

## 콜타르로부터 Pitch Coke 제조에 대한 원료와 탄화조건의 영향

최재훈 · 이규동 · 김제영 · 박양덕

산업과학기술연구소 탄소재료연구실  
(1990년 5월 25일 접수, 1990년 9월 15일 채택)

### Influence of Feedstocks and Carbonization Condition on Pitch Coke Preparation from Various Coal Tars

Jae Hoon Choi, Gyu Dong Lee, Je Young Kim and Yang Duk Park

Carbon Materials Lab., Research Institute of Industrial Science and Technology, P.O. Box 135, Pohang 790-600, Korea  
(Received 25 May 1990; accepted 15 September 1990)

#### 요 약

콜타르로부터 양질의 피치코크스 제조조건을 설정하기 위하여 원료콜타르의 특성, 용매추출에 의한 정제효과, 열처리온도 및 시간변화에 따른 생성코크스의 이방성조직과 열팽창계수 등을 비교하였다. 원료콜타르의 C/H비는 1.08-1.45로서 상당히 높은 값을 나타내고 있었으며 이러한 경향은 용매추출 및 적외선분광분석 결과와도 일치하였다.

원료콜타르로부터 제조된 코크스는 모자이크 조직을 보였으나 정제콜타르로 제조된 코크스는 "Flow-domain" 형태로 발달된 이방성조직을 보임으로써 정제에 의한 코크스조직 개선효과가 현저하였다. 또한 가압하에서 코크스화에 필요한 시간은 반응온도 550°C에서는 45분이었으나 430°C에서는 5시간 이상의 장시간이 소요되었다. 450°C에서 열처리한 경우 전체적으로 생성코크스의 수율은 높았으나 코크스의 열팽창계수가 높은 단점을 보였으며, 550°C에서는 탄화수율 감소 및 생성코크스의 조직저하가 야기되었다. 그러나 470°C에서는 이방성 조직배향이 발달되고 열팽창계수가 낮은 코크스가 비교적 높은 수율로 제조되었다.

그러므로 콜타르로부터 피치코크스 제조시, 생성코크스의 수율, 이방성 조직과 열팽창계수의 비교결과, 열처리 온도가 중요한 제조인자로 작용하고 있음을 알 수 있었으며 본 시료에서는 콜타르의 특성에 따라 470°C와 500°C의 온도영역에서 양질의 피치코크스를 제조할 수 있었다.

**Abstract**—Coal tars have been used as feedstocks in order to find guiding principles for the preparation of the high quality pitch cokes. It was compared that the carbonization behavior and the properties of raw coal tars; CTE(Coefficient of Thermal Expansion) values and microtexture of cokes prepared from refined coal tars were also compared. The values of C/H atomic ratio of raw coal tars showed 1.08-1.45.

By the refining raw coal tars with solvent extraction method, the anisotropic texture development of pitch cokes has been considerably improved. This coke showed "Flow-domain" texture against mosaic texture from raw coal tar.

Coal tar was converted into coke for 45 min at 550°C but it took more than 5 hours at 430°C. At 450°C, coking yields and CTE value of cokes were higher than any other temperature. Coking yields were decreased and the textures of coke were mosaic at 550°C. Pitch cokes prepared at 470°C have high coking yield; well-developed anisotropic texture, and low CTE.

In conclusion, heat treatment temperature, on preparing pitch coke from coal tar, was an important factor as indicating from comparison of coking yields, microtextures, and CTE values. By property of coal tars, good quality of pitch coke can be prepared at 470°C and 500°C with coal tar used.

## 1. 서 론

일반적으로 콜타르 등의 유기화합물을 불활성분위 기하에서 열처리할 경우, 분해반응과 더불어 중축합반응이 진행됨으로써 잔유물의 탄소함량이 증가하게 되며 이러한 반응을 탄소화반응이라고 한다[1, 2].

한편 콜타르는 다종의 방향족 유기화합물들의 혼합물로 이루어져 있으므로, 콜타르를 이용하여 탄소재료를 제조하기 위한 열처리과정에서 일어나는 탄소화반응은 매우 복잡하여 규명하기가 어렵다. 중질유의 탄소화반응에 있어서 반응의 초기에는 일반적으로 파라핀계 화합물의 분해와 동시에 올레핀계 화합물의 생성이 시작되고 온도의 상승 또는 시간이 경과함에 따라 방향족화 및 중축합반응이 진행되어 열적으로 가장 안정한 다환방향족화합물의 생성이 이루어지게 된다.

이러한 탄소화반응은 기상, 액상, 고상의 세 가지 반응경로를 통하여 일어나게 되며 이 중에서도 중질유 또는 콜타르를 이용하여 코크스를 제조하기 위하여는 액상탄소화반응이 가장 많이 사용되는 탄소화공정으로써 공업적으로 소요되는 탄소재료의 대부분이 이 반응에 의해 제조되고 있다.

액상탄소화반응에서는 300-500°C 부근에서 유기물의 열분해반응과 중축합반응이 동시에 진행되면서 형성되는 평면적 다환방향족분자들이 적층배향되어 광학적으로 이방성을 갖는 메조페이즈(mesophase) 단계를 경유하게 되며, 이러한 중간체의 발달은 코크스의 흑연화특성을 결정하게 된다.

지금까지 UHP(Ultra High Power) 전극에 사용되는 고품위 코크스의 제조원료로서는 주로 석유계의 중질유분해잔사물인 FCC-decant oil, thermal cracking tar, ethylene tar 등이 이용되어 왔으나 일본의 三菱化成과 新日本製鐵化學에서 콜타르를 원료로 하는 침상코크스 제조에 성공한 이후[3, 4] 계속적인 연구와 발전을 거듭하여 현재에는 석유계에 못지않는 양질의 핏치코크스가 제조되어 흑연전극원료로 사용되고 있다[5-7].

그러므로 본 연구에서는 콜타르로부터 이방성구조가 뛰어난 핏치코크스를 제조하기 위한, 원료콜타르들의 탄화특성과 물성을 비교 분석하고, delayed coking process[8]의 모델장치를 이용한 액상탄화시의 핏치코크스 제조조건을 비교 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 원료

실험에 사용된 원료콜타르들은 포항제철(주)에서 부생되는 것으로써 제조조건에 따라 BT, CT, DT 및 ET로 구분하여 사용하였다. 또한 각각의 원료 콜타르는 원소분석(ELCO, model 600), 공업분석(Fisher coal analyzer, model 490) 및 sulfur 분석(LECO, model SC32)을 행하였다.

### 2-2. 용해도 측정 및 정제핏치의 제조

각 원료콜타르의 용해도측정은 용해도변수가 다른 n-헥산, 벤젠, THF(tetrahydrofuran)를 단계적으로 사용하여 Soxhlet 추출법으로 행하였으며 각 단계에서 추출잔유물은 티블(thimble)을 감압건조하여 잔존용매를 완전히 제거한 후 여과잔사(insoluble)의 무게를 평량하여 각 용매에 대한 콜타르의 용해도를 산출하였다.

또한 정제콜타르의 제조를 위해서 THF를 사용하여 용매추출한 후, 감압여과에 의해 원료콜타르중에 함유된 분코크스, 검댕(Soot) 등의 불용분을 제거한 후 THF를 회수하는 방법을 이용하였다.

### 2-3. 핏치코크스의 제조 및 물성분석

본 실험에서 이용한 핏치코크스 제조방법은 실제의 delayed coking process의 모델장치인 tube-bomb를 사용하여, 약 30-50 gram의 정제타르를 넣은 후 가압 상태에서 미리 설정된 온도에 투입하여 소정시간 동안 열처리하였다. 열처리과정에서는 릴리프밸브 및 너들밸브를 함께 부착하여 압력 조절을 행하였으며, 각 반응이 끝나기 1시간 전에 반응기의 압력을 4-5기압, 2-3회 감소시킴으로써 반응기내의 잔존하는 미반응물과 휘발성분을 방출시켰으며, 열처리 종료 후 반응기를 급냉, 평량하여 코크스제조수율을 산출하였다. 한편, 제조된 코크스는 일정부위를 절단하여 수지로 성형하여 연마한 후 편광현미경(Leitz, Orthoplan-pol)을 이용하여 이방성 조직을 관찰하였으며, 코크스의 전체적인 조직변화와 열처리에 따른 기공의 발달방향과 크기의 비교를 위하여 시료당 60장 이상의 연결사진을 촬영하였다. 코크스의 조직은 Mochida[9]의 분류방법을

Table 1. The properties of raw coal tars

Item Sample	VM <sup>a</sup> (wt%)	FC <sup>b</sup> (wt%)	Ash (wt%)	Sulfur (wt%)	C/H <sup>c</sup> ratio	QI <sup>d</sup> (wt%)
BT	77.26	22.73	0.01	0.43	1.42	1.80
CT	76.59	23.35	0.06	0.41	1.45	2.17
DT	80.35	19.61	0.04	0.32	1.25	0.79
ET	79.05	20.83	0.12	0.38	1.08	1.12

Note) a: Volatile Matter, b: Fixed Carbon, c: Atomic Ratio, d: Quinoline Insoluble

참고하였으며, 코크스의 열팽창계수는 TMA(Thermo-mechanical Analyzer, Stanton model TMA 1500)를 이용하여 불활성분위기 하에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 원료콜타르의 물성 및 탄화특성 비교

원료콜타르의 공업분석 및 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 것과 같이 원료콜타르중 휘발분의 함량은 DT가 80.35 wt%로서 가장 높고, 상대적으로 고정탄소의 함량은 19.61 wt%로 가장 낮은 값을 갖는 특징을 보이고 있다. 또한 ET는 ash 함량이 0.12 wt%로, 퀴놀린불용분(QI)함량은 CT가 2.17 wt%로 가장 높으며 각 시료의 유황성분의 함량은 0.4 wt% 정도로서 대체로 낮은 함량을 나타내고 있다.

한편 수많은 유기 화합물들의 혼합물인 콜타르의 방향족 성분의 구성상태는 원소분석에 의한 탄소와 수소원자의 원자함량비(C/H atomic ratio)를 이용하여 추정할 수 있으며 C/H비가 클수록 방향족성이 큰 다환방향족화합물의 함량이 많음을 추정할 수 있다[10]. 그러므로 각 콜타르의 원소분석 결과, C/H비는 1.08-1.45 정도으로써 지방족화합물이 주종을 이루는 석유계물질의 C/H비에 비해 상당히 높은 값을 나타내고 있으며, BT와 CT의 C/H비가 DT 및 ET에 비해 높은 값을 보이고 있다.

Table 2에는 원료콜타르의 용해도 측정결과를 나타내었다. 일반적으로 콜타르는 비 전해질로 분류되며, 유기용매의 용해도 변수(solubility parameter)의 크기에 따라 용해되는 성분의 특성이 다른 것으로 알려져 있다.

Rigg[11]에 의하면 n-헥산은 7.24, 벤젠은 9.15, THF는 9.52의 용해도 변수값을 가지며 용해도 변수값이 큰 용매, 다시 말하면 용해력이 큰 용매에 용해되는 콜타르 구성화합물일수록 방향족성이 높아지며 분자량이 증가하는 경향이 있다고 보고하였다. 그러므

Table 2. Solubilities of raw coal tars

Sample Fraction	BT (wt%)	CT (wt%)	DT (wt%)	ET (wt%)
nHS	75.50	79.70	79.50	80.80
nHI-BS	20.90	15.42	16.18	15.69
BI-THFS	0.59	0.16	2.25	1.85
THFI	3.01	4.73	2.08	1.66

Note) nHS: n-Hexane Soluble, nHI-BS: n-Hexane Insoluble but Benzene Soluble, BI-THFS: Benzene Insoluble but THF Soluble, THFI: THF(Tetrahydrofuran) Insoluble

로 Mochida 등[12]은 n-헥산에 용해된 성분은 분자량이 작거나 비교적 방향족성이 낮은 화합물이며, n-헥산에는 불용이나 벤젠에는 용해되는 성분(nHI-BS)은 방향족(aromatic)성분이 많은 화합물이라고 하였다.

본 시료에 있어서 1단계인 n-헥산에 용해된 저분자량 화합물의 함량은 ET가 80.8 wt%로서 가장 높은 값을 보임으로써, Table 1에서 언급된 C/H비가 1.08로서 가장 낮은 경향과 일치하고 있다.

한편, 원료 콜타르의 탄화특성을 비교하기 위하여 상압에서 5℃/min으로 650℃까지 승온한 후 40분간 유지시켜 얻어진 잔사의 탄화수율 및 생성코크스의 조직비교를 Fig. 1에 나타냈다. 전체적으로 각 탄화물의 조직은 원료콜타르중에 함유된 불용성분으로 인해 코크스의 이방성조직발달이 저해됨으로써 거친 모자이크(coarse mosaic)조직을 형성하고 있으며, ET가 비교적 발달된 이방성조직을 나타내었다. 그러나 코크스수율은 DT가 29.99 wt%로 가장 높은 값을 나타내었다. DT와 ET의 경우, 고정탄소 함량 및 C/H비가 낮음에도 불구하고 수율이 높은 이유는 각 콜타르의 반응성차이로 인한 현상으로 보아진다. 즉 열처리시에 수반되는 콜타르 구성화합물의 분해 및 고분자화반응에서 고분자화가 많이 진행되는 특성에 의한 것으로 추정된다.

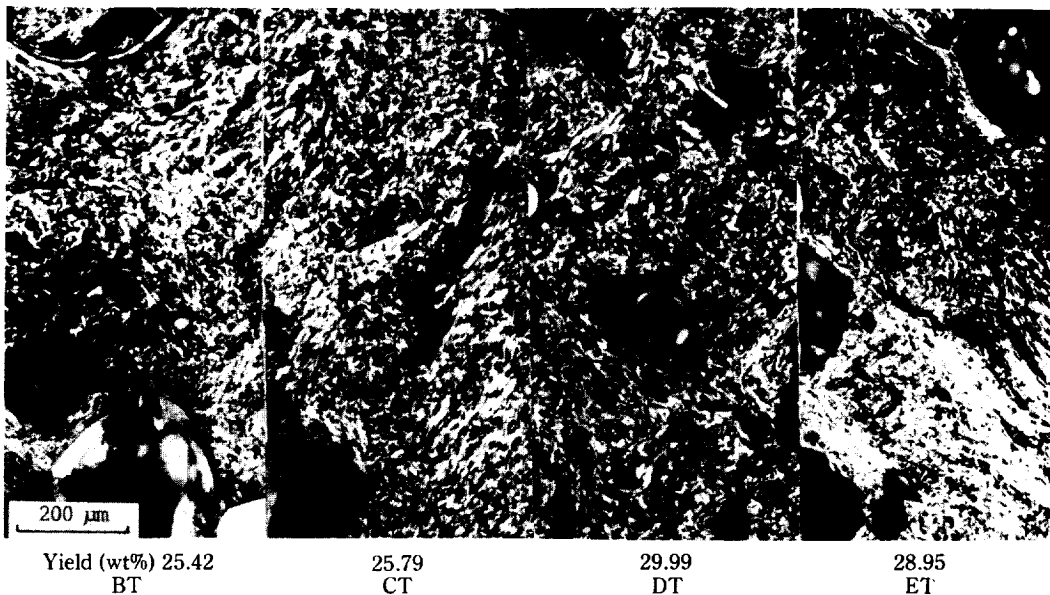


Fig. 1. Comparison of optical microtexture of cokes derived raw coal tars.

Table 3. The properties of refined coal tars

Item Sample	VM (wt%)	FC (wt%)	Ash (wt%)	Sulfur (wt%)	C/H ratio
BT	78.42	20.58	nil	0.43	1.36
CT	81.07	18.93	nil	0.41	1.37
DT	82.63	17.37	nil	0.38	1.26
ET	80.82	17.18	nil	0.44	1.28
DT-THFI	20.88	76.08	3.04	0.83	2.42

### 3-2. 정제콜타르의 물성과 탄화특성 변화

Table 3에는 THF 용매추출로 제조된 정제콜타르의 공업분석 결과를 나타냈다. 대표적으로 DT의 용매추출잔사, 즉 THF불용분(Tetrahydrofuran Insoluble: THFI)의 분석결과를 보면 C/H비가 2.42, 고정탄소함량이 76.08 wt% ash는 3.08 wt%로서 매우 높은 값을 나타내고 있으며, 이와 같은 불용성분이 각 콜타르에서 제거됨에 따라 전체적으로 고정탄소함량이 감소하고 있으며 상대적으로 휘발성분 함량이 1-5 wt% 정도 증가하는 경향을 보이고 있다.

이러한 불용성분이 제거된 정제콜타르들의 FT-IR 분석결과를 Fig. 2에 나타냈다. 일반적으로 콜타르의 경우 방향족화합물 C-H기의 흡수 band( $3030\text{ cm}^{-1}$ )와 지방족화합물 C-H기의 흡수 band( $2920\text{ cm}^{-1}$ )의 흡수 강도의 비율에 의해 방향족화도(aromaticity)를 추정하는 것이 가능하다[13]. 각 정제콜타르의 경우 Fig. 2에 나타난 바와 같이 BT와 CT의 경우 방향족화합물의

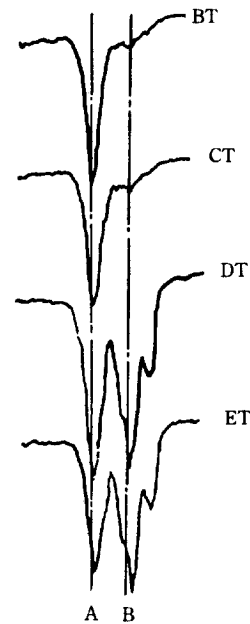


Fig. 2. FT-IR spectra of refined coal tars.

A:  $3030\text{ cm}^{-1}$ , B:  $2920\text{ cm}^{-1}$

C-H 흡수 band는 강하게 나타난 반면, 지방족화합물의 C-H 흡수 band는 매우 약하게 나타나고 있음에 비하여 DT와 ET는 방향족 뿐만 아니라 지방족화합물의 C-H 흡수 band도 강하게 나타나고 있다.

이러한 경향은 앞에서 언급하였듯이 일반적으로 콜

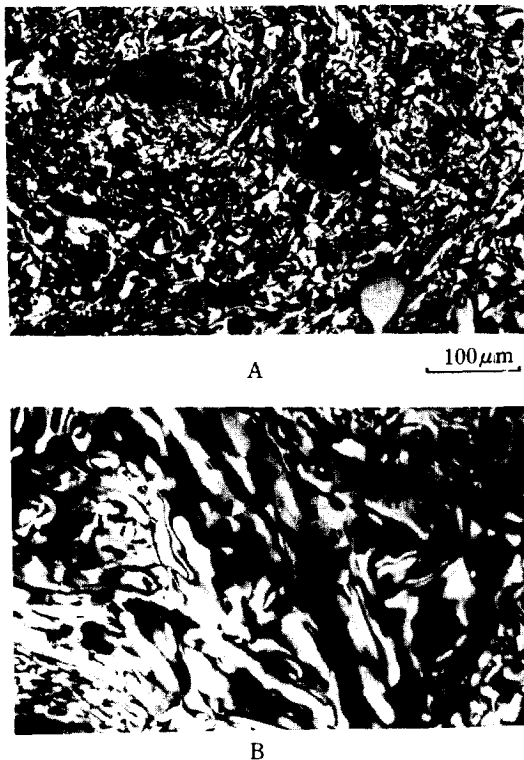


Fig. 3. Comparison of optical microtexture of cokes derived from coal tar (DT).

A: raw coal tar, B: refined coal tar

타르는 석유계의 중질유 또는 석유핏치에 비해 방향족성이 높은 화합물이 주류를 이루고 있으나 DT와 ET의 경우, 지방족 측쇄가 긴 방향족화합물 또는 다치환 방향족이 상당량 함유되어 있는 것을 시사하고 있다.

Fig. 3에는 원료콜타르의 정제효과를 비교하기 위하여 원료 DT와 정제 DT로부터 제조된 코크스의 편광 현미경 사진을 나타냈다. 원료 DT의 경우 (A) 모자이크상의 이방성조직을 나타내었으나, 용매추출에 의해 불용분을 제거한 정제 DT로부터 제조된 코크스(B)는 flow-domain 형태로 발달된 이방성조직을 나타냄으로써, 이방성조직발달이 양호한 핏치코크스를 제조하기 위해서는 일차적으로 불용성분을 제거함이 유리하다고 할 수 있다.

### 3-3. 열처리온도와 시간의 영향

Fig. 4에는 정제콜타르로부터 핏치코크스제조시의 열처리온도와 시간에 따른 DT 시료의 탄화수율변화를 나타내었다.

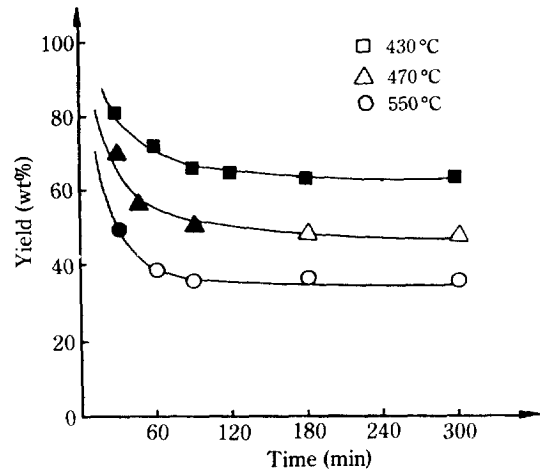


Fig. 4. Changes of coking yields.

pressure: 8 kg/cm<sup>2</sup>G, sample: refined DT, black point: non-coking state, open point: coking state

430°C에서 열처리한 경우 탄화수율은 60% 이상으로 매우 높으나 최고 5시간 동안 열처리하여도 코크스가 형성되지 않았다. 470°C에서는 90분 열처리 하였을 경우 일부 코크스로 전환되지 않은 부분이 잔존하였으나 550°C에서는 45분 열처리함으로써 완전히 코크스로 전환되었다. 또한 각 열처리 온도에서의 탄화시간 변화에 대한 탄화수율의 변화를 비교하여 보면 각 온도에서 특정시간이 경과함에 따라 수율변화가 완만해 지는 것을 알 수 있다. 즉 430°C에서는 약 120분, 470°C에서는 90분, 550°C에서는 60분이 경과한 후에는 탄화수율변화가 작아지는 경향을 보이고 있다.

이러한 현상은 콜타르로부터 코크스 제조를 위해서는 특정온도 이상의 열처리온도와 시간이 요구됨을 시사하고 있다고 할 수 있으며 상대적으로 콜타르가 코크스로 전환되기 전단계인 액상상태에서 코크스조직을 제어할 수 있는 시간을 설정할 수 있으며, 이러한 특성을 이용함으로써 이방성조직이 발달한 핏치코크스의 제조가 가능하게 된다.

Fig. 5에는 가압하에서 열처리한 경우의 온도와 시간변화에 따른 각 시료의 탄화수율변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 시료가 외부로부터 공급되는 실제의 delayed coking process에서는 동일온도에서는 탄화시간이 길수록, 동일시간에서는 열처리 온도가 높을수록 코크스 제조수율이 증가하는 것으로 알려져 있다[14].

이에 비하여 본 실험은 회분식 반응이기 때문에 전체적으로 열처리 온도가 높을수록, 또는 열처리 시간이 길수록 탄화수율이 감소하는 경향을 보일 것으로 예

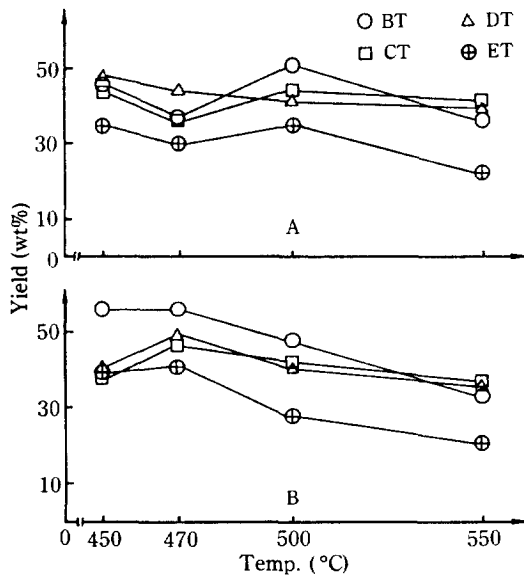


Fig. 5. Comparison of coking yields.

pressure: 8 kg/cm<sup>2</sup>G, coking time: A; 3 hrs, B; 5 hrs

상하였으나, 3시간 열처리의 경우는 500°C의 고온 영역에서 최대값을, 5시간 열처리의 경우는 470°C의 저온영역에서 탄화수율이 최대값을 갖는 특징을 보이고 있다.

다시 말하면 3시간 열처리한 경우, 대부분의 시료가 470°C에서 수율이 감소하며, 500°C에서는 탄화수율이 증가한 후 550°C의 온도에서 다시 감소하고 있다. 5시간 열처리한 경우는 BT와 ET는 열처리 온도 상승에 따라 탄화수율이 470°C에서 (각각 56 wt%, 40 wt%로서) 높은 값을 나타내었으나 500°C에서는 (47.8 wt%와 28 wt%로) 급격히 감소하고 있으며, CT와 DT는 470°C에서 최대수율을 보인 후 점차적으로 감소하였다.

이러한 경향은 탄화온도에 따른 콜타르의 분해 및 중축합반응의 진행속도 차이에 따른 분해물 또는 경질성분의 방출영향이 추가되었기 때문으로 사료된다. 즉 회분식 반응인 본 실험의 탄화과정에서 생성코크스의 이방성 조직배향을 반응기축 방향으로 발달시키고, 미반응물과 휘발성분을 반응계내에서 제거하기 위하여, 열처리가 완료되기 전에 반응계의 압력을 급격히 감소시킴으로 인하여 미 반응물의 유출이 촉진되는 경향이 있다.

따라서 450°C와 470°C의 저온 영역에서는 3시간 열처리물이 5시간 열처리물에 비해 미반응물의 유출량이 많으므로 탄화수율이 낮게 나타난 것으로 보아진다.

그러나 500°C와 550°C의 고온영역에서는 콜타르가 코크스로 전환되는 시간이 짧으므로 3시간 열처리에 의해서도 충분한 코크스화가 진행됨으로써 미반응된 휘발성분의 양이 적으므로 압력 감소에 따른 수율변화가 심하게 일어나지 않았으며, 탄화반응의 진행으로 인한 고분자화가 일어나므로 이들 고온영역에서는 탄화수율이 시간의 경과에 따라 다소 감소하고 있다.

또한 3시간 열처리물의 경우, 전체적으로 470°C에서의 탄화수율이 450°C의 경우보다 낮은 것은 470°C에서는 보다 고온열처리로 인한 콜타르의 분해반응이 450°C에 비해 촉진되므로 인하여 초기에는 보다 많은 휘발성분이 형성되고, 가압에 의해 반응계 내에 체류되었으나, 충분한 코크스화 반응에 필요한 열처리 시간이 부족함으로 인하여 압력강화시에 반응계 외로 유출됨으로써 수율감소 효과가 심하게 나타난 것으로 추정된다.

이러한 열처리 온도에서의 탄화수율변화는 열처리 시간을 연장함으로써 개선할 수 있으며, 열처리 시간이 5시간으로 연장되면 최대수율은 470°C의 저온 영역으로 전환될 수 있음을 나타내고 있다.

### 3-4. 코크스조직과 열팽창계수의 비교

일반적으로 양질의 코크스를 나타내는 대표적인 특성은 코크스의 이방성조직배향의 발달정도와 열팽창계수(CTE : Coefficient of Thermal Expansion)로 알려져 있다[15]. Fig. 6에 8 kg/cm<sup>2</sup>G 압력하에서 각 콜타르들을 5시간 열처리하여 제조된 코크스들의 이방성조직을 온도별로 비교하여 나타내었으며, 이들의 이방성조직형태를 Table 4에 나타내었다.

450°C의 경우, CT의 이방성조직발달이 가장 뛰어난 반면 BT는 flow 형태의 이방성조직에 모자이크 조직이 존재하며 가장 다공질인 특성을 보여 주고 있다. 470°C에서는 DT의 이방성조직이 가장 발달되어 있으며, ET는 기공영역이 상당히 증가되는 경향을 보이고 있다. 500°C의 경우 BT의 이방성조직발달이 양호한 특성을 보이고 있으나 전체적으로 기공의 함량이 다소 증가하는 경향을 보이고 있으며 ET의 경우 모자이크 조직으로 저하되고 있다. 550°C에서는 고온에서의 급격한 반응과 휘발성분의 급격한 방출에 의해 기공의 함량이 크게 증가하였으며, 생성코크스의 이방성조직도 전체적으로 모자이크 형태로의 조직저하를 나타내고 있으며, Table 4에 요약한 바와 같이 BT의 경우 470°C-500°C에서 열처리할 경우 이방성조직발달이 현저하며, 다른 콜타르들은 450°C-470°C에서 열처리하는 것이 이방성

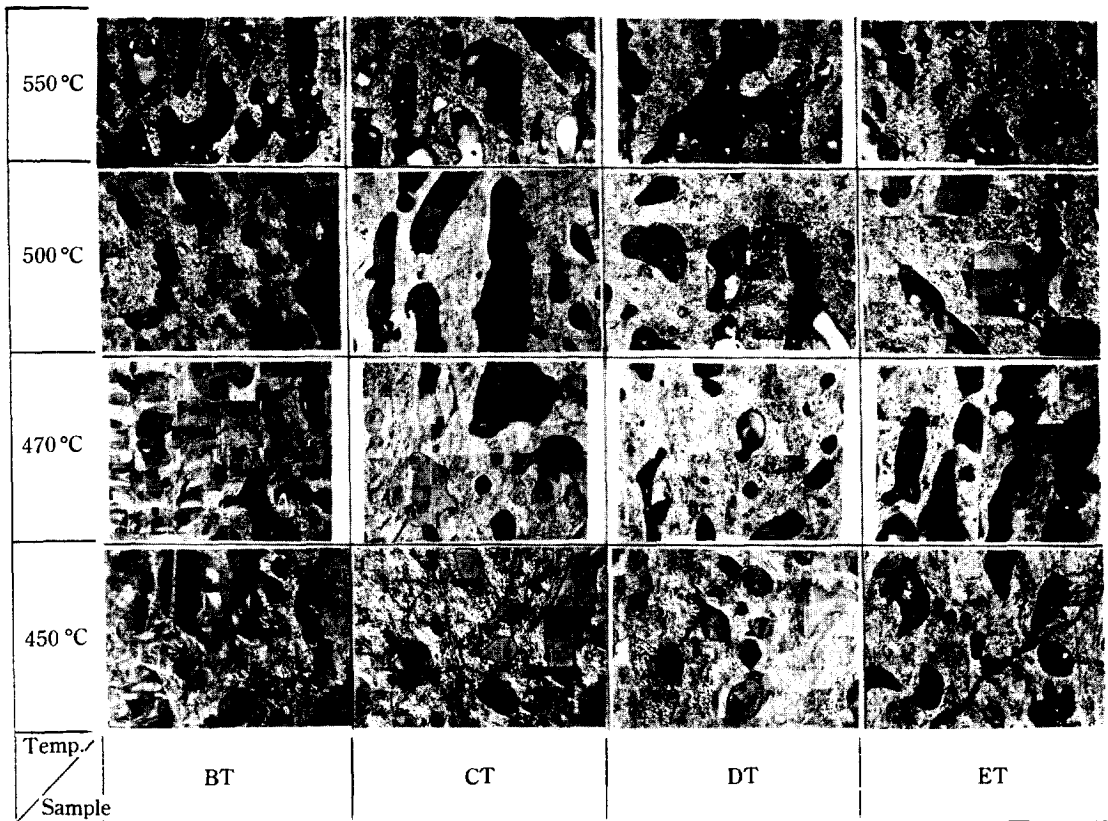


Fig. 6. Optical micrographs of cokes prepared from refined coal tars.  
pressure: 8 kg/cm<sup>2</sup>G, coking time: 5 hrs

Table 4. Comparison of various coke texture

Sample Temp. (°C)	BT	CT	DT	ET
450	FM	FD	FD	FD
470	FD	FD	FD	FD
500	FD	MF	FM	M
550	M	M	M	M

Note) FM: Flow-Mosaic Texture, MF: Mosaic-Flow Texture, FD: Flow-Domain Texture, M: Mosaic Texture

조직의 발달에 유효함을 알 수 있다.

이러한 열처리 온도차이는 각 콜타르들의 반응성 차이가 코크스제조인자로서 작용한 결과로 추정된다 [16]. 다시말하면, Table 3에서 나타내었듯이 DT와 ET는 BT와 CT에 비해 C/H비 및 방향족성분 함량이 낮은 반면, 휘발성분의 함량이 높으므로, 고온에서의 열처리가 필요하게 되므로써 수율저하 및 조직저하를 나타내게 되었다. 또한 CT를 BT와 비교하면 C/H비,

적외선분광분석결과는 유사한 거동을 보였으나, 휘발 성분함량과 원료콜타르의 용해도 변화(Table 2)는 DT와 ET의 거동과 가까운 특징을 보임으로써 BT보다 낮은 열처리 온도에서 이방성조직발달이 양호한 현상을 보인 것으로 사료된다.

Fig. 4에는 각 열처리 온도에서 제조한 생(green)코크스의 열팽창계수 측정결과를 나타냈다. 일반적으로 인조흑연전극의 제조원료로 사용되는 코크스는 열팽창계수가 작을수록 고온에서의 내열충격성이 강하므로 양질의 흑연전극제조가 가능하다. 또한 코크스의 열팽창계수는 최고 1300°C의 고온에서 소성시킨 소성코크스(calcined coke)를 주로 사용하고 있으며, 통상 상온에서 200°C 또는 250°C 정도까지의 열팽창계수를 말한다.

그러나 본 연구에서는 소성되지 않은 생코크스의 열팽창계수를 측정하였으므로, 상온에서 100°C, 100°C에서 200°C까지의 열팽창계수를 나누어 비교하였다. 전체적으로 열팽창계수는 상당히 낮은 값을 나타내고

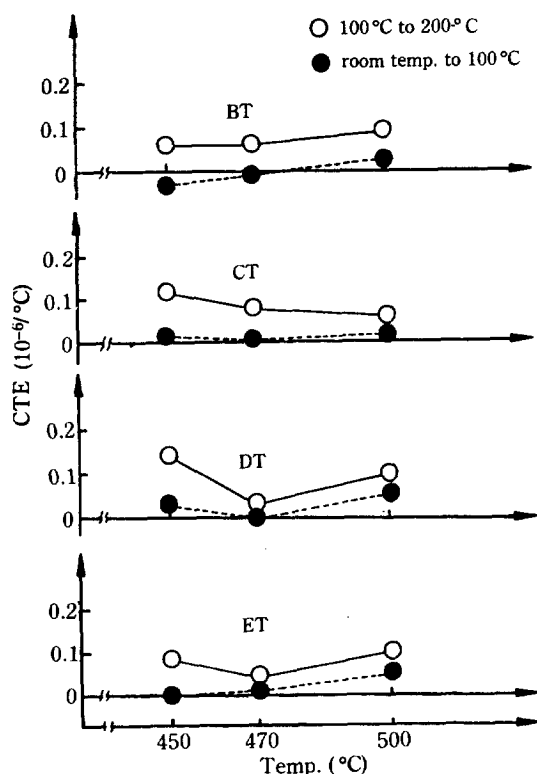


Fig. 7. CTE values of green cokes prepared from refined coal tars.  
pressure: 8 kg/cm<sup>2</sup>G, coking time: 5 hr

있으며, 각 코크스의 열팽창계수를 비교하여 볼 때 BT는 450°C의 저온영역에서, CT는 500°C의 고온영역에서, 그리고 DT와 ET는 470°C에서 최저값을 형성하는 특징을 보이고 있다. 일반적으로 코크스의 이방성조직 배향이 발달될수록 낮은 CTE값을 나타낸다[17]고 알려져 있으므로 470°C의 경우, 코크스의 조직이 전체적으로 flow-domain의 양호한 이방성조직발달에 의하여 낮은 값을 보인 것으로 판단된다. 그러나 BT와 CT는 코크스에 형성된 기공의 크기와 형상 등이 CTE값에 영향을 끼친 결과, 이방성조직발달이 양호한 열처리 온도가 아닌 온도에서 최저값을 보인 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

1. 원료콜타르의 C/H비는 1.08-1.45로서 석유계핏치에 비해 상당히 높은 값을 나타내고 있었으며, 이러한 경향은 용해도변화 및 적외선분광분석기를 이용한 THF가용분의 화학결합형태 분석 결과와 일치하였다.

2. 원료콜타르로부터 제조된 코크스는 모자이크 조직을 보였으나 정제콜타르로 제조된 코크스는 flow-domain 형태로 발달된 이방성조직을 보임으로써 원료콜타르를 용매추출로 정제함에 따른 코크스조직의 개선 효과가 현저하였다.

3. DT의 경우, 가압하에서 코크스제조시 550°C는 45분, 470°C는 90분 이상의 열처리시간이 필요하며 430°C에서는 5시간의 열처리에도 코크스제조가 불가능하였다.

4. 본 콜타르들로부터 양질의 피치코크스 제조를 위하여, 코크스의 이방성조직배향, 열팽창계수, 제조수율 등을 비교한 결과, 470°C부근의 열처리 온도가 적합하였으며, 콜타르의 특성에 따라 약간의 온도변화도 가능함을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. Inagaki, M.: "炭素材料工學", 1st ed., 日刊工業新聞社, 東京 (1985).
2. Otani, S. and Sanada, Y.: "炭素化工學の基礎", 2nd ed., Ohm 社, 東京 (1985).
3. Yoshia, T., et al.: *Nikkakyo Geppo*, **22**, 26 (1969).
4. Gambro, A.J., et al.: *Chem. Eng. Progr.*, **65**, 75 (1969).
5. Ishikawa, T. and Nagaoki, T.: "新炭素工業", 2nd ed., 近代編集社, 東京 (1982).
6. Stadelholder, J.W., Marrett, R.M. and Gemmeke, W.: *Fuel*, **60**, 877 (1981).
7. Mochida, I., et al.: *Carbon*, **27**, 375 (1989).
8. Iwamura, K.: 石油學會誌, 第20卷, 第3號, 254 (1977).
9. Mochida, I.: *J. Fuel. Soc. Japan*, **64**, 796 (1985).
10. Chari, S.S., Bhatia, G. and Aggarwal, R.K.: *J. Scient. Ind. Res.*, **37**, 502 (1978).
11. Riggs, D.M.: "Symposium on Petroleum Derived Carbon Presented before the Division of Petroleum Chemistry Inc. ACS", St. Louis Meeting, 480 (1984).
12. Mochida, I., Oyama, T. and Korai, Y.: *Carbon*, **26**, 49 (1988).
13. Yokano, T. and Sanada, Y.: *炭素*, **105**, 73 (1981).
14. Oyama, T.: Ph.D. Dissertation, Kyushu Univ. Kyushu (1988).
15. Koyama, H.: 燃料協會誌, 第50卷, 第535號, 826 (1971).
16. Marsh, H.: "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 15, 229, Marcel Dekker Inc., New York (1979).
17. Mochida, I.: *炭素*, **131**, 187 (1987).