

탈황용 탄화규소계 슬러리 분사 노즐의 제조 및 특성

한 인섭, 서 두원, 이 기성, 홍 기석, 배 강, 우 상국
한국에너지기술연구원 에너지재료연구팀

Fabrication and Characteristics of Silicon Carbide-based Slurry Nozzle for Desulfurization

In-Sub Han, Doo-Won Seo, Kee-Sung Lee, Ki-Seok Hong,
Kang-Bai, Sang-Kuk Woo
Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

1. 서 론

급속한 경제성장과 산업의 발달로 국내의 전력소비량은 매년 증가하고 있고, 이에 따라 화력발전소에서 배출되는 환경오염 물질은 국민생활에 직접적인 피해를 주고 있다. 최근 들어 산성비, 온실효과 등의 환경오염에 대한 관심과 우려가 국제사회 뿐만 아니라 국내에서도 크게 확대되고 있다. 특히 우리나라에서는 '80년대 후반들어 환경에 대한 국민적 관심 고조로 환경규제 정책을 점진적으로 강화하기에 이르렀으며, '99년부터 국내 화력발전소의 이산화황(SO₂) 배출기준이 선진국 수준인 120~150ppm으로 적용되고 있고, 향후 더욱 엄격한 기준이 적용될 것으로 전망된다. 따라서 한국전력공사에서는 강화된 환경규제를 준수하기 위하여 국내 석탄화력발전소를 대상으로 배연탈황(FGD, Flue Gas Desulfurization) 설비를 설치하여 운영하고 있다.

본 연구에서 개발하고자 하는 슬러리 분사 노즐은 화력발전소의 spray tower 방식 배연탈황 설비의 흡수탑 내에 설치되어 있어 비재생 습식 석회석-석고 공정에 의해 배기가스 중 황산화물을 제거하기 위해 장착되는 핵심적인 세라믹 부품이다. 그러나 국내 화력발전소에 사용되고 있는 슬러리 분사 노즐은 대부분 미국이나 일본에서 제조한 제품을 전량 고가로 수입하여 사용하고 있어 이의 국산화에 대한 연구가 필요한 실정에 있다. 현재 수입되고 있는 슬러리 분사 노즐은 질화물 결합 탄화규소(Nitride-bonded Silicon Carbide)로서 내식성과 내열충격성이 요구되는 분위기에서 주로 사용된다. 외국의 경우, 미국이나 일본이 중심이 되어 다양한 형태 및 용도의 제품을 개발하여 산업 현장에 적용시키고 있는 상태에 있다.

따라서 본 연구에서는 화력발전 배연탈황 설비의 핵심부품인 슬러리 분사 노즐의 국산화 개발을 위해 출발원료의 선정 및 조합변경, 소성분위기의 조절 등을 통한 질화물 결합 탄화규소 제품 제조조건의 확립 및 그 특성을 조사하였다.

2. 실험방법 및 특성분석

2.1. 출발원료의 선정 및 성형, 소결시편 제조

슬러리 분사 노즐용 질화물 결합 탄화규소 세라믹스를 제조하기 위한 출발원료는 탄화규소(SiC), 금속 실리콘(Si), 질화규소(Si₃N₄) 및 점토(clay)를 사용하였다. 이때 SiC는 소결

체 matrix를 구성하기 위한 기본 원료, Si는 질소(N₂) 가스 분위기에서 질화반응(nitridation)에 의한 새로운 Si₃N₄를 생성시키기 위한 원료이며, Si₃N₄와 clay는 각각 질화반응 촉진을 위한 seed제 및 소결촉진제로 첨가하였다.

질화물 결합 탄화규소 소결체 제조를 위한 원료는 탈황용 노즐 외국제품의 기초분석 결과와 당 연구원에서의 기초실험 결과로부터 <표 1>에서와 같은 조합으로 하였다.

성형체 제조는 일축가압 성형법으로 500kg/cm²의 압력으로 가압하여 40mm×40mm×5mm의 사각시편으로 제조하였다. 성형체의 소결은 분위기 조절이 가능한 전기로에서 질소(N₂) 가스를 주입하여 소결시킴으로써 성형체 내의 Si와 N₂ 가스가 반응하여 Si₃N₄를 생성시켜 SiC matrix를 결합시키는 기상 반응소결법으로 하였다. 이때 승온조건은 실온에서 600℃까지는 성형체 내의 유기바인더를 연소시키기 위해 2℃/min.의 느린 속도로 승온시켰으며, 이후의 승온속도는 최고 온도인 1450℃까지 5℃/min로 하여 5시간씩 유지하는 다단계 소결 조건으로 수행하였다.

<표 1> 질화물 결합 탄화규소 소결체 제조를 위한 원료조합

원료	입도 (mesh)	첨가량 (wt%)	제조원	
SiC	12~20	70	14	Norton-SIKA, 중국
	20~36		14	"
	36~70		7	"
	70		7	"
	325		14	"
Si	10 μ m	20	보람케메탈, 국내	
Si ₃ N ₄	1 μ m	5	그랜드케미컬, 국내	
점토	180 μ m	5	중국	
CMC	#6800	2	한국고재, 국내	
Water	-	30~40	-	

2.2. 소결체의 특성 분석

소결체의 기계적 특성 평가는 질화율, 소결밀도 및 상온 4점-꺾임강도를 측정하였으며, 이때 질화율(nitridation ratio)은 아래의 식에 의해 계산하였으며, 소결밀도와 꺾임강도는 각각 Archimedes법과 만능강도시험기(Hounsfields, U.K.)를 이용하였다.

$$N.R(\%) = \frac{W_S - W_G}{W_G \times \frac{W_{Si}}{100} \times 0.667} \times 100$$

여기에서 W_S : 소결체 무게

W_G : 성형체 무게

W_{Si} : 성형체 내의 Si 무게

0.667 : Si가 100% Si₃N₄가 될 때의 무게증가 계수

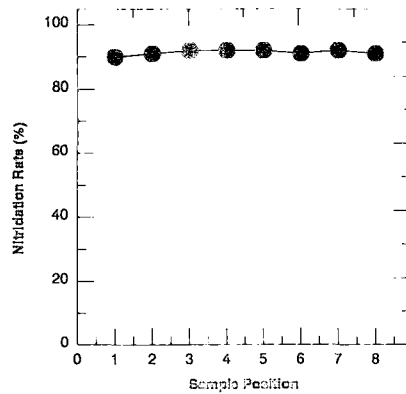
한편 소결체의 열적 특성은 수증급냉법에 의한 열충격저항성, 공기중에서 열처리에 의한 산화시험과 알루미늄 용탕에서의 부식시험을 수행하여 평가하였으며, 이들 각각에 대한 미세구조 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

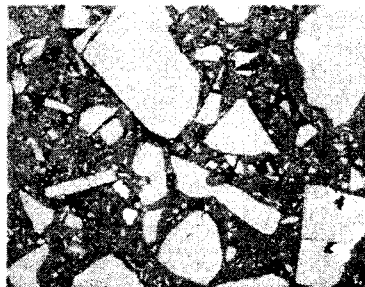
3.1. 질화율 및 소결밀도, 쥐임강도

[그림 1]은 40mm×40mm×5mm 크기의 시각시편 성형체 8장을 서로 적층시켜 소결한 후, 다단계 소결 조건으로 1450℃에서 10시간 유지시킨 질화물 결합 탄화규소 소결체의 질화율을 측정된 결과이다. 여기에서 가로축의 각 번호는 적층한 성형체의 숫자를 표시한 것으로서 1번의 위치는 맨 밑, 8번의 위치는 맨 위의 성형체를 나타낸다. 질화율 결과는 모두 90% 이상으로 성형체의 적층된 위치에 관계없이 거의 일정한 질화율을 나타내었다. 이런 이유는 다단계 소결 조건을 사용함으로써 각 소결 단계마다 질화반응이 점진적인 형태로 진행되어 전체적으로 균일한 질화반응이 진행된 결과라고 사료된다.

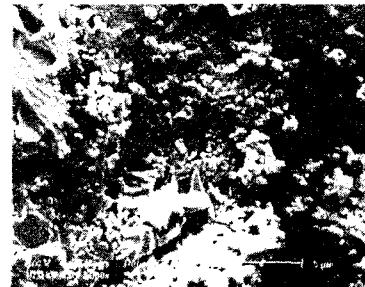
[그림 2]는 이들 질화물 결합 탄화규소 소결체중 [그림 1]의 1번 위치에 있는 소결체에 대해 광학현미경에 의한 연마면 미세구조와 SEM에 의한 파단면 미세구조를 관찰한 결과이다. 미세구조에서도 볼 수 있듯이 matrix를 구성하고 있는 SiC는 파립, 조립, 미립이 균일하게 혼합, 분포되어 치밀한 구조를 형성하고 있으며, 파단면 미세구조에서 보면 미분의 Si와 N₂ 가스가 반응하여 생성된 미분의 Si₃N₄가 matrix를 구성하고 있는 SiC를 잘 결합시키고 있음을 관찰할 수 있다.



[그림 1] 다단계 소결 조건에 의한 성형체의 질화율



(a) 연마면 광학현미경 미세구조

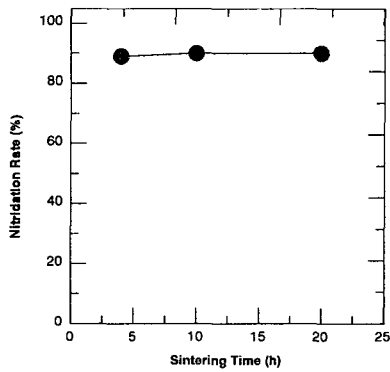


(b) 파단면 SEM 미세구조

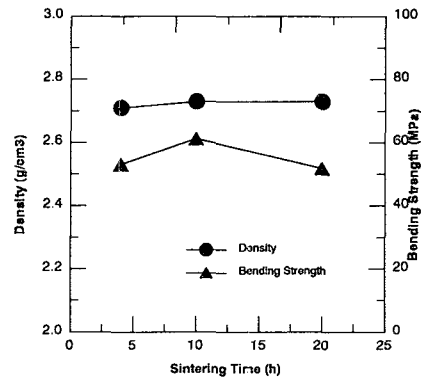
[그림 2] 질화물 결합 탄화규소 소결체의 연마면 및 파단면 미세구조

이와 같은 기상 반응소결 결과를 바탕으로 다단계 소결 조건에서 최종 소결온도에서의 유지시간이 질화율과 소결체 특성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. [그림 3]은 유지시간에 따른 질화율을 나타낸 것으로서 질화율은 거의 일정하였으며, 특히 총 유지시간이 4시간 임에도 불구하고 질화율의 저하는 거의 나타나지 않았다. [그림 4]는 총 유지시간에 따른 소결밀도와 4점-꺾임강도를 측정한 결과이다. 소결밀도는 2.70~2.73g/cm³로 일본제품의 소결밀도 값(2.64~2.74g/cm³)에 비해 우수한 특성을 나타내고 있었으며, 총 유지시간이 4시간으로 짧은 경우에도 밀도의 저하는 전혀 나타나지 않았다. 또한 꺾임강도 값도 50MPa 이상으로 높은 값을 나타내었으며, 오히려 총 유지시간이 20시간으로 길어진 경우에는 강도 값의 저하가 나타났다. 이러한 이유는 과잉 소결시간으로 인해 Si과 N₂ 가스가 반응하여 생성된 미분의 Si₃N₄가 부분적으로 입성장(grain growth)하여 정도저하 요인이 된 것으로 사료된다.

이러한 결과로부터 본 다단계 기상 반응소결에 의해서 질화물 결합 탄화규소 소결체를 제조할 경우에는 최종온도에서의 총 유지시간을 4시간 정도로 짧게 하여도 질화율과 밀도, 강도의 값이 저하됨이 없이 우수한 특성 값을 갖는 소결체가 제조됨을 알 수 있었다.



[그림 3] 최종 반응온도에서 유지시간이 시편의 질화율에 미치는 영향

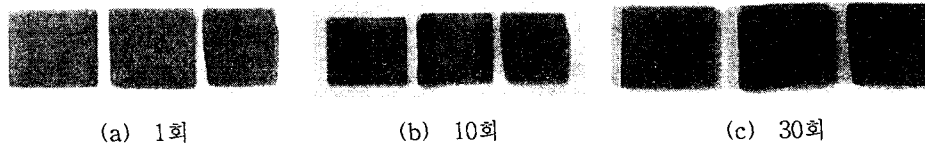


[그림 4] 최종 반응온도에서 유지시간이 시편의 소결밀도와 꺾임강도에 미치는 영향

3.2. 열충격저항성 및 산화, 내식 특성

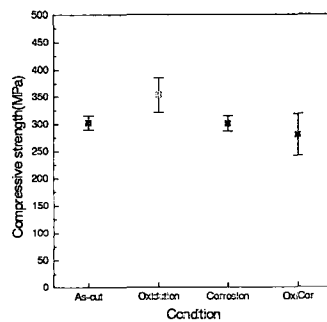
열충격저항성 실험은 본 연구원(이하 KIER이라 함)에서 개발된 시편과 외국제품과의 성능을 상호 비교, 분석하기 위해 일본의 TYK사와 東洋窯業사의 제품을 함께 열충격 실험을 수행하였다. 실험방법은 3가지 종류의 시편을 실리콘이트 발열체로 구성된 전기로 안에 각각의 시편을 넣고 900℃에서 30분간 유지시킨 후, 상온의 물 속으로 수중급냉하는 방법으로 수행하였으며, 열충격 반복회수는 30회로 하여 그 결과를 분석하였다.

[그림 5]는 상기한 방법으로 수중급냉을 각각 1회, 10회 및 30회 실시한 경우의 시편표면 상태이다. 그림에서도 볼 수 있듯이 수중급냉 1회의 경우, KIER 시편을 포함한 외국제품 모두 외관상 아무런 변화를 관찰할 수 없었다. 반면 10회 실시한 경우에는 KIER 시편의 경우는 10회의 열충격에도 아무런 변화가 없었는데 비해 외국제품의 경우에는 굵은 SiC 입자의 탈락이 여러 곳에서 관찰되었으며, 30회 실시한 경우에 외국시편은 모두 SiC 입자의 탈락이 더 많이 진행되었으며, 소결체 표면에서 균열의 발생도 관찰되었다. 이런 결과로부터 본 연구에서 제조된 기상 반응소결 질화물 결합 탄화규소 시편이 외국제품에 비해 높은 강도를 나타낼 뿐만 아니라 열충격저항성도 우수한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.



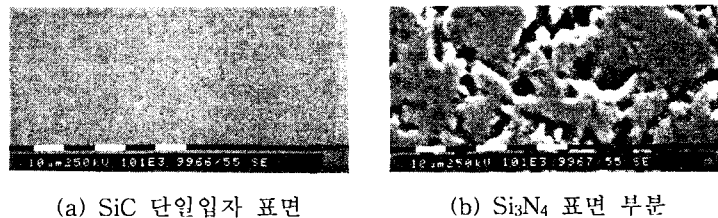
[그림 5] 900℃에서 30분간 유지 후, 상온으로 수중급냉한 열충격 시편
(좌측부터 KIER, TYK, 동양요업)

[그림 6]은 KIER 시편을 산화 및 부식 조건에서 노출시킨 후의 압축강도를 측정한 결과이다. 이 결과를 살펴보면 산화 및 부식실험 전 상태의 압축강도는 $303 \pm 13\text{MPa}$ 이었으며, 공기중 1000℃에서 120시간 산화시킨 시편의 압축강도는 산화로 인한 실리카(SiO_2)의 생성으로 인해 표면 균열이 채워지면서 $353 \pm 33\text{MPa}$ 로 압축강도가 상승하는 결과를 나타내었으며, 750℃의 알루미늄 용탕에서 120시간 부식 후의 강도는 $300 \pm 14\text{MPa}$ 로 특별한 강도의 저하를 보이지 않았다. 그러나 공기중 1000℃에서 120시간 산화 후, 750℃ 알루미늄 용탕에서 120시간 부식시킨 후의 압축강도는 $280 \pm 19\text{MPa}$ 로 약 21%의 강도저하가 나타났다.



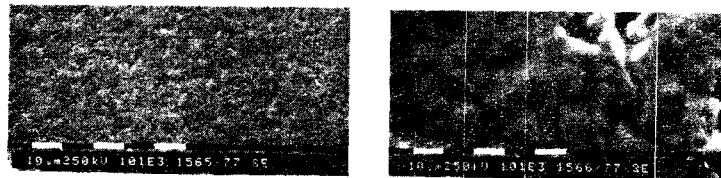
[그림 6] 질화물 결합 탄화규소 소결체의 산화, 부식실험 전후의 압축강도

[그림 7]은 산화 및 부식실험 전의 질화물 결합 탄화규소 소결체의 SiC 조분 입자의 표면 및 Si_3N_4 부분에 대한 미세구조를 나타낸 것으로 SiC 입자의 표면은 연마에 따른 깨끗한 상태를 보여주고 있으며, Si_3N_4 부분은 생성된 Si_3N_4 입자들이 조분의 SiC 입자들과 interlocking 되어 있음을 볼 수 있다.



[그림 7] 질화물 결합 탄화규소 소결체의 산화 및 부식실험 전의 표면 미세구조

한편 공기중 1200℃에서 120시간 동안 산화 후 표면을 관찰한 사진은 [그림 8]에서 보는 바와 같이 산화에 의해 질화규소 결합 탄화규소 소결체 표면 전체에 Si의 산화에 의한 SiO₂ 층이 표면을 고르게 덮어 있음을 알 수 있으며, [그림 6]에서 산화에 의한 압축강도 증가는 이와 같은 산화층에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

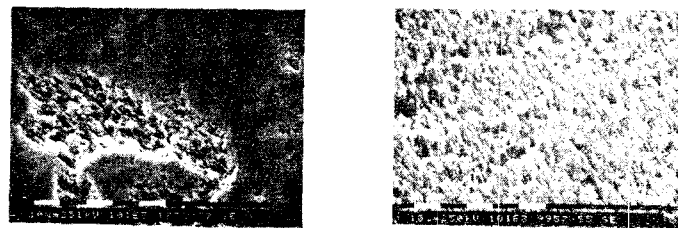


(a) SiC 단일입자 표면 (b) Si₃N₄ 표면 부분

[그림 8] 공기중 1200℃에서 120시간 동안 산화시킨 질화물 결합 탄화규소 소결체의 표면 미세구조

한편 [그림 9(a)]는 산화시키지 않은 시편을 750℃ 알루미늄 용탕에서 120시간 부식 후, 조분 SiC 입자의 표면상태를 관찰한 것이며, [그림 9(b)]는 시편을 먼저 공기중의 1200℃에서 120시간 동안 산화시킨 후, 750℃ 알루미늄 용탕에서 120시간 부식시킨 SiC 입자의 표면상태를 관찰한 것이다. 전자의 경우, 탄화규소 입자가 알루미늄 용탕에 의해 일부 부식된 반면, 후자의 경우에는 탄화규소 입자표면이 심하게 부식되어 있음을 알 수 있었다.

따라서 지금까지의 결과로 볼 때, 질화물 결합 탄화규소 소결체의 산화 및 부식 특성은 표면 산화로 인해 표면에 존재하는 SiO₂ 층이 강도 증가에는 일부 기여할 수 있으나, 알루미늄과 같은 부식성이 강한 비금속(또는 금속) 용탕에서는 이들 산화층이 알루미늄 용탕과 급속히 반응하여 표면을 부식시킴으로써 최종 제품의 강도를 저하시키는 요인으로 작용하고 있음을 알 수 있었다.



(a) 무산화, Al 부식시편의 SiC 표면 (b) 산화, Al 부식 시편의 SiC 표면

[그림 9] 질화물 결합 탄화규소 소결체의 산화, 부식조건 변화에 따른 미세구조

3.3. 탈황용 슬러리 분사 노즐의 성형 및 시작품 제조

석탄화력발전소 배연탈황용 슬러리 분사 노즐 시작품은 KIER 조합을 이용하여 영동화력 200MW급 흡수탑을 대상으로 제작하였으며, 현재 10개를 제작, 설치하여 수입제품과의 성능평가를 수행 중에 있다.

4. 결 론

석탄화력발전소의 배연탈황용 슬러리 분사 노즐의 국산화 개발을 위해 질화물 결합 탄화규소 세라믹스 소결체를 제조하여 기계적 및 열적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최적의 원료조성비는 70wt% SiC, 20wt% Si, 5wt% Si₃N₄, 5wt% Clay이었다. 또한 최적의 질화반응을 위한 소결 조건으로서는 다단계 반응소결 방법이 유효함을 알 수 있었으며, 각각의 반응소결 온도에서 총 유지시간을 4시간까지 단축하여도 특성 값의 저하는 없음을 알 수 있었다.

2. KIER 질화물 결합 탄화규소 소결체와 동일 재질의 일본 제품에 대한 열충격 저항성을 비교, 분석하기 위해 900℃에서 30분간 유지시킨 후, 상온의 물 속으로 수증급냉을 30회까지 실시하였다. 그 결과, KIER 소결체의 경우는 30회의 열충격에도 불구하고 SiC 입자의 탈락이나 균열의 발생 등이 전혀 발생하지를 않았으나, 일본 제품의 경우는 조분 SiC 입자의 탈락이 많이 관찰되었으며, 소결체 표면에 균열도 발생되었다.

3. 또한 AI 용탕에서의 내부식 실험 및 산화 저항성, 압축강도 등을 측정한 결과, 본 연구에서 제조된 시편의 특성이 일본 제품보다도 우수한 내열, 내식 특성을 보유하고 있음을 알 수 있었다.