

Raw Coke의 하소온도에 따른 구조변화

엄희남 · 잠진석* · 이종민* · 정윤중

명지대학교 무기재료공학과

*요업기술원

(1992년 8월 11일 접수)

Structural Changes During the Calcination of Raw Coke

H.N. Youm, J.S. Chang*, J.M. Lee* and Y.J. Chung

Dept. of Inorganic Materials Eng. Myong Ji University

*Institute of Ceramic Technology

(Received August 11, 1992)

요 약

Raw coke의 하소온도 변화에 따른 구조변화를 관찰하고 각 온도에서 하소한 coke에 결합제를 첨가하여 제조한 탄소성형체의 특성을 조사하였다. Raw coke의 하소온도 변화에 따른 구조변화는 휘발량, 기공율, X선 회절, 현미경관찰 등의 측정결과 800~900°C 부근에서 급격히 변화하는 것을 관찰할 수 있었으며, 각 온도에서 하소한 coke에 결합제를 첨가하여 1400°C에서 탄화시킨 탄소재의 특성은 800°C에서 하소시킨 coke를 이용한 경우가 가장 우수한 꺾임강도 400 kg/cm²와 밀도 1.40 g/cm³값을 나타내었다.

ABSTRACT

The effect of temperature on the structural changes of petroleum raw coke during calcination was studied and then the properties of carbon solids prepared from those calcined coke using binder were examined. The notable structural change of raw coke was observed in the range from 800°C to 900°C from the results of volatile matter, porosity, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The properties of carbon solid prepared from the coke calcined at 800°C showed the highest value. The bending strength, density of the carbon solid carbonized at 1400°C was 400 kg/cm² and 1.40 g/cm³, respectively.

1. 서 론

석유 coke는 회분 등의 불순물이 비교적 적은 양질의 탄소재료로서 건극용, 광물용, 전해판용, 기계용 탄소제품 등에 공업적으로 광범위하게 사용되고 있다. 석유 coke는 석유중질류의 고온 열분해 방법으로 얻어져 왔으나 현재는 Delayed coking법¹⁾에 의해서 생산되고 있다. 이렇게 생성된 coke를 raw coke라 하며 10% 전후의 휘발분을 가지고 있는데 일반적으로 이것을 하소하여 탄소제품의 filler로 사용한다.

Filler로 사용되는 coke의 특성은 탄소제품 품질을 좌우하는 요인이 되므로 하소과정중 raw coke의 구조 변화에 관한 연구를 통해 coke의 하소조건을 선택하므

로서 품질개선을 도모할 수 있다. 지금까지 보고에 의하면 raw coke의 탄화, 흑연화과정에 관해서는 많이 알려져 있으나, raw coke의 열처리 온도에 따른 정상 변화에 대한 보고는 흔하지 않다^{2,3)}.

본 실험에서는 국내 정유공장의 석유 raw coke를 원료로 하여 이 coke를 600~1300°C의 온도범위에서 열처리한 하소 coke의 구조변화를 연구하고, 각 온도에서 열처리한 하소 filler coke에 coal tar pitch 또는 석유 tar를 결합제로 첨가하여 제조한 탄소성형체의 물성을 측정하여 filler coke의 특성이 탄소재의 물성에 미치는 영향을 밝혀보고자 하였다.

2. 실험방법

Table 1. Specification of the Used Petroleum Raw Coke

C	89.5 (wt%)	
H	3.26 (wt%)	
N	0.49 (wt%)	
S	3.56 (wt%)	
ASH	1.92 (wt%)	
Size distribution	20~30 mm	15 (wt%)
	15~19 mm	4
	10~14 mm	9
	4~ 9 mm	17
	<4 mm	55

출발원료인 raw coke는 국내 정유회사의 석유 coke로 입자크기가 3 mesh 이하인 것을 사용하였으며 이 coke의 특성은 Table 1에 나타내었다. Raw coke를 뚜껑있는 흑연도가니에 넣고 산화를 방지하기 위하여 흑연분말로 충전한 다음 전기저항가마에서 200℃/h의 승온속도로 소정의 온도(600~1300℃)에서 열처리하여 각 온도에서 60분 유지한 다음 노냉하였다.

열처리한 하소 coke의 변화한 구조를 조사하기 위하여 X-선 회절분석법⁴⁾으로부터 coke의 격자면간격(d_{002})과 결정자의 크기(L_c)를 구하였다. 이밖에 raw coke의 휘

발량, 기공율측정, C.H.N. 분석을 하였으며 이때 주사전 자현미경으로 raw coke의 하소과정에서 일어나는 조직의 변화도 관찰하였다. 하소한 coke는 각각 습식으로 24시간 미분쇄하여 건조하고 여기에 coal tar pitch 또는 석유 tar를 결합제로 25% 첨가하여 150℃에서 30분 혼련한 다음 재분쇄하여 325 mesh 통과한 것을 1500 kg/cm²로 가압성형하여 1400℃에서 탄화하였다. 이때 승온속도는 1℃/min, 0.5℃/min로 각각 변화시켜, 탄화한 시편의 물성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 각 온도에서 하소한 coke의 SEM 으로 사진에서 보는 바와 같이 하소하기 전의 raw coke는 매우 복잡한 구조로 되어 있었으나 하소온도가 증가할수록 조직의 모양은 섬유상조직 형태가 뚜렷이 나타나며, 기공과 균열이 발달되는 것을 볼 수 있다. 이러한 기공과 균열원인은 출발물질인 raw coke가 함유하고 있는 휘발물질의 휘발과 coke의 열팽창 또는 열수축에 의한 stress에 기인된 것으로 생각된다^{4,5)}. 균열의 발생은 발생 온도로부터 두개의 단계로 나눌 수 있는데 첫번째는 고화시의 수축에 의해 raw coke에서 이미 발생하여 하소로 성장한 것이고, 두번째로는 하소에 의해 생성한

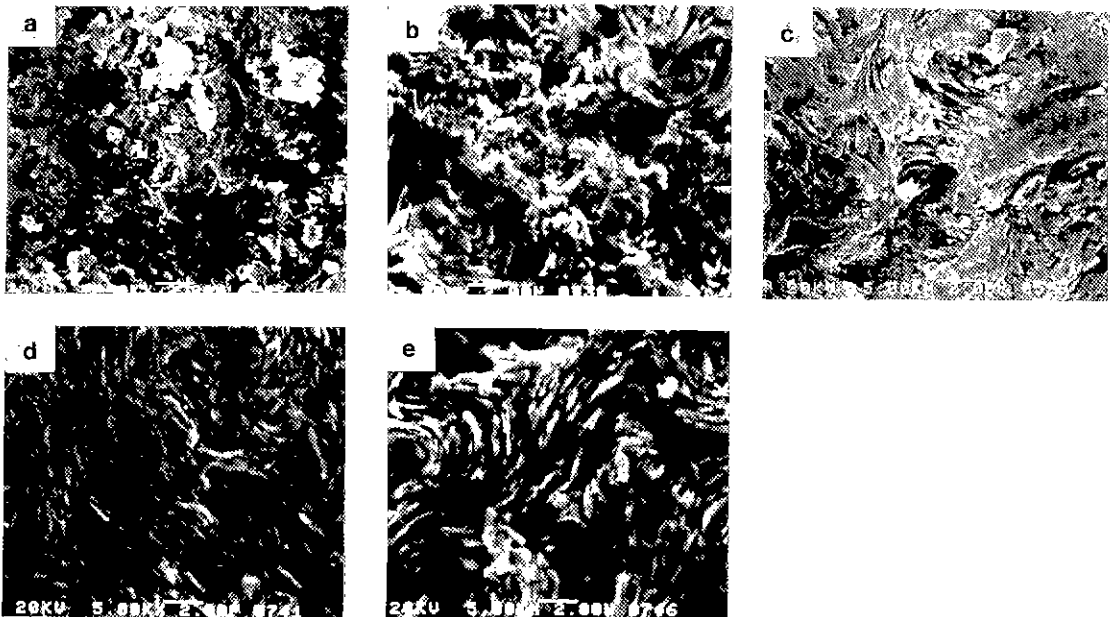


Fig. 1. Scanning electron micrographs of the coke with calcination temperature.

(a) raw coke (b) 700℃ (c) 900℃ (d) 1100℃ (e) 1300℃

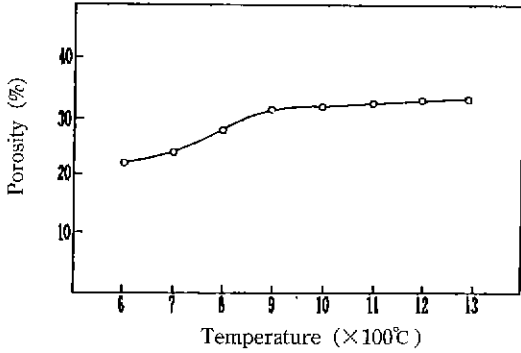


Fig. 2. Porosity of coke with calcination temperature.

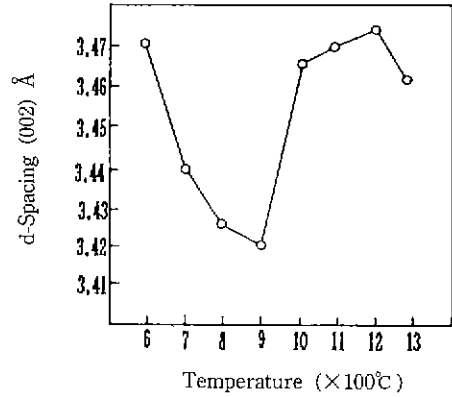


Fig. 4. Interlayer spacing (d_{002}) of coke with calcination temperature.

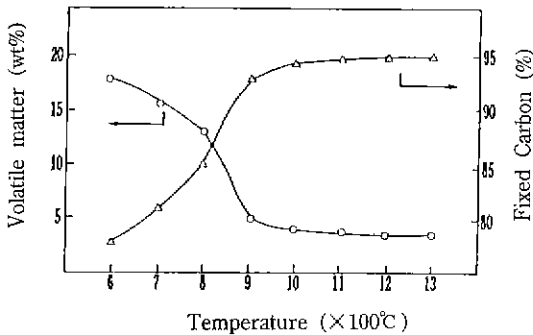


Fig. 3. Amount of volatile matters and fixed carbon of coke with calcination temperature.

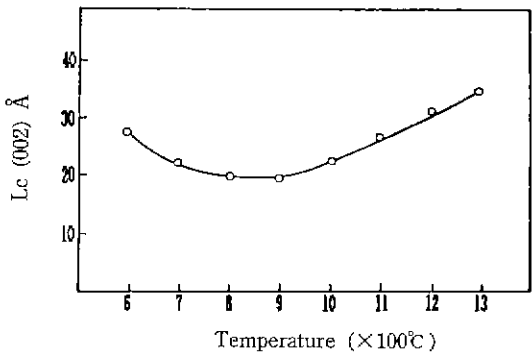


Fig. 5. Apparent crystalline size (L_c) of coke with calcination temperature.

것이다. 균열의 확대 요인으로는 ① 가열속도, 온도 등의 가열방법 및 압력 등 외적인자 ② 조직의 종류 ③ 균열주위의 환경 예를들면 인접한 조직의 종류나 근접의 기공, 균열 등을 들 수 있다⁶⁾.

각 온도에서 하소한 coke의 기공율은 Fig. 2와 같으며 하소온도가 증가함에 따라 기공율이 증가하는데 이는 Fig. 1에서도 관찰할 수 있는 바와 같이 하소온도가 높아짐에 따라 휘발량이 증가하고 이로 인한 균열과 조직의 형상변화 때문에 기공율이 증가하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 900°C 이후부터의 기공율 변화는 무게감량과 조직의 형상변화가 적어 대체로 완만하다. 각 온도에서 하소한 coke의 휘발량과 고정탄분률 Fig. 3에 나타내었다. 700~900°C 부근의 하소에서 휘발량이 급격히 감소되고 이후의 온도에서는 거의 변화가 없다. 또한 고정탄분은 900°C까지는 급격히 증가되나 이후의 온도에서 완만한 결과를 보였다.

(002)회절선으로부터 구한 격자면간격(d_{002})의 열처리 온도에 따른 변화는 Fig. 4와 같다. 격자면간격(d_{002})은 하소온도 900°C까지는 감소하여 최소값을 나타내었고

1200°C에서 최대값을 나타냈으며 1300°C에서는 또 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 한편, C축방향의 결정자의 크기(L_c)는 Fig. 5와 같은 변화경향을 보였다. 전체 하소온도에 따라 완만한 변화추세를 보이며 900°C에서 최소값을 나타낸 후 다시 증가하는 두 결과로 미루어 900°C에서 raw coke의 구조적 결함이 제정비 될 수 있다고 유추할 수 있다. Fig. 4와 5에서 알 수 있는 바와 같이 900°C 이하에서의 면간격의 감소로 이 온도까지는 열처리에 따라 휘발성분에 의해 발생하는 C축의 감소를 일으킨다고 볼 수 있으나, 900°C 이상에서 결정자의 면간격이 넓어지는 까닭은 coke의 원소분석한 결과로 설명할 수 있다. 즉, raw coke 중에 포함되어 있는 질소 함량은 0.49 wt%로서 열처리 온도에 따라 질소함량 변화는 거의 일어나지 않았다. 그러나 수소 함량의 경우 raw coke의 3.26 wt%가 900°C 처리에서 0.82 wt%, 1100°C 처리에서는 0.70 wt%, 1300°C 처리에서는 0.14 wt%로 변화되는 것으로 보아 1200°C까지는 탈수소-중축합반응

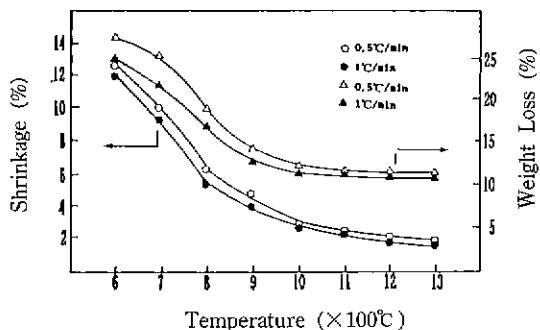


Fig. 6. Changes of shrinkage and weight loss of carbon solid sintered at 1400°C, with the coke calcined at different temperature (binder: petroleum tar 25%).

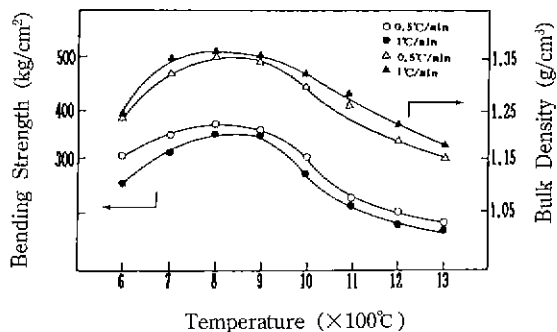


Fig. 7. Changes of bending strength and bulk density of carbon solid sintered at 1400°C, with the coke calcined at different temperature (binder: petroleum tar 25%).

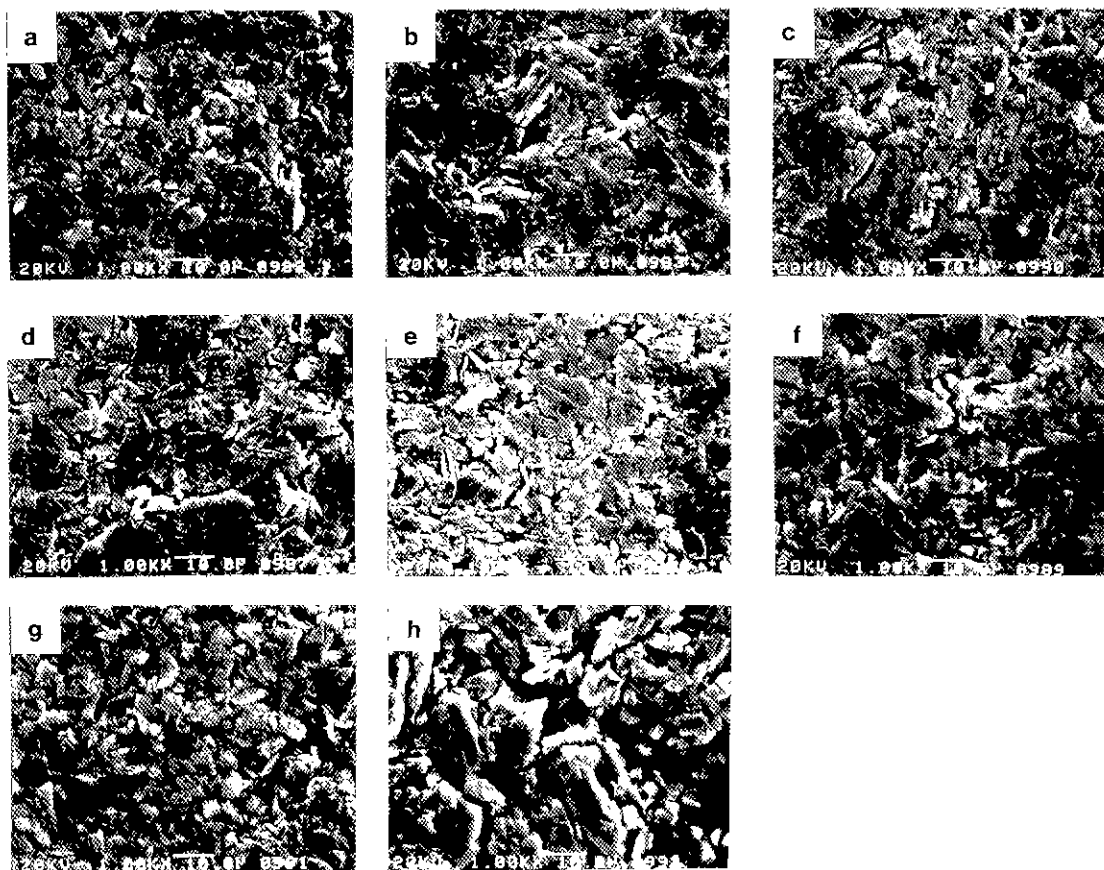


Fig. 8. Scanning electron micrographs of carbon solid sintered at 1400°C, with the coke calcined at different temperature.

(a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 1000°C (f) 1100°C (g) 1200°C (h) 1300°C

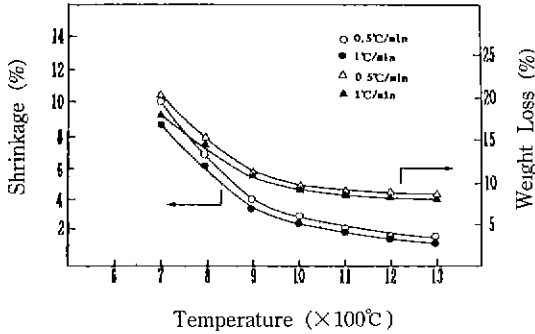


Fig. 9. Changes of shrinkage and weight loss of carbon solid sintered at 1400°C, with the coke calcined at different temperature (binder: coal tar pitch 25%).

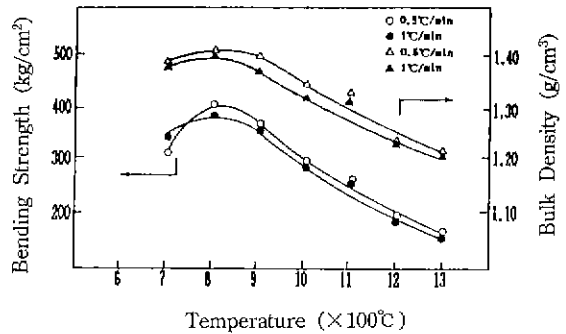


Fig. 10. Changes of bending strength and bulk density of carbon solid sintered at 1400°C, with the coke calcined at different temperature (binder: coal tar pitch 25%).

이 raw coke 내부에 포함되어 있는 탄소육각환 망목면의 집합체와 연결되도록 C-C 결합이 진행되면서 무정형탄소가 생성되기 때문에 면간간격이 좁아지는 것으로 생각되며 1300°C 에서는 수소함량 변화가 거의 없는 것으로 보아 탈수소-중축합반응이 끝나면서 무정형탄소가 3차원의 결정으로 재배열되는 흑연화영역으로 면간간격이 감소되기 시작하는 것으로 사료된다.

Raw coke를 이용하여 탄화할 때 어느 온도에서 하소하면 가장 최적의 상태를 가질 수 있는가를 실제로 알아보기 위해 각 온도에서 열처리한 하소 coke에 결합제로 석유 tar를 25% 첨가하여 1400°C 에서 탄화한 탄소시편에 대한 수축율과 무게감량을 측정하여 하소온도에 따른 결과치를 그림으로 나타내면 Fig. 6과 같다. 이때 승온속도에 대한 영향을 알아보기 위해 승온은 분당 0.5와 1°C 로 하였다. 그림에서 알 수 있듯이 하소온도가 600~900°C 인 coke는 수축율과 무게감량 모두 심하게 감소하는데 이는 이 범위온도에서 열처리한 하소 coke 에는 아직도 휘발되지 않고 남아있는 휘발분의 영향으로 보이며 이후의 하소온도에서 수축율과 무게감량 변화는 적다. 또한 승온속도에 따른 차이는 거의 없었다. Fig. 7은 각 온도에서 열처리한 하소 coke를 1400°C 에서 탄화한 탄소시편의 꺾임강도와 부피밀도를 나타낸 것으로 800~900°C 에서 각각 최대값 350 kg/cm²와 1.35 g/cm³을 나타내었다. 이것은 Fig. 8의 SEM 결과에 나타난 바와 같이 800~900°C 에서 조직이 가장 치밀하고 그 이상의 온도에서는 기공이 많아진 사실로도 입증된다. 또한, coke의 수축 정도는 결합제와의 결합력에 영향을 주는데 수축이 완전히 일어나면 결합제와의 결합력이 오히려 떨어진다. 이는 결합제는 탄화시 coke로 전환되어 1200°C 까지 수

축하는 반면 이미 하소 단계를 거쳐 수축이 끝난 하소 coke는 탄화시 수축이 일어나지 않아 수축율의 차이에 의해 하소 coke와 결합제가 탄화되어 생성된 coke간의 결합면에 미세한 균열이 생겨 강도저하의 원인이 되기 때문이다. 따라서 하소온도는 coke의 수축이 완전히 일어나는 1000°C 이상의 온도보다는 잔유휘발분이 조금 남아있고 수축이 심하게 일어나지 않는 1000°C 이하의 온도가 적합하리나 여겨진다.

Fig. 9는 각 온도에서 열처리한 하소 coke에 결합제로 coal tar pitch를 25% 첨가하여 1400°C 에서 탄화한 탄소시편의 수축율과 무게감량을 나타낸 것으로 결합제를 석유 tar로 사용한 경우와 비슷한 경향을 나타내고 있다. Fig. 10은 각 온도에서 열처리한 하소 coke를 1400°C 에서 탄화한 탄소시편의 꺾임강도와 부피밀도를 나타낸 것으로 800°C 에서 각각 최대값 400 kg/cm²와, 1.40 g/cm³을 나타내었다. 결합제를 coal tar pitch로 사용한 경우 석유 tar의 경우보다 강도값과 밀도가 증가하였는데 이는 coal tar pitch는 방향족 탄화수소가 많은 반면 석유 tar는 지방족 탄화수소가 대부분을 차지하여 열처리시키는 동안 저분자 물질들이 분해되기 때문에 탄화수율이 낮아져 강도값과 밀도가 저하되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Raw coke의 하소온도 변화에 따른 구조변화를 관찰 하고, 각 온도에서 하소한 coke에 결합제를 첨가하여 탄소성형체를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. Coke의 조직은 열처리 온도가 높아짐에 따라 변하며 900°C 부터는 무질서하게 엉킨 조직이 섬유상조직으로

바뀌면서 이 온도 부근에서 탄소육각환 망목면 집합체의 결합이 정비되는 coke의 최적 하소조건을 나타내었다.

각 온도에서 열처리한 하소 coke에 coal tar pitch와 석유 tar를 결합제로 하여 제조한 탄소시편의 강도는 800~900°C 에서 열처리한 하소 coke가 가장 높은 값을 나타내었으며 결합제를 coal tar pitch로 사용할 때가 좋게 나타났다. 그러나 승온속도에 따른 물성변화는 거의 없었다.

REFERENCES

1. 大谷 朝男, 炭素材料入門; pp. 112-114, 日本炭素材料學會, 1981.
2. M. Kakuta, M. Kohriki, T. Tano and Y. Sanada, "Structural Change during the Calcination of Petroleum Coke (Part 1)," *Tanso*, **95**, 135-140 (1978).
3. M. Kakuta, M. Kohriki and Y. Ohmoto, "Structural Change during the Calcination of Petroleum Coke (Part 2)," *Tanso*, **106**, 102-105 (1981).
4. 人造黑鐵の格子定數および結晶子の大きさ測定法, pp. 25-28, 日本學術振興會 第117委員會.
5. K. Matsuo, S. Hori and S. Ikeda, "Dimensional Changes in Various Cokes during Heat Treatment," *Tanso*, **79**, 118-120 (1974).
6. 特田 勳, 炭素材の化學と工學; pp. 130-131, 現代應用化學シリーズ, 1990.