

## 합성 슬래그에서 열역학적 평형에 의한 결정체 형성경로 예측

박윤경\*, 조철범, 오명숙  
홍익대학교 공과대학 화학공학과

### Thermodynamic equilibrium study of multicomponent slag viscosities

Y. K. Park, C. B. Jo, M. S. Oh  
Department of Chemical Engineering, Hong-ik University

#### 1. 서론

1990년대에 이르러 안정적인 에너지원의 공급과 환경문제에 대한 관심이 대두되면서, 공해문제를 해소하고, 기존의 석탄 발전소보다 20~30% 높은 효율의 복합 가스화발전이 연구되고 있다. 가스화 복합발전에서 석탄의 회분에서 형성된 슬래그의 원활한 제거는 연속공정의 필수이다.<sup>1</sup> 본 논문에서는 슬래그 유동성의 주요인자인 점도변화에 영향을 미치는 결정체 형성 경로를 조사하였다.

석탄의 회는 성분이 불균일하고 많은 성분을 포함하고 있어서 각각의 성분이 점도에 미치는 영향을 알기 어렵다. 각각의 성분이 결정체 형성과 점도에 미치는 영향을 알아보기 위해 합성 슬래그의 점도를 측정하여 조사하였고, 3-성분계, 4-성분계의 경우 상평형도에서 얻어진 액상선 온도(liquids temperature)와 결정체 형성 온도의 연관성을 조사하였다.<sup>2,3</sup> 그러나, 4-성분계의 경우에도 상평형도의 사용이 제한적이었으며 5-성분계 이상에서는 열역학적 평형계산에 의한 액상선 온도의 예측이 필요하였다. 본 과제에서는 열역학적 평형계산을 위해 Factsage의 license를 구입하고 Factsage의 실용성을 알아보기 위하여 상평형도에 존재하는  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 와  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$  계에서 Factsage를 사용해서 얻은 결정체 생성 예측 온도와 생성량을 상평형도에서 유출한 값과 비교 분석하였다. Factsage는 FACT-Win과 ChemSage의 조합으로 평형 예측에 가장 많이 사용되는 상용 프로그램이다.

#### 2. 실험

##### 2.1 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 삼성분계에서의 CaO의 영향

1600℃에서  $\text{CO/CO}_2$  gas를 흘려주면서  $\text{SiO}_2$  30g,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20g, CaO 10g(합성 슬래그 1)을 주입하고, 2℃/min으로 냉각시키면서 온도에 따른 점도를 측정하였다. 다시  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 질량은 고정시키고, CaO질량만 15g(합성 슬래그 2)으로 달리하여 CaO영향에 대한 점도변화를 관찰하였다. 그림 3.1에서 보이는 것처럼 CaO의 함량이 높은 경우에 더 낮은 점도를 보였다. 그림 3.2는 실험이 끝난 후 종결온도에서 채취된 시료의 SEM micrograph이고, 그림 3.3은 각각 실험 합성 슬래그 1과 2의 XRD 데이터로 주 결정상이 Anorthite으로 나타났다.

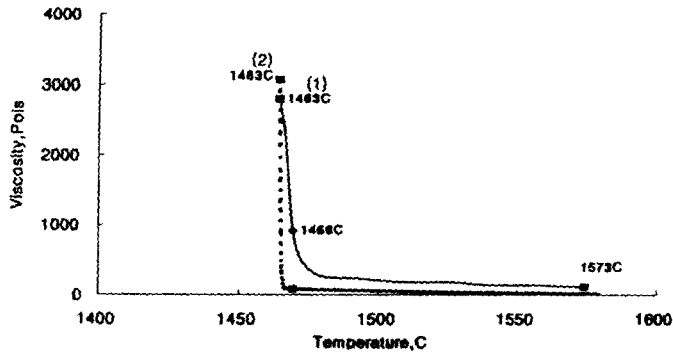


Figure 3.1. Viscosity of synthetic slags

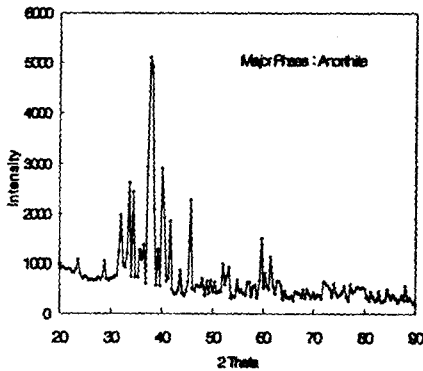


(a) Synthetic slag  
<1>

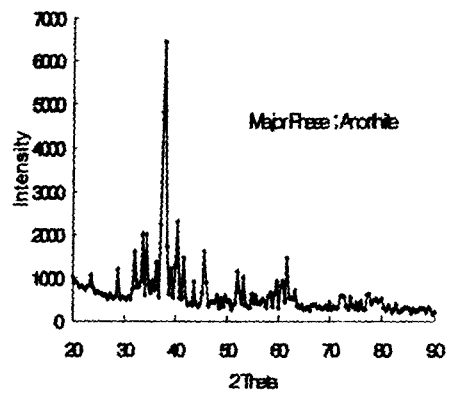


(b) Synthetic slag  
<2>

Figure 3.2. SEM micrographs of synthetic slags <1> and <2>



(a) Synthetic slag <1>



(b) Synthetic slag <2>

Figure 3.3. XRD data of synthetic slag <1>, <2>

## 2.2 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 삼성분계에서의 FeO의 영향

1600℃에서 SiO<sub>2</sub> 29g, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.3g, FeO 15.7g(합성 슬래그 3)을 넣은 후 2℃/min으로

냉각시키면서 온도에 따른 점도를 측정하고, 다시 FeO의 양만 10.7g(합성 슬래그 4)으로 변화시켜 점도변화를 측정하였다. 아래의 그림2.1.2에서 보듯 FeO의 함량이 높은 경우에 더 낮은 점도를 보였다. 그림 5는 FeO 합성 슬래그 3과 4의 XRD 데이터로 FeO의 함량이 많은 15.7g인 (합성 슬래그 3)의 경우에는 Mullite, Magnetite, Fayalite이 나타나고, FeO의 함량이 10.7g인 (합성 슬래그 4)에서는 Mullite과 Magnetite만이 관찰되었다.

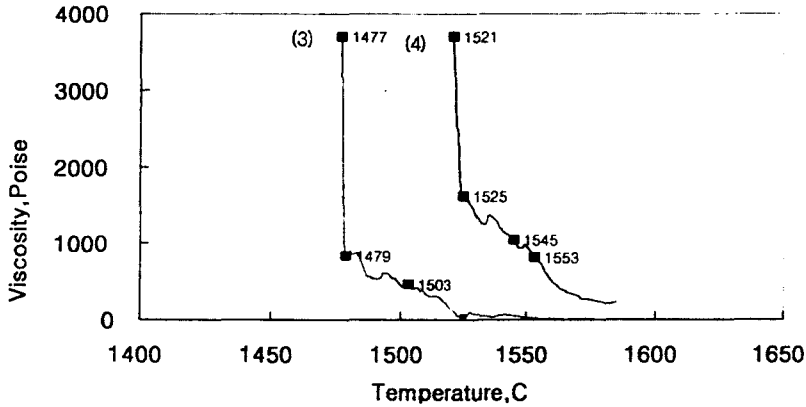


Figure 3.4. Viscosity of synthetic slags

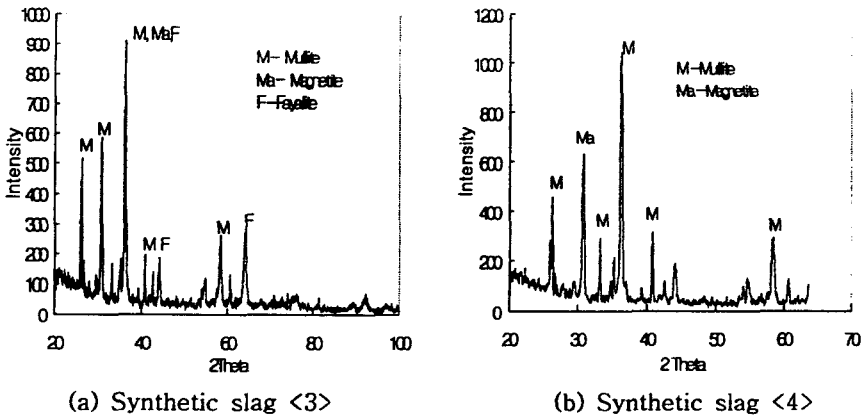


Figure 3.5. XRD data of synthetic slag <3>, <4>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 삼성분계에서의 결정체 형성

평형프로그램에 실험에서와 같은 조건인 SiO<sub>2</sub> 30g, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20g, CaO 10g과 환원분위기를 조성하는 20/80의 CO/CO<sub>2</sub> gas를 입력했다. 압력은 상압 1atm으로 고정하고, 온도범위는 시료주입온도인 1600℃에서부터 온도에 따른 결정상 변화를 알아보기 위해 점도측정실험이 끝나는 온도보다 낮은 1000℃까지로 하고 프로그램을 실행시켰다.

프로그램의 결과 그림3.2에서 보는 바와 같이 1600℃부터 1532.62℃까지는 결정상이 생기지 않고 slag melt만 존재하다가 1532.62℃에서 anorthite(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)이 1509℃에서는 mullite(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>)이 생성되어 점점 증가하다가 tridymite(SiO<sub>2</sub>)이 생기는 1367.04℃에서는

남아있던 slag-liquidus가 고체화되어 더 이상 slag melt는 존재하지 않고 결정체들의 분율도 일정해짐을 알 수 있었다.

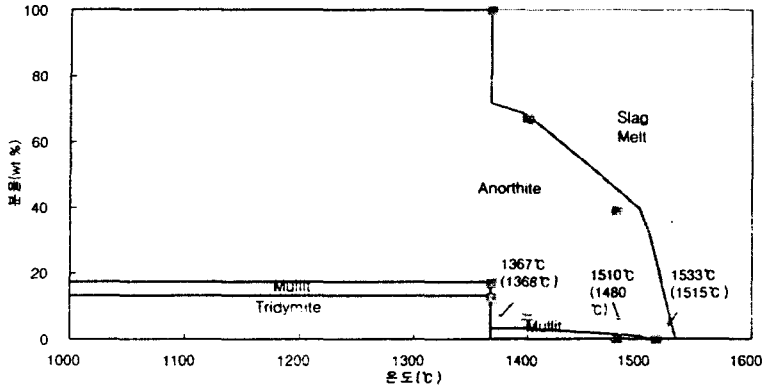


Figure 3.6. wt% of crystals dependent temperature in  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

실험에서 점도가 급격히 상승하는 시작하는 1476°C에서는 anorthite 30g, mullite 1.37g, slag-liquidus 28.61g 으로 고체 분율이 57%, 측정이 끝나는 1463°C에서는 anorthite 32.33g, mullite 1.59g, slag-liquidus 26.08g으로 고체 분율이 52%로 나타났다. 상평형도에서 얻은 결정체 형성 온도는 그림의 괄호 안에 나타냈고, 그 때의 온도에서의 분율은 내모 점으로 표시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 두 결과가 유사하였다. 따라서 프로그램의 결과의 신뢰도할 수 있었다.

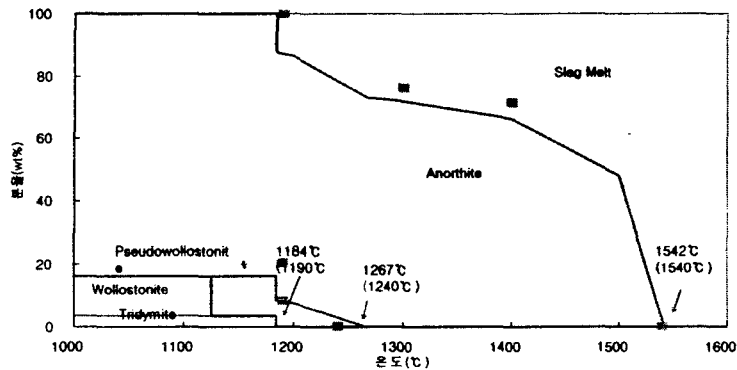


Figure 3.7. wt% of crystals dependent temperature  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

다시 CaO의 질량을 15g으로 변화시켜 결과를 살펴보았다. 1542.07°C에서 처음으로 anorthite이 석출되기 시작하여 1266.86°C에서는 pseudowollastonite( $\text{CaSiO}_3$ ), 1184.29°C에서는 tridymite( $\text{SiO}_2$ )가 생성면서 슬래그가 완전히 없어져 모두 고체화되었다. 또, 1125.31°C에서는 pseudowollastonite이 wollastonite( $\text{CaSiO}_3$ )로 상전이가 있었다. 실험에서 급격한 점도변화를 보이는 1472°C에서는 슬래그 28.31g, anorthite 36.69g으로 고체 분율이 58%였고, 실험이 끝나는 1463°C에서는 슬래그 27.13g, anorthite 37.87g 으로 고체 분율이 56%였다. 이 경우에도 예측치가 상평형도에서 얻은 값과 유사하므로 Factsage의

예측결과에 신뢰도가 높음을 알 수 있었다. 오히려, 상평형도에서의 결과는 수작업으로 이루어지는 좌표읽음에서 오류가 생길 수 있으므로 계산결과보다 더 많은 평형 오차를 포함할 수 있다. 예측치와 비교하였을때 고체 분율이 약 58%일때 급격한 점도변화가 일어나는 것으로 보인다.

## 2.2 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 삼성분계에서의 결정체 형성

Factsage 프로그램에 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 각각의 질량과 환원분위기를 위한 20/80의 CO/CO<sub>2</sub> gas를 입력하여 계산하였다. 또, 상평형도에서의 결과와 비교하여 신뢰도를 확인하였다. FeO의 함량이 많은 첫번째 경우에는 1471℃에서 처음으로 mullite(Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>)이 석출되기 시작해서 1320.9℃에는 tridymite(SiO<sub>2</sub>), 1212.05℃에서는 ferrocordierite(Fe<sub>2</sub>A<sub>14</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)이 생성되어 mullite이 더 이상 존재하지 않는다. 1111.3℃에서는 fayalite((FeO)<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>))가 생성되면서 슬래그는 다 고체화되어 고체상만이 존재하게 된다.

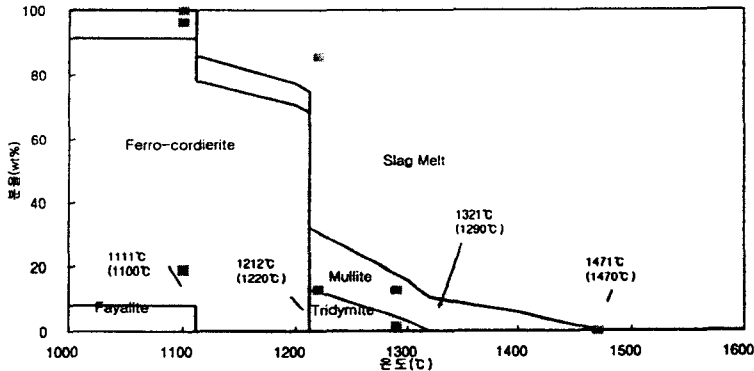


Figure 3.8. wt% of crystals dependent temperature in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO

FeO 15.7g을 주입한 (합성 슬래그 3)실험에서 슬래그의 양은 점도가 빠르게 변화하기 시작하는 1509℃에서는 슬래그 50.949g과 mullite 2.985g이었고, 점도측정이 끝나는 1477℃에서는 슬래그 49.501g, mullite 4.433g으로 나타났다.

FeO 10.7g일 경우에는 다음과 같은 결과가 나타났다.

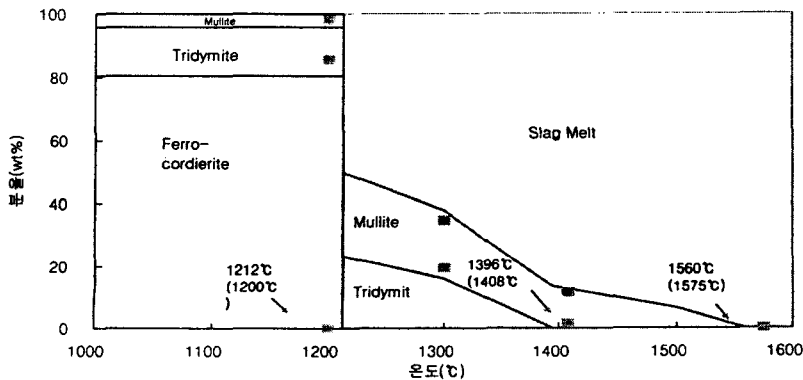


Figure 3.9. wt% of crystals dependent temperature in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO

1599.83℃에서 mullite이 처음으로 생성되기 시작하여 1395.63℃에서는 tridymite이 석출되고, 1212.05℃에서 ferrocordiete이 형성되면서 slag melt은 더 이상 존재하지 않고, 모두 고체화되어 나타난다. FeO 10.7g을 넣었을 때 점도가 빠르게 상승하는 1553℃에서는 슬래그 53.47g, mullite 0.46g, 점도측정이 끝나는 1525℃에서는 슬래그 51.78g, mullite 2.15g로 나타났다.

#### 4. 결론

그림 3.6과 3.7에서 보듯 처음 결정인 Ca-Al-Si로 구성된 anorthite이 생성되는 온도는 비슷하지만, 이 후에 생성되는 결정들과 생성온도가 다르게 나타났다. 즉 CaO함량이 낮은 경우에는 Ca가 없는 결정상들이 나타났고, CaO함량이 상대적으로 높았을 때는 Ca를 포함한 결정상들이 더 낮은 온도에서 생성됨으로써 Ca의 양 증가할수록 결정체 형성을 지연시킴을 확인할 수 있었다. 실험과 비교해보면 CaO 10g일 경우에 고체 분율이 57%에서 점도가 급격히 증가하여 비율이 52%일 때 측정실험이 끝났지만, CaO 15g일 때 고체 분율이 58%일 때 점도가 급격히 증가해서 비율이 56%일 때 점도측정실험이 끝났다. 즉 Ca가 첨가됨에 따라 결정의 형성을 지연시켜 점도를 낮아짐을 확인할 수 있었지만, 초기에 생성되는 anorthite의 결정 분율과 실험에서 점도측정이 끝나는 온도가 비슷하게 나타났다. 실험이 끝난 후 시료를 채취하여 SEM분석한 그림 3.2.에서 보듯이 CaO의 함량이 15g일 때에 더 결정상이 관찰되었고, XRD 데이터인 그림 3.3에서도 주 상인 Anorthite의 peak이 더 크게 나타났다.

그림 3.8와 그림 3.9를 비교해보면 FeO의 함량에 따라 결정생성온도와 그 양이 달랐는데, FeO가 상대적으로 적은 실험(합성 슬래그 4)에서는 약90℃정도 빨리 결정이 형성되었다. 또 실험(합성 슬래그 4)의 경우에는 실험(합성 슬래그 3)보다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 SiO<sub>2</sub>의 분율은 높고, FeO 분율은 작기 때문에 Fe를 포함하지 않은 mullite과 tridymite이 실험(합성 슬래그 3)에서보다 더 많이 생성되고, Fe-Si로 구성된 fayalite은 나타나지 않았다. FeO를 포함하는 합성 슬래그의 경우 매우 높은 온도에서 점도가 증가하여 낮은 고체 분율에서 점도 측정이 종결 되었다. 냉각된 시료에서 magnetite이 검출된 것으로 미루어 보아 FeO가 보관 상태 혹은 실험 조건에서 magnetite를 형성하여 전체 slag-melt의 염기성 성분의 함량을 낮추고 산성 성분의 함량을 높여 높은 점도가 얻어진 것으로 보인다. 따라서 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO계의 평형 계산은 같은 삼성분계 상평형도에서 얻어진 결과와 같으나 실험 조건을 제대로 묘사하지 못한 것으로 보인다. magnetite이 형성되는 조건에서 계산이 반복되어야 한다.

#### 참고문헌

1. 김상돈, 석탄에너지 변환기술, 197-156
2. Alex Kondratiev and Evgueni Jak, "Predicting coal ash slag flow characteristics", Fuel, 80, 2000
3. Viscosity measurements and empirical predictions for some model gasifier slags-II, Fuel, 79, 2000
4. 조철범, "성분과 석탄 슬래그내 결정체 생성이 슬래그 점도에 미치는 영향", 홍익대학교 석사졸업논문 2000.