

# V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO의 농도에 따른 5-성분계 석유코크스 슬래그의 점도 변화

양윤정 · 오명숙<sup>†</sup>

홍익대학교 신소재화학시스템공학부 화학공학전공  
(2020년 8월 18일 접수, 2020년 11월 23일 수정, 2020년 11월 24일 채택)

## Effect of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO Concentrations on the Viscosity of 5-Component Petcoke Slag

Yoonjung Yang and Myongsook S. Oh<sup>†</sup>

School of Materials Sciences and Chemical Engineering, Hongik University, Seoul, 04066, Korea  
(Received August 18, 2020; Revised November 23, 2020; Accepted November 24, 2020)

### 초 록

가스화 공정에서 원료 회분의 연속적인 제거를 위해 회분 성분에 따른 점도 거동뿐만 아니라, 온도가 낮아지면서 형성되는 결정체가 점도에 미치는 영향이 연구되어야 한다. 본 연구에서는 석유코크스 슬래그의 주성분 중 CaO와 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 변화에 따른 슬래그의 점도 거동과 결정 분석을 통해 이 두 성분이 석유코크스 슬래그 점도에 미치는 영향을 조사하였다. 각각의 함유량을 변화시키면서 약 1600 °C부터 약 1100 °C까지 온도를 낮추며 점도를 측정하였고, 냉각된 시료의 결정상이 분석되었다. 측정된 시료는 대부분 결정형 점도 거동을 보여주었다. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도가 증가할수록 점도는 유리형에서 결정형으로 변화하였고, T<sub>cv</sub>도 증가하는 경향을 보여주었다. CaO의 경우 농도가 증가할수록 낮은 점도와 낮은 T<sub>cv</sub>를 보여주었다. 기준 시료를 포함한 모든 시료의 상, 중, 하부에서 다른 결정을 볼 수 있었다. 상, 중부에는 anorthite와 Ca-V 상이 관찰되었으면 하부에서는 주로 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정과 anorthite이 관찰되었다. 슬래그의 바나듐은 Ca-V 상, V-Fe, 용융 슬래그 상을 형성한다. 용점이 낮은 Ca-V 상은 점도를 낮추는데 기여하는 것으로 보인다.

### Abstract

Petroleum coke (petcoke) is widely used, next to coal, as a gasification feedstock. In gasification processes, the viscosity of the ash and the formation of crystalline phases must be understood to ensure the continuous removal of slag. This study investigates the effect of CaO and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on petcoke slag viscosity. The viscosity of the molten slag was measured in the temperature range of 1100~1600 °C while varying the concentration of each component. The crystalline phases formed in a cooled slag were examined. The most slag samples tested in this study exhibited crystalline slag behavior. The increased CaO concentration resulted in a lower viscosity and a lower T<sub>cv</sub>. The viscosity behavior changed from the glassy to crystalline slag and also showed a higher T<sub>cv</sub> as the concentration of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increases. Most slag samples showed different crystalline phases from top to bottom. Anorthites and Ca-V phases were observed in the top and middle section, while the bottom section mainly showed V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and anorthite. The vanadium in the ash forms Ca-V and V-Fe phases and also remains in molten slag. A low melting Ca-V phase can contribute to lowering the viscosity.

**Keywords:** Petcoke, Slag viscosity, Crystalline phases, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO

## 1. 서 론

가스화 공정은 석탄, 중질잔사유, 석유코크스(petroleum coke, petcoke), 폐기물 등의 탄소를 함유하는 모든 물질에서 H<sub>2</sub>와 CO의 합성 가스를 생성하는 공정이다[1]. 합성가스가 발전용으로 사용되는 가스화복합발전(integrated gasification combined cycle, IGCC)은 기존의 발전기술에 비해 높은 에너지 효율과 21세기의 환경규제를 만족하는

청정 발전기술로 꼽히고 있다. 또한, 수소 공급원으로서도 가스화 공정이 널리 사용되고 있다[2,3]. 정유 공정에서 수소를 공급하는 중유 가스화 공정, 암모니아 생산 공정에서 수소 공급을 위한 석탄 가스화, 또한 미국의 Eastman Chemical 사의 무수아세트산(acetic anhydride) 생산 공정에서의 석탄 가스화가 대표적인 예이다.

가스화 반응기에 도입되는 석탄, 석유코크스 등의 원료는 산소와의 연소, 수증기와의 반응, CO<sub>2</sub>와 반응하여 가스화된다. IGCC 공정 및 화학 공정에 널리 쓰이는 분류층 가스화기는 1200~1600 °C의 고온, 20~60기압의 고압에서 작동되어 원료 유기물질의 99% 이상(recycle 포함)은 H<sub>2</sub>와 CO의 합성가스로 전환되는 반면, 무기물 대부분은 용융 슬래그를 형성하여 가스화기 벽을 타고 흘러내려 가스화기 하부의 냉각 탱크에서 급랭 되어 배출된다. 높은 용융 슬래그의 점도는 연속공

<sup>†</sup> Corresponding Author: Hongik University,  
School of Materials Sciences and Chemical Engineering, Seoul, 04066, Korea  
Tel: +82-2-320-1480 e-mail: ms0h@hongik.ac.kr

Table 1. Typical Concentrations of Major Inorganic Elements in Petroleum Coke (As received, ppm)

| Constituent  | Average | Range     |
|--------------|---------|-----------|
| Vanadium (V) | < 2,000 | 500~2,000 |
| Nickel (Ni)  | 336     | 250~450   |
| Iron (Fe)    | 84      | 50~250    |

Table 2. Variations in Petcoke Ash Composition (weight %)

| compo-sition                   | Duchesne<br><i>et al.</i> [8]* | Park and<br>Oh[14] | Bryers[15], Conn[16] |           |            |            | Swanson[17] | Nakano<br><i>et al.</i> [10] |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|----------------------|-----------|------------|------------|-------------|------------------------------|
|                                |                                |                    | Delayed coke         | Shot coke | Fluid coke | Flexi-coke |             |                              |
| SiO <sub>2</sub>               | 37.77                          | 3.5                | 10.1                 | 13.8      | 23.6       | 1.6        | 18.9        | 26.6                         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.6                           | 2.9                | 6.9                  | 5.9       | 9.4        | 0.5        | 4.8         | 7.4                          |
| CaO                            | 15.82                          | 1.8                | 2.2                  | 3.6       | 8.9        | 2.4        | 11.9        | 12.5                         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.35                           | 49.0               | 5.3                  | 4.5       | 31.6       | 2.5        | 7.6         | 10.7                         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.96                           | 0.2                | 0.3                  | 0.3       | 1.2        | 0.3        | 0.7         | -                            |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 6.67                           | 26.4               | 58.2                 | 57        | 19.7       | 74.5       | 30.2        | 42.8                         |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.67                           | 4.4                | 1.8                  | 0.4       | 0.1        | 0.3        | 1           | -                            |
| MgO                            | 3.87                           | 1.9                | 0.3                  | 0.6       | 0.4        | 0.2        | 5.1         | -                            |
| SO <sub>3</sub>                | 7.11                           | 1.1                | 0.8                  | 1.6       | 2          | 3          | 13.8        | -                            |
| MnO                            | -                              | 0.3                | -                    | -         | -          | -          | -           | -                            |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 1                            | 0.2                | -                    | -         | -          | -          | -           | -                            |
| NiO                            | 1.09                           | 8.1                | 12                   | 10.2      | 2.9        | 11.4       | 6           | -                            |
| CuO                            | 0                              | 0.3                | -                    | -         | -          | -          | -           | -                            |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.1                            | -                  | 0.2                  | 0.3       | 0.4        | 0.1        | -           | -                            |
| SUM                            | 100.01                         | 100.1              | 98.1                 | 98.2      | 100.2      | 96.8       | 100         | 100                          |

\*Data from Alberta, Canada oil sands delayed coke

정에서 원활한 슬래그의 제거를 어렵게 하며 슬래그 축적에 의한 작업 중단을 초래할 수 있다.

슬래그의 점도는 온도와 성분의 함수이다[4,5]. 석유코크스의 회분의 성분은 Tables 1과 2에 나타내었다[6]. 회분의 주성분은 바나듐, 니켈, 철이며 이 중 바나듐의 함량이 가장 높다. 전체적인 회분의 함량은 낮지만 이러한 조성을 갖는 코크스 회분은 용융 슬래그를 형성하지 않아 회분의 제거를 위해 주기적인 deslagging 공정이 제안되기도 하였다[7]. 최근 작업 되는 석유코크스 가스화 공정에서는 석탄-석유코크스의 혼합원료를 사용하여 점도를 조정하고 있다.

석탄-석유코크스 혼합원료의 슬래그 점도 연구는 전 세계적으로도 활발하지는 않으나 미국, 호주, 중국 등의 기존의 가스화 공정 연구 그룹에 의해 수행되고 있으며 크게 3개의 분야로 나눌 수 있다. 먼저 점도 측정 연구는 Duchesne 등에 의한 캐나다 오일샌드 코크스를 석탄과 혼합한 원료 연구가 있으며 이 연구에서 슬래그의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도는 최대 5 wt.%이었다[8]. Wang 등은 중국 석탄 한 종에 바나듐과 니켈의 농도를 변화시키면서 점도를 측정하였다[9]. 다음은 Nakano 등에 의한 상평형 연구를 통한 결정체 형성 관련 연구이다[10,11]. Wang 등도 가스화 조건에서 산화바나듐과 산화니켈의 상변이를 연구하고 있다[12]. 세 번째 분야는 점도 모델의 개발인데 최근 Banik 등은 Hurst 등에 의한 석탄 슬래그의 점도 모델을 니켈과 바나듐을 포함하도록 확대하여 혼합슬래그의 점도 예측을 시도하였으나 모델은 이 두 성분의 산화 상태와 결정상에 대한 정보를 필요로 한다[13]. 그러나 이들 세 분야의 연구 모두에서 다른 성분 변화의 폭은 크지 않다.

Table 1의 석유코크스에 포함된 주요 회분의 성분은 대부분의 원유 분석에서 나온 회분의 성분과 유사한 성분을 갖고 있다. 그러나 문헌의 가스화 연구에 사용된 석유코크스의 회분의 성분과 조성은 Table 1과 매우 다르며 조성의 변화 폭이 매우 큼을 볼 수 있는데 Table 2는 문헌의 석유코크스 성분조성을 비교한다. Table 2에서 석유코크스 회분의 주성분은 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 5개 성분을 들 수 있다. 첫 열의 오일샌드의 코크스를 제외하더라도 이들 주성분의 변화 폭은 SiO<sub>2</sub>는 1.6~23.6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 0.5~9.4%, CaO는 1.8~11.9%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 2.5~29%, 그리고 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 19.7~74.5% 변화의 폭이 매우 큼을 알 수 있다.

석유코크스와 같이 석탄의 회분 성분도 탄 중에 따라 크게 달라진다. SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 높고 CaO의 농도가 낮은 국내 무연탄의 경우 슬래그의 점도가 매우 높아 가스화기에서 유동성을 확보하기 위해서는 가스화 온도에서 CaO로 변환되는 석회석을 응제로 첨가하여야 한다. 반면 CaO의 함량이 높은 유연탄 슬래그의 경우 약 1300 °C 까지 낮은 점도를 유지하다가, 급격히 점도가 증가한다. 따라서 석탄-석유코크스 혼합원료의 회분 조성은 더욱더 큰 폭으로 변할 수 있다.

본 논문에서는 석유코크스의 주성분 중 가장 변화 폭이 넓은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 석탄 슬래그의 점도를 낮추기 위해 널리 사용되는 CaO의 조성을 변화시키면서 석유코크스 슬래그의 점도 변화를 측정하였다. 또한, 온도에 따른 점도의 변화에 영향을 미치는 결정체 형성 거동을 측정하여 결정체 형성이 점도에 미치는 영향을 규명하고 원활한 슬래그 유동을 위한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 CaO의 제한 영역을 구하는 것을 목적으로 하였다.

Table 3. Composition of the Slag Tested (mass % and mass ratio)

|                                   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO/V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---|
| Reference                         | 26.6             | 7.4                            | 12.5 | 10.7                           | 42.8                          | 0.29                              | 0.25  |
| V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% | 41.9             | 11.6                           | 19.7 | 16.8                           | 10.0                          | 1.97                              | 1.68  |
| V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30% | 32.6             | 9.1                            | 15.3 | 13.1                           | 30.0                          | 0.51                              | 0.44  |
| V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50% | 23.3             | 6.5                            | 10.9 | 9.4                            | 50.0                          | 0.22                              | 0.19  |
| CaO 5%                            | 28.9             | 8.0                            | 5.0  | 11.6                           | 46.5                          | 0.11                              | 0.25  |
| CaO 10%                           | 27.4             | 7.6                            | 10.0 | 11.0                           | 44.0                          | 0.23                              | 0.25  |
| CaO 20%                           | 24.3             | 6.8                            | 20.0 | 9.8                            | 39.1                          | 0.51                              | 0.25  |

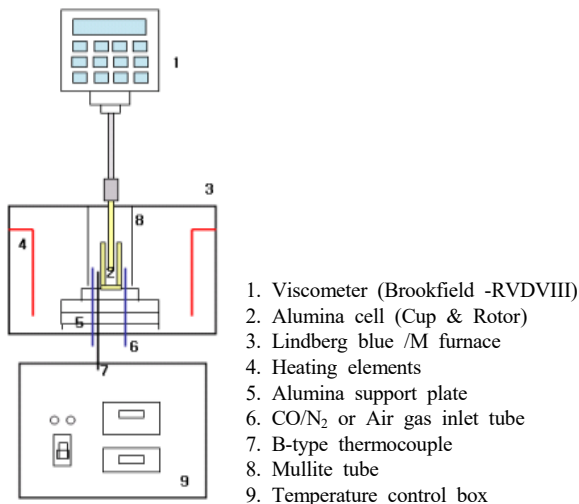


Figure 1. Schematics of a high temperature slag viscometer.

## 2. 실험

### 2.1. 고온 슬래그 점도계와 점도 측정 방식

점도 측정은 본 연구실에서 개발된 고온 슬래그 점도계와 측정방법을 사용한다. 점도계는 Sears 식 중앙회전형 점도계로 실린더형 산화알루미늄 도가니와 로터를 사용하였고, 토크 측정 장치로는 Brookfield HB-DVIII와 RV 모델이 사용하였다. 고온 슬래그 점도계는 Figure 1에 나타내었다.

점도 측정은 가스화기의 환원 분위기를 조성하기 위해서 CO/N<sub>2</sub> 가스 분위기에서 수행된다. 전기로가 1500~1600 °C에 도달했을 때부터 환원 가스를 주입하고, 합성 회분을 서서히 주입한다. 회분을 주입할 때, 끓거나 기포가 생성되면서 슬래그가 끓어오르는 경우가 있어 적은 양의 슬래그를 약 2 h 동안 나누어 천천히 주입하여야 한다. 시료를 주입한 후 1600 °C에서 2 °C/min의 속도로 온도를 낮추어주면서 점도를 측정한다.

점도 측정을 위해 고밀도 산화알루미늄 도가니가 사용되었다 (Figure 2). 점도계 보정을 위해서는 점도표준유인 미국 국가표준원 (National Institute of Standards and Technology, NIST)의 borosilicate glass를 사용하였다. 회전형 슬래그 점도계에서는 온도를 낮추면서 점도를 측정할 때 고온에서 형성된 결정체가 가라앉거나 실리케이트에 섞이지 않는 상이 분리되어 존재하기도 한다. 따라서 점도 측정 후 냉각된 시료는 로터의 위, 로터 중간, 로터 아래, 점도 측정 시 로터가 회전하는 부분, 도가니와 닿는 부분을 구분하여 분석하였다. 결정상

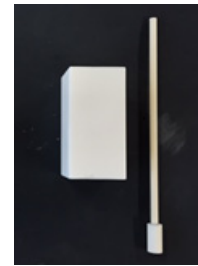


Figure 2. High density alumina crucible and rotor.

분석은 주사전자현미경(SEM/EDX)을 이용하였다.

### 2.2. 기준 시료와 CaO와 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도 변화 범위 설정

V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO 성분에 따른 슬래그 점도의 변화를 보기 위한 슬래그의 기준조성을 구하고 변화 영역을 설정하였다. 기준 시료는 Table 2의 Nakano 등[10]에 의한 성분을 사용하였다. 이 성분조성은 Bryers[15]와 Swanson[16]의 논문에 보고된 성분의 평균을 내고 다시 5성분으로 백분율을 내어 구하였다. 성분 변화 방법은 다른 성분의 조성비는 고정하고 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO의 함유량을 독립적으로 변화시켰다. 예를 들어, CaO 실험의 경우 나머지 성분을 기준 시료의 비율로 일정하게 하고 CaO의 함유량만 5, 10, 20%로 변화하였다. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 10%에서 50%까지 변화시켰다. 이 논문에서 사용된 슬래그의 성분은 Table 3과 같다. 실험은 주성분 5개의 순도 99.9% 이상의 분말을 섞어 사용하였다. 합성 슬래그를 사용하는 경우, 1600 °C에서 용융시키기 위해 고압에서 펠릿으로 압축하여 사용하였다.

## 3. 결과와 토론

### 3.1. 5개의 주성분으로 구성된 기준조성 슬래그의 온도에 따른 점도 변화와 결정체 분석

Figure 3은 기준조성의 합성 시료로 온도에 따른 점도의 변화를 보여준다. 약 1425 °C부터 점도 상승이 시작되고 다시 완만히 증가하다가 1250 °C 근처에서 급격히 점도가 증가하는 결정상에 가까운 거동을 보여주었다. 두 번의 반복실험에서 점도가 급격히 증가하는 임계 점도 온도(temperature of critical viscosity, T<sub>c</sub>)는 약 6 °C의 근소한 오차를 보여 실험의 반복성을 확인할 수 있었다.

점도 측정 시 1600 °C에서 2 °C/min으로 온도를 낮추면서 점도를 측정할 때 점도의 변화는 성분에 따라 달라지며 또한 형성되는 결정체의 종류, 농도, 형상, 결정체 형성 속도에 따라 달라진다. 따라서 점도의 거동을 해석하기 위해서는 결정 분석이 이루어져야 한다.

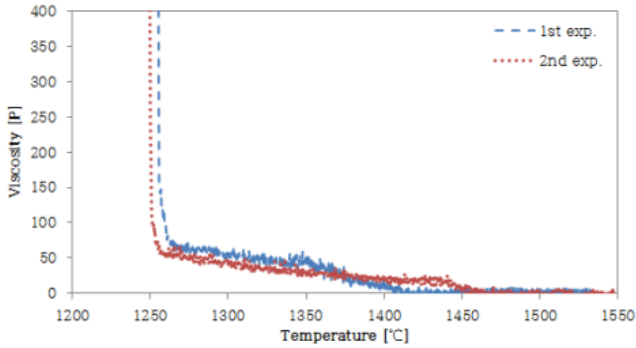
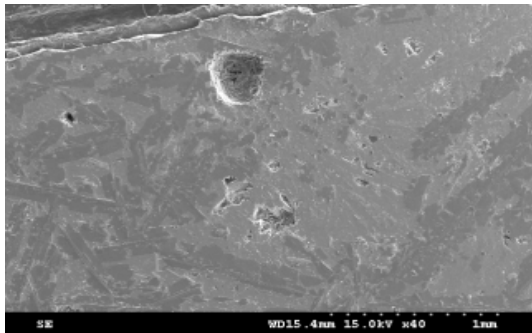
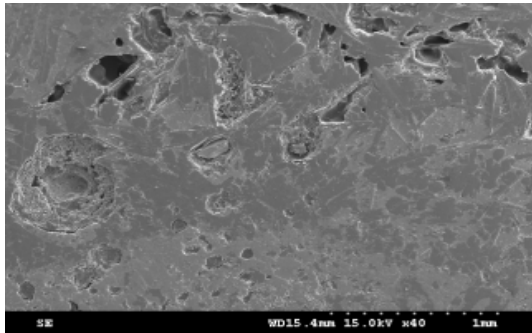


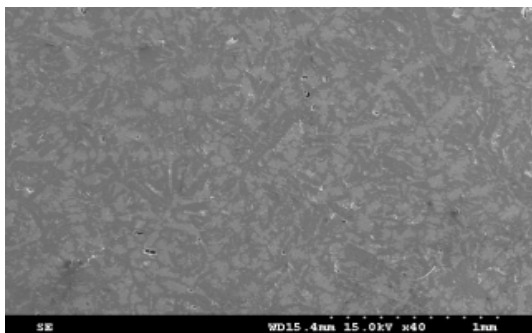
Figure 3. Viscosity of reference petcoke ash as a function of temperature.



(a) Top



(b) Middle



(c) Bottom

Figure 4. SEM micrograph of the reference slag (40X).

기준조성의 결정체 분석 결과는 다음과 같다. 도가니의 수평 위치에 따라 결정상의 차이는 보이지는 않았고 시료의 상단, 중단, 하단의 결정 분석 결과 형성된 결정체의 분리가 일어난 것을 확인하였다. Figure 4는 슬래그에 분포된 결정상의 차이를 보여준다. 좀 더 넓은

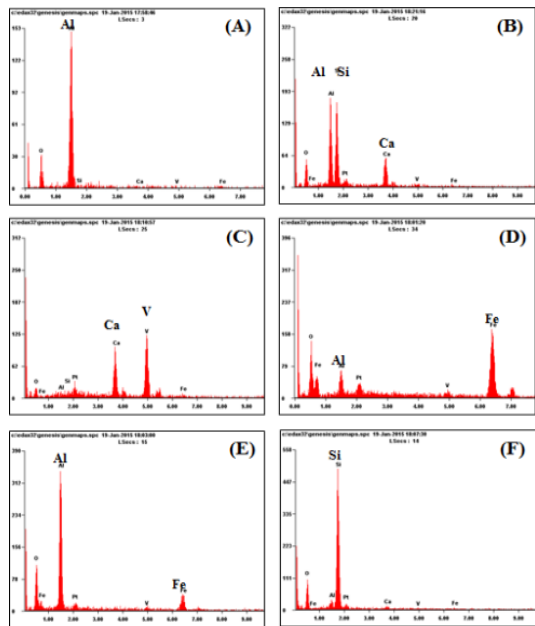
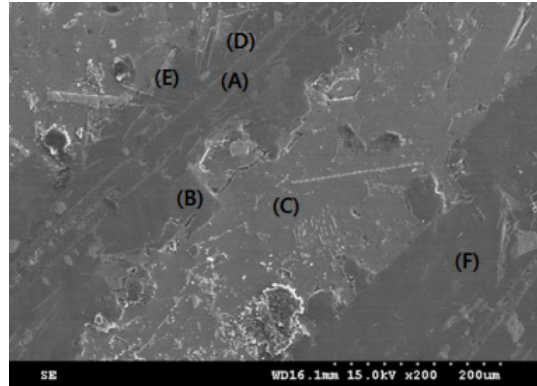


Figure 5. Composition of microphases in the top of the reference slag.

면적을 비교하기 위해 배율 40배에서의 SEM 사진을 사용하였다. 상부는 상대적으로 긴 막대형의 결정을 다수 포함하고 있지만 아래로 갈수록 뭉쳐진 형태의 입자와 짧은 막대형의 결정이 높은 농도로 크게 분포된 것을 볼 수 있다.

Figures 5와 6은 상부와 하부의 결정상 분석 결과를 보여준다. 상부의 긴 검은 결정의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 소량의 철을 포함하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si-Al-Ca 상으로 구성되어 있다. Si-Al-Ca 상은 석탄 슬래그에서 흔히 발견되는 Anorthite 상으로 SEM/EDX 분석에서 일정한 패턴의 피크 높이를 갖고 있어 쉽게 확인되는 상이다. 높은 농도로 나타나지는 않았지만, Fe-Al을 포함하는 밝고 각진 결정(D)과 막대형의 (E)가 관찰되었다. D와 E는 모두 Fe와 Al로 구성되어 있지만 밝고 각진 결정은 석탄 슬래그에서도 흔히 관찰되는 스피델 계열의 hercynite (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)로 추정된다. 그러나 (E)의 Fe-Al 상은 소량의 Fe를 포함하고 있어 Fe<sup>3+</sup>가 Al<sup>3+</sup>을 치환한 구조로 볼 수 있다. 또 다른 흥미로운 구조는 비결정상으로 나타난 Ca-V 상과 Si 사이이다. 석탄 슬래그에서 비결정상은 보통 용융 슬래그가 냉각된 상태로 회분을 구성하는 모든 성분을 갖고 있다. 단 결정상으로 빠져나간 성분을 낮은 농도로 존재한다. 석탄 슬래그와 비교하면 5성분으로 단순화되고 낮은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 가진 기준 시료에서는 Ca-V 상과 Si 상이 분리되어 용융상으로 존재하다가 냉각된

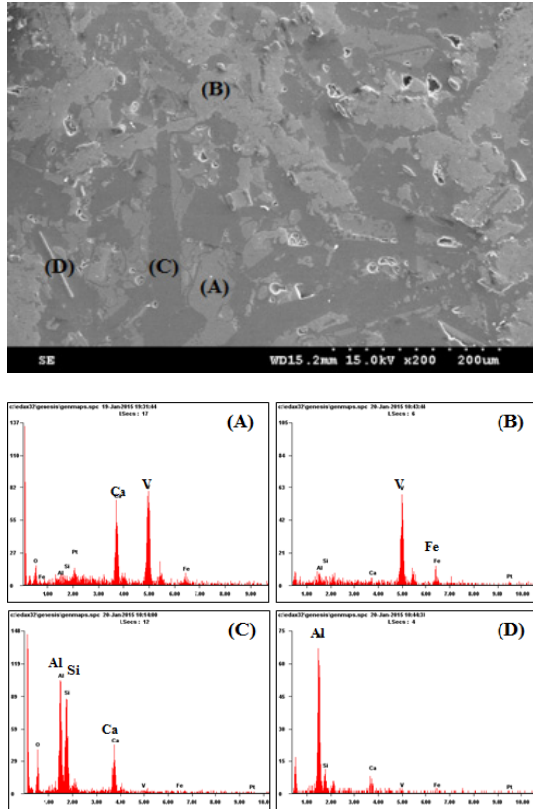


Figure 6. Composition of microphases in the bottom of the reference slag.

것으로 보인다. 따라서 Ca-V 상은 낮은 용점을 갖는 비결정상으로 보인다. 문헌에 보고된 Ca-V 상으로는 Li 등에 의한  $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 이 있다 [19]. 이 상은  $(\text{CaO})_3(\text{V}_2\text{O}_5)$  상으로 추정되며  $\text{V}_2\text{O}_5$ 는 산화 조건에서 형성되는 산화바나듐이어서 환원 조건에서 형성 가능성은 작다. Li 등은  $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 을 낮은 용점을 갖는 물질로 분리하여 Ca 함량이 높아질수록 슬래그의 용점은 낮아지는 것으로 보고하였다.

상부와 비교하면 Figure 6의 하부에서는 대부분의 결정상은 C 부분인 anorthite 상(Ca-Al-Si)이었고 상부에 비해 크고 높은 농도로 존재하였다. 또한, 소량의 Fe를 포함하는 V를 주성분으로 하는 결정상(B)이 다량 생성되어 anorthite 상과 함께 주 결정상을 이루었다. 용융상의 경우 Si 성분만으로 이루어진 용융상은 없었고 상부와 마찬가지로 Ca-V(A)을 포함하였지만, 매우 적은 면적을 차지하였다. 소량의 Fe를 포함하는 V 상의 경우 문헌에 보고된  $\text{V}_2\text{O}_3$  상과 유사하여 karelianite로 추정할 수 있다. 고온 공초점 레이저 주사현미경(hot stage confocal laser scanning microscope)을 이용하여 온도에 따른 결정체 형성을 연구한 논문에서 Nakano 등[18]에 의하면 karelianite는 1350 °C 이상의 온도에서 형성되는 고온 결정이다. 고온에서 karelianite의 형성은 낮은 점도에서 밑으로 가라앉게 되고 시료의 하단 부분에서 관찰되는 것으로 보인다. 결정체 형상이 구형이며, 또한 회전하는 로터 밑 부분에 존재하면서 결정체 자체가 점도에 큰 영향을 미치지 않지만, 용융 슬래그에  $\text{V}_2\text{O}_3$ 의 농도를 낮추게 된다.

Anorthite는 결정형 슬래그에서 흔히 관찰되는 결정이다. 긴 막대형의 결정으로 특정 온도에 도달하면 빠른 속도로 형성되며 점도를 급격히 증가시켜  $T_{cv}$ 와 연관성이 있는 결정이다. 특히 산화알루미늄 도가니에서는 그 현상이 두드러진다[20]. 따라서 Figure 3의  $T_{cv}$ 인 1250 °C

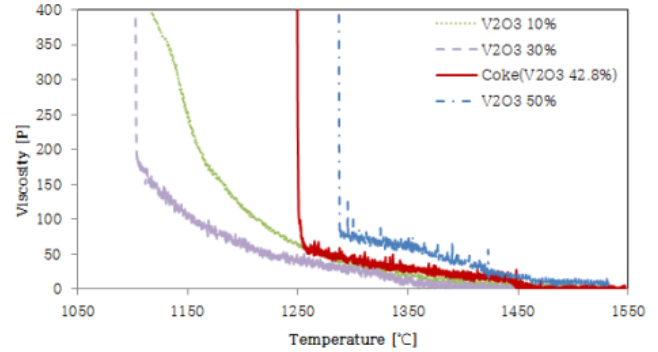


Figure 7. Viscosities of slag at different  $\text{V}_2\text{O}_3$  concentrations.

근처에서 급격히 형성되는 것으로 추정할 수 있다.

요약하면 고온에서 형성되는  $\text{V}_2\text{O}_3$  (karelianite)는 슬래그의 낮은 점도에서 밑으로 가라앉게 되고 용융 슬래그는 낮은  $\text{V}_2\text{O}_3$ 의 농도를 갖게 되고 온도가 감소하여도 낮은 점도를 유지하다가 anorthite이 형성되면서 점도가 급격히 증가한 것으로 보인다.

### 3.2. $\text{V}_2\text{O}_3$ 의 농도 변화에 따른 슬래그 점도와 결정체 형성의 변화

$\text{V}_2\text{O}_3$ 의 함유량을 10, 30, 50%로 변화시키며 점도를 측정하였다. 온도에 따른 점도의 변화는 Figure 7과 같다. 각 시료의 성분은 Table 3과 같다. 다른 성분의 성분비를 유지하면서  $\text{V}_2\text{O}_3$ 의 농도를 변화시켰기 때문에 각 시료의 성분비는  $\text{V}_2\text{O}_3$ 가 감소할수록 증가한다.  $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_3$ 의 비도 0.2에서 1.9까지 변화하는 것을 볼 수 있다.  $\text{V}_2\text{O}_3$ 의 농도가 10%의 경우 온도가 낮아지면서 점도가 서서히 증가하는 유리상의 점도 형태를 보여주었다.  $\text{V}_2\text{O}_3$  30% 시료에서는 점도는 낮은 점도를 보여주었으나 결정형 슬래그 거동을 보였으며  $\text{V}_2\text{O}_3$ 의 함유량이 많아질수록 결정형 점도 거동을 보여주었고 점도도 증가함을 보여주었다.

바나듐 성분이 함유량에 따라 어떠한 결정이 형성되며 바나듐이 어떤 성분과 결합하는지를 결정 분석을 통해 조사하였다.  $\text{V}_2\text{O}_3$  10%의 경우 점도 거동은 유리형 슬래그 거동을 보여주었으나 유리상은 시료의 상부에서만 관찰되었다. Figure 8(a)와 같이 상부는 모든 성분이 함유된 유리상(A)을 형성하였고 결정상은 보이지 않았다. Figure 8(b)에서와 같이 중간으로 갈수록 anorthite이 긴 막대 모양으로 형성되었고 농도는 높지 않으나 (C) 부분과 같이 스피넬 상으로 보이는 Fe-V의 결정상( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ )도 관찰되었다. 용융상은 Si-Al-Ca-V을 포함하고 있었다. 용융상에서 Fe는 검출되지 않았는데 용융 슬래그의 모든 Fe는 V와 스피넬을 형성한 것으로 보인다. 고온 결정인  $\text{V}_2\text{O}_3$ 와는 달리 스피넬인  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ 는 저온에서 형성되는 것으로 보고되었다[14]. 하부에서는 [Figure 8(c)] anorthite의 결정 농도는 늘어나고  $\text{V}_2\text{O}_3$  결정으로 다량 존재하였다. 용융상은 Ca-V 상으로 성분 비는 기준 시료의 Ca-V 상의 성분비와 유사하였다.

$\text{V}_2\text{O}_3$  30%는 Figure 9와 같이 상부(a)의 (A) 부분인 Ca-V가 용융상으로 존재하고, 무정형의  $\text{SiO}_2$  상(B)과 막대 모양의 anorthite (C), 밝은 사각 모양의  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ (D)가 결정상으로 검출되었고 소량의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 도 찾아볼 수 있었다. 전체적으로 많은 양의 anorthite이 형성된 것을 볼 수 있으며 결정의 크기가 커 100배의 배율의 사진을 제시하였다. 하부(b)에 형성된 결정은 상부와 마찬가지로 소량의  $\text{V}_2\text{O}_3$  (C), anorthite (D)이었으며, 용융상은 비정형  $\text{SiO}_2$  (B)와 Si-Al-Ca 상이었다. Si-Al-Ca 상은 작은 V 피크를 포함하고 있었으나 Fe는 검출되지 않았다. (C)는 스피넬만큼은 아니나 스피넬의 Fe 피크의 약 40%에 해당하는 Fe를



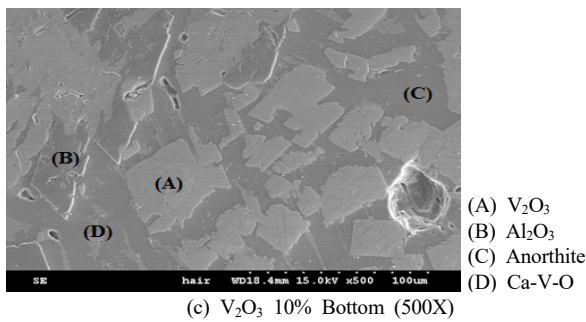
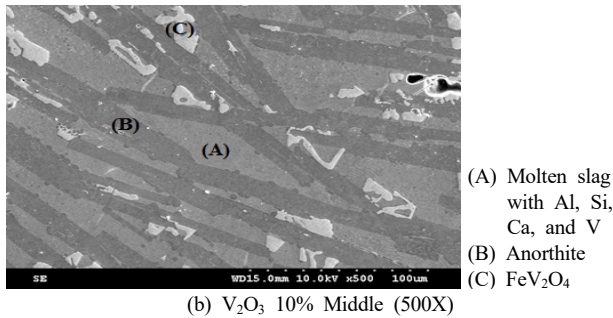
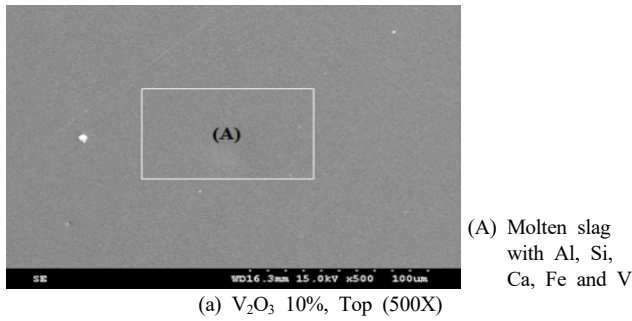


Figure 8. SEM/EDX micrographs of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10% slag.

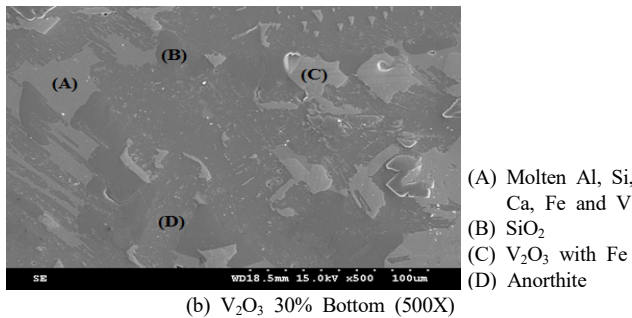
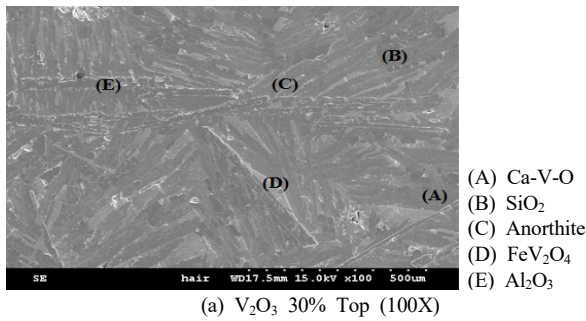


Figure 9. SEM/EDX micrographs of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30% slag.

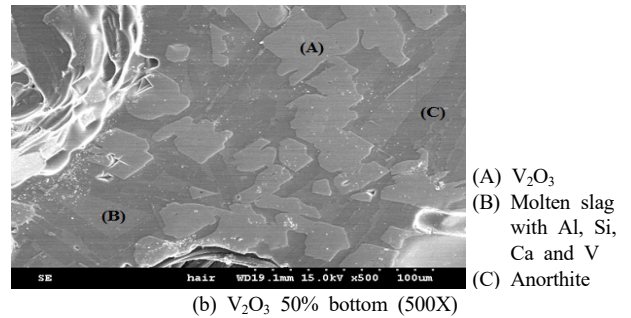
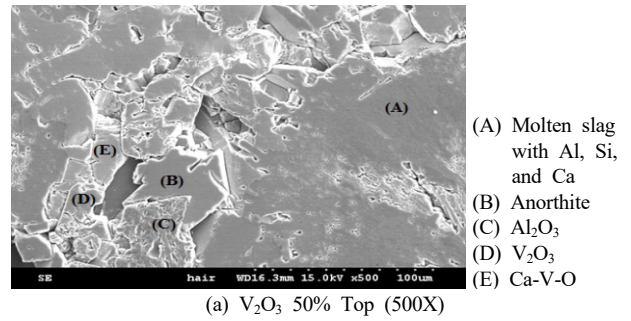


Figure 10. SEM/EDX micrographs of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 50% slag.

갖고 있고 결정도 각진 모습도 관찰되어 스피넬과 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 혼재되어 있을 수도 있다.

Figure 10(a)의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 50% 상부는 (A) 부분과 같이 Si가 높은 함량 함유된 Al-Si-Ca가 Ca-V 상과(E) 함께 용융상으로 존재하는 것을 알 수 있다. Al-Si-Ca 용융상은 성분은 anorthite과 같은 3성분으로 구성 되지만, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량이 낮고 SiO<sub>2</sub>의 함량이 높다. Anorthite (B)는 더 밝고 평평한 결정 형태를 형성한다. 또한, 결정상으로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정과 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정이 관찰되었다. 하부로 갈수록 Figure 10(b)와 같이 소량의 Fe를 포함하는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정(A)과 anorthite (C)의 비율이 증가하였다. 또한, 상부에서 관측되었던 Si의 함유량이 많았던 Al-Si-Ca의 용융 슬래그에 미량의 V가 포함된 형태(B)가 검출되었다.

성분에 따른 용융 슬래그의 점도를 설명하는 가장 간단한 이론은 산-염기 모델이다. 산-염기 이론은 슬래그를 이온들로 구성된 비 이상 용액으로 취급한다. 슬래그의 이온은 산성 산화물에서 형성된 복합 음이온과 염기성 산화물이 분해되어 형성된 단순 양이온으로 나뉜다. 산성 이온인 Si<sup>4+</sup>의 예로 들면 주위의 산소 음이온과 결합하여 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 음이온을 형성하며 주위의 산소농도가 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>의 복합 음이온을 형성하기에 부족한 경우에는 산소가 Si 원소 사이에서 공유되면서 SiO<sub>4-x</sub>의 중합체를 형성하게 되며, 이들은 슬래그의 점도를 높이는 성분으로 분류된다. Si<sup>4+</sup>와 같이 +4가 이온과 Al<sup>3+</sup>와 같은 +3가 이온이 산 그룹에 속한다. 단순 양이온은 염기성 성분 혹은 염기로 분류되며 점도를 낮추는 성분이 되며 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>를 예로 들 수 있다. 철은 산화 상태에 따라 산화 조건에서는 산(Fe<sup>3+</sup>) 혹은 환원 분위기에서는 염기(Fe<sup>2+</sup>)로 구분될 수 있다.

환원 분위기에서의 산화바나듐은 알루미늄과 같이 +3가 이온이다. 따라서 산성 성분으로 구분되며 용융 슬래그에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량이 높을수록 점도가 증가할 것으로 예측된다. 실제로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 30%에서 50%로 증가하는 3개의 시료에서는 점도가 증가하는 것으로 나타난다. 그러나 이 증가 폭이 용융 슬래그의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도 증가에 의한 것으로 단정할 수 없다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정이 1350 °C 이상에서 형성되고, 분리된 상으

**Table 4. Summary of Molten, Major Crystalline (C) and Minor Crystalline Phases Observed in Petcoke Slags with Different V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Concentrations**

|              |   |  |   |   |   |
|--------------|---|--|---|---|---|
|              | V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt. %                           | 10%  | 30%   | 42.8%   | 50%   |
|              | CaO/V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 1.97   | 0.51  | 0.29  | 0.22  |
|              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.68   | 0.44  | 0.25  | 0.29  |
| Top + Middle | Molten phases   | Molten slag with all components (top), molten slag without Fe (middle) | Ca-V-O, SiO <sub>2</sub>                        | Ca-V-O, SiO <sub>2</sub>                              | Molten slag without Al and V, Ca-V-O                  |
|              | Major C phases  | Anorthite, FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                             | Anorthite, FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>      | Anorthite   | Anorthite, V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              |
|              | Minor C phases  | -  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Hercynite            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        |
| Bottom       | Molten phases   | Ca-V-O   | molten slag without Al, SiO <sub>2</sub>        | Ca-V-O  | molten slag without Al and V                          |
|              | Major C phases  | Anorthite, V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                               | Anorthite V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with Fe | Anorthite V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with small Fe | Anorthite V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with trace Fe |
|              | Minor C phases  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | -   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | -   |

**Table 5. Summary of Molten, Major Crystalline (C) and Minor Crystalline Phases Observed in Petcoke Slags with Different CaO Concentrations**

|              |   |                                |  |  |  |
|--------------|---|--------------------------------|--|--|--|
|              | CaO wt. %   | 5%                             | 10%  | 12.5%  | 20%  |
|              | CaO/V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 0.11                           | 0.23   | 0.29   | 0.51   |
|              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.25                           | 0.25   | 0.25   | 0.25   |
| Top + Middle | Molten phases   | Ca-V-O, SiO <sub>2</sub>       | Ca-V-O, SiO <sub>2</sub>   | Ca-V-O, SiO <sub>2</sub>                               | Molten slag with high V and Fe, and without Si |
|              | Major C phases  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Anorthite  | Anorthite                                      |
| Bottom       | Molten phases   | Molten slag without Al and Fe  | Molten slag with high V and without Si and Fe                    | Ca-V-O   | Molten slag without Si                         |
|              | Major C phases  | V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Anorthite, V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with Fe                 | Anorthite, V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with small Fe | Anorthite                                      |

로 존재하는 Ca-V-O 상도 용융 슬래그 내의 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도를 낮출 수 있다. 또한, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Fe와 함께 스피넬도 형성하여 슬래그 내의 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도를 변화시킨다.

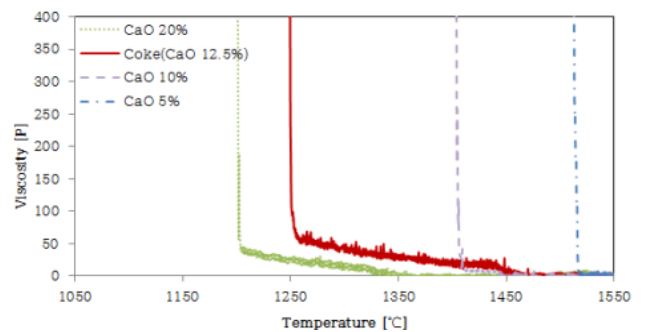
V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도가 증가할수록 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 산화알루미늄 도가니와 로터의 침식이 심하게 일어남이 관찰되었다. 도가니와 로터의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 용해되면서 슬래그의 점도가 증가할 수도 있지만, 로터의 직경이 작아지면서 도출되는 점도는 실제보다 낮은 값을 일 수도 있다. 문헌에서도 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 슬래그에서의 알루미늄 도가니의 침식이 보고된 바 있다[21].

V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도를 변화시킨 슬래그에서 형성된 결정상을 정리하면 Table 4와 같다. 모든 슬래그에서 주 결정상으로 anorthite이 형성되었고, 용융상은 용융 슬래그, 비정형의 Ca-V-O 상과 SiO<sub>2</sub> 상이 관찰되었다. 분리된 비정형 SiO<sub>2</sub> 상은 석탄 슬래그에서는 거의 관찰되지 않았으나 Li 등의 바나듐을 포함하는 슬래그에서도 일정 성분 영역에서 비정형 SiO<sub>2</sub>가 관찰되었다. CaO/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비에 따른 결정상 형성 경향은 관찰되지 않았으나 FeO/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 높을수록 FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형성이 관찰되며 하단의 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Fe의 함량도 증가함을 볼 수 있었다.

석탄 슬래그와 비교하면 낮은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 가진 석유코크스 슬래그는 약 10% 수준의 CaO 농도에서는 50% V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함해도 조업 가능한 점도를 유지하는 것을 볼 수 있었다.

**3.3. CaO의 농도 변화에 따른 점도와 결정체 형성의 변화**

CaO 실험의 경우 CaO의 함유량만 5, 10, 20%로 변화시키며 실험하였다. Table 5에서 각 성분의 변화 범위를 볼 수 있다. Figure 11은 CaO의 함유량에 따른 점도의 변화를 비교한다. CaO의 함량이 높아질수록 점도는 낮아지고, 점도 급격히 증가하는 온도인 T<sub>cv</sub>가 감소함을



**Figure 11. Viscosities of slag at different CaO concentrations.**

알 수 있었다. 이러한 경향은 석탄 슬래그에서도 관찰된다[5]. CaO 5% 시료의 경우 높은 T<sub>cv</sub> 값을 보였다. 1650 °C 이상으로 온도를 높이면 로터가 침식으로 파열될 수 있어 CaO 함유량 5%의 경우에 합성 시료를 이용해서는 가스화기의 온도에서 정확한 점도 측정이 어려웠다.

실험의 냉각된 슬래그는 많은 양의 기포와 크랙을 갖고 있어 상 분석이 어려웠다. 따라서 분석은 주 결정상 위주로 이루어졌다. 상 분석 결과는 Table 5에 요약하였다. CaO 5%와 10% 시료에서는 기준 시료와 같이 용융상으로 Ca-V-O 상과 비정형의 SiO<sub>2</sub>를 볼 수 있었고, 결정상으로는 FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 관찰되었다. CaO 5% 시료의 하부에서는 용융상은 Al-Si-Ca가 주성분이었고 약간의 V를 포함하고 있었으나 Fe는 검출되지 않았다. 결정상은 약간의 Fe를 포함하는 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 밀집해 있었다. CaO 10% 시료의 하부에서 용융상은 상대적으로 높은 농도의 V를 포함한 Al-Ca-V 상을 형성하고 있었고 결정상으로는 anorthite와 약간의 Fe를 포함하는 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 검출되었다. CaO 20% 시료의

상, 하부에는 용융상은 Al-Ca-V-Fe로 구성되어 있었고, 특히 다른 시료의 용융상에 비해 V와 Fe의 농도가 높았다. 이 시료에서는 FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>나 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 관찰되지 않았는데 이들의 결정화가 일어나지 않고 슬래그 상에 남아 있는 것으로 보인다. 주 결정상은 anorthite만 관찰되었다.

위에 설명된 산-염기 이론에 의하면 CaO는 염기성 이온을 형성하여 CaO가 높아질수록 점도가 낮아지는 것을 설명한다. 또한, CaO의 농도가 증가할수록 anorthite의 형성온도는 낮아져 T<sub>cv</sub>도 낮아지는 것을 예상할 수 있다. CaO의 무게비가 0.3 이하에서는 Ca-V-O 상이 형성되면서 비정형의 SiO<sub>2</sub>가 관찰되었다. 그러나 CaO의 함유량이 높아질수록 Ca-V-O 상의 형성에 미치는 영향을 관찰하고자 하였으나 정성적으로 판단하기 어려웠다.

CaO 5% 수준에서는 슬래그는 가스화기 온도에서 용융 슬래그를 형성하지 않았다. 따라서 주어진 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도에서는 CaO의 농도는 약 10% 이상이 필요함을 보여주었다. CaO 농도 10% 수준을 유지하기 위해 회분에 높은 함량의 CaO를 가진 석탄과 혼합하여 사용할 수도 있으나 석탄과의 혼합은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도를 높일 수 있으므로 석회석을 용제로 이용하여 점도를 낮추는 것도 가능해 보인다.

#### 4. 결 론

석유코크스 회분의 5개의 주성분 중 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 CaO의 농도에 따른 점도 변화를 실험으로 규명하였고 점도 거동을 온도와 성분, 그리고 형성된 결정체를 이용하여 해석하였다. 석탄 슬래그와 비교하면 낮은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도를 가진 슬래그는 기준 시료를 포함한 거의 모든 시료에서 결정형에 가까운 슬래그 거동을 보여주었다. Anorthite는 슬래그의 주 결정상으로 모든 시료에서 관찰되었다. 슬래그의 바나듐은 고온에서 형성되는 karelianite (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 스피넬계의 FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 용점이 낮은 Ca-V-O 상을 형성하였고, 용융 슬래그에 남아 있기도 하였다. 용점이 낮은 Ca-V-O 상은 주로 시료 상부에서 관찰되었고 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정은 하부에서 관찰되었다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량이 증가할수록 유리형 점도 거동에서 결정형 점도 거동으로의 변화를 보였다. 모든 슬래그에서 주 결정상으로 anorthite이 형성되었고, 용융상은 용융 슬래그, 비정형의 Ca-V-O 상과 SiO<sub>2</sub> 상이 관찰되었다. FeO/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 높을수록 FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형성이 관찰되며 하단의 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Fe의 함량도 증가함을 볼 수 있었다. 약 10% 수준의 CaO 농도에서는 50% V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함해도 조업 가능한 점도를 유지하는 것을 볼 수 있었다.

CaO의 함량을 변화시키며 점도 측정을 시행한 결과 CaO의 농도가 증가할수록 점도가 감소하며 T<sub>cv</sub>가 낮아지는 것을 확인하였다. 그러나 5%의 CaO 농도에서는 T<sub>cv</sub>가 매우 높아 원활한 슬래그의 흐름을 위해 CaO 농도 10% 이상을 추천한다.

#### 갑 사

이 연구비는 홍익대학교 교내 학술연구비 지원과 연구재단 기초연구지원 사업의 연구과제 석유코크스-석탄 혼합물 가스화 공정에서 회분의 유동화 연구의 일부로 수행되었습니다.

#### References

1. R. W. Breault, Gasification processes old and New: A basic review of the major technologies, *Energies*, **3**, 216-240 (2010).

2. J. G. Speight, Gasification processes for syngas and hydrogen production, in *Gasification for Synthetic Fuel Production, Fundamentals, Processes and Applications*, 119-146, Woodhead Publishing Series in Energy (2015).

3. Y. S. Yoon, Hydrogen production by gasification technologies, *J. Energ. Eng.*, **13**, 1-11 (2004).

4. M. S. Oh, E. F. DePaz, D. D. Brooker, J. J. Brady, and T. Decker, Effect of crystalline phase formation on coal slag viscosity, *Fuel Proc. Tech.*, **44**, 191-199 (1995).

5. I. S. Moon, C. B. Cho, and M. S. Oh, Viscosity of coal slags under gasification conditions, *Energ. Eng.*, **11**, 149-151 (2002).

6. R. G. Narula, *Challenges and Economics of Using Petroleum Coke for Power Generation*, Bechtel Power Corporation, Gaithersburg, Maryland, USA (2004).

7. D. Y. Jung, J. K. Wolfenbarger, D. D. Brooker, A. M. Robin, and J. S. Kassman, Deslagging gasifiers by controlled heat and derivatization, *U. S. Patent* 5338489 (1996).

8. M. A. Duchesne, A. Y. Ilyushechkin, R. W. Hughes, D. Y. Lu, D. J. McCalden, A. Macchi, and E. J. Anthony, Flow behavior of slags from coal and petroleum coke blends, *Fuel*, **97**, 321-328 (2012).

9. Z. Wang, J. Bai, L. Kong, X. Wen, X. Li, Z. Bai, W. Li, and Y. Shi, Viscosity of coal ash slag containing vanadium and nickel, *Fuel Proc. Technol.*, **136**, 25-33 (2015).

10. J. Nakano, K.-S. Kwong, J. Bennett, T. Lam, L. Fernandez, P. Komolwit, and S. Sridhar, Phase equilibria in synthetic coal-petroleum coke slags (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) under simulated gasification conditions, *Energ. Fuels*, **25**(7), 3298-3306 (2011).

11. J. Nakano, M. Duchesne, J. Bennett, K.-S. Kwong, and A. Nakano, Thermodynamic effects of calcium and iron oxides on crystal phase formation in synthetic gasifier slags containing from 0 to 27 wt.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Fuel*, **161**, 364-375 (2015).

12. B. Wang, W. Li, W. Yang, J. Nie, Y. Zhou, and L. Sun, Investigation of gasification atmosphere on nickel and vanadium transformation of petroleum coke by thermodynamic equilibrium calculation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 21208-21218 (2019).

13. S. Banik and S. V. Pisupati, Effects of pressure and CO concentration on vanadium, nickel and iron phase transformations for petroleum coke slag viscosity correlation development, *Fuel*, **253**, 238-248 (2019).

14. W. S. Park and M. S. Oh, Slagging of petroleum coke Ash using korean anthracites, *J. Ind. & Eng. Chem.*, **14**, 350 (2008).

15. R. W. Bryers, Utilization of petroleum coke and petroleum blends as a means of steam raising coke/coal, *Fuel Proc. Tech.*, **44**, 121-141 (1995).

16. R. E. Conn, Laboratory techniques for evaluating ash agglomeration potential in petroleum coke fired circulating fluidized bed combustors, *Fuel Proc. Tech.*, **44**, 95-103 (1995).

17. M. L. Swanson and D. R. Hajicek, *Proc. Int. Conf. Fluid. Bed Combust.*, **16**, 496-507 (2001).

18. J. Nakano, S. Sridhar, T. Moss, J. Bennett, and K.-S. Kwong, Crystallization of synthetic coal-Petroleum slag mixtures simulating those encountered in entrained Bed Slagging Gasifiers, *Energ. Fuels*, **23**, 4723-4733 (2009).

19. J. Z. Li, Q. Xiong, J. Shan, and Y. T. Fang, Investigating a high vanadium petroleum coke ash fusibility and its modification, *Fuel*, **211**, 767-774 (2018).

20. Y. Kim and M. S. Oh, Effect of cooling rate and alumina dis-



- solution on the determination of temperature of critical viscosity of molten slag, *Fuel Proc. Tech.*, **91**, 853-858 (2010)
21. A. Y. Ilyushechkin, M. A. Duchesne, S. S. Hla, A. Macci, and E. J. Anthony, Interactions of vanadium rich slags with crucible materials during viscosity measurements, *J. Mater. Sci.*, **48**, 1053-1066 (2013).

**Authors**

Yang, Yoonjung; M.Sc., R&D Manager, Sunjin Beauty ScienceCo., LTD., Ansan 15612, Korea; regulatory@sunjinbs.com  
Oh, Myongsook S.; Sc.D., Professor, School of Materials Sciences and Chemical Engineering, Hongik University, Seoul, 04066, Korea; msoh@hongik.ac.kr