

## 탄소재 제조에 있어서 Raw Coke의 전처리의 영향

엄희남 · 황인수\* · 이종민\*\* · 정윤중

명지대학교 무기재료공학과

\*단국대학교 재료공학과

\*\*요업기술원

(1993년 9월 21일 접수)

### Influence by Preheat-Treatment on Raw Coke in Fabrication of Carbon Solids

H. N. Youm, I. S. Hwang\*, J. M. Lee\*\* and Y. J. Chung

Dept. of Inorganic Materials Eng. Myong Ji University

\*Dept. of Materials Eng. Dan Kook University

\*\*Institute of Ceramic Technology

(Received September 21, 1993)

#### 요 약

석유 코크스를 150~350°C의 소성온도에서 열처리하고 일정시간 분쇄 후, 성형, 소성하여 석유 코크스의 열처리 온도에 따른 영향을 조사하였다. 175°C에서 열처리한 후 분쇄한 코크스의 경우 입자가 구형화 되었으며, 소성시 가장 치밀하고 높은 강도의 탄화체를 얻었으며, 결합성이 가장 우수한 열처리 최적조건은 175°C에서 열처리한 경우로 이때의 (H/C)는 0.45이었다.

#### ABSTRACT

The influence of ground petroleum coke, preheat-treated at temperatures ranged of 150~350°C, was studied. It has been found that the coke powder preheat-treated at the temperature of 175°C has been spherical-shaped in grinding and have showed the highest strength and density in sintering. The coke powder was also the best for the binding force and the (H/C) values showed 0.45 at the above temperature.

#### 1. 서 론

탄소재료는 독특한 윤활성과 함께 내열성, 내식성, 전기 전도도, 열전도도, 기공성이 우수하여 전극, 내화물, mechanical seal, 축수 등의 고온구조재료나 특수기계 부품에 널리 이용되고 있다.

그러나 탄소재료는 a, b축 방향의 공유결합과 c축 방향의 van der waals 결합으로 이루어진 HCP(Hexagonal Close Packing)의 결정구조를 가지고 있는데 공유결합이 강하고 이방성이 커 소결성이 약하다. 따라서 탄소분말에 결합제를 사용하여 제조한다.

결합제로 쓰이는 pitch는 탄화시 40~60%가량 휘발하여 탄소재료는 20~30%의 높은 기공률을 가지게 된다.

기공률을 낮추기 위해서는 기공생성의 원인이 되는 결합제를 사용하지 않고 소결할 수 있는 새로운 소결법이 필요하다. 현재 보고된 바로는 하소 코크스에 B<sub>1</sub>C, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 첨가하여 가압소결로 결합시키는 방법<sup>1-4</sup>과 가압 소결하지 않고 석유정제 때 얻어지는 석유 코크스의 마쇄법<sup>4-10</sup> 또는 석탄 피치(coal tar pitch)를 500°C 부근에서 열처리하여 얻어지는 중간 코크스(semicoke)<sup>11</sup>를 자체 결합시키는 방법들이 있다. 이 방법들은 결합제를 쓰지 않으므로써 기공률을 낮출 수 있는 장점에 탄소재료의 제조공정중 승온속도를 기존의 공정보다 훨씬 빠르게 할수있어 제조공정에서 소요되는 시간을 단축시킬 수 있는 잇점이 있다.

본 실험에서는 석유 생코크스를 자체 결합시키는 방

법으로 국내 정유사의 석유 생코크스를 이용하여 전처리 온도에 따른 물성변화를 C.H 분석, XRD 분석, SEM, 입도분석등을 통하여 그 영향을 연구 검토하였다

## 2. 실험방법

실험에 사용된 원료 석유 코크스를 습식분쇄로 24시간 동안 분쇄 후 325 mech를 통과한 분말을 100°C/h 승온 속도로 150~350°C 에서 열처리 하여 각 온도에서 1시간 유지하였다. 각 온도에서 열처리한 분말을 다시 습식분쇄로 24시간 분쇄한 후 건조하여 C.H.N. 원소분석기(MT-3, YANCO Co., Japan)를 이용하여 C.H.N.을 분석하였으며, 입도분석기(Sei Shin, SKC-2000S, Japan)로 입자의 평균크기를 비교하였고, 코크스 분말의 열처리에 따른 영향을 고찰하기 위하여 X-ray 회절분석기(Geigerflex Rikagu Co., Japan)를 이용하였으며, 주사전자 현미경(Akashi, Model DS13CS, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

건조된 분말을 1500 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 40×10×7 mm의 각주형으로 성형하였다. 성형체의 소결은 300°C/hr의 속도로 승온시켜 1200°C 에서 1시간 동안 유지하고 노냉하였으며, 탄화가 끝난 시편은 1200번 사포로 시편의 표면을 1차 가공하고 다시 3µm SiC분말로 표면을 연마하였다. 이들 시편에 대해 절보기 기공율, 밀도측정, 주사전자 현미경관찰 및 3점 꺾임강도측정을 하였고, 꺾임강도 측정에는 Instron(Instron Co., Model 4204, U.S.A.)을 사용하였다. 꺾임강도 측정시 span은 30 mm, cross head의 강하속도는 0.5 mm/min로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

각 온도에서 열처리한 석유 코크스 분말의 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 열처리전 및 150°C 에서 열처리한 후, 분쇄한 경우 수 µm~수십 µm의 입경분포를 갖는 분말로 되었다. 각각 입자는 가장자리가 각이진 불규칙한 형태를 나타내었고 이 단계에서는 분쇄에 의해 단지 코크스 입자가 파괴되어 작은 파편으로 된 것으로만 보여지고 있다. 175°C 에서 열처리한 코크스의 입자경은 가장 작았고, 비교적 균일화 되었다. 또한, 입자형태가 약간 구형으로 되는 것이 관찰되었다. 열처리 온도가 175°C 이상의 경우 다시 입자가 커지며 입자의 형태가 날카롭게 나타났다.

열처리온도에 따른 코크스분말의 (002) X선 회절도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 열처리온도가 높아질수록

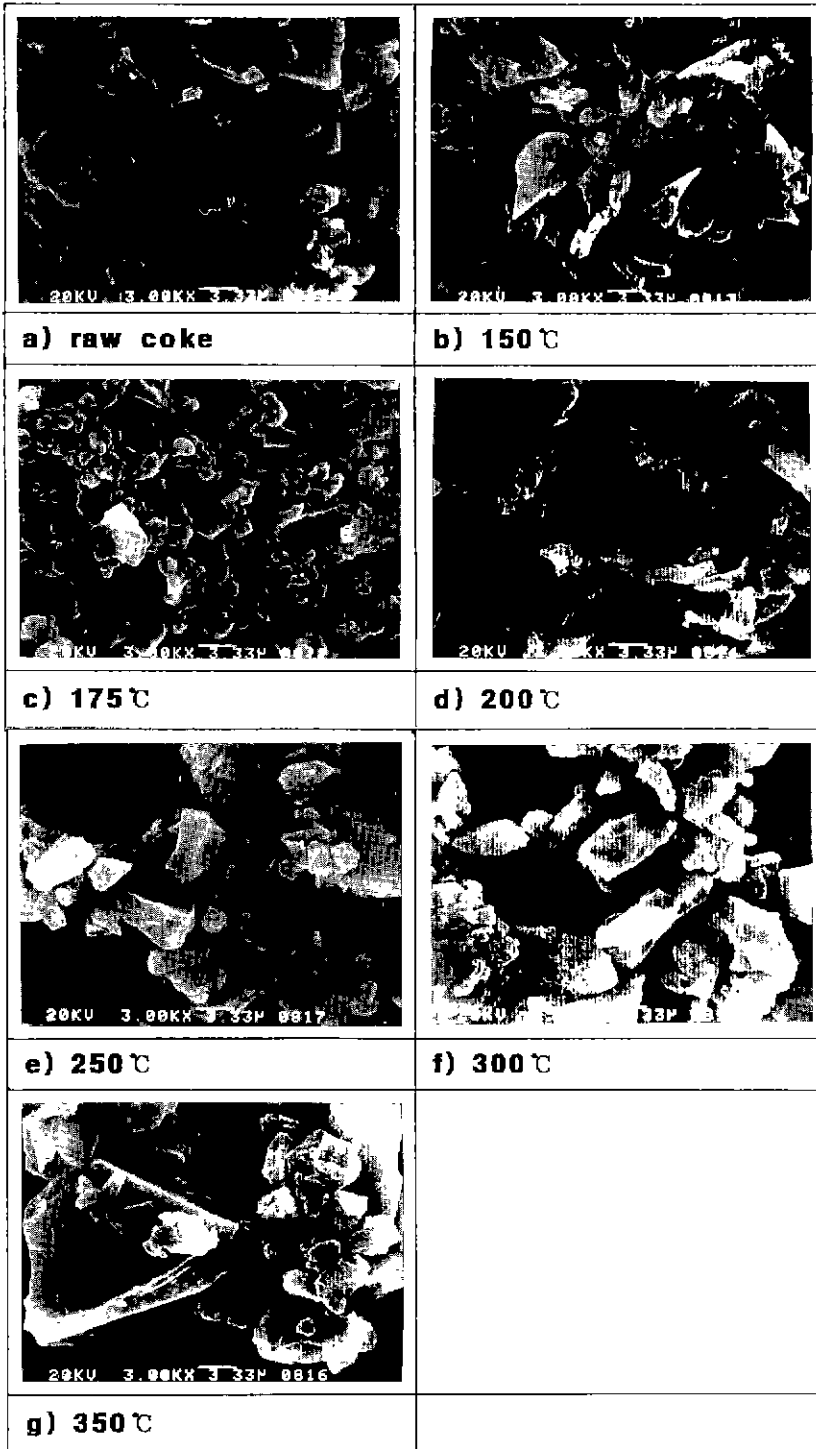
회절 피크가 크게 나타나고 있지만, 175°C 에서 열처리한 석유 코크스의 경우 피크가 가장 작고 broad하며 피크의 위치가 저각측으로 이동됨을 볼 수 있다. 이것은 175°C 에서의 열처리에 의해서 코크스의 구조가 차츰 파괴되고 보다 무정형화 하고 있는것을 나타내는 것이다.

Fig. 1, 2의 결과로 보아 175°C 이하에서 열처리한 석유 코크스는 분쇄에 의해서 용이하게 구형의 미립자가 되고 마침내 무질서화 하는 사실로부터 이 온도 영역의 코크스는 구성분자가 비교적 이동하기 쉽고 그로인해 분자간의 결합이 강고하지 않은 것으로 추측된다. 그러나 열처리온도가 200°C 이상이 되면 분쇄에 의한 영향이 거의 보이지 않으므로 이 온도이상에서는 분자간의 결합이 급속하게 강해지고, 또한 보다 강한 결합이 생기는 것으로 추측된다.

Fig. 3은 각 온도에서 열처리한 후 분쇄한 석유 코크스의 입도분석 결과로 175°C 에서 열처리한 것의 median경은 1.29 µm로 가장 작으며 175°C 이하에서는 열처리온도가 높을수록 median경은 작아지고, 175°C 이상에서는 열처리온도가 높아질수록 median경이 커져서 350°C 에서 열처리한 코크스의 경우 median경이 10.75 µm이었다. Fig. 4는 1200°C 에서 소성한 탄화체의 중량 감소와 소성수축율을 나타낸것으로 1200°C 소성체의 중량감소율은 석유 코크스의 열처리온도가 높아질수록 조급씩 감소하는 경향을 보여, 열처리하지 않은 경우 14.6%, 350°C 에서 열처리한 경우 13.2%로 나타나고 있다. 이러한 감소는 열처리 온도가 높아질수록 석유 코크스가 함유하고 있는 휘발분이 휘발하였기 때문이다. 또한 소성수축율은 열처리하지 않은 경우 12%이었던, 175°C 에서 열처리한 경우는 14.2%로 증대했다가 열처리온도가 200°C 이상으로 높아지면 열처리온도가 높아질수록 감소하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 5는 각 온도에서 열처리한 석유 코크스의 성형체와 1200°C 소성체의 부피밀도를 나타낸것이다. 부피밀도는 175°C 에서 열처리한 석유 코크스 분말이 가장크며 175°C 이하에서는 열처리온도가 낮을수록 175°C 이상에서는 열처리온도가 높아질수록 감소하는 경향이 있다.

저온 열처리 석유 코크스 분말의 경우는 결합제를 사용하지 않고도 성형 및 소결이 잘되었다. 이는 원료 석유 코크스가 10% 전후의 휘발분을 포함하고 있지만, Ogawa 등<sup>12)</sup>에 의하던 분쇄로 휘발분이 약 20% 가까이 급증된다고 함으로 저온 열처리 코크스 분말에서는 이 휘발분을 구성하는 저분자 물질류가 결합제로서의 역할을 하고 소결에 기여한다고 보아진다. 열처리한 온도가 175~200°C 인 코크스 분말의 성형성이 좋은 것은 분말



**Fig. 1.** Scanning electron micrographs of the coke powders preheat-treated at various temperatures.  
 (a) raw coke (b) 150℃ (c) 175℃ (d) 200℃ (e) 250℃ (f) 300℃ (g) 350℃

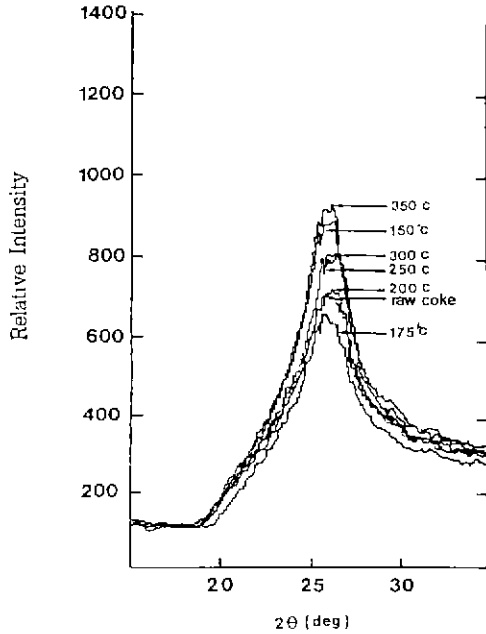


Fig. 2. (002) X-ray diffraction profile of the coke powders preheat-treated at various temperatures.

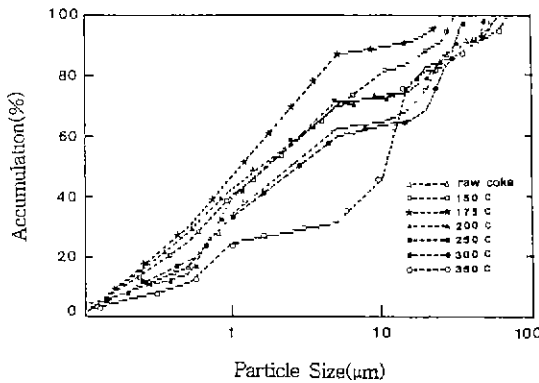


Fig. 3. Particle size distribution of the coke powders preheat-treated at various temperatures.

입자가 구형화로 되었기 때문에 보다 밀충진되기 쉽고 또한 입자간의 접촉면이 넓기 때문에 소결성이 좋기 때문인 것으로 생각된다.

1200°C 에서 소성한 탄소재의 꺾임강도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 175°C 에서 열처리한 석유 코크스의 강도값이 450 Kg/cm<sup>2</sup>로 가장 크게 나타났으며 열처리 온도가 175°C 보다 낮거나 높아질수록 강도값이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와같이 소성 탄소재의 꺾임강도 변화는 시편의 소결성의 척도인 소성수축률(Fig. 4), 부피밀도

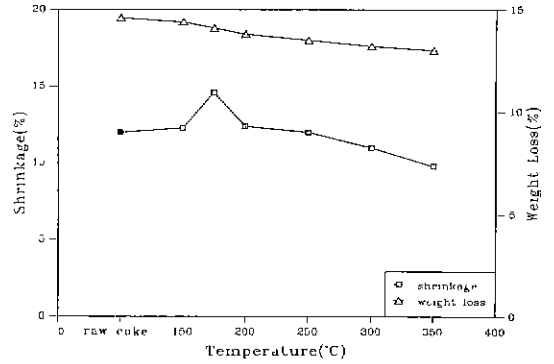


Fig. 4. Changes of linear shrinkage and weight loss of carbon solids sintered at 1200°C, with preheat treatment temperature of the coke powders.

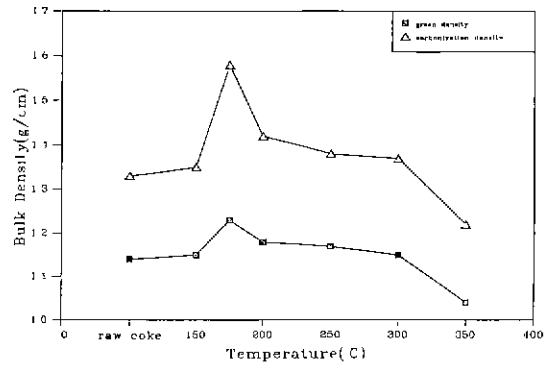


Fig. 5. Changes of bulk density of carbon solids sintered at 1200°C, with preheat treatment temperature of the coke powders.

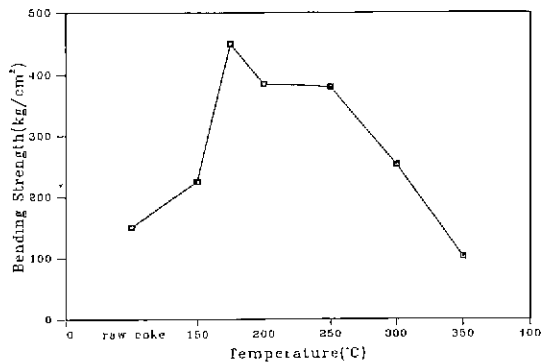


Fig. 6. Changes of bending strength of carbon solids sintered at 1200°C, with preheat treatment temperature of the coke powders.

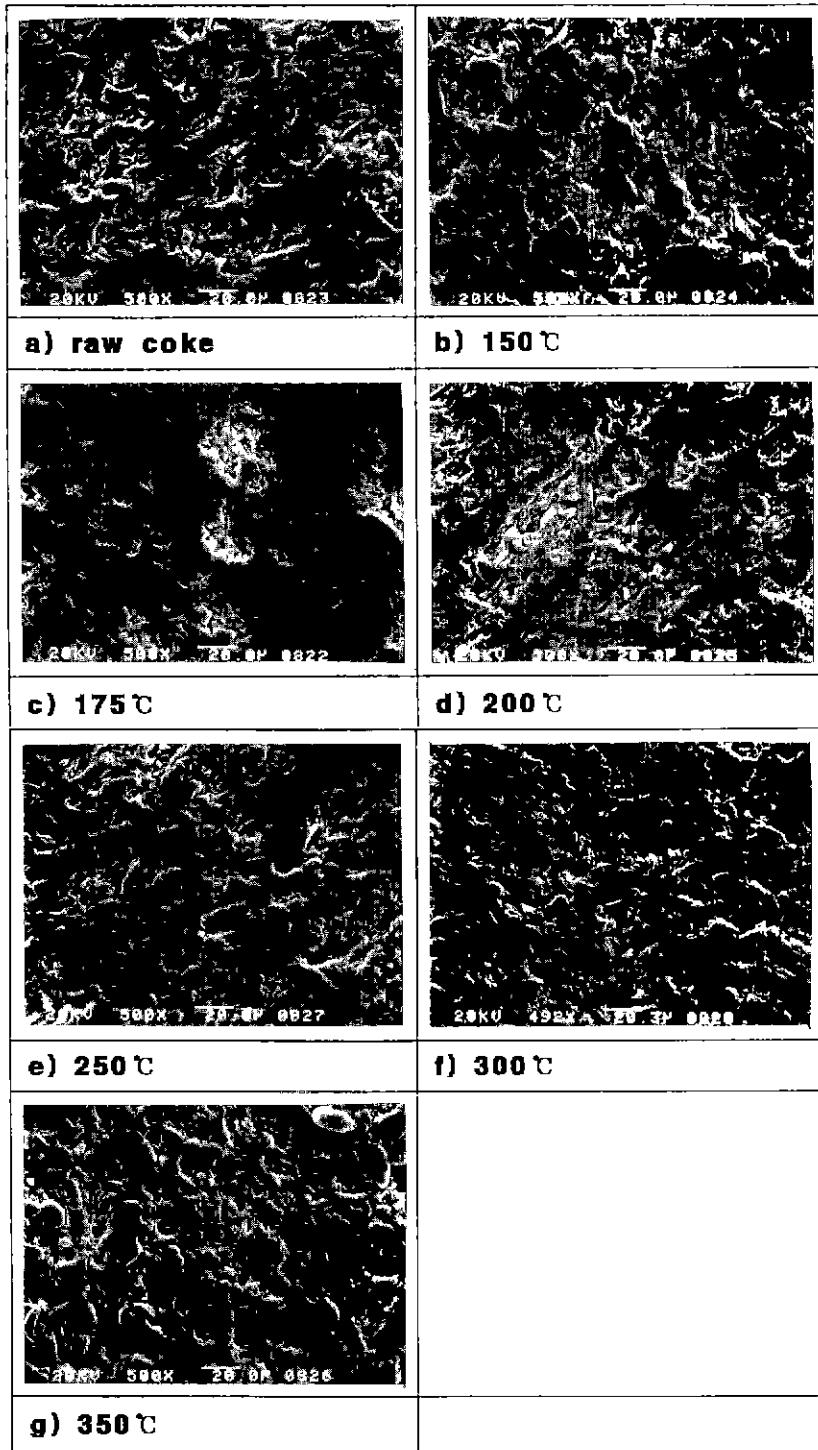


Fig. 7. Scanning electron micrographs of carbon solids sintered at 1200℃, with preheat treatment temperature of the coke powders.

(a) raw coke (b) 150℃ (c) 175℃ (d) 200℃ (e) 250℃ (f) 300℃ (g) 350℃

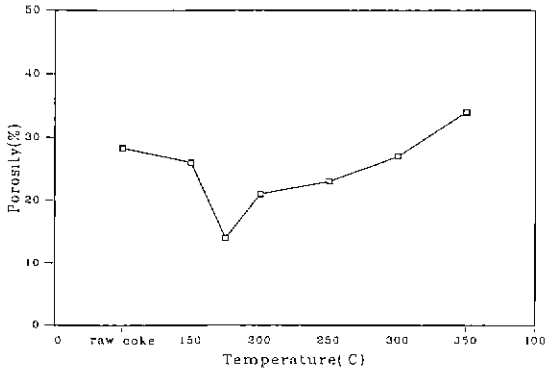


Fig. 8. Changes of porosity of carbon solids sintered at 1200°C, with preheat treatment temperature of the coke powders.

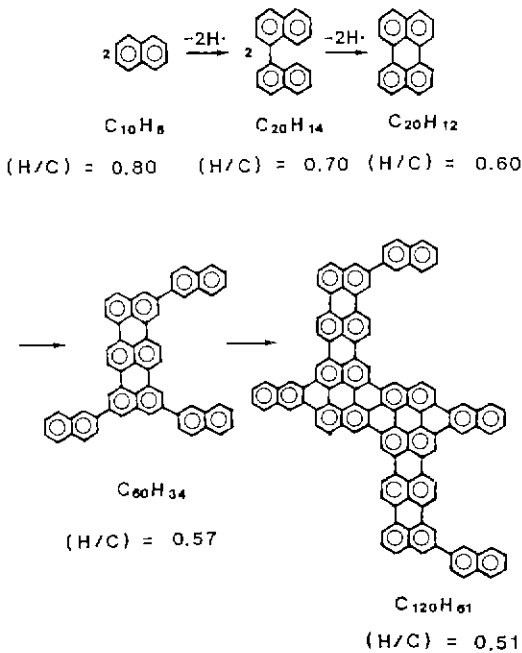


Fig. 9. Polymerization reaction of naphthalen.

(Fig. 5), 겔보기 기공율(Fig. 8)의 변화와 잘 대응하고 있으므로 175°C 에서 열처리한 경우 성형밀도가 크고 소결성이 좋아 강도가 가장 큰 것으로 생각된다. 1200°C 에서 소성한 탄화체의 SEM 사진은 Fig. 7과 같다. 175°C 에서 열처리한 석유 코크스의 경우 소성시 치밀한 구조를 보이지만 그 이상의 온도에서 열처리한 석유 코크스의 경우는 porous한 구조를 나타내고 있다.

Fig. 8은 1200°C 에서 소성한 탄소체의 겔보기 기공율을

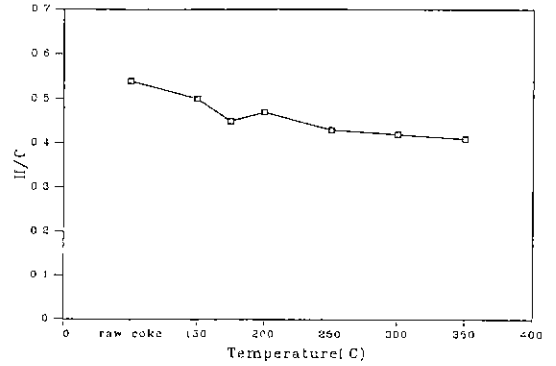


Fig. 10. (H/C)values of the coke powders preheat-treated at various temperatures.

나타낸 것으로 175°C 에서 열처리한 석유 코크스가 14%의 가장 낮은 기공율을 나타내었다.

1200°C 이하의 온도에서 일어나는 코크스의 분말의 결합은 함유된 방향족분자들의 축중합 반응과 관계가 있다고 볼 수 있다. 축중합 반응의 결과는 탄소재 구성분자크기의 증가와 방향족분자로 부터 수소분자의 탈리인데 다음 Fig. 9의 간단한 반응모델로 축중합 반응을 고려해 볼 수 있다. 즉, 축중합 반응의 각 단계에서 수소원자와 탄소원자의 비(H/C)의 값은 축중합 반응으로 분자크기가 증가할수록, 감소할 것이므로 코크스의 결합성은 (H/C)값과 관계가 있다고 할 수 있다.

또한, 코크스에 포함된 방향족분자들의 축중합 정도는 코크스의 열처리 온도에 의해 결정되므로 열처리조건이 코크스의 결합성을 결정한다고 볼 수 있으며 결합성을 평가하는 기준으로 코크스의(H/C)값을 제시할 수 있다고 여겨진다. 코크스의 열처리 온도가 어느 이상 높으면 탄화시키기 전에 반응이 거의 완결 되어 탄화시 반응이 일어나지 못해 결합성이 없게 되고, 반대로 열처리온도가 낮으면 코크스의 탄화과정에서 gas의 과다한 휘발로 인해 균열이 발생된다고 생각된다.

Fig. 10은 코크스의 열처리온도에 따른 (H/C)값을 나타낸 것으로 열처리온도가 높을수록 (H/C)값이 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 10의 (H/C)값과 Fig. 6 과 Fig. 8에 나타낸 탄소체의 강도, 기공율등의 결과를 관련 지어보면 코크스의(H/C)값이 0.42 이하인 열처리온도가 300°C 및 350°C 인 석유 코크스의 경우는 시편의 기공율이 매우 높고 강도가 낮다. 이는 코크스의 열처리시 축중합 반응이 과다하게 일어나 소성시 반응성이 약해 결합도가 떨어지기 때문으로 생각된다. 반면 (H/C)값이 0.50 이상인 raw coke와 150°C 에서 열처리한 경우는 휘발량이

많기 때문에 생각된다.

(H/C)값이 0.45~0.43인 175°C, 200°C 에서 열처리한 석유 코크스의 경우 가장 우수한 시편을 얻을 수 있었다. 따라서 (H/C)의 값으로 석유 코크스의 결합성을 판단할 때 0.45~0.43 정도의 값이 적당하리라 여겨진다.

#### 4. 결 론

석유 코크스를 150~350°C 의 소성온도에서 열처리하고 일정시간 분쇄 후, 성형, 소성하여 석유 코크스의 열처리 온도에 따른 물성변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 175°C 에서 열처리한 후 분쇄한 석유 코크스의 경우 입자가 구형화 되었으며, 소성시 가장 치밀하고 높은 강도의 탄화체를 얻었다.

2. 결합성이 가장 우수한 열처리 최적조건은 175°C 에서 열처리한 경우로 이때의 (H/C)는 0.45이었다.

#### REFERENCES

1. Kenji Miyazaki, Tsuyoshi Hagio and Kazuo Kobayashi, "Graphite and Boron Composites Made by Hot Pressing," *J. Mater. Sci.*, **16**, 752-762 (1981).
2. Kenji Miyazaki, Tsuyoshi Hagio and Kazuo Kobayashi, "Effect of Hot Pressing Pressure on Some Properties of Polycrystalline Graphite," *炭素*, **111**, 141-148 (1982).
3. Kenji Miyazaki, Tsuyoshi Hagio and Kazuo Kobayashi, "High Temperature Electrical Resistivity and Thermal Expansion Coefficient of High Dense Carbons and Carbon-Ceramics Composites," *炭素*, **124**, 18-25 (1986).
4. Ichitaro Ogawa and Tsuyoshi Hagio, "Influence of Preheat-treatment Temperature on Ground Raw Coke Powder for Fabrication of Carbon Solids," *炭素*, **88**, 96-99 (1979).
5. Ichitaro Ogawa and Tsuyoshi Hagio, "Preparation of Carbon-Ceramic Composite Body Using Green Petroleum Coke," *炭素*, **28**, 99-100 (1982).
6. Ichitaro Ogawa and Tsuyoshi Hagio, "Preparation of Carbon-Ceramic Composite Materials by Use of Raw Coke(Part 1)," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(7), 392-397 (1984).
7. Ichitaro Ogawa and Tsuyoshi Hagio, "Preparation of Carbon-Ceramic Composite Materials by Use of Raw Coke(Part 3)," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(10), 612-617 (1985).
8. Ichitaro Ogawa and Tsuyoshi Hagio, "Preparation of Carbon-Ceramic Composite Materials by Use of Raw Coke(Part 4)," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(4), 409-414 (1986).
9. Ichitaro Ogawa, Hisayoshi Yoshida and Kazuo Kobayashi, "Influence of Grinding on the Gradation Graphitization and Densification of Coke Powder," *J. Mater. Sci.*, **16**, 2181-2187 (1981).
10. Ichitaro Ogawa and Kazuo Kobayashi, "Oxidation Resistance of C-SiC-B<sub>4</sub>C Composite in Air," *J. Mater. Sci.*, **23**, 1363-1367 (1988).
11. Susumu Mukohara and Hiroshige Suzuki, "Isotropic High-Dense Carbon Blocks Prepared from Low Distilled Pitch-Cokes," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**(11), 9-12 (1976).
12. Ichitaro Ogawa, Kazuo Kobayashi and Hidemasa Honda, "Preparation of Strong and Hard-Type Carbon Solids from Ground Petroleum Coke Powder," *炭素*, **93**, 57-62 (1982).
13. 特田 勲, *炭素材の 化学工学*, pp. 106, 朝創書店.