ricas en Ni^{2+} y Fe^{2+} ,

identificadas con un triángulo. Una vez analizados los hormigones refractarios a magnificaciones más altas para observar a detalle la disolución de los granos, se encontró agrietamiento que indica reacción entre la interfase de los hormigones refractarios y las cenizas del coque de petróleo, esta área se señala con rectángulos en la figura 3. También se detectó la presencia de una fase que de acuerdo a su composición química se propone como vanadato de aluminio (AlVO_4) y es identificada en las imágenes de la figura 3 mediante alveolos. Cabe señalar que en el análisis microestructural no fueron detectadas las fases hibonita y gehlenita como en el caso de las pruebas efectuadas a 1650 °C.

Los resultados de ambos experimentos indican que la disolución de los hormigones refractarios es causada por la penetración de elementos fundidos a través de la porosidad y las fronteras de grano, las

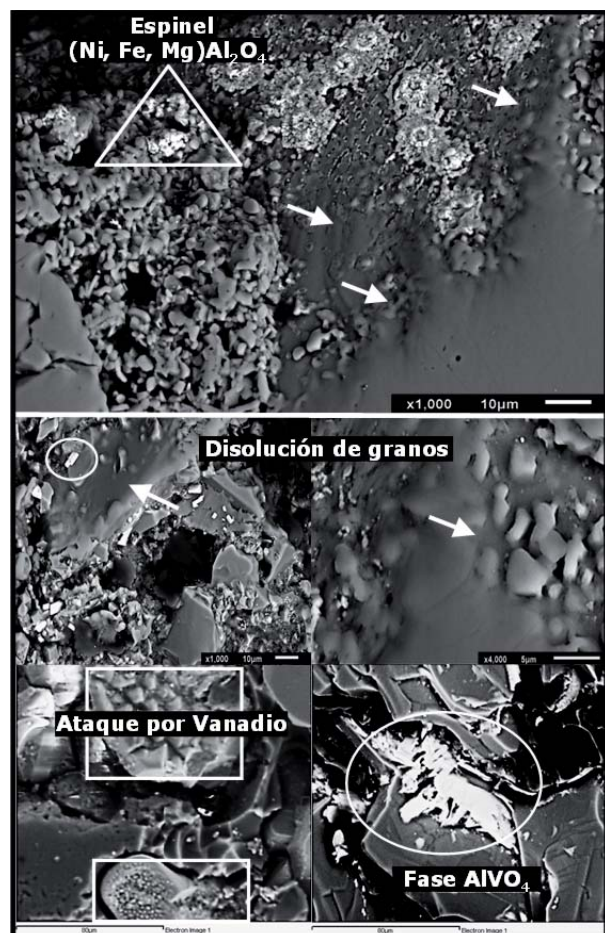


Fig. 3. Fenómeno de corrosión presentado en la formulación 2 de hormigón refractario después del ataque de corrosión a 1820°C en un horno gasificador.

cuales reaccionan preferentemente con los granos de alúmina para formar la fase $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (hibonita³⁰), cuya morfología característica de agujas alargadas y alto punto de fusión ayuda a disminuir y detener la penetración de la fase líquida y por tanto el progreso de la corrosión. El exceso de los óxidos de calcio y aluminio combinado con iones de silicio propician la formación de la fase gehlenita ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$)³¹⁻³³ ya que en ambas temperaturas (1650 y 1820°C) la espinela coexiste y se mantiene en solución sólida con capacidad para incorporar en su estructura iones como hierro y níquel, de manera que produce cambios en la composición de la escoria generándose una reducción en la penetración y la subsecuente disolución o ataque de los materiales refractarios.

CONCLUSIONES

La temperatura de sinterizado influyó significativamente en las propiedades físicas y mecánicas de los hormigones refractarios, obteniéndose de manera general mejores resultados en los hormigones que fueron sinterizados a 1720°C.

La variación en la distribución granulométrica de las formulaciones diseñadas en la etapa 2 influyó drásticamente en los niveles de penetración y corrosión en los hormigones refractarios, ya que los elaborados con tamaños de partículas inferiores a 149 μm (formulación 1) mostraron mayor corrosión en comparación con los elaborados en el rango de partícula de 6 mm a 37 μm (formulación 2) cuando fueron puestos frente a la ceniza generada por el coque de petróleo en las pruebas efectuadas a 1650 y 1820°C.

La penetración de la escoria fundida de la ceniza de coque de petróleo a través de fronteras de grano y porosidad de los hormigones refractarios fue reducida debido a la presencia de espinela de alúmina magnesia y a su capacidad de incorporar en su estructura iones de Fe^{2+} y Ni^{2+} .

La formación de la fase hibonita ayudó a disminuir la penetración de la escoria en el hormigón refractario debido a su estabilidad térmica.

De manera general, los estudios realizados a los hormigones refractarios respecto a las pruebas físicas, mecánicas y de corrosión mostraron que estos son buenos materiales refractarios pero no

para emplearse en hornos gasificadores de coque de petróleo en el que las temperaturas de trabajo sean superiores a los 1650 y 1820 °C, debido a que en estas condiciones de trabajo se generan fases con punto de fusión inferior a 1900 °C, temperatura para la cual habían sido diseñados.

REFERENCIAS

1. Lee, S. J., Kim, S. H., Kang, K. H., Yoo, Y. D. and Yun, Y. Development of pilot-scale acid gas removal system for coal syngas. *Korean J. Chem. Eng.* 24, 1128-1132, 2007.
2. Yun, Y., Ju, J.S. Operation performance of a pilot-scale gasification/melting process for liquid and slurry-type wastes. *Korean J. Chem. Eng.* 20, 1037-1044, 2003.
3. Volkmann, D., Reuther, C., Just, T. Refractories for gasification reactors - A gasification technology supplier's point of view. *Refractories Applications and News.* 9, 11-18, 2004.
4. Mann, M. D., Seames, W. S., Shukla, D., Hong, X., Hurley, J. P. Dynamic testing of gasifier refractory, the University of North Dakota, U.S. Department of Energy Grant, 2005.
5. Andersson, E., Harvey, S. Comparison of pulp-mill-integrated hydrogen production from gasifier black liquor with stand-alone production from gasifier biomass, *Energy.* 32, 399-405, 2006.
6. Lin, J. C. M. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. *Fuel Processing Technology.* 87, 487-495, 2006.
7. Asadullah, M., Miyazawa, T., Ito, S., Kunimori, K., Yamada, M., Tomishige, K. Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency, *Applied Catalysis A: General*, 267, 95-102, 2004.
8. Rabou, L. P. L. M. Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier, *Fuel*, 84, 577-581, 2005.
9. Kurkela, E., Kurkela, M. Advanced biomass gasification for high-efficiency power. Publishable final activity report of BiGPower Project, VTT Tiedotteita – Research notes. 2511, 2009.
10. González-Rocha, J.C., Longoria-Ramírez, R., y Urquiza-Beltrán, G. Results of the Simulation

- of Gasification on the Mexican Petroleum Coke From the Refineries of Ciudad Madero and Cadereyta. *Ingeniería Investigación y Tecnología*. 2, 99-111, 2008.
11. Yun, Y., Chung, S. W. Gasification of an Indonesian subbituminous coal in a pilot-scale coal gasification system, *Korean J. Chem. Eng.* 24, 628-632, 2007.
 12. Bennett, J. P., Kwong, K. S., Powell, C. A. Issues impacting refractory service life in biomass/waste gasification. *National Energy Technology Laboratory*. 2007.
 13. Mann, M. D., Seames, W. S., Shukla, D., Hong, X., Hurley, J. P. Dynamic testing of gasifier refractory, the University of North Dakota. U.S. Department of Energy Grant. 2005.
 14. Rabou, L. P. L. M. Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier, *Fuel*. 84, 577-581, 2005.
 15. W.A. Taber. Refractories for gasification. *Refractories Applications and News* 8, 18-22, 2003.
 16. Keiser, J.R., Peascoe, R.A., Hubbard, C.R., Gorog, J. P. Corrosion issues in black liquor gasifiers. *NACE International Conference San Diego California*. (2003).
 17. Hemrick, J.G., Keiser, J.R., Peascoe, R.A., Hubbard, C.R., Lara-Curzio, E. Refractory testing and evaluation at Oak Ridge National Laboratory for black liquor gasifier applications. *Refractories Applications and News*. 9, 14-20, 2004.
 18. Aza, A. H., Pena, P., Aza, S., Raigon, M., Gomez-Millan, J., Domínguez, C. Estudio post-mortem de un hormigón refractario colocado en la línea de escorias de una cuchara de acería. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 42, 375-378, 2003.
 19. Diaz, L. A., Torrecillas, R., De Aza, A. H. Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables. *J. of the European Ceramic Society*, 27, 4623-4631, 2008.
 20. Vázquez, B. A., Pena, P., De Aza, A. H., Sainz, M. A., Caballero, A. Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags. *J. of the European Ceramic Society*, 29, 1347-1360, 2009.
 21. Puente-Ornelas, R. Factibilidad de uso de los refractarios Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ en la gasificación de coque de petróleo, Tesis de Maestría, Programa doctoral de Ingeniería en Materiales, FIME-UANL, Nuevo León, México. 2005.
 22. Puente-Ornelas, R., Guzmán-Hernández, A.M., Zambrano-Robledo, P.C., Lizcano-Zulaica, C.J., Das Roy, T.K. Deterioro de refractarios diseñados para el revestimiento de un gasificador de petcoque. *Ingeniería Mecánica, Tecnología y Desarrollo*. 3, 207-212, 2011.
 23. Puente-Ornelas, R., Lizcano-Zulaica, C.J., Guzmán, A.M., Zambrano, P.C., Das-Roy, T.K. Dissolution of refractories for gasification process of petroleum coke for the steel industry. *Fuel*, 93, 581-588, 2012.
 24. ASTM C-831-83: Standard test methods for apparent porosity, liquid absorption, apparent specific gravity, and bulk density of refractory shapes by vacuum pressure. 2006.
 25. DIN EN993-5: Methods of test for dense shaped refractory products: Determination of cold crushing strength. 1998.
 26. ASTM C 583-80: Standard test method for modulus of rupture of refractory materials at elevated temperatures.
 27. DIN1069: Sicherheitstechnische Anforderungen Und Prüfverfahren.
 28. Gutiérrez-Campos, D., Diaz, J. I. and Rodríguez, R. M. Evolution of an alumina-magnesia/self-forming spinel castable. Part I. Microstructural features *Cerâmica*, 45, 93-98, 1999.
 29. Knizek, I. Parámetros de Refractarios Moldeables y Prefabricados. *Barro Mex.*, S.A de C.V. 1ª edición. 1989.
 30. Qafssaoui, F., Poirier, J., Ildefonse, J. P., Hubert, P. Influence of the liquid phase on the slag corrosion of andalusite-based refractories. *Refractories Applications Transactions*. 1, 1-8, 2005.
 31. Vázquez B. A. Influencia de la espinela de aluminio y magnesio en el comportamiento frente a la corrosión de hormigones refractarios de bajo contenido de cemento". Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Instituto de Cerámica

y Vidrio Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC-ICV), Madrid, España. 2004.

32. Triantafyllidis, D., Stott, F.H., Li, L. The slag corrosion behavior of laser surface treated refractory ceramics. Conference Corrosion

Science in the 21st Century. 2003.

33. Vázquez, B. A., Caballero, Á., Pena, P. Quaternary system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$: II Study of the crystallization volume of MgAl_2O_4 . J. Am. Ceram. 88, 1949-1957, 2005.

Anúnciese en:

Ingenierías

INFORMES:

Tel: (52) (81) 83294020 Ext. 5854

Fax: (52) (81) 83320904

E-mail: revistaingenierias@gmail.mx

Internet: <http://ingenierias.uanl.mx>