

Deterioro de Refractarios Diseñados para el Revestimiento de un Gasificador de Petcoque

Rodrigo Puente Ornelas, Ana María Guzmán Hernández, Patricia del Carmen Zambrano Robledo,
Carlos Javier Lizcano Zulaica, Tushar Kanty Das Roy

Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León.
Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, C.P. 66450, Nuevo León, México

Resumen

Una tecnología que ha incrementado en los últimos años por ser más eficiente y limpia es la del proceso de gasificación de combustibles sólidos mediante la cual se producen gases energizantes como H_2 y CO . Implementar esta tecnología requiere la utilización de refractarios capaces de soportar altas temperaturas, choque térmico y el contacto con medios agresivos.

No existe hoy en día literatura reportada sobre refractarios empleados en recubrimiento de hornos gasificadores para la quema de coque de petróleo (petcoque) a temperaturas de $\sim 1900^\circ C$; por tanto, en el presente artículo se plasma el estudio de refractarios base alúmina-aluminato de magnesio y alúmina como candidatos en el recubrimiento de un horno gasificador para la quema de petcoque, proceso mediante el cual se producirán gases para su uso en la producción de acero.

Para ello, los refractarios fueron fabricados y sometidos a pruebas de interacción química con tabletas elaboradas de petcoque y escoria sintética de petcoque en un horno a $1650^\circ C$ durante 4 horas. Tras las pruebas, los refractarios fueron caracterizados mediante Microscopía óptica, Microscopía electrónica de barrido (*MEB-EDS*) y Difracción de rayos *X* (*DRX*) evaluando la resistencia a la penetración y ataque químico de escorias fundidas, así como las fases presentes. Los resultados mostraron que existió una penetración y ataque químico en los refractarios dada la formación de las fases hibonita, espinel base aluminato de (Ni^{+2} , Fe^{+2} y Mg^{+2}) y gehlenita; sin embargo, estas fases lograron frenar el avance de la penetración de la escoria fundida en los refractarios evaluados.

Abstract

The gasification process of solid fuels for the production of gases as H_2 and CO is a new technology that has been being developed recently since it is more efficient and clean compared with the present technologies. The implementation of this technology requires the use of refractory materials capable of withstanding high temperatures, thermal shock and aggressive environment. Nowadays there is not published technical literature on refractories used in gasifier furnaces lining to burn petroleum coke (petcoke) at elevated temperatures around $1900^\circ C$. Therefore, this research shows the study of refractory based in alumina-magnesium aluminate and alumina as lining options of a petcoke gasifier furnace, which will generate gas for using in the steel production. After the elaboration of the refractory samples, these were subjected to chemical interactions with tablets elaborated of petcoke and synthetic slag of petcoke in a furnace at $1650^\circ C$ for 4 hours. Once the tests were finished, the refractory samples were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy *SEM-EDS* and *X*-ray diffraction *XRD* to evaluate their resistance to slag penetration, slag chemical attack and determine the present phases. The results showed that there were slag penetration and corrosion in the refractory due to the phases formation of hibonite, based aluminate spinel (Ni^{+2} , Fe^{+2} and Mg^{+2}) and gehlenite. However, these phases together stopped the advance of the molten slag penetration in the evaluated refractory.

Palabras clave:

Horno gasificador, coque de petróleo, ataque químico en refractarios, fundición de hierro, espinel aluminato de magnesio

Keywords:

Gasifiers furnace, petroleum coke, refractories corrosion, hot metal, magnesium aluminate spinel.

Introducción

Actualmente una de las principales rutas de fabricación de acero en el mundo es a través del proceso de reducción directa, el cual se logra mediante la energía generada por gases reductores como H_2 y CO provenientes de diversas fuentes de combustibles, entre los que se destaca principalmente el gas natural. El uso de este combustible representa un enorme problema para la mayoría de las industrias siderúrgicas ya que los constantes incrementos en su precio de adquisición re-

gistrados en los últimos años han repercutido significativamente en la rentabilidad de dichas industrias. Ante estos hechos, se ha optado por buscar otras fuentes de generación de gases combustibles, proponiendo el uso de biomasa, carbón y residuos de coque de petróleo, mediante el proceso de gasificación de los mismos. Dicho proceso ha despertado gran interés en la comunidad científica/tecnológica a nivel mundial, lo cual ha propiciado que en la última década muchas investigaciones estén orientadas a la utilización del coque de petróleo como

una fuente de combustible para producir electricidad de una manera más limpia y eficiente (Andersson 2006, Lee 2007, Kurkela 2009, González-Rocha 2008).

En un proceso de gasificación, usualmente conocido como gas sintético "syngas", tienen lugar reacciones químicas entre un combustible (materiales sólidos o líquidos) y un agente gasificante (aire, oxígeno o vapor de agua) a temperaturas que suelen oscilar entre los 700 y 1600°C, donde la energía contenida inicialmente en el combustible es transferida a los productos primarios del proceso buscando maximizar la conversión a gases combustibles, principalmente H₂ y CO, pero también obteniéndose productos no deseados como alquitranes, hollín y cenizas (Bennett 2007).

Esta tecnología de gasificación ha cobrado gran fuerza debido a que para su aplicación es factible emplear una amplia variedad de materiales combustibles, además es muy amigable con el medio ambiente ya que promueve una baja emisión de contaminantes a éste, en comparación con otras fuentes de producción de energía.

Lograr una alta efectividad en un proceso de gasificación no es tarea fácil, ya que para serlo es indispensable tener un excelente revestimiento en el horno gasificador en el cual se esté efectuando dicho proceso. Este revestimiento suele estar constituido de 2 a 6 capas de materiales refractarios que varían en su composición química y densidad (Taber 2003). Es vital que dichos refractarios exhiban un alto desempeño, el cual es determinado por su capacidad para resistir las interacciones químicas al contacto con medios agresivos, además de tener buenas propiedades físicas (densidad, temperatura de fusión) y mecánicas (resistencia al choque térmico), que de no tenerlas resultaría habitual detectar fallas normalmente atribuidas a fenómenos de ataque químico/disolución o penetración de escorias fundidas, las cuales propiciarían el desprendimiento de los refractarios, y consecuentemente no sólo el paro de los mismos gasificadores, sino también, el de todos los procesos dependientes de éstos (Wu 2005).

Aunque las escorias pueden causar disolución en el refractario e impactar de manera drástica en su vida de servicio a causa del debilitamiento en su microestructura, también pueden ser útiles dentro del proceso ya que sí no reaccionan con el refractario pueden protegerlo formando un recubrimiento en contra de la disolución. Algunas investigaciones han observado fenómenos de erosión en la cara caliente de los refractarios cuando éstos han sido empleados en el revestimiento de gasificadores que operan con alimentación de material sólido (carbón o coque de petróleo). Lo anterior ha sido atribuido a que el material sólido, generalmente abrasivo cuando es inyectado a velocidades elevadas, altera la vida útil de los refractarios, la cual ha sido estimada de 3 meses a 2 años dependiendo de las condiciones de inyección. También, se ha observado que las escorias producidas tras la quema del carbón o coque de petróleo generan una precipitación de cenizas constituidas principalmente por óxidos de Si, Fe, Al y Ca, así como niveles elevados de K, Na, Mg, Ni y V (Dogan 2002).

Refractarios monolíticos elaborados a base de alúmina o magnesia en presencia de escoria (60-75% Na₂CO₃, Na₂SO₄ 20-38%, 1-4% Na₂S and 1-4% Na₂S₂O₃) a una temperatura de 900-1000°C, mostraron baja resistencia química. Sin embargo la mezcla de ambos materiales refractarios (alúmina-magnesia) mostró una buena resistencia química en pruebas de hasta 20 horas de duración (Hemrick 2004).

Por último, mullita, alúmina y aluminato de magnesio han sido probados para las interacciones químicas en gasificadores en presencia de H₂, H₂S, CO y álcalis a temperaturas de 1000°C durante un período de 100 horas. Los resultados después de las pruebas mostraron ataque químico, erosión y choque térmico, así como fases de bajo punto de fusión debido a la presencia de Na (Keiser 2003).

Hoy en día no se reporta literatura sobre refractarios utilizados en hornos gasificadores para la quema de coque de petróleo en los que se involucren condiciones agresivas como altas temperaturas (~1900°C), atmósferas oxidantes y reductoras, así como compuestos altamente corrosivos generados durante la combustión del coque de petróleo (óxido de azufre, óxido de hierro, pentóxido de vanadio y óxido de níquel) que, al estar en contacto con los refractarios, pueden generar fases de bajo punto de fusión. Por esta razón, es de enorme relevancia diseñar y fabricar refractarios de alto desempeño.

Por lo anterior, en la presente investigación se estudiaron tres refractarios como posibles candidatos para un proceso de gasificación de coque de petróleo, evaluando en ellos el perfil de penetración y su resistencia química al contacto con tabletas elaboradas de coque de petróleo y escoria sintética de coque de petróleo. Los resultados presentados en este documento forman parte de un estudio más amplio realizado por el autor sobre los efectos de la utilización de coque de petróleo como combustible alternativo al gas natural, sobre las propiedades de materiales refractarios diseñados para su aplicación en la industria siderúrgica (Puente 2005).

EXPERIMENTACIÓN

Se diseñaron y fabricaron dos tipos de refractarios monolíticos (R1 y R2) y fueron comparados con un refractario comercial prefabricado (R3). Los refractarios R1 y R2 se elaboraron utilizando moldes cúbicos previamente engrasados con vaselina, cuyas dimensiones fueron de 5x5x5 cm y en ellos se utilizaron 2 tipos de materiales. El material 1 se constituyó de compuestos de alúmina electrofundida, magnesia y aluminato de magnesio; y el material 2 únicamente de alúmina electrofundida. Cada material empleado fue homogenizado y caracterizado mediante difracción de rayos "X" (DRX). Debido a la distribución granulométrica buscada los materiales 1 y 2 requirieron de una previa trituración y molienda. La elaboración de los refractarios R1 se realizó empleando materiales con tamaño de partícula inferiores a 149 µ. Los denominados R2 se fabricaron empleando un rango de partícula que osciló entre los 6 mm y las 37 µ. De manera que el material 1 conservó su granulometría, mientras que el material 2 fue triturado a un tamaño de grano igual a 6 mm.

Para elaborar los R1, se realizó una homogenización de materiales de 2 min, seguido por un proceso de mezclado de 2 min, empleando una relación agua/materiales de 0.25. Para los R2, los materiales se homogenizaron por 1 min y se mezclaron por 3 min utilizando una relación agua/materiales de 0.125.

Posteriormente, las mezclas fueron vaciadas en los moldes requiriendo un proceso de vibrado de 2 min para los R1 y 4 min para los R2. El proceso de fraguado de los refractarios se llevó a cabo en sombra a 27°C por 48 horas, posteriormente se desmoldaron y se sometieron a un proceso de secado a 110°C por 8 horas; después se sinterizaron en el horno túnel empleando una atmósfera de aire, gas natural como combustible y una temperatura de sinterización de 1720°C. Ya sinterizados fueron caracterizados mediante fluorescencia de rayos "X" (FRX), MEB-EDS y DRX.

Respecto al tipo de refractario prefabricado (comercial), se realizaron cortes para obtener probetas de dimensiones 5x5x5 cm, las cuales se caracterizaron con las mismas técnicas empleadas en los refractarios R1 y R2.

Las pruebas de interacción química en los refractarios se realizaron empleando dos tipos de reactivos: Coque de Petróleo (CP) y Escoria Sintética de Coque de Petróleo (ESCP). La ESCP fue producida considerando los óxidos principales contenidos en las Cenizas de Coque de Petróleo (CCP) generadas tras la quema del CP a 800°C empleando una atmósfera de aire. Dicha escoria se elaboró utilizando óxidos de alta pureza como el sulfato de calcio, sílice, pentóxido de vanadio, óxido de níquel y óxido de hierro. Cada reactivo fue compactado a forma de tableta cuyas dimensiones fueron de 12.7 mm de diámetro x 5 mm de espesor (se requirió 1 gramo de reactivo el cual fue prensado isostáticamente dentro de un molde de acero inoxidable aplicándole una carga de 3 toneladas). Las pruebas de interacción química entre los refractarios y los reactivos se efectuaron de la siguiente manera: fue colocada una tableta en el centro de la parte superior de cada refractario y el conjunto tableta – refractario fue colocado en el interior de un horno eléctrico a 1650°C por un lapso de 4 horas. Después de efectuadas las pruebas, los refractarios fueron transversalmente seccionados para inspeccionar visualmente si presentaban deterioro por penetración y ataque químico. El área que presentó deterioro por penetración fue extraída del refractario y se le realizó una caracterización vía DRX (para lo cual fue triturada, molida y tamizada a tamaños de partícula de -75μ), microscopía óptica (campo claro y oscuro) y MEB-EDS (para lo cual fue embebida en resina epóxica, desbastada con lijas de carburo de silicio, pulida con pasta de diamante y recubierta con grafito) con la finalidad de determinar las fases presentes y el perfil de penetración causado por la escoria fundida generada por los reactivos empelados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La DRX correspondiente a los materiales de partida se presenta en la Figura 1. Las fases identificadas de acuerdo a las reflexiones hkl principales para el material 1 fueron:

espinel aluminato de magnesio, corindón, periclusa y alúmina hidratada; para el material 2: corindón y alúmina hidratada. También se aprecia que R1 y R2 después de su proceso de sinterizado exhibieron mayoritariamente la fase alúmina y minoritariamente la fase espinel aluminato de magnesio. Respecto a R3, se corroboró su alta pureza sustentada por la detección de la fase corindón mayoritariamente. Se presenta además, el halo amorfo característico del carbono, lo cual muestra que el CP empleado en esta investigación contiene una alta concentración de carbono, así mismo se presentan el espectro DRX de las CCP que revelan fase de anhídrita y cuarzo y finalmente, se presenta el espectro de la ESCP donde aparecen las intensidades características de sus componentes: yeso, shcherbinaita, hematita, óxido de níquel, óxido de hierro.

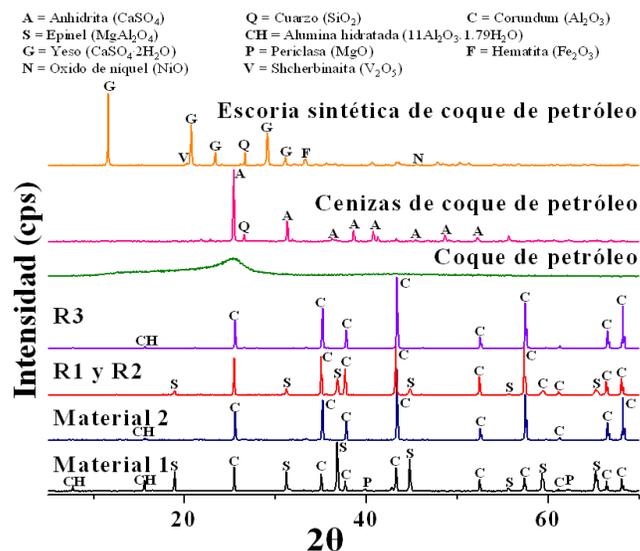


Figura 1. Análisis de fases por DRX de las materias primas empleadas.

Los resultados de FRX se presentan en la Tabla 1, en donde se puede observar que los refractarios R1 y R2 están constituidos por 70% de fase alúmina y 30% de fase aluminato de magnesio, mientras que la formulación 3 corresponde a alúmina en 99%. Referente al CP, este mostró estar constituido por un 90% de carbono y 10% de materias volátiles (cenizas). Así mismo las CCP exhibieron compuestos como sulfato, óxido de calcio, óxido de silicio, óxido de hierro, así como, pentóxido de vanadio y óxido de níquel, compuestos mediante los cuales se realizó la reproducibilidad de la ESCP cuya composición química también se presenta en la Tabla 1.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido de los 3 refractarios antes de las pruebas de interacción química se muestra en la Figura 2. En R1 y R2 fueron detectadas las fases alúmina y espinel aluminato de magnesio, ésta última localizada alrededor de los granos de alúmina en un tono de color gris claro (Figura 2A y Figura 2B), mientras que, la fase alúmina se detectó en toda la matriz de R3 (ver Figura 2C).

Tabla 1. Análisis químico por FRX de las materias primas empleadas.

Compuesto	Composición química (% peso)					
	R1	R2	R3	*CP	CCP	ESCP
Al ₂ O ₃	67.46	70.25	99.50	0.00	2.58	0.00
MgAl ₂ O ₄	27.92	27.92	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	3.07	0.32	0.10	0.00	7.72	8.27
SiO ₂	1.24	1.22	0.30	0.00	8.38	8.98
CaO	0.22	0.21	0.00	0.00	29.10	31.18
Na ₂ O	0.05	0.05	0.00	0.00	0.51	0.00
Cr ₂ O ₃	0.04	0.03	0.00	0.00	1.58	0.00
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	40.79	43.71
V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	6.17	6.61
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	1.16	1.24
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.68	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00
MnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00
C	0.00	0.00	0.00	89.52	0.00	0.00
Materia volátil	0.00	0.00	0.00	10.48	0.00	0.00
Álcalis	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
Total	100	100	100	100	100	100

* Análisis químico proporcionado por el proveedor.

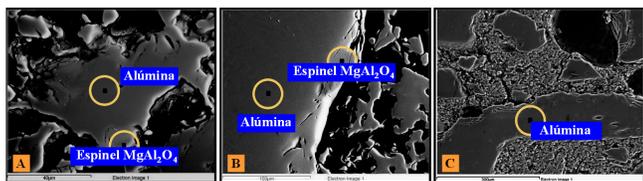


Figura 2. Análisis microestructural obtenido por MEB de los tres refractarios: A) R1, B) R2 y C) R3.

El nivel de penetración ocasionado en los refractarios se determinó mediante el análisis de imágenes obtenidas vía cámara, estereoscopio, microscopio óptico (MO) y microscopio electrónico de barrido, empleando el software SCION IMAGE. La Figura 3 presenta los niveles de penetración alcanzados en los refractarios tras el paso de la escoria fundida generada por las tabletas reactivas de CP (Figura 3.1) y ESCP (Figura 3.2); en ella se puede apreciar un daño más severo que se suscitó en los refractarios R3 (interacciones con CP) y en R1 (interacciones con ESCP) el cual fue corroborado por las imágenes obtenidas por MO en campo claro (Figura 4) en las cuales se puede apreciar que la difusión de escoria fundida se generó a través de las fronteras de grano y la porosidad (identificado con # 1), además se aprecian granos no reaccionados (con # 2) e inclusiones de resina (con # 3).

El análisis de estas imágenes (basado en diversas mediciones que se hicieron en la zona de ataque, considerada desde la superficie de contacto tableta/refractario hasta la máxima profundidad de penetración de la escoria fundida) exhibió un nivel de penetración ocasionado por el CP en R1 de 1.8542 mm (Figura 4.1.A), en R2 de 3.1496 mm (Figura 4.1.B), y en R3 de 5.4356 mm; mientras

que la ESCP mostró valores de 10.033 mm en R1 (Figura 4.2.A), 9.525 mm en R2 (Figura 4.2.B) y 8.4328 mm en R3 (Figura 4.2.C). Tras el análisis de estos datos se determinó que el CP penetró en R3 un 65.93% más que en R1 y un 42.3% más que en R2, y la ESCP penetró en R1 un 20.59% más que en R2 y un 20.67 más que en R3. Los refractarios reaccionados por la escoria sintética presentaron un nivel de penetración mayor que los de coque de petróleo, por tal razón, éstos fueron analizados por microscopía óptica empleando campo oscuro con el fin de corroborar a más detalle el ataque químico (Figura 4.3).

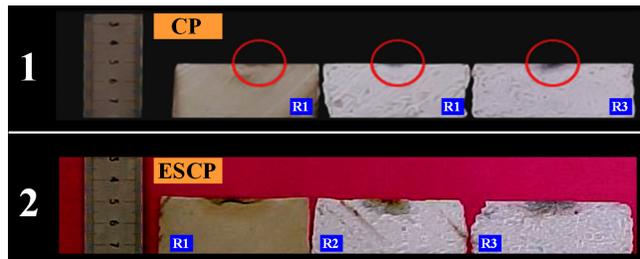


Figura 3. Sección transversal de los refractarios después de las pruebas: 1 B) Interacción química con CP and B) Interacción química con ESCP.

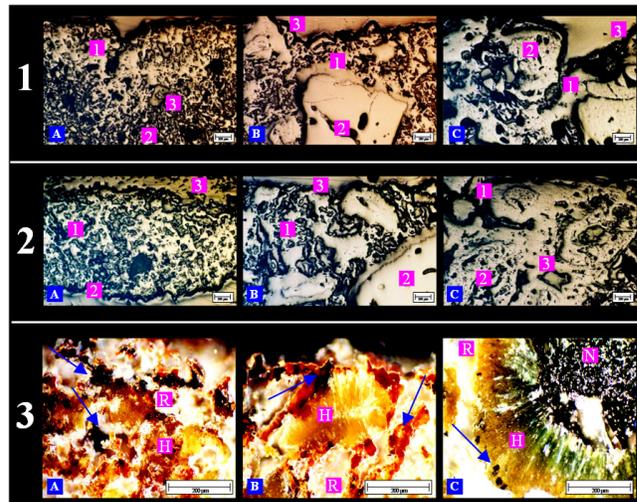


Figura 4. Imágenes obtenidas mediante MO que muestran el comportamiento microestructural de los refractarios ante la penetración de la escoria fundida generada por: 1) CP en campo claro, 2) ESCP en campo claro y 3) ESCP en campo oscuro.

Las imágenes obtenidas mostraron a mayor detalle una disolución de los granos provocada tras el paso de la escoria fundida, lo cual propició la formación de espineles ricos en iones de Fe⁺², Ni⁺² y Mg⁺² (corroborado por MEB-EDS) en la zona de contacto (tableta-formulación refractaria) los cuales son identificados por las flechas (ver Figura 4), también se reveló la presencia de la fase de hibonita identificada en "H", a su vez se muestran también las zonas de no reacción indicadas en "N" y el exceso de resina en "R".

En la Figura 5 se presentan los resultados de DRX correspondientes a refractarios reaccionados con ESCP. Las fases detectadas en los R1 y R2 fueron: corundum, espinel aluminato de magnesio, hibonita, larnita (en intensidades muy pequeñas por lo cual no es identificada en el difractograma) y cuarzo; y en el R3 corundum, alúmina hidratada, hibonita, larnita y cuarzo.

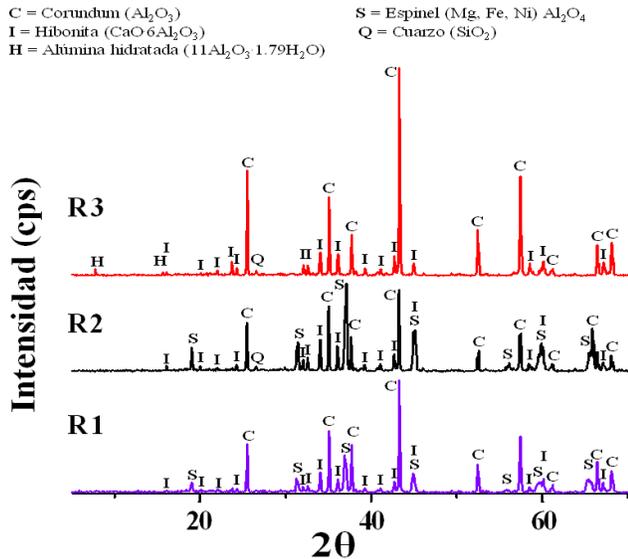


Figura 5. Análisis de fases mediante DRX de los refractarios después de las pruebas de interacción química con ESCP.

En la Figura 6 se presentan las imágenes obtenidas mediante MEB, las cuales exhiben los cambios en la microestructura que los refractarios presentaron en su sección transversal, tras la penetración de la escoria fundida producida por el CP y la ESCP. De acuerdo al análisis microestructural se apreció que el CP (Figura 6.1) ocasionó interacciones químicas con las fases iniciales de los refractarios generándoles una disolución. Respecto a ello en los refractarios R1 y R2 (Figura 6.1.A y 6.1.B) se observó básicamente la presencia de la fase hibonita (reacción producida entre el óxido de calcio y la fase alúmina), un cambio en la composición química del espinel aluminato de magnesio debido a la absorción de los iones Fe^{+2} y Ni^{+2} que esta fase incorporó en su estructura cristalina, además, se observaron pequeñas fases vítreas precipitadas entre los granos de la fase hibonita, cuya composición química se asemeja a la de la fase gehlenita. Respecto al R3 (Figura 6.1.C) se observó de igual manera, la presencia de la fase hibonita y una fase vítrea (composición no estequiométrica constituida por óxidos como Al, Si, Ca, V) sugerida como gehlenita, además se detectó la formación de espineles base aluminato de (Ni^{+2} , Fe^{+2} y Mg^{+2}). Referente a la ESCP, se apreció que ésta ocasionó un mayor grado de penetración y disolución en los 3 refractarios (Figura 6.2); Debido a que la concentración de todos los óxidos presentes en las escorias fundidas de la ESCP fue mayor que la del CP en estado puro, fueron detectados en los 3 refractarios la presencia de pequeños espineles base aluminato de (Ni^{+2} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) precipitados en las cercanías de la fase aluminato de magnesio (indicada en elipses); de igual manera las fases hibonita y la sugerida como gehlenita.

De manera global se sugiere el siguiente mecanismo de penetración/ataque químico que los refractarios presentaron en las pruebas de interacción química con CP y ESCP (Figura 7): La disolución de los refractarios fue causada por la penetración de elementos fundidos a través de la porosidad y las fronteras de grano que disolvieron preferentemente la fase alúmina,

como lo muestra el perfil de penetración. A $1650^{\circ}C$ la fase aluminato de magnesio coexistió y mantuvo en solución sólida (área de contacto tableta/refractario identificado como zona 1) importantes cantidades de iones de Fe^{+2} y Ni^{+2} , produciendo cambios en la composición de la escoria fundida, lo que redujo la penetración y la disolución de refractarios. Por lo tanto la escoria fundida disponía en su composición química de un alto contenido de calcio, suficiente para reaccionar con alúmina y formar la fase hibonita ($CaAl_{12}O_{19}$, Qafssaoui 2005), señalada en zona 2, la cual se detectó con su morfología característica de agujas alargadas. Esta reacción también propició cambios en la composición química de la escoria fundida conforme penetraba en los refractarios, de manera que quedaron en ella bajas concentraciones de iones de calcio y silicio los cuales promovieron la fase vítrea (que apareció durante el enfriamiento), cuya composición obtenida por EDS sugiere que es gehlenita ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, Vázquez 2005). Lo anterior ayudó a disminuir la penetración de la escoria fundida y por lo tanto el avance del ataque químico (zona 3). El mecanismo de ataque sugerido en esta investigación es similar al reportado en otros estudios (Vázquez, 2004).

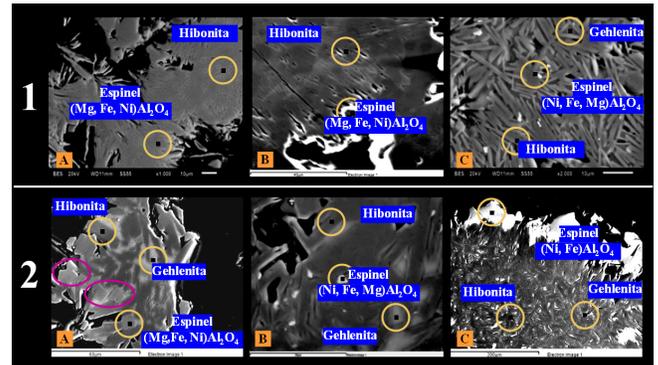


Figura 6. Análisis microestructural de los refractarios mediante MEB después de las pruebas de interacción química con: 1) CP y 2) ESCP.

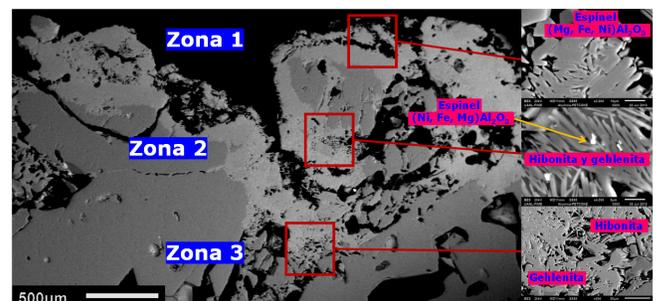


Figura 7. Perfil de penetración/ataque químico de la escoria fundida y localización en zonas de las fases obtenidas.

CONCLUSIONES

1. Mediante esta investigación fue posible establecer el mecanismo de reacción exhibido por los refractarios alúmina/aluminato de magnesio y alúmina al contacto con reactivos de CP y ESCP, el cual fue evidenciado con la evaluación de penetración y ataque químico de escorias fundidas, así como la detección de la formación de fases.

2. En dicho estudio se evidenció que la penetración de las escorias fundidas a través de los límites de granos y porosidad de los refractarios evaluados, se vio reducida debido a que la fase aluminato de magnesio tendió a incorporar en su estructura los iones Fe^{+2} y Ni^{+2} .

3. La formación de fase hibonita suscitada a causa del ataque químico y establecida como el producto de reacción entre las fases CaO y Al_2O_3 , también mostró ser una fase que contribuyó a detención del paso de la escoria fundida.

4. Se observó que la variación en la composición de la escoria fundida fue determinante en la formación de otras fases (gehlenita y espineles base aluminato de níquel, hierro y magnesio).

5. Las fases detectadas a través el análisis mineralógico y microestructural de los refractarios evaluados, presentan puntos de fusión inferiores a los que el proceso de gasificación demanda ($\sim 1900^\circ C$), por lo tanto, su aplicación en el revestimiento del horno gasificador de coque de petróleo para la que fueron diseñados se ve limitada.

REFERENCIAS

Andersson, E., Harvey, S.: "Comparison of Pulp-mill-integrated Hydrogen Production From Gasifier Black Liquor With Stand-alone Production From Gasifier Biomass", *Energy* 32, 4, 399-405, 2007.

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, 6, 1128-1132, 2007.

Kurkela, E., Kurkela, M.: Advanced Biomass Gasification for High-efficiency Power, BiGPower Project, VTT Tiedotteita "Informe técnico", 2009.

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*, IX, 2, 99-111, 2008.

Bennett, J. P., Kwong, K. S., Powell, C. A.: Issues Impacting Refractory Service Life in Biomass/waste Gasification, "Informe técnico", DOE/NETL, 2007.

Taber, W.A.: "Refractories For Gasification", *Refractories Applications and News*, 8, 4, 18-22, 2003.

Wu, N., Chen, Z., Maow, S.X.: "Hot Corrosion Mechanism of Composite Alumin/ytria Stabilized Zirconia Coating in Molten Sulfate-vanadate Salt", *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 3, 675-682, 2005.

Dogan, C.P., Kwong, K.S., Bennet, J.P., Chinn, R.E., Dahlin, C.L.: "New Developments in Gasifier Refractories", *Gasification Technologies Conference*, october 27-30 of 2002, San Francisco California, USA.

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, 6, 14-20, 2004.

Keiser, J. R., Peascoe, R. A., Hubbard, C. R., Gorog, J. P.: Corrosion Issues in Black Liquor Gasifiers, *NACE International Conference*, March of 2003, San Diego California, USA.

Puente, R.: Factibilidad de Uso de los Refractarios Al_2O_3 y Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ en la Gasificación de Coque de Petróleo, "Tesis de Maestría", Programa doctoral de Ingeniería en Materiales, FIME-UANL, Nuevo León, México, 2005.

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*, 10, 1, 1-8, 2005.

Vázquez, B.A., Caballero, Á., Pena, P.: "Quaternary System Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 : II Study of the Crystallization Volume of $MgAl_2O_4$ ", *J. Am. Ceram.*, 88, 7, 1949-1957, 2005.

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