

크롬계 가스화기 내화물의 부식에 의한 미세구조 및 성분변화

김한분, 박윤경, 정석우*, 오명숙,
홍익대학교 공과대학 화학공학과
고등기술연구원 Plant Engineering 센터*

Changes in the Microstructure and Composition of the Chromia Coal Gasifier Refractory by Corrosion

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 주로 내화물로 구성되어 있다. 내화물과 슬래그와의 침식반응은 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 작을 것이 요구된다.^{[2][3]} 본 논문에서는 여러 종류의 석탄을 주입하여 1000시간 이상 운전한 고등기술원의 건식가스화기 내화물 샘플을 SEM/EDX, XRD, XRF 분석을 통해 슬래그와 내화물의 침식반응 결과를 요약한다.

2. 고등기술원 가스화기 Refractory corrosion 분석 실험

대우 고등기술원(IAE) 건식 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 석탄주입노즐은 90°를 이루며 설치되어 있으며 샘플은 A하단-50cm, B하단-40cm, D하단-35, 40, 50cm, 슬래그 Tap에서 모두 6개의 샘플이 채취되었다. 본 논문에서는 D-35, D-40, D-50 샘플에서 채취한 시료를 1cm 간격으로 절단하여 XRD 결정분석, XRF 성분분석을 수행하였고, SEM에 의한 미세구조분석을 통하여 슬래그에 대한 내화물 침식 및 반응을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 사용전 크롬계 내화물 샘플의 미세구조

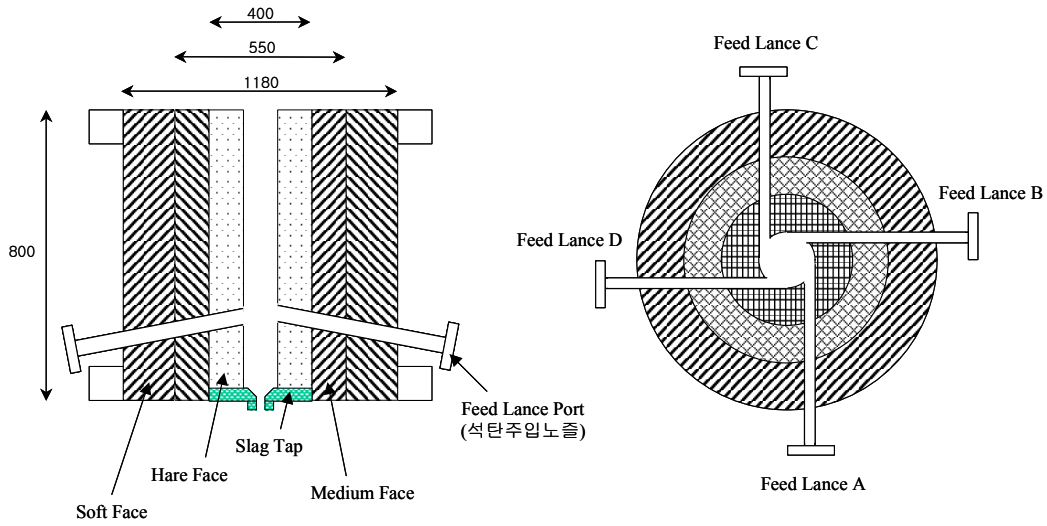


Figure 2.1 Inside structure of IAE gasifier

사용전의 내화물 샘플을 가지고 소성 표면에서 안쪽으로 이동하면서 SEM/EDX 분석을 수행하였다. 그림 3.1-(a)는 대표적인 순수한 내화물의 미세구조 영역으로 크게 3가지 영역으로 구분되어 있다. 첫째로 상단부분의 Zr-rich (A영역)로 ZrO_2 형태로 존재하고, 둘째로 기공이 없고 치밀하게 소성된 Cr 결정들과(B부분) 작은 Cr 입자들(C부분)이 Cr_2O_3 형태로 존재한다. 마지막으로 A영역에 존재하는 ZrO_2 결정사이에 Si는 Al과 함께 silicate로, Al은 Cr-Al oxides 혹은 silicate 형태로 어두운 바닥 배경면에 존재함이 관찰되었다. 그림 3.1-(b)그림은 매우 커다란 Zr이 많이 관찰되는 영역으로 작은 Cr 결정도 소량 존재하였고 (c)는 Cr 결정이 존재하는 영역으로 세부적으로는 치밀하고 큰 입자의 Cr 결정(A부분)과 기공이 많고 작은 결정(B부분)으로 구분되어 있다. 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]

기타 다른 영역에서도 그림3.1에서 보여진 여러 형태의 미세구조가 불균일하게 혼재되어 있음이 관찰되었다. 각각의 영역에서 $1mm^2$ 당 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.

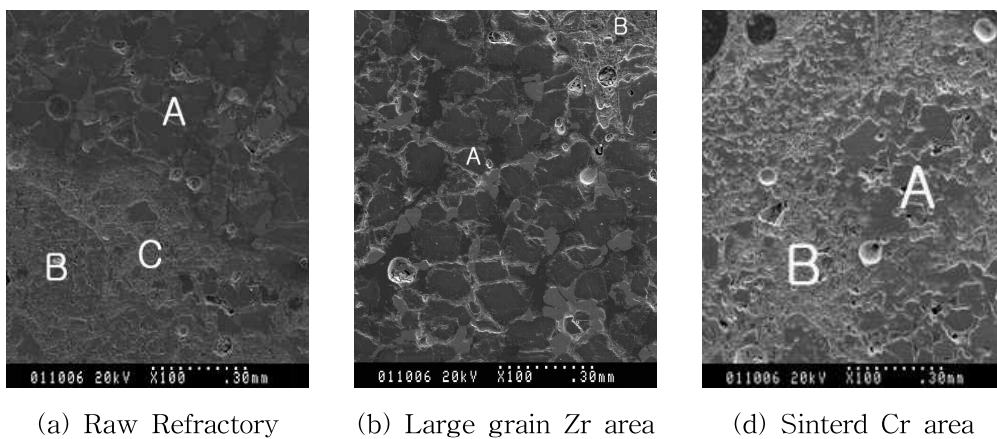


Figure 3.1 SEM micrographs of 3-6mm Chromia Refractory sample

3.2 침식된 내화물 시료 D하단 샘플

D-35, D-40, D-50 샘플의 전체 길이는 각각 3.5cm, 9cm, 8cm 정도이었다. 슬래그가 닿은 부식면에서 안쪽 내화물 방향으로 1mm 또는 2mm 간격으로 SEM/EDX 분석을 수행하였다. 그림 3.2-(a)는 D-35 시료로 슬래그와 접촉하는 슬래그 부식면의 그림이다. A영역에서는 작고 깨져 있는 Cr-Fe 입자와 어두운 바닥면에 Ca-Al-Si의 silicate상이 확인되었다. B영역은 Cr-Fe 입자가 밀집되어 있음이 관찰되었다. (b)는 A영역의 작게 깨져 있는 Cr-Fe 입자를 확대한 그림으로 EDX 분석결과 사각형 형태의 결정은 Cr-Fe 입자, 어두운 바닥면은 Ca-Al-Si의 Silicates상이었으며 가늘고 침상의 결정은 주성분은 Si-Fe-Al 이었고, 6.12%의 Mg가 포함되어 있었다. 이는 슬래그의 침식으로 인하여 생긴 silicate상과 Mg를 포함한 Spinel 결정이 생긴 것으로 보인다. 다른 D-40, D-50 시료에서도 동일한 Cr-Fe 입자가 슬래그 부식면에서 관찰되었다. 이를 통해 첫 번째로 슬래그의 Fe과 내화물의 Cr이 반응하여 Cr-Fe 입자를 형성함을 알 수 있었다.

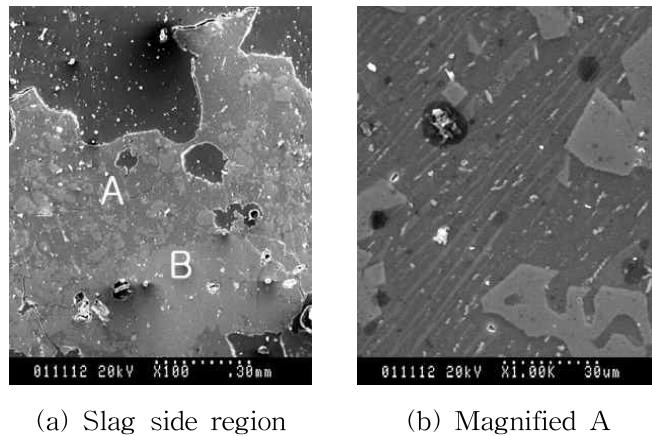
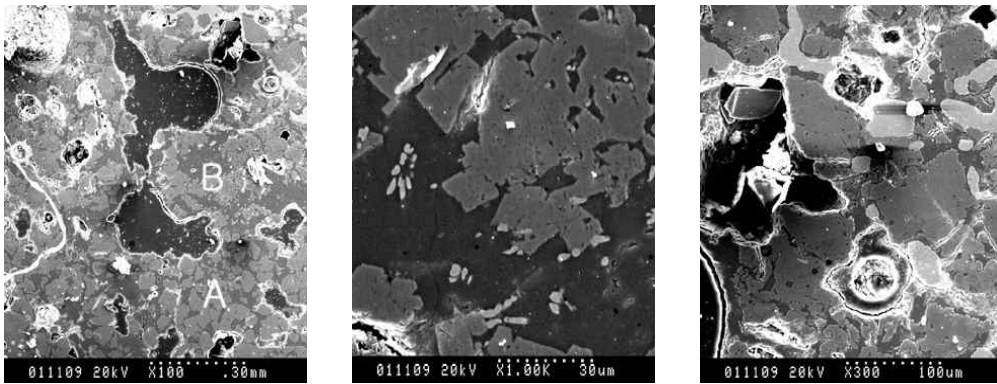


Figure 3.2 SEM micrographs of the Slag side of D-35 refractory sample

그림 3.3-(a)는 D-40 시료로 슬래그 부식면에서 내화물 안쪽으로 2-3mm 영역의 SEM 사진이다. 아랫부분의 슬래그의 침식으로 인한 Cr-Fe 입자(A영역)가 존재하고 A영역에서 B영역으로 갈수록 Fe의 함량이 줄어들을 EDX 결과 확인되었다. 또한 상단부근에서 슬래그 침식으로 인한 Cr-Al 입자(B영역)가 존재하였다. 즉 슬래그의 침식으로 인하여 처음에는 슬래그의 Fe와 내화물의 Cr이 반응하여 Cr-Fe 결정이 형성되고, 그 다음으로 Al과 반응하여 Cr-Al 결정이 생긴 것으로 보인다. (b)는 Cr-Fe 입자를 확대한 그림이고 (c)는 슬래그 침식으로 인한 Cr-Al 입자를 확대한 사진이다. (c)그림의 커다란 Cr 입자에서 입자 가장자리로 갈수록 Al의 함량이 높아지고 또한 작은 입자일수록 상대적으로 Al 함량이 높음이 EDX 결과 확인되었다.

그림 3.4는 D-35, D-40, D-50 각각의 시료에서 침식된 영역의 SEM 사진이다. (a)는 D-35 시료로 작은 입자의 Cr-Al 결정과 바닥의 silicate상이 관찰되었으며 약 3cm까지 슬래그에 의한 침식이 일어났다. (b)는 D-40 시료의 32-33mm 영역으로 슬래그 침식을 받지 않은 Cr 입자(A영역)와 하단부근에 슬래그 침식으로 인한 Cr-Al 입자가 관찰되었다. 따라서 슬래그 침식은 약 3-4cm 지점까지 일어난 것으로 보인다. (c)그림은 D-50 시료의 52-54mm 영역으로 하단의 A지점은 침식의 영향을 받지 않은 Cr 입자가, 어두운 B지점은 Ca를 포함한 silicate상이, C지점은 작은 Cr-Al 입자가 관찰되었으며 약 5-6cm 지점까지 침식이 일어난 것으로 보인다.

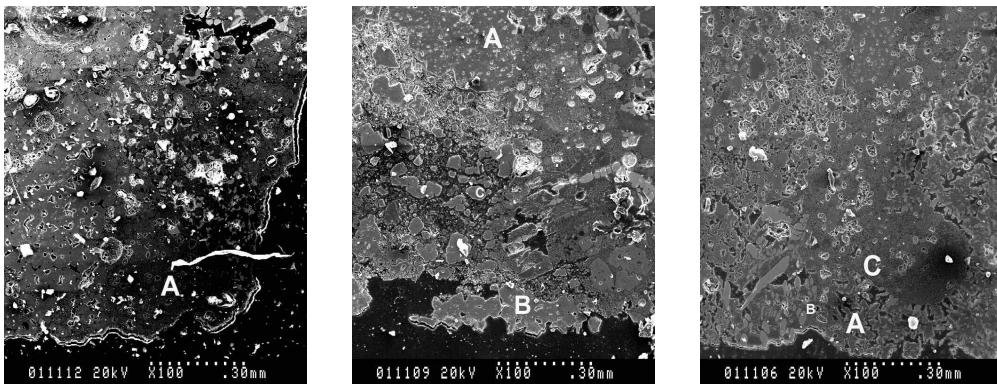


(a) 2-3mm region

(b) Magnified A

(b) Magnified B

Figure 3.3 SEM micrographs of 2-3mm region of D-40 refractory sample



(a) 27-29mm in D-35

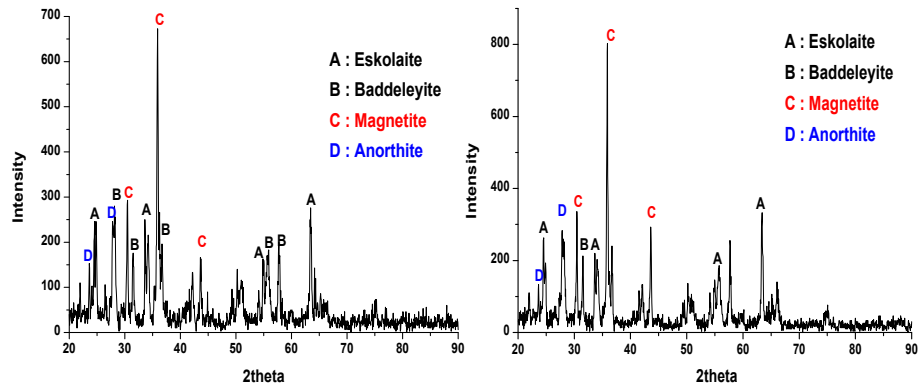
(b) 32-33mm in D-40

(b) 52-54mm in D-50

Figure 3.4 SEM micrographs of D sample

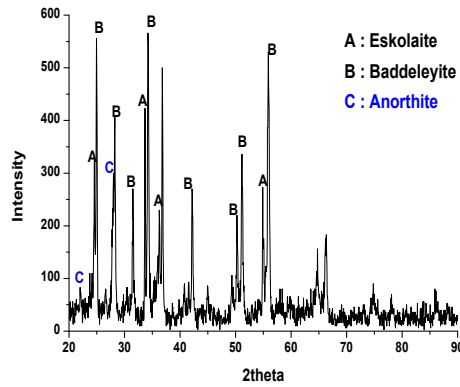
그림 3.5는 각각의 시료에서 슬래그와 접촉하는 0-1cm 영역의 XRD 결정분석 결과로, (a)의 D-35 및 (b)의 D-40 시료의 슬래그 부식면에서 magnetite(FeCr_2O_4) 결정과 슬래그 침투로 인한 anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 결정이 관찰되었다. 이는 슬래그의 Fe과 내화물의 Cr과 반응하여 결정이 형성되었음을 입증한다. 반면에 (c)그림의 D-50 시료는 anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 결정만이 확인되었는데 이는 XRF 성분분석 결과로 분석하여 볼 때 Fe의 함량이 1.49%로 적게 포함되어 있어 XRD 결정 peak으로 검출되지 않은 것으로 보인다. 또한 D-35 시료에서는 약 2-3cm 영역까지 anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 결정이 나타났으며, D-40 및 D-50 시료는 3-4cm 영역까지 anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 결정이 나타났다. 이를 통해 내화물의 기공을 통해 슬래그 침투에 의한 anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) peak이 약 3-4cm영역까지 나타남을 알 수 있었다.

표 3.3과 그림 3.6은 D-40 시료의 XRF 분석에 의한 성분으로 0-1cm 영역에서 Fe_2O_3 의 함량이 7.53%이었다가 1-2cm에서는 1.10%로 급격히 줄어들며 CaO 함량은 3-4cm 영역까지 약 3%로 나타났다. 이를 통해 첫 1cm 시료에서만 높은 Fe 농도를 갖고 있고 이 후 거의 낮은 농도를 보여준다. 또한 Silicate 상을 나타내 주는 Si와 Ca 농도는 깊이에 따라 감소함을 알 수 있었다. 이 결과는 FeO 함량에 의한 침식이 CaO에 의한 침식보다 더 심각하다고 발표한 연구보고서의 결과와 유사하다.^[5] 따라서 D-40 시료는 약 3-4cm 영역까지 침식당했다고 여겨진다.



(a) 0-1cm region of D-35

(b) 0-1cm region of D-40



(c) 0-1cm region of D-50

Figure 3.5 XRD data of Refractory D sample

Table 3.1 Composition changes in D-40 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
0-1	13.65	18.69	7.53	3.48	47.96	4.71	2.32	0.09	0.63	0.20	0.74
1-2	10.85	22.10	1.10	2.97	52.04	8.46	0.36	0.06	1.02	0.19	0.85
2-3	12.11	24.02	0.84	3.22	48.46	8.56	0.44	0.06	1.34	0.13	0.82
3-4	9.14	24.08	0.76	2.80	52.31	8.66	0.33	0.06	0.91	0.03	0.92
4-5	7.92	24.80	0.71	2.23	51.77	10.16	0.37	0.06	1.12	0.02	0.85
5-6	8.45	25.03	0.79	2.04	49.42	11.92	0.34	0.06	1.11	0.03	0.80
6-7	8.07	24.91	0.75	2.06	51.83	10.36	0.30	0.05	0.81	0.03	0.83
7-8	9.39	27.45	0.86	2.19	46.26	11.60	0.36	0.06	1.09	0.04	0.71
8-9	8.10	24.10	0.71	2.08	51.85	11.04	0.34	0.06	0.86	0.04	0.83
9-10	7.37	24.64	0.75	2.24	52.42	10.41	0.35	0.05	0.91	0.03	0.84
Unused	8.31	24.61	0.72	1.79	52.73	9.42	0.32	0.07	1.00	0.03	1.00

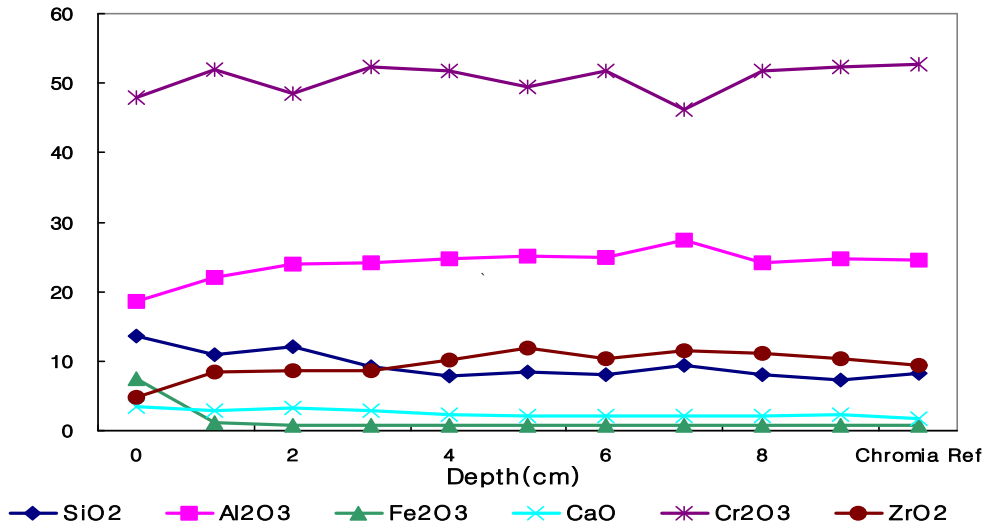


Figure 3.6 Compositions Distribution of D-40 Refractory

4. 결론

고등기술원의 건식가스화기 반응기 내부에 사용중인 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 내화물의 미세구조 분석결과, 침식은 슬래그의 Fe와 Al이 내화물의 Cr과 반응하여 일어난 것으로 보인다. 우선 슬래그 Fe가 내화물의 Cr_2O_3 과 반응하여 FeCr_2O_4 입자를 형성한다. 이 후 슬래그의 Al과 Cr_2O_3 과 반응하며 커다란 Cr_2O_3 입자의 가장자리로 갈수록 Al 함량이 높아진다. 또한 입자 크기가 작을수록 Al의 함량이 높다. 슬래그의 침투로 인한 Ca을 포함한 Silicates상이 관찰되었다. 침식의 성향은 대체로 작은 Cr_2O_3 입자, Zr-rich 입자가 존재하는 영역, 치밀하고 커다란 Cr_2O_3 입자 순서로 침식이 잘 일어남을 알 수 있었으며 시료 위치에 따른 영향은 관찰되지 않았다. XRD 분석결과 첫 1cm 시료에서만 magnetite(FeCr_2O_4) 결정 peak이 검출되었으며, 3-4cm 영역의 깊이에서는 슬래그 침투로 인한 anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) peak이 검출되었다. 반면에 Cr-Al 화합물을 나타내는 peak은 찾지 못하였다. XRF/EDX 분석결과 첫 1cm 이내 시료에서 가장 높은 Fe 농도를 갖고 있었고 그 이후는 거의 낮은 농도를 보여 주었다. 또한 안쪽 깊이로 갈수록 Si와 Ca의 농도는 감소하였다. 반면에 Al은 특별한 경향을 볼 수 없었다.

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 ZrO_2 -bearing 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)