



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0608499-0 A2**

(22) Data de Depósito: 10/03/2006
(43) Data da Publicação: 16/11/2010
(RPI 2080)



(51) *Int.Cl.:*
C04B 35/12
C10J 3/74

(54) Título: **REVESTIMENTO REFRATÁRIO INTERNO DE GASEIFICADOR**

(30) Prioridade Unionista: 15/03/2005 FR 05 02529

(73) Titular(es): SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN

(72) Inventor(es): Christian Claude His, Franceline Marguerite Louise Villermaux, Thibault Pierre Paul Champion

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006000540 de 10/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/097609 de 21/09/2006

(57) Resumo: REVESTIMENTO REFRATARIO INTERNO DE GASEIFICADOR. Revestimento refratário interno de gaseificador de um material sinterizado comportando, em porcentagens em peso, pelo menos 45% de óxido de cromo (Cr_2O_3) e pelo menos 1 % de óxido de zircônio (ZrO_3) dos quais pelo menos 20 % em peso são estabilizados sob a forma cúbica ou quadrática.

“REVESTIMENTO REFRACTÁRIO INTERNO DE GASEIFICADOR”

A invenção refere-se a um revestimento interno de reator de gaseificador.

Conhece-se, particularmente, um gaseificador utilizado para gaseificar carvão. O processo de gaseificação de carvão conhecido já há cerca de mais de cinquenta anos presencia, agora, um forte desenvolvimento. Ele permite, com efeito, a partir de materiais hidrocarbonetos muito diversos, por exemplo o carvão, o coque de petróleo, até mesmo a hulhas pesadas, reciclar, produzir gases de síntese servindo, de um lado, como fonte de energia limpa e, por outro lado, compostos de base para a indústria química. Este processo permite, por outro lado, eliminar os componentes indesejáveis, por exemplo os NOx, o enxofre ou o mercúrio, antes de qualquer liberação na atmosfera.

O princípio da gaseificação consiste em uma combustão parcial controlada, sob pressão e sob vapor d'água ou oxigênio, a uma temperatura compreendida entre cerca de 1000 e 1600°C.

Existem diferentes tipos de reatores, chamados ‘gaseificadores’, com leito fixo, fluidizado ou arrastado. Estes reatores diferem pelo modo de introdução dos reativos, o modo como é efetuada a mistura comburente-combustível, as condições de temperatura e de pressão e o processo de evacuação das cinzas ou da escória de resíduo líquido proveniente da reação.

O artigo intitulado “*Refractories for Gasification*” que apareceu na revista “*Refractories Applications and News*”, volume 8, número 4, julho agosto 2003, descrito por Wade Taber do departamento Energy Systems de la Division Saint-Gobain Industrial Ceramics, descreve a estrutura de um revestimento interno de um gaseificador. Este gaseificador é revestido com diferentes camadas de produtos refratários capazes de resistir às condições de temperatura, pressão e de meio químico aos quais são submetidos durante a gaseificação. As camadas de produtos refratários

protegem, assim, a parede metálica interna do gaseificador do calor e da corrosão pelos gases e as escórias.

5 O produto refratário de face quente é mais notadamente submetido à erosão e ao ataque químico pelas cinzas ou a escória, o que conduz à infiltração dos compostos da escória ou das cinzas liquefeitas na porosidade do produto refratário. Após a erosão e os ciclos térmicos, esta infiltração pode provocar um descascamento do revestimento e, finalmente, a parada do reator.

10 Para aumentar a duração de vida dos revestimentos refratários, os pesquisadores tentaram aumentar sua espessura. Esta solução apresenta, no entanto, o inconveniente de diminuir o volume útil do gaseificador e, portanto, seu rendimento.

15 James P. Bennett, no artigo “*Refractory liner used in slagging gasifiers*”, que apareceu na revista *Refractories Applications and News* vol. 9 número 5, set/out 2004, págs. 20-25, explica que a duração de vida dos revestimentos refratários atuais dos gaseificadores, particularmente dos sistemas resfriados por ar, é muito limitada apesar de seu forte teor de óxido de cromo. Ele menciona, notadamente, a relação de SJ Clayton, GJ Stiegel e J.G. Wimer “*Gasification Technologies, Gasification Markets and*
20 *Technologies – Present and Future, and Industry Perspective*”, US DOE report DOE/FE 0447 julho 2002.

Existe, portanto, a necessidade de um revestimento refratário apto a resistir de modo mais eficaz e durável que os produtos conhecidos à corrosão encontrada no interior dos gaseificadores.

25 O fim da invenção consiste em atender a esta necessidade.

De acordo com a invenção, atinge-se este objetivo por meio de um revestimento refratário interno de gaseificador apresentando, pelo menos, uma região de um material sinterizado comportando, em porcentagens em peso, pelo menos 45% de óxido de cromo (Cr_2O_3) e pelo menos 1%,

preferivelmente pelo menos 2%, preferivelmente ainda pelo menos 3%, óxido de zircônio (ZrO_3), pelo menos 20%, preferivelmente pelo menos 25%, preferivelmente ainda pelo menos 30% em peso do referido óxido de zircônio (ZrO_2) sendo estabilizados sob a forma cúbica ou quadrática.

5 Como será notado em maiores detalhes na seqüência da descrição, de modo surpreendente, a presença de pelo menos 1% de óxido de zircônio dos quais pelo menos 20 % em peso são estabilizados sob a forma cúbica ou quadrática, permite reduzir a infiltração e o ataque pelas escórias sem deteriorar as outras propriedades funcionais do revestimento.

10 Preferivelmente, o referido material de revestimento, de acordo com a invenção, permite ainda uma ou várias das características opcionais seguintes:

- Pelo menos 60% de óxido de zircônio são estabilizados sob a forma cúbica e/ou quadrática.

15 - O referido material comporta, pelo menos, um dopante, agindo como estabilizante de óxido de zircônio ou não, escolhido dentre CaO , MgO , Y_2O_3 , e TiO_2 , o dopante preferido sendo CaO . Preferivelmente, o teor de óxido de cálcio (CaO) do referido material é inferior a 1,0 % em peso. Preferivelmente ainda, o dopante atua, pelo menos em parte, como
20 estabilizante do óxido de zircônio.

- O teor de óxido de zircônio (ZrO_2) é superior a 4,5%, preferivelmente superior a 6%, 6 é superior a 4,5%, preferivelmente superior a 6%, e/ou inferior a 7 % em peso.

- O teor de óxido de cromo (Cr_2O_3) é superior a 60%,
25 preferivelmente superior a 80% em porcentagem em peso.

- O referido material comporta um teor em óxido de alumínio (Al_2O_3) superior a 1%, preferivelmente superior a 2%, e/ou inferior a 10%, preferivelmente inferior a 5%, preferivelmente inferior a 3,5% em porcentagem em peso.

- O referido material comporta um teor de sílica superior a 0,5%, preferivelmente a 1% e/ou inferior a 3%, preferivelmente a 1,5%, em porcentagem em peso.

5 - A soma dos teores de óxidos de cromo (Cr_2O_3), zircônio (ZrO_2), alumínio (Al_2O_3), silício (SiO_2), e óxido de cálcio (CaO) é superior a 95%, preferivelmente superior a 98 % em peso, os outros constituintes do produto sendo impurezas. As impurezas compreendem classicamente ferro sob forma essencialmente Fe_2O_3 , e óxidos de metais alcalinos como Na_2O e K_2O . Considera-se que tais teores em impurezas não colocam em dúvida as
10 vantagens procuradas pelo material.

 - A estrutura do material apresenta um granulado de óxido de cromo ligado por uma matriz compreendendo grãos comportando óxido de zircônio e um dopante selecionado dentre CaO , MgO , Y_2O_3 , o dopante atuando como estabilizante do óxido de zircônio ou não, a porcentagem em
15 peso de óxido de zircônio contido nestes grãos em relação ao peso do material sendo superior a 1%, preferivelmente superior a 2,5%. De preferência, o teor em dopante nos grãos compreendendo o óxido de zircônio e um dopante está compreendido entre 1 e 8 % em peso em relação ao peso destes grãos. De preferência, este teor em dopante é superior ou igual a 3% e/ou inferior ou
20 igual a 6%.

 - Preferivelmente, o dopante é escolhido dentre CaO , MgO e Y_2O_3 , preferivelmente dentre MgO e CaO . O dopante preferido é CaO .

 - O material se apresenta sob a forma de uma camada aplicada contra a parede interior de um reator do gaseificador ou sob a forma de uma
25 montagem de blocos dispostos para proteger a referida parede. Preferivelmente, toda a camada ou todos os blocos de montagem são constituídos por um material como o definido acima.

 Na presente descrição, todas as porcentagens são as porcentagens em peso, salvo especificado em contrário.

A composição das escórias nos gaseificadores é tipicamente constituída de SiO_2 , FeO ou Fe_2O_3 , CaO e Al_2O_3 . Ela pode igualmente comportar outros óxidos provenientes de produtos de alimentação do reator. O índice de basicidade $B = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ é tipicamente de cerca de 0,6 e a relação $C/S = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ é tipicamente de 0,4, os teores sendo em porcentagem em peso.

Wang Zhe, no artigo intitulado “*Application of ZrO_2 in high Cr_2O_3 low cement castable refractories for Refuse Melter*” publicado no encontro do Unitec 2003 8ª. bienal “worldwide conference refractories ECO refractory for the earth”, de 19-22 outubro de 2003 a Osaka (Japão) estudou o comportamento dos produto com elevado teor de óxido de cromo e de alumínio, isentos de óxido de silício, frente às escórias corrosivas encontradas nos fornos de incineração de refugos domésticos ou industriais. A adição de zircônia fortemente estabilizada sob forma cúbica representando entre 3,2 e 6,4% de composição total é descrita como desfavorável à resistência à dissociação pelas escórias citadas nesta publicação. As escórias de fornos de incineração são, no entanto, muito diferentes das dos gaseificadores porque elas apresentam as características seguintes: o índice B de cerca de 1,2; relação C/S de cerca de 1,5.

Um revestimento deve ser adaptado às condições corrosivas que ele encontra. Pode-se, portanto, esperar que um revestimento conhecido para ser resistente a algumas condições corrosivas o seja igualmente quando ele é submetido a outras condições corrosivas. Assim, constata-se que os materiais descritos como ineficazes por Wang Zhe para os fornos de incineração de refugos estejam de acordo com a invenção. De modo surpreendente, os inventores descobriram que estes materiais são eficazes em uma aplicação a um revestimento de gaseificador.

Nas aplicações como os fornos de vidraçaria ou da indústria metalúrgica, como descrito por exemplo na patente EP 0 404 610, conhece-se

produtos constituídos de óxido de zircônio e óxido de cromo. Estes produtos contém óxido de zircônio em proporção de 1 a 9 % em peso em relação à composição total. De acordo com esta patente, é essencial que pelo menos 80% do óxido de zircônio estejam sob a forma monoclinica, a zircônia monoclinica sendo descrita como “ingrediente chave” para melhorar a resistência aos choques térmicos. De modo surpreendente com relação a este ensinamento, os inventores descobriram que, na aplicação a um revestimento de gaseificador, a presença de óxido de zircônio estabilizado a uma altura de pelo menos 20% era, ao contrário, vantajosa.

O óxido de zircônio pode ser estabilizado por meio de um dopante estabilizante e/ou por tratamento térmico em temperatura muito elevada (tipicamente superior a 1700°C). De acordo com a invenção, pelo menos 20 % em peso em peso de óxido de zircônio é estabilizado sob a forma cúbica e/ou quadrática.

Preferivelmente, um dopante escolhido dentre CaO, MgO, Y₂O₃ e TiO₂, atuando como estabilizante ou não, está presente no material do revestimento de acordo com a invenção.

O material do revestimento refratário de acordo com a invenção é constituído por um ou vários granulados(s), isto é, partículas apresentando uma granulometria superior a 150 µm, envolvido(s) por uma matriz ligante.

Os granulados podem apresentar análises químicas diversas, particularmente em óxido de cromo, o teor total em óxido de cromo do material sendo de pelo menos 45 % em peso.

A matriz ligante apresenta grãos, isto é, partículas apresentando uma granulometria inferior a 150 µm, compreendendo óxido de zircônio e um dopante. De acordo com a invenção, o único óxido de zircônio presente nos grãos representa, preferivelmente, mais de 2,5 % do peso total do material. Nestes grãos, o dopante pode ter uma função de estabilizante de

óxido de zircônio ou não. A matriz ligante pode ainda compreender outros grãos, notadamente grãos de óxido de zircônio sem dopante.

5 O revestimento de acordo com a invenção pode ser fabricado sob a forma de uma camada, obtida a partir de um produto não moldado ou sob a forma de uma montagem de blocos refratários.

10 Para fabricar um revestimento sob forma de camada, prepara-se uma mistura de base de partículas de óxido de zircônio e de cromo, e eventualmente outros óxidos nas proporções determinadas em função da composição do material desejado. O dopante pode ser adicionado na mistura e/ou estar presente com a zircônia, como estabilizante. Os aditivos de
conformação, preferivelmente em uma proporção inferior a 7%, podem ser adicionados para facilitar a realização.

15 O modo de determinar as proporções dos constituintes da mistura de base é perfeitamente bem conhecida do versado. Particularmente, o versado sabe que os óxidos de cromo, de alumínio e de zircônio presentes na mistura de base se encontram no material refratário sinterizado. Alguns óxidos deste material podem igualmente ser fornecidos pelos aditivos. A composição da mistura de base pode variar, portanto, notadamente em função das quantidades e da natureza dos aditivos presentes.

20 O óxido de cromo pode ser fornecido sob forma de uma mistura de partículas sinterizadas ou fundidas de óxido de cromo. O óxido de alumínio pode ser suprido sob forma de uma mistura de partículas de alumina calcinada ou reativa suprida, até mesmo coríndon branco. O óxido de zircônio pode ser suprido sob forma de zircônia não estabilizada disponível no
25 comércio e/ou sob forma de zircônia estabilizada, por exemplo a fornecida pela Unitec, sob a forma de pó.

Considera-se que um pó é um conjunto de partículas das quais 90% em massa das partículas tem uma granulometria inferior a 150 μm .

Preferivelmente, a mistura de base comporta pelo menos 0,2 %

em peso de zircônia estabilizada.

Preferivelmente, a mistura de base comporta

- pelo menos 60% de uma mistura particulada à base de óxidos constituída à razão de pelo menos 90% de seu peso de partículas tendo uma granulometria superior a 150 microns mas inferior a 20 mm;

- menos de 40% de uma mistura particulada, pelo menos 90 % em peso das partículas tendo uma granulometria inferior a 150 µm;

- menos de 7% de um ou vários aditivos de conformação, bem conhecidos dos versados.

A mistura de base é preferivelmente homogeneizada e condicionada. Com vantagem, uma tal mistura está pronta para emprego. Ela pode ser aplicada sobre a parede interna do reator, por exemplo por fundição, vibro fundição ou projeção, em função das necessidades e com uma grande flexibilidade, depois sinterizada *in situ* durante o pré-aquecimento do reator, de modo a realizar um revestimento refratário de acordo com a invenção. A sinterização ocorre em pressão atmosférica, sob atmosfera oxidante e a uma temperatura compreendida entre 1300 e 1600°C.

Para fabricar um revestimento de acordo com a invenção, é igualmente possível montar os blocos sinterizados ou os blocos pré-fabricados, que serão então sinterizados em serviço quando o reator é aquecido.

Para fabricar um bloco sinterizado, pode-se empregar um processo de fabricação compreendendo as etapas sucessivas seguintes:

a) preparação de uma carga,

b) conformação da referida carga em um molde,

c) vazamento da referida carga em um molde ou compactação por vibração e/ou prensagem e/ou socagem da referida carga no interior do molde de modo a formar uma preforma,

d) desmoldagem da preforma,

e) secagem da referida preforma, preferivelmente sob ar ou atmosfera controlada em umidade, preferivelmente de modo que a umidade residual da preforma permaneça compreendida entre 0 e 0,5%,

5 f) cozimento da referida preforma sob atmosfera oxidante a uma temperatura compreendida entre 1300 e 1600°C de modo a formar um produto refratário moldado, ou “bloco refratário” sinterizado.

Como a mistura de base descrita acima, a carga comporta óxidos determinados em função da composição final do bloco ou dos precursores destes, e os aditivos temporários de conformação.

10 As etapas a) a f) são as etapas classicamente empregadas para fabricar os produtos sinterizados.

Na etapa a), o modo de determinar as quantidades dos constituintes do produto refratário é perfeitamente conhecido do versado na arte. Em particular, o versado na arte sabe que os óxidos de cromo, de
15 alumínio e de zircônio presentes na carga de partida se encontram no produto refratário fabricado. Alguns óxidos podem ser igualmente supridos pelos aditivos. Para uma mesma quantidade dos constituintes do produto refratário sinterizado, a composição da carga de partida pode variar, portanto, notadamente em função das quantidades e da natureza dos aditivos presentes
20 nesta carga.

Os aditivos podem ser adicionados à carga de partida para assegurar à mesma uma plasticidade suficiente durante a etapa b) de conformação e para conferir uma resistência mecânica suficiente à preforma obtida no fim das etapas d) e e). Como exemplos de aditivos utilizáveis, pode-
25 se citar de modo não limitativo:

- ligantes temporários (isto é eliminados no todo ou em parte quando das etapas de secagem e de cozimento) orgânicos, como as resinas, derivados da celulose ou da lignona, os polivinila álcoois; de preferência, a quantidade do ligante temporário está compreendida entre 0,1 e 6 % em peso

em relação ao peso da mistura particulada da carga,

– agentes de conformação como os estearatos de magnésio ou de cálcio;

- ligantes hidráulicos como o cimento de tipo aluminato de CaO;

- desfloculantes como os polifosfatos alcalinos ou os derivados metacrilatos;

- promotores de sinterização como o bióxido de titânio ou hidróxido de magnésio.

- adições de tipo argiloso que vão facilitar a conformação e ajudar na sinterização. Estas adições suprem alumina e sílica, e alguns óxidos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, até mesmo óxido de ferro, de acordo com o tipo de argila.

As quantidades de aditivos não são limitativas.

Particularmente, as quantidades classicamente empregadas nos processos de sinterização são apropriados.

A mistura dos diferentes constituintes da carga prossegue até obtenção de uma massa sensivelmente homogênea.

Na etapa b), a carga é conformada e disposta em um molde.

Na etapa c), no caso de uma conformação por prensagem, uma pressão específica de 400 a 800 kg/cm² é apropriada. A prensagem é preferivelmente efetuada de modo uniaxial ou isostática, por exemplo por meio de uma prensa hidráulica. Pode ser precedida de modo vantajoso por uma operação de dano manual ou pneumático e/ou de vibração.

A secagem da etapa e) pode ser feita a uma temperatura moderadamente elevada. Preferivelmente, é efetuada a uma temperatura compreendida entre 110 e 200°C. Ela dura classicamente entre 10 h e uma semana, de acordo com o formato da preforma, até que a umidade residual da preforma seja inferior a 0,5%.

A preforma secada é então levada a cozer (etapa f)). A duração do cozimento, compreendida entre cerca de 3 e 15 dias de frio a frio, é variável em função dos materiais, mas também do tamanho e da forma das peças. O ciclo de cozimento é preferivelmente efetuado de modo clássico, sob ar, a uma temperatura compreendida entre 1300°C e 1600°C.

De modo surpreendente, o produto refratário modelado obtido proveniente da etapa f) mostrou ser particularmente resistente às tensões encontradas no interior dos reatores de gaseificador, notadamente à infiltração por escórias ou cinzas em fusão.

Para fabricar um bloco pré-fabricado, procede-se, de acordo com as etapas a) a e) acima, mas a etapa de cozimento f) é efetuada, pelo menos em parte, após montagem dos blocos no reator.

Os blocos são montados por meio de juntas de dilatação apropriadas, seguindo técnicas bem conhecidas do versado na arte.

Os exemplos que seguem permitem ilustrar, de modo não exaustivo, a invenção. Para estes exemplos, as matérias primas seguintes foram usadas:

- mistura particulada de óxido de cromo, de uma pureza de 98% de Cr_2O_3 em peso, e constituída de pelo menos 90 % em peso de partículas tendo uma grossura superior a 20 microns, mas inferior a 20 mm,

- pó de óxido de cromo pigmentar ($> 98\%$ de Cr_2O_3) cujo diâmetro mediano (D50) é inferior a 2 microns,

- pó de alumina calcinada ou micronizada de diâmetro mediano de 5 microns,

- pó de zircônia monoclinica, comercializado pela empresa ZIRPRO e apresentando as características indicadas na tabela 1 seguinte (pó P1),

- aditivos: estearatos de magnésio ou de cálcio, ligantes temporários (derivados de celulosas ou de lignona), ligantes químicos (ácido

fosfórico, derivados do monofosfato de alumínio),

- pó de zircônia estabilizada fornecida pela empresa UNITEC, cujas características são apresentadas na tabela 1 seguinte (pó P2),

- argila, com teor > 30% em alumina,

5 Tabela 1

	P1	P2
D50 (μm)	3,9	20,0
ZrO ₂ + HfO ₂ (% em peso)	98,5	93,6
CaO (% em peso)	0,05	4,3
Fases cristalinas	Monoclínico (100%)	Monoclínico (33%) cúbico+tetragonal (67%)

Em uma primeira etapa a), as matérias primas foram misturadas e 3% de água adicionados. Em seguida, prossegue-se o processo pelas etapas seguintes:

b) conformação da carga em um molde,

10 c) compactação da carga no interior do molde a uma pressão de 600 kg/cm² de modo a formar uma preforma,

d) desmoldagem da preforma,

e) secagem da preforma, sob ar, de modo a obter uma umidade residual do material inferior ou igual a 0,5%,

15 f) cozimento da referida preforma sob atmosfera oxidante a uma temperatura compreendida entre 1400 a 1600°C de modo a formar um produto refratário moldado.

20 Os teores de óxido de alumínio, cromo, silício e cálcio no produto final sinterizado foram calculados a partir da composição química das matérias primas usadas para a carga de partida.

25 As observações da microestrutura dos produtos da invenção mostram que eles são constituídos por um granulado de óxido de cromo envolvido por uma matriz ligante que contém, para os produtos 2 a 5, grãos de ZrO₂- CaO. Uma análise por micro-sonda permite dosar o teor de elementos dos grãos de ZrO₂-CaO provenientes do pó P1 ou P2.

As medidas da massa volumétrica e de porosidade aberta foram realizadas de acordo com a norma ISO 5017 sobre os produtos antes de qualquer corrosão.

5 As outras medidas foram efetuadas sobre os produtos submetidos, após a etapa f), a uma corrosão representativa das condições de serviço sofridas pela face quente dos revestimentos dos gaseificadores. Esta corrosão foi obtida do seguinte modo. Os corpos de prova de tamanho $25 \times 25 \times 180 \text{ mm}^3$ do produto a testar, colocados em um cadinho de um forno são imersos em uma escória em fusão, a uma temperatura de 1600°C durante 10 4 h sob argônio. Os corpos de prova são colocados em rotação a uma velocidade de 2 rpm.

Uma escória usada comportada notadamente:

SiO_2 : cerca de 30-50%

Al_2O_3 : cerca de 10 – 20%

15 Fe_2O_3 ou FeO : 15 -25%

CaO : cerca de 10-20%

O índice de basicidade B desta escória, isto é, a relação em massa $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ era tipicamente da ordem de 0,6. A relação em massa $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ era da ordem de 0,4.

20 As avaliações seguintes foram efetuadas: indicador de corrosão, profundidade de penetração de CaO da escória, depleção de zircônia, e valor do módulo de ruptura em flexão residual após uma prova de choque térmico.

O indicador de corrosão é igual à relação seguinte:

$$25 \quad 100 * \frac{\text{perda de seção de amostra do produto testado ao ponto triplo atmosfera escória}}{\text{Perda de seção da amostra de referência ao ponto triplo atmosfera escória}}$$

a perda de seção resultando do ataque corrosivo pela escória descrita acima e da dissolução do produto refratário que resulta daí.

O indicador de corrosão é, portanto, de 100 para o produto de referência e um valor mais baixo que 100 indica uma melhor resistência à

corrosão que o produto de referência.

A profundidade de penetração de CaO da escória é medida graças a uma micro-sonda realizada por par metalográfico.

5 A profundidade máxima para a qual a zircônia constituindo o refratário é atacada e dissolvida pela escória é medida graças a uma micro-sonda. Esta profundidade é chamada “depleção”.

10 Como o revestimento de acordo com a invenção pode sofrer, em funcionamento, tensões elevadas após os choques térmicos, os inventores também mediram a evolução do módulo de ruptura em flexão dos produtos tendo sofrido um choque térmico.

O valor do módulo de ruptura em flexão residual após uma prova de choque térmico foi avaliado de acordo com a norma ISO 5014. Ela é notada “MOR residual” na tabela 2.

A tabela 2 abaixo resume os resultados obtidos.

15 Tabela 2

Número	1	2	3	4	5
Pó de zircônia da carga (% em peso)					
P1	7	0	0	0	0
P2	0	7	7	4,9	7,3
Análise química calculada do produto sinterizado (% em peso)					
Cr ₂ O ₃	87	87	87	91	88
ZrO ₂	7,0	6,4	6,4	4,4	6,7
Al ₂ O ₃	2,8	2,8	3,3	2,3	1,7
SiO ₂	0,4	0,4	1,2	0,9	0,9
CaO	<0,1	0,3	0,3	0,2	0,3
Outras propriedades do produto sinterizado (antes da corrosão)					
Massa volumétrica aparente (g/cm ³)	4,25	4,24	4,30	4,20	4,23
Porosidade aberta (“%)	15,2	14,5	12,1	13,3	12,7
Medidas de infiltração de CaO e da depleção devido à corrosão					
Depleção de ZrO ₂ (mm)	1,5	0	0	0,5	0,3
Profundidade de infiltração de CaO após teste de corrosão (mm)	>10	>10	3	5,4	>10
Medida da dissolução devido à corrosão					
Indicador de corrosão	100	96	67	77	85
Resistência aos choques térmicos					
MOR residual (MPa)	8,5	7	11	13	12

A composição 1 é a composição de referência.

A tabela 2 permite alcançar os seguintes ensinamentos:

- a adição de zircônia estabilizada contendo CaO

(composições 2-3-4-5-6) permite reduzir a depleção de zircônia, isto é, o ataque da zircônia pela escória.

○ a presença de óxido de silício a um teor superior a 0,5% não é nefasto à resistência à corrosão.

5 ○ a presença de óxido de alumínio pode ser favorável à resistência à infiltração por óxido de cálcio como mostra a comparação das composições 2 e 3.

○ o óxido de cálcio suprido notadamente pela fonte da zircônia não é particularmente nefasto para as propriedades procuradas.

10 ○ os produtos da invenção apresentam uma melhor resistência à corrosão que o produto de referência.

○ a composição 3 oferece o melhor compromisso para as propriedades procuradas e é preferida entre todas.

15 Como se nota claramente agora, o revestimento de acordo com a invenção permite, com vantagem, reduzir a infiltração e o ataque pelas escórias encontradas nos reatores de gaseificador, sem que suas outras propriedades funcionais sejam deterioradas.

20 Como evidente, a presente invenção não é limitada às formas de realização descritas fornecidas a título de exemplos ilustrativos e não limitativos.

REIVINDICAÇÕES

1. Revestimento refratário interno de gaseificador, caracterizado pelo fato de apresentar, pelo menos, uma região de material sinterizado comportando, em porcentagens em peso, pelo menos 45% de
5 óxido de cromo (Cr_2O_3) e pelo menos 1%, óxido de zircônio, pelo menos 20% do referido óxido de zircônio (ZrO_2) sendo estabilizados sob a forma cúbica ou quadrática.

2. Revestimento refratário de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos 60 % do óxido de zircônio são
10 estabilizados sob a forma cúbica ou quadrática.

3. Revestimento refratário de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que ele comporta, pelo menos, um dopante, atuando como estabilizante do óxido de zircônio ou não, selecionado dentre CaO , MgO , Y_2O_3 e TiO_2 .

15 4. Revestimento refratário de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o dopante é CaO .

5. Revestimento refratário de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o teor de óxido de zircônio (ZrO_2) é superior a 6 % e/ou inferior a 7 % em peso.

20 6. Revestimento refratário de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o teor de óxido de cromo (Cr_2O_3) é superior a 80 % em peso.

7. Revestimento refratário de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que ele comporta um
25 teor em óxido de alumínio (Al_2O_3) superior a 1% e/ou inferior a 10% e/ou um teor em sílica superior a 0,5% e/ou inferior a 3%, em porcentagens em peso.

8. Revestimento refratário de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a estrutura do material apresenta um granulado de óxido de cromo ligado por uma matriz

compreendendo grãos comportando óxido de zircônio e um dopante, escolhido dentre CaO , MgO , Y_2O_3 e TiO_2 , o dopante atuando como estabilizante de óxido de zircônio ou não, a porcentagem em peso do óxido de zircônio contido nos referidos grãos em relação ao peso do material sendo superior a 2,5%.

9. Revestimento refratário de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o teor em dopante nos referidos grãos está compreendido entre 1 e 8 % em peso em relação ao peso dos referidos grãos.

10. Revestimento refratário de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o material se apresenta sob a forma de uma camada aplicada contra a parede interior (26) de um reator (14) do gaseificador ou sob a forma de uma montagem de blocos dispostos para proteger a referida parede (26).

RESUMO**“REVESTIMENTO REFRACTÁRIO INTERNO DE GASEIFICADOR”**

Revestimento refratário interno de gaseificador de um material sinterizado comportando, em porcentagens em peso, pelo menos 45% de
5 óxido de cromo (Cr_2O_3) e pelo menos 1 % de óxido de zircônio (ZrO_3) dos
quais pelo menos 20 % em peso são estabilizados sob a forma cúbica ou
quadrática.