

## 가스화 조건에서 슬래그 성분이 크롬계 내화재 미세구조 변화에 미치는 영향

오 명숙<sup>1)</sup>, 김 한봄<sup>2)</sup>, 박 우성<sup>3)</sup>

### Effects of Slag Composition on the Microphase Change of a Chromia Refractory under Gasification Conditions

Myongsook S. Oh, Han Bom Kim, and Woo Sung Park

**Key words** : Slag composition (슬래그 성분), microstructure (미세구조), Chromia refractory(크롬계 내화재), Gasification(가스화)

**Abstract** : The inside wall of a coal gasifier is lined with refractory, and the corrosion of the refractory by coal slag is an important parameter affecting the refractory lifetime and the replacement period. This paper examines the changes in microstructure of a chromia refractory due to chemical reactions with penetrating slag as a function of slag composition. The effects of CaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations were studied using Datong and KIDECO slag. Static corrosion experiments were carried out, the percent slag penetration and changes in the microstructure were determined by SEM/EDX analyses. FactSage equilibrium calculations were carried out to determine the equilibrium products and the predictions were compared with experimental observations.

#### 1. 서론

고온, 고압에서 작동하는 분류층 가스화기에서 원료 회분의 대부분은 용융 슬래그를 형성하여 내화물로 구성된 가스화기 내벽을 따라 흘러내려, 가스화기 하부의 냉각 탱크에서 급랭되어 배출된다. 내화물을 타고 흘러내리는 슬래그는 내화물의 침식, 내화물과의 화학반응에 의한 내화물의 미세구조 변화, 또한 슬래그 침투에 따른 물성 변화를 초래하며, 이는 내화재의 수명을 단축시키는 요인이 된다. 슬래그에 의한 내화물 수명단축은 가스화 공정의 신뢰성뿐만 아니라 경제성에 영향을 미치게 된다.<sup>1,2)</sup>

분류층 가스화기에는 공냉식과 수냉식 내화재가 쓰이고 있다. 수냉식 내화물에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC계의 내화물이 슬래그 접촉면의 재질로 쓰이고, 내화물의 수명은 긴 장점이 있으나, 열 효율이 공랭식에 비해 떨어지는 단점이 있다.<sup>1)</sup> 공랭식 내화물로는 산화알루미늄계, 산화크롬-산화알루미늄계, 산화크롬-마그네시움계, 크롬-마그네시움 spinel계, 산화알루미늄-산화마그네시움 계가 사용되었으나 최근에는 높은 농도의 산화크롬에 산화알루미늄과 산화지르코늄이 첨가된 내화물이 보편적으로 쓰이고 있다. 본 논문에서는 석탄 회분 주성분 중 CaO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>계 내화

물의 미세 구조 변화에 미치는 영향을 알아보았다.

#### 2. 실험

석탄 슬래그에 의한 내화물의 미세구조 변화를 측정하기 위하여 정적 침식 실험을 수행하였다. 실험 장치는 Figure 1과 같다. 내화물로 제작된 도가니를 고온 전기로에 넣고, 환원분위기에서 침식 실험을 수행하였다.

실험 방법은 도가니 법에 의한 슬래그의 침식 시험방법(KSL3130)을 사용하였다.<sup>3)</sup> 침식 실험은 주입시간을 포함하여 4시간 동안 온도를 유지한 후 냉각시킨다. 냉각된 시료는 수직으로 잘라, 남아있는 슬래그의 높이에서 침투량을 구하고, SEM/EDX로 미세구조를 측정하였다.

내화물은 수입내화재의 한 종을 사용하였고, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도의 영향은 Kideco탄 슬래그 30 g에 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 각각 5 g, 10 g, 15 g씩 추가하여 사용하였고, CaO의 영향은 대동탄 회분에 CaO 농도가 5%, 10%, 15%, 20% 되도록 CaO를 추가하여 실험을 수행하였다. Kideco 슬래그는 수원기술연구원 (IAE)의 3 ton/day pilot급의 가스화기에서 배출된 슬래그를 사용하였다. 실험에 사용된 크롬계 내화물의 성분과 대동탄 회분의 성분 KIDECO 슬래그의 성분은 Table 1에 나타내었다.

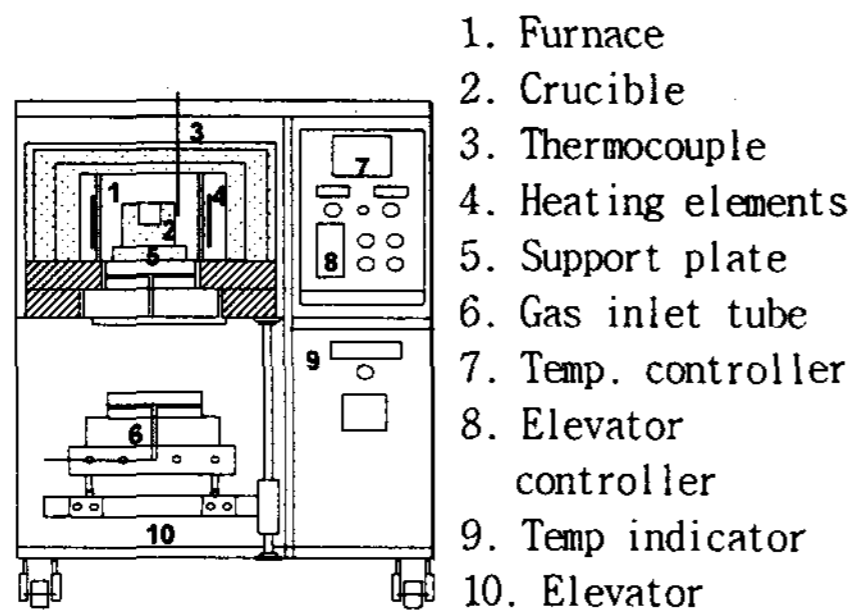


Fig. 1 Refractory Corrosion Testing Apparatus

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 CaO 농도의 영향

그림 2는 실험 후 절단된 슬래그와 내화물의 형태를 보여준다. 두 경우 모두 내화물 기공을 통해 슬래그가 침투한 것을 볼 수 있으나 30%의 경우 많은 양의 내화물이 슬래그에 녹아내린 것을 관찰된다. 또한 CaO가 5%일 때는 육안으로는 슬래그가 광택이 나는 유리상인데 10%이상 일 때는 광택이 나지 않았다.

표 2은 각 슬래그의 1350°C 에서의 슬래그 점도와 내화물로의 침투도를 요약하였다. CaO 농도가 증가함에 따라 점도는 낮아지고 침투도는 증가하였으나 침투부피%의 증가속도가 줄어들고 있음을 알 수 있었다.

CaO 농도가 5% 일 때 슬래그 상에는 magnetite 결정이 관찰되고 (그림 3(a) A 지점), 경계면에 근접할수록 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 결정이 없어지면서 Cr-Fe 결정이 형성되고 Fe 성분의 함량이 낮아짐을 EDX로 확인되었다. 슬래그가 침투한 내화재에서는 Cr-Al 입자들과 Silicates상이 확인되었다.

10% CaO 슬래그와 내화물의 경계면의 micrograph는 그림 3(b)에 나타내었다. 상단의 A 영역에서는 슬래그와 내화물의 반응하여 생긴 Cr-Fe 결정이 확인되었으며 하단으로 갈수록 Fe 함량이 줄어들고 있는 것이 EDX 결과 확인되었다. B영역에서는 Cr-Al 입자, 가장자리에 Al의 농도가 높은 Cr-Al 함량의 입자와 어두운 면의 Silicate 상이 관찰되었다.

Table 1 Composition of high chromia refractory, Kideco slag and Datong slag

	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>	total
Chromia Refractory	1.0	0.4	24.6	8.3	0.03	1.8	52.7	0.7	9.4	1.000	100
KIDECO Slag	1.1	1.8	21.1	52.3	1.2	6.3	4.3	9.7	0.9	1.1	99.7
Datong Ash	0.76	1.	18.6	55.4	1.3	7.3	-	14.6	-	0.7	100



(a) CaO 5% (d) CaO 30%  
Fig 2 Photograph of Datong ash with various amounts CaO fluxes

Table 2 Effect of the CaO concentration on the penetrated volume percent

CaO (wt%)	Viscosity(poise) at 1350°C	Penetrated Volume %
5	-	60.39
10	395	79.96
20	170	80.30
30	99	83.13

그림3(c)에서는 20% CaO 슬래그 침투로 인하여 잘게 깨진 Cr-Al 입자들이 관찰된다. 그림 3(d)는 30% CaO 슬래그와 접촉한 내화물의 SEM micrograph이다. CaO 30%를 첨가한 경우에는 Fe의 함량이 상대적으로 매우 낮았다. 상단의 A영역에서는 슬래그와 내화물의 반응하여 형성된 작은 Cr-Fe 결정이 미세하게 관찰되었으며 B영역의 하단으로 갈수록 Fe 함량이 급격히 줄어들고 Cr-Al 결정이 확인되었다. (a)의 A영역을 확대하여 분석하면 Cr 성분이 많은 Cr-Al 결정과, Al 성분이 많은 Al-Cr 결정이 각각 관찰되었으며, 매우 작은 입자들은 Cr-Fe 결정임이 확인되었다. 이를 통해 슬래그가 내화물과 반응하여 처음에 내화물의 Cr이 슬래그의 Fe에 용해되어 Cr-Fe 입자를 형성함을 확인하였다. 다음에는 슬래그의 Al이 Cr과 반응하여 Cr-Al 입자가 형성됨을 확인하였다.

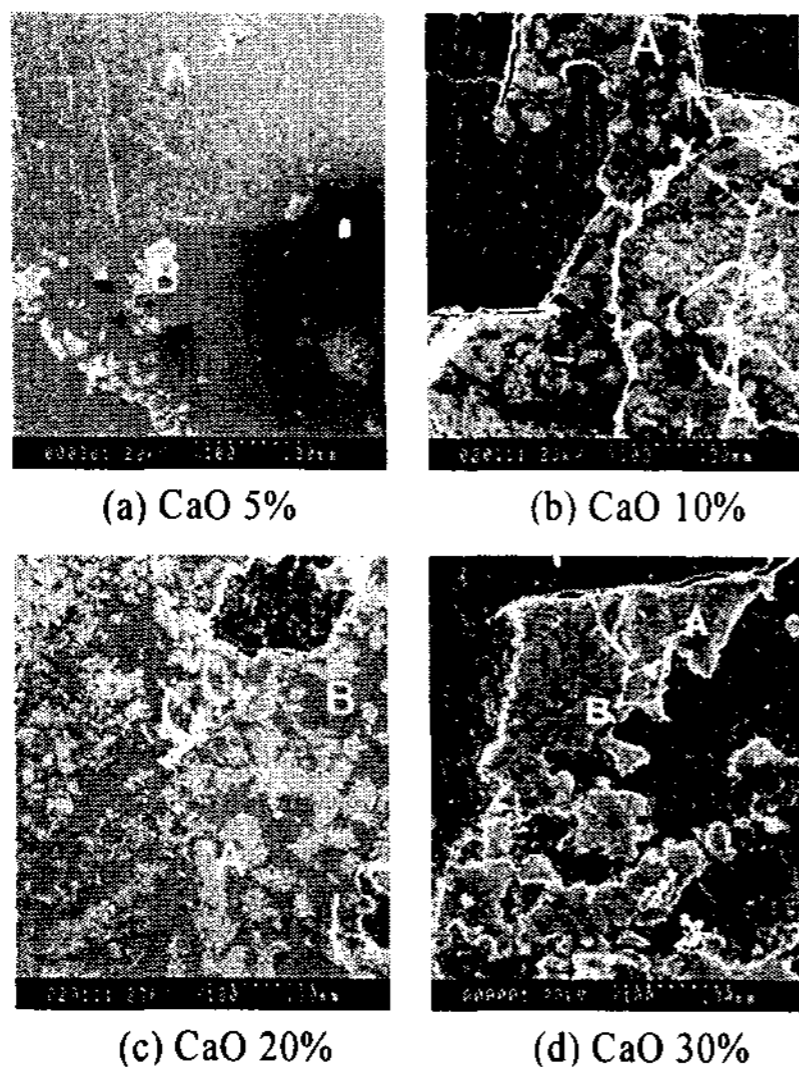


Fig 3 SEM micrographs of Corrosion region

CaO 농도에 따른 침식실험 결과 공통적으로 경계면에서 Cr-Fe 입자가 형성되었고, 그 이후 깊이에서는 Cr-Al 입자의 형성됨을 알 수 있었다. 반면에 CaO 농도가 높을수록 Cr-Fe 입자가 적게 관찰되었는데 이는 FeO 농도의 상대적인 감소도 그 이유 중의 하나라 볼 수 있다. 일반적으로 CaO 농도가 많을수록 침투에 의한 침식이 잘 일어난다. 그 이유 중의 하나가 점도의 변화라 할 수 있다. 슬래그의 점도는 높아지면 슬래그 내 이온, 원자 혹은 분자들의 확산 등을 방해하기 때문에 침투에 의한 침식이 저하될 수 있기 때문이다.

### 3.2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도의 영향

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도의 영향은 Kideco 슬래그를 이용하여 1550 °C에서 조사하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 추가되지 않은 KIDECO 슬래그 유리상의 슬래그를 형성하였으며, 산화크롬 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 포함하고 있었다. 이는 내화물이 용해되어 결정으로 나타났기보다는 IAE 가스화기에서 배출된 슬래그에 포함되어 있었던 것으로 보인다.<sup>4)</sup> Figure 4(a)는 경계면 영역으로 많은 입자가 분산되어 있는 슬래그와 내화물의 경계면이 확연히 구분됨을 알 수 있었다. 이 경계면 근처의 입자들은 크기가 클수록 산화크롬(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)으로 구성되어 있었으며 작은 입자에는 소량의 Al이 나타났다. 이들 크롬입자는 내화물에서 용해된 Cr에서 형성된 것으로 추정된다. 슬래그가 침투된 내화재 층에서는 Si, Ca를 포함한 슬래그상과 내화재 결정이 관찰되었으나 본 연구실에서 분석한 대부분의 시료와는 달리 이 시료에서는 철과의 침식 화합물인 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>이 슬래그 상에서 관찰되지 않았으며, 내화물/슬래그 경계면에서 형성되는 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>층도 관찰되지 않았다.

그림 4(b)는 1550 °C에서 KIDECO 슬래그 30 g에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 g이 추가된 슬래그에 노출된 내화물의 micrograph로 검은색의 슬래그 부분과 잘게 깨진 흰 부분인 내화물 부분의 경계면이 구분 가능하였

다. 슬래그 부분은 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 포함하고 있었으며 농도는 Figure 3(a)의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 높았다. 그림 4(b)의 A부분은 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>이며 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에서 Cr 대 Fe 피이크의 강도를 비교해 보면 슬래그에서는 Cr:Fe=1:1.1로 Fe가 약간 높은 반면 경계면에서는 1:0.83으로 Cr이 높았다. 그림 4(c)는 1550 °C에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 g이 추가된 Kideco 슬래그에 노출된 내화물의 micrograph이다. 이 시료의 슬래그 부분은 5 g이 추가된 경우보다 많은 입자상을 포함하고 있었고, Cr:Fe 피이크의 비는 약 1:1.35로 5 g의 경우보다 Fe의 함량이 높았다. 이 micrograph의 두 부분을 확대하면 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>층이 넓고 조밀하게 분포된 것을 볼 수 있었고, 1 영역의 Cr:Fe 피이크의 비는 1:0.7 이었다. 2 영역의 Cr:Fe 피이크의 비는 약 1:0.3 으로 1 영역의 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>층보다 낮은 농도의 Fe를 갖고 있었다.

그림 4(d)은 1550 °C에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15g 이 추가된 슬래그에 의해 침식된 내화물 micrograph로 이다. 이 시료는 다른 시료와는 달리 냉각 후 심하게 균열되어 있었다. 또한 슬래그와 경계면을 뚜렷이 구분할 수 없어 슬래그에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성분이 많을수록 경계가 모호하여 진다는 것을 알 수 있었다. 슬래그에는 많은 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 입자를 관찰할 수 있었으며, Cr:Fe 피이크의 비는 약 1:3.4로 Fe의 함량이 매우 높은 것을 볼 수 있었다. 경계면 영역에서 검정색 부분(A부분)은 슬래그 상이며 흰 영역(B부분)은 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>이었는데 이 부분에서도 Fe의 피이크가 Cr보다 높았다.

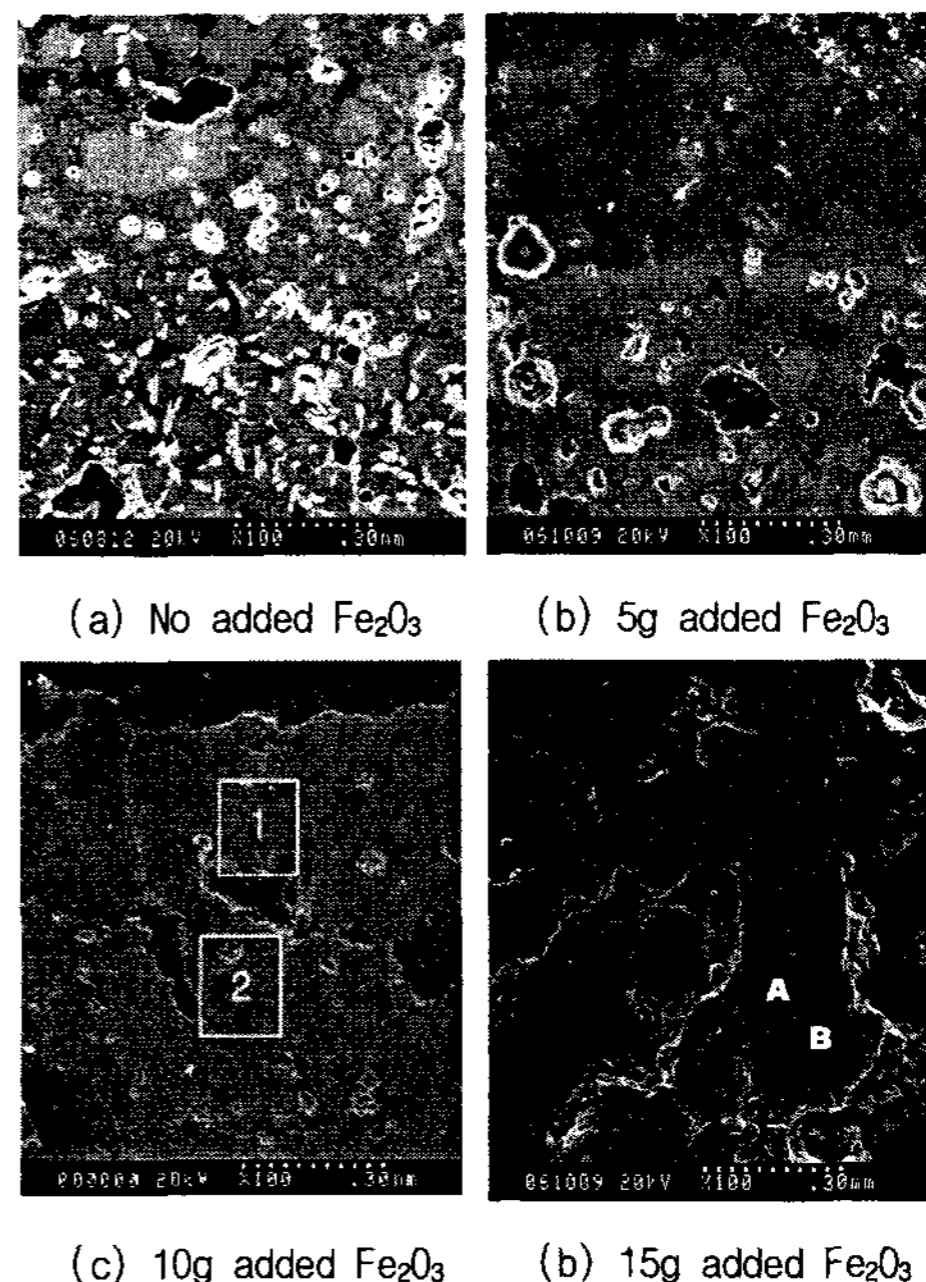


Fig. 4 Slag-Refractory Interface. Kideco slag

고정된 온도인 1550 °C에서 슬래그의 Fe 소실 깊이는 KIDECO slag 30 g에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 g를 추가하였을 때 0.7 mm, 10 g을 추가하였을 때 1.5 mm, 15 g을 추가하였을 때 4.5 mm로 나타나 슬래그의 산

화철 함량이 높을수록 소실 깊이가 증가하여 더 많은 양의 내화물이 슬래그의 FeO와 반응함을 보여준다. 또한 산화철의 함량이 증가할수록 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 층의 두께가 증가함을 정성적으로 관찰할 수 있었다. 형성된 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에서의 Cr:Fe의 비도 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 높아졌으며, 같은 시료에서는 슬래그상의 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 가장 높은 Fe 함량을 보여주었고, 내화물 내부로 갈수록 Fe의 상대적인 함량이 감소함을 볼 수 있었다. 따라서 침식화합물인 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 형성은 슬래그의 산화철 농도의 함수일 뿐만 아니라 슬래그와 내화재의 상대적인 양의 함수임을 알 수 있다.

### 3.3 FactSage에 의한 chromite 형성조건에 대한 예측

Kideco 슬래그의 FeO와 내화물의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응에 의한 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 형성 조건을 조사하기 위하여 내화물/슬래그 계의 평형계산을 가능하게 하는 FactSage 프로그램을 이용하였다.<sup>4)</sup> 내화물/슬래그 계의 평형계산에서는 내화물과 슬래그의 성분과 상대적인 양, 가스분위기, 그리고 온도가 입력 변수이다. 실험에 사용된 시료를 슬래그 영역, 슬래그/내화물 경계면, 그리고, 슬래그가 침투하는 내화물영역의 세 가지 경우로 나누어 계산을 수행하였다. 가스분위기는 실험과 동일한 질소가스 분위기로 설정하였고, 내화물을 포함하는 슬래그상은 내화물: KIDECO 슬래그 비율 5:95로, 내화물과 슬래그의 경계면은 각각의 비율 50:50으로, 그리고 슬래그가 내화물에 침투하는 경우는 내화물:KIDECO 슬래그 비율 95:5로 가정하였고, 온도를 변화시키면서 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(chromite or iron chromite) 형성온도를 구하였다. Chromite의 결정이 안정된 상으로 예측되는 온도를 정리하면 Table 3과 같다.

Table 3 Chromite Formation Temperature Predicted by FactSage

g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> added	Chromite Formation Temperature		
	Refractory in Slag	Slag/Ref. Interface	Slag into Refractory
0	≤ 1417°C	≤ 1404°C	≤ 1507°C
5 g	≤ 1780°C	≤ 1529°C	≤ 1567°C
10 g	≤ 1800°C +	≤ 1666°C	≤ 1580°C
15 g	≤ 1800°C +	≤ 1792°C	≤ 1586°C

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가하지 않은 Kideco 슬래그의 경우 내화물이 슬래그에 용해된 경우는 1417 °C 이하의 온도에서, 경계면에서는 1404 °C 이하에서, 슬래그가 내화물에 침투한 경우는 1507 °C 이하에서 chromite 형성이 예측되었다. 따라서 1550 °C에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 추가되지 않는 KIDECO slag에 의한 침식에서는 세 경우 모두 chromite형성이 예측되지 않는데, 이는 실험 결과와 일치한다. 따라서 본 논문의 실험 조건에서 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 형성은 화학평형에 의해 예측될 수 있음을 확인하였다.

산화철의 함량이 높을수록 Chromite의 형성이 가능한 온도가 높아지며, 따라서 슬래그의 산

화철의 농도가 증가할수록 가스화기 조업온도에서 chromite 형성의 가능성은 높아짐을 알 수 있다. 특히 내화재가 슬래그에 녹아 있는 경우 chromite 형성 온도는 산화철 농도에 매우 민감하여 농도가 증가할수록 온도 영역도 큰 폭으로 증가하는 것을 볼 수 있었다.

## 4. 결론

CaO 농도를 변화시킨 대동탄 슬래그와의 침식 실험에서는 공통적으로 내화물과 슬래그의 반응으로 인하여 경계면에서 Cr-Fe 입자가 형성되었고, 그 이후 깊이에서는 Cr-Al 입자의 형성되었다. 그러나 CaO를 포함하는 결정의 형성은 관찰되지 않았다. CaO의 농도는 슬래그의 점도에 영향을 미쳐 CaO 농도가 높을수록 점도가 낮아졌고, 낮은 점도에서 내화재의 침식이 더 쉽게 일어났다.

슬래그에 노출된 크롬계 내화물에서 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 형성은 슬래그의 산화철 농도의 함수이다. 낮은 농도에서는 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 형성이 관찰되지 않았으며, FactSage를 이용한 평형계산에서도 chromite의 형성은 예측되지 않았다. 산화철의 농도가 높을수록 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 형성은 유리해져 슬래그 상에서는 Fe 함량이 높은 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 형성되었으며, 크롬계 내화재로 침투하는 석탄 슬래그는 슬래그 내의 철 성분이 고갈될 때까지 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 형성하였다. 또한, 슬래그에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가될수록 화학적 침식이 증가하면서 슬래그 내화물 경계가 모호해지는 것을 확인하였다. FactSage를 이용한 평형계산을 통하여 chromite 형성은 슬래그의 산화철농도뿐만 아니라 슬래그와 내화물의 상대적인 양에 민감함을 확인하였다.

## 후 기

본 연구는 “한국형 300MW급 실증플랜트를 위한 가스화공정 Test Bed 구축 및 단위공정 국산화 개발” 과제의 일환으로 수행되었습니다.

## References

- [1] C. Dogan, K-S. Kwong, J. Bennett, R. Chinn, and C. Dahlin, 2002, <http://www.Industrialheating.com/CDA/Articleinformation/Features/BN>
- [2] Bennett, J., and Kwong K.-S. 2004, "Refractory Liner Materials used in Salgging Gasifiers," *Refractories App. & News*, Vol 9., No. 5, pp20-25.
- [3] KS L 3130, 1996.
- [4] Jung, B. J., Yi, J., Lee, K.-B. and Yun, Y., 1999, *Energy Engg. J.* Vol. 8, 127.
- [5] Pelton, A. D., 1997, *Pure & App. Chem.*, Vol. 69, 969.