

Corrosion of castable refractory in H₂O/N₂/H₂S mixed gas at 900°C

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

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 31116, Korea
*Center for Energy Convergence, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

(Received February 15, 2017)

(Revised March 10, 2017)

(Accepted March 15, 2017)

Abstract Refractories used in low-rank coal gasification reactors are usually exposed in a highly corrosive H₂S gas at less than 1000°C, and their mechanical properties such as erosion resistance and fracture strength decline with the exposure time. However, the cause of the degradation of the mechanical properties has little reported yet. In this paper, two kinds of castable refractories with different refractoriness had been exposed in a H₂O/N₂/H₂S mixed gas with high H₂S content for 100 hours at 900°C, and the changes of microstructure, crystalline phases and erosion resistance were compared before and after the corrosion test. The weight of the refractories decreases due to the elution of silica in the specimens after the corrosion test. The capillary porosities of the samples are reduced, but the erosion resistance of the samples is fatally weakened after the corrosion test. There also are changes in constituent phases; dmitryivanovite (CaAl₂O₄) and amorphous silica (SiO₂) disappear, and gypsum (CaSO₄·2H₂O) and kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄) newly appear after the corrosion test. It is obvious that the phase change from dmitryivanovite that works as a binding agent in the castable refractory to gypsum is the main reason of the degradation of the erosion resistance, because the mechanical properties of gypsum are much poorer than those of dmitryivanovite.

Key words Coal gasification, Refractory, H₂S, Corrosion, Erosion resistance

H₂O/N₂/H₂S 혼합가스 분위기 900°C에서 캐스타블 내화물의 부식

신민, 윤종원, 김창삼^{*,†}

단국대학교 신소재공학과, 천안, 31116

*한국과학기술연구원 에너지융합연구단, 서울, 02792

(2017년 2월 15일 접수)

(2017년 3월 10일 심사완료)

(2017년 3월 15일 게재확정)

요약 저급탄을 가스화하는 반응기에 사용되는 내화물은 고온에서 부식성이 강한 H₂S 가스에 노출되며, 경도나 내마모성과 같은 기계적 특성이 가스에 노출되는 시간이 길어짐에 따라서 떨어진다. 그러나 H₂S 가스에 의한 내화물의 기계적 특성 약화 원인이 아직 잘 알려져 있지 않다. 본 실험에서는 내화도가 다른 두 종류의 캐스타블 내화물을 H₂S 농도가 높은 H₂O/N₂/H₂S 혼합가스에 100시간 동안 900°C에서 노출시키고, 미세구조, 결정상과 내마모 특성 변화를 비교하였다. 혼합가스에 노출되면서 내화물 시편의 무게는 감소하였다. 노출 후 기공률은 감소하고, 내마모 특성은 현저하게 떨어졌다. 부식에 의해서 내화물을 구성하는 상에 변화가 일어났는데, CaAl₂O₄와 일부의 SiO₂는 사라지고 CaSO₄·2H₂O와 Al₂Si₂O₅(OH)₄ 상이 나타났다. 내화물의 내마모 특성이 H₂S 가스에 노출된 후에 감소하는 주 원인은 캐스타블 내화물에서 결합제 역할을 하는 CaAl₂O₄가 사라지고 기계적 특성이 나쁜 CaSO₄·2H₂O가 생성되기 때문인 것으로 생각되었다.

1. 서론

매장량이 풍부하나 연소시 이산화탄소 배출량이 많아 환경오염의 원인이 되는 석탄을 청정한 에너지로 전환하

는 석탄가스화 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 고발열량의 고급탄을 사용하는 분류층 가스화 기술은, 높은 탄소전환율을 달성하여 시스템의 효율을 증가시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 고급탄을 사용하는 분류층 가스화기는 1350°C 이상의 고온에서 운전하기 때문에 시설 투자비가 많이 들어가고 슬래그 발생에 의하여 가동률이 떨어지는 단점이 있다. 또한, 슬래그가 발생하면 슬래그

[†]Corresponding author
E-mail: cskim@kist.re.kr

에 의한 내화물의 부식이 심각하게 일어나기 때문에 내화물 부식에 대한 신뢰성을 높이기 위해서 환경규제 물질의 하나인 크롬이 다량 함유된 내화물을 사용하는 경우가 많다[3, 4].

고급탄에 비하여 열량이 떨어지는 저급탄(low rank coal)은 고온의 분류층 가스화기에 비하여 이산화탄소 발생량은 많으나, 휘발분이 많고 반응성이 높아서 저온, 저압의 유동층 가스화기에 사용된다. 이의 운전은 1000°C 이하에서 가능하여 슬래그가 발생하지 않고 높은 가동률을 달성할 수 있다[3, 5]. 그러나 저온에서 운전하는 유동층 가스화기는 슬래그에 의한 침식 대신 반응물질을 고속으로 순환시키기 때문에 내화물의 마모가 심하게 일어나며, 석탄 중에 함유된 H_2O , H_2S , H_2 가스에 의하여 내화물이 부식된다. 특히, 저급탄을 사용하는 가스화기 내의 H_2S 농도는 2000 ppm 이상으로 매우 높기 때문에 이로 인한 내화물 부식이 심각할 것으로 예상된다[6-8].

상온에서 황 이온에 의한 시멘트의 부식에 대해서는 여러 결과가 보고되어 있다. 수산화칼슘과 수산화알루미늄을 함유한 포틀랜드 시멘트는 황 이온의 공격에 의해서 매우 반응하기 쉽다. 예로, 포틀랜드 시멘트 중의 수산화칼슘은 황산과 반응하여 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)를 생성한다. 시멘트에서 석고는 높은 sulfate 이온 농도에서 생성되는 주반응물이며, 또한 석고와 tricalcium aluminate hydrate는 반응하여 에트링가이트(ettringite)를 생성한다. 에트링가이트가 생성될 때 부피 팽창이 크기 때문에 시멘트 내에 미세 균열이 발생하여 시멘트 강도가 급격하게 떨어지기도 한다[9]. 고온에서 황 이온에 의한 내화물 부식에 대한 연구 결과는 매우 적다. 석탄 가스화기와 같이 수소가 다량 함유된 가스에서 내화물에 일어나는 주된 문제점이 실리카 손실이고[10], 유황 농도가 높고 온도도 높으면 실리카의 직접적인 황화반응에 의한 내화물의 중량 감소가 일어날 수 있다는 단편적인 보고만이 있다[8]. 이렇게 H_2S 는 고온에서 매우 부식성이 높음에도 불구하고 캐스타블 내화물의 내마모 특성이 H_2S 에 의해 어떠한 영향을 받는지에 대한 보고가 아직 없다.

본 실험에서는 1300와 1500°C의 내화도를 갖는 캐스타블 내화물을 900°C에서 고농도의 H_2S 가스가 함유된 $N_2/H_2O/H_2S$ 혼합가스에 노출시켜 부식에 의한 내화물의 내마모성 변화를 측정하였고, 그 변화의 원인을 알아보기 위해서 전자현미경과 XRD를 사용하여 내화물의 미세구조와 결정상의 변화를 분석하였다.

2. 실험 방법

내화도가 1300°C(이하 LC)와 1500°C(이하 HC)인 두 종류의 캐스타블 내화물을 실험에 사용하였다. 부식 실험

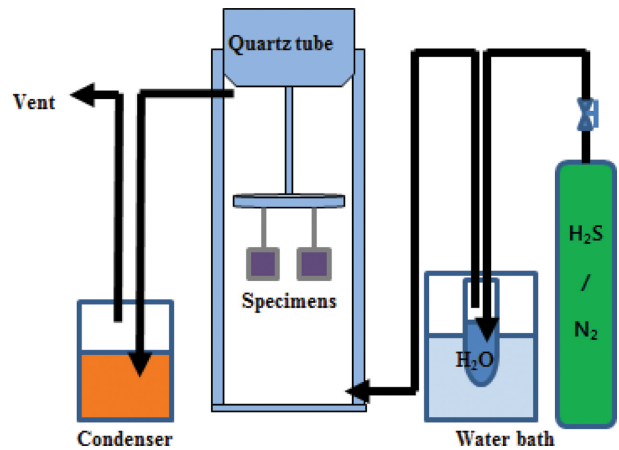


Fig. 1. Schematics of the corrosion test equipment.

험을 위한 시편 제작을 위해서, 첨가하는 물의 양을 LC와 HC 시편 무게에 대하여 각각 10%와 8%로 하여, 플라스틱 통에서 물을 조금씩 첨가하면서 주격으로 20분간 반죽하였다. 반죽한 혼합물을 플라스틱 틀에 넣고 수분이 급격하게 증발하지 않게 뚜껑을 덮고 24시간 상온에서 숙성하였다. 그 후, 뚜껑을 제거하고 3일 상온에서 건조하였다. 건조한 시편을 박스로에서 열처리하였다. 열처리 온도는, LC는 800°C, HC는 900°C이었으며, 각 온도에서 3시간 유지하였다.

부식시험에 사용한 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 크기 50 × 50 × 10 mm인 시편을 석영관 내에 백금선을 사용하여 서로 접촉하지 않게 매달았다. 질소와 황화수소 혼합가스를 워터베이스로 가열된 물 속을 통과시켜 N_2 0.9448 atm, H_2O 0.031 atm, H_2S 0.0242 atm인 혼합가스로 한 후, 900°C로 가열된 석영관의 하단부로부터 주입하면서 100시간 유지하였다.

부식 이후 시편의 밀도를 아르키메데스법으로 측정하고 모세기공율의 변화를 구하였다. 시편 표면의 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경(SEM, FEI, Nova 200)으로 관찰하고, 부분적인 조성을 에너지분산형분광분석법(EDS)으로 분석하였다. 또한 부식시험 이후 시편을 벌크 상태에서 X-선회절분석법(XRD, Rigaku, D/MAX-2500V)으로 분석하여 결정상 변화를 조사하였다. 내화물의 내마모량은 80 mesh 크기의 탄화규소 입자 500 g을 4.5 atm의 공기압으로 내경 4.8 mm의 노즐을 통해서 시편에서 수직으로 50 mm 높이에서 분사하였을 때 마모되는 무게를 측정하여 마모되는 부피를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

성형하여 열처리한 LC와 HC 시편의 밀도는 각각 1.92와 2.34 g/cm³이었다. LC의 밀도가 낮은 것은 단일

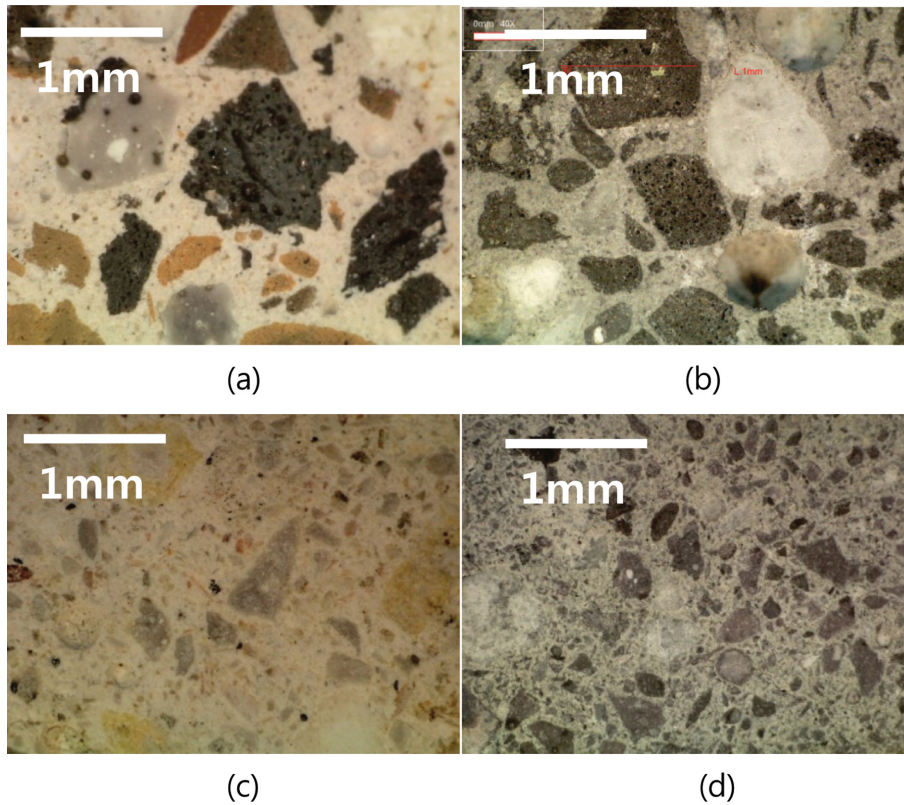


Fig. 2. Optical micrographs of the surfaces of the specimens: (a) LC before, (b) LC after, (c) HC before, and (d) HC after the corrosion test.

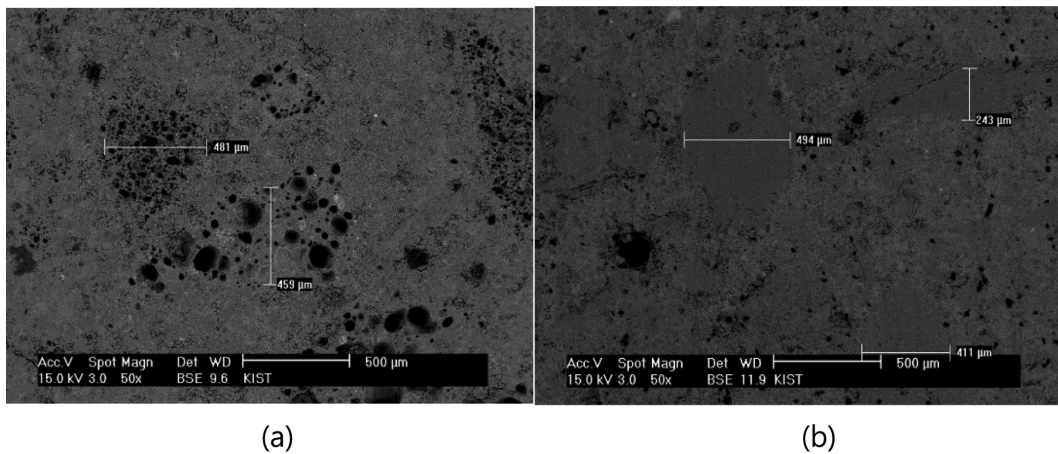


Fig. 3. SEM micrographs of the surfaces of the specimens after the corrosion test: (a) LC and (b) HC.

성과 관계가 있는데, 내마모성이 우수하려면 기공이 적어야 하지만, 단열성을 높이려면 반대로 기공이 많아 밀도가 낮아진다. 한편, HC는 특히 내마모성이 요구되는 부분에 사용하도록 만들어진 것이라 밀도가 높다.

Fig. 2는 부식시키기 전후의 시편 표면을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 부식 전에 노랑색, 분홍색, 빨강색, 검은색 등의 여러 색을 띠던 시편이 부식 후에 거의 모두 회색과 검정의 무채색으로 변한 것을 알 수 있다. Fig. 3은 부식 후, 시편의 연마면을 SEM으로 관찰한 사

진이다. Fig. 3(a) LC 시편은 단열성을 높이기 위해서 기공이 많은 골재가 일부 들어있고, Fig. 3(b) HC 시편은 내마모성을 높이기 위해서 기공이 없는 골재가 사용된 것이 관찰된다. 골재 형상과 크기에 차이가 있지만 LC와 HC 모두 골재와 결합체 사이에 균열이나 틈이 없이 잘 부착되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 부식 전후의 XRD 패턴이다. 부식 후에 20 15° 이하에 있었던 비정질 실리카에 의한 폭이 넓은 피크는 사라지고, 상대적으로 quartz, cristobalite, mullite

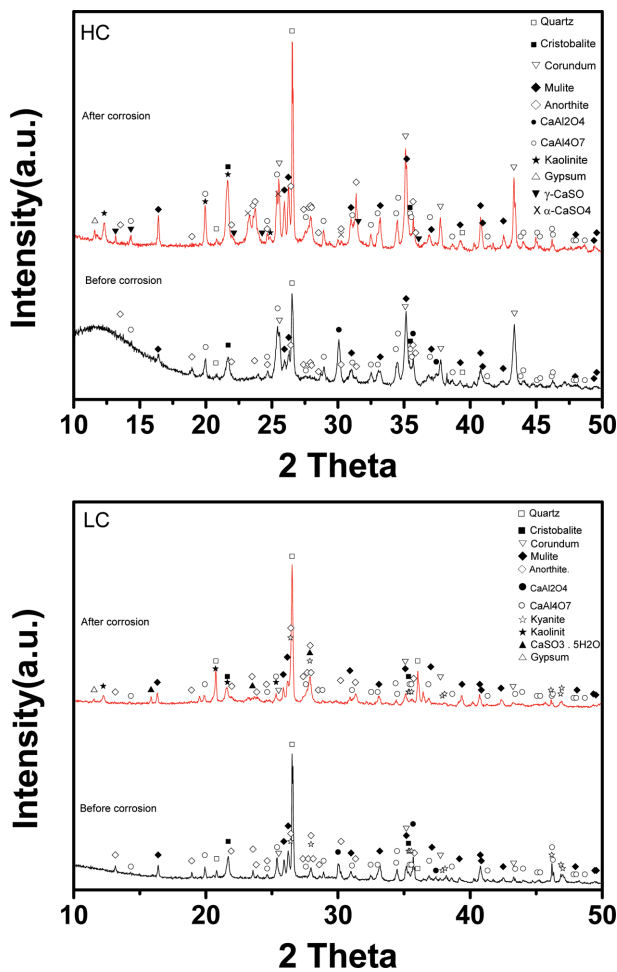


Fig. 4. XRD patterns of the specimens before and after the corrosion test.

와 같은 결정상의 피크는 더 강해졌다. 또한 일부 사라진 피크가 있는 반면 새로 나타난 피크도 있었다. Table 1에 부식 전후의 결정상 변화를 정리하였다. 두 시편 모두에서 부식 후에 완전히 사라진 결정상은 CaAl_2O_4 (dmitryivanovite)이다. 한편 부식 후 생성된 것은 석고를 포함한 CaSO_4 그리고 카올리나이트($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)이다.

Table 2는 부식 시험 전후의 시편에서 골재가 없는 부분을 선택하여 EDS로 원소 분석한 결과이다. 부식 전에는 O, Al, Si, Ca만이 검출되었으나, 부식 후에는 S가 검출되었다. 한편, 부식 후에 Al의 양은 거의 변화가 없었으나, Si는 LC에서는 17.3에서 11.5 at%로 33.5 % 감소

Table 2

Element content of the specimens before and after the corrosion test (at%)

Element	LC		HC	
	Before	After	Before	After
O	54.6	58.4	55.6	68.8
Al	23.4	24.3	21.8	19.3
Si	17.3	11.5	19.7	10.2
Ca	4.7	4.3	2.9	1.1
S	-	1.5	-	0.6

Table 3

Changes of capillary porosity, weight loss, and erosion loss of the specimens before and after the corrosion test

Refractory	State	Capillary porosity (%)	Weight loss (%)	Erosion loss (cc)
LC	Before	12.5	-	0.85
	After	7.9	5.2	1.11
HC	Before	5.6	-	0.31
	After	3.8	3.6	0.56

하였고, HC는 19.7에서 10.2 at%로 48.2 % 감소하였다.

Table 3은 부식시험 전후의 시편의 모세기공률, 무게 그리고 마모량 변화를 정리한 것이다. LC는 부식 후에 5.2 %, HC는 3.6 %의 무게 감소가 일어났다. 모세기공률은, LC에서는 12.5 %에서 7.9 %로, HC에서는 5.6 %에서 3.8 %로 무게 감소가 일어났음에도 불구하고 각각 4.6과 1.8 % 부식 후에 오히려 감소하였다. 마모량은, LC는 부식 전에 0.85 cc이었던 것이 부식 후 1.11 cc로 31 % 증가하였다. HC의 부식 전후 마모량 차이가 상당히 커서, 부식 전 0.31 cc에서 부식 후 0.56 cc로 84 % 증가하였다.

H_2S 가스가 고온에서 부식성이 높은 것은, 720°C 이상에서 H_2 와 S_2 로 분해되고 수분과 접촉하면 부식성이 강한 H_2SO_4 가스가 발생되기 때문이며, 석탄가스화기 내는 석탄에서 발생하는 H_2S 와 H_2O 로 인하여 자연히 부식성이 매우 강한 분위기가 된다[11, 12]. 가스에 의한 내화물의 부식을 억제하는 가장 좋은 방법은 가스가 내화물 내부로 침투하지 못하게 하는 것이다. 내화물의 조성이 같은 경우, 부식이 내화물 표면에서만 일어나게 하면 반응면적이 최소가 되기 때문에 부식 속도가 느리게

Table 1

Constituents of crystal phases of after heat-treated and after corroded specimens

	LC	HC
Before corrosion	Quartz, cristobalite, mullite, anorthite, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , kyanite, corundum	Quartz, cristobalite, corundum, mullite, anorthite, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7
After corrosion	Quartz, cristobalite, mullite, anorthite, kyanite, CaAl_4O_7 , corundum, gypsum, kaolinite	Quartz, cristobalite, corundum, mullite anorthite, CaAl_4O_7 , gypsum, $\alpha\text{-CaSO}_4$, $\gamma\text{-CaSO}_4$, kaolinite

된다. 따라서 기공이 적은 내화물이 가스에 의한 내부식성이 높다. 부식 전 HC의 마모량이 0.31 cc로 LC의 0.85 cc보다 적고, 부식에 의한 무게 감소가 LC의 5.2%에 비하여 HC는 3.6%로 적은 것은 HC의 기공률이 5.6%로 LC의 12.5%에 비하여 낮은 것이 하나의 중요한 요인이다.

부식에 의해서 두 내화물 모두 무게가 감소하였다 (Table 3). 이 중량감소의 주된 원인은 앞에서 언급한 것과 같이 실리카의 수소에 의한 환원(SiO 생성)[10]과 H₂S 분압이 높고 산소 분압이 낮은 조건에서 일어나는 실리카의 황화(SiS 생성)[8]에 의해서일 수 있다. 실리카의 환원은 수소가 실리카 표면에 흡착하여 SiO와 H₂O가 생성되고, SiO가 H₂O에 용해되어 실리카 표면에서 떨어지는 과정으로 일어난다[10]. 한편 실리카의 황화는 산소 분압과 H₂O 분압이 아주 낮은 조건에서 일어나는데[8], 본 실험 조건은 H₂O 분압이 0.031 atm으로 높기 때문에 실리카가 직접 황화되는 조건이 아니다. 따라서 중량감소는 실리카의 환원에 의해서 일어났을 것이다. 중량감소가 실리카의 용출에 의한 것은, Table 2의 부식 전후의 원소분석에서 부식 후에 Si의 양만이 크게 감소한 결과와도 일치한다.

모세기공률은 부식에 의해서 두 시편 모두 감소하였다 (Table 3). 시편 내에서 실리카가 용출되었다면 당연히 기공률은 증가해야 하는데, 앞서의 중량감소가 일어난 결과와 모순되는 결과이다. 또한, 기공률이 감소하면 내마모성이 증가하는 것이 일반적이는데, 부식 후 두 시편의 마모량은 반대로 증가하였다. 이러한 결과는 내화물이 부식에 의해서 중량감소만이 아니라 구성 결정상의 변화가 있었다는 결과(Table 1)과 관계가 있다. 부식에 의해서 CaAl₂O₄는 분해되어 석고와 CaSO₄ 그리고 카오리나이트가 생성되었다. 석고와 CaSO₄는 CaAl₂O₄가 분해되어 생긴 Ca(OH)₂와 부식가스 중에 포함된 H₂SO₄와 H₂O와 반응하여 생성되었을 것이다[13]. 카오리나이트는 CaAl₂O₄에서 분해되어 나온 Al₂O₃와 내화물에 포함된 비정질 SiO₂ 그리고 가스 중에 포함된 H₂O가 반응하여 생성된 것으로 생각된다. 부식에 의해서 생성된 석고(2.31~2.33 g/cm³), CaSO₄(2.59 g/cm³), 카오리나이트(2.16~2.68)의 밀도는 CaAl₂O₄(4.49 g/cm³)의 밀도보다 매우 낮기 때문에 CaAl₂O₄가 분해되어 CaSO₄, gypsum, 카오리나이트가 생성되면 부피 팽창이 일어나고, 이러한 부피 팽창에 의해서 기공률이 감소하였다고 유추할 수 있다. 또한 알루미늄시멘트의 주 성분인 CaAl₂O₄가 사라지고 석고가 생성되었다면 내마모 특성도 떨어질 것으로 예상된다. 왜냐하면 알루미늄시멘트의 압축강도는 약 80 MPa[14] 정도인데 비하여 석고는 기공이 아주 적은 경우에도 30 MPa 이하로[15] 낮기 때문이다.

내마모 특성 변화에서 한가지 유의해야 하는 결과는,

부식 후에 LC의 마모량은 31% 증가한 것에 비하여, HC의 마모량은 84%의 큰 폭으로 증가한 것이다. Fig. 4의 XRD를 자세히 보면, HC는 15° 이하에서 나타나는 비정질 실리카에 의한 피크와 30° 부근에서 나타나는 CaAl₂O₄ 피크가 LC에서보다 매우 큰 것을 알 수 있다. 즉, HC에는 부식에 의해서 용출되거나 분해되는 비정질 실리카와 CaAl₂O₄를 많이 포함하고 있기 때문에 부식에 의한 구조 손상을 크게 받았다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

캐스타블 내화물이 N₂/H₂O/H₂S 혼합가스에 의해서 900°C에서 100시간 부식되었을 때의 결정상과 내마모 특성 변화에 대해서 조사하였다. 그 결과 부식에 의해서 내화물의 중량과 모세기공율은 감소하였다. 이러한 중량감소는 비정질 실리카가 환원되어 용출되었기 때문이며, 모세기공율이 감소한 이유는 밀도가 높은 CaAl₂O₄가 밀도가 낮은 석고, CaSO₄와 카오리나이트로 변했기 때문으로 생각되었다. 부식에 의해서 내마모성이 떨어지는 이유도 결정상 변화가 주원인으로, 내화물의 강도를 높여주는 알루미나 시멘트의 주 성분인 CaAl₂O₄가 강도가 낮은 석고와 CaSO₄로 변했기 때문이다. 기공률이 낮고 내마모성이 강했던 HC가 부식에 의해서 내마모성이 크게 떨어지는 이유는 기공률을 낮추기 위해 첨가된 비정질 실리카와 CaAl₂O₄ 함량이 많았기 때문이라는 것을 알았다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 융합원천기술개발사업(“저급탄 고효율 가스화 기술 개발”, 과제번호; 2011T100200037)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] C. Chen, 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] 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.
- [4] G. Sukul and P.V. Balaramakrishna, “A reivew of refractory linings for gasification reactions”, J. Aust. Ceram. Soc. 50 (2014) 83.
- [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] S.A. Benson, M.L. Jones and J.N. Harb, “Fundamentals of coal combustion for clean and efficient use”, D. Smoot, Ed. (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 299.
- [7] M. Sin, J.W. Yoon and C.S. Kim, “Effects of the incidence angels of solid particles on the erosion of castable refractories”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 25 (2015) 1.
- [8] O.O. Van Der Biest, J. Barnes, J. Corish and J.F. Norton, “Corrosion of a silica-bearing ceramics in sulfur-oxygen atmospheres”, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 456.
- [9] M. Santhanam, D.C. Mesnashi and J. Olek, “Sulfate attack research-whither now?”, Cement and Concrete Research 31 (2001) 845.
- [10] R.A. Gardner, “The kinetics of silica reduction in hydrogen”, J. Solid State Chem. 9 (1974) 336.
- [11] K. Fukuda, M. Dokiya, T. Kameyama and Y. Kotera, “Catalytic decomposition of hydrogen sulfide”, Ind. Eng. Chem. Fundam. 17 (1978) 243.
- [12] D. Woiki and P. Roth, “Kinetics of the high-temperature H₂S decomposition”, J. Phys. Chem. 98 (1994) 12958.
- [13] G. Sirokman, “Synthesis, dehydration, and rehydration of calcium sulfate (gypsum, plaster of paris)”, J. Chemeduc 91 (2014) 557.
- [14] O. Kirca, O. Yaman and M. Tokyay, “Compressive strength development of calcium aluminate cement-GGBFS blends”, Cem. Concr. Compos. 35 (2013) 163.
- [15] C.M.P. Correia and M.F. Souza, “Mechanical strength and thermal conductivity of low-porosity gypsum plates”, Mater. Res. 12 (2009) 95.