

## 고온에서 발생한 코크스-미연소탄-소결광의 혼합물 중 미연소탄의 정량화를 위한 분말 X-선 회절법 적용

김재명 · 정진경\* · 김성만\* · 허완욱\* · 김형순<sup>†</sup>

순천대학교 재료 · 금속공학과

\*POSCO 제철연구그룹

(2003년 2월 11일 접수; 2003년 4월 8일 승인)

## Application of Quantitative X-ray Diffraction Analysis for Unburned Coal Content on Coke-Char-Sinter Mixtures

Jae-Myung Kim, Jin-Kyung Chung,\* Sung-Man Kim,\* Wan-Wook Heo,\* and Hyung-Sun Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

\*Ironmaking Research Group, POSCO, Kwangyang 545-090, Korea

(Received February 11, 2003; Accepted April 8, 2003)

### 초 록

고로 연소대의 거동에서 석탄, 미연소탄, 코크스의 함량을 측정할 수 있는 분석기술이 필요하다. 탄소질 재료에 분말 X-선 회절 정량법을 적용하여 석탄, 미연소탄, 코크스의 혼합시료에 대하여 탄소의 함량을 정량적으로 파악할 수 있는 방법을 연구하였다. 분석을 위하여 석탄을 1000~1400°C의 온도에서 시간을 달리하여 미연소탄을 제조하여 XRD를 이용하여 분석하였다. 또한, XRD 분석을 위해 제조된 시료에 대하여 HCl과 HF 용액을 이용하여 시료 내에 포함된 광물성분을 제거하였다. XRD 측정 결과로부터 결정 층의 두께(Lc<sub>(002)</sub>)와 결정 층의 크기(La<sub>(10)</sub>), 방향족분율, 흑연화도, 면간거리(d<sub>(002)</sub>), 탄소 층의 수(N<sub>l</sub>)를 측정하였다. 그 결과로 열처리 온도가 증가됨에 따라 Lc<sub>(002)</sub>, La<sub>(10)</sub>, 흑연화도는 증가하였으며, 면간거리와 반가폭은 감소하였다. 따라서 미연소탄-코크스 혼합물에 대한 결정층의 두께자료는 합성시료로부터 미연소탄의 함량을 정량화할 수 있었다.

### ABSTRACT

A technique for determination of proportions of char, coal and coke is needed in order to monitor pulverized coal injection performance in operating blast furnace. Quantitative X-ray powder diffraction analysis can be applied to the problem providing that structural information on carbonaceous materials, coal, char, coke and their mixture are known. Chars were prepared from a coal at different temperatures (1000~1400°C) and were characterised by X-Ray powder Diffraction (XRD). The XRD result gave crystallite size (height, Lc and diameter, La), aromaticity, number of (002) plane in carbon, and d-spacing. As a result, with increasing heat treat temperature of char, Lc<sub>(002)</sub>, La<sub>(10)</sub> and number of (002) plane in carbon were increased, and d-spacing and FWHM(Full With Half Maximum) were decreased. Result of prediction of amount of char from the mixtures (char, coke and ore) based on the Lc<sub>(002)</sub> information of two mixtures (coke and char) showed very close values expected.

**Key words :** X-ray powder diffraction, Char, Coke, Carbon

### 1. 서 론

고로 연소로부터 배출되는 더스트 또는 슬러지 내 탄소 함량을 분석하는데 미연소분(char)의 양의 측정이 필요하다. 현재 산업체에서 일부 사용되고 있는 방법으로는 미연소탄과 코크스 구조간의 차이가 있다는 사실에 근거하여 광학현미경으로 혼합상 내 탄소 입자들의 구조를 관

찰함으로써 미연소분 입자 수를 판단하거나, 측정된 입자 수를 부피로 변환시켜 미연소분의 함량을 추정하는 것이 유일하다.<sup>1-3)</sup> 그러나 이 방법은 많은 문제점을 내포하고 있다. 기본적으로 동일 석탄, 동일 열적 조건 하에서 생성되는 미연소분이라 할지라도 그 구조가 동일하지 않고 매우 다양하다. 또한 입자표면의 기공구조에 따라 분류 시 그 조직 분류의 기준이 매우 주관적일 수 있으며 입도가 작은 미연소분 입자들의 경우, 기공구조 등의 판별이 곤란하기 때문에 입도가 매우 작은 코크스 입자들과의 구별이 거의 불가능한 문제점을 갖고 있다. 따라서 미연소분 또는 코크스 입자 표면에 미세한 회분 또는 탄소

<sup>†</sup>Corresponding author : Hyung-Sun Kim

E-mail : hskim@sunchon.ac.kr

Tel : +82-61-750-3555 Fax : +82-61-750-3550

성분이 아닌 산화물 입자가 도포 되어 있는 경우에 실제 내부의 표면구조를 확인할 수 없거나 오판하는 결과를 초래할 수 있다. 또한 분석방법에서 입자 수를 부피, 무게, 또는 조성 등으로 전환하는 것도 재현성이 높은 변환 방법이라고 할 수 없기 때문에 정량화의 신뢰성도 낮다. 따라서 이와 같은 피할 수 없는 부정확한 처리 과정으로 인해 현미경 사용법에 의한 미연소탄 관별의 정확성을 기대하기 어렵다.

최근에는 X-선 회절 패턴을 사용하여 노 외 배출 더스트 또는 슬러지 중의 미연소탄의 양을 추정하려는 시도가 이루어지고 있다.<sup>4,5)</sup> 미연소탄과 코크스의 격자구조 상의 차이점을 X-선회절 기술을 사용하여 평가하였으며 이를 통해 더스트 내의 미연소탄과 코크스간의 상대적인 양을 추정한 후 탄소함량을 측정하여 미연소탄의 절대량을 추론하는 방법을 보고한 바 있다.<sup>4)</sup> 이들 연구는 2상의 혼합물로부터 코크스와 미연소탄을 정량화하는 방법이었으며 char의 농도가 매우 낮은 범위 내에서 연구되었다. 그러나 char가 포함된 3상 이상의 혼합물에 대해 X-선 회절 방법을 적용한 연구 사례는 없다.

본 연구의 목표는 코크스, char, 소결광 등이 혼합되어 있는 상태에서 X-선 회절분석을 이용하여 각 탄소분의 결정구조 해석을 통한 미연소탄의 정량화를 시도하고자 한다. 이를 위해 석탄으로부터 고온에서 제조된 char(미연소탄), 코크스에 대하여 X-선 회절법을 적용하여 탄소의 결정자료를 조사하고자 한다. 이러한 결과는 미연소탄 및 흑연의 결정화도, 결정의 크기 등을 측정함으로써 정량적인 자료를 획득하여 연소거동의 평가에 활용할 수 있다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 제조

Char는 coal을 파쇄기에서 45~75  $\mu\text{m}$ 의 크기로 파쇄한 후 관상로를 이용하여 급 가열 방식으로 1000, 1200, 1400°C의 로 중심부에서 1~5분간 유지한 후 급 냉각하는 방법으로 제조하였다. 이때 로의 상승온도는 10°C/min이며, 로 내의 연소분위기는 질소 분위기로 유속은 대기압 상태에서 1~3 liter/min으로 유지하면서 char를 제조하였다. (1000, 1200, 1400°C에서 제조된 char를 HTT1000, HTT1200, HTT1400으로 각각 표기, HTT(Heat Treatment Temperature)). 또한 코크스는 1200°C에서 약 3시간 동안 열처리하여 사용하였다.

Table 1의 조성표를 바탕으로 3원계의 혼합시료는 char, coke, ore을 무게 비로 칭량하였다. 이것을 막자사발에서 알코올을 사용하여 30 min 동안 혼합한 후 50°C의 건조기에서 2시간 동안 건조하였으며, 또한 광물성분의 영향을 배제하기 위해서 산세처리의 과정을 거쳐 탈 광물처리를 한 후 X-선 분석을 하였다. 탈 광물처리 방법으로는

**Table 1.** Composition of Synthetic Sludges (in wt%)

Samples		Char	Coke	Ore
Temp. (°C)*	Codes			
1000	KA1	5	30	65
	KA2	10	30	60
	KA3	15	30	55
1200	KB1	5	30	65
	KB2	10	30	60
	KB3	15	30	55

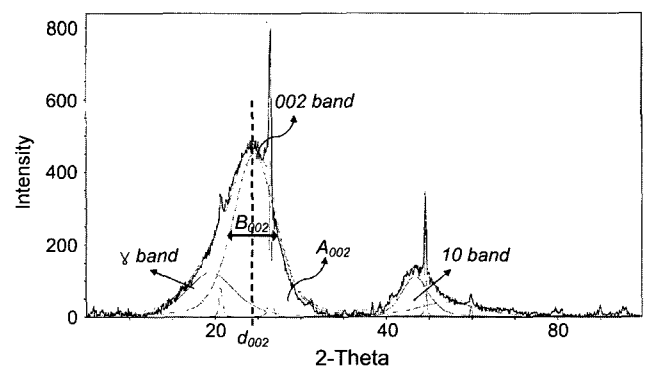
\*Temperature for preparation of char.

50% HCl 용액으로 50°C에서 3시간 동안 용출하고 증류수로 세척하였다. 그리고 SiO<sub>2</sub>의 영향을 고려하여 50°C로 가열된 48% HF 용액에서 3시간 동안 2차 산세 처리하여 SiO<sub>2</sub>를 용출한 다음 증류수로 세척한 후 50°C의 건조기에서 건조처리 하였다.<sup>5-8)</sup>

### 2.2. XRD 실험

XRD 분석에 사용된 시료의 입자 크기는 45~75  $\mu\text{m}$ 이었으며, X-선 회절 분석기(Rigaku, D-Max 3C, Japan)를 사용하여, 조합한 시료를 0.5 g 정도를 칭량하여, 평평한 고무판 위에서 알루미늄 홀더에 시료를 채운 후 표면을 평평하게 압축한다. 주사 범위는  $2\theta=5\sim 70^\circ$ 이며, 주사속도는 0.1°/min로 8초 동안 주사하여 측정하였으며, CuK $\alpha$ 를 사용하였다. XRD피크 프로파일의 해석은 프로그램(Multiple Peak Separation, SoftDisc, Korea)을 이용하고 푸리에 법을 이용하여 분석하였으며, 특히  $2\theta=5\sim 35^\circ$ 에서 16~23°의  $\gamma$  밴드를 분리하는데 역점을 두고 정량을 분석하였다. 그리고 분석에서 Lorenz-polarization, absorption factor를 각각 보정하였으며, 피크분리 프로그램을 이용하여 Fig. 1 처럼  $\gamma$  밴드와 002, 10회절피크의 반가폭, 면적, 면간거리 등을 측정하여 결정크기, 방향족분율, 탄소 층의 수 등을 산출하였다.<sup>9-12)</sup>

002, 10피크의 결정의 크기(Lc, La값)는 결정에 변형이



**Fig. 1.** X-ray diffraction analysis of char using a deconvolution program.

없고 미소결정의 크기가 균일하고 회절선의 폭의 크기가 미소결정의 크기에만 기인한다고 가정한 Scherrer 식(1)을 사용하여 측정하였다.<sup>11,12)</sup>

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \quad (1)$$

여기에서,  $L_{hkl}$ : 결정의 평균 적층높이와 폭,  $K$ : 0.89 ( $L_{c(002)}$ 계산의 경우), 1.84( $L_{a(10)}$ 계산의 경우),  $\lambda$ : 1.5405 Å (Cu 타겟),  $\beta_{hkl}$ : 반가폭(radian), 카본의 수정된 반가폭,  $\beta_{hkl} = (B^2 - B_0^2)^{1/2}$ 이며,  $B_0 = (101)$  석영피크의 반가폭( $2\theta = 26.65^\circ$ )이다.  $B_{hkl}$ =카본의 피크의 반가폭,  $\theta_{hkl}$ : 회절면 피크의 위치이다.

방향족분율(aromaticity)  $f_a$ 는 char의 결정질 구조 안의 방향족 카본 원자의 분율이며, Fig. 1에서  $\gamma$ 밴드는 char의 결정질 끝의 비정질 연결 고리와 연관 있다고 보여진다.<sup>2,9)</sup>  $\gamma$ 밴드 아래의 면적( $A_\gamma$ )은 구조유닛 당 aliphatic 카본 원자의 수와 같아야 하며, 비슷하게, 002회절피크 아래의 면적( $A_{002}$ )은 구조유닛 당 방향족 원자의 수와 일치해야 한다. 따라서 char의 방향족분율( $f_a$ )는 식(2)와 같이 정의된다.<sup>9)</sup>

$$f_a = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{al}} \times 100\% = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_\gamma} \times 100\% \quad (2)$$

여기에  $C_{ar}$ =단위격자 당 방향족 카본의 수,  $C_{al}$ =단위격자 당 포화 카본 수,  $A_{002}$ =(002) 피크의 위치에서 적분면적,  $A_\gamma$ = $\gamma$ 밴드의 면적(포화카본 원자수의 비례,  $C_{al}$ )이다.

카본은 열처리 온도가 증가됨에 따라 카본 내부에 층수( $N_l$ )의 변화를 가져온다. 이때의  $N_l$ 은 식(3)를 사용하였다.<sup>14-17)</sup>

$$N_l = \frac{L_{c(002)}}{d_{(002)}} \quad (3)$$

여기에서  $d_{002}$ 의 002회절피크의 면간거리이다

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 고온 Char, Coke의 결정상 특성

Fig. 2처럼 coal, coke, char, 소결광은 시료 내에  $SiO_2$ 의 결정상을 포함하고 있어 회절패턴의 분석 시에  $SiO_2$  (JCPDS No.46-1045)의 결정상이  $2\theta = 26.64^\circ$ 에서 회절 패턴이 나타나며 또한 이 부근인  $2\theta = 26.38^\circ$ 에서 carbon (JCPDS No.41-1487)의 결정상이 나타난다. 따라서 carbon의 결정구조를 조사하기 위해서는  $SiO_2$  상을 산세처리 방법으로 제거하였다.

Table 2에 coal, char, coke의 탄소 적층 높이( $L_{c(002)}$ ), 면간거리( $d_{002}$ ), 탄소결합 층의 수( $N_l$ )를 비교하였다. 면간거리( $d_{002}$ )의 경우, coal은 면간거리가 약 3.7 Å 정도, 코크스는 약 3.5 Å, 그리고 HTT1000, 1200, 1400은 각각 온

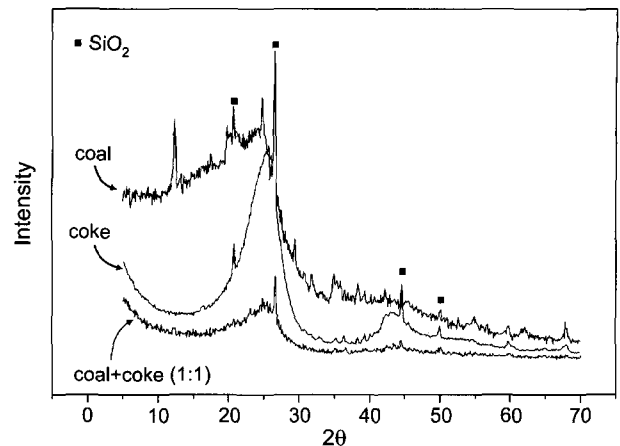


Fig. 2. XRD patterns of coal, coal/coke (1/1), and coke.

Table 2. Stacking Height( $L_{c(002)}$ ),  $d_{002}$  and Number of Aromatic Layers( $L_{c(002)}/d_{(002)}$ ) of Coal, Char(HTT1000, 1200, 1400) and Coke

Samples	$L_{c(002)}$ (Å)	$d_{002}$ (Å)	$L_{c(002)}/d_{(002)}$
Coal	6.43	3.675	1.75
HTT1000	11.26	3.699	2.64
HTT1200	12.76	3.659	3.01
HTT1400	15.42	3.610	4.27
Coke	18.93	3.542	4.34

도증가에 따라 감소하였다. 이 경향은 온도증가와 함께 탄소화에 의해 일반적으로 알려진 탄소의 면간거리 3.35 Å에 수렴함을 알 수 있다.<sup>4)</sup> HTT가 증가됨에 coal의 결정층 수는 약 2개, char의 경우 온도가 1000~1400°C까지 증가함에 따라 결정 층의 수도 함께 증가하였으며, 그 수는 약 3~5개 정도로 형성되었다. 이는 열처리가 됨에 따라 coal 내에 함유된 휘발분의 증발과 탄소성분의 결정화에 의해서 나타나는 것으로 보이며 탄소 적층의 높이( $L_{c(002)}$ )증가와 비례관계이다.

Coal로부터 여러 온도에서 제조된 char를 코크스와 함께 혼합하여 002 회절피크에 어떤 재료가 영향을 주는지 먼저 정성적으로 관찰하였다. coal과 코크스를 1:1로 혼합한 경우, 002 회절피크에 영향을 주는 비정질의 탄소는 상대적으로 결정질의 탄소의 함량이 많은 코크스의 영향으로 비정질의 탄소의 양이 많이 함유된 coal은 코크스와 유사한 형태의 회절 패턴을 보여 주었으며, 002 회절피크에서 코크스가 지배적으로 작용하고 있음을 알 수 있었다(Fig. 2 참조). HTT1000 char와 코크스를 혼합한 경우, coal로부터 1000°C에서 제조된 char는 열처리에 의해 비정질의 탄소가 결정질의 탄소가 전환하고 또한 코크스 내에 함유된 결정질의 탄소의 영향으로 Fig. 2의 혼합시료와 유사한 형태의 회절 패턴을 보여주었다. char의 경우, coal보다는 비정질의 탄소양이 적어 피크에 크게 영향을

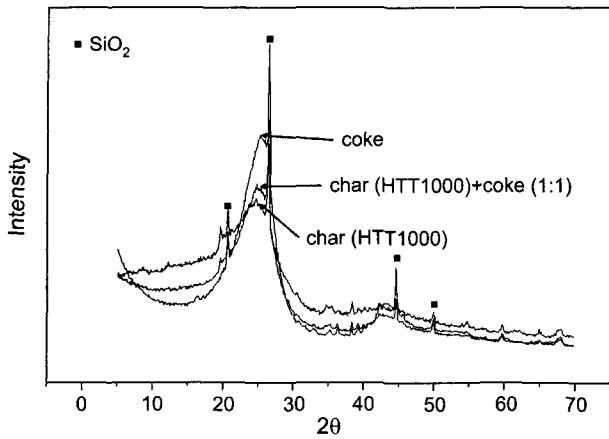


Fig. 3. XRD patterns of char(HTT 1000), char(HTT 1000)/coke(1/1), and coke.

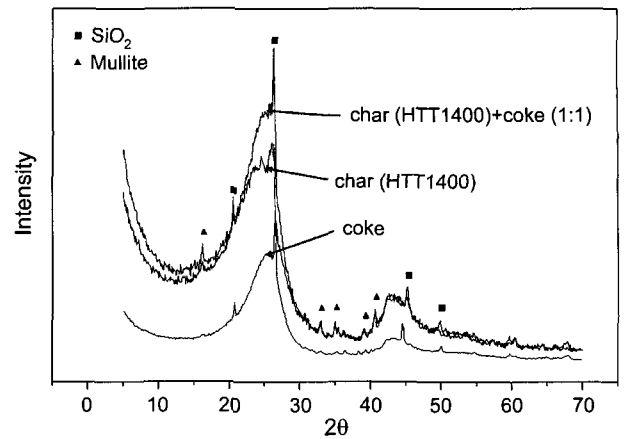


Fig. 5. XRD patterns of char(HTT 1400), char(HTT 1400)/coke(1/1), and coke.

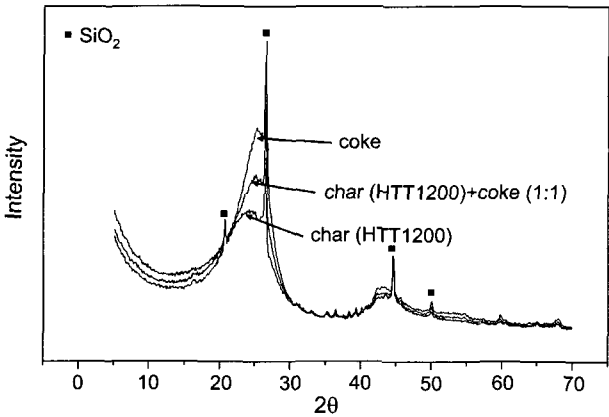


Fig. 4. XRD patterns of char(HTT 1200), char(HTT 1200)/coke(1/1), and coke.

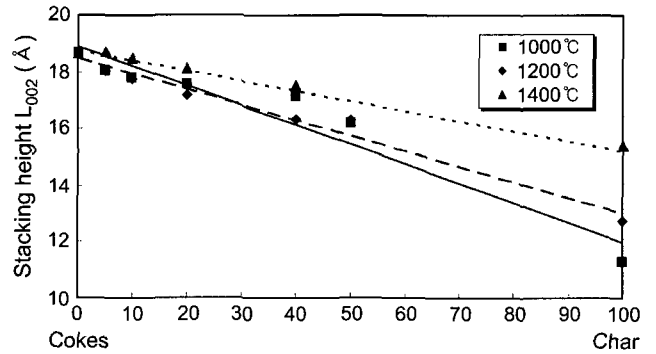


Fig. 6. Crystallite height( $L_{c(002)}$ ) of the mixtures of char and coke for different chars(HTT1000~1400).

주지 못함을 알 수 있었다(Fig. 3참조). HTT1200 char는 코크스와 1:1로 혼합되었을 때 저각쪽에서는 거의 코크스와 유사한 경향을 보였으며, 1:1 혼합물질은 HTT1200 char보다 002 회절피크가 코크스 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있었다. 이는 회절패턴에 코크스가 지배적으로 영향을 주는 것에 기인된다(Fig. 4참조). HTT1400 char의 경우, HTT1000와 HTT1200에서 나타났던  $SiO_2$ 의 회절패턴의 상대강도가 낮아짐을 알 수 있었다. 이는  $SiO_2$ 가 열처리됨에 따라 상전이를 하여  $1200^\circ C$  이하의 온도에서는  $\alpha$ -Quartz ( $SiO_2$ ) 상의 형태를 띠었으며, HTT1400 char는  $\alpha$ -Quartz ( $SiO_2$ )상으로부터  $\alpha$ -cristobalite( $SiO_2$ )의 결정상으로 변환 것으로 보여지며 또한 ash성분으로부터 mullite가 생성되어졌다(Fig. 5참조). 그러나 이러한 결정상의 출현은 002, 10회절피크의 해석에 영향을 주므로 정량분석에서 탈 광물처리에 의하여 모두제거 시켰다.

Figs. 3-5에서 볼 수 있듯이 HTT1000, 1200, 1400의 002 회절피크는 온도증가와 함께 보다 더 대칭형으로 변하고 있으며 폭이 좁은 피크로 변하고 있음을 알 수 있

었다. 이 현상은 char의 결정질 구조 안의 방향족 카본 원자들과 관련되며 Fig. 1에서  $\gamma$ 밴드의 크기가 감소되고 있음을 시사하였다.

### 3.2. Char-Coke-소결광 혼합물의 분석

열처리된 char(HTT1000~1400)와 코크스를 혼합하여 혼합비에 따른  $L_{c(002)}$ 의 변화는 혼합시료 중의 char의 증가에 따라  $L_{c(002)}$ 는 선형적으로 감소하였다. 이 결과로부터  $L_{c(002)}$ 는 온도변화 및 coke/char 중의 char의 혼합비가 감소함에 따라 약 11~16 Å에서 18.6 Å까지 결정 층 두께의 변화 경향성은 증가하였으며, 재료내부에 결정질의 탄소 양이 상대적으로 적어져 그 층의 간격이 감소한 것으로 나타났다(Fig. 6참조). Fig. 6에서 char 제조온도에 따라  $L_c$ 를 비교하였을 때, char의 양이 낮은 범위에서 HTT 1000 char의 검정곡선이 HTT1200의 검정곡선보다 위에 있음을 관찰할 수 있다. 이는 HTT1000 char의 경우가 char 내부에 다량의 휘발분(19.4%)을 함유하고 있어 피크 분리시  $\gamma$ 밴드에 영향을 주어 002 회절피크의 반가폭이 상대적으로 감소함에 따라  $L_c$ 값이 HTT1200 char(휘발분=1.1%)의 측정값 보다 높게 나타난 것으로 관찰되었다(Fig. 6참

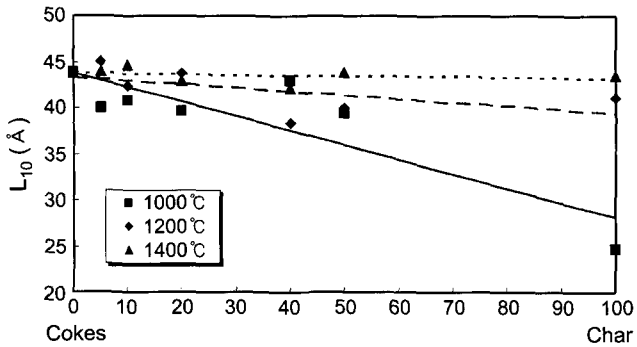


Fig. 7. Crystallite diameter ( $L_{a(10)}$ ) of the mixtures of char and coke for different chars (HTT1000~1400).

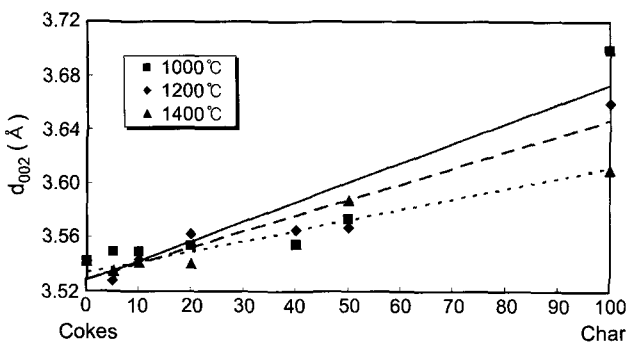


Fig. 8. d-spacing (002) of the mixtures of char and coke for different chars (HTT1000~1400).

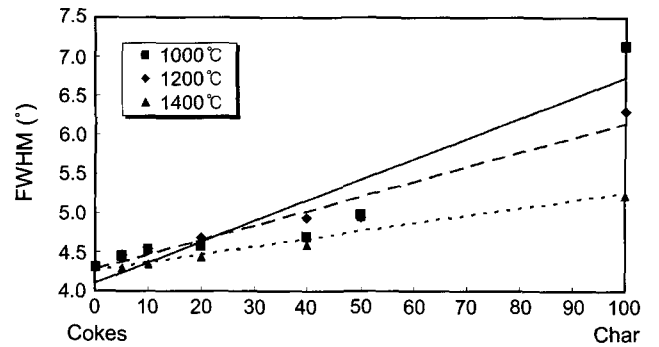


Fig. 9. Full Width Half Maximum (FWHM) at (002) of the mixtures of char and coke for different chars (HTT1000~1400).

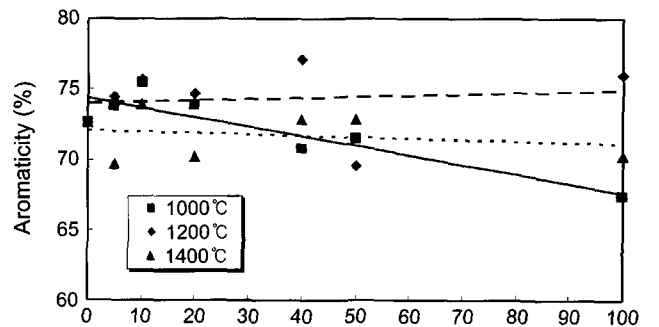


Fig. 10. Aromaticity ( $f_a$ ) of the mixtures of char and coke for different chars (HTT1000~1400).

조). 이러한 경향은 본 연구에 사용된 coal 휘발분이 31.4%로서, char 제조 시에 원재료인 coal에 함유된 휘발성분이 양이 많은 경우에 나타날 수 있다고 본다.

Fig. 7의  $L_{a(10)}$ 는 HTT가 증가됨에 따라 약 25 Å에서 45 Å까지 증가하였으나, 혼합비의 함량에 따라  $L_{a(10)}$ 는 감소경향이였다. HTT가 높은 char일수록 혼합비 증가와 함께 La 값의 변화는 선형적인 관계로 나타났다.

HTT 및 char의 함량 증가에 따라  $d_{002}$ 의 변화는 증가경향을 나타내었다(Fig. 8참조). 그러나 char의 변화 비에 따른 d값의 변화 폭은 매우 작은 값이기 때문에 역으로 d의 값으로 char 함량 비를 알아내는데 큰 오차를 유발할 수 있다고 본다. 002 회절피크의 반가폭(FWHM)은 HTT가 증가됨에 따라 줄어들었으며, char의 양이 증가됨에 따라 반가폭은 4.0°에서 7.0°까지 증가하였다(HTT1000 경우). 이는 탄소의 혼합비율에 따라 비정질 탄소의 영향으로 흑연화 정도가 감소하는 경향을 보였다(Fig. 9참조). 그리고 002 회절피크의 면적과  $\gamma$  밴드 면적의 비례관계에 의해 나타나는 방향족분율(aromaticity)는 열처리 온도와 두 혼합상의 혼합비에 따른 결과는 어떠한 상관관계를 보여주지 못했다(Fig. 10참조).

Figs. 6-10로부터 char/coke의 비와 char 종류(HTT)에 따른  $L_{c(002)}$ ,  $L_{a(10)}$ ,  $d_{002}$ , FWHM, 방향족분율( $f_a$ ) 등을 상대적으로 비교하였을 때 탄소크기를 나타내는  $L_c$ 값의 측정

결과가 char의 낮은 범위 내에서 가장 좋은 선형적인 결과를 나타내었다. 본 연구에서는 실제 더스트 및 슬러지의 농도를 고려하여 코크스에 char의 혼합물 중 char의 비는 최대 15%의 상한선으로 하여 특성분석 범위 내에서 상관관계를 찾고자 함이 주목적이다. 따라서 이 방법을 3원계에 이용하기 위해서 char, coke 그리고 소결광의 혼합물을 조성하여  $L_{c(002)}$ ,  $L_{a(10)}$ ,  $d_{002}$ , FWHM 등을 측정하여 그 결과를 char HTT(1000, 1200)에 따라 Table 3에 나타냈다. 여기에서는 혼합물 중 char의 양이 전체 혼합물 중의 작은 범위(0~15%)안에서 XRD 분석법을 적용하였다. Char의 변화에 따라  $L_{a(10)}$  등의 변화는 상관관계를 나타내지 못했으나,  $L_{c(002)}$ ,  $d_{002}$ , FWHM 그리고 탄소 층의 수 등은 상관관계를 보여주었다. 또한 char의 양의 증가에 따른 피크의 해석에서  $L_{c(002)}$ 의 값의 변화의 폭이 다른 것보다 더 크기 때문에, 실제 커브해석에서 char의 양을 측정할 때 유리할 것으로 보인다.

Table 3의 X-선 회절분석의 결과를 바탕으로 HTT1000, HTT1200 char를 이용하여 합성슬러지(char, coke, 소결광)로부터 char의 양을 측정하였다. 그 측정결과는 제조된 합성 슬러지의 함량과 근소한 차이를 보이는 것을 알 수 있었다(Table 4).  $L_{c(002)}$ ,  $d_{002}$  그리고  $FWHM_{(002)}$ 의 결과들에서 측정된  $L_{c(002)}$ 의 값과 오차를 비교하였을 때 실제 값

**Table 3.** Analysis of Synthesized Sludges Using HTT1000, 1200 Chars

Sample	Char (%)	Coke (%)	Ore (%)	$L_{(002)}$ (Å)	$L_{(10)}$ (Å)	$d_{002}$ (Å)	$FWHM_{(002)}$ (°)	$L_{(002)}/d_{(002)}$
KA1	5	30	65	17.1377	51.1508	3.5442	4.70	4.8
KA2	10	30	60	16.1790	30.0112	3.5469	4.97	4.6
KA3	15	30	55	15.2778	55.7302	3.5704	5.27	4.3
KB1	5	30	65	17.7754	39.2622	3.5365	4.5282	5.1
KB2	10	30	60	17.2287	43.6961	3.5396	4.6717	4.9
KB3	15	30	55	16.8811	39.0745	3.5409	4.7678	4.8

**Table 4.** Result of Prediction of Amount of Char from the Mixtures (Char, Coke and Ore) Based on the Result of Figs. 6, 8 and 9

Temp. (°C)	Known value (wt%)			Determined value by XRD											
	Char	Coke	Ore	$L_{(002)}$ (Å)				$d_{002}$ (Å)				$FWHM_{(002)}$ (°)			
				Char		Coke		Char		Coke		Char		Coke	
				wt%	Error (%)	wt%	Error (%)	wt%	Error (%)	wt%	Error (%)	wt%	Error (%)	wt%	Error (%)
1000°C	5	30	65	6	±20	31	±3	4	±20	31	±3	3	±40	32	±7
	10	30	60	11	±10	29	±3	4	±60	31	±20	5	±50	35	±17
	15	30	55	21	±40	24	±20	13	±13	32	±7	9	±40	36	±20
1200°C	5	30	65	4	±20	31	±3	2	±60	33	±10	7	±40	28	±7
	10	30	60	9	±10	31	±3	3	±70	37	±23	11	±10	29	±3
	15	30	55	13	±13	32	±7	4	±73	41	±37	21	±40	24	±20

에 가장 잘 일치하였다. 이처럼, 3상 혼합물에 X-선 분말 회절법을 적용하면 상대적으로 char/coke 함량 비를 예측할 수 있었다.

#### 4. 결 론

X-선 분말 회절법으로 coal, coke, char에 대한 carbon의 결정구조에 관한 물성을 조사하였다. 고온에서 제조된 (1000~1400°C) char와 char/coke의 혼합물에 대한 X-선 분말 회절법의 적용은  $L_{(002)}$ ,  $L_{(10)}$ , 탄소 층의 수( $N_D$ ), FWHM, 방향족분율( $f_a$ ) 등에 따라 char의  $L_{(002)}$ ,  $L_{(10)}$ , d, FWHM 등은 비례관계를 발견할 수 있었으나 방향족분율은 상관관계가 없었다. Char의 함량과 X-선 분석 결과의 상관관계에서, char의 낮은 함량범위에서는  $L_{(002)}$ 의 경우가 가장 신뢰도가 높은 결과를 보였다. 이 결과를 char-coke-ore의 3상 혼합물 상에 적용한 결과 X-선 분말 회절법은 char를 전체함량 중 15% 범위 내에서 정량적으로 예측할 수 있었다.

#### REFERENCES

- S. Otani, A. Oya, and J. I. Akagami, "The Effects of Nickel on Structural Development in Carbons," *Carbon*, **13** 353-56 (1975).
- A. A. Ogale, C. Lin, D. P. Anderson, and K. M. Kearns, "Orientation and Dimensional Changes in Mesophase Pitch-Based Carbon Fibers," *Carbon*, **40** 1309-19 (2002).
- A. Oya and S. Otani, "Catalytic Graphitization of Carbons by Various Metals," *Carbon*, **17** 131-37 (1978).
- L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, and D. Harris, "Quantitative X-ray Diffraction Analysis and its Application to Various Coals," *Carbon*, **39** 1821-33 (2001).
- J. V. Dubrawski and W. W. Gill, "Coke Crystallite Size Measurement in Blast-furnace Investigations," *Ironmaking and Steelmaking*, **11** [1] 7-16 (1984).
- L. Lu, V. Sahajwalla, and D. Harris, "Characteristics of Chars Prepared from Various Pulverized Coals at Different Temperatures Using Drop-tube Furnace," *Energy and Fuels*, **14** 869-76 (2000).
- V. S. Babu and M. S. Seehra, "Modeling of Disorder and X-ray Diffraction in Coal-based Graphitic Carbons," *Carbon*, **34** 1259-65 (1996).
- H. S. Kim, R. D. Rawlings, and P. S. Rogers, "Quantitative Determination of Crystalline and Amorphous Phases in Glass-ceramic By X-ray Diffraction Analysis," *Br. Ceram. Trans. J.*, **88** 21-5 (1989).
- L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, and A. Mclean, "Chemical Structure of Chars Prepared under Conditions Prevailing in the Blast Furnace PCI Operation," *ISIJ International*, **42** 816-25 (2002).
- H. N. Murty, D. L. Biederman, and E. A. Heintz, "Catalytic Graphitization of Model Compound Chars by Aluminum and Beryllium," *Carbon*, **11** 163-69 (1973).
- D. L. Wertz, "X-ray Scattering Analysis of the Average Poly-cyclic Aromatic Unit in Argone Premium Coal 401," *Fuel*, **77** 43-53 (1998).
- I. Schwager, P. A. Farmanlan, J. T. Kwan, V. A. Weinberg, and T. F. Yen, "Characterization of the Microstructure and

- Macrostructure of Coal-derived Asphaltenes by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry and X-ray Diffraction," *Anal. Chem.*, **55** 42-5 (1983).
13. A. Sharma, T. Kyotani, and A. Tomita, "A New Quantitative Approach for Microstructural Analysis of Coal Char Using HRTEM Images," *Fuel*, **78** 1203-12 (1999).
  14. R. M. Bustin, J. N. Rouzaud, and J. V. Ross, "Natural Graphitization of Anthracite: Experimental Considerations," *Carbon*, **33** 679-91 (1995).
  15. F. Haghsereshta, G. Q. Lu, and A. K. Whittaker, "Carbon Structure and Porosity of Carbonaceous Adsorbents in Relation to their Adsorption Properties," *Carbon*, **37** 1491-97 (1999).
  16. A. G. Alvarez, M. Molona-Sabio, and F. Rodriguez-Reinoso, "An X-ray Scattering Investigation of the Carbonization of Olive Stones," *Carbon*, **36** 67-70 (1998).
  17. C. E. Byrne and D. C. Nagle, "Carbonized Wood Monoliths-Characterization," *Carbon*, **35** 267-73 (1997).