
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 24
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

JERZY CZECHOWSKI*

TAMARA POCHWAŁA**

TERESA WALA***

Badania nad materiałami ogniotrwałymi z Cr_2O_3 i Al_2O_3 do zastosowania w procesach gazyfikacji węgla

Słowa kluczowe: materiały z Cr_2O_3 i korundowe, gazyfikacja węgla, korozja.

Przeprowadzono próby spiekania Cr_2O_3 i z wytypowanych spieków przygotowano wypalone w 1650°C tworzywa ogniotrwałe. Równolegle wykonano próby betonów korundowych bez i z dodatkiem Cr_2O_3 oraz z i bez mikrokrzemionki, które następnie wypalono w 1500°C . Przedstawiono własności otrzymanych materiałów i ich mikrostruktury oraz wyniki przeprowadzonych testów korozyjnych na działanie zsyntetyzowanego żużla o składzie zbliżonym do występujących w procesach gazyfikacji węgla. Stwierdzono wysoką odporność korozyjną wytworzonych materiałów na bazie spiekanego Cr_2O_3 w porównaniu z materiałami korundowymi.

1. Wstęp

Polska energetyka bazuje na węglu. W 2010 r. 77% energii uzyskano ze spalania węgla, niespełna 16% w kogeneracji, a 7% z odnawialnych źródeł energii.

Rośnie zapotrzebowanie na czystą energię i między innymi w związku z tym od ponad 15 lat rozwijane są w świecie procesy gazyfikacji, bazujące na różnych surowcach energetycznych. W Polsce procesy otrzymywania gazu syntezowego („syngazu”) dla potrzeb energetyki są wciąż na etapie badań, ale stanowią istotną alternatywę dla rozwoju czystych technologii.

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, j.czechowski@icimb.pl

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, t.pochwała@icimb.pl

*** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach

Procesy gazyfikacji prowadzone są w reaktorach, w których temperatura może się wahać od 700 do 2000°C, a ciśnienie od 1 do 800 barów [1]. Typowe warunki pracy reaktorów to temperatura ok. 1300–1600°C i ciśnienie 25–40 barów, a typowy skład gazu to 55–60% CO, 30–35% H₂, 10–15% CO₂ i 0,4–1,5% H₂S [2–4]. Nowe technologie gazyfikacji umożliwiają ograniczenie temperatur do 1300–1400°C [3]. Materiały ogniotrwałe w wyłożeniu reaktorów poddawane są złożonemu oddziaływaniu zmiennej temperatury, atmosfery, ciśnienia gazów, erozji wywołanej przemieszczającym się paliwem stałym, a w szczególności reakcji z pyłami i żużlem, których skład zależy od zastosowanych paliw. Oddziaływanie korozyjne wywołane przez stopiony żużel może prowadzić do powstawania niskotopliwych eutektyk i rozpuszczenia materiału ogniotrwałego powodującego ciągły jego ubytek. W przypadku gdy materiał ogniotwały nie reaguje z żużlem lub reaguje w sposób ograniczony, może następować infiltracja żużla przez pory w głąb materiału i w efekcie naprężeń spowodowanych wstrząsem cieplnym jego łuszczenie [4–7].

Badano możliwość zastosowania w warunkach pracy reaktorów do gazyfikacji różnych rodzajów materiałów ogniotrwałych, w tym wypalonych lub odlewanych materiałów glinokrzemianowych, wysokoglinowych, chromowo-glinowych, chromowo-magnezjowych, korundowych i magnezjowych oraz z węgla krzemu. Zachowanie się tych materiałów oceniano za pomocą testów korozji. Na tej podstawie i posiłkując się wynikami praktycznego zastosowania stwierdzono, że najkorzystniejszymi własnościami charakteryzują się materiały na bazie tlenku chromu, w tym Cr₂O₃-Al₂O₃, Cr₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂ i Cr₂O₃-MgO. Te ostatnie są eliminowane ze względu na możliwość występowania sześciowartościowego chromu. Za najlepsze uznano materiały o zawartości powyżej 75% Cr₂O₃ [7]. Zaletą tych materiałów jest niska rozpuszczalność w żużlu z węgla brunatnego oraz reakcja tlenku chromu z żelazem zawartym w żużlu i tworzeniem się spinelu chromożelazowego, który ogranicza penetrację żużla w głąb wyrobu. W Polsce materiały tego typu nie są wytwarzane.

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad otrzymywaniem spiekanego Cr₂O₃ i tworzyw na jego bazie oraz porównawcze testy korozyjne tego materiału z wytworzonymi w oparciu o technologie ogniotrwałych betonów korundowych wypalonymi materiałami korundowymi bez i z dodatkiem tlenku chromu.

2. Materiały, zakres badań i metodyka

Do badań spiekalności Cr₂O₃ i wytworzenia spieków zastosowano techniczny tlenek chromu o zawartości 99% Cr₂O₃ (Stachem), TiO₂ (99%) i Al₂O₃ gatunku N0-115 (Nabaltec). Dodatkowo w badaniach otrzymywania tworzyw Cr₂O₃-ZrO₂ wykorzystano tlenek cyrkonu gatunek CS 10. Badania materiałów z udziałem

tego dodatku opierały się na doniesieniach literaturowych wskazujących na korzystny jego wpływ na odporność na działanie żuźla z procesu gazyfikacji (7).

W badaniach spiekania ujednorodnione na sucho mieszanki o założonych składach prasowano w postaci walców o wymiarach $\phi = h = 10$ mm na prasie hydraulicznej pod naciskiem 500 MPa lub dwuetapowo na prasie hydraulicznej (500 MPa), a następnie przy użyciu prasy izostatycznej na zimno (180 MPa w czasie 20 sekund). Sprasowane próbki wypalano w 1650°C z przetrzymaniem przez 5 godzin w tej temperaturze. Badano gęstość pozorną i porowatość otwartą i na tej podstawie oceniano spiekalność.

Na podstawie przeprowadzonych badań spiekalności wytypowano składy, z których wykonano w opisany powyżej sposób spieki w ilości umożliwiającej wykonanie tworzyw ogniotrwałych. Spieki rozdrabniano i przesiewano, uzyskując ostatecznie kruszywo umożliwiające przygotowanie mieszanin o składzie ziarnowym zapewniającym odpowiednie zagęszczenie materiału. Przygotowano materiały na bazie samych spieków Cr_2O_3 oraz z udziałem 5% dodatku ZrO_2 , zastępując nim część frakcji poniżej 0,09 mm kruszywa chromowego. Wprowadzano dodatkowo 0,5% TiO_2 , oczekując jego korzystnego wpływu na spieczenie osnowy.

Z przygotowanych mieszanin z udziałem 2% roztworu dekstryny formowano walce o wymiarach $\phi = h = 50$ mm na prasie hydraulicznej pod naciskiem 500 MPa, a następnie wypalano w temperaturze 1650°C przez 2 godziny.

Równolegle przygotowano próbki korundowych niskocementowych betonów ogniotrwałych bez i z udziałem mikrokrzemionki oraz z dodatkami tlenku chromu, stosując następujące surowce: tabularny korund spiekany o różnym uziarnieniu, reaktywne tlenki glinu CTC20 i RG4000 (wszystkie firmy Almatix GmbH), cement Górka 70 (Górka Cement-Mapei), mikrokrzemionkę M971 (Elkem) oraz dodatek dyspergujący na bazie glikolu polietylowego. Składy próbek betonów przygotowano zgodnie z równaniem Andreasena przy współczynniku rozkładu wielkości ziaren 0,26. Przygotowane mieszanki intensywnie mieszano z dodatkiem 4,5% wody przy użyciu mieszadła Eiricha PV02. Wszystkie badane próbki miały rozpiętość przekraczającą 180 mm.

Odlewano belki o wymiarach 40 x 40 x 160 mm i walce $\phi = h = 50$ mm, które po pielęgnacji przez 48 godzin w komorze klimatyzacyjnej w 20°C przy wilgotności 95% suszono w 110°C, a następnie wypalano w 1500°C przez 5 godzin.

Po wypaleniu oznaczano gęstość pozorną, porowatość otwartą, wytrzymałość na ścislenie oraz badano mikrostrukturę i skład chemiczny w mikroobszarze w przypadku wytypowanych próbek. Testy korozyjne wykonano metodą tygłową w temperaturze 1400°C przez 4 godziny w zasypce z koksiku. Oceniano zakres oddziaływania korozyjnego na przekroju makroskopowo oraz przy użyciu

elektronowego mikroskopu skaningowego z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS.

3. Wyniki badań

3.1. Badania spiekania

Grubsze frakcje topionego Cr_2O_3 , jak również spiekane kruszywa na bazie Cr_2O_3 nie są dostępne na rynku. Z tych względów, przystępując do opracowania podstaw technologii wytwarzania tworzyw z Cr_2O_3 , w pierwszym etapie przeprowadzono badania jego spiekalności; Cr_2O_3 spieka się bardzo trudno. Jako dodatek ułatwiający spiekanie zastosowano TiO_2 . Układ Cr_2O_3 - TiO_2 był przedmiotem badań S. Somiya i in. [8] i ich wyniki uznawane są do chwili obecnej [9]. W obszarze bliskim TiO_2 występuje powyżej 1425°C seria stabilnych faz o formule $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$, gdzie $n = 6, 7, 8$, a poniżej tej temperatury obecne są ciągle roztwory stałe. Zgodnie z opracowanym diagramem fazowym dla temperatur 1400 – 1765°C ustalono obszar stabilności związku Cr_2TiO_5 odpowiadającego $n = 3$. W szerokim obszarze od strony Cr_2O_3 występuje faza E odpowiadająca formule $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, której skład może się mieścić w przybliżeniu w granicach $3 < n < 5$.

Zgodnie z badaniami A.S. Bereżnoja i N.V. Gulko [10] w układzie TiO_2 - Cr_2O_3 istnieją dwa punkty eutektyczne, jeden przy 64% Cr_2O_3 – 1880°C i drugi przy 8% Cr_2O_3 – 1760°C , natomiast faza $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ topi się w 1980°C . Dodatek TiO_2 obniża temperaturę topnienia Cr_2O_3 , jednak w dalszym ciągu jest to temperatura wysoka, przekraczająca 1760°C .

Przeprowadzone przez H. Nagai i K. Ohbayoshi [11] badania wpływu TiO_2 na spiekanie Cr_2O_3 w 1200°C wykazały, że dodatek ten bardzo korzystnie wpływa na stopień spieczenia przy ciśnieniach tlenu $1 \cdot 10^{-3}\text{Pa} > p_{\text{O}_2}$. W tabeli 1 zestawiono wyniki prób spiekania Cr_2O_3 z dodatkiem TiO_2 w 1650°C przez 5 godzin. Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek 3% TiO_2 w istotny sposób wpłynął na stopień spieczenia. Osiągnięto 93 i 97% gęstości teoretycznej oraz $0,52$ i $0,34\%$ porowatości otwartej odpowiednio przy jedno- i dwustopniowym formowaniu.

Zwiększenie udziału TiO_2 nie wpłynęło w istotny sposób na wzrost stopnia spieczenia, natomiast przy 1% dodatku TiO_2 porowatość otwarta była wysoka ($20,6$ i $15,0\%$).

Tabela 1

Wpływ dodatku TiO_2 na własności spieków

Próbka numer	1		2		3		4		
Cr_2O_3	99		97		95		92		
TiO_2	1		3		5		8		
Sposób formowania	H	H + i	H	H + i	H	H + i	H	H + i	
Skurczliwość [%]	h	8,7	11,6	15,3	15,2	14,1	15,2	14,8	15,7
	φ	8,5	11,7	14,4	15,7	14,0	15,5	14,2	15,3
Gęstość pozorną [g/cm^3]	4,12	4,38	4,79	5,02	4,79	4,98	4,73	4,93	
Gęstość w stosunku do gęstości teoretycznej [%]	80	84	99	97	93	97	91	96	
Porowatość otwarta [%]	20,60	15,00	0,52	0,34	0,51	0,59	0,61	0,26	
Porowatość całkowita [%]	20,70	15,80	7,50	3,10	7,10	3,50	7,80	3,90	

H – prasa hydrauliczna 500 MP.

H + i – prasa hydrauliczna 500 MPa + prasa izostatyczna 180 MPa/20 s.

Źródło: Tab. 1–5 opracowanie własne.

Korzystny wpływ dodatku TiO_2 na proces spiekania można wiązać z tworzeniem się roztworu stałego TiO_2 w Cr_2O_3 w temperaturze powyżej $1580^\circ C$.

3.2. Otrzymywanie tworzywa ogniotrwałego z tlenku chromu

Na podstawie przeprowadzonych badań spiekalności wytypowano składy wyjściowe mieszanek. W tabeli 2 zestawiono składy oraz gęstość pozorną i porowatość otrzymanych spieków.

Tabela 2

Składy wyjściowe i własności spieków użytych jako kruszywo

Własność	Numer próbki		
	2/0	2/3	2/7
Cr_2O_3	97	94	90
TiO_2	3	3	3
Al_2O_3	–	3	7
Gęstość pozorną [g/cm^3]	4,77	4,64	4,43
Porowatość otwarta [%]	0,4	1,4	4,3

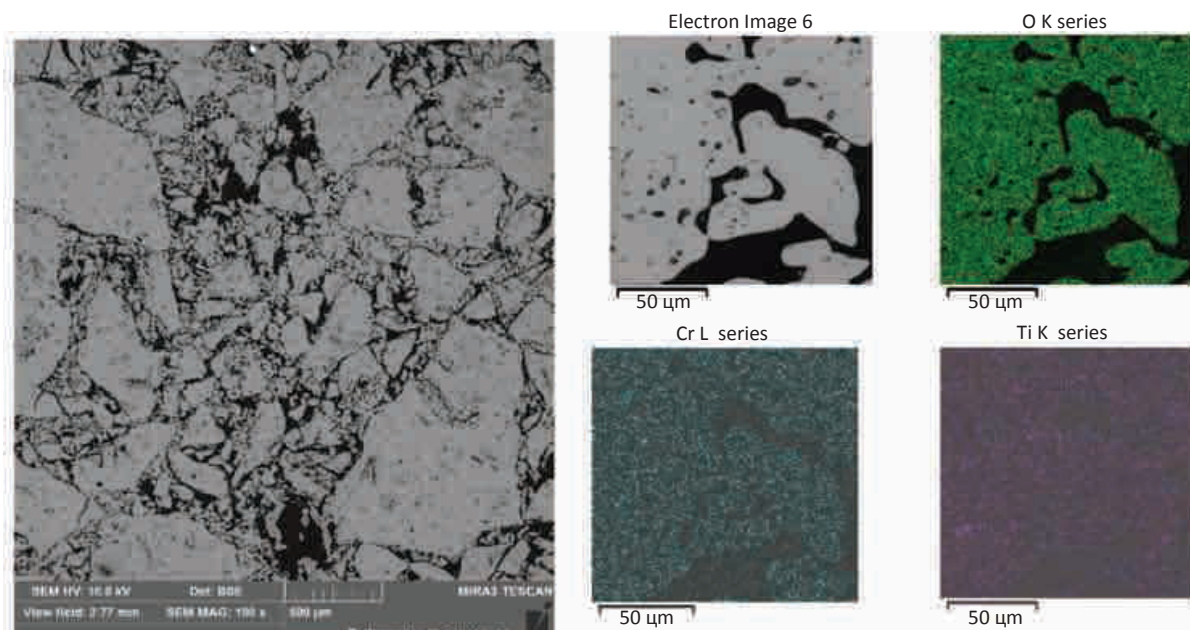
W tabeli 3 zestawiono własności tworzyw otrzymanych z przygotowanych spieków w sposób zgodny z wcześniej przedstawionym opisem.

Tabela 3

Własności otrzymanych tworzyw na bazie tlenku chromu

Własność		Próby z kruszywa 2/0	Próby z kruszywa 2/3	Próby z kruszywa 2/7	Próby z kruszywa 2/0 + 0,5% TiO ₂	Próby z kruszywa 2/0 + 0,5% TiO ₂ + 2,5% ZrO ₂
Skurczliwość [%]	h	0,8	1,2	0,6	0,6	0,9
	φ	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3
Gęstość pozorna [g/cm ³]		4,12	4,02	3,95	4,20	4,20
Porowatość otwarta [%]		17,6	18,8	19,4	17,3	17,0
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		70,3	82,5	76,0	30,3	23,4
Ogniotrwałość pod obciążeniem [°C]:						
T _{0,1}		1 584	1 544	1 560	1 471	1 366
T _{0,5}		1 688	1 652	1 699	1 577	1 588
T ₅		> 1 700	> 1 700	> 1 700	> 1 700	> 1 700

Otrzymane tworzywa 2/0, 2/3 i 2/7, w przypadku których do osnowy wprowadzono 0,1% TiO₂ charakteryzowały się korzystnymi własnościami. Przy założeniu temperatury pracy ok. 1300–1400°C własności każdego z tych tworzyw spełniają wymagania temperaturowe.



Źródło: Ryc. 1–8 opracowanie własne.

Ryc. 1. Mikrostruktura tworzywa 2/0 i rozkład podstawowych pierwiastków w wyodrębnionym mikroobszarze

Badania mikrostrukturalne wskazały, że tworzywa charakteryzowały się stosunkowo równomiernym rozmieszczeniem dużych polikrystalicznych ziarn spieków zrosniętych z drobnoziarnistą, porowatą osnową (ryc. 1). Kryształy Cr_2O_3 w obrębie spieków zwykle kontaktują się ze sobą. Mapy rozmieszczenia pierwiastków wykazały podobny skład kryształów tworzących ziarna kruszywa i osnowy. Analiza punktowa w mikroobszarze wykazała, że kryształy Cr_2O_3 zawierały ok. 3% TiO_2 w roztworze stałym. Obecny był w nich również w nieznacznym ilościach (poniżej 0,5% w próbce 2/0) Al_2O_3 , pochodzący z pierwotnych zanieczyszczeń surowców wyjściowych. Bardzo drobne skupienia pomiędzy kryształami Cr_2O_3 tworzyły dwie fazy: jedna o składzie bliskim $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Cr}_2\text{Ti}_{1,7}\text{O}_{6,4}$) i druga, w której obecne były Si, Ca, Cr, Al, Ti i Na, gromadząca zanieczyszczenia pochodzące ze składników wyjściowych.

Materiały z dodatkiem 2,5% ZrO_2 charakteryzowały się wyraźnie niższą wytrzymałością na ściskanie w temperaturze otoczenia i wyraźnie niższą ogniotrwałością pod obciążeniem. Do badań odporności na działanie żużla wytypowano zatem pierwsze trzy materiały.

3.3. Otrzymywanie tworzyw korundowych

W tabeli 4 zestawiono składy wyjściowe i własności po wypaleniu materiałów korundowych wytworzonych z betonów przygotowanych zgodnie z wcześniejszym opisem.

Tabela 4

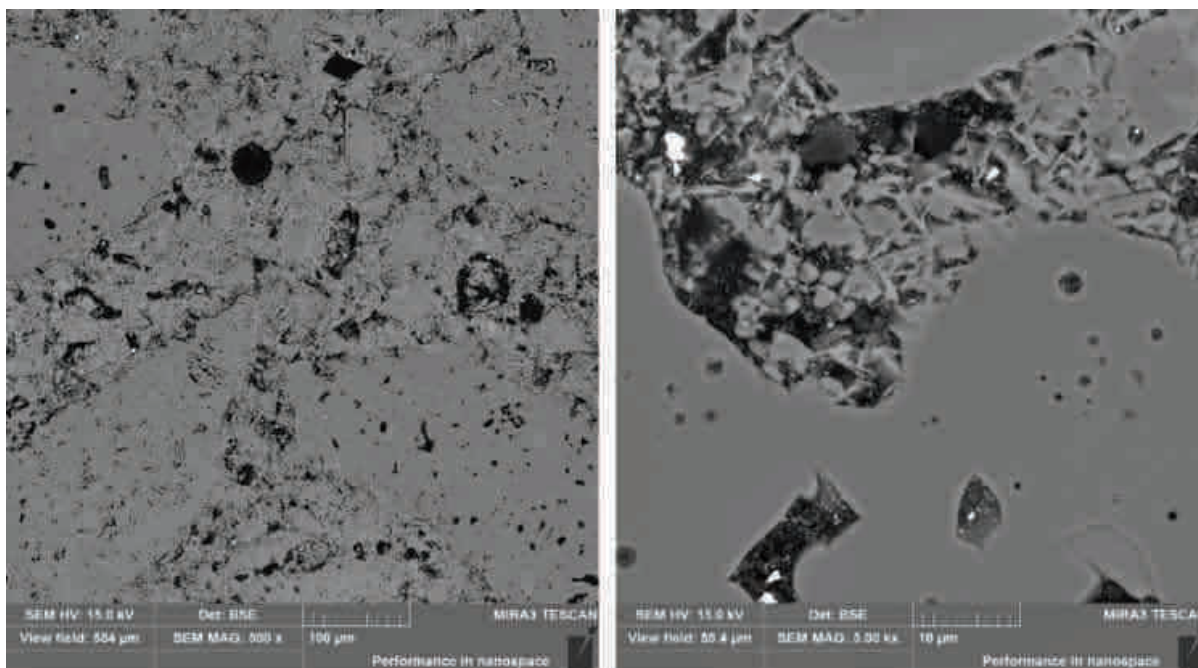
Składy wyjściowe i własności otrzymanych tworzyw korundowych

Symbol próbki	A	B	D	E	F	
Tabularny korund spiekany do 3 mm						
+ Al_2O_3 CTC20	88	88	88	88	88	
RG4000	4	7	4	2	6	
Mikrokrzemionka	3	–	–	3	–	
Górkal 70	5	5	5	5	5	
Cr_2O_3	–	–	3	2	1	
Dodatek wody [%]	5	4,5	4,5	4,5	4,5	
Własności po wypaleniu	gęstość pozorna [g/cm^3]	3,20	3,06	3,04	3,15	3,00
	porowatość otwarta [%]	13,3	18,4	19,5	16,6	20,0
	wytrzymałość na ściskanie [MPa]	139,0	150,5	102,6	122,2	108,7
	ogniotrwałość pod obciążeniem [$^{\circ}\text{C}$]					
	$T_{0,1}$	1 305	1 520	1 553	1 308	1 514
$T_{0,5}$	1 447	1 677	1 661	1 425	1 618	
T_5	> 1 700	> 1 700	> 1 700	> 1 700	> 1 700	

Po wypaleniu w 1500°C wszystkie badane tworzywa charakteryzowały się wysoką, przekraczającą 100 MPa, wytrzymałością na ściskanie i porowatością otwartą poniżej 20%. Najwyższą wytrzymałość miała próbka bez udziału mikrokrzemionki i dodatku Cr_2O_3 (próbka B), najniższą z udziałem Cr_3O_3 (próbka D i E), natomiast pośrednie próbki A i E. Te ostatnie charakteryzowały się wysokim stopniem spieczenia i najniższą porowatością otwartą, odpowiednio 13,3 i 16,6%.

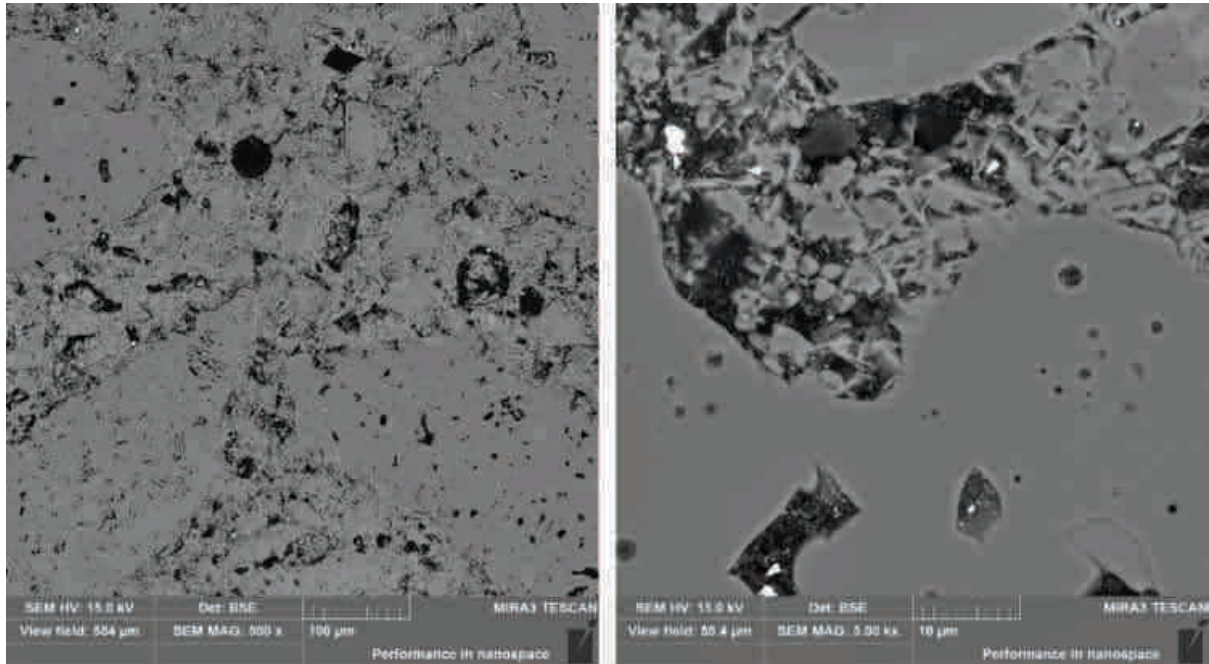
Badania mikrostrukturalne wykazały, że tworzywo bez dodatku Cr_2O_3 (próbka B) miało stosunkowo jednorodną budowę i składało się z dużych ziaren korundu spiekanego i osnowy, składającej się ze słupkowych lub płytkowych kryształów hibonitu $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA}_6)$. Były one zrosnięte z drobnymi izometrycznymi kryształami korundu i dużymi ziarnami spiekanego korundu tabularnego, miejscami wrastając w kryształy $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Spiekanie materiału następowało bez udziału fazy ciekłej (temperatura topnienia CA_6 wynosi 1880°C).

Stwierdzona mikrostruktura tworzywa decydowała o wysokiej wytrzymałości w temperaturze otoczenia i zapewniła bardzo dobre własności termomechaniczne.



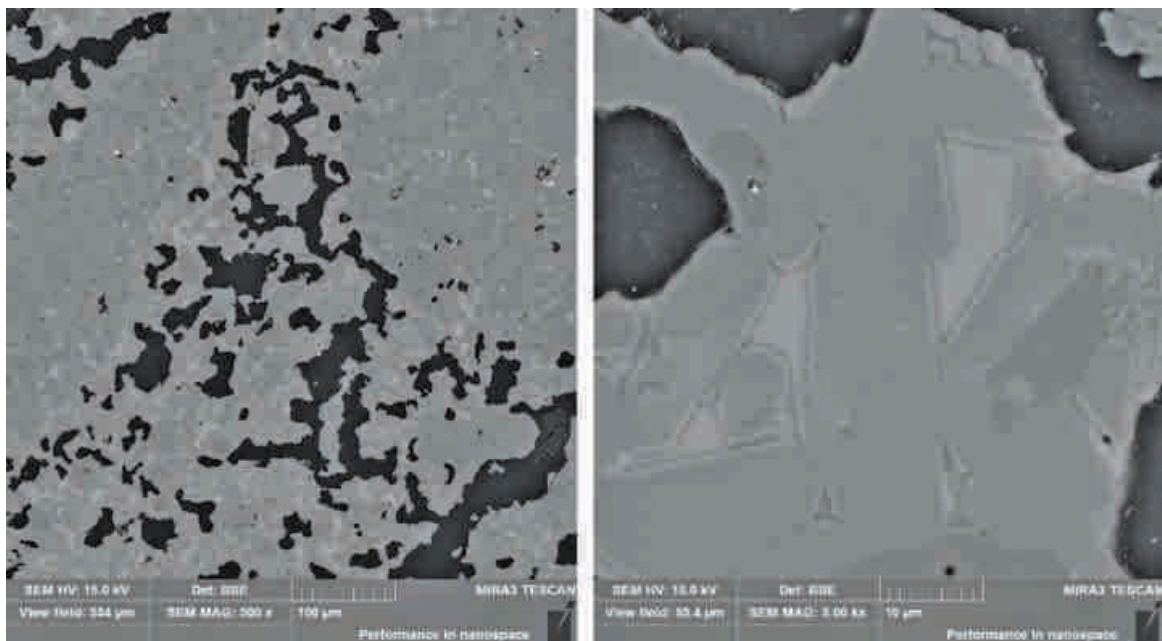
Ryc. 2. Mikrostruktura tworzywa B (SEM)

Tworzywo D (ryc. 3) z dodatkiem 3% Cr_2O_3 i bez udziału mikrokrzemionki charakteryzowało się mikrostrukturą zbliżoną do próbki B, lecz analiza punktowa w mikroobszarach wykazała, że w kryształach hibonitu obecny był Cr_2O_3 w ilości 7–10%. Ogólna uśredniona jego formuła może mieć postać $\text{CaO}\cdot 6(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$. Roztworów stałych w korundzie nie tworzył Cr_2O_3 .



Ryc. 3. Mikrostruktura tworzywa D z udziałem 3% Cr_2O_3 (SEM)

Tworzywa A i E, do których wprowadzono mikrokrzemionkę, charakteryzowały się po wypaleniu znacznie różniącą się mikrostrukturą w porównaniu z wyżej opisanymi. Duże ziarna spiekane korundu zrosnięte były ze zrekrystalizowaną osnową, w której występowały stosunkowo szerokie rozgałęzione pory (ryc. 4). Granice dużych ziaren i osnowy były zatarte i tylko brak porów otwartych w niektórych obszarach wskazywał, że są to pierwotne ziarna spiekane korundu.



Ryc. 4. Mikrostruktura tworzywa E z udziałem 3% mikrokrzemionki i 3% Cr_2O_3 (SEM)

Analiza punktowa w obszarach pomiędzy rekrytalizowanymi kryształami korundu wskazała, że zawierają one ok. 20% CaO, 40% Al₂O₃ i 40% SiO₂, ma zatem skład zbliżony do anortytu. W próbce E stwierdzono, że Cr₂O₃ gromadził się w roztworze stałym Al₂O₃, głównie w osnowie, gdzie kryształy korundu zawierały ok. 5,5–6,5% Cr₂O₃.

Można stwierdzić, że powstanie opisanej mikrostruktury tworzywa było wynikiem pojawienia się jej w czasie wypalania fazy ciekłej, która ułatwiała spiekanie i rekrytalizację Al₂O₃ wprowadzonego do osnowy w postaci drobnych ziaren i reaktywnych proszków Al₂O₃. Stwierdzona mikrostruktura z udziałem fazy krzemianowej nie sprzyjała osiągnięciu wysokich własności termomechanicznych, ogniotrwałość pod obciążeniem T_{0,1} i T_{0,5} była o ponad 200°C niższa niż w przypadku materiałów bez krzemionki. Stwierdzona w odniesieniu do próbek A i E wartość T₅ powyżej 1700°C wskazuje, że ich odkształcenie w warunkach testu następowało powoli ze wzrostem temperatury, osiągając wartość 5% powyżej tej temperatury. Obecność w osnowie zrekrystalizowanych różnokierunkowych słupkowych kryształów korundu mogła wpływać na ograniczenie postępu deformacji.

3.4. Badania korozyjne

Badania korozyjne przeprowadzono metodą statyczną tyglową z użyciem jako medium korozyjnego żużla syntetycznego o składzie zbliżonym do żużla występującego w procesach zgazowania węgla. Do jego syntezy wykorzystano popiół lotny z kotła fluidalnego, który z odpowiednimi dodatkami stopiono, po czym rozdrobniono i użyto w badaniach korozyjnych przeprowadzonych w warunkach wcześniej opisanych. W tabeli 5 zestawiono składy chemiczne popiołu i syntetycznego żużla.

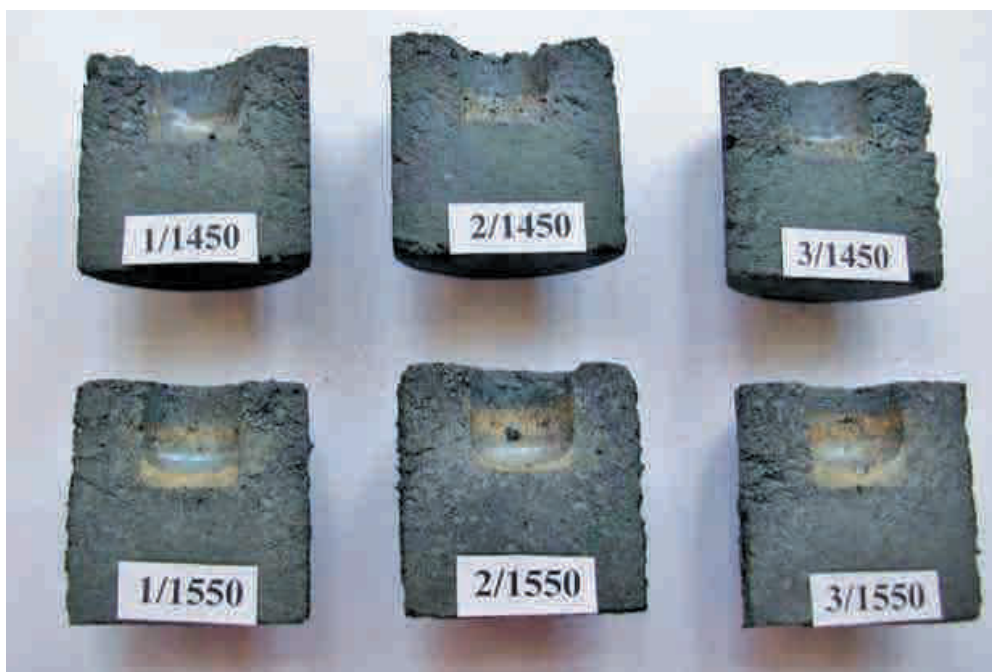
T a b e l a 5
Skład chemiczny popiołu lotnego
i syntetycznego żużla

Składnik	Popiół lotny	Żużel syntetyczny
SiO ₂	55,51	52,93
Al ₂ O ₃	26,90	24,60
Fe ₂ O ₃	6,30	9,98
TiO ₂	1,11	1,03
CaO	2,98	5,73
MgO	2,76	2,40
K ₂ O	3,00	2,57
Na ₂ O	0,84	0,76
P ₂ O ₅	0,47	–
S	0,13	–
C/S	0,05	0,11
B/A	0,19	0,20

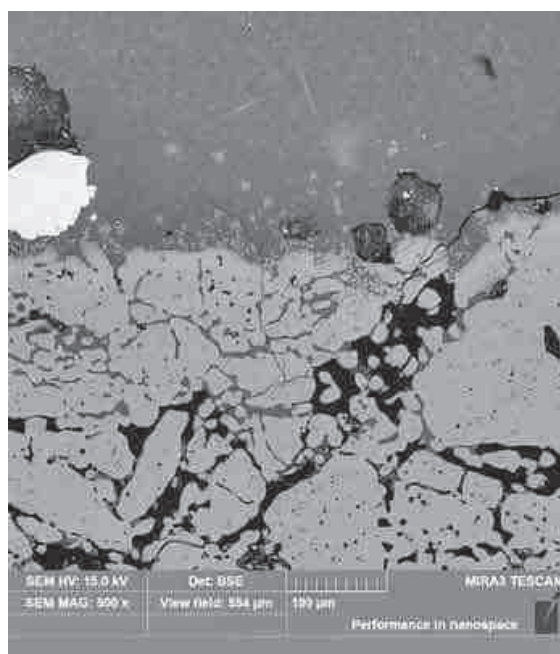
Stosunek B/A = (Fe₂O₃ + CaO + MgO + K₂O + Na₂O) / (SiO₂ + Al₂O₃ + TiO₂) uważany za właściwszy dla określenia zasadowości żużla niż stosunek C/S (CaO:SiO₂) był poniżej 0,4, a zatem odpowiadał charakterowi żużla powstającego w procesach gazyfikacji węgla.

Rycina 5 przedstawia przekroje próbek na bazie spiekanego Cr₂O₃ po testach korozyjnych. Oznaczenia 1, 2 i 3 odnoszą się odpowiednio do próbek 2/0, 2/3 i 2/7, a drugi ich człon określa temperaturę, w której przeprowadzono test. Makroskopowo brak widocznej

penetracji żużla w głąb materiałów niezależnie od temperatury i składu próbek. Badania mikrostrukturalne wykazały, że na kontakcie z żużlem w próbkach wykonanych ze spieków Cr_2O_3 występuje wąska strefa reakcyjna, w której żużel penetruje pomiędzy ziarnami tlenku chromu (ryc. 6). Jej szerokość była zbliżona w poszczególnych próbkach i wynosiła 10–40 μm , a zmiany mikrostruktury uwiadczyły się maksymalnie do 250 μm . Nie stwierdzono wyraźnej zależności od temperatury testu.



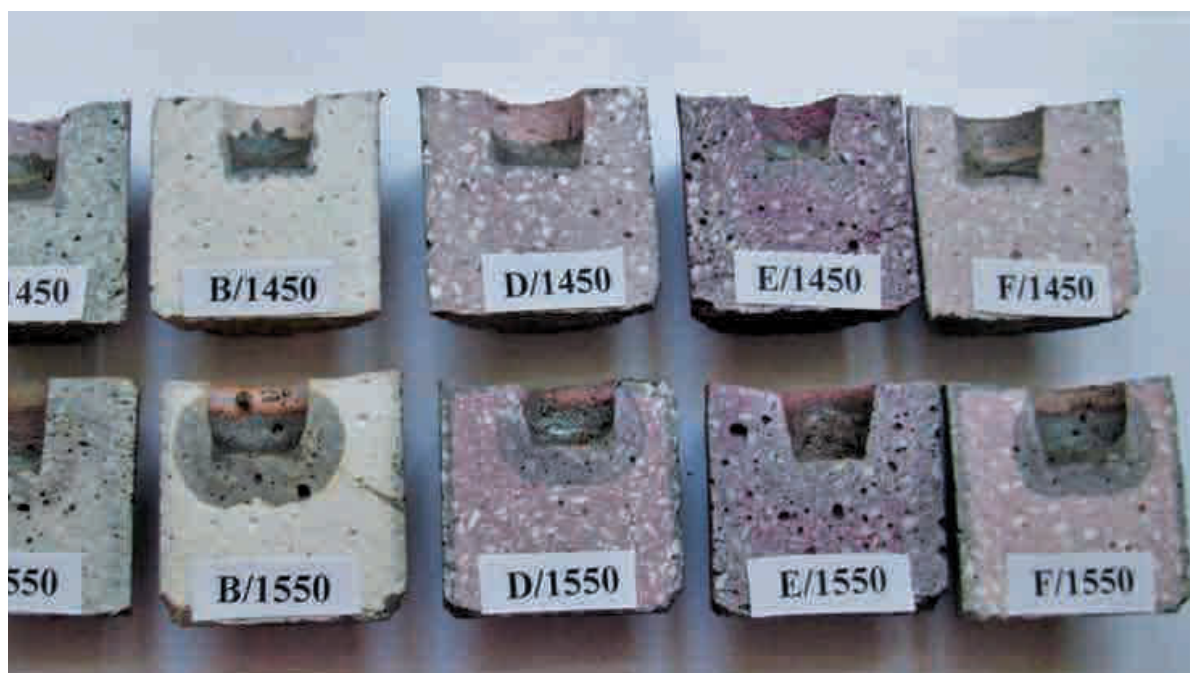
Ryc. 5. Przekroje próbek na bazie Cr_2O_3 po testach korozyjnych w 1450 i 1550°C



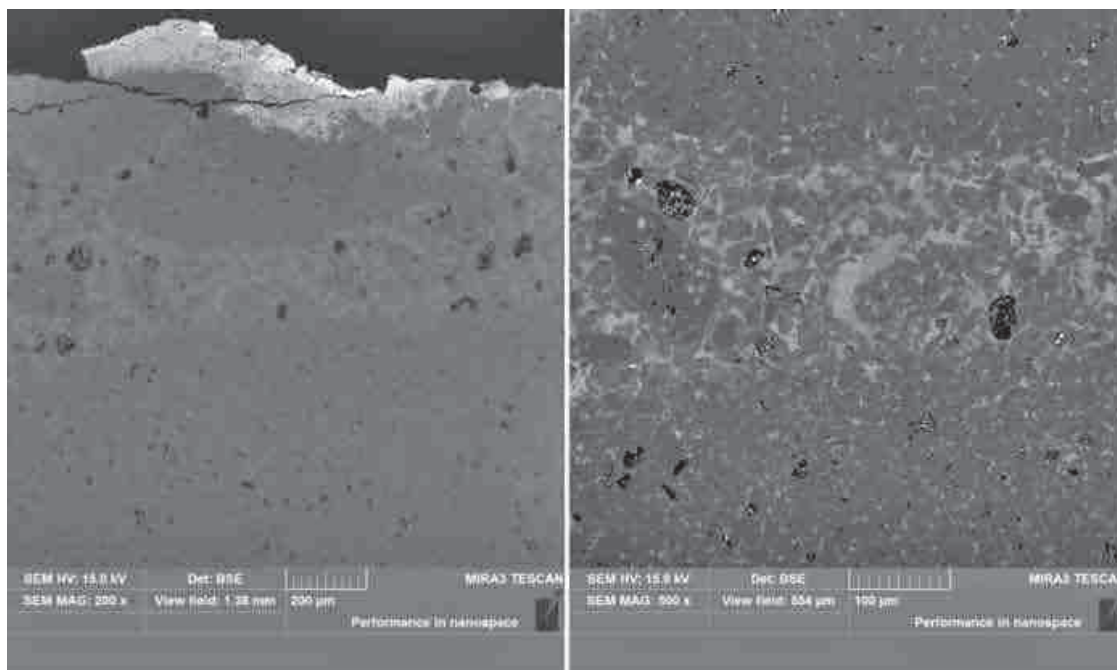
Ryc. 6. Mikrostruktura próbki 2/0 na kontakcie z żużlem (w górnej części) – SEM

W przypadku próbek korundowych na przekrojach wyraźnie uwiadczyła się penetracja żużla (ryc. 7). Po teście w 1450°C była ona mniejsza niż po teście w wyższej temperaturze, gdzie sięgała do ok. 10 mm. Brak było wyraźnej różnicy pomiędzy próbkami i tylko nieznacznie mniejszy był zasięg w próbkach z udziałem Cr_2O_3 . W próbce z udziałem krzemionki i 3% tlenku chromu (próbka E), w której makroskopowo była ona niewidoczna, analiza mikrostrukturalna wykazała zmiany sięgające 5–6 mm. W warstewce na kontakcie z resztkami żużla do ok. 250 μm występował spinel typu hercynitu ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) z podstawie-

niami Cr, a głębiej pierwotne pory wypełnione były fazą bogatą w Si i Al oraz K, Ca i Fe pochodzącą z żużla (ryc. 8).



Ryc. 7. Przekroje próbek korundowych po testach korozyjnych w 1450 i 1550°C



Ryc. 8. Mikrostruktura próbki E/1550 wysycona składnikami żużla. Po prawej, przy większym powiększeniu, widoczny fragment z porami wypełnionymi przez żużel – SEM

4. Wnioski

1. Dodatek 3% TiO_2 umożliwia otrzymanie spieków Cr_2O_3 o porowatości otwartej do ok. 4% (97–99% gęstości teoretycznej), które mogą być wykorzystane do wytwarzania materiałów ogniotrwałych.
2. Otrzymane z takich spieków oraz ze spieków zawierających dodatkowo do 7% Al_2O_3 materiały ogniotrwałe charakteryzowały się dobrymi własnościami w temperaturze otoczenia (porowatość otwarta poniżej 20%, wytrzymałość na ściskanie 70–86 MPa) oraz ogniotrwałością pod obciążeniem ($T_{0,1}$ pow. 1540°C, $T_{0,5}$ pow. 1650°C).
3. Wypalone w 1500°C betony korundowe bez i z mikrokrzemionką wykazały istotne różnice własności, uwarunkowane ukształtowaną mikrostrukturą. Materiały bez krzemionki charakteryzowały się wysoką wytrzymałością i wysoką ogniotrwałością pod obciążeniem dzięki obecności CA_6 w osnowie. W procesie wypalania materiałów z udziałem krzemionki pojawienie się fazy ciekłej doprowadziło do rekrytalizacji korundu w osnowie oraz segregacji i rozrostu porów. Materiały te miały stosunkowo niską porowatość otwartą, ale również o blisko 200°C niższą ogniotrwałość pod obciążeniem w porównaniu z wypalonymi betonami bez mikrokrzemionki.
4. Dodatek Cr_2O_3 w wypalonych betonach korundowych bez mikrokrzemionki koncentrował się w CA_6 w osnowie, natomiast w materiałach z krzemionką występował w roztworze stałym w korundzie. Wytrzymałość na ściskanie obydwu rodzajów próbek była niższa niż bez tego dodatku, natomiast nie uwidaczniał się wpływ na własności termomechaniczne.
5. Testy korozyjne przeprowadzone w 1450 i 1550°C wykazały wysoką odporność materiałów na bazie spieków z Cr_2O_3 na oddziaływanie żużla o składzie zbliżonym do żużla powstającego w procesach gazyfikacji węgla. Badane materiały korundowe wykazały niższą odporność, szczególnie w 1550°C i nie są zalecane do tego celu.
6. Ze względu na wysokie własności termomechaniczne wypalane betony korundowe bez udziału mikrokrzemionki mogą znaleźć zastosowanie w innych urządzeniach wysokotemperaturowych*.

Literatura

- [1] Satanowski K., Nebe U., Fellner M., Selkregg K., *Refractory solutions for coal gasification*, „RHI Bulletin” 2012, No. 2, s. 19–23.
- [2] Gehre P., Aneziris Ch.G., *Investigation of slag containing refractory materials for gasification processes*, „Journal of European Ceramic Society” 2012, Vol. 32, s. 4051–4062.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [3] Gehre P., Aneziris Ch.G., Veres D., Parr C., Fryda H., Neuroth M., *Improved spinel – containing refractory castables for slagging gasifiers*, „Journal of European Ceramic Society” 2012, Vol. 33, s. 1077–1086.
- [4] Herrmann M., Standke G., Höhn S., Himpel G., Gestrich T., *High-temperature corrosion of silica carbide ceramics by coal ashes*, „Ceramics International Journal” 2014, Vol. 40, s. 1471–1479.
- [5] Bennett J.P., Kwong K.-S., Powell C., Krabbe R., Thomas H., Petty A., *Low chrom/chrome free refractories for slagging gasifiers*, „DOE/National Energy Technology Laboratory” 2006, s. 200–206.
- [6] Dogan C.P., Bennett J.P., Kwong K.-S., Chinn R.E., *Refractory loss in slagging gasifiers*, [w:] *Proceedings 7-th Biennale Unified International Technical Conference on Refractories ed. ALAFAR*, Vol. 1, Concu, Mexico 2001, s. 270–275.
- [7] Bennett J.P., Kwong K.-S., *Failure mechanisms in high chrome oxide gasifiers refractories*, „Metallurgical and Materials Transactions” A 2011, Vol. 42, s. 888–904.
- [8] Somiya S., Hirano S., Kamiya S., *Phase relations of the Cr_2O_3 - TiO_2 system*, „Journal of Solid State Chemistry” 1978, Vol. 25, Issue 3, s. 273–284.
- [9] Berger H.L., Saaro S., Stahr C.C., Thiele S., Woydt M., *Entwicklung Keramischer Schichten in System Cr_2O_3 - TiO_2 (Development of Ceramic Coatings in the system Cr_2O_3 - TiO_2)*, „Thermal Spray Bulletin” 2009, No. 1, s. 64–77.
- [10] Berežnoi A.S., Gulko N.V., „Dopovidi AN URSR.: Ser. B: Geologia, Geofizika, Khimia, Biologia”, 1968, nr 3, s. 250–253.
- [11] Nagai H., Ohbayoshi K., *Effect of TiO_2 on the sintering and electrical conductivity of Cr_2O_3* , „Journal of the American Ceramic Society” 1989, Vol. 72, s. 400–403.
- [12] Ctibor P., Piš I., Kotlan J., Khalakhan Z., Štengl V., Homola P., *Microstructure and properties of plasma – sprayed mixture of Cr_2O_3 and TiO_2* , „Journal of Thermal Spray Technology” 2013, Vol. 22, No. 7, s. 1163–1169.

JERZY CZECHOWSKI

TAMARA POCHWAŁA

TERESA WALA

INVESTIGATIONS OF REFRACTORY MATERIALS WITH Cr_2O_3 AND Al_2O_3 FOR APPLICATION IN THE COAL GASIFICATION PROCESS

Keywords: Cr_2O_3 and alumina refractories, coal gasification, corrosion.

Investigation of Cr_2O_3 sintering were carried out and prepared sinters were used to obtain fired at 1650°C refractories. In parallel alumina castables with and without microsilica and with and without Cr_2O_3 additions were made and obtained samples were fired at 1500°C. The properties and microstructure of obtained materials were characterized. Corrosion tests using synthesized slag with the composition close to that of existed in gasifiers has been carried out. Despite comparable thermo mechanical properties of alumina materials without silica higher corrosion resistance was found in case materials on the base of Cr_2O_3 sinters.