

크롬계 가스화기 내화물의 미세구조 변화

김한봄, 박윤경, 정석우*, 오명숙,
홍익대학교 광과대학 화학공학과
고등기술연구원 Plant Engineering 센터*

Changes in the Microstructure of a Chromia Refractory used in a Coal Gasifier

H. B. Kim, Y. K. Park, S. W. Jung*, M. S. Oh
Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University
Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering*

1. 서 론

1990년대에 이르러 안정적인 에너지원의 공급과 환경문제에 대한 관심이 대두되면서, 공해 문제를 해소하고, 기존의 석탄 발전소보다 20~30% 높은 효율의 복합 가스화발전이 연구되고 있다.^[1] 복합 가스화발전에 보편적으로 쓰이는 가스화기 반응기 내부는 가스화기의 Shell을 보호하고 에너지손실을 줄여 열효율을 높이기 위해 내화물로 구성되어 있다. 내화물과 슬래그와의 반응은 가스화기의 내부수명 및 내화물 교체시기에 영향을 미치는 중요한 변수이다. 특히 기계적 강도가 높고 온도의 급변화 및 접촉되는 기체, 용융체, 고체 등의 침식, 충격, 마모 등에 저항성이 크고 열팽창과 열전도율이 작은 것이 요구된다.^{[2][3]} 본 논문에서는 여러 종류의 석탄을 주입하여 1000시간 이상 운전한 고등기술원의 진식가스화기 내화물 샘플을 scanning electron microcopy(SEM), X-ray diffraction(XRD), X-ray fluorescence(XRF) 분석을 통해 슬래그와 내화물의 침식반응 결과를 요약한다.

2. 고등기술원 가스화기 Refractory corrosion 분석 실험

대우 고등기술원(IAE) 진식 가스화기 반응기 내부는 그림 2.1에 보여진 바와 같이 3종류의 내화물로 구성되어 있다. 그림 2.1의 가스화 반응기에서 가장 안쪽에 위치한 Hard Face 내화물을 채취하여 슬래그 접촉면에서 안쪽으로 수직 절단하였다. A부터 D까지 4개의 석탄주입 노즐은 90°를 이루며 설치되어 있으며 샘플은 A하단-50cm, B하단-40cm, D하단-35, 40, 50cm, 슬래그 Tap에서 모두 6개의 샘플이 채취되었다. 본 논문에서는 사용전의 내화물과 A하단-50cm에서 채취된 시료를 비교하였다. A하단-50cm시료의 분석을 위하여 내화물을 1cm 간격으로 절단하여 XRD 결정분석, XRF 성분분석을 수행하였고, SEM을 통한 미세구조분석을 하여 슬래그에 대한 내화물 침식 및 반응성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미사용 크롬계 내화물 샘플

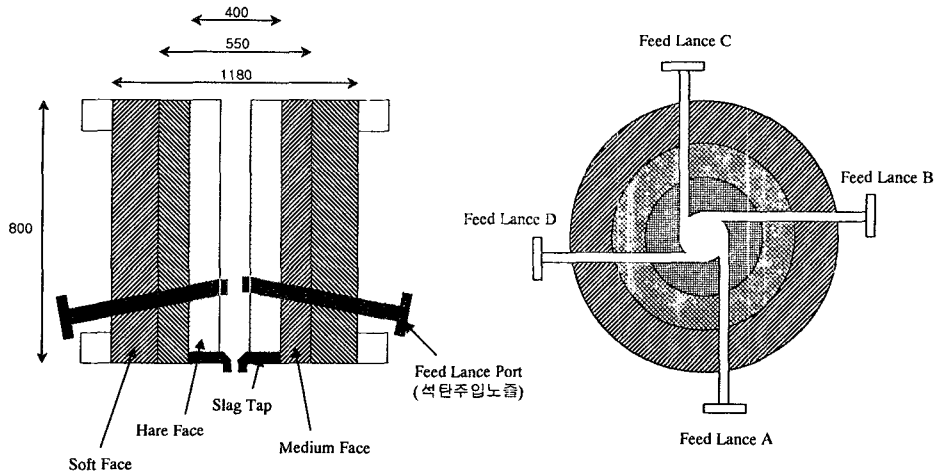
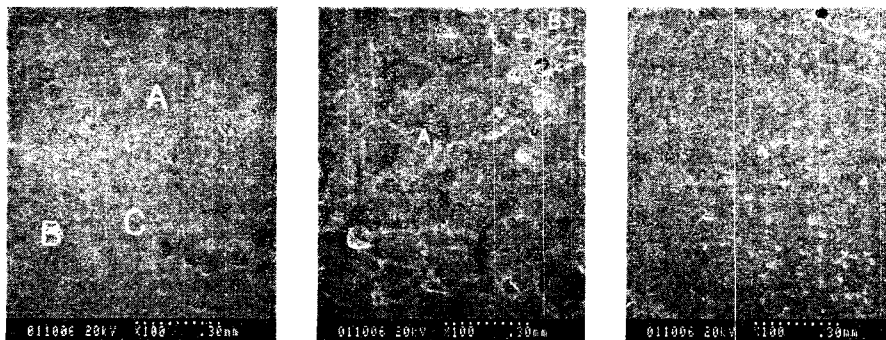


Figure 2.1 Inside structure of IAE gasifier

사용전의 내화물 샘플을 가지고 소성 표면에서 안쪽으로 이동하면서 SEM/EDX 분석을 수행하였다. 그림3.1-(a)는 표면에서 2-3mm 영역으로 크게 3가지 영역으로 구분되어 있다. 첫째로 상단부분의 Zr-rich 부분(A부분)과, 둘째로 기공이 없고 치밀하게 소성된 Cr 결정들(B부분), 마지막으로 매우 작은 Cr 결정(C부분)이 밀집하고 있는 부분이 관찰되었다. A영역에서는 회색 투명한 Zr 결정, 어두운 Cr-Al 결정, 가장 어두운 바닥 배경면에 유리상의 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이 관찰되었다. 이 결과는 평면의 Cr 결정 및 과립상의 Cr 결정, 유리상을 포함한 둥근 과립형의 Zr 입자들이 혼재되어 있다고 Zong-Qi Guo 등이 발표한 결과와 유사하다.^[4] (b)그림은 3-4mm 영역으로 매우 커다란 Zr이 많이 관찰되는 영역으로 작은 Cr 결정도 소량 존재하였고 (c)는 5-6mm 영역으로 대부분이 매우 작은 Zr 결정(A부분)이 관찰되었다. (d)는 7-8mm 영역으로 Cr 결정이 존재하는 영역으로 세부적으로는 치밀하고 큰 입자의 Cr 결정(A부분)과 기공이 많고 작은 결정(B부분)으로 구분되어 있다. (e)는 (d)의 B부분을 확대한 사진으로 상단 왼쪽부분에 커다란 Cr 결정이 존재하고 전체적으로 작은 Cr 결정이 산재되어 있음이 관찰되었다.

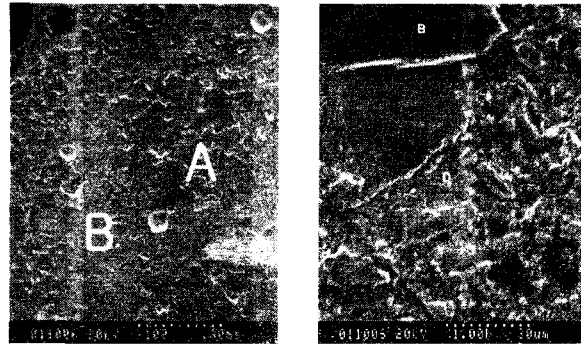
기타 영역에서도 그림3.1에서 보여진 미세구조가 비균일하게 혼재되어 있음이 관찰되었다. 표3.1은 0-8mm 영역에서 1mm당 EDX 성분분석을 한 결과로 평균적으로 Cr_2O_3 48.83%, ZrO_2 22.66%, Al_2O_3 14.13%, SiO_2 12.19%로 구성되어 있었다.



(a) 2-3mm region

(b) Large grain Zr area

(c) Small grain Zr area



(d) Sintered Cr area (e) Small grain Cr area

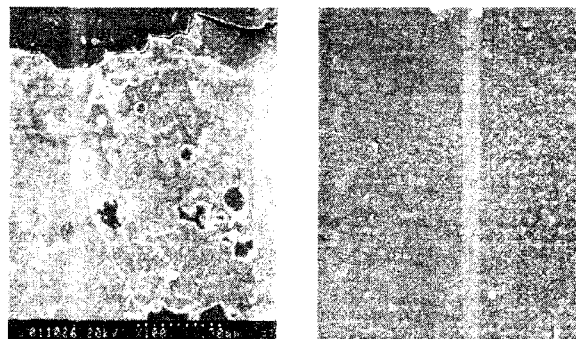
Fig 3.1 SEM micrographs of 3-6mm Chromia Refractory sample

Table 3.1 Unused Refractory composition measured by SEM/EDX

Depth	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	SUM
0-1mm	0.00	0.00	14.40	13.59	0.00	0.00	28.24	0.00	1.30	42.47	100
3-4mm	0.00	0.00	16.02	14.32	0.00	0.42	50.08	0.00	1.62	17.54	100
5-6mm	0.00	0.00	19.01	16.70	0.00	0.50	36.59	2.17	0.00	25.03	100
7-8mm	0.00	0.00	7.09	4.14	0.00	2.73	80.42	0.00	0.00	5.62	100

3.2 침식된 내화재 시료 A

A-50cm 샘플의 전체 길이는 약 6cm 정도이었다. 슬래그가 닿은 부식면에서 안쪽 내화물 방향으로 1mm 또는 1.5mm 간격으로 SEM/EDX 분석을 수행하였다. 그림3.2-(a)는 슬래그 부식면의 그림으로 A영역은 어두운 배경에 회색입자를 보여주는데 배경은 CaO-Al₂O₃-SiO₂를 포함하고 있어 석탄 슬래그 내화물에 붙어 있는 것으로 보인다. 회색입자는 Cr-Fe 성분을 갖고 있어 슬래그의 침식현상으로 형성된 입자로 보인다. 침식표면에서 약 0.1mm 깊이의 B영역은 Cr-Fe 입자가 밀집해 있고 아래로 갈수록 Fe의 함량이 줄어들어 약 5-6mm에서는 거의 존재하지 않았다. 그림3.2-(b)는 B영역을 확대한 사진으로 EDX 분석결과 Cr₂O₃이 64%, Fe₂O₃가 29.5%의 Cr-Fe 결정이었다.



(a) Slag side region (b) Cr-Fe rich

Fig 3.2 SEM micrographs of the Slag side of A-50cm refractory sample

그림 3.3-(a)는 5-6mm 영역으로 슬래그 침투로 인하여 작게 깨진 Cr-Al 입자들과 어두운 바닥면의 CaO-Al₂O₃-SiO₂상이 관찰되었다. (b)그림은 Cr-Al 입자부분을 확대한 사진으로 커다란 Cr 입자가 가장자리로 갈수록 회색빛을 띠며 Al의 함량이 높아진다. 또한 미세한 입자들은 Cr-Al 입자로 구성되어 있어 Al에 의해 부식된 입자는 가장자리로부터 깨어져 미세한 입자를 형성하는 것으로 보인다. 반면에 Cr-Fe 입자는 관찰되지 않았다.

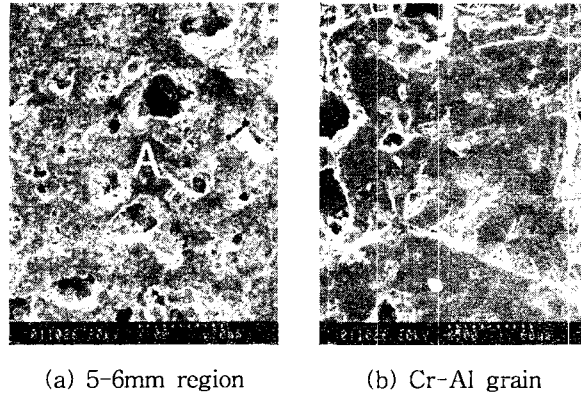


Fig 3.3 SEM micrographs of 5-6mm region of A-50cm refractory sample

그림3.4-(a)는 11-12mm 영역으로 작게 깨진 Cr-Al 결정들(A부분)과 어두운 바닥면에 CaO-Al₂O₃-SiO₂의 Silicate상(B부분)이, C부분에는 회색 투명한 Zr 입자가 관찰되었다. (b) 그림은 24.5-26mm 영역으로 A부분에서는 슬래그 침투로 인한 Silicates상과 작게 깨진 Cr-Al 입자들이 관찰되었고 B영역에서는 단지 Cr-Al 결정과 주위에 회색 투명한 Zr 결정(C부분)이 관찰되었다. 반면에 (c)그림에서는 대부분 치밀하게 소성된 Cr 결정(A부분)이 관찰되었는데 슬래그의 침투로 인한 가장자리에 Cr-Al 결정이 보여졌으나 대부분 Cr 구조를 유지하고 있었다.

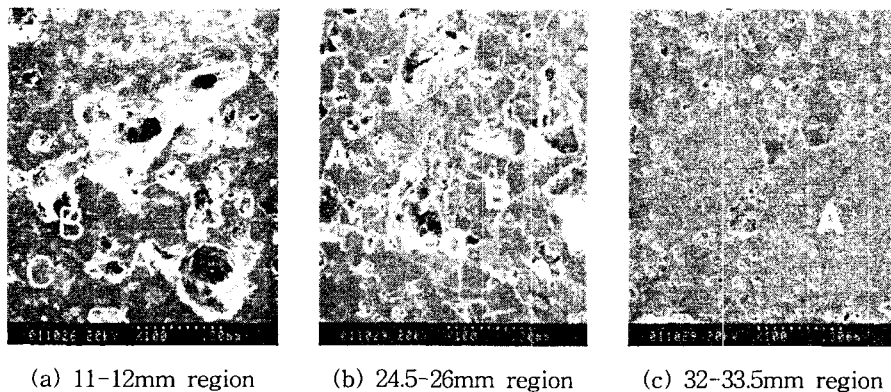


Fig 3.4 SEM micrographs of A-50cm

표3.2는 EDX 성분결과로 슬래그 접촉면에서 Fe₂O₃ 21.23%이었는데 5-6mm 영역에서는 2.11%로 급격히 감소한다. 슬래그의 침투로 인한 Fe가 내화물과 반응하여 Cr-Fe 입자를 형성하면서 침투된 슬래그에는 Fe 성분이 결여되어 있음을 보여준다. Fe 성분이 소모된 후 내화물의 침투는 Al에 의해 일어나 Cr 입자 가장자리에서 Cr-Al 입자를 형성되면서 입자가

부수어져 작은 입자들을 형성함을 확인하였다. Silicate상의 성분을 조사하여 CaO의 성분이 비교적 높은 부분은 슬래그가 침투한 것으로 간주하는데 약 33.5mm까지 CaO를 포함한 유리상이 관찰되었다. 33.5mm 이상의 깊이에서는 비균일한 내화물 샘플과 유사하게 나타났다.

Table 3.2 A-50cm refractory sample composition measured by SEM/EDX

Depth	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	SUM
slag side	0.00	0.00	11.71	10.61	0.00	1.77	52.24	0.00	21.23	2.43	100
5-6	0.00	0.00	19.42	17.02	0.00	4.83	46.19	0.00	2.11	10.43	100
11-12	0.00	0.00	20.38	17.39	0.00	4.54	47.47	0.00	1.62	8.59	100
24.5-26	0.00	0.00	18.71	13.99	0.00	4.58	46.72	0.00	1.58	14.42	100
32-33.5	0.00	0.00	13.28	12.89	0.00	2.58	62.33	0.00	1.09	7.82	100

그림3.4는 A하단-50cm 내화물 샘플을 슬래그 접촉면에서부터 안쪽으로 1cm 간격으로 절단하여 0-1cm에서 5-6cm 샘플까지 분석한 XRD 결과이다. 내화물에 슬래그가 부착되어 있는 0-1cm 샘플에서는 슬래그 결정상인 Fayalite(Fe₂SiO₄), Anorthite(CaAl₂Si₂O₈), 1-2cm, 2-3cm 샘플에서는 Anorthite(CaAl₂Si₂O₈) 결정과 내화물 결정인 Eskolaite(Cr₂O₃), Baddeleyite(ZrO₂)이 나타난다. 반면에 3-6cm 샘플에서는 내화물 결정인 Eskolaite(Cr₂O₃), Baddeleyite(ZrO₂)만이 나타난다.

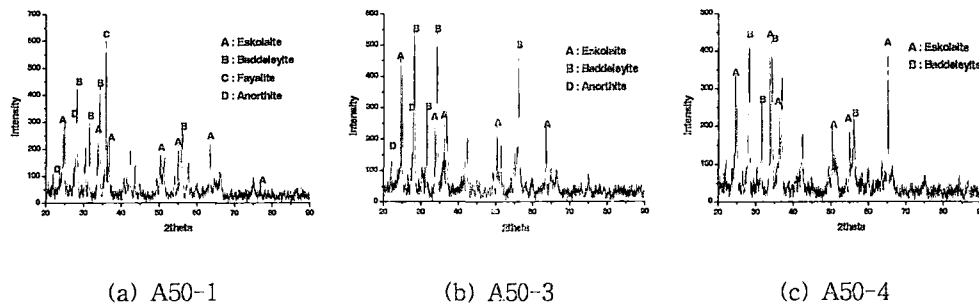


Fig 3.4 XRD data of Refractory A-50cm

표3.3과 그림3.5는 XRF 분석에 의한 성분으로 0-1cm에서 Fe₂O₃의 함량이 4.51%이었다가 1-2cm에서는 1.02%로 급격히 줄어들며 Al₂O₃는 3cm에서 가장 높으며 Cr₂O₃은 가장 낮음을 알 수 있다. 또한 CaO 함량은 2-3cm까지 3%로 성분이 증가했다가 그 이후 약 2%대로 일정함을 알 수 있다. 이 결과는 FeO 함량에 의한 침식이 CaO에 의한 침식보다 더 심각하다고 발표한 연구보고서의 결과와 유사하다.^[5] 즉 내화물이 슬래그에 의해 침식당하면 먼저 슬래그 성분중의 Fe가 먼저 내화물에 있던 Cr과 반응하여 Cr-Fe 입자를 형성하고 그 이후 내화물의 침식은 Al에 의해 일어나 Cr-Al 입자를 형성하는 SEM/EDX 분석결과를 뒷받침해준다.

4. 결론

고등기술원의 건식가스화기 반응기 내부에 사용중인 Cr₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂ 내화물의 미세구조

분석결과 침식반응은 초기에 슬래그 접촉면 부분에서 Fe와 Cr이 반응하여 Cr-Fe 결합을 형성하고 그 이후 슬래그의 Al과 Cr이 반응하여 Cr 입자 주위에 Cr-Al 입자를 형성하면서 Cr₂O₃ 입자가 잘게 부수어짐을 알 수 있었다. XRD 분석 결과 슬래그와 내화물의 접촉면에서는 Fayalite (Fe₂SiO₄)결정이 나타났고, 3cm까지는 Anorthite(CaAl₂Si₂O₈)결정이 확인되었다. 이와 같은 근거로 A하단-50cm 샘플은 약 2-3cm까지 화학적 침식이 일어난 것으로 보인다.

Table 3.3 Compositions of A-50cm Refractory

Depth	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
0-1cm	13.30	21.55	4.51	3.60	44.35	9.19	1.48	0.07	1.04	0.21	0.69
1-2cm	12.26	23.86	1.02	2.82	46.49	10.55	0.36	0.06	1.44	0.18	0.85
2-3cm	13.75	26.97	1.07	3.40	38.17	13.75	0.52	0.06	1.52	0.08	0.70
3-4cm	10.42	23.40	0.84	2.69	50.87	9.41	0.34	0.05	1.07	0.04	0.88
4-5cm	8.78	25.99	0.80	2.30	48.39	11.40	0.33	0.05	1.13	0.03	0.80
5-6cm	7.84	23.97	0.69	2.20	53.23	10.01	0.30	0.05	0.75	0.03	0.92
Unused	8.31	24.61	0.72	1.79	52.73	9.42	0.32	0.07	1.00	0.03	1.00

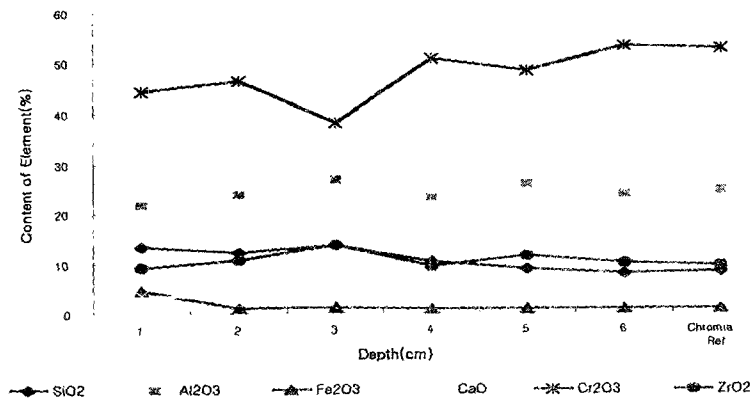


Fig 3.5 Compositions Distribution of A-50cm Refractory

5. 참고문헌

1. 김상돈, 석탄에너지 변환기술, 197-156
2. 이종근 외 "무기재료공업개론" 반도출판사 p83-95, 1994
3. John P. Hurley and Jan W. Nowok "Conditions for the Corrosions of Ceramics in Coal Gasification Systems"
4. Zong-Qi Guo, Bo-Qi Han & Hai Dong "Effect of Coal Slag on the Wear Rate and Microstructure of the ZrO₂-baring Chromia Refractories" Ceramics International 23 489-496(1993)
5. 정선광 외 "COREX 용융가스화로의 출선구 주변 내화물 침식에 관한 연구", 포항산업과학연구원 RIST 연구논문 제12권 제3호(1998)