

석탄가스화기에서의 내화물의 선택과 시험방법

김한봄, 오명숙

홍익대학교 대체에너지 연구실

1. 서론

IGCC 발전소의 핵심기술은 석탄 가스화기이다. 가스화 반응기에 도입되는 석탄은 산소와의 연소, 수증기와의 반응, CO₂와의 반응을 하여 가스화된다. 반응기의 종류에 따라 반응 조건이나 반응물이 다양한데, 반응기는 형태에 따라 고정층, 유동층, 이동층 및 분류층으로 분류된다.^[1] 이들 중 분류층 가스화기가 널리 쓰이고 있다. 1200~1500℃의 고온, 20~60기압의 고압에서 작동되는 분류층 가스화기에서 가스화기의 내부는 내화물로 구성되어 있다. 내화물을 부식이나 다른 물리적 손상은 내화물의 수명을 단축시켜 잦은 내화물 교체에 의한 장기간의 조업중단을 초래하게 된다. 따라서 석탄가스화 복합발전에 있어서 가스화기를 보호하고 효율을 높이는데 내화물의 선택은 매우 중요하며 내화물의 성분 및 여러 가지 성질을 고려해야 한다.

일반적으로 내화물의 알루미나 함량을 증가하면 기계적 강도가 증가하고 화학적 침식에 대한 내식성도 증가한다. 또한 슬래그의 저항성을 위해 Al₂O₃와 Cr₂O₃의 적절한 혼합이 필요하며 내화물의 연화, 변형의 적도인 내화도의 감소를 방지하기 위해서는 CaO/SiO₂의 적절한 비율도 중요하다. 일반적으로 슬래그의 염기도가 높을수록 점성도는 떨어진다.^[2] 특히 분류층 반응기를 사용하는 경우 운전조건이 고온고압이므로, 고온에 견디며 열전도율이 낮은 내화물을 선택해야 하고 화학적 침식 및 슬래그의 저항성 등을 고려해야 한다.

본 자료에서는 일반적인 내화물의 및 내화물의 손상기구에 대해 기술하고, 국내·외 슬래그에 의한 내화물 침식실험 방법에 대하여 요약하고자 한다.

2. 본론

2.1 내화물

2.1.1 내화물의 정의

내화물이란 고온에서 쉽게 무르거나 녹지 않고 견디는 비금속 무기 재료를 일컫는 말로, 내화 재료라고도 부른다. 일반적으로 내화물은 여러 가지 원료나 재료를 사용 특성에 맞도록 잘 조합하여 일정한 형상으로 만들어 열을 가하거나 높은 온도로 구워 만든다. 이는 철, 알루미늄, 구리 등의 금속을 녹이는 용해로와 이를 운반 처리하는 용기 및 장소에 사용될 뿐만 아니라 시멘트 소성로, 도자기 소성로, 유리 용해로 등 각종 공업용 요로에 사용된다. 내화물을 정의할 때의 '고온'을 한국공업규격(KS)과 독일공업규격(DIN)에서는 SK 26번, 곧 섭씨 1580도 이상으로 규정하고 있으나, 미국 규격(ASTM)에서는 내화 점토질 벽돌의 경우 P.C.E 15번, 곧 섭씨 1430도 이상으로 규정하고 있다. 그러나 SK나 P.C.E번호로 나타내는 내화도는 여러 성질 가운데 오직 열의 작용에 견디는 성능만을 기준으로 한 것이므로 내화물의 품질이 내화도에 의해 대표되는 것만은 아니다.

2.1.2 내화물의 분류

내화물은 그 사용 목적에 따라 알맞은 성질과 모양을 가져야 하므로 그 종류도 다양하고 분류방법도 여러 가지가 있다. 내화물은 화학적 성질, 주원료, 주요 화학성분, 주요광물, 열처리 방식, 모양, 내화도, 용도 등에 따라서 분류할 수 있으나 화학적 성질 및 주원료에 따른 분류법이 가장 많이 사용된다. 여기서 산성, 중성, 염기성이라는 것은 내화물의 주요 화학성분이 산성, 중성, 염기성이라는 뜻이며 각각 RO_2 , R_2O_3 , RO 의 화학식을 가지고 있다. 표1은 화학성분이 산화물일 경우 성분, 주원료 종류 및 화학적 성질과의 관계를 나타낸 것이다.

내화물은 그 형태에 따라 일정한 형태를 갖춘 것을 정형 내화물이라 하고 일정한 모양을 가지지 않고 분말상태 그대로 현장에서 물 등을 넣어 혼련하여 필요한 형태로 사용하는 것을 부정형 내화물이라 하며, 열처리 방식에 따라서 분류하면 소성내화물(burned refractories), 불소성내화물(unburned refractories), 전용내화물(fused refractories)로 구별된다. 소성내화물은 성형후 소성시킨 것이며, 불소성 내화물은 화학적 결합제를 가하여 성형후 건조만 하고 소성을 하지 않은 것이고 전용 내화물은 원료를 전기로에서 용융시켜 주조한 것이다.

일반적으로 내화물은 높은 열이나 갑작스런 열의 변화에 견뎌야할 뿐만 아니라, 용적이 안정되고, 기계적 강도가 높아야하며, 가스나 용융체 또는 고체 등과 접촉할 때 서로 반응하지 않고 침식되거나 마모되지 않는 특성을 지녀야 한다.

2.1.3 내화물의 용도

공업용 요로는 근대 공업에 필요한 재료를 만드는 데에 쓰이는 매우 중요한 공업적 장치로 도자기, 시멘트, 유리공업에서 뿐만 아니라 제철 및 그밖의 금속 처리 공업, 화학 공업, 발전 산업에 이르기까지 그 사용 분야는 대단히 넓고 다양하다. 또 공업용 요로의 종류도 많고 그 형태도 여러 가지다. 따라서 각 산업 분야의 노재로 사용되는 내화물이 어떤 구조적 특징에서 어떻게 사용되고 있는지를 살펴봄으로써 내화물 공업이 각종 산업의 발달에 끼친 영향을 알아보자.

2.2 내화물의 손상기구

내화물의 손상원인은 내화물의 종류, 사용조건 등에 따라 다르다. 그리고 일반적으로 손상원인은 한가지 이상의 복합적 인자에 의해 이루어지며 또한 높은 온도에서 일어나고 결정되기 때문에 손상원인을 명확하게 규명하기는 매우 어렵다. 일반적으로 내화물의 손상기구는 아래와 같다.

2.1.1 마모(Abrasion)

마모는 물질의 표면에서 일어나는 기계적 손상을 의미한다. 일반적으로 마모는 흔들림, 마찰, 충격 등의 원인에 의한다. 하지만 이러한 인자들의 작용은 단순하지 않고 복잡하게 관계하여 마모를 일으킨다. 내화물의 주요 마모원인은 로내의 높은 온도에서 발생하는 가스 속의 먼지 입자들과 로내로 장입되는 장입물에 의한 충격마모가 가장 크다. 충격각도는 재료와 직각일 경우가 가장 큰데 충격입자의 크기가 골재보다 작을 경우에는 각도에 관계가 없

Table 1. Refractories classification according to
Chemical properties and Composition^[3]

분류	성질	주 원료종	주 화학성분	주 구성광물
분류명	산성	규석질	SiO ₂	Cristobalite-tridymite-quartz
		반규석질	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Cristobalite-mullite-quartz
		샤모트질	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Mullite-cristobalite
		점토-탄화규소질	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiC	Mullite-cristobalite-흑연-탄화규소계
		지르콘질	ZrO ₂ -SiO ₂	지르콘계
	중성	고알루미나질	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Mullite-Corundum 계
		탄화규소질	SiC	탄화규소계
		알루미나-탄소질	Al ₂ O ₃ -C(SiC)	Corundum-흑연(-탄화규소)계
		크롬질	FeO-MgO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Chromite-spinel계
		스피넬질	MgO-Al ₂ O ₃	Spinel계
	염기성	마그네시아-크롬질	MgO-FeO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Periclase-chronite계
		마그네시아질	MgO	Periclase계
돌로마이트질		MgO-CaO	Periclase-calcia계	
마그네시아-탄소질		MgO-C	Periclase-흑연계	

Table 2. 내화물의 용도

산업분야	사용처
철강 금속	용광로, 전기로, 전로, 열풍로, 용선 예비 처리 설비, 제강 및 일반 래들, 리액터, 열처리로
비철 금속	동용해로, 알루미늄 용해로, 납 및 아연 제련용로
요업 (유리, 시멘트 등)	시멘트 회전로, 유리 용해로, 석회 소성로, 도자기 소성로, 내화물 소성로
화학	석유 공업로, 화학 공업용 회전로, 황화 소다 제조용 반사로
기타	열병합 발전설비, 각종 소각로, 일반 가열로

다. 만약 충격입자의 크기가 골재 크기보다 작으면 Matrix(내화물의 결합부)가 제일 먼저 마모가 된다. 만약 충격입자의 크기가 골재 크기보다 크면 골재와 Matrix가 동시에 마모가 된다. 이때는 골재부의 내마모성을 올려야 되는데 SiC나 Al₂O₃를 사용하면 효과적이다. 마모와 관련있는 내화물의 물성은 경도(hardness)이다. 내마모성은 직접적으로 경도와 비례한다고 볼 수 있다. 곡강도가 높을수록 내마모성은 증가한다.

$$\text{내마모성} = \frac{\text{응력(경도)}}{\text{탄성율}} \quad (\text{식1})$$

2.2.2 스펠링(Spalling)

스폴링은 내화물 주위의 응력에 의한 균열이나 파괴를 말한다. 스펠링은 크게 3가지로 구분할 수 있는데 첫째, 열적 스펠링(Thermal Spalling)은 갑작스런 온도 변화에 의한 응력차에 의한 것이고 둘째, 구조적 스펠링(Structural Spalling)은 원질층과 변질층 사이의 응력차에 의한 것이고 셋째, 기계적 스펠링(Mechanical Spalling)은 기계적 충격에 의한 응력차에 의한 것이다.

스폴링은 단독으로 일어나지 않고 복합적으로 일어나며 내화물에 Crack의 발생 또는 탈락을 유발시킨다. 손모 속도는 일정하지 않으며 예상할 수 없이 손상을 발생시킨다. 일반적으로 내화물의 사용수명에 영향을 준다.

1) 열적 스펠링 (Thermal Spalling)

일반적으로 요업제품들의 열전도율은 금속에 비해서 낮다. 갑작스런 온도 변화에 의해 발생하는 표면과 내부의 온도 기울기에 의해 응력이 발생되는데 이 응력은 온도 변화와 재료의 성질과 관련이 있으며 아래와 같이 나타낼 수 있다.^[4] 여기서 μ 는 어느 한 방향으로 잡아당기면 같은 방향으로 길이는 늘어나고 너비는줄어드는데, 이 비율을 Poisson's ratio, 이라 한다.

$$\sigma = \frac{E \alpha}{1 - \mu} \Delta T \quad (\text{식2})$$

σ = 발생응력(N/m²), E =Young's modulus(N/m²), ΔT = 온도변화(°C)
 μ =Poisson's ratio, α = 열간선변화율(1/°C)

재료의 열충격 저항성은 Crack이 발생하지 않는 허용 최대 온도차 ΔT_{\max} 로 표시되는데 파괴는 온도 기울기에 의한 최대응력이 재료의 파괴강도 S (N/m²)를 초과할 때 일어나고 ΔT_{\max} 는 다음과 같다.^[5]

$$\Delta T_{\max} = \frac{S(1 - \mu)}{E\alpha} \quad (\text{식3})$$

그러나 온도 변화에 따른 재료내에서 발생하는 온도분포차와 시간적 변화에 의해 발생하는 응력의 변화가 있다. 열전도율이 높은 재료의 온도구배는 작다. 또한 재료가 액체 중에 투입

된 경우의 온도 변화와 공기중에 노출된 경우의 온도변화는 다르며 열전달계수 또한 다를 것이다. 따라서 열충격 저항성을 표현할 때 이점을 가미할 필요가 있다. 열충격 저항을 지배하고 있는 Biot's 계수는 유효열전달계수로 β 로 표기한다.^[4]

$$\beta = \frac{bh}{k} \text{ or } \beta = \frac{rh}{k} \quad (\text{식4})$$

b =벽 또는 평판의 반두께(ft), r =원통 또는 구의 반지름(ft)
 h =열전달계수($\frac{Btu}{ft^2 hr ^\circ F}$), k =열전도율($\frac{Btu}{ft hr ^\circ F}$)

2) 구조적 스폐링(Structural Spalling)

내화물이 사용중 표면에 변질층이 존재한다면 내부 응력에 의한 Crack이 발생되는데 이는 광물의 성질 변화에 따른 온도에 의한다 변질층의 주요발생원인은 과열과 침식이다. 과열은 가동면에 액상형성과 결정성장을 증진시키고 그 결과 유리질과 치밀질이 형성된다. 응력은 온도변화나 수축에 의해 발생되는데 원질층과 변질층의 경계면에서 일어나고 있는 Crack등으로 나타난다. 침식은 슬래그와 접촉에 의한 반응이나 침투에 의해 변질층이 생기고 이는 Crack 등으로 나타난다. 즉 변질층이 얇은층 또는 두꺼운 층으로 발생되어 박리(Peeling)되는 것이다.

3) 기계적 스폐링(Mechanical Spalling)

기계적 스폐링은 불균일한 기계적 응력이 부분적으로 작용할 때 국부적인 집중 응력이 발생되어 파괴되는 현상이다. 예를 들면 내화물과 금속의 팽창차에 의해 국부적인 압력에 의해 파괴되는 것이다. 대개 기계적 스폐링은 재질상의 문제보다는 설계상의 문제가 더 많다. 그러므로 기계적 스폐링을 억제할 수 있는 로의 설계가 필요하다.

2.2.3 침식(Corrosion)

침식은 내화물의 용해에 의하여 액상과 접하거나 기상, 액상, 고상과의 반응 또는 기공을 통한 액상, 기상의 침투에 의한 변질층을 형성한다.

1) 용해에 의한 침식(Corrosion Due to Dissolution)

내화물이 슬래그와 접촉할 때 내화물이 슬래그에 용해되는데 내화물 구성물질의 농도는 그림2.1과 같다. 여기서 내화물의 용해속도가 매우 중요한 인자이고 속도식은 다음과 같다. 내화물의 성분들은 확산층 계면경막두께(δ)를 통하여 용해되는데 이 확산층 계면경막두께(δ)는 용해를 방해한다.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{DA}{\delta} (n_s - n) \quad (\text{식5})$$

n =용액중의 용질(내화물)의 농도

n_s =용질의 포화농도

D=용액중 용질의 확산계수

A=접촉면적

δ =확산층 계면경막의 두께

t=시간

위 식에 나타난 바와 같이 내화물과 슬래그의 조성 및 온도가 결정되면 확산계수 D, 농도차(n_s-n)이 결정되지만 슬래그가 빠른 속도로 유동하는 경우 확산층 계면경막두께(δ)가 매우 얇아져 용해도가 크게 된다. 즉 농도차가 크고 계면경막두께가 얇은 경우 내화물의 용해속도는 더 빨라진다. 농도차를 조절할 경우 침식을 감소시킬 수도 있다. 예를 들면 전로 슬래그중 MgO 의 농도를 높이면 사용 내화물의 재질(MgO)과 동일하게 되어 내화물의 용해를 억제할 수 있다. 하지만 계면경막두께(δ)가 용해속도에 가장 중요한 영향을 준다.

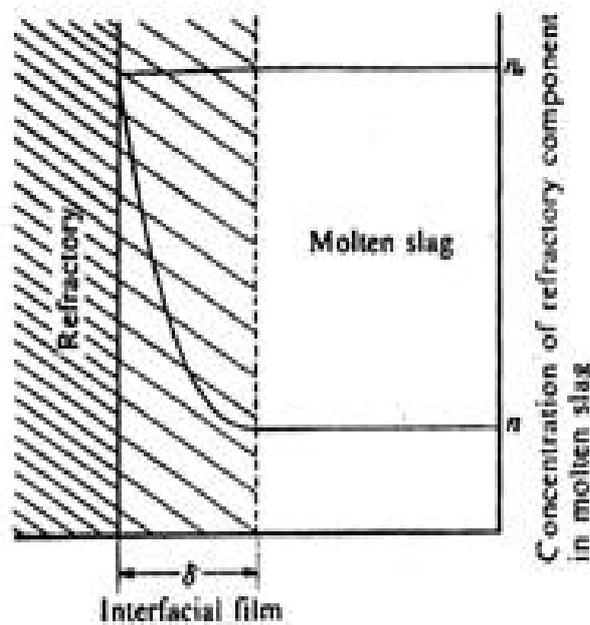


Figure 1. The role of the interfacial film in the dissolution of refractory component into liquid

일반적으로 슬래그의 점도는 산성성분인 SiO₂가 높을수록 높고, 반대로 염기성 성분이 많으면 낮아진다. 이것은 Si⁴⁺ 이온의 Size에 의존하는데 SiO₂를 많이 포함하는 경우 큰 Size의 Si⁴⁺ 이온양이 많기 때문이다.^[6] 용액의 점도와 온도와의 관계는 아래와 같이 Arrhenius 식을 만족한다.

$$\eta = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{식6})$$

η = 점도계수

A=정수

E=점도 유동의 활성화 에너지

R=가스정수

T=절대온도

온도가 높아지면 점도는 급격하게 작아진다. 그리고 용해속도는 증가한다. 용해에 의한 침식은 농도차와 계면경막의 상태로부터 단순히 설명하였으나 침투와 액상과의 반응이 복합적으로 용해를 촉진시킨다.

2) 반응에 의한 침식(Corrosion Due to Reaction)

내화물의 반응은 고상간, 고상과 액상 및 고상과 기상의 반응이 있다. 고상반응은 반응 생성물층을 통한 성분의 확산과 다른 상간의 경계에서 일어나는 화학적 반응에 의해 반응 속도가 결정된다. 내화물에서 순수한 고상간의 반응에 의한 침식은 드물며 액상생성 및 액상과 관련된 침식이 많다.

고상-액상 반응과 고상-기상반응은 동일한 반응형식을 갖는다. 이들 반응은 그림2에 나타냈는데 반응속도는 반응층내의 확산, 내화물과 반응층간의 화학적 반응과 경막내 확산 등 3가지 인자를 고려할 필요가 있다.^[7,8,9]

고상-기상간 반응속도식을 반응을 a 와 시간 t 의 관계로 나타내면 아래와 같다.^[10]
경막내 확산속도

$$a=kt \quad (\text{식7})$$

반응층내 확산속도

$$1 - 3(1-a)^{\frac{2}{3}} + 2a = kt \quad (\text{식8})$$

내화물과 반응층 간의 화학적 반응속도

$$1 - (1-a)^{\frac{1}{3}} = kt \quad (\text{식9})$$

침식현상은 많은 복잡한 요소에 의해 침식과정의 여러 가지 조건이 변한다. 내화물의 실제 사용에 있어서 로벽 내화물의 두께가 두꺼울수록 침식속도는 빠르다. 로벽의 두께가 감소한 다음 침식속도가 감소한다 실제외부로 열방산이 증가하면 내화물은 Cooling 효과에 의해 침식은 감소한다.

Konig 등은 고로 내장 내화물에서 침식과 냉각효과의 평형관계식은 다음과 같이 보고하고 있다.^[11]

$$X = K \left[\left(\frac{T_c - T_w}{T_f - T_s} \right) \cdot \frac{1}{a_1} - \left(\frac{1}{a_2} + \frac{S_p}{K_p} + \frac{S_s}{K_s} \right) \right] \quad (\text{식10})$$

X =내화물의 평균잔존두께, T_c =최저 화학반응 온도, T_f =로내 온도

a_1 =로내-슬래그의 열전달계수, a_2 =철판-냉각수의 열전달계수

S_p =Stamping 재의 두께, S_s =철판의 두께

K =내화물의 열전도율, T_w =냉각수의 온도, T_s =슬래그의 용점

K_p =Stamping 재의 열전도율, K_s =철판의 열전도율

고로내 내장내화물의 냉각효과에 의해 내화물 내에서 온도 구배가 발생하고 내화물과 슬래

그와의 경계온도가 최저반응 온도 이하가 되면 침식은 멈추게 된다. 위 식은 이때의 내화물 잔존 두께를 구할 수 있다. 이 식에서 내화물의 열전도율은 중요한 요소이다.

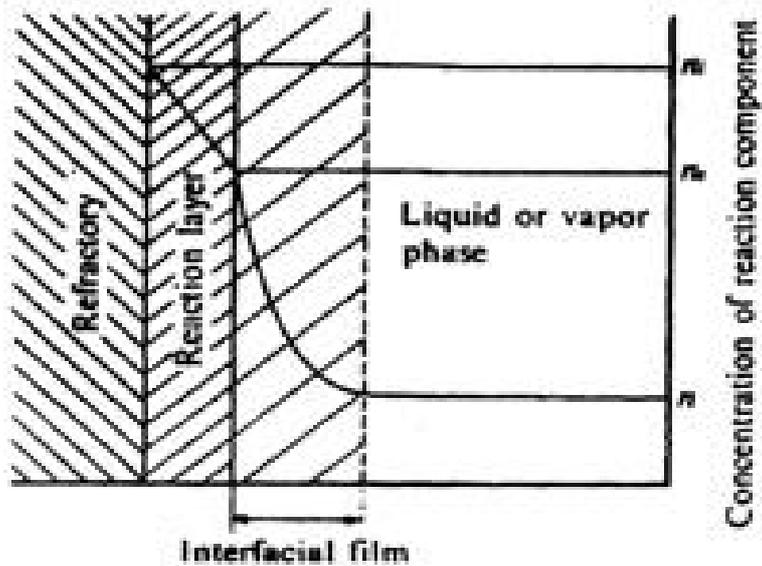


Figure 2. Solid-liquid or solid-vapor phase reaction

3) 침투에 의한 침식(Penetration Due to Dissolution)

내화물에는 기공이 존재하기 때문에 용액과 접촉하면 Matrix 부의 Open Pore를 통해서 용액이 내화물 내로 침투한다. 침투하는 기구는 내화물의 사용 위치나 압력에 따라 약간 다르지만 슬래그 등의 용액에 있어서 모세관(Capillarity)현상에 의해 흡인되는 것이 그 구동력으로 된다. 이러한 침투에 의한 침식은 용융 슬래그 등이 급속히 내화물 내로 비교적 깊이 침투해서 그 침입층 내에서 반응이나 용해가 일어나기 때문에 용해나 반응에 비해 현저하게 빠른 속도로 침식이 진행된다.^[12] 이러한 침투가 원인으로 되어 조직의 층상변질, 구조적 스폰징을 일으키기 쉽다. 침투, 침식에 있어 모세관 현상의 흡인력에는 용액이나 내화물의 표면장력(Surface tension)또는 계면에너지(Surface energy)나 접촉각(Contact angle)이 관계되며 일반적으로 아래와 같다.^[13]

$$\Delta P = 2\gamma \cdot \cos \theta / r \quad (\text{식11})$$

ΔP = 흡인력, γ = 용액의 표면장력

θ = 접촉각, r = 모세관 반경

흡입되는 깊이는 Jurin 의 정리에 의해 아래와 같다

$$l = 2\gamma \cdot \cos \theta / r \rho g \quad (\text{식12})$$

l = 침투깊이, ρ = 용액의 밀도

g = 중력가속도

침투깊이는 모세관 반경이 작으면 크다. 그러나 Hagen-Poiseuille's 에 의한 침투깊이는 아래와 같이 모세반경이 클수록 침투깊이가 크다.^[14]

$$l^2 = \frac{\gamma \cdot r \cdot \cos \Theta}{2\eta} \cdot t \quad (\text{식13})$$

γ = 용액의 표면장력,, r =모세관 반경, Θ = 접촉각

η = 용액의점도 , t =시간

Zagar 은 침투하는 슬래그 용적에 기공율도 관계하는 것으로 다음 식을 제안하고 있다.^[15]

$$V = A \left(\frac{1}{2} P^2 r \cdot \frac{\gamma}{\eta} \cdot \cos \Theta \cdot t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{식14})$$

V =침투용액의 면적,

A =침투면의 면적

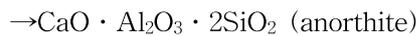
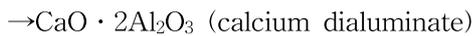
P =겉보기 기공율,

r =기공의 평균반경

이상과 같이 침투는 기공율, 크기, 형태과 용액의 점도, 표면장력 그리고 접촉각에 의해 좌우되고 있는 것을 알 수 있다.

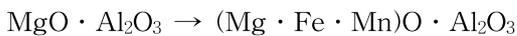
4) 슬래그에 의한 내화물의 일반적 침식기구^[16, 17]

a) Alumina질 내화물



슬래그가 내화물내로 침투하면 내화물내 Al_2O_3 는 슬래그가 포함하고 있는 CaO 와 반응하고 슬래그 내의 염기도는 감소한다. 그리고 결국에는 점도가 증가하게 되는데 이것이 침투를 어렵게 하는 것이다.

b) Spinel 질 내화물



슬래그가 내화물내로 침투하면 내화물내 스피넬은 슬래그가 포함하고 있는 CaO 와 SiO_2 와는 반응하지 않는다. 따라서 슬래그의 염기도의 변화는 없다. 비록 스피넬이 FeO 성분과 반응하지만 결국 슬래그는 낮은 Melting Point, 낮은 점도의 슬래그는 넓은 범위까지 침투한다.

c) Alumina Spinel질 내화물



→CaO · 6Al₂O₃ (calcium hexaluminate)

→CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ (anorthite)

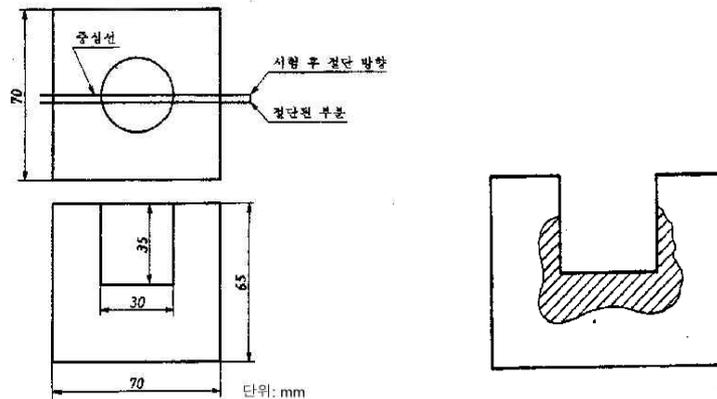
MgO · Al₂O₃ → (Mg · Fe · Mn)O · Al₂O₃

슬래그가 내화물내로 침투하면 내화물내 알루미나와 스피넬은 슬래그가 포함하고 있는 CaO, FeO, MnO 등과 반응한다. 그 결과 슬래그의 성분이 바뀌고 결국 높은 Melting Point, 높은 점도의 슬래그를 갖게 되어 침투가 어렵게 된다.

2.3 국내외 내화물 침식실험방법

2.3.1 내화벽돌의 도가니법에 의한 슬래그의 침식실험방법^[18]

시험내화벽돌에서 약 70×70×65mm의 크기로 절취하여, 70×70mm 중심부에 구멍을 파내 도가니를 만든 다음 710 μ m이하로 분쇄한 슬래그를 넣은 후 균일하게 가열하여 시험온도 1500℃±5℃에서 2시간 유지한 후 전원을 끄고 자연냉각 시킨다. 시험이 끝난 후 절단면을 잘라 침식 및 용해된 부분의 면적, 시료의 연화, 변형, 침윤상태를 조사한다.



(a) 도가니의 치수 및 시험 후 시료의 절단법

(b) 시험 후의 결과보기

Figure 3. 도가니법에 의한 슬래그의 침식실험방법(KSL3130)

2.3.2 Drip Slag Testing Refractory Brick at High Temperature^[19]

가열된 furnace내에서 시험내화벽돌 위에 연속적으로 용융 슬래그를 떨어뜨리면서 내화벽돌에 반응하는 상대적 저항성을 측정하는 실험이다.

실험방법은 실험건본을 용융된 슬래그를 받을 수 있도록 2.5-3×3×3inch 표면적을 지니며 한쪽 끝은 30°로 잘라내고 또한 보조벽돌로 윗부분을 30°로 자르고 벽과 반대되는 보조벽돌의 한쪽 면을 V자 모양으로 폭은 3inch, 깊이는 1inch 정도로 자른다. 그 후에 실험건본을 보조벽돌에 맞추어 설치한 후, 일정한 속도로 가열하여 설정된 온도를 약 15min 정도 유지한 후에 일정한 속도로 슬래그를 주입한다. 냉각한 후 건본을 관찰하여 이상적인 슬래그 흐름이 있었는지 관찰하고 자른 건본에 대한 모양과 슬래그 침식깊이를 기록하고 측정값들을 기록한다.

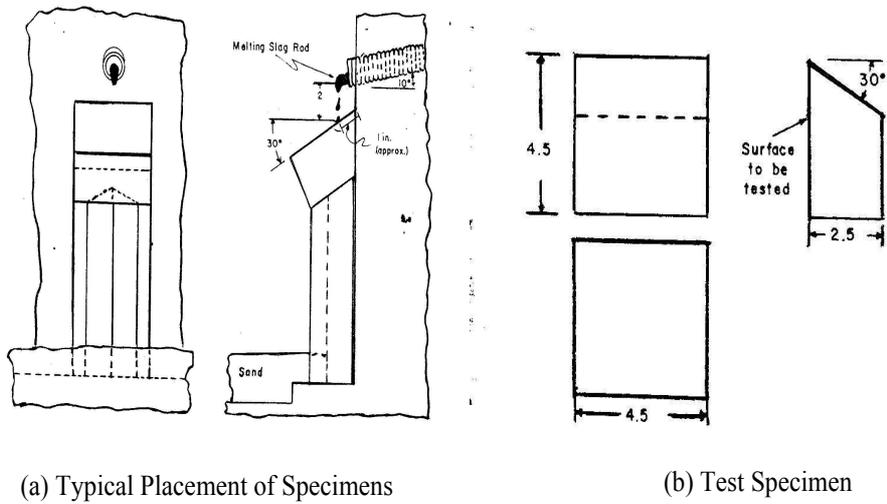


Figure 4. Standard Practice for Drip Slag Testing Refractory Brick

2.4.3 Refractories for Fly Ash Melting Furnaces^[20]

여러 종류의 내화재의 실험건본을 사다리꼴 모양(55-95×(50)×230mm)으로 만든 후 약 1500±20℃에서, 시간은 6시간정도 산소-프로판 버어너에 의해 열을 공급되는 열을 가지고 약 5rpm으로 회전시키면서 슬래그의 부식성 실험을 수행한다. 실험 후 얻은 결과를 가지고 부식에 대한 반응과 깊이 및 면적 등을 계산한다.

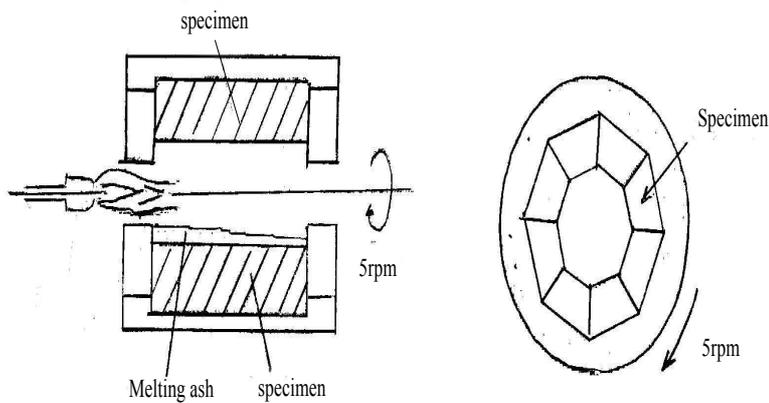


Figure 5. Outline of rotary corrosion test

3. 결론

지금까지 여러 가지 내화물과 이들의 실험결과 등을 통해 보면 고알루미나 내화물은 내스 폴링이 우수하며 고온에 잘 견디지만 슬래그에 대한 저항성이 떨어진다. 반면에 크롬계 내화물은 슬래그의 저항성이 우수하지만 화학적 침식에 따른 크롬의 유해성이 문제가 된다.

따라서 알루미나-크롬이 혼합된 내화물을 현재 Texaco 등 석탄가스화 발전설비를 사용하는 업체에서 많이 사용하는 것으로 보고되고 있으며 대우고등기술원(IAE)에서도 알루미나를 포함한 크롬계 내화물을 사용하여 건식가스화기를 시험가동 중에 있다. 앞으로 석탄가스화기 반응기에 사용중인 내화물과 슬래그에 침식반응에 대한 많은 연구가 필요할 것이다.

4. 참고문헌

1. 김상돈, 석탄에너지 변환기술, 197-156
2. S.K. Jeong, etc “A Study on the Wear of Refractories around the Tapping Hole in the Melter Gasifier of COREX C-2000”, 포항산업과학연구원 RIST 연구논문 제12권 제3호(1998)
3. 김 환 외 “내화재료공학”, 대한내화물공업협동조합, p3-4, 2000
4. 이홍립, “내화물공학” 반도출판사, p91-107, 1985
5. Chales E. Semler, JR , Thomas H. Hawisher, Richard C. Bradt, “Thermal Shock of Alumina Refractories : Damage-Resistance Parameters and the Ribbon Tesst” J. Am. Ceram. Soc. Bull, 60 [7] p724-729, 1981
6. Terkel Rosenqvist “Priciples of Extractive Metallurgy” , McGraw-Hill, Second. 1983
7. Toshio maruyama, “Fundamental Reaction of Refractories between Solid and Liquid” , Taikabutsu., 49 [5] 301-306, 1997
8. Tadashi Sasamoto, “Fundamental Reaction of Refractories between Solid and Gas” , Taikabutsu., 49 [6] 359-365, 1997
9. Hiroshi Ichmura, “Fundamental Reaction of Refractories between Solid and Solid” , Taikabutsu., 49 [2] 101-107, 1997
10. Ceram. Soc. of Japan. Ceramic Technology Handbook, 1963
11. Kong, at al., Stahl u. Sisen, 91 [2] 1971
12. Technical Association of Refractory, Japan. Refractories and Installation Technologies 1972
13. James S. Reed, “Principles of Ceramics Processing” , Wiley-Interscience Publication. Second Edition. 1995
14. Yukio Oguchi, Junichiro Morim, “Wear Mechanism of Castable for Steel Ladle” , Taikabutsu Overseas., 12 [1] 15-20, 1992
15. L. Zagar. Tonid Z., 83 [6] 1959
16. Bin Nagai, Osami Matsumoto, Toshihiro Isobe, Yoshinobu Nishiumi “Wear Mechanism of Castable for Steel Ladle by Slag” , Taikabutsu., 42 [8] 418-426, 1990
17. P. Korgul, D. R. Wilson, W. E. Lee, “Microstructural Analysis of Corroded Alumina-Spinel Castable Refractories” , J. European. Ceram. Soc., 17, 77-84, 1997
18. “내화벽돌의 도가니법에 의한 슬래그 침식시험방법” , 한국산업규격 KSL-3130 1996
19. “Standard Practice for Drip Slag Testing Refractory Brick at High Temperature” , ASTM C768(1985)
20. Shoichi Ochchi “Refractories for Fly Ash Melting Furnaces” , Taikabutsu Overseas Vo18. No3