

공기분위기하에서의 석탄타르핏치의 열처리

김제영 · 이성영 · 최재훈 · 박양덕

산업과학기술연구소 탄소재료연구실
(1990년 10월 5일 접수, 1991년 1월 8일 채택)

Heat Treatment of Coal Tar Pitch under Air Blowing

Je-Young Kim, Seong-Young Lee, Jae-Hoon Choi and Yang-Duk Park

Research Institute of Industrial Science and Technology(RIST), P. O. Box 135, Pohang 790-600, Korea

(Received 5 October 1990 ; accepted 8 January 1991)

요 약

석탄타르핏치를 350-400°C의 온도에서 180분까지 공기분위기하에서 열처리하여 생성된 핏치의 용해도, 원소분석, 광학적 조직 등을 조사하였다. 각 열처리 온도에서 열처리 시간이 90분 이상에서는 용해도와 C/H 비는 거의 일정하였으며, 동일 처리 시간에서는 열처리 온도가 높을수록 톨루엔 불용분 및 C/H비가 높았다. 이 온도영역에서 메조페이스는 생성되지 않았으며 광학적 조직은 톨루엔 불용분이 20 wt% 이상, C/H비가 1.7이상일 때 잠재적 이방성 특성을 나타내었다. 또한 위의 시료는 결합재를 사용하지 않고 탄소성형체를 제조할 수 있는 원료로 이용할 수 있었다

Abstract—Coal tar pitch was heat treated in the temperature range of 350-400°C under air blowing conditions and their properties such as solubility, C/H ratio, and optical texture were characterized. Solubility and C/H ratio were not varied by the heat treatment time over 90 min at each heat treatment temperature and higher toluene insoluble fraction and C/H ratio were obtained as heat treatment temperature increased at the given treatment time. The heat treated pitch had the dormant mesophase property when the toluene insoluble fraction was higher than 20 wt% and C/H ratio higher than 1.7. Preparation of carbon solids without a binder could be achieved using these pitches.

1. 서 론

석탄타르핏치(coal tar pitch)는 흑연전극봉, 고성능 탄소섬유, 탄소성형체 등 탄소재료의 중요한 원료로서 석유핏치와 함께 광범위하게 이용되고 있다. 현재 석탄타르핏치는 탄소재료에서 핏치 자체로서도 많이 이용되고 있으나 불활성 분위기하에서 열처리 후 탄소질 메조페이스라고 불리우는 액정을 제조한 후 고부가가치제품의 제조에 많이 이용되고 있다[1-4]. 그러나 대

개의 경우 핏치의 열처리는 불활성 분위기하에서 행해지며 이는 공기 분위기 등과 같은 산화 분위기에서는 핏치의 탄소화특성이 저하되어 양호한 조직의 메조페이스 생성이 어려운 것으로 알려져 있기 때문이다[5-8]. 그러나 산화 분위기하에서의 열처리 시에는 최종수율이 증대되어 이에 대한 화학적 및 탄화특성에 대한 연구도 수행되어 왔다. 특히, Mochida 등[9]은 공기취입하에서 핏치의 화학적 구조변화를 조사하였고 Barr와 Lewis[8]는 연화점 상승을 위해 핏치의 공기산화를 행하였다.

Table 1. Properties of raw material

S.P. ^{a)}	T.I. ^{b)} (wt%)	Elemental analysis(wt%)					Proximate analysis	
		C	H	N	S+O ^{c)}	F.C. ^{d)}	V.M. ^{e)}	
68°C	12	93.32	4.68	1.42	0.58	31.25	68.75	

^{a)} Softening point^{b)} Toluene insoluble^{c)} Difference : 100 - (C + H + N)^{d)} Fixed carbon^{e)} Volatile matter

또한 이와 같은 산화 분위기하에서 열처리를 할 경우 처리조건에 따라서 메조케이스의 조직을 개선할 수 있을 뿐만 아니라 동시에 수율도 높일 수 있다[10].

본 실험에서는 핏치를 공기취입하에서 열처리하여 용해도와 C/H비 및 열처리 핏치의 광학적 조직에 대해서 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 핏치는 석탄타르(포항제철)를 감압증류하여 제조하였다. 제조된 핏치는 Primary QI를 제거하였으며, 물성은 Table 1과 같다. 핏치는 원소분석(Leco Model 600), 공업분석(Leco Model 490)을 하였으며 연화점(Softening Point : SP)은 환구법을 이용하여 측정하였다. 용매에 대한 용해도는 soxhlet extraction에 의해 측정하였다.

2-2. 실험방법

정제된 핏치 약 20 gr을 pyrex tube로 만든 직경 30 mm, 길이 350 mm의 반응관에 넣은 후 수직형 전기로 내에서 열처리를 행하였다. 열처리온도는 350°C, 380°C, 400°C로서 각 온도에서 열처리시간은 30-180분으로 하였다. 공기의 주입은 열처리 핏치의 온도가 200°C에 도달하였을 때 20 ml/gr·min의 유속으로 반응관 하부로 주입하였으며, 승온속도는 5°C/min로 하였다. 일정시간 열처리 한 후 냉각속도는 3°C/min로 하였고, 열처리된 핏치의 일부는 soxhlet extraction에 의한 톨루엔 불용분을 측정하였으며 원소분석도 행하였다. 또한 일부 핏치는 수지에 embedding한 후 연마하였으며 연마된 시료는 반사편광현미경(Leitz Orthoplan)으로 광학적 특성을 조사하였고, Image Analyzer(Leitz TAS plus)로 반사율을 측정하였다. 또한 열처리 핏치 중 일부는 분쇄한 후 결합재를 사용하지 않고 성형압 2000 Kg/cm²으로(직경 : 10 mm, 높이 : 10 mm) 성형체를 만든 후

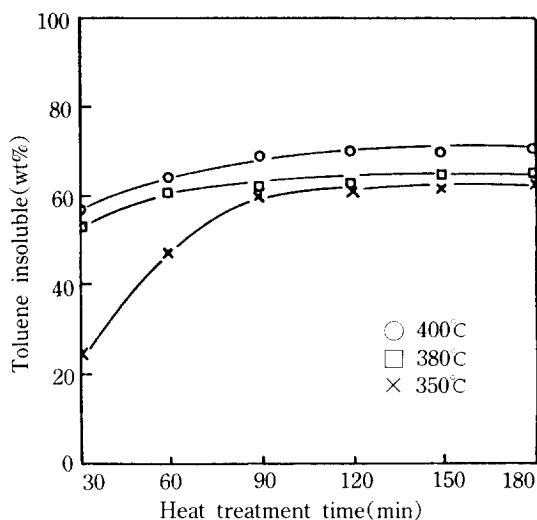


Fig. 1. The effect of heat treatment time on toluene insoluble.

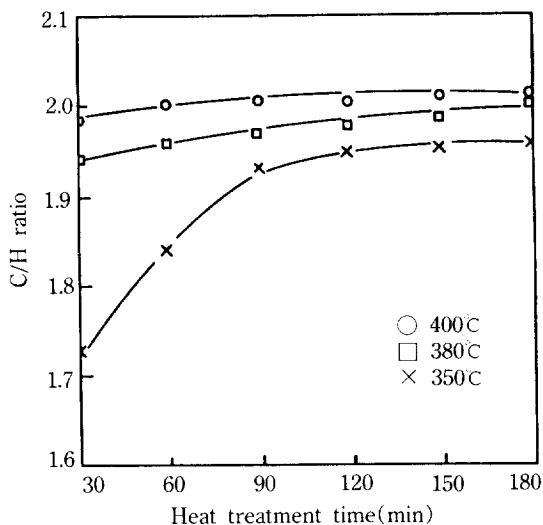


Fig. 2. The effect of heat treatment time on C/H ratio.

이를 3°C/min의 승온속도로 1000°C에서 60분간 불활성 분위기하에서 소성한 후 이의 압축강도 및 조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열처리에 의한 T.I 및 C/H 비의 변화

일정한 열처리온도에서 시간의 변화에 따른 톨루엔 불용분(Toluene Insoluble : T.I)의 생성량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 350°C에서 30분간 열처리 하였을

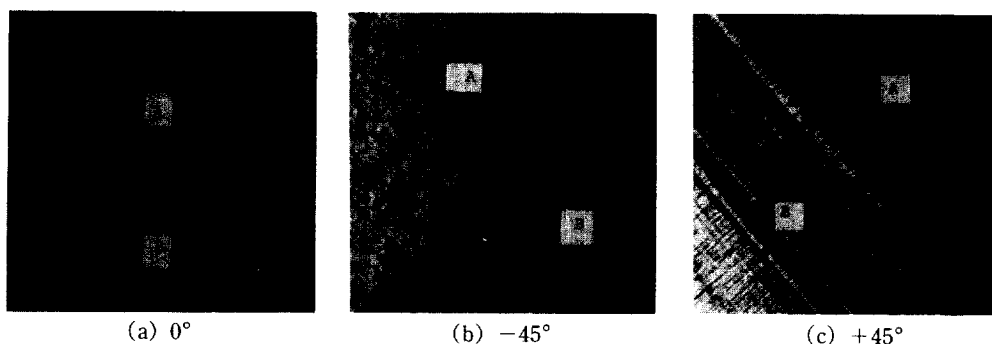


Fig. 3. Polarized micrographs of dormant mesophase pitch.

때 약 22 wt%의 T.I가 생성되었으며 90분까지는 급속한 증가현상을 보이고 있다. 그러나 90분 이후는 T.I생성량의 변화가 크지 않다. 380°C와 400°C에서는 30분간 열처리에서 이미 T.I가 50 wt%이상 생성되었으나, 이 온도 영역에서도 350°C에서 열처리 한 것과 같이 90분까지는 생성량이 증가하나 90분 이후는 시간의 변화에 따른 T.I생성량이 증가하지 않고 있다. 동일 열처리시간에서는 온도가 높을수록 T.I가 많이 생성되었음을 보여주고 있으며 특히 350°C와 380°C 사이에는 90분까지 T.I생성량이 크게 차이가 나고 있다.

Fig. 2는 각 열처리온도에서 시간의 변화에 따른 핏치의 C/H비를 나타낸 것이다. Fig. 1의 T.I생성량과 유사한 경향을 보여주고 있으며 350°C에서 30분간 열처리하였을 때 C/H비는 1.73이었으며 400°C에서 180분간 열처리 하였을 때 C/H비는 2.02였다.

상기 결과는 불활성 분위기하에서 열처리 한 것과는 상당히 많은 차이점을 보여주고 있다. Kim 등[15]의 석탄타르핏치의 불활성 분위기하에서의 열처리 결과와는 달리 공기 중에서의 열처리시 T.I 및 C/H 비의 변화가 낮은 온도에서 이미 다량 생성되었고 또한 짧은 시간에서 생성량의 증가현상이 멈추고 있다. 물론 사용된 원료특성의 차이가 있으나 동일한 석탄계 핏치이므로 경향성은 유사하여야 할 것이다. Barr와 Lewis[8]는 핏치 중에 공기취입은 핏치조성들의 탈수소화 및 중축합과 방향족간의 결합을 촉진시키나 공기 중의 산소성분은 핏치분자 중에 별로 존재하지 않는 것을 보고하였다. 따라서 위에서 설명한 본 실험의 결과도 저온에서 단시간 내에 탈수소화 및 중축합이 완료되어 90분 이후에는 T.I함량 및 C/H비의 변화가 나타나지 않는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 열처리시간이 90분 이후에도 온도가 높으면 T.I함량 및 C/H비가 높아짐을 나타내주고 있다. 이것은 핏치 구성성분 중 분자량이

각기 다른 부분들이 각각의 온도에서 반응이 개시되는 부분이 존재하기 때문에 온도상승에 따라 일부 반응이 진행된 결과로 고려된다.

3-2. 열처리 핏치의 광학적 특성

Fig. 3에는 350°C에서 150분간 열처리한 핏치를 연다 후 편광현미경으로 관찰한 것이다. 이 핏치는 T.I가 약 61 wt%이며 C/H비가 1.95로서 단순한 관찰에서는 메조페이스가 존재하지 않고 전체가 등방성을 나타내고 있다. 그러나 핏치의 한부분을 여과지를 이용하여 한 방향으로 문지른 후 편광하에서 관찰하였을 때 현미경 시편대의 각도를 변화시키에 따라, 여과지로 문지른 부분이 이방성을 나타내었다. Fig. 3의 (a)는 편광하에서 시편대의 각도를 0°에 놓았을 때 핏치조각으로서 등방성을 나타내나, Fig. 3의 (b), (c)와 같이 +45°, -45°로 변화시켰을 때는 여과지로 문지른 면의 명암이 변하고 있다. 즉 핏치가 외력을 받았을 때는 이방성을 나타내고 있다. 이러한 성질을 가지는 핏치에 대해서 최초의 보고는 Otani 등[10, 11]에 의한 것이 있으며, 이들은 탄소섬유를 제조하는 경우 메조페이스 핏치는 방사온도가 높고 방사시 여러 가지 곤란한 점이 있으므로 이를 해결하기 위해 메조페이스 핏치를 수소화 처리하여 광학적 이방성을 소멸시키고 방사온도를 낮추어 방성한 후, 이를 안정화 및 탄화과정에서 메조페이스로 변환시키고자 하였다. 이 때 이 핏치에 외력을 가하면 등방성에서 이방성을 나타내었으며, 잠재적으로 이방성을 가지고 있는 핏치로 규정하여 잠재적 이방성 핏치(dormant mesophase pitch)로 명명하였다. 또한 Mochida[13] 등도 $AlCl_3$ 를 촉매로 사용하여 처리한 핏치의 일부가 잠재적 이방성을 나타내는 것을 보고한 바 있다. 이러한 특성은 표면에 방향족 분자의 적층이 외력에 의해 유발되어 나타나는 것으로 보고하고 있다[13]. Otani 등

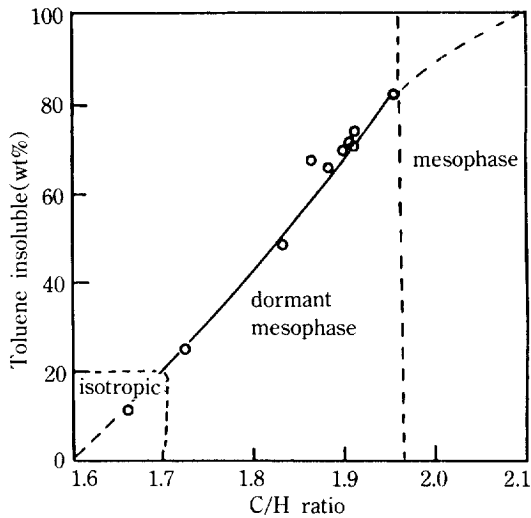


Fig. 4. Optical property of heat treated coal tar pitch with toluene insoluble and C/H ratio.

[10,11]의 메조페이즈에 대한 수소화는 결국 분자량이 큰 메조페이즈에 수소를 첨가시켜 분자량이 낮은 메조겐 형태로 변화시킨 과정으로 고려되며 따라서, 메조페이즈를 생성하기 전단계의 분자량을 가지는 핏치는 동일한 특성을 나타내어야 한다고 생각된다. 그러므로 본 실험에서 특별한 전처리과정이 없이 나타내는 잠재적 이방성은 열처리에 의해 핏치 구성분자들이 일정 크기가 되는데 따른 결과로 생각된다. 그러나 핏치의 구성분자는 매우 다양하여 복잡하므로 명확한 규정은 어렵다. 따라서 일반적으로 용매에 대한 용해도로 분자의 크기를 구분하고 있다. T.I는 메조페이즈 전단계인 메조겐으로 알려져 있으므로[19] T.I함량과 C/H비로 잠재적 이방성 핏치와 연관시켜 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 것처럼 본 실험에서 열처리된 핏치는 T.I함량이 20 wt % 이상, C/H비가 1.7 이상이 되면 잠재적 이방성을 나타내고 있다. 그러나 원료로 사용한 핏치는 잠재적 이방성을 나타내지 않았으며 이는 T.I함량 및 C/H비가 위의 값보다 낮은 영역에 속한다. 그러나 편광현미경 하에서의 관찰에서 T.I함량이 20 wt% 이상이며 C/H비가 1.7 이상인 핏치라도 잠재적 이방성에 정도의 차이가 있음을 관찰할 수 있었다. 즉, 이방성을 나타내는 면의 밝기의 차이가 관찰되었으며 이는 열처리시간이 길고 열처리온도가 높은 것일수록 명암의 구분이 뚜렷하게 되었다. 이러한 이방성의 세기를 나타내기 위해 석탄의 반사율측정에 사용되는 방법으로 열처리 핏치의 반사율을 측정하였다. Fig. 5는 T.I함량과 반사율의 관계를 나타낸 것이다. T.I함량이 증가할수록 반사율은 증가함

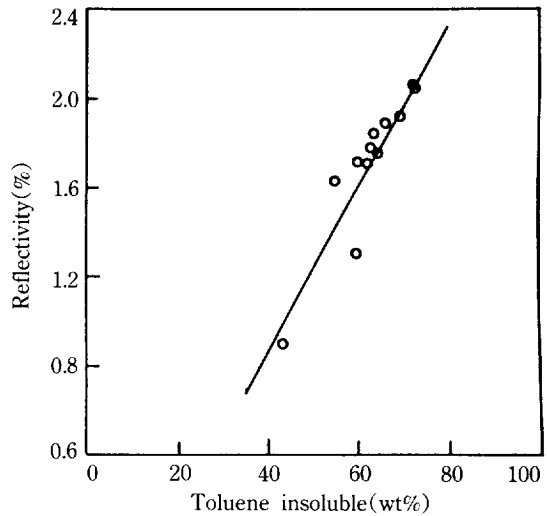


Fig. 5. The relation between reflectivity and toluene insoluble of heat treated coal tar pitch.

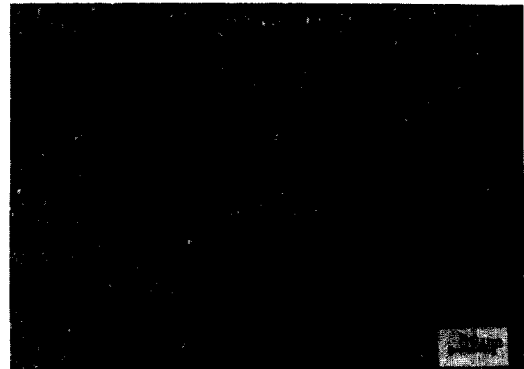


Fig. 6. Polarized micrograph of carbon solid prepared from dormant mesophase pitch.

을 보여주고 있다. 즉 핏치 중의 분자량이 큰 부분이 많을수록 반사율이 증가하며 외력을 가했을 때 상대적으로 많은 부분들이 이방성을 나타내어 더 뚜렷한 잠재적 이방성 핏치의 특성을 나타내고 있는 것으로 생각된다.

3-3. 잠재적 이방성 핏치를 이용한 탄소성형체 제조

Otani 등[12]은 잠재적 이방성 핏치를 탄소섬유의 제조에 이용하였다. 그러나 본 실험의 결과로 보아 잠재적 이방성 핏치는 특별한 전처리를 거치지 않아도 핏치의 열처리에 의해 T.I함량만 조절하여도 생성되므로 현재 관심이 되고 있는 결합재를 사용하지 않는 탄소성형체[14, 16-18]의 원료로서 이용하여 보았다.

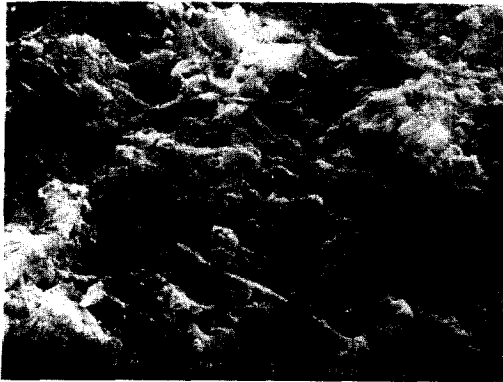


Fig. 7. Scanning electron micrograph of the fractured surface of carbon solid prepared from dormant mesophase pitch.

400°C에서 90분간 열처리한 핏치를 과쇄한 후 30%의 질산용액에 실온에서 2시간 침적시킨 후 회수하여, 충분히 세척하고 건조한 것을 성형하여 1000°C에서 60분간 소성하여 탄소성형체를 만들었다. 이 성형체의 압축강도를 측정한 결과 300 Kg/cm²이었으며 성형체의 파단면을 편광 및 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 6 및 7에 나타내었다. 편광현미경하에서 성형체의 조직은 매우 작은 모자이크 조직을 나타내고 있다. 이는 잠재적 이방성 핏치가 질산 안정화된 후 소성과정에서 이방성으로 변화된 것으로 생각된다. Fig. 7의 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과 입자의 윤곽으로 구분하기 어렵고, 이는 개개의 입자가 상호 용융된 후 융착한 데 따른 것으로 입자간의 결합이 강하게 일어난 것을 의미하며 이로 인해 3000 Kg/cm²이라는 높은 압축강도를 나타낸 것으로 판단된다.

위의 결과로 보아서 미세 모자이크조직의 성형체는 일반적으로 기계적 등방성특성을 가진 것으로 알려져 있으므로[14] 잠재적 이방성 핏치를 적절히 이용하면 점결재를 사용하지 않고 고강도의 등방성 탄소성형체를 제조하는데 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

석탄타르핏치를 공기분위기하에서 열처리 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. T.I 및 C/H비는 각 열처리온도에서 90분 이후 증가하지 않았다.

2. T.I의 함량이 20 wt%, C/H비가 1.7 이상인 핏치는 잠재적 이방성의 특성을 나타내었다.

3. 잠재적 이방성의 특성은 T.I함량이 높을수록 강하게 나타났다.

4. 상기 열처리 핏치를 이용하여 점결재를 사용하지 않고도 탄소성형체를 제조할 수 있었으며 성형체는 미세 모자이크조직을 가지는 기계적 등방성 탄소성형체였다.

REFERENCES

1. Brooks, J. D. and Taylor, G. H.: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4, p. 242 (P. L. Walker, Jr. ed.)
2. Singer, L. S.: U.S. Patent 4,005,183(1977).
3. Otani, S., Watanabe, S. and Ogino, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3715(1972).
4. Singer, L. S.: *Fuel*, **60**, 839(1981).
5. Kipling, J. J., Sherwood, J. N., Shooter, P. V. and Thomson, N. R.: *Carbon*, **1**, 315(1964).
6. Otani, S.: *Carbon*, **3**, 31(1964).
7. Otani, S.: *Carbon*, **5**, 219(1966).
8. Barr, J. B. and Lewis, I. C.: *Carbon*, **16**, 439(1978).
9. Mochida, I., Inaba, T., Korai, Y. and Takeshida, K.: *Carbon*, **21**, 543(1983).
10. Maeda, T., Tokmitu, K., Morita, M. and Mochida, I.: 19th Biennial Conf. on Carbon, p. 164(1989).
11. Otani, S.: Japanese Patent 57-100186(1982).
12. Otani, S., Kikuchi, A. and Ota, A.: Abstracts of Conf. on Chem. Japan(April) Vol. 2, p. 1227(1981).
13. Mochida, I., Sone, Y., Park, Y. D. and Korai, Y.: *J. of Mat. Sci.*, **20**, 3177(1985).
14. Mochida, I., Korai, Y., Fujitsu, H., Takeshita, K., Mukai, K. and Nakino, H.: *J. of Mat. Sci.*, **17**, 525(1982).
15. Kim, J. Y., Ryu, S. K. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 486(1988).
16. Kitajima, E., Ishitobi, T. and Kaikuta, M.: 17th Biennial Conf. on Carbon, p. 460(1985).
17. Nagakawa, Y., Fujita, K. and Mori, M.: 17th Biennial Conf. on Carbon, p. 409(1985).
18. Hüttinger, K. J. and Behrenbeck, K.: 19th Biennial Conf. on Carbon, p. 174(1989).
19. Sanada, Y., Furuta, T., Kimura, H. and Honda, H.: *Fuel*, **52**, 143(1973).