

## 석탄 가스화기에서의 크로미아 내화물 분석을 통한 화학적 침식 기구 규명

김한복 · 오명숙<sup>†</sup>

홍익대학교 신소재화학시스템공학부

### Investigation of Corrosion Mechanism by Analyses of Spent Chromia Refractory from a Coal Gasifier

Han Bom Kim and Myongsook S. Oh<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering and Materials Science, Hongik University

#### 요 약

석탄 가스화기에서 1000시간 이상 사용된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 내화물의 결정구조, 화학성분, 미세구조를 분석하여 석탄 슬래그에 의한 화학적 침식 메커니즘을 규명하였다. 크로미아 내화물의 침식은 슬래그의 FeO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 반응하여 일어나는 것으로 추정된다. 1차적으로 내화물의 슬래그 접촉면에서 슬래그의 FeO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 형성한다. 슬래그의 FeO가 모두 소모된 후 슬래그의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자와 반응하여 (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하고, (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 가장자리로부터 깨어져 미세한 입자를 형성한다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침식정도는 입자 크기와 치밀도에 따라 달라지며, 입자가 클수록, 치밀도가 높을수록 내침성이 증가하였다. ZrO<sub>2</sub>는 화학적 성분의 변화 없었으나 슬래그 접촉면 부근에서 상 경계의 굴곡이 심해지거나 입자가 절단되는 물리적 침식의 영향을 받는다. 슬래그의 침투도는 일반적으로 석탄 주입구에서 아래로 내려갈수록 증가하나 슬래그 tap에서는 감소하였다.

**주요어:** 크로미아 내화물, 화학적 침식, 가스화기

**Abstract** — Spent refractories from a coal gasifier after 1000 hours of operation were analyzed for crystalline phases, chemical composition and microstructures as a function of slag penetration depth, and the slag corrosion mechanism was determined. The chemical corrosion of chromia refractory occurred via reaction between Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the refractory and FeO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the slag. The FeO reacted with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the slag/refractory interface and formed FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. After all FeO were consumed, Al in the penetrating slag substituted Cr in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, forming (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the edges of the particle, which were broken to form fragments rich in Al. The corrosion resistance of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varied with the particle size and the extent of sintering, and the higher resistance was observed in the larger and more sintered particles. There was no chemical change in ZrO<sub>2</sub>, but showed the effects of physical corrosion: the grain boundaries became more wavy, and ZrO<sub>2</sub> grains were split in the corroded area. The slag penetration depth increased in the refractory samples farther down from the feed nozzles.

**Key words:** Chromia refractory, Chemical corrosion, Gasifier

#### 1. 서 론

차세대 고효율, 청정발전기술로 검토되고 있는 복합가

스화발전 (IGCC)의 핵심기술은 석탄 가스화기이다. 가스화기는 형태에 따라 고정층, 유동층, 이동층 및 분류층으로 분류되는데, 이들 중 분류층 가스화기가 IGCC 용으로 널리 쓰이고 있다<sup>[1]</sup>. 1200~1500°C의 고온, 20~60기압의 고압에서 작동되는 분류층 가스화기에서 가스 화기에 도입되는 석탄의 유기물은 산소와의 연소, 수증기와의 반응, CO<sub>2</sub>와의 반응에 의해 합성가스를 형성한다<sup>[2][3]</sup>. 반면에 석탄의 무기물은 고온조건에서 슬래그를

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
School of Chemical Engineering and Materials Science,  
Hongik University, 72-1 Sangsu-dong, Mapo-ku Seoul 121-791, Korea  
Tel: 02-320-1480  
E-mail: ms0h@hongik.ac.kr

형성한다. 슬래그는 가스화기 내벽을 타고 흘러내려 가스화기 하부에서 냉각되어 수집된다<sup>[5],[7]</sup>. 슬래그와 접촉하는 가스화기의 내벽은 내화물로 구성되어 있으며 내화물은 고온에서 가스화기를 보호하고 열효율을 높여주는 역할을 한다<sup>[8],[9]</sup>. 가스화기에서 내화물의 선택은 가스화기의 신뢰도와 경제성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 고온에 견디며 열전도율이 낮은 내화물을 선택되어야 하며, 석탄재에서 형성되는 슬래그에 의한 물리적, 화학적 침식에 대한 저항성 등을 고려되어야 한다. 특히 내화물과 슬래그와의 반응은 내화물 수명 및 교체시기에 영향을 미치는 중요한 변수이다.

고온, 고압, 환원조건의 가스화기에서 보편적으로 쓰이는 내화물에는 고알루미나질과 크롬질내화물이 있다. 최근의 내화물 추세는 슬래그에 내침성이 좋은 크롬질 내화물과 주로 사용되고 있다. 본 논문에서는 경기도 수원시에 위치한 3 ton/day급의 고등기술연구원 건식가스화기에서 채취된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 내화물의 슬래그 접촉면부터 깊이로 따른 화학성분과 미세구조 및 결정구조의 분석을 통하여 침식 메커니즘을 규명하였다.

2. 실험

침식 전의 내화물 미세구조의 분석을 위하여 고등기술연구원의 건식가스화기에 사용되고 있는 캐스터블 내화물을 성형하여 가스화기와 동일한 조건으로 경화시킨 후 분석하였다. 제조업체에서 제공된 화학성분 조성표와 성형 후 수원대 분석센터에 의뢰하여 구한 조성을 Table 1에 나타내었다. 두 분석 결과 모두 주 성분으로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>이 포함되어 있음을 나타내었다.

고등기술연구원 건식 가스화기 반응기 내부는 3종류의 내화물로 구성되어 있으며 내부구성도는 Fig. 1에 나타내었다. 석탄주입노즐은 90°를 이루며 4개가 설치되어 있다. 각 노즐을 A-D로 표시하면 A 노즐 하단-50cm, B하단-40 cm, D하단-35, 40, 50 cm, 슬래그 tap에서 가스화기에서 가장 안쪽에 위치한 Hard Face 시료 6개가 채취되었다. 이 내화물은 여러 종류의 석탄을 주입하여 약 1000시간 정도 가스화 반응실험을 거친 시료이다.

각 내화물 샘플의 성분 분석과 결정 분석을 위하여 각 샘플을 1 cm 간격으로 절단하였다. 각 시료는 위치와 슬

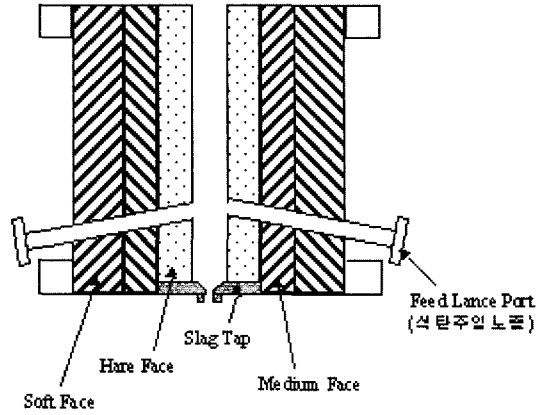


Fig. 1. Refractory structure of the 3 ton/day IAE gasifier.

래그 접촉면에서 안쪽으로의 깊이로 따라 A50-1, 혹은 D40-10 등으로 표시되는데 A50-1은 A 노즐 하단 50 cm 지점에서 채취된 시료의 슬래그 접촉면에서 1 cm 깊이의 시료를 나타내고, D40-10은 D 노즐 하단 40 cm 지점에서 채취된 시료의 슬래그 접촉면에서 깊이 9 cm와 10 cm 사이의 시료를 나타낸다. 각 시료는 X-ray diffraction(XRD) 분석을 통한 결정분석 및 XRF 성분분석(수원대 분석센터)과 Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray(SEM/EDX)를 이용하여 미세구조 분석이 수행되었다. 시료에 따라 4~10 cm 깊이까지 분석되었다. XRD와 SEM은 각 홍익대학교가 보유한 MacScience 사 MXP3 모델과 Hitachi 사의 기기가 사용되었다.

3. 결과 및 토론

3-1. 사용 전 크로미아 내화물의 미세구조

내화물의 침식에 의한 미세구조의 변화를 측정하기 위해 침식 전의 내화물 시료를 소성 표면에서 안쪽으로 이동하면서 SEM/EDX 분석을 수행하였다. Fig. 2(a)는 시료표면에서 안쪽으로 1 mm 이내의 영역을 보여준다. 여러 상들을 볼 수 있는데 회색 투명하며 매끈한 곡선 경계를 가진 상(A지점)들이 산재되어 있고 어두운 상(B지점)이 주위에 있으며 가장 어두운 바닥 배경면(C지점)이 관찰되었다. Fig. 2(a) 전체면적을 EDX로 분석하여

Table 1. Composition of chromia refractory used in this study.

Composition	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SUM
Manufacturer	-	-	17	8			60	0.4	12	0.8	98.2
This Study*	1	0.4	24.6	8.3	0.03	1.8	52.7	0.7	9.4	1.0	100

\*Analysis by XRF.

산화화합물 조성으로 계산한 결과 주성분으로  $ZrO_2$  43%,  $Cr_2O_3$  28%,  $Al_2O_3$  14%,  $SiO_2$  14%를 이루고 있었다. A 지점의 회색 투명한 상은  $ZrO_2$ 이었고, 그림에서 관찰되듯 높은 함유량 때문에  $ZrO_2$ 의 농도가 높은 것으로 보인다. 가장 어두운 C지점은 주성분으로  $SiO_2$  49%,  $ZrO_2$  29%,  $Al_2O_3$  13%가 나타났고, 어두운 회색 B지점은  $Cr_2O_3$  60%,  $Al_2O_3$  18%로 구성되어 있었다.

Fig. 2(b)는 (a)지점에서 1 mm 이동한 것이다. Fig. 2(b)의 A영역은  $Cr_2O_3$ 이 매우 치밀하게 소성된 영역이고, B영역은 기공이 많고 여러 개의 작은  $Cr_2O_3$ 이 있는 영역이다. C영역은 Fig. 2(a)에서 관찰한 것과 같이 여러 상이 혼재되어 있는 영역이다. 전체 영역의 주성분은  $Cr_2O_3$  59%,  $Al_2O_3$  9.6%로 나타났다.

Fig. 2(c)는 표면에서 2~3 mm 영역으로 크게 5가지 구조로 구성되어 있다. 상단부분에 회색 투명한  $ZrO_2$ (A지점), 어두운  $Cr_2O_3+Al_2O_3$ (B지점), 가장 어두운 바닥면의  $SiO_2+Al_2O_3$ (C지점)이 관찰되었다. 또한 하단의 작고 기

공이 많은  $Cr_2O_3$ (D지점), 기공이 없고 치밀하게 소성된  $Cr_2O_3$ (E지점)들이 관찰되었다. Fig. 2(d)는 (c)의 D지점을 1000배 확대한 사진으로 상단 왼쪽부분에 커다란  $Cr_2O_3$  결정(B지점)이 존재하고 전체적으로 작은  $Cr_2O_3$ 결정이 산재되어 있다.

Fig. 2(e)는 3~4 mm 영역으로 A영역에는 매우 커다란  $ZrO_2$ 이 많이 관찰되었는데 전체적으로 Fig. 2(a)와 유사한 영역이며, B영역은 기공이 많은  $Cr_2O_3$ 이 존재한다. Fig. 2(f)는 5~6 mm 영역으로 전체적으로 매우 작은  $ZrO_2$ (A영역)가 존재한다. 표면에서 8~9 mm 영역에서도 위에 설명된 미세구조를 볼 수 있었다.

따라서 본 연구에서 분석된 크로미아 내화물은 Fig. 2에 보여진 구조들이 비 균일하게 혼재되어 있는 것으로 확인 되었다. 각 주성분의 화합물 형태는 Cr은  $Cr_2O_3$ 와  $(Cr,Al)_2O_3$ 로, Zr은  $ZrO_2$ 로, Si는 Al과 함께 Silicate로, Al은  $(Cr,Al)_2O_3$  혹은 Silicate 형태로 추정되고 입자 크기와 소성의 변화 폭이 큼이 확인되었다.

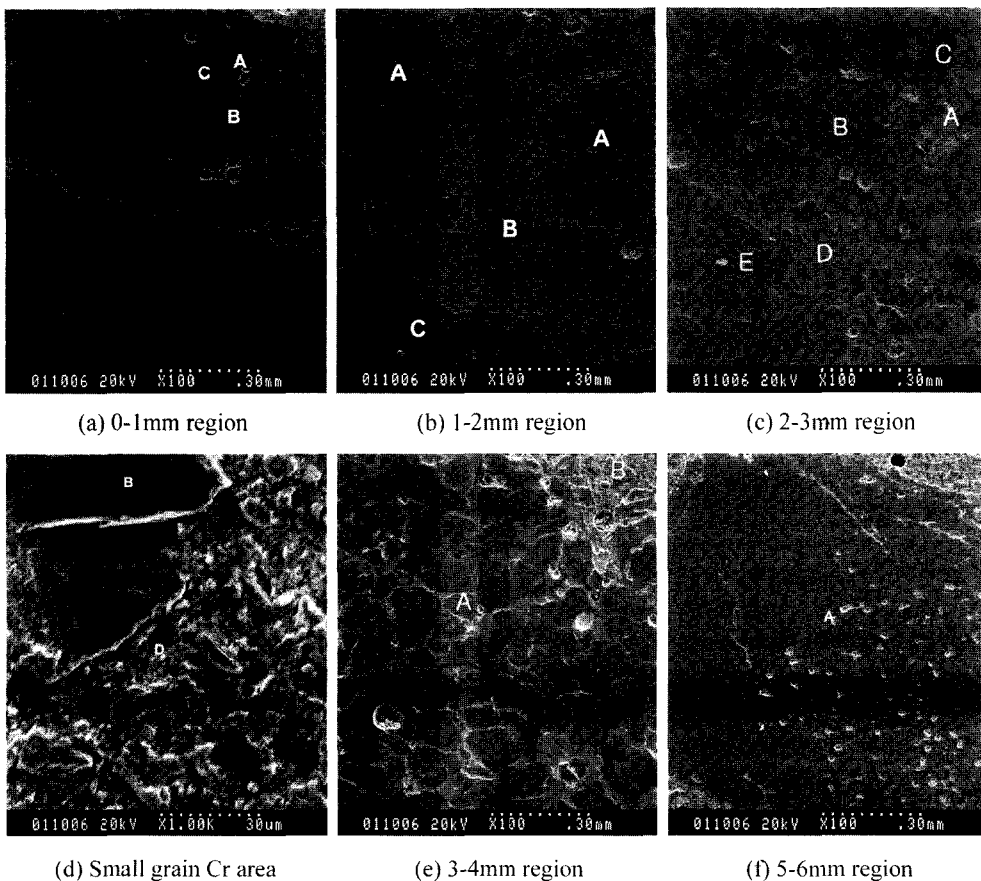
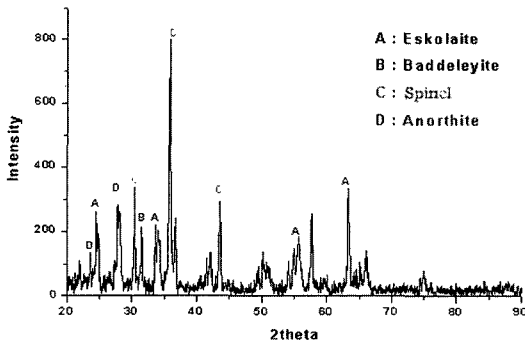


Fig. 2. SEM micrographs of raw chromia refractory sample.

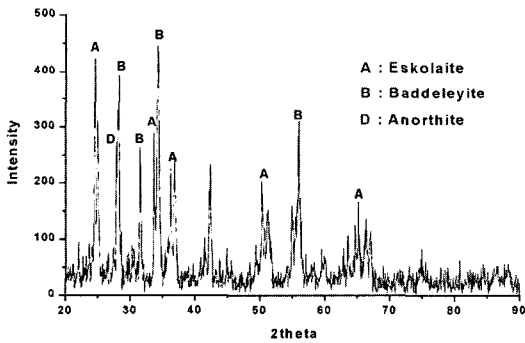
### 3-2. 고등기술연구원 가스화기 내화물 침식 분석

#### 3-2-1. XRD 결정 분석

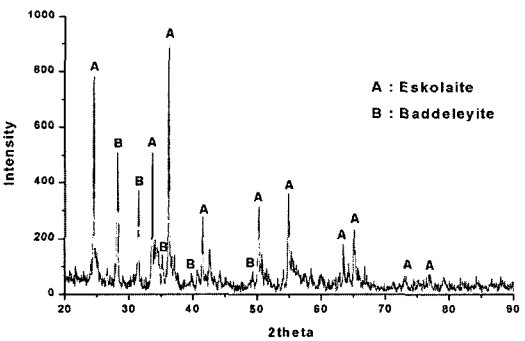
내화물 샘플을 슬래그 접촉면에서 안쪽으로 1 cm씩 절단하여 6부분으로 나누었고 결정분석을 수행하였다. 모든 시료에서 슬래그가 부착되어 있는 1번 샘플에서는  $2\theta=35.85$ 에서 슬래그 결정상인 spinel 결정상이 나타났고 또한/혹은 anorthite( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )결정이 관찰되었다. 안쪽으로 이동할수록 내화물 결정인 Eskolaite( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )와 baddeleyite( $\text{ZrO}_2$ ) 결정이 나타났다. XRD 분석의 예로



(a) D40-1



(b) D40-2



(c) D4010

Fig. 3. XRD spectra of refractory sample D40.

Fig. 3은 D40 시료의 XRD pattern을 보여준다. D40-1의 내화물 부식면에서는 spinel 상과 슬래그의 결정상인 anorthite( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )결정상이 확인되었고 D40-2에서는 anorthite( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )결정상만이 관찰됨을 볼 수 있다. 또한 내화물 결정인 Eskolaite( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )와 baddeleyite( $\text{ZrO}_2$ ) 결정상이 나타났다. 안쪽의 D40-3번부터 10번 시료에서는 내화물의 결정상인 eskolaite( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )와 baddeleyite( $\text{ZrO}_2$ ) 결정상이 관찰되었으나 슬래그의 결정상은 확인되지 않았다. Spinel 상에서는 magnetite( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )과 chromite( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ )가 유사한 XRD 스펙트럼을 갖고 있어 XRD 분석 결과 만으로는 실제 화학 구조를 확인 할 수 없었으나, 아래의 SEM/EDX의 결과로 chromite로 확인되었다. 또한 문헌에 보고된<sup>[9]</sup>  $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$  상은 검출되지 않았다.

석탄 슬래그 결정상의 검출이 되는 깊이 까지를 침투 깊이로 가정하여 침투도를 살펴보면 A50의 경우 내화물 3 cm까지, B40, 1 cm; D35, 1 cm; D40, 2 cm; D50, 4 cm; Slag tap, 3 cm까지 슬래그의 결정상들이 나타났다. 이로 미루어 보아 슬래그의 침투도는 내화물의 수평적 위치에는 영향을 받지 않으나, 주입구에서 아래로 갈수록 침투도가 높아진 것으로 보인다. 슬래그 tap의 온도는 가스화기 온도에 비해 상대적으로 낮아, 낮은 침투도가 예상되나 주입구 하단 50 cm 지점과 유사한 침투도를 보여주었다.

#### 3-2-2. SEM/EDX에 의한 미세구조 분석

SEM/EDX 분석으로는 시료 위치에 따른 정량적 변화를 측정 할 수 없다. 따라서 깊이에 따른 미세구조 분석 결과의 예로 B-40 시료의 분석 결과를 보고한다. B-40의 전체 길이는 약 6.5 cm 정도이었다. 각기 샘플의 크기는 일정하게 절단하기 어려워 이 시료를 임의의 크기로 4등분하여 내화물 면에서 슬래그 접촉면 방향으로 SEM/EDX 분석을 수행하였다. 첫 번째 시료는 내화물 쪽 시료로 전체 길이가 약 23 mm이었고 EDX에 의한 성분 분포는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  43~70%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15~20%,  $\text{ZrO}_2$  6~19%를 보여주었다. Fig. 4(a)는 슬래그 접촉면에서 약 63.5~65 mm 떨어진 지점으로, 침식 전 시료의 2~3 mm 영역(Fig. 2(c))과 유사한 미세구조를 나타내었다. 상단의 A영역은 회색 투명한  $\text{ZrO}_2$ , 어두운  $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ , 가장 어두운 바닥 배경면의  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 관찰되었다. 또한 하단에서는 작고 기공이 많은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 기공이 없고 치밀하게 소성된  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  결정들이 관찰되었다. Fig. 4(b)는 슬래그 면에서 46.9~48.5 mm 영역으로 기공이 없고 치밀하게 소성된  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (A지점), 작고 기공이 많은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  결정(B지점)이 관찰되었으며 침식 전 시료의 1~2 mm 영역(Fig. 2(b))과 유사한 미세구조를 가지고 있었다. 따라서 B40 시료의 42~65 mm 깊이에서는 슬래그의 침식

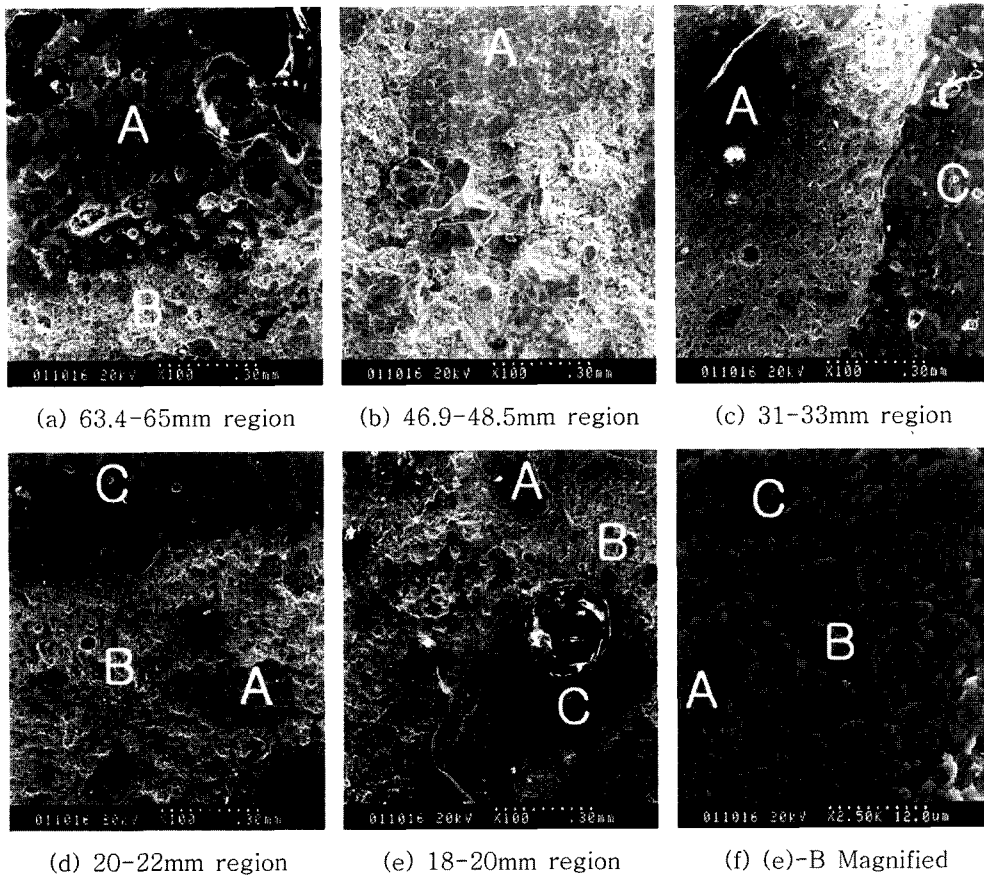


Fig. 4. SEM micrographs of sample B40, depth 10~65 mm from the slag face.

로 인한 구조변화가 나타나지 않았으며 단지 내화물 샘플과 유사한 구조가 비 균일하게 나타났다.

두 번째로 슬래그 면에서 20~42 mm의 시료로 전체 길이 22 mm로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45~62%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17~23%, ZrO<sub>2</sub> 6~20%의 성분 분포를 갖고 있었다. Fig. 4(c)는 슬래그 면에서 31~33 mm 영역으로 A영역은 기공이 없고 치밀하게 소성된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B영역은 작고 기공이 많은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정, C영역은 회색 투명한 ZrO<sub>2</sub> 결정, 어두운 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정들, 가장 어두운 바닥 배경면의 SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상(C지점)이 관찰되었다. Fig. 4(d)는 슬래그 면에서 20 mm 떨어진 20~22 mm 영역으로 Fig. 4(c)와 유사한 구조를 갖고 있었다. 기공이 없고 치밀하게 소성된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A지점), 기공이 많고 작은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자로 구성된 영역(B지점)이 관찰되었으며 회색 투명한 ZrO<sub>2</sub>, 어두운 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상, 바닥 배경면의 SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 관찰되었다. 이 깊이에서도 슬래그의 침식의 영향이 관찰되지 않았으며 단지 사용 전 내화물 샘플과 유사한 미세구조가 비 균일하게 관찰되었다.

세 번째로 슬래그 면에서 10~20 mm 위치의 전체길이 10 mm를 약 2.2 mm 간격으로 나누어 분석을 수행하였다. Fig. 4(e)는 슬래그 면에서 18~20 mm 영역으로 A영역은 기공이 없고 치밀하게 소성된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B영역은 작고 기공이 많은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C에서는 회색 투명한 ZrO<sub>2</sub>, 어두운 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자들, 가장 어두운 바닥 배경면의 SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 관찰되었다. 그러나 Fig. 4(e)의 B영역을 2500배 확대하여 [Fig. 4(f)] 분석하면 앞의 micrographs와의 차이를 볼 수 있다. 큰 입자가 보이는 A영역은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 높은 영역이고, 작은 결정형태를 보이는 B영역은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 구성되어 있다. 어두운 바닥면의 C는 EDX 분석결과 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>를 포함하고 있었다. Silicate 상의 CaO 존재로 미루어 보아 약 2 cm 정도까지 슬래그가 침투한 것으로 보인다.

Fig. 5는 B40의 마지막 시료인 slag 접촉면 쪽의 전체길이 10 mm를 정밀 분석한 micrographs로 침식 후의 미세구조를 보여준다. Fig. 5(a)는 슬래그 면에서 9~10 mm 로 A영역은 작은 입자로 구성된 Cr-rich (Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입

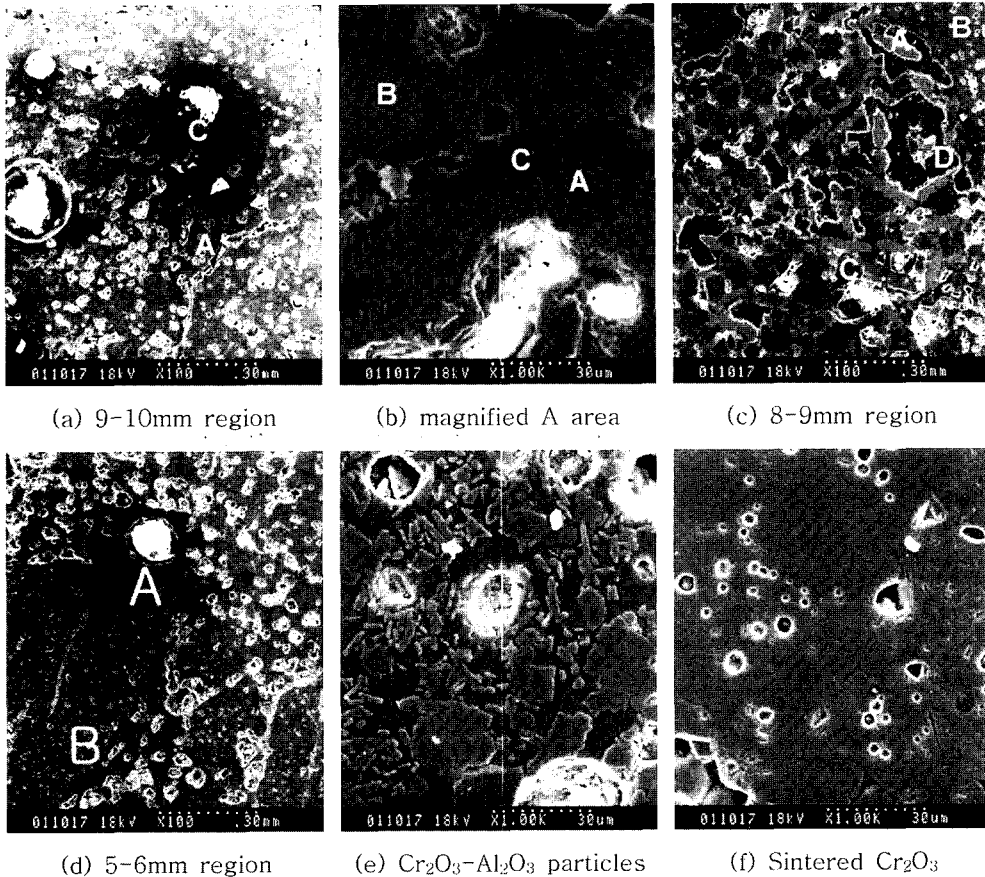


Fig. 5. SEM micrographs of sample B40, depth 5-9 mm from the slag face.

자, Al-rich  $(Cr,Al)_2O_3$ ,  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 상이 확인되었다. B 영역은 커다란  $Cr_2O_3$  결정이 있는 영역이고, C영역에서는 작은  $Cr_2O_3-Al_2O_3$  결정들이 깨져 있었다. Fig. 5(b)는 (a)의 A영역을 확대한 사진이다. 그림에서 보듯이 바닥의  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 상(C지점), 가장자리가 짙은 회색으로 둘러싸인 커다란  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  입자(B)와 작은  $Cr_2O_3-Al_2O_3$ (A지점)들이 관찰되었다. B의 입자의 가장자리는 짙은 회색을 띠고 있으며  $Al_2O_3$ 의 함량이 높았고, 입자의 중심으로 갈수록 색깔이 옅어지고,  $Al_2O_3$ 의 함량이 감소하였다. Fig. 5(c)는 슬래그 면에서 8-9 mm 영역으로 4가지 영역으로 구성되어 있다. 회색 투명한  $ZrO_2$  결정(A영역)과, 치밀하게 소성된  $Cr_2O_3$  결정(B영역),  $Cr_2O_3-Al_2O_3$  결정(C영역)으로 구성되어 있다.

Fig. 5(d)는 슬래그 면에서 5-6 mm 영역으로 기공(밝은 빛의 원 형상)주위에 어두운  $Cr_2O_3-Al_2O_3$  입자들(A영역)과 기공없이 치밀하게 소성된  $Cr_2O_3$  결정(B영역)으로 구성되어 있다. (e) 그림은 A영역을 1000배 확대한

사진이고 (f) 그림은 B영역을 1000배 확대한 사진이다. 따라서 침식이 심하게 일어난 부분은 Fig. 5(b)와 같이 작은  $Cr_2O_3-Al_2O_3$  입자로 구성된 부분이며, 이 곳에서도 비교적 큰 입자는  $Al_2O_3$ 의 함량이 높은 짙은 회색 가장자리를 갖고 있으며 이 입자들 주위에는 깨진 작은  $Cr_2O_3-Al_2O_3$  입자들을 볼 수 있다. 치밀하게 소성된  $Cr_2O_3$  영역에서는 입자구조가 변하지 않았으나 표면에 작은 기공을 형성하고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 침식은 슬래그의  $Al_2O_3$ 가 내화물의  $Cr_2O_3$ 를 치환시키면서 가장자리로부터 깨어져 미세한 조각들이 형성되면서 일어나는 것으로 보인다.

$Cr_2O_3$ 나  $(Cr,Al)_2O_3$ 에 비해  $ZrO_2$ 는 슬래그에 의한 침식에 영향을 덜 받는 것으로 보인다. Fig. 6은 슬래그 접촉면으로 3 mm 이내의 구간에서  $ZrO_2$ 가 밀집되어 있는 영역의 micrograph를 보여준다. Fig. 6(a)의 비교적 침식에 저항성이 높은 영역의 작은  $ZrO_2$ 는 크게 영향을 받지 않은 반면 침식이 심하게 일어난 영역의  $ZrO_2$ 는 (Fig.

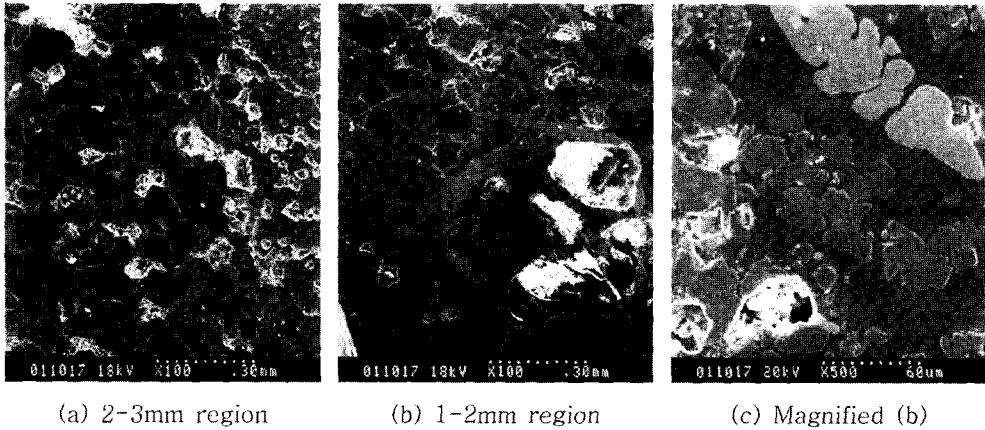


Fig. 6. SEM micrographs of  $ZrO_2$  containing area.

6(b)) 화학 성분 변화는 없었으나 침식 전 시료에서 보여졌던 원만한 곡선의 상 경계가 끊기거나 굴곡이 심해진 것을 볼 수 있다. Fig. 6(c)는 6(b)의 하단 중심을 확대한 micrograph로 전과 같이 가장자리가 짙은 회색의  $(Cr,Al)_2O_3$  입자들 옆에 조각난  $ZrO_2$ 를 볼 수 있다.

Fig. 7은 B40의 슬래그 접촉면의 micrograph로 A지점에서는 비교적 큰 입자들을 볼 수 있으나 B지점에서는 침식에 의해 형성된 화합물을 볼 수 있었으며 C지점은 부착되어 있는 슬래그가 관찰되었다. 전체 영역의 EDX 성분분석 결과 높은 함량의 Ca과 Fe를 포함하고 있었다. Ca의 경우 슬래그가 침투된 영역에서 높아진 Si 함량과 함께 검출 되어 슬래그의 침투도를 판단하게 하

였으나 Fe의 경우 슬래그 접촉면에서 1~2 mm 이내에서만 검출되어지고 더 깊은 영역에서는 배경농도 이상으로 검출되지 않았다.

슬래그 접촉면에서의 침식 mechanism을 설명하기 위하여 침식화합물을 포함한 슬래그 층을 쉽게 관찰 할 수 있는 D35, A50, 슬래그 tap 시료를 선택하였다. Fig. 8(a)와 (b)는 D35 시료로 Fig. 8(a) A지점에서는 어두운 배경에 분산되어 있는 결정상을 볼 수 있고, B지점에서는 같은 결정상이 밀집되어 있는 것을 볼 수 있다. A의 어두운 바닥면은 Ca-Al-Si의 유리상으로 확인되었고, A의 결정상과 B의 상은 모두 Cr-Fe상 이었다. 위의 XRD 결과를 참조하면 이 상은 spinel계의 chromite ( $FeCr_2O_4$ )로 추정할 수 있다. Fig. 8(b)는 (a)의 A지점을 확대한 것으로 슬래그의 Ca-Al-Si의 유리상에 상 경계가 뚜렷한 chromite를 볼 수 있어 슬래그 부식면에는 슬래그의 FeO와 내화제의  $Cr_2O_3$ 가 반응하여 형성된  $FeCr_2O_4$ 의 형성이 두드러짐을 알 수 있다. 슬래그에 보이는 가늘고 침상의 결정은 주성분은 Si-Fe-Al이었으나, 같은 시료의 XRD 분석에서 뚜렷한 결정상을 확인할 수 없었다. Fig. 8(c)와 (d)는 슬래그 tap의 침식면 시료로 8(c)는 크게 3가지 영역으로 구분되어진다. 첫 번째로 A지점의 슬래그 침투로 인한 Cr-Fe rich 영역, Cr-Al 결정(B지점)이 확인되었으며, 바닥면(C지점)의 Ca-Al-Si의 유리상이 관찰되었다. Fig. 8(d)는 B지점을 확대한 micrograph로 Fig. 8(b)에서 관찰된 chromite 결정상이 밀집되어 층을 이루고 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 8(e)와 (f)는 A50의 슬래그 접촉면을 보여준다. Fig. 8(c)의 A지점에서는 Cr-Fe의 상이 뚜렷한 상경계 없이 연속적으로 존재하였고, B지점에서는 슬래그의 Ca-Al-Si로 구성된 유리상에 분리되어 있는 chromite 결정상이 확인되었다. Fig. 8(f)는

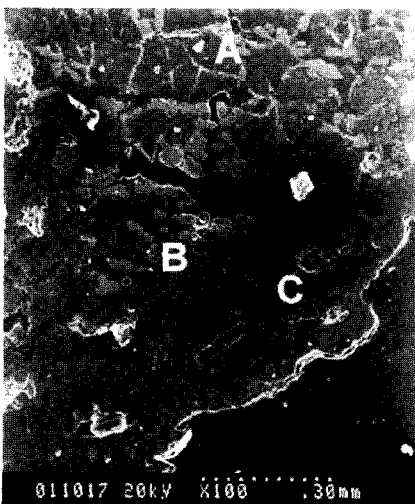


Fig. 7. SEM micrographs of slag face of B40.

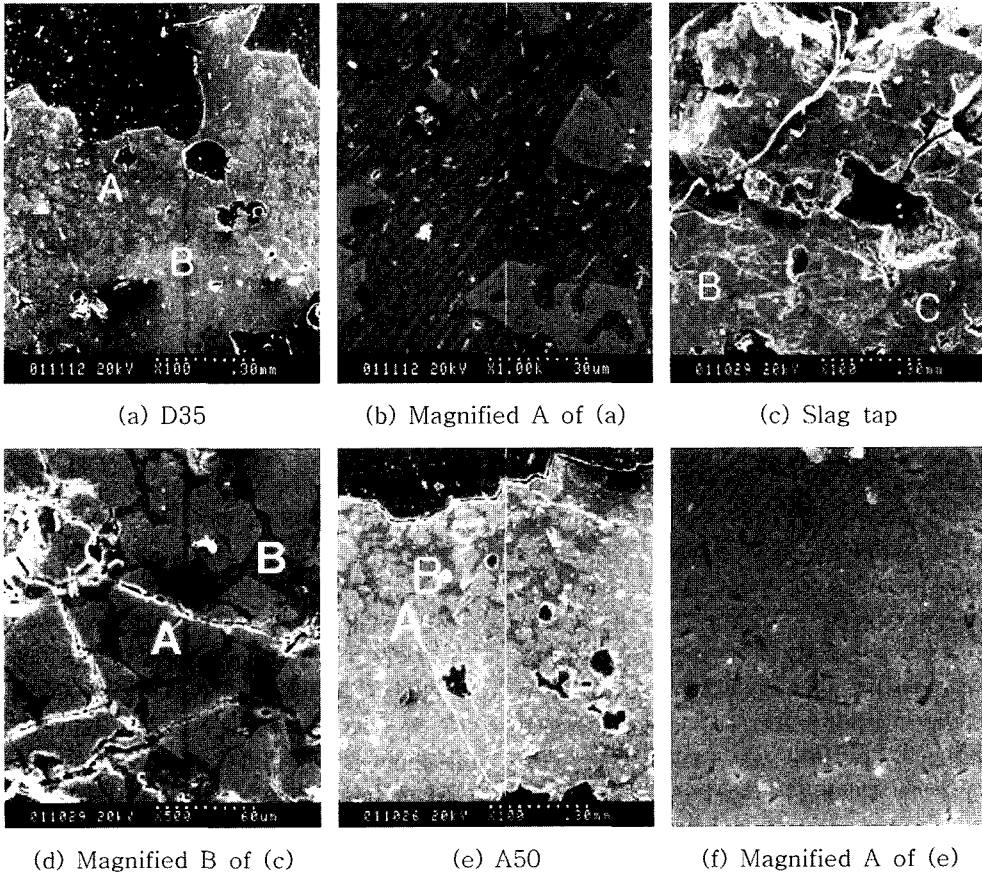


Fig. 8. SEM micrographs of slag face of D35 (a, b), Slag tap (c, d), and A50 (e, f) samples.

A영역을 확대한 것으로 8(d)의 슬래그 tap 보다 더욱 밀집된 chromite 층을 이루고 있는 것을 볼 수 있다.

크롬질 내화제에서 FeO 에 의한 침식은 문헌에 보고된 바 있다. Rawer 등<sup>10)</sup>은 75~25비의  $Cr_2O_3-Al_2O_3$ 의 내화물의 침식연구에서 침식경계면에 국한된  $(Fe,Cr)_3O_4$ 의 형성을 보고하였으며 크롬질 내화제에서 spinel 상의 형성을 보고한 5개의 논문을 인용하였다.  $Cr_2O_3$ 이 알루미늄 내화제의 조성분으로 포함되어 있는 경우에도 Cr을 포함하는 spinel 층이 슬래그 경계에 형성되었음도 보고되었다<sup>10)</sup>. 그러나 Gao와 Zhang<sup>11)</sup>은 광학 현미경을 이용한 크롬질 내화물의 침식 상 분석에서  $(Cr,Al,Fe)_2O_3$ 의 형성을 보고하였으나 이는 XRD 등의 결정 분석이 뒷받침되지 않아 신뢰하기 어려운 결과로 보인다.

이에 반하여 슬래그의  $Al_2O_3$ 에 의한  $Cr_2O_3$  침식은 문헌에 보고된 바 없다. Rawer 등<sup>10)</sup>은 문헌을 인용하여 용점이 낮은  $Ca(CrO_2)_2$ 의 형성을 보고하고, CaO를 FeO와 함께 침식에 영향을 주는 성분으로 정의하였으나 본 연

구에서는  $Ca(CrO_2)_2$ 의 형성을 뒷받침할 어떤 증거도 찾지 못하였다.

EDX에 의한 내화물 유리상의 성분 분석을 통하여 각 시료에서 슬래그 침투 깊이의 반 정량적 측정이 가능하였다. 슬래그가 침투한 영역의 유리상의 Si와 Ca의 농도는 사용 전 시료의 값보다 높은 수치를 보여 주었다. 각 시료에서의 침투 깊이를 높이 별로 정리하면 D35, 1~2 cm; D40, 3~4 cm; D50, 5~6 cm; B40, 2 cm; A50, 3 cm; Slag tap, 2~3 cm이었다. 온도가 낮은 슬래그 tap을 제외하면 이 경우에도 슬래그 침투도는 아래로 갈수록 증가하는 것을 볼 수 있다.

3-2-3. XRF에 의한 성분분석을 통한 침식깊이 측정  
각 내화물 샘플을 1 cm 간격으로 1g의 시료를 만들어 깊이에 따른 성분분석을 수행하였다. 분석의 예로 A-50의 결과를 Table 2에 요약하였다. Table 2에서 보면 0~1 cm의 샘플에서  $Fe_2O_3$ 의 함량이 4.51%에서 1.02%로 급격히 줄어들며 그 이후에는 1% 이하로 Table 1의 같은



**Table 2. Composition changes of A50 sample determined by XRF analysis.**

Depth	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
0~1 cm	13.3	21.55	4.51	3.60	44.35	9.19	1.48	0.07	1.04	0.21	0.69
1~2 cm	12.3	23.86	1.02	2.82	46.49	10.65	0.36	0.06	1.44	0.18	0.85
2~3 cm	13.75	26.97	1.07	3.40	38.17	13.75	0.52	0.06	1.52	0.08	0.70
3~4 cm	10.42	23.40	0.84	2.69	50.87	9.41	0.34	0.05	1.07	0.04	0.88
4~5 cm	8.78	25.99	0.80	2.30	48.39	11.40	0.33	0.05	1.13	0.03	0.80
5~6 cm	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

**Table 3. Comparison of slag penetration depth (cm) determined from XRD, SEM/EDX, XRF analyses.**

Sample	D35	B40	D40	A50	D50	Slag Tap
XRD	1	1	2	3	4	3
SEM/EDX	1~2	2	3~4	3	5~6	2~3
XRF	1~2	1~2	3~4	4	3~4	1-2

방법으로 측정된 침식 전 시료의 농도를 유지한다. SiO<sub>2</sub>와 CaO의 농도는 깊이에 따라 감소하는데 SiO<sub>2</sub>는 약 13%에서 4 cm 이후 침식 전 시료의 농도로 감소하였고 CaO 함량은 2~3 cm까지 3%로 성분이 증가했음을 알 수 있다.

다른 시료의 경우를 살펴보면 Slag tap 시료에서는 약 2 cm 영역까지 Fe가 많이 존재하였고 2 cm 영역까지 spinel 결정상이 검출된 XRD 결과와 일치된다. 반면에 B40 시료의 경우는 Fe의 함량이 거의 일정하게 낮은 농도를 유지하고 있었으며 XRD 분석에서도 spinel 상이 검출되지 않았다. 이 두 시료를 제외한 모든 다른 시료의 경우 첫 1 cm에서 높은 Fe 농도를 갖고 있고 그 이후는 낮은 농도를 보여주었다. 또한 Si와 Ca의 농도는 깊이에 따라 감소하였고 Al은 특별한 경향을 보이지 않았다. 따라서 XRF 성분 분석 data도 SEM/EDX 분석의 결론을 뒷받침 해준다: 내화물이 슬래그에 의해 침식 당하면 먼저 슬래그 성분중의 FeO가 먼저 내화물의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 표면에서 완전 소모되어 더 깊은 깊이로 침투되는 슬래그에는 FeO가 존재하지 않는다. 침투되는 슬래그에 의해 CaO, SiO<sub>2</sub>의 농도는 증가하고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>의 상대적인 농도는 감소하게 된다. 슬래그와 내화물에 비슷한 농도로 포함되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 특별한 경향을 보여 주지 않는다.

위와 같이 SiO<sub>2</sub>와 CaO의 농도 감소에서 슬래그 침투 깊이를 추정할 수 있다. 각 시료에서의 침투도를 다른 방법으로 결정된 것과 비교하면 Table 3과 같다. 온도가 상대적으로 낮은 slag tap을 제외하고, 일반적으로 주입구에서 아래로 내려갈수록 내화물의 슬래그 침투도가 증가함을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

크롬계 내화물의 침식은 슬래그의 FeO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 반응하여 일어나는 것으로 추정된다. 1차적으로 내화물의 슬래그 접촉면에서 슬래그의 FeO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 형성한다. 슬래그의 FeO가 모두 소모된 후 슬래그의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자와 반응하여 (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하고, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 가장자리로부터 깨어져 미세한 입자를 형성한다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침식정도는 입자 크기와 치밀도에 따라 달라짐을 볼 수 있었는데 입자가 클수록, 치밀도가 높을수록 내침성이 증가하였다. 반면에 ZrO<sub>2</sub>는 화학적 침식은 일어나지 않았으나 슬래그 접촉면 부근에서 상 경계의 굴곡이 심해지거나 입자가 절단되는 물리적 침식의 영향을 받는다. 슬래그의 침투도는 일반적으로 석탄 주입구에서 밑으로 내려갈수록 증가하나 슬래그 tap에서는 감소하였다.

#### 감사의 글

시료를 제공해 주신 고등기술원에 감사드립니다. 본 연구는 산업자원부 지원과제 2000-N-CO02-P-01, "가스화 복합 시스템 연계 실증 및 모사기술 개발"의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. 김상돈: 석탄에너지 변환기술, 민음사 (1986).
2. 윤용승, 정석우, 김원배: "전식 가스화기 시료의 선전인자 및 변화에 따른 가스화 특성과 주요 운전상 문제점", 에너지공학, 10(2), 90 (2001).
3. 윤용승: "가스화기술을 이용한 수소제조 기술", 에너지공학, 13(1), 1 (2004).
4. 박태준, 김재호, 손성근, 이재구, 홍재창, 김용구, 최영찬: "1 t/d급 습식 분류상 석탄 가스화기에서의 석탄 가스화 특성 연구", 에너지공학, 8(4), 553 (1999).
5. Oh, M.S., E.F. DePaz, D.D., Brooker, J.J. Brady and Decker: "Effect of crystalline phase formation on

- coal slag viscosity”, *Fuel Proc. Tech.*, 44, 191 (1995).
6. Groen, J.C., D.D., Welch, P.J. and Oh, M.S. “Gasification slag rheology and crystallization in titanium-rich, iron-calcium-aluminosilicate glasses”, *Fuel Proc. Tech.*, 56, 103 (1998)
  7. 김환: *내화재료공학*, 대한내화물 공업협동조합 (2000).
  8. Dogan, C., Kwong, K.-S., Bennett, J., Chinn, R. and Dahlin, C.: “Improved refractories for IGCC systems”, *Industrial Heating* (2002).
  9. Rawer, J., Collins, K. and Peck, M.: “Oxides reactions with a high-chrome sesquioxide refractory”, *J. Mat. Sci.*, 36, 4837 (2001).
  10. Chan, C.-F. and Ko, Y.-C.: “Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on slag resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  refractories”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(10), 2857 (1992).
  11. Guo, Z.-Q., Hah, B.-Q. and Dong, H.: “Effect of coal slag on the wear rate and microstructure of the  $\text{ZrO}_2$ -bearing chromia refractories”, *Ceramics International*, 23, 489 (1997).