

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 12**

ISSN 1899-3230

**Rok VI**

**Warszawa–Opole 2013**

---

*BARBARA LIPOWSKA\**  
*KINGA CZECHOWSKA\*\**  
*IZABELA MAJCHROWICZ\*\*\**  
*TERESA WALA\*\*\*\**

# **Badania betonów niskocementowych korundowych i wyrobów korundowych po pracy w urządzeniach przemysłu chemicznego i petrochemicznego**

**Słowa kluczowe:** wyroby korundowe, beton korundowy, korozja wodoro-  
wa.

Przedstawiono wyniki badań niskocementowych betonów korundowych i tworzywa korundowego formowane po pracy w urządzeniach cieplnych przemysłu chemicznego i petrochemicznego. Próbki materiałów umieszczono w dopalaczu instalacji reformingu, w konwertorze instalacji półspalania i w kotle Clausa. Badania wykazały, że warunki panujące w tych urządzeniach wpływały w dużym zakresie na stopień korozji materiałów. Ponadto, mechanizm tej korozji zależał od składu chemicznego tworzyw. W betonach ogniotrwałych dochodziło do usuwania krzemionki w postaci lotnego SiO, co prowadziło do zwiększenia porowatości otwartej oraz do obniżenia gęstości pozornej i wytrzymałości na ściskanie. Z kolei w formowanym tworzywie korundowym, w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury, nastąpił rozrost ziaren, co skutkowało pogorszeniem jego wytrzymałości na ściskanie.

## **1. Wprowadzenie**

W zakładach chemicznych znaczące ilości wyrobów ogniotrwałych stosowane są głównie w instalacjach do produkcji gazu syntezowego oraz otrzymywania siarki z siarkowodoru w tzw. procesie Clausa.

---

\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

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

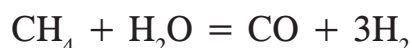
\*\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

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

Gaz syntezowy jest mieszaniną wodoru i tlenku węgla z domieszkami dwutlenku węgla oraz azotu, stosowaną do wielu syntez chemicznych, głównie amoniaku, metanolu i benzyny syntetycznej.

Obecnie wykorzystywane są dwie metody otrzymywania gazu syntezowego: konwersja (reforming) metanu z parą wodną oraz katalityczne półspalanie gazu ziemnego. Oba procesy przebiegają w warunkach wysokiej temperatury oraz ciśnienia.

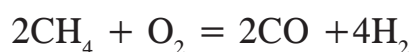
Konwersja metanu z parą wodną zachodzi według reakcji:



prowadzonej w temperaturze  $780 \div 830^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 3 MPa. Proces ten odbywa się zazwyczaj w dwóch etapach. Etap pierwszy (pierwszy reforming) jest prowadzony w rurach wypełnionych katalizatorem niklowym, osadzonym na nośniku glinowym. Ciepło potrzebne do procesu podawane jest przez ścianki rur ogrzewanych od zewnątrz przez spalanie innej porcji gazu ziemnego. Komora pieca rurowego ogrzewana jest do temperatury ok.  $1100 \div 1300^\circ\text{C}$  systemem bocznym, za pomocą wielu palników umieszczonych w rzędach na kilku wysokościach ścian pieca. Tylko część (ok. 65%) metanu ulega konwersji w rurach pierwszego reformera. Konwersja pozostałej części nieprzereagowanego metanu kontynuowana jest w drugim stopniu reformingu, który zwany jest dopalaczem.

Dopalacz składa się z palnika, w którym następuje mieszanie strumienia gazu procesowego ze strumieniem sprężonego i ogrzanego powietrza oraz z komory wypełnionej warstwą katalizatora niklowego, osadzonego na nośniku glinowym. Częściowe spalanie mieszaniny w dopalaczu podnosi temperaturę reagentów do ok.  $1000^\circ\text{C}$  i pozwala na doprowadzenie reakcji konwersji metanu do końca. Ciśnienie w komorze dopalacza wynosi 3 MPa, a temperatura pod palnikiem, nad złożem katalizatora, osiąga  $1400^\circ\text{C}$ . Metoda konwersji metanu z parą wodną stosowana jest w ZA w Tarnowie-Mościcach S.A., ZCh Police S.A., Anwil S.A. we Włocławku oraz w Wytwórni Amoniaku II ZA Puławy S.A.

W przypadku procesu półspalania sprężona do ciśnienia ok. 3 MPa i wstępnie podgrzana w podgrzewaczu ogniowym do temperatury  $550^\circ\text{C}$  mieszanina gazu ziemnego z parą wodną kierowana jest do palnika umieszczonego w górnej części reaktora, do tzw. konwertora. Tutaj miesza się ona ze strumieniem sprężonego i podgrzanego do  $450^\circ\text{C}$  powietrza wzbogaconego tlenem. Gaz ziemny ulega częściowemu spalaniu w pustej przestrzeni reaktora według reakcji:

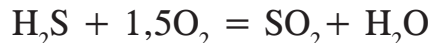


Gaz przechodzi następnie przez warstwę katalizatora niklowego wypełniającego dolną część reaktora, gdzie następuje konwersja pozostałej części metanu z parą wodną do CO i  $\text{H}_2$ , kosztem ciepła wytworzonego w wyniku spalania meta-

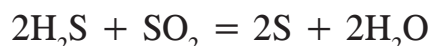
nu w górnej części reaktora. Temperatura pracy złoża katalizatora wynosi ok.  $1100 \div 1200^\circ\text{C}$  [1]. Proces półspalania stosowany jest w Wytwórni Amoniak II ZA Puławy S.A. i ZA Kędzierzyn S.A., przy czym w ZAK proces ten prowadzi się w szczególny sposób. W tym przypadku w celu przeprowadzenia reakcji spalania metanu, do reaktora doprowadzany jest czysty tlen, a nie wzbogacone w niego powietrze. Ciśnienie w reaktorze wynosi ok. 4 MPa, natomiast temperatura w przestrzeni podpalnikowej (nad złożem katalizatora) może okresowo (szczególnie na etapie uruchamiania instalacji) przekraczać  $1700^\circ\text{C}$ . Można więc przyjąć, że warunki pracy wyrobów ogniotrwałych chroniących ściany reaktora, zarówno ze względu na ciśnienie, jak i temperaturę, są ekstremalne dla tego rodzaju procesu.

Zadaniem instalacji Clausa jest otrzymywanie czystej siarki z gazów bogatych w siarkowodór. Powstają one w procesach odsiarczania: gazu ziemnego lub koksowniczego, gazów syntezowych do produkcji amoniaku czy gazów rafineryjnych powstających z przeróbki zasiarczonej ropy naftowej.

Głównym elementem instalacji jest kocioł Clausa. Do zainstalowanych w jego wnętrzu palników doprowadza się gazy zawierające  $65 \div 80\%$  objętości  $\text{H}_2\text{S}$ . Pozostałość stanowi  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  oraz powietrze. W kotle przebiega tzw. termiczny etap procesu, w którym  $1/3$  siarkowodoru zawartego w gazie spala się z wytworzeniem  $\text{SO}_2$ :

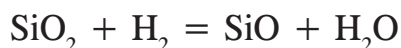


Pozostały siarkowodór reaguje z  $\text{SO}_2$  z wytworzeniem siarki:

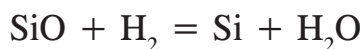


Reakcja ta zaczyna przebiegać na etapie termicznym, ale główna jej część zachodzi dopiero na etapie katalitycznym (w obecności aktywowanego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) w reaktorze znajdującym się w dalszej części instalacji. Temperatura pracy kotła Clausa wynosi przeciętnie  $1450^\circ\text{C}$ , chociaż chwilowe wzrosty temperatury mogą osiągać  $1600^\circ\text{C}$ .

Ze względu na warunki panujące wewnątrz wymienionych uprzednio aparatów, stosowane w nich materiały ogniotrwałe muszą być nie tylko odporne na działanie wysokiej temperatury, ale powinny się także charakteryzować odpornością chemiczną. Dotyczy to w szczególności odporności na korozję wodorową, której ulegają materiały zawierające  $\text{SiO}_2$ . Powstający w reakcji:



lotny SiO może reagować dalej z wodorem z wydzieleniem wolnego krzemu:



Reakcje te są tym intensywniejsze, im wyższa jest temperatura. Usuwanie krzemionki z materiałów ogniotrwałych przez wodór prowadzi do ich stopniowej

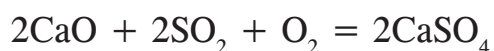
degradacji, w związku z tym w materiałach stosowanych w omawianych urządzeniach cieplnych zawartość  $\text{SiO}_2$  powinna być ograniczona do minimum.

Obecność CO w instalacjach do produkcji gazu syntezowego narzuca także konieczność ograniczenia w stosowanych w nich materiałach ogniotrwałych zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ponieważ tlenek ten jest katalizatorem reakcji Bella:



Powstający w jej wyniku węgiel elementarny osadza się w porach materiału ogniotrwałego. Powoduje to powstawanie lokalnych naprężeń rozciągających, co w konsekwencji prowadzi do powstawania spękań i kruszenia materiału.

Podobny mechanizm korozji tworzyw ogniotrwałych ma także miejsce w kontakcie  $\text{SO}_2$  ze składnikami tworzącymi siarczany, np. CaO. Powstający w wyniku reakcji:



anhydryt krystalizuje w porach materiału, co może doprowadzić do jego destrukcji [2].

Z przytoczonych danych wynika, że najbardziej odpowiednim materiałem ogniotrwałym do zastosowania w aparatach cieplnych opisanych uprzednio instalacji są wyroby korundowe (formowane lub nieformowane) o maksymalnie wysokiej zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i ograniczonej do minimum zawartości  $\text{SiO}_2$ . Dodatkowo, w przypadku aparatów pracujących w instalacji do produkcji gazu syntezowego powinny się one charakteryzować minimalną zawartością  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , natomiast w przypadku kotła Clausa niską zawartością CaO [3].

Celem prezentowanej pracy była analiza wpływu warunków panujących wewnątrz aparatów cieplnych pracujących w instalacjach przemysłu chemicznego i petrochemicznego na właściwości, opracowanych w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, ogniotrwałych wyrobów korundowych, z których przygotowano partię materiałów do badań.

## 2. Materiał i metodyka badań

Materiał do badań stanowiły dwa rodzaje korundowych, niskocementowych betonów ogniotrwałych (B1 i B2) oraz jeden rodzaj tworzywa korundowego formowanego (K). Podstawowymi surowcami do otrzymania próbek tych materiałów był korund w formie topionej (elektrokorund) i aktywny tlenek glinu. Betony korundowe zawierały dodatkowo cement glinowy.

Próbki betonów przygotowano według normy PN-EN 1402-5, przy czym:

– beton B1 – zaformowano w formie prostek o wymiarach 250 x 250 x 1000 mm, wysuszono i wyprażono w temperaturze 600°C,

– beton B2 – zaformowano w formie prostek o wymiarach 64 x 64 x 230 mm, wysuszono i wypalono w temperaturze 1600°C.

Tworzywo korundowe K zaformowano w postaci prostek o wymiarach 80 x 110 x 230 mm na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 100 MPa, wysuszono i wypalono w temperaturze 1700°C. Właściwości tak przygotowanych próbek przedstawiono i omówiono w części artykułu z wynikami badań.

Próbki betonów i tworzywa zostały na 24 miesiące umieszczone wewnątrz następujących urządzeń:

- w dopalaczu instalacji reformingu ZA Police na warstwie korundowych kształtek chroniących złożę katalizatora przed bezpośrednim działaniem płomienia palnika (beton B1 oraz wyrób korundowy K);
- w konwertorze instalacji półspalania ZA Kędzierzyn na warstwie kruszywa z elektrokorundu chroniącego złożę katalizatora (beton B1 oraz wyrób K);
- w kotle Clausa pracującym w instalacji odsiarczania gazów PKN Orlen w Płocku (beton B2).

Próbki betonów oraz wyrobu przed pracą i po pracy w wybranych urządzeniach cieplnych scharakteryzowano, oznaczając ich właściwości fizykochemiczne, w tym:

- skład chemiczny metodą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (XRF) zgodnie z normą PN-EN ISO 12677: 2005;
- jakościowy i ilościowy skład fazowy na próbkach proszkowych metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), wykorzystując metodę Rietvelda;
- gęstość pozorną i porowatość otwartą według normy PN-EN 993-1: 1998;
- wytrzymałość na ściskanie według normy PN-EN 993-5: 2001.

Przeprowadzono również badania mikrostruktury, które wykonano na zglądach zatopionych w żywicy epoksydowej, obserwowanych w mikroskopie optycznym MeF2 w świetle odbitym, wyposażonym w analizator obrazu mikroskopowego firmy Leica. Pomiar wielkości porów oraz ziaren elektrokorundu wykonano mierząc ich minimalne cięciwy na ekranie monitora analizatora przy pomocy programu komputerowego Leica.

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Betony korundowe

W tabeli 1 przedstawiono właściwości betonów ogniotrwałych przed i po pracy w urządzeniach cieplnych.

Tabela 1

Podstawowe właściwości fizykochemiczne próbek betonów ogniotrwałych: B1 przed pracą i po pracy w dopalaczu ZA Police (ZAP) oraz w konwertorze ZA Kędzierzyn (ZAK); B2 przed pracą i po pracy w kotle Clausa (PKN Orlen)

Właściwości	Jednostka	Beton B1			Beton B2	
		przed pracą*	po pracy		przed pracą**	po pracy
			ZAP	ZAK		
Udział podstawowych tlenków:						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	96,52	98,21	98,71	97,02	97,13
SiO <sub>2</sub>		0,58	0,45	< 0,01	0,22	0,02
CaO		1,56	1,52	1,58	2,69	2,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,11	0,10	0,11	0,19	0,14
Skład fazowy:						
korund ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		94,3	94,9	81,6	+	+
Na <sub>2</sub> O·11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		1,7	0,6	-	-	-
mullit		1,7	-	-	-	-
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,8	-	-	-	-
CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,5	-	-	-	-
hibonit CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-	2,0	18,4	+	+
gehlenit 2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>		-	2,4	-	-	-
Gęstość pozorna	g/cm <sup>3</sup>	2,71	2,60	2,54	2,95	2,82
Porowatość otwarta	%	24,9	31,1	35,3	22,9	27,6
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	36,0	28,9	n.o.	37,1	30,1
Mikrostruktura (wielkość porów)						
średnia przedział	$\mu$ m	3,3±1,6 1,0÷10,0	2,8±1,9 1,0÷10,0	7,5±4,5 1,0÷30,0	7,0±2,0 1,0÷41,0	6,0±2,0 1,0÷74,0

n.o. – nie oznaczano.

\* Prażony w temperaturze 600°C.

\*\* Wypalony w temperaturze 1600°C.

Źródło: Opracowanie własne.

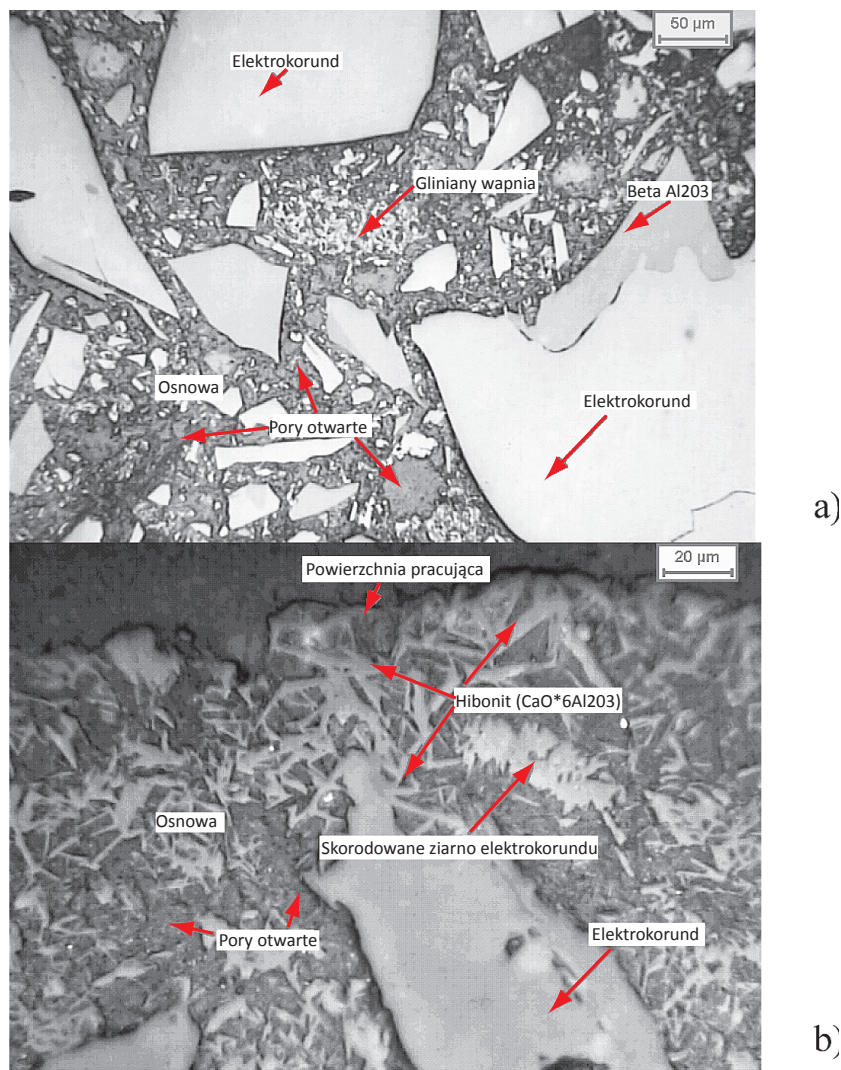
Beton B1 przed pracą charakteryzował się niską zawartością CaO (1,56%) oraz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,11%) przy stosunkowo wysokim udziale SiO<sub>2</sub> wynoszącym 0,58%. Głównym składnikiem betonu był korund. Obserwowano również obecność niewielkiej ilości  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mullitu oraz jedno- i dwuglinianu wapnia. Prostki przygotowane do prób poddane zostały jedynie prażeniu w temperaturze 600°C. Ostateczne ich wypalenie, a zarazem osiągnięcie docelowych właściwości termomechanicznych, nastąpiło wewnątrz reaktorów podczas pracy instalacji.

W próbkach betonu B1 po 24 miesiącach przebywania wewnątrz dopalacza ZAP (maksymalna temperatura pracy 1400°C, ciśnienie ok. 3 MPa) stwierdzono ponad 20% spadek ilości SiO<sub>2</sub>. Zwiększeniu uległa porowatość otwarta z 24,9 do 31,1%. Pomimo tego próbki te charakteryzowały się stosunkowo wysoką wytrzymałością na ściskanie wynoszącą 28,9 MPa. Zmiany składu fazowego dotyczyły głównie osnowy. Nie stwierdzono obecności mullitu oraz glinianów wapnia: CA i CA<sub>2</sub>, a w warunkach pracy reaktora powstały gehlenit (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>) i hibonit (CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tworzące wiążącą fazę międzyziarnową. Nie stwierdzono istotnych zmian wielkości porów w osnowie.

Z kolei po 24 miesiącach przebywania wewnątrz konwertora ZAK (maksymalna temperatura pracy 1700°C, ciśnienie ok. 4 MPa) próbki betonu B1 uległy niemal zupełnej destrukcji. Osłabienie tworzywa miało związek z całkowitym usunięciem SiO<sub>2</sub> z osnowy w postaci lotnego SiO. Na podstawie analizy składu fazowego i obserwacji mikroskopowych tego betonu stwierdzono, że w wyniku reakcji CaO z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powstał hibonit (CA<sub>6</sub>), który tworzył duże kryształy o pokroju igiełkowym o długości ok. 30 μm i szerokości 3 μm. Duże ziarna korundu wykazywały z kolei wyraźne objawy korozji (ryc. 1 b). Struktura tworzywa uległa wyraźnemu rozluźnieniu: wzrosła porowatość materiału (do 35,3%) oraz średnia wielkość porów (2,5-krotnie). Wyższa była także porowatość otwarta tego betonu i wynosiła 35,5%.

Stwierdzone różnice stopnia degradacji testowanych próbek betonu B1 zależą istotnie od warunków temperatury i ciśnienia panujących wewnątrz wytypowanych do prób urządzeń. Niemal całkowite zniszczenie betonu na skutek przebywania wewnątrz konwertora ZAK dowodzi, sygnalizowanego we wstępie, wzrostu intensywności przebiegu reakcji redukcji SiO<sub>2</sub> wodorem wraz ze wzrostem temperatury. Do intensywniejszego oddziaływania cząsteczek wodoru na krzemionkę przyczyniło się także wyższe ciśnienie panujące w tym aparacie. Powoduje ono wzrost stężenia H<sub>2</sub> w jednostce objętości, co przekłada się na wielokrotne zwiększenie częstości jego spotkań z SiO<sub>2</sub>, a tym samym na wzrost szybkości reakcji.

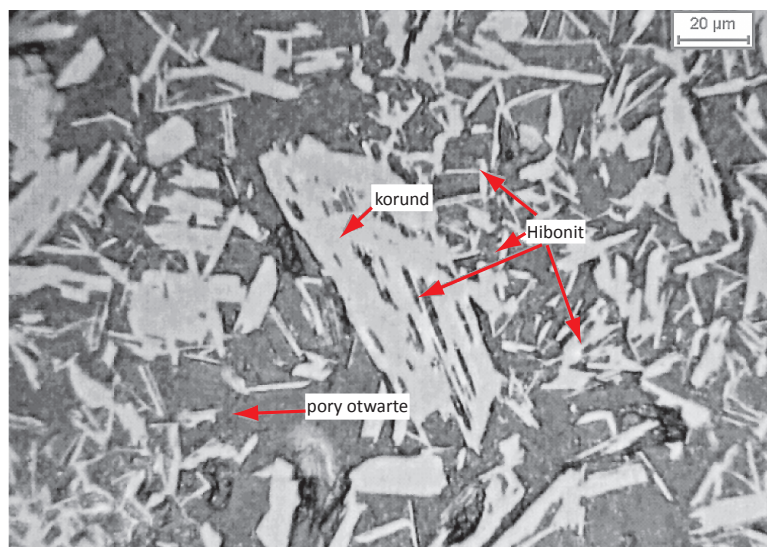




Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Mikrostruktura betonu B1: a) przed pracą, b) po pracy w konwertorze ZAK

Beton B2 przed pracą charakteryzował się bardzo niską zawartością  $\text{SiO}_2$ , wynoszącą 0,22%. Wyformowane z niego prostki zostały wypalane w temperaturze  $1600^\circ\text{C}$ . Po eksploatacji stwierdzono, że właściwości fizykochemiczne betonu uległy niewielkiemu pogorszeniu. Niska zawartość wyjściowa krzemionki spowodowała, że pomimo iż po 24 miesiącach uległa ona niemal całkowitemu usunięciu, wytrzymałość betonu była nadal stosunkowo wysoka i wynosiła 30,1 MPa, co stanowiło 80% wartości wyjściowej. Porowatość otwarta betonu wzrosła z ok. 23 do 27,6%. W składzie fazowym betonu nie nastąpiły istotne zmiany – zarówno przed, jak i po pracy zidentyfikowano w nim obecność korundu oraz hibonitu (tab. 1). Analiza mikrostruktury wykazała, że średnia wielkość porów nie uległa zmianie. Zwiększył się jedynie przedział ich wielkości. Zaobserwowano obecność porów o większej średnicy, dochodzącej do  $74\ \mu\text{m}$  (ryc. 2).



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Mikrostruktura betonu B2 po pracy w kotle Clausa PKN ORLEN

### 3.2. Tworzywo korundowe

Z analizy fazowej przed pracą wynika, że głównym składnikiem fazowym tworzywa korundowego była odmiana polimorficzna  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  w ilości 98,2% mas., a resztę stanowiła odmiana  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (tab. 2). Wyrób cechował się drobnoporowatą, drobnoziarnistą budową osnowy, która łączyła duże ziarna kruszywa korundowego zrostami bezpośrednimi (ryc. 3 a).

T a b e l a 2

Podstawowe właściwości fizykochemiczne próbek tworzywa korundowego K przed pracą i po pracy w dopalaczu ZA Police (ZAP) oraz w konwertorze ZA Kędzierzyn (ZAK)

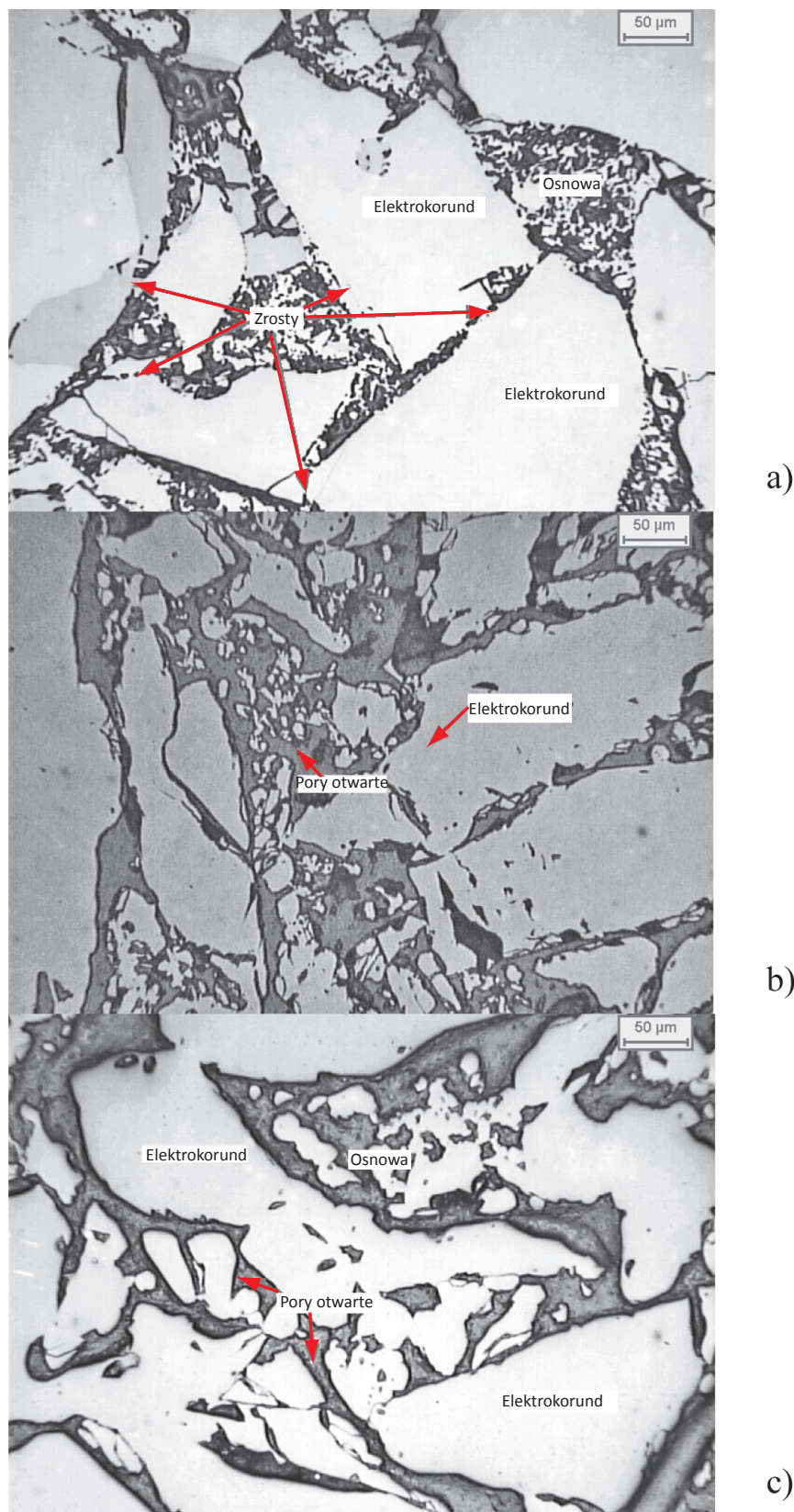
Właściwości	Jednostka	Tworzywo korundowe K		
		przed pracą	po pracy	
			ZAP	ZAK
Skład fazowy:				
korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	%	98,2	98,8	99,0
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ )		1,8	1,2	1,0
Gęstość pozorna	$\text{g}/\text{cm}^3$	3,17	3,16	3,15
Porowatość otwarta	%	19,8	20,1	20,6
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	48,3	21,4	14,1
Mikrostruktura (wielkość porów)				
średnia przedział	$\mu\text{m}$	$1,8\pm 1,2$ $0,3\div 9,0$	$7,7\pm 5,1$ $0,7\div 30,0$	$7,8\pm 6,6$ $0,9\div 40,2$
(rozmiar ziaren korundu w osnowie)				
średnia przedział		$3,3\pm 1,5$ $0,5\div 9,0$	n.o.	$25,8\pm 17,5$ $3,0\div 97,0$

n.o. – nie oznaczano.

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.

Zarówno struktura, jak i mikrostruktura wyrobu K po pracy w dopalaczu ZAP uległy zmianom. Polegały one m.in. na nieznacznym wzroście porowatości otwartej: z 19,8% przed pracą do 20,1% po pracy. Wzrosła także średnia średnica porów w osnowie z ok. 2 do 8  $\mu\text{m}$  związana z rozszerzeniem przedziału obserwowanych wielkości porów z 9 do 30  $\mu\text{m}$ . Istotnie zmieniła się wytrzymałość wyrobu na ściskanie, spadając o ponad 50%, co można tłumaczyć zmianą udziału kontaktów bezpośrednich między osnową a dużymi ziarnami korundu (ryc. 3 b).

Zmiany właściwości wyrobu K po pracy w konwertorze ZAK charakteryzowały się większą intensywnością niż te stwierdzone w wyrobie po pracy w dopalaczu ZAP, szczególnie w warstwie przypowierzchniowej pozostającej w bezpośrednim kontakcie z atmosferą panującą w instalacji. Na podstawie obserwacji mikrostruktury stwierdzono, że średnia wielkość ziaren korundu tworzących osnowę, wynosząca w tworzywie przed pracą ok. 3  $\mu\text{m}$ , wzrosła niemal dziesięciokrotnie. Zmiana wielkości ziaren korundu świadczy o tym, że podczas pracy konwertora zachodził samorzutny proces rekrytalizacji osnowy. Był on związany z rozrostem dużych ziaren kosztem zaniku drobniejszych, „pochłanianych” przez ziarna rosnące. Proces ten, zwany „dojrzywaniem Ostwalda” (*Ostwald ripening*), jest konsekwencją dążenia spiekane go materiału do obniżenia potencjału termodynamicznego drogą rozwinięcia powierzchni granic międzyziarnowych [4–5]. W jego efekcie wzrosła także wielkość porów w osnowie (ryc. 3 c). Zakres ich wielkości wynosił 0,9 ÷ 40,2  $\mu\text{m}$ . Do wzrostu porowatości przyczynił się także, obserwowany w tworzywie, rozkład  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  związany z odparowaniem  $\text{Na}_2\text{O}$ .



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Mikrostruktura wyrobu K: a) przed pracą, b) po pracy w dopalaczu ZAP, c) po pracy w konwertorze ZAK

## 4. Podsumowanie

Przeprowadzono analizę wpływu warunków panujących wewnątrz aparatów cieplnych pracujących w instalacjach przemysłu chemicznego i petrochemicznego na właściwości opracowanych w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, ogniotrwałych wyrobów korundowych: dwóch rodzajów betonów oraz tworzywa formowanego. Badane wyroby poddane zostały długotrwałemu działaniu wysokiej temperatury  $1400 \div 1700^\circ\text{C}$  i ciśnienia  $3 \div 4$  MPa oraz atmosfery bogatej w  $\text{H}_2$ .

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że główną przyczyną osłabienia właściwości eksploatacyjnych testowanych betonów, tj. spadku ich gęstości pozornej, wzrostu porowatości i zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie, było rozluźnienie ich struktury związane z redukcją  $\text{SiO}_2$  i usuwaniem go z osnowy wyrobu w postaci lotnego  $\text{SiO}$ . Stwierdzone różnice stopnia degradacji testowanych próbek betonów zależały istotnie od warunków temperatury i ciśnienia panujących wewnątrz wytypowanych do prób urządzeń. Niemal całkowite zniszczenie betonu przetrzymywanego przez okres 24 miesięcy wewnątrz konwertora ZAK (temperatura pracy ok.  $1700^\circ\text{C}$ ) jest dowodem szybszego przebiegu reakcji  $\text{SiO}_2$  z wodorem niż miało to miejsce w dopalaczu ZAP czy kotle Clausa (temperatura  $1400 \div 1450^\circ\text{C}$ ). Do intensywniejszego oddziaływania cząsteczek wodoru na krzemionkę przyczyniło się także wyższe ciśnienie panujące w konwertorze. Powoduje to wzrost stężenia wodoru w jednostce objętości, co zwiększa prawdopodobieństwo zetknięcia jego cząsteczek z krzemionką, a tym samym wpływa na przyspieszenie reakcji redukcji.

Zmiana właściwości tworzywa korundowego miała związek z rekrytalizacją ziaren korundu, którego efektem był rozrost ziaren dużych kosztem małych i zanik kontaktów bezpośrednich. Dodatkową przyczyną rozluźnienia struktury był proces odparowania  $\text{Na}_2\text{O}$  związanego w fazie  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Tak jak w przypadku testowanych betonów, intensywność tych procesów była większa w temperaturze  $1700^\circ\text{C}$ , charakterystycznej dla warunków pracy konwertora ZAK.

Na podstawie uzyskanych wyników można również stwierdzić, że opracowane wyroby mogą znaleźć zastosowanie jako materiał do wykonania kształtek (niepoddawanych obciążeniu mechanicznemu) chroniących złożę katalizatora przed bezpośrednim działaniem płomienia palnika w reaktorach do produkcji gazu syntezowego. Jednak, ze względu na różnice w parametrach pracy tych reaktorów, kształtki wykonane z niskocementowego betonu korundowego, o minimalnej zawartości  $\text{SiO}_2$ , mogą być stosowane w aparatach, w których temperatura i ciśnienie nie przekraczają wartości odpowiednio  $1450^\circ\text{C}$  i 3 MPa. W przypadku prowadzenia procesu w trudniejszych warunkach temperatury (do  $1700^\circ\text{C}$ )

i ciśnienia (do 4 MPa) właściwe będzie zastosowanie do tego celu materiału bardziej odpornego na korozję, czyli tworzywa korundowego\*.

## Literatura

- [1] M o l e n d a J., *Technologia chemiczna*, WSiP, Warszawa 1997.
- [2] N a d a c h o w s k i F., *Zarys technologii materiałów ogniotrwałych*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1972.
- [3] P a w ł o w s k i S., S e r k o w s k i S., *Materiały ogniotrwałe: własności i zastosowanie w urządzeniach przemysłowych, t. 2: Przemysł szklarski, emalierski, cementowy, wapienny, chemiczny, ceramiczny, energetyka, technologie zaawansowane i utylizacja odpadów*, Klub Producentów Materiałów Ogniotrwałych, SITPH, Oddział Materiały Ogniotrwałe, Gliwice 1997.
- [4] P a m p u c h R., *Zarys nauki o materiałach: materiały ceramiczne*, PWN, Warszawa 1977.
- [5] R a h a m a n M.N., *Ceramic processing and sintering*, 2. ed., Marcel Dekker Inc., New York 2003.

BARBARA LIPOWSKA  
KINGA CZECHOWSKA  
IZABELA MAJCHROWICZ  
TERESA WALA

### STUDY OF HIGH-ALUMINA LOW-CEMENT CASTABLES AND HIGH-ALUMINA BRICK AFTER WORK IN THERMAL DEVICES OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRY

**Keywords:** corundum bricks, corundum castable, hydrogen corrosion.

The results of investigations of high-alumina low-cement castables and high-alumina bricks after working in thermal devices of chemical and petrochemical industry were presented. Samples were placed in afterburner in the reformer, in the converter for partial oxidation and in the Claus boiler. Research has shown that the conditions in these devices heavily affect the degree of corrosion of materials. Furthermore, the mechanism of corrosion depend on the chemical composition of the materials. In the refractory castables removing of silica in form of SiO<sub>2</sub> was occurred, thus leading to increase of porosity and to the lower apparent density and compressive strength. On the other hand, in the high-alumina brick, grain growth occurred at high temperature, which resulted in a deterioration of its compressive strength.

---

\* Artykuł przygotowany ze środków własnych.