

Effects of the incidence angles of solid particles on the erosion of castable refractories

Min Shin, Jong-Won Yoon and Chang-Sam Kim^{*,†}

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

**Center for Energy Convergence, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea*

(Received January 26, 2015)

(Revised February 4, 2015)

(Accepted February 6, 2015)

Abstract The degradation of refractories can be caused by erosion, friction of abrasive particles, as well as by corrosion by molten slag in the gasification reactors. There was little knowledge about the erosion of refractories so far. The castable refractories of which the maximum applying temperature of 1300 and 1500°C were abraded using SiC particles varying the incidence angles. It was revealed that the maximum abrasion was occurred at the incidence angle of 60~75° not at 90° and thought that the porosity of the refractories was the principle factor.

Key words Coal gasification, Refractory, Erosion, Incidence angle, Porosity

캐스터블 내화물에 충돌하는 입자의 입사각도가 에로전에 미치는 영향

신민, 윤종원, 김창삼^{*,†}

단국대학교 신소재공학과, 천안, 330-714

*한국과학기술연구원 에너지융합연구단, 서울, 136-791

(2015년 1월 26일 접수)

(2015년 2월 4일 심사완료)

(2015년 2월 6일 게재확정)

요약 내화물은 슬래그 등과의 화학반응뿐만 아니라 입자 충돌이나 마찰에 의한 물리적인 마모도 일어난다. 그러나 내화물의 에로전에 의한 마모에 대해서는 거의 알려져 있지 않다. 본 실험에서는 내화도가 1300과 1500°C인 캐스터블에 대해서 SiC 마모입자의 입사 각도에 따른 마모량의 변화를 분석하였다. 그 결과 최대 마모량을 나타내는 각도는 입자가 내화물에 수직으로 부딪힐 때가 아니라 60~75°로 입사될 때인 것을 알았다. 또한 내화물의 기공률이 에로전 마모에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 생각되었다.

1. 서론

석유와 천연가스 등 주요 에너지원 부족 문제를 해결하기 위해서 매장량이 풍부한 석탄을 청정에너지로 전환하는 석탄가스화 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 이 중에서, 고발열량의 고급탄을 사용하는 분류층 가스화 기술은, 높은 탄소전환율을 달성하여 시스템의 효율을 증가시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 고급탄을 사용하는 분류층 가스화기는 슬래그 처리방식에 따른 고온

(1350~1500°C) 운전으로 인하여 투자비 상승 및 가동률 감소라는 단점을 지니고 있다. 또한, 슬래그가 발생하면 슬래그에 의한 내화물의 부식이 심각하게 일어나기 때문에 내화물의 부식에 대한 신뢰성을 얻기 위해서 환경규제 물질의 하나인 크롬이 다량 들어간 내화물을 사용하고 있는 문제점도 있다[3, 4].

한편, 산소 함량이 많고 고급탄에 비하여 열량이 떨어지는 저급탄은 고온의 분류층 가스화기를 사용하면 이산화탄소 발생이 크게 증가하는 문제점이 있으나, 저급탄은 휘발분이 많고 반응성이 높아서 저온, 저압의 유동층 가스화기에 적용하는 것이 더 유리하다. 1000°C 이하의 저온에서 운전하는 유동층 가스화 기술은 탄소전환율이 낮으나, 슬래그가 발생하지 않고, 높은 가동률을 달성할

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-958-5483

Fax: +82-2-958-5479

E-mail: cskim@kist.re.kr

수 있으며 시설 투자비도 상대적으로 적다는 장점이 있다. 슬래그가 발생하지 않은 저온에서 운전하는 유동층 가스화기에서는 슬래그에 의한 침식의 영향은 없으나 반응물질을 고속으로 순환시키기 때문에 순환하는 분진에 의해서 내화물이 마모되고 반응성이 높은 휘발물(H_2O , H_2S , H_2 등)에 의한 내화물의 부식이 문제가 될 수 있다 [5]. 특히 가스화기 내부에 파울링을 일으키는 부착물을 제거하기 위해서 원료에 마모제를 첨가하여 고속으로 순환시키기 때문에 에로전에 의한 내화물마모는 가스화기 수명과도 직접적인 연관이 있을 것으로 생각된다. 그러나 내화물의 내식성에 대한 보고는 많으나 에로전에 의한 마모에 대해서는 연구가 거의 수행되지 않았다.

본 실험에서는 non-slagging gasifier 내벽에 사용되는 캐스터블 내화물의 에로전에 의한 마모를 마모입자의 입사각도를 변화시키면서 측정하여 에로전과 내화물 특성과의 관계에 대해서 조사하였다.

2. 실험방법

실험에는 시편되고 있는 최고 사용온도가 $1300^{\circ}C$ (이하 LC)과 $1500^{\circ}C$ (이하 HC)인 두 종류의 캐스터블 내화물을 사용하였다. 각 내화물의 성분비와 결정상을 알아보기 위해서, 캐스터블 분말을 $850\ \mu m$ 이상, $150\sim 800\ \mu m$, $150\ \mu m$ 이하의 입자로 체가름하여, 각각을 XRD로 분석하였다. 이때, $150\ \mu m$ 이하의 분말은 그대로 분석하였으나 그보다 큰 입자들은 알루미늄 유발에서 $100\ \mu m$ 이하가 되도록 분쇄한 후 분석하였다.

내마모 측정용 시편은 다음과 같이 만들었다. 캐스터블 분말을 플라스틱통에 넣고 물을 조금씩 첨가하면서 주걱으로 20분간 혼합하였다. 물의 첨가량은 반죽에 될 수 있는 최소량으로 하였다. 반죽된 혼합물 $150\ g$ 을 $100 \times 100\ mm$ 크기의 폴리프로필렌 틀에 넣은 후, 뚜껑을 덮어 수분이 급격하게 증발하지 않게 한 상태에서 24시간 상온에서 숙성하였다. 그 후, 뚜껑을 제거하고 계속해서 무게 변화가 없을 때까지 1일 이상 상온에서 건조하였다. 건조한 시편을 박스로에서 열처리하였다. 열처리는 LC는 $800^{\circ}C$, HC는 $900^{\circ}C$ 에서 3시간 유지하여 수행하였다.

내화물의 내마모량은 80메시 크기의 탄화규소 입자 $1000\ g$ 을 $448\ kPa$ 의 공기압으로 내경 $4.8\ mm$ 의 노즐을 통해서 시편과 $150\ mm$ 의 거리에서 분사하였을 때 마모되는 무게로 측정하였다. 이 때, 탄화규소 입자가 시편에 입사되는 각도를 30° 에서 90° 까지 15° 간격으로 변화시켰다. Fig. 1은 에로전 마모시험 장치의 사진으로, 중앙에 사각형의 시편이 있고 그 위에 입자 분사 노즐이 있다.

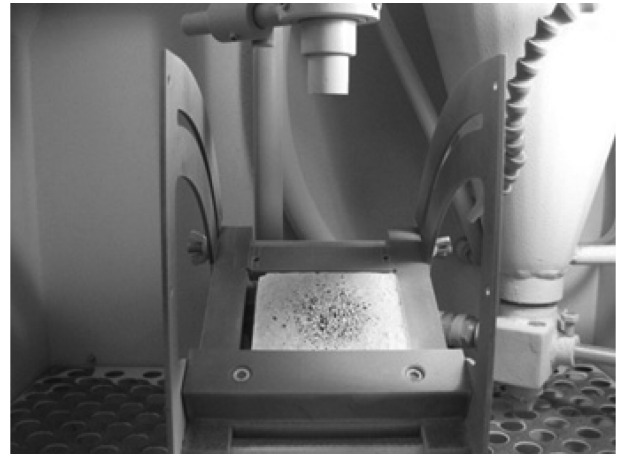


Fig. 1. Erosion test apparatus; specimen tilted by a level protractor which is set under the nozzle.

Table 1
Element content (atom%)

	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Mg	alkalies
LC	19.1	64.2	14.4	0.9	0.5	0.6	0.3
HC	27.8	59.5	9.9	1.4	0.2	1.0	0.2

3. 결과 및 고찰

ASTM 규격(C401-91)에서는 캐스터블을 시멘트의 첨가량에 의해서 일반캐스터블, 저시멘트캐스터블(LCC), 초저시멘트캐스터블(ULCC), 무시멘트캐스터블(NCC)의 4 종류로 구분하고 있다. Table 1은 각 내화물의 원소분석 결과이다. 내화도가 높은 HC는 알루미늄 함량이 많고 칼슘의 함량이 적었다. 그러나 LC와 HC의 Ca 함량이 각각 14.4과 9.9 at.%로, ASTM의 분류에 의하면 일반캐스터블에 해당되었다.

Fig. 2는 캐스터블 시편의 XRD 결과이다. 내화물은 여러 종류의 골재와 결합제로 구성되어 있어 정확하게 상을 동정하기에 너무나 많은 피크가 있었다. 보다 정확하게 구성물을 분석하기 위해서, 캐스터블 원료 분말을 체가름하여 $850\ \mu m$ 이상, $150\sim 850\ \mu m$, $150\ \mu m$ 이하의 3종류로 분리하여 XRD 분석한 결과를 Table 1에 정리하였다. LC는 $850\ \mu m$ 이상의 골재가 quartz(SiO_2), cristobalite(SiO_2), mullite($AlSi_2O_7$)와 소량의 anorthite($CaAl_2Si_2O_8$)로 구성되어 있었고, $150\sim 850\ \mu m$ 의 중간 크기의 입자는 quartz, cristobalite, mullite, monocalsium aluminate($CaAl_2O_4$), grossite($CaAl_4O_7$), anorthite, kaolinite($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)이었으며, $150\ \mu m$ 이하의 미립은 $150\sim 850\ \mu m$ 입자와 같았으나 monocalsium aluminate의 양이 중간 크기 입자에서보다 더 많았다. 한편, HC는 $850\ \mu m$ 이상의 입자가 cristobalite, quartz, mullite, corundum이었으며,

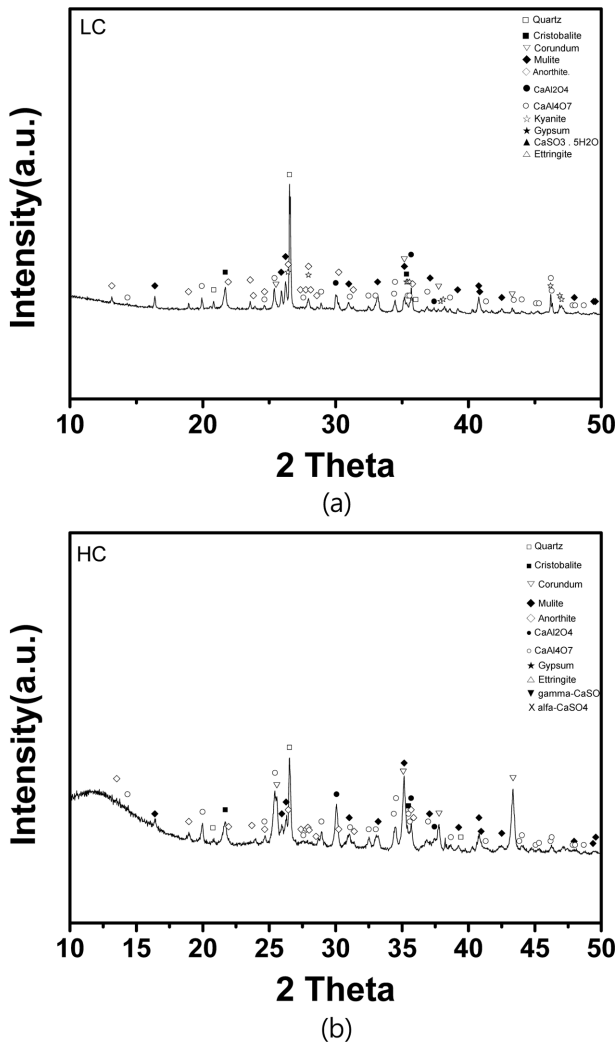


Fig. 2. XRD patterns of (a) LC and (b) HC.

150~850 μm 의 입자는 quartz, cristobalite, corundum, mullite, monocalsium aluminate, grossite, kaolinite 이었고, 150 μm 이하의 미립은 150~850 μm 와 같으나

monocalcium aluminate의 양이 좀 더 많았다. Table 1에는 입도에 따른 결정상 외에 각각의 중량%를 나타내었다. 대략적인 입도분포를 알 수 있는 중량%를 비교하면, LC는 150 μm 이하의 입자가 5 wt%로 HC의 33.6 wt%에 비하여 매우 적고, 반면 150~850 μm 사이의 입자가 68.3 wt%로 매우 많았다. 또한 850 μm 이상의 골재양도 LC가 26.7%로 HC에 비하여 1.5배 많았다. HC가 LC보다 Ca의 양이 적은 것은 내열성을 높이기 위해서 시멘트가 적게 첨가되었기 때문이며, 850 μm 이상의 골재도 내열성이 떨어지는 quartz가 적고 내열성이 높은 corundum이 첨가된 것을 알 수 있다. 특이한 것은 HC는 LC에 비하여 시멘트의 첨가량이 적음에도 불구하고 150 μm 이하의 미분 양이 6배 이상 많은 것이다. 원소 분석 결과에 의하면 HC에 Si가 59.5%로 많이 포함되어 있는데, 이는 HC에는 실리카흡이 다량 첨가되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 왜냐하면, 잘 분산된 실리카흡은 시멘트와 내화물 미분의 기공에 침투하여 고립되어 있는 물을 배출시키는 마이크로 필터 효과로 유동성을 증진시키기 때문이다[6]. 실제로, 성형 후 시편의 흡수율은 LC와 HC에서 각각 12.5와 5.6%로, HC의 기공률이 작았다.

Fig. 3은 각 시편의 표면을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. LC의 골재는 HC보다 큰 것이 많으며 작은 크기의 골재는 거의 관찰되지 않는다. 반면 HC는 2 mm 이상인 골재가 거의 없으며 중간 크기와 작은 크기의 골재가 고루 있었다. 크기가 다른 입자를 혼합하여 충전할 때, 크기가 다른 입자의 종류를 많게 할수록 충전율은 높아진다. 이러한 개념을 입도분포에 적용하면, 입도분포가 넓은 분말일수록 충전밀도를 높일 수 있다는 것을 알 수 있다. 이런 점에서 HC는 입도분포가 넓은 골재를 사용하고 있어 충전밀도와 성형밀도가 높은 내화물을 얻기에 유리하며, 이러한 결과는 흡수율 측정 결과와도 잘 일치하고 있다.

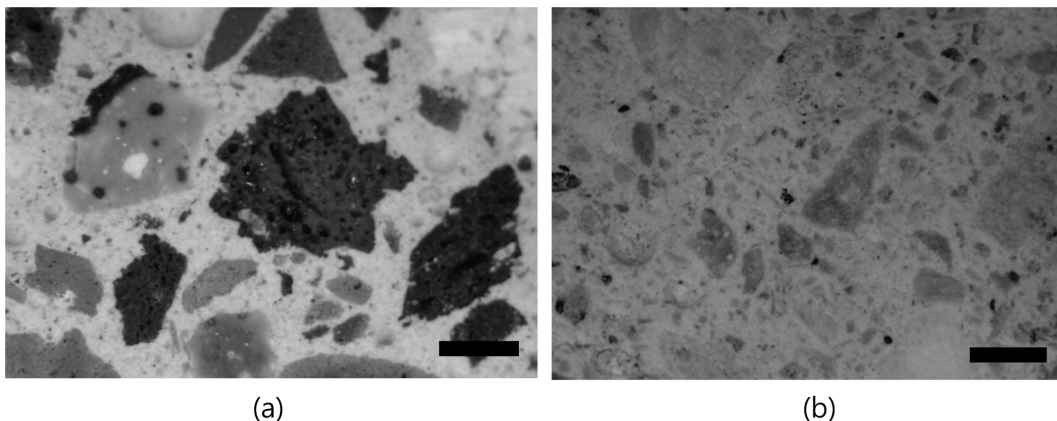


Fig. 3. Optical micrographs of the surfaces of (a) LC and (b) HC. The bars in the photos indicate 1 mm.

Table 2
Volume fraction and crystalline phases

	LC	HC
> 850 μm	26.7 wt% quartz, cristobalite, mullite, anorthite	18.1 wt% cristobalite, quartz, corundum, mullite, illite
150~850 μm	68.3 wt% quartz, cristobalite, mullite, grossite monocalcium aluminate anorthite, kaolinite	48.3 wt% quartz, cristobalite, corundum, mullite, monocalcium aluminate, grossite, kaolinite
< 150 μm	5 wt% quartz, cristobalite, mullite, grossite monocalcium aluminate, kaolinite, anorthite	33.6 wt% quartz, cristobalite, corundum, mullite, monocalcium aluminate, grossite, kaolinite

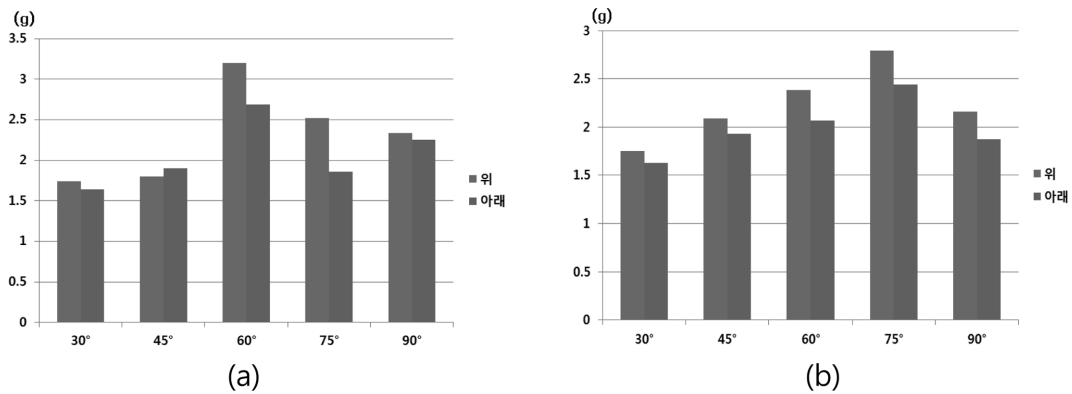


Fig. 4. Variation of weight loss after erosion test with the different incidence angles.

Fig. 4는 마모입자의 입사각도를 변화시키면서 측정된 마모량을 나타낸 것이다.

마모되는 양은 HC가 LC에 비하여 적었다. 마모된 양을 무게에서 부피로 변환하면, LC와 HC의 밀도가 각각 1.76과 1.98 g · cm⁻³로 LC가 낮기 때문에 마모되는 부피는 더 많아져 차이가 더 크게 난다. 두 시편 모두 성형시의 상부와 하부의 마모량 차이가 발생하였다. 이것은 시편 상하부의 기공율이나 골재와 결합제의 혼합 상태가 다르기 때문이었으나 입사각도에 따른 마모량의 변화 추이는 상하부가 동일하였다. 입자가 시편에 부딪히기보다 스쳐 지나가는 각도인 30°인 경우 마모량은 두 시편 모두에서 가장 적었다. 입사각도가 커짐에 따라서 마모량은 증가하였으며, LC는 60°에서 최대, HC는 75°에서 최대 마모량을 보인 후 감소하였다. 입자 충돌에 의한 마모에서, 연마제의 입사 각도가 수직에 가까우면 마모는 입자의 충돌, 즉 indentation에 의한 파괴기구에 의한 마모 비중이 증가하고, 입사 각도가 수평에 가까우면 입자의 마찰에 의한 마모의 영향이 증가한다[7]. 입자충돌에 의한 마모는 입사각도 외에 여러 인자의 영향을 받는다. 예를 들면, 시편의 기공율, 경도, 인성, 골재의 크기, 골재의 분율, 연마제의 크기, 속도 등이다. 따라서 충돌에 의한 마모 기구를 정량화하여 나타낸 보고는 아직 없다.

LC는 HC에 비하여 기공률이 2.2배, 최대 골재 크기도 2배 이상 컸는데, 이러한 요인이 입자의 마찰에 의한 마모 비중을 증가시키는 것으로 생각되었다. 에로전에 의한 내화물의 마모도 슬러리에 의한 침식과 마찬가지로 기공이 크게 영향을 미치고 있는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

내화물의 에로전에 의한 마모에 대해서는 거의 알려져 있지 않다. 본 실험에서는 내화도가 1300과 1500°C인 캐스터블에 대해서 마모입자의 입사 각도에 따른 마모량의 변화를 분석하였다. 그 결과 최대 마모량을 나타내는 각도는 입자가 내화물에 수직으로 부딪힐 때가 아니라 60~75°로 입사될 때인 것을 알았다. 또한 내화물의 성분과 특성 분석을 통하여 내화물의 기공률이 에로전 마모에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 융합원천기술개발사업(“저급탄

고효율 가스화 기술 개발”, 과제번호; 2011T100200037)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] C. Chem, M. Horio and T. Kojima, “Numerical simulation of entrained flow coal gasifiers. Part I: Modelling of coal gasification in an entrained flow gasifier”, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 3861.
- [2] P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz and R. Williams, “Co-production of hydrogen electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology part A: Performance and emissions”, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 747.
- [3] R.-A. Yongue, X. Guan, R.S. Dahlin and C.E. Landham, “Update on the hot gas filtration testing at the power systems development facility”, 32nd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, Florida.
- [4] S.-H. Kang, J.-H. Ryu, S.-N. Park, Y.-S. Byun, S.-J. Seo, Y. Yun, J.-W. Lee, Y.-J. Kim, J.-H. Kim and S.-R. Park, “Kinetic studies of pyrolysis and Char-CO₂ gasification on low rank coals”, *Korean Chem. Eng. Res.* 49 (2011) 114.
- [5] D.P. Ye, J.B. Agnew and D.K. Zhang, “Gasification of a south australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: Kinetics and reactivity studies”, *Fuel* 77 (1998) 1209.
- [6] C.C. Silva, J.P. Machado, A. Sobral-Santiago, H.B. de Sant’Ana and J.P. Farias, “High-temperature hydrogen sulfide corrosion on the heat-affected zone of the AISI 444 stainless steel caused by venezuelan heavy petroleum”, *J. Petroleum Sci. Eng.* 59 (2007) 219.
- [7] I. Finnie, “Erosion of surfaces by solid particles”, *Wear* 3 (1960) 87.