

환원 조건에서 석탄 슬래그의 T_{cv} 예측

박윤경 · 오명숙*

홍익대학교 신소재 · 화공시스템공학부
121-791 서울시 마포구 상수동 72-1
(2006년 1월 4일 접수, 2006년 8월 8일 채택)

Prediction of T_{cv} for Coal Slags under Reducing Condition

Yoonkyung Park and Myungsook Oh[†]

School of Materials Science and Chemical Engineering, Hongik University, 72-1, Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea
(Received January 4 2006; accepted August 8 2006)

요 약

분류층 가스화기에서 슬래그의 점도 변화는 가스화기 운전 온도를 결정하는 중요한 요소이다. 본 논문에서는 국내 가스화 대상탄 중 결정슬래그의 거동을 보여주는 5개 탄 슬래그의 T_{cv} 를 문헌의 경험식과 Factsage를 이용한 평형계산으로 예측하고, 각 방법의 실용성을 조사하였다. 경험식으로는 두개의 모델이 사용되었는데 각각 회분용융시험의 T_h 와 슬래그의 5개 주성분 농도를 이용하였다. T_h 를 이용한 모델은 20~100 °C 높은 T_{cv} 를, 5개 주성분을 이용한 모델은 80~120 °C 낮은 T_{cv} 를 예측하였다. 평형계산에서는 액상선 온도로 T_{cv} 를 구하였다. 평형계산에 주 4 성분만을 사용하였을 경우 측정된 T_{cv} 보다 높은 온도가 예측되었다. 액상선 온도는 부 성분의 농도에 매우 민감하여 MgO와 Na₂O의 추가는 액상선 온도를 낮추어 주었다. 평형계산에서 석탄의 주성분뿐만 아니라 부성분을 모두 포함시켰을 때 측정된 T_{cv} 에 가장 근접한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 Cr₂O₃계열의 내화제가 사용되었을 경우, T_{cv} 의 좀 더 정확한 예측을 위하여 용해 내화제의 농도도 평형계산에 포함시켜야함이 확인되었다.

Abstract – The slag viscosity is an important factor determining the operation temperature of entrained flow type of gasifiers. The temperature of critical viscosity, T_{cv} , for 5 crystalline slags was predicted by empirical models and FactSage equilibrium calculations, and the validity of each method was tested. Two empirical models were employed: one using T_h from the ash fusion test, and the other using the concentrations of 5 major components. The first model using T_h over-predicted T_{cv} by 20~100 °C, while the model based on the slag composition under-predicted T_{cv} by 80~120 °C. In the equilibrium calculations, T_{cv} was obtained from the liquidus temperature. When the 4-major component concentrations were used in the calculation, the predicted temperatures were higher than the observed. The liquidus temperature was very sensitive to the concentrations of minor components, and the addition of MgO and Na₂O lowered the liquidus temperature. The results with 4 major and 3 minor components most closely described experimentally observed T_{cv} . In the case that a chromia refractory was used, it was shown that Cr₂O₃ concentration in the slag also needs to be included for more accurate prediction of T_{cv} .

Key words: Slag, Viscosity, T_{cv} , Prediction, FactSage

1. 서 론

가스화 공정은 석탄, 중질잔사유, 석유코크스, 폐기물 등의 탄소를 함유하는 모든 물질에서 H₂와 CO의 합성가스를 생성하는 공정이다[1]. 합성가스가 발전용으로 생산되는 가스화복합발전(integrated gasification combined cycle, IGCC)은 기존의 발전기술에 비해 높은 에너지 효율과 21세기의 환경규제를 만족하는 청정 발전기술로 꼽히고 있으며, 미래 발전기술인 연료전지 기술에서도

수소 공급원으로서 가스화 공정이 가장 유력시 되고 있다. 또한 정유공정과 화학공정에서도 가스화 공정이 널리 보급되어 있는데, 정유공정에서는 H₂ 혹은 전력 공급을 위해 중질유나 석유 코크스를 원료로 사용하고 있으나, 많은 IGCC 공정이나 화학공정에서는 석유보다 값이 싸고 매장량이 풍부한 석탄을 사용하고 있다. 가스화에 의한 화학공정의 대표적인 예로 꼽히는 미국의 Eastman Chemical사의 acetic anhydride 생산 공정도 석탄을 원료로 사용하고 있으며, 중국의 대부분의 가스화-암모니아 공정에서도 석탄을 원료로 하여 H₂를 생산하고 있다[2, 3].

발전 및 수소, 혹은 DME와 같은 화합물의 생성을 위한 가스화

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: msoh@hongik.ac.kr

공정에서는 1,200~1,600°C의 고온, 20~60기압의 고압에서 작동되는 분류층 가스화기가 널리 쓰이고 있다. 가스화 반응기에 도입되는 석탄의 유기물질은 산소와의 연소, 수증기와의 반응, CO₂와의 반응을 통하여 99% 이상이(recycle 포함) 합성가스로 전환되는 반면, 회성분의 대부분은 용융 슬래그를 형성하여 가스화기 벽을 타고 흘러 내려 가스화기 하부의 냉각 탱크에서 급랭되어 배출된다. 가스화 장치 내에서 슬래그의 점도 증가는 배출구의 슬래그 축적을 초래하고 조업중단의 원인이 된다. 따라서 슬래그 축적에 의한 조업중단을 예방하기 위하여 석탄 회성분의 조성 및 가스화기 온도가 용융 슬래그 유동성에 미치는 영향을 가스화기의 조업조건에서 측정할 수 있어야 하며 특히 고온에서는 낮은 점도를 유지하다가 일정 온도에서 점도가 급격히 증가하는 결정슬래그의 경우, 점도가 급격히 증가하기 시작하는 온도(temperature of critical viscosity, T_{cv})를 예측할 수 있어야 한다[4, 5].

문헌의 T_{cv} 의 정의는 Vargas 등에 의한 review 논문에 잘 요약되어 있다[6]. 물리적으로는 점도가 급격히 증가하기 시작하는 온도로 정의되고, 화학적 변화는 결정화와 연계되어 해석되어 지고 있다. 즉 T_{cv} 는 결정상이 형성되어 액상에서 분리되기 시작하는 온도, 즉 액상선 온도(liquidus temperature)와 연관 지을 수 있다. 이 논문에서는 국내 가스화 대상 탄으로 검토된 9개 탄[5] 중 결정슬래그의 점도 형태를 보여주는 5개 탄 슬래그의 T_{cv} 를 문헌의 경험식과 평형계산에 의한 결정체 형성 온도로 예측하고, 실험 결과와 비교하여 각 예측 방법의 실용성을 평가하였다. 또한 평형계산에서 각 탄

의 주성분뿐만 아니라, 부성분이 결정체 형성온도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 시 료

국내 가스화 대상탄으로 검토된 9개 탄 중 결정슬래그 거동을 보여주는 5개 탄은 Alaska Usibelli, Adaro, Baiduri, Curragh, Drayton탄이다. 점도 측정에는 수원의 고등기술연구원의 건식 가스화기에서 배출된 슬래그를 사용하였다. 각 탄의 원소분석, 공업 분석, 열량 분석은 문헌에 보고 되어 있다[7]. 각 슬래그의 성분과 용융성을 본 연구에서 사용한 명칭과 원산지를 표시하여 Table 1에 나타내었다.

3. T_{cv} 예측 모델

3-1. 경험식

T_{cv} 를 예측하는 경험식은 크게 석탄회의 용융성질을 이용한 경험식과 성분을 이용한 경험식으로 나눌 수 있다[6]. 회분의 용융성을 이용한 모델로 Sage와 McIlroy 모델을 사용하였다.

$$T_{cv} (K) = T_h + 111K \quad (1)$$

이 식에서 T_h 는 ASTM ash fusion test(ASTM D1957-87)에서 cone형의 시료가 녹아 반구형을 형성하며, 구형의 높이가 원 높이의

Table 1. Coal slag composition and fusion temperatures

Coal	USA	Australia		Indonesia	
	Usibelli ^{a,d}	Drayton ^a	Curragh ^{a,e}	Adaro ^{b,e}	Baiduri ^{c,e}
Slag Composition					
SiO ₂	38.24	60.14	36.67	39.30	37.36
Al ₂ O ₃	24.54	19.17	22.98	23.75	22.44
Fe ₂ O ₃	10.02	9.53	11.24	10.13	11.17
CaO	24.03	8.42	26.05	23.44	17.06
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	3.05
ZrO ₂	-	-	-	-	0.81
MgO	2.15	0.91	2.04	2.15	4.37
MnO	0.10	0.51	0.10	0.10	0.10
Na ₂ O	0.20	0.41	0.20	0.31	2.94
K ₂ O	0.72	0.91	0.72	0.82	0.71
SUM	100	100	100	100	100
Ash Fusion Temperature					
I.T.(°C)	1162	-	1175	1250	1150
S.T.(°C)	1184	-	-	-	-
H.T.(°C)	1224	-	1300	1290	1250
F.T.(°C)	1257	-	1380	1340	1280

Note : ^aComposition, this study, determined before viscosity measurements

^bComposition, this study, determined after viscosity measurements

^cComposition, IAE data, average of multiple measurements

^dAsh Fusion Temperature, IAE data

^eAsh Fusion Temperature, provided by the importer

- Not determined

1/2이 되었을 때의 온도이다.

슬래그의 성분을 이용한 모델로는 Watt 모델을 사용하였다:

$$\begin{aligned} R &= \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \\ S &= \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} \\ T_{cv} \text{ (K)} &= 3263 - 1470 R + 360 R^2 - 14.7 S + 0.15 S^2 \end{aligned} \quad (2)$$

위 식에서 각 성분은 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} = 100\%$ 일 때 무게% 를 나타낸다.

3-2. 결정체 형성온도에 의한 예측

결정체 형성온도를 예측하는 평형계산은 용융슬래그 평형예측에 가장 많이 사용되고 있는 FactSage 프로그램을 사용하였다[8, 9]. 먼저 FactSage의 실용성과 정확성을 알아보기 위하여 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

와 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 계의 상평형도에서 구한 결정체 생성 예측 온도와 생성량을 FactSage를 사용해서 얻은 결과와 비교하였다. 3-성분 계 상평형도에서 [10] 온도에 따른 결정체 형성 경로를 Fig. 1에 나타내었다. A점의 성분을 갖은 슬래그는 A점의 온도에서 첫 결정으로 anorthite를 형성한다. 온도가 낮아지면서 고체화는 BC방향으로 진행되며 anorthite의 생성량이 증가한다. C점에서는 tridymite가 anorthite와 함께 생성되고, 온도가 더욱 낮아지면서 고체화는 CE방향으로 진행되어 eutectic인 E점에서 wallastonite가 추가로 생성되면서 슬래그는 없어지고 모두 고체화 된다.

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 의 3-성분계에서 SiO_2 30 g, Al_2O_3 20 g, CaO 10 g 슬래그에서 온도에 따른 결정체 생성온도는 다음과 같다. 먼저 상평형도의 결과는 Fig. 1의 하단에 나타난 바와 같이 1,515 °C에서 anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 상, 1,480 °C에서 mullite($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)가 생성되고 마지막으로 1,368 °C에서 tridymite(SiO_2)를 나타내면서 모두 고

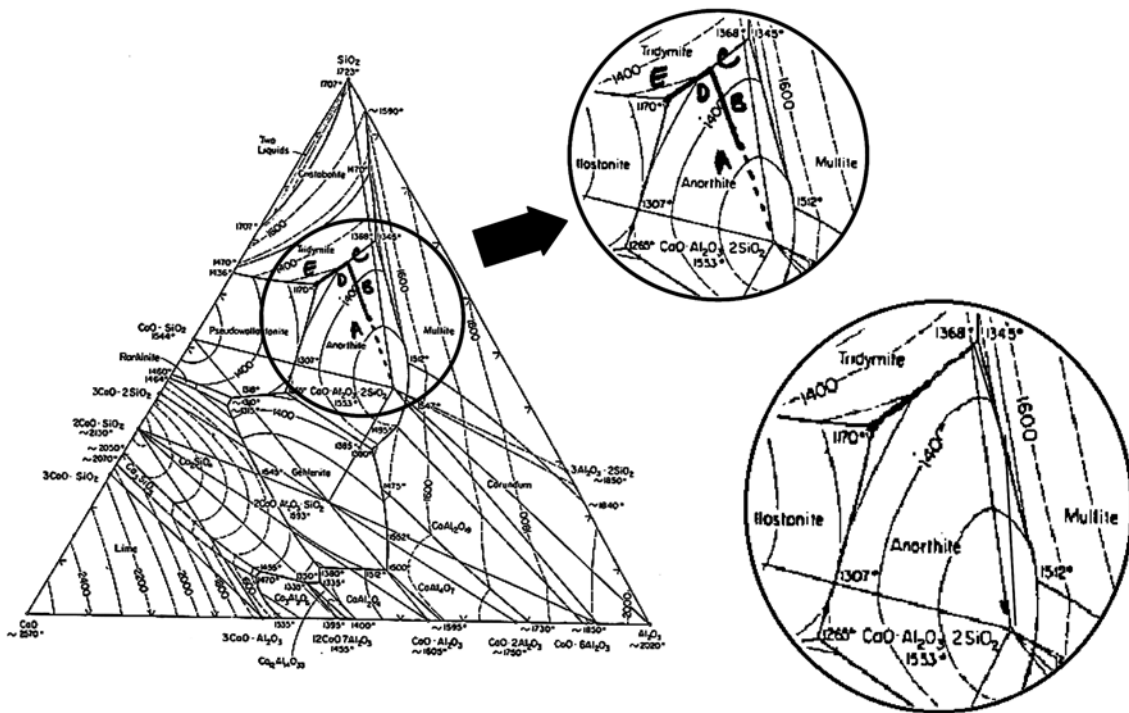


Fig. 1. Phase diagram in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ system and crystallization path.

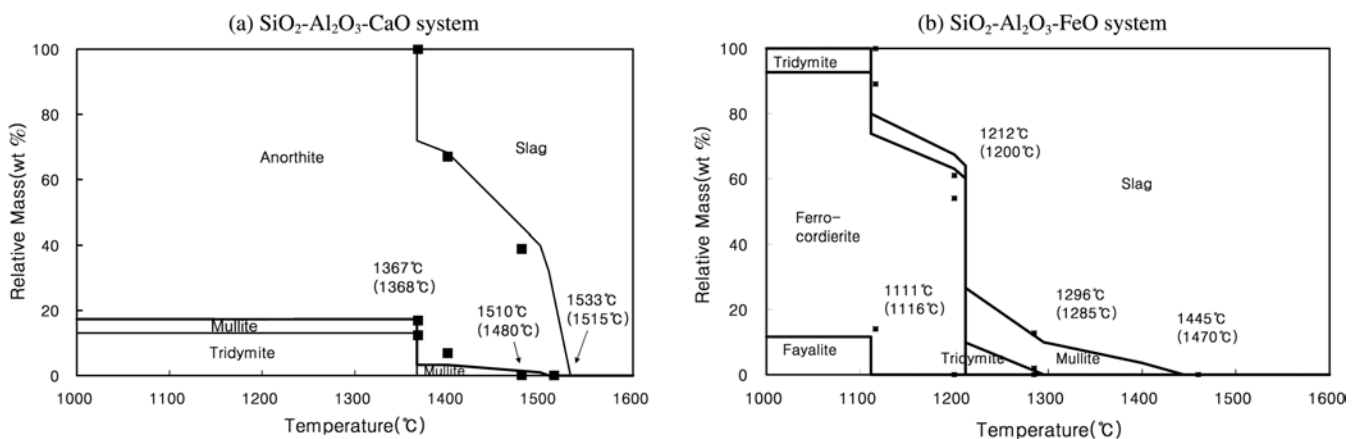


Fig. 2. Comparison of crystalline phase formation temperature. (— FactSage equilibrium calculation, ■ 3-components phase diagram)

체화된다. FactSage 프로그램의 예측결과는 1,534 °C에서 anorthite가 형성되고, 점점 anorthite 양이 증가하면서 1,509 °C에서 mullite가 나타난다. 이후 slag melt의 양이 줄고 결정상의 양이 증가하면서 1,367 °C에서 tridymite(SiO_2)의 생성이 예측되었다. Fig. 2(a)는 두 방법의 결과를 비교한 것으로 선은 프로그램의 예측 결과이고, 네모점은 상평형도에서 얻은 결정체 분율이며 해당 온도는 괄호 안에 나타내었다. 두 방법이 같은 결정상을 예측하였으며, 형성온도 및 분율도 매우 유사함을 알 수 있다. 또한 SiO_2 30 g, Al_2O_3 20 g, CaO 15 g의 슬래그에서도 두 방법의 예측 결과가 거의 일치하여 FactSage 프로그램의 신뢰도를 확인할 수 있었다.

SiO_2 - Al_2O_3 -FeO의 3-성분계의 경우 산소 분압에 따라 예측 결과가 달라진다. 상평형도는 환원조건의 SiO_2 - Al_2O_3 -FeO 계를 사용하였고, 평형계산은 슬래그 70 g에 몰비 20:80의 $\text{CO}:\text{CO}_2$ 혼합가스 100 mol을 갖는 시스템에 대해 수행하였다. SiO_2 29 g, Al_2O_3 15.3 g, FeO 15.7 g의 슬래그의 상평형도에서 구한 결정체 분율과 온도는 Fig. 2(b)에 네모점과 괄호 안에 나타내었다. FactSage 프로그램 예측 결과는 선으로 표시하였다. 상평형도의 경우 1,470 °C에서 처음 mullite형성이 예측되고 1,285 °C에서 tridymite가, 1,200 °C에서 ferro-cordierite($\text{Fe}_2\text{A}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{18}$)의 생성이 예측되었으며 Fayalite(FeSiO_4)가 형성되는 eutectic의 온도는 1,116 °C 이었다. FactSage 프로그램은 상평도보다 낮은 mullite 생성온도 (1,445 °C)를 예측하였으나,

tirdymite와 ferro-cordierite는 약간 높은 온도인 1,296 °C와 1,212 °C에서 형성이 예측되었고, 그 후 1,111 °C에서 fayalite가 형성되면서 eutectic이 예측되었다. 위의 SiO_2 - Al_2O_3 -CaO계와 같이, 두 방법이 같은 결정상을 예측하였으며 동일 조건의 산소 분압 형성의 어려움에도 불구하고 매우 유사한 결정형성온도를 예측하였다. 또한 SiO_2 29 g, Al_2O_3 15.3 g으로 유지하고 FeO를 10.7 g으로 줄인 경우도 프로그램 예측 결과와 상평형도의 값과 크게 다르지 않아 SiO_2 - Al_2O_3 -FeO계에서의 FactSage 프로그램의 신뢰도를 확인할 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 석탄 점도

Fig. 3은 온도에 따른 5개 탄 슬래그의 점도를 보여준다. 점도 측정 방법과 점도 거동의 논의는 다른 논문에서 찾아볼 수 있다[5]. 각 슬래그의 T_{cv} 와 점도 측정 종결온도(T_{end}), SEM과 XRD로 측정된 결정상의 종류는 Table 2에 요약되었다. 5개 슬래그 모두 1,300 °C 부근에서 T_{cv} 를 갖는 것을 볼 수 있다. 점도 측정 후 냉각된 시료의 XRD에서는 anorthite상만이 확인되었으나 SEM/EDX에 의한 미세상의 분석으로 Ca-Si 상, Ca-Fe-Si 상 등을 확인할 수 있었다[5].

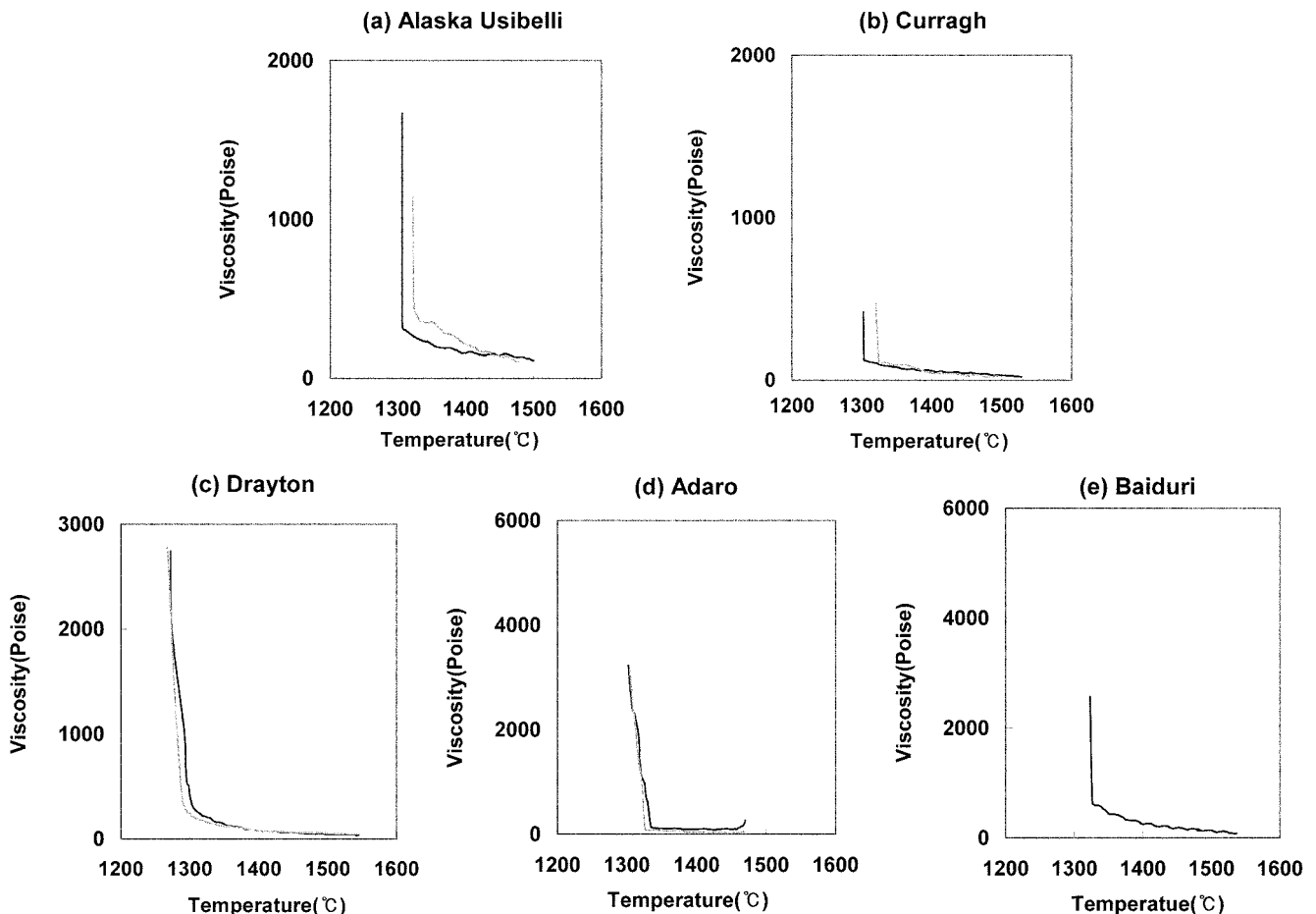


Fig. 3. Viscosity of 5 crystalline coal slags as a function of temperature.

Table 2. Measured T_{cv} and T_{end} for 5 slags studied.

Slag	T_{cv} (°C)	T_{end} (°C)	Crystalline phase observed
Alaska Usibelli	1314	1314	anorthite Ca-Si phase
Curragh	1315	1311	anorthite Ca-Fe-Si phase
Drayton*	1298	1268	anorthite
Adaro	1325	1304	anorthite
Baiduri	1326	1323	anorthite Ca-Si phase Al-Ca-Fe-Si phase

*Contains flux(CaCO_3), roughly 20% of the coal ash.** T_{cv} and T_{end} : Average of multiple measurements**Table 3. Comparison of T_{cv} with the empirical model predictions**

Slag	T_{cv} (°C), Experimental	Model Predictions	
		Sage and McIlroy	Watt
Alaska Usibelli	1314	1335	1237
Curragh	1315	1411	1214
Drayton	1298	-	1694
Adaro	1325	1401	1208
Baiduri	1326	1361	1209

- T_h data not available.

4.2. 경험식에 의한 T_{cv} 예측

Sage와 McIlroy 모델, Watt 모델에 의한 T_{cv} 계산 결과를 Table 3에 나타내었다. 화분용융시험의 T_h 를 사용하는 Sage와 McIlroy 모델은 측정된 T_{cv} 보다 높은 값을 예측하였다. Alaska Usibelli 탄 슬래그의 경우는 측정값과 예측값의 차이가 24 °C로 차이가 크지 않은 반면 Curragh 탄 슬래그의 경우 97 °C의 큰 차이를 보여주었다. 따라서, Sage와 McIlroy 모델은 필요 이상으로 높은 온도에서 가스화기 조업이 이루어 질 수 있다. 높은 온도는 슬래그 유동성에는 문제가 없으나 내화재로의 침투도를 높여주어 내화재 수명을 단축시킬 수 있다.

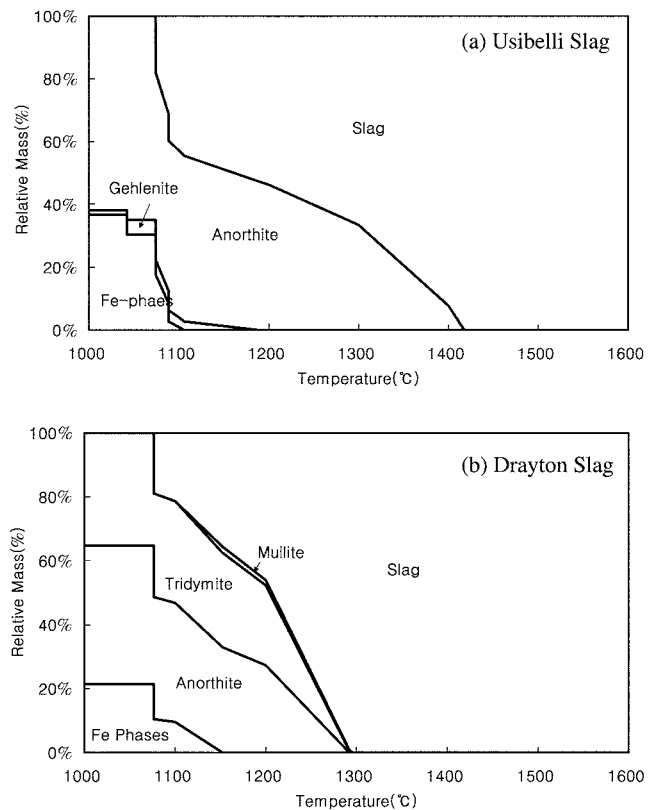
Watt의 모델은 Drayton 탄 슬래그를 제외하고 모두 측정값보다 낮은 온도를 예측하였다. 특히 Watt 모델에 의하여 예측된 T_{cv} 를 이용하여 가스화기 조업온도를 $T_{cv}+50$ °C 혹은 $T_{cv}+100$ °C로 결정하였을 경우 가스화기 조업온도는 실제 T_{cv} 근처이거나, T_{cv} 보다 낮은 온도로 예측됨으로 심각한 조업장애가 예상된다. 따라서 Watt 모델의 실용성이 낮은 것으로 평가된다.

4.3. FactSage를 이용한 결정체형성 온도 예측

위의 Watt 모델과 같이 T_{cv} 나 점도 예측에 석탄의 주 성분만을 고려하는 경우가 많다. 본 연구에서는 석탄의 주 4-성분인 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Fe_2O_3 만을 고려하여 결정체 형성온도를 예측하고, 4-성분계에 부성분을 하나씩 더해가면서 각 성분이 미치는 영향을 알아보았다.

4-3-1. SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Fe_2O_3 의 4-성분계

석탄 슬래그의 성분 중 주 4-성분인 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Fe_2O_3 만 고려하였을 때 Usibelli, Curragh, Adaro, Baiduri 슬래그는 모두 주 결정상으로 anorthite를 예측하였으나, 액상선 온도와 저온에서 형성된 결정상의 종류는 조금씩 달랐다. 상세한 예측 결과는 Usibelli 슬래그의 경우만 나타내었다. Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 Usibelli 슬

**Fig. 4. Crystalline phase formation in a SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Fe_2O_3 system, predicted by FactSage.**

래그에서는 1,417 °C에서 처음 anorthite상이 예측되었고, 1,189 °C에서 gehlenite($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)와 1,106 °C에서 소량의 wollastonite(CaSiO_3)이 예측되었다. 1,089 °C에서는 gehlenite와 같이 melilite group에 속하며, Fe^{+2} 를 포함하는 fe-akermanite($\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$), 1,089 °C 이하의 온도에서는 spinel group의 magnetite(Fe_3O_4)와 hercynite(FeAl_2O_4)의 생성이 소량 예측되었다. 성분이 매우 유사한 Adaro 슬래그에서는 1,424 °C에서 anorthite결정, 1,124 °C에서는 wollastonite, 1,089 °C에서는 fe-akermanite의 형성이 예측되었다. Usibelli와 Adaro 슬래그에 비해 $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비율이 낮은 Baiduri 슬래그에서는 좀 더 높은 온도인 1,450 °C에서 첫 anorthite의 생성이 예측되었다. 그 후 1,038 °C에서는 fayalite, 1,030 °C에서는 wollastonite이 예측되었다. CaO 와 Al_2O_3 의 비율이 약 1.1:1인 Curragh에서는 상대적으로 낮은 온도 1,363 °C에서 첫 결정 anorthite가 예측되었고, gehlenite와 wollastonite가 각각 1,253 °C와 1,110 °C에 예측되었다.

Drayton 슬래그는 위의 슬래그와는 다른 결과를 보여준다(Fig. 4(b)). Usibelli 보다도 낮은 액상선 온도에서(1,296 °C) 첫 결정상으로 mullite의 형성이 예측되었으나 소량의 형성이 예측되었고, 주 결정상으로는 1,295 °C에서는 tridymite, 1,292 °C에서는 anorthite 결정이 예측되었다. 1,077 °C 이하에서는 Fe를 포함하는 ferrocordierite($\text{Al}_3\text{Fe}_2(\text{Si}_5\text{AlO}_{18})$)와 fayalite 상이 예측되었다. Drayton 슬래그의 경우에도 XRD로는 anorthite의 존재만을 확인할 수 있었다.

예측된 결정상을 Table 2의 실험결과와 비교하면 4-성분만을 이용하여도 실험에서 관찰된 주 결정상을 예측할 수 있음을 보여준다. 또한 점도 측정 실험이 대부분 1,300 °C 근처에서 종료되어 비

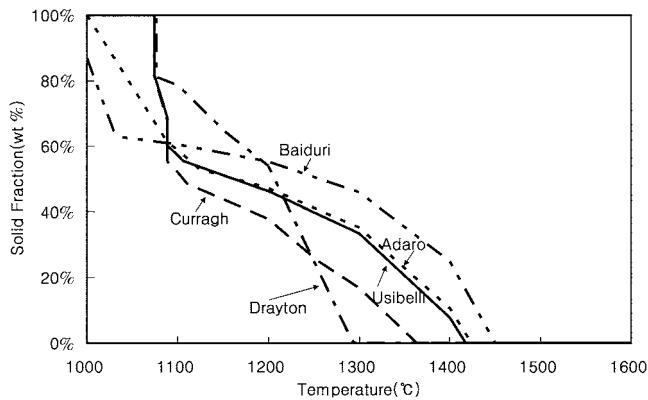


Fig. 5. Solid fraction as a function of temperature in a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ system, predicted by FactSage.

교적 빠른 속도로 냉각되었기 때문에 1,300 °C 이하의 온도에서 형성이 예측되는 결정체는 실험에서는 관찰되지 않을 것으로 예상된다.

Fig. 5는 각 탄 슬래그에서 온도에 따른 전체 고체 분율을 보여준다. $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 약 1이며, 주 결정상으로 anorthite가 형성되는 Baiduri, Usibelli, Adaro, Curragh는 유사한 경향을 보여주나, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 높은 순으로 액상선 온도가 낮아진다. 또한 액상선 온도는 모두 측정된 T_{cv} 보다 높은 온도를 보여준다. T_{cv} 와 유사한 액상선 온도를 보여주는 Drayton 슬래그의 경우 고체 분율의 증가는 다른 슬래그보다 높았다.

4-3-2. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 에서의 결정체 형성

전체 석탄 슬래그에서 부성분 중 상대적으로 많은 양이 포함되어 있는 MgO의 영향을 조사하였다. Fig. 6은 MgO를 포함하는 5-성분계의 프로그램의 예측 결과로 Usibelli 슬래그의 경우를 보여준다. MgO를 포함한 경우에도 첫 결정체이며 주 결정상으로 anorthite를 보여주나, Fig. 4와 비교하였을 때 액상선 온도가 1,374 °C로, 43 °C 낮아진 것을 볼 수 있다. Mg를 포함하는 결정체로는 merwinite ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$), akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)가 1,100 °C 이하에서 형성되는 것으로 예측되었다. Adaro와 Curragh 슬래그의 경우에는 Usibelli 슬래그와 유사한 경향을 보여주었고, MgO의 함량이 가장

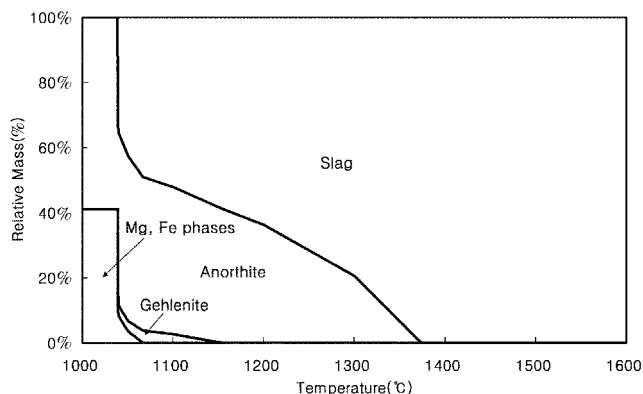


Fig. 6. Crystalline phase formation in a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system, predicted by FactSage for Usibelli coal slag.

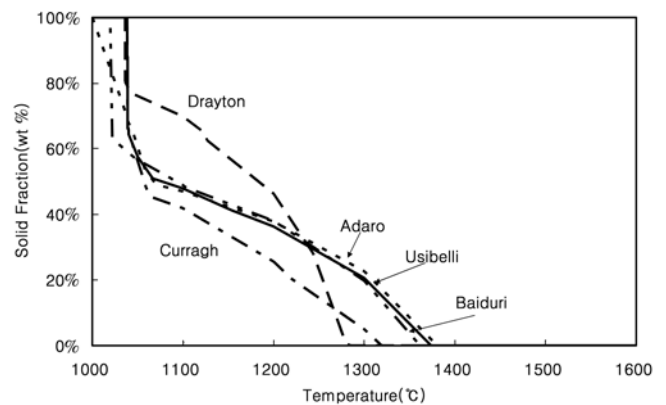


Fig. 7. Solid fraction as a function of temperature in a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system, predicted by FactSage.

높은 Baiduri의 경우에는 액상선 온도의 강하가 88 °C로 가장 크게 일어났고, 1,100 °C 이하의 온도에서 diopside의 형성이 예측되었다. Drayton 슬래그의 경우는 가장 적은 양의 MgO를 포함하고 있는데 Fig. 4(b)의 mullite 대신 tridymite와 anorthite가 첫 결정체로 생성되고, 액상선 온도의 변화도 13 °C로 다른 슬래그의 경우보다 작게 나타났다. Mg를 포함하는 결정체는 cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$)로 역시 1,100 °C 이하에서 생성이 예측되었다. Fig. 7은 5개 석탄 슬래그에서 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 만을 사용하여 예측된 전체 고체 분율을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보듯이 MgO를 소량 함유함에 따라 전체적으로 결정의 생성온도가 낮아짐을 볼 수 있으며, MgO의 함량이 높을수록 온도 강하가 커짐을 알 수 있다. 또한 예측 결과 결정체 생성 순서는 4-성분만 고려했을 때와 비슷한 경향을 보이거나 Usibelli, Adaro, Baiduri, Curragh 중에서는 MgO의 함량이 높은 Baiduri탄 슬래그가 가장 낮은 온도에서 결정이 생성되고 그 외 나머지는 Ca와 Fe의 함량이 높은 순서로 결정 생성이 예측된다. 이와 같이 MgO를 포함하여 계산한 결과에서 액상선 온도는 측정된 T_{cv} 에 많이 가까워졌으나 결정의 생성 예측온도 순서가 점도 거동에서의 T_{cv} 순서와 정확히 일치하지 않는다.

4-3-3. $\text{MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 포함에 따른 결정체 형성

합성 슬래그에서 소량의 K_2O , Na_2O 의 첨가에도 점도가 크게 달라지는 것을 확인하였기 때문에 [11] MgO뿐만 아니라 K_2O , Na_2O 를 포함시켜 평형계산을 수행하였다. 5개의 슬래그에서 주 4-성분에 Na를 첨가한 경우 Na를 포함하는 결정체의 형성은 예측되지 않았고, 주 결정상으로 4-성분계와 같이 anorthite 형성이 예측되었으나 낮은 액상선 온도가 예측되었다. 0.2%의 Na를 포함하는 Usibelli와 Curragh 슬래그의 경우 약 9 °C가, 2.94%를 포함하는 Baiduri 슬래그의 경우 약 110 °C가 낮아지는 것으로 예측되었다. K_2O 의 경우는 슬래그에 따라 다른 거동을 보여주었는데 Usibelli, Adaro, Curragh 슬래그에서는 Na_2O 와 같이 주 결정상은 anorthite로 예측되었고 액상선 온도도 낮아졌다. K를 포함하는 leucite (KAlSi_2O_6)의 형성은 1,150~1,200 °C 사이의 온도에서 예측되었다. 그러나 농도 대비 T_{cr} 강하의 폭은 Na 경우 보다 훨씬 적어 Usibelli 슬래그에서 0.72 %의 K는 약 11 °C의 차이가 예측되었는데, 이는 합성슬래그 실험 결과와 일치한다 [11]. Baiduri 슬래그의 경우 K를 포함하는 leucite

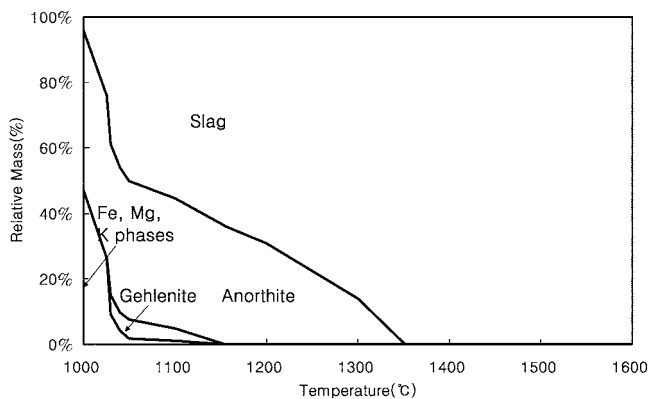


Fig. 8. Crystalline phase formation in a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ system, predicted by FactSage for Usibelli coal slag.

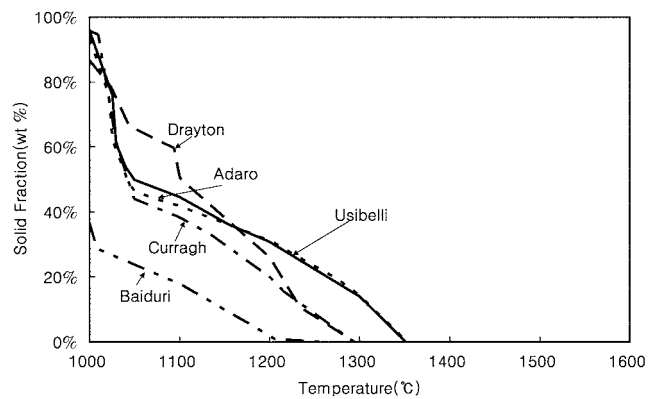


Fig. 9. Solid fraction as a function of temperature in a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ system, predicted by FactSage.

(KAlSi_2O_6)의 형성이 anorthite상 형성 이전에 예측되었으며, Drayton 슬래그에서는 leucite의 형성이 $1,152^\circ\text{C}$ 에서 예측되었으나, 첫 결정인 anorthite의 형성온도는 오히려 높아지는 것으로 예측되었다.

Fig. 8은 Usibelli 슬래그의 주 4-성분에 $\text{MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 를 포함시킨 경우 예측된 결정체 형성 온도를 보여준다. 주 결정상은 anorthite로 4-성분계의 결과와 같으나, 액상선 온도는 $1,352^\circ\text{C}$ 로 65°C 가 낮아서 결정체 형성온도의 예측에서 부성분의 중요성을 확인할 수 있었다. Curragh와 Adaro 슬래그는 Usibelli와 유사한 거동을 보여주었으나, Na_2O 의 함량이 높은 Baiduri의 경우 변화 폭은 약 193°C 가 되었다. Drayton 슬래그의 경우는 K가 액상선 온도를 높여주는 역할을 하여 세 성분이 더해졌을 경우가 4-성분계와 유사한 액상선 온도로 예측되었다. Fig. 9의 전체 고체 분율을 비교하면 Drayton을 제외한 네 개 슬래그에서 결정의 생성온도가 낮아져서 Baiduri와 Curragh 탄 슬래그의 경우에는 점도 측정이 끝나는 온도 보다 낮은 온도에서 결정 생성이 예측되었고, Adaro, Usibelli 탄은 T_{cv} 보다 높은 온도에서 액상선 온도가 예측되었다.

4-3-4. 내화재 성분의 영향

슬래그에 많은 양의 내화재 성분을 포함하고 있었던 Baiduri 슬래그에서 내화재 성분인 Cr_2O_3 와 ZrO_2 의 영향을 살펴보았다. Cr_2O_3 와 ZrO_2 는 $1,800^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 각 Mg-chromite (MgCr_2O_4)와 ZrO_2 를 형성하는 것으로 나타났다. $1,514^\circ\text{C}$ 부터 Mg-chromite의 양은 줄어들고 Fe-Chromite(FeCr_2O_4)가 가장 안정된 상으로 예측되며, Zr의 경우에는 $1,443^\circ\text{C}$ 부터는 ZrC_4 가 안정된 상으로 예측된다. T_{cv} 근처에서는 모든 Cr은 Fe-chromite로 모든 Zr은 ZrC_4 로 존재함이 예측되었다. Fe-Chromite의 형성은 고등기술연구원 슬래그 시료에서 관찰된 결과와 일치하나[12] ZrC_4 는 실험에서 관찰된 바 없다. Leucite와 anorthite 형성온도를 Cr을 포함하지 않은 경우와 비교하면 각 9°C 와 15°C 의 증가를 보여주었는데 이는 Fe-Chromite가 생성되면서 슬래그에서의 Fe의 농도를 낮추어 주었기 때문으로 보인다.

4-3-5. 액상선 온도와 T_{cv} 의 비교

Table 4는 실험의 T_{cv} 와 각 성분 조합을 사용하여 예측된 액상선 온도를 비교하였다. 주성분만을 고려하였을 경우 3개 슬래그에서 100°C 이상의 차이를 보여주었으나, 부성분이 추가 되면서 4개 슬

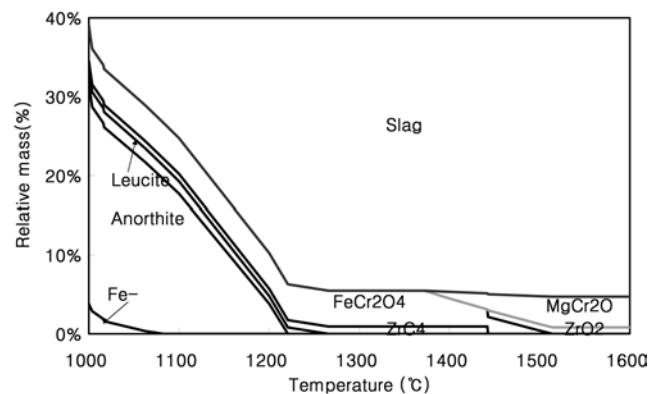


Fig. 10. Effect of refractory components on crystalline phase formation, predicted by FactSage for Baiduri coal slag.

래그에서 40°C 이하의 차이를 보여 앞의 두 경험식 보다는 실용성이 높음을 확인하였다. 높은 부성분의 농도로 낮은 액상선 온도가 예측된 Baiduri 슬래그의 경우 프로그램 예측의 오차일수도 있으나 성분이 불균일한 샘플의 영향이 클 것으로 보인다.

4-4. 예측 방법의 비교

두 경험식에 T_{cv} 의 한 예측은 화분용융시험의 T_h 를 사용하는 Sage와 McIlroy 모델은 측정된 T_{cv} 보다 높은 값을 예측한 반면, 슬래그의 주성분을 이용한 Watt의 모델은 Drayton 탄 슬래그를 제외하고 모두 낮은 온도를 예측하였다. 낮은 T_{cv} 를 예측한 Watt 모델은 실용성이 낮은 것으로 평가된다. FactSage 평형계산에 예측된 액상선 온도를 사용하는 방법이 가장 실용성이 높은 것으로 평가되었는데 슬래그의 주성분뿐만 아니라 부성분을 계산에 포함시켰을 때 4개의 슬래그에서 40°C 의 오차 내에서 T_{cv} 를 예측할 수 있었다.

5. 결 론

국내 가스화 대상탄으로 검토된 탄 중 결정슬래그 거동을 보여주는 5개 탄 슬래그의 T_{cv} 예측이 시도되었다. 회분용융시험의 T_h 를

Table 4. Comparison of T_{cv} with FactSage predicted liquio^o temperature

Slag	$T_{cv}(^{\circ}\text{C})$, Exp.I	Liquidus Temperatures			
		4-Major*	4-major+Mg	4-major+Mg+Na+K	4-major+Mg+Na+K+Cr+Zr
Alaska Usibelli	1314	1417	1374	1352	-
Curragh	1315	1363	1319	1294	-
Drayton	1298	1296	1285	1294	-
Adaro	1325	1424	1380	1353	-
Baiduri	1326	1450	1362	1257	1266**

*4-major components: SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Fe_2O_3

**first non-Cr and non-Zr phase formation temperature.

이용한 모델은 20~100 °C가 높은 온도를 예측한 반면 성분에 기초한 모델은 1개의 시료를 제외하고 80~120 °C 낮은 온도를 예측하였다. 낮은 T_{cv} 의 예측은 가스화기 조업에 커다란 문제를 일으킬 수 있으므로 위험하다. 평형계산에 의한 액상선 온도가 T_{cv} 에 가장 근접한 결과를 보여주었는데, 계산과정에서 석탄의 주성분인 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 뿐만 아니라 부성분인 MgO , Na_2O , K_2O 를 계산에 반드시 포함시켜야 한다. 또한 Cr계통의 내화물이 사용되었을 경우, 내화물의 성분도 계산에 포함시켜야 함이 확인되었다. 평형계산에서의 예측 결과는 부성분의 농도에 매우 민감하여, T_{cv} 예측의 실용성을 높이기 위해서는 대표적인 시료의 선정과 정확한 성분 분석 특히 부성분의 분석이 정확히 이루어져야 한다.

참고문헌

- Kim, S. D., *Coal Conversion Technologies*, Mineumsa, 197-256 (1986).
- Childress, J. and Childress, R., "2004 World Gasification Survey, A Preliminary Evaluation," Presented at 2004 Gasification Technologies Conference, Washington D.C., Oct. 4-6(2004).
- Zheng, L., Weidou, N., Hongtao, Z. and Linway, M., "Polygeneration Energy System based on Coal Gasification," *Energy for Sustainable Development*, **7**(4), 57-62(2003).
- 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**, 191-199(1995).
- Moon, I. S., Cho, C. B. and Oh, M. S., "Viscosity of Coal Slags under Gasification Conditions," *Energy Engg. J.* **11**(2) 149-59 (2002).
- Vargas, S., Frandsen, F. J. and Dam-Johansen, K., "Rheological Properties of High-temperature Melts of Coal Ashes and Other Silicates," *Progress in Energy and Combustion Science*, **27**, 273-429(2001).
- MOCIE Report 1996 N-CO02-P-05, *Development of Fundamental Technologies for the IGCC System*, Final Report, 192-226 (2000).
- Decterov, S. and Pelton, A. D., "Thermodynamic Calculation of Gas/Slag/Refractory Equilibria in Coal Gasification," in *Corrosion of Materials by Molten Glass*, Amer. Ceram. Soc., 91-103 (1996).
- Jak, E., Decterov, S., Hayes, P. C. and Pelton, A. D., "Thermodynamic Modelling of the System Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - FeO - Fe_2O_3 to Predict the Flux Requirements for Coal Ash Slags," *Fuel* **77**(1/2), 77-84(1998).
- Levin, E. M., Robbins, C. R. and McMurdie, F., *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society(1964).
- Cho, C. B., "Effect of Coal Composition and the Formation of Crystalline Phases on Coal Slag Viscosity," M. S. Thesis, Hongik University, Seoul(2000).
- Kim, H. B. and Oh, M. S., "Investigation of Corrosion Mechanism by Analyses of Spent Chromia Refractory from a Coal Gasifier," *Energy Engg. J.* **13**(4), 282-290(2004).