Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 32, No. 6, pp. 677~684, 1995.

Aluminum 촉매에 의한 석유 Cokes의 흑연화

염희남 · 김경자 · 정윤중*
요업기술원
*명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1995년 2월 20일 접수)

Graphitization of Petroleum Cokes by Aluminum Catalyst

H. N. Youm, K. J. Kim and Y. J. Chung
Institute of Ceramic Technology
*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myong Ji Univ.
(Received February 20, 1995)

요 약

석유 cokes의 흑연화 및 aluminum 첨가에 의한 흑연화 촉매효과를 연구하였다. 탄소 단미의 경우 흑연화도가 0.50이었으나, aluminum 첨가로 인하여 흑연화도가 0.93으로 증가하였으며, 이때의 촉매효과는 T_s-효과로 나타났다. 흑연화 촉매효과는 aluminum과 cokes가 반응하여 중간생성물 alumnum carbide의 생성-분해에 의한 흑연화기구로 일어났다.

ABSTRACT

The effect of catalytic graphitization of petroleum cokes by the addition of alummum were investigated. The degree of graphitization carbon body only fired at 2300℃ was 0.5. But when the aluminum additive was added, the degree of graphitization was increased to 0.93. And T_s-effect was appeared as the catalytic effect. This effect was occurred by the formation-decomposition of aluminum carbide through the reaction of aluminum and cokes.

Key words*: *Catalyst, Graphitization, T_s-effect, Aluminum carbide, Cokes

1. 서 론

탄소질 소재를 2000~3000℃에서 열처리하면 불규칙하게 배열되고 있던 미소한 흑연결정은 충분히 성장하여 질서 있게 배열된다. 이런 변화는 원료의 종류에 따라 현저하게 차이가 나지만 흑연화에 따른 결정의 발달에 의해 즉, 탄소질에서 흑연질로의 이동은 탄소재료의 물성에 두드러진 변화가 발생한다[1]. 탄소화가 기본적으로 액상에서의 유기화학 반응에 의해 이루어지고 있는 것에 비해 흑연화는 고상에서의 화학적 변화를 수반하는 결정성장 뿐만 아니라 결정 층간의 규칙적인 적층이 증대되는 물리적인 구조변화로 생각할 수 있다. 흑연화 과정이란 기본적으로 열에너지 변화에 따라 무질서구조로부터 질서구조로 변화되는 과정을 말한다. 따라서 흑연은 고체상태인 탄소원소가 상압하에서 열역학적으로 가장 안정된 결정으로 되기 때문에 고온 열처리에 따라 모든 탄소는 흑연결정의 질서구조로 이동하는 경향을 보이게 된다.

흑연화 과정은 크게 2단계로 구분될 수 있다. 제 1단계는 1000~1800℃의 소성과정으로 주로 화학적인 변화가 일어나는 단계이다.

따라서 흑연화 제 1단계는 탄소화의 연장으로 생각되어지며 경연질탄소에 상관없이 결정자 주변의 미조직탄소가 열적으로 약한 결합, 예를 들면 C-C 결합과 같은 동종원자의 결합이나 C-H, C-O 등과 같은 이종 원자와의 결합이 해리 되면서 기화 확산되는 단계로서 구조상의 큰 변화는 나타내지 않는 것이 보통이며 특히 이 과정에서는 층간거리의 감소라든가 3차원 성장은 관찰되지 않는다

한편 제 2단계는 1800~2000℃의 소성과정으로 이때

에는 L_a 값이 뚜렷이 증대되며 이 온도를 경계로 해서 고온 쪽에서는 이런 경향이 뚜렷이 나타나기 시작하기 때문에 흑연화에 따른 제 2단계의 거동으로 생각할 수 있다. 더욱이 2000℃ 이상의 소성은 탄소의 흑연구조를 특징 지우는 중요한 과정이다. 이때 연질탄소의 경우에는 L_a 값의 증가에 따라 L_c 값도 또한 급속히 증가하며 이와 동시에 층간격 d 값은 크게 감소한다. 다시 말해, 제 1 단계에서는 결정자 주변의 미조직 탄소부분이 대부분 소멸하여 약간의 격자결함만이 잔류하게 되고, 제 2단계에서는 결정성장의 주요한 장애가 제거되므로서 인접하는 결정층면끼리 합체(coalescence)정리되어 규칙 배열을 이루는 동시에 결함의 이동이나 격자변형이 정돈되면서 차츰 결정 성장이 이루어진다. 흑연화에서 열처리온도가 승화온도 부분인 3000℃ 이상으로 올라가면 큰 열에너지에 의해 결정자 중의 탄소원자가 하나씩 이동하여 결정의 재편성이 이루어지는 기구로 생각할 수 있다. 이와 같이 탄소의 흑연화를 진행하는 데에 가장 중요한 인자는 열에너지의 크기이므로 공업적인 흑연화에 있어 열처리온도의 결정은 가장 중요한 인자로 된다.

보통 흑연은 상업적으로 2700℃ 이상의 전기저항가마에서 만들어지므로 제조원가가 높아진다. 따라서 가능한 2700℃ 이하의 온도에서 흑연을 만드는 것이 최대 관심사이며 이를 위하여 지금까지 탄소용액으로부터 흑연결정의 석출, SiC 탄화물 분해법, 탄화물 촉매 작용, 흑연핵 첨가에 따른 흑연화 촉진작용 등의 흑연 생성법에 관한 활발한 연구가 진행되었다[2]. "촉매에 의한 흑연화" 연구에서는 탄소소재 전체에 균일하게 이루어져야 하므로 상당량의 첨가물이 요구되고, 또한 흑연 내에 함유되고 있는 불필요한 잔류 촉매재료의 양 때문에 폭 넓은 응용을 하지 못하였다. 촉매에 의한 흑연화는 흑연화 되지 않는 탄소와 금속이나 무기질 화합물 등의 흑연화 촉매간의 화학적 반응에 의한 흑연화 재료의 생성으로 말미암아 탄소의 결정성이 증대되는 것이라고 생각되고 있어서 최근, 이 촉매에 의한 흑연화는 새로운 기술로 폭 넓게 연구되고 있다[3,4].

따라서 본 연구에서는 석유 cokes의 흑연화 및 석유 cokes에 미세한 금속입자 aluminum을 첨가하여 금속촉매에 의한 흑연화 촉진을 연구하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 원료 석유 cokes를 습식분쇄로 24시간동안 분쇄 후 325 mesh를 통과한 분말을 건조하여 aluminum를 5~15 wt%를 첨가하여 자동유발에서 24시간 혼합하였다. 첨가물인 aluminum은 평균입경 3 μm 이하인 Koujundo Co.(Japan)의 분말을 사용하였으며, 화학조성은 Table 1과 같다. 혼합한 분말을 1500 kg/cm^{2}의 압력을 가하여 40×10×6 mm의 각주형으로 성형하였다. 성형 후 1200℃에서 예비소성한 후 1600~2300℃의 각 온도에서 소성하였다. 예비소성시의 승온속도는 1℃/min, 1600~2300℃ 소성시는 10℃/min으로 하고 유지시간은 각각 1시간으로 하였으며 소성은 아르곤 분위기 중에서 행하였다. 소성한 시편의 흑연화도를 알아보기 위하여 X-ray 회절분석기(Geigerflex Rikagu Co., Japan)를 이용하여 X-선 회절분석법[5]으로부터 cokes의 격자면간격(d_{002})과 결정자의 크기(Lc)를 구하였으며, EDS 분석기(Akashi, Model DS13CS, Japan)을 이용하여 성분분석을 하였다.

Table 1. Chemical Analysis of Aluminum Powders.

		Aluminum
Impurity	Ca	–
	Mg	10 ppm
	Fe	470 ppm
	Si	370 ppm
	Ni	–
Al		100%
O		–
O		–

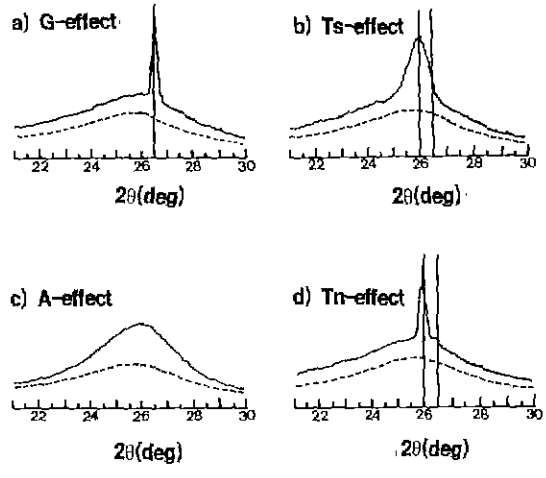

Fig. 1. X-ray diffraction (002) profiles of carbon before (dotted line) and after (solid line) catalistic graphitization.

3. 결과 및 고찰

흑연화가 일어나지 않는 탄소 또는 난흑연성탄소에 어떤 종류의 금속이나 금속화합물을 첨가하면 층상구조의 흑연화에 필요한 온도보다도 낮은 온도에서 흑연화되거나 흑연화성이 향상된다. 이때 이들 금속이나 금속화합물은 흑연화 시에 촉매로 작용한다. 촉매 첨가에 의해서 모든 탄소에 동일한 경향으로 흑연화가 진행하는 것은 아니고 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 G효과, T_c효과, A효과, T_n효과의 4가지로 크게 구분된 효과로[4] 진행된다. 일반적으로 G효과는(Fig. 1a)와 같이 X선 회절 peak가 $2\theta=26.5°$에 있는 흑연구조의 G(graphite) 성분이 탄소 중에 생성한다. (002) 회절선으로 구한 G효과의 격자면간격($d_{(002)}$)는 3.35 Å 전후 결정자의 크기(L_c)는 500 Å 이상이다. T_s효과에서는(Fig. 1b)와 같이 peak가 $2\theta=26°$ 부근에서 격자면간격($d_{(002)}$)은 3.38~3.42 Å, 결정자의 크기(L_c)는 60~200 Å 정도의 난층구조의 T_s(turbostratic) 성분이 탄소 중에 생성된다. A효과에서는 G, T_c효과와 같이 특정 성분이 생성되지 않고 탄소전체의 결정성이 향상되므로 회절강도가 증가된다(Fig. 1c). T_n효과에서는 촉매의 존재없이 난흑연성탄소를 고온에서 열처리하게 되면 (002) 회절선의 26° 및 26.5°에 위치하는

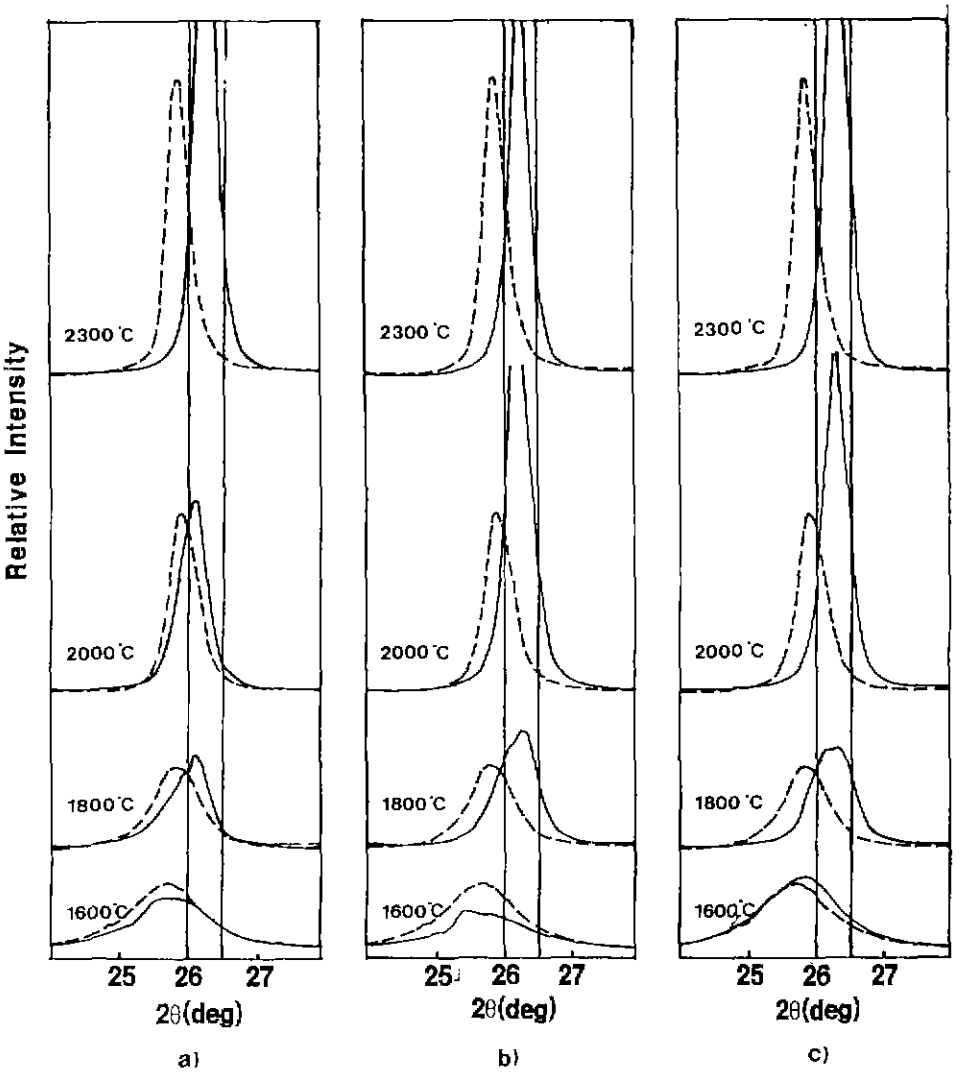

Fig. 2. X-ray diffraction (002) profiles of carbon solid sintered with various Al contents at various temperatures. a) 5 wt%, b) 10 wt%, c) 15 wt%

2개의 peak가 겹쳐지는 복합도형을 나타낸다(Fig. 1d).

Fig. 2는 aluminum 첨가량과 온도에 따른 (002) 회절 profile를 나타낸 것이다. 파선은 촉매가 들어가지 않은 상태 cokes를 각 온도에서 흑연화 했을 때의 X선 회절 profile이며 촉매에 의한 흑연화의 X선 peak와(실선) 비교한 것이다. 온도가 높아질수록 두 경우 모두 peak 강도가 증가하면서 고각도측으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 특히, aluminum 첨가시 1800℃ 이상의 온도에서 T_s효과가 관찰되며, 온도가 높아질수록 T_s효과의 생성은 명백해진다. 또한 aluminum 첨가량이 증가할수록 peak의 강도가 커지고 peak의 위치가 고각도측으로 이동하는 것을 관찰할 수 있다.

이들 aluminum 첨가량과 온도에 따른 X선분석결과를 Fig. 3에 격자면간격($d_{(002)}$)와 결정자의 크기(L_c)로 나타내었다. Carbon의 경우 2300℃에서 격자면간격($d_{(002)}$)과 결정자의 크기(L_c)는 각각 3.387 Å, 167 Å의 값을 나타내었으며, aluminum 첨가시 aluminum 첨가량이 증가할수록 흑연화가 촉진되어 aluminum 15 wt% 첨가시 격자면간격($d_{(002)}$)과 결정자의 크기(L_c)가 각각 3.36 Å, 253 Å로 가장 높게 나타났다. aluminum 첨가에 의한 흑연화도 증가는 격자면간격($d_{(002)}$)의 결과로부터 확인된다. 즉, A. Pacult가[6] 제안한 다음 식에 의하여 흑연화도(G)를 산출하게 된다.

$$G=\frac{3.44-d_{(002)}}{3.44-3.354}$$

흑연화도가 1인 단결정의 경우 격자면간격($d_{(002)}$)이 3.354 Å이므로 격자면간격($d_{(002)}$)이 줄어들수록 흑연화도는 증가한다. 흑연화도를 구한 결과 aluminum의 첨가에 의한 흑연화도의 변화를 aluminum이 첨가되지 않은 경우와 비교하면 aluminum이 첨가되지 않고 흑연화시켰을 때의 격자면간격($d_{(002)}$)은 3.387 Å이므로 흑연화도(G)는 0.50인데 비해 aluminum이 15 wt% 첨가된 경우 격자면간격($d_{(002)}$)이 3.36 Å이므로 흑연화도는 0.93으로 aluminum 첨가로 인해 흑연화도가 증가됨을 알 수 있다. 각 온도에서 소성한 소성체의 파단면을 연마한 후, 현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 관찰 결과 시편의 단면이 외부와 내부로 구별되는 두개의 영역으로 분리되고 있는 것을 알 수 있었다. 사진에서 보는 바와 같이 소성온도가 높아지면서 내부의 면이 차츰 줄어 들어 2300℃에서는 완전히 사라지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 aluminum 첨가로 인한 흑연화도 차이로 생성되는 것으로 추측되어 내부면과 외부면을 EDS 및 XRD 분석하였다. Fig. 5는 1800℃, 2300℃에서 소성한

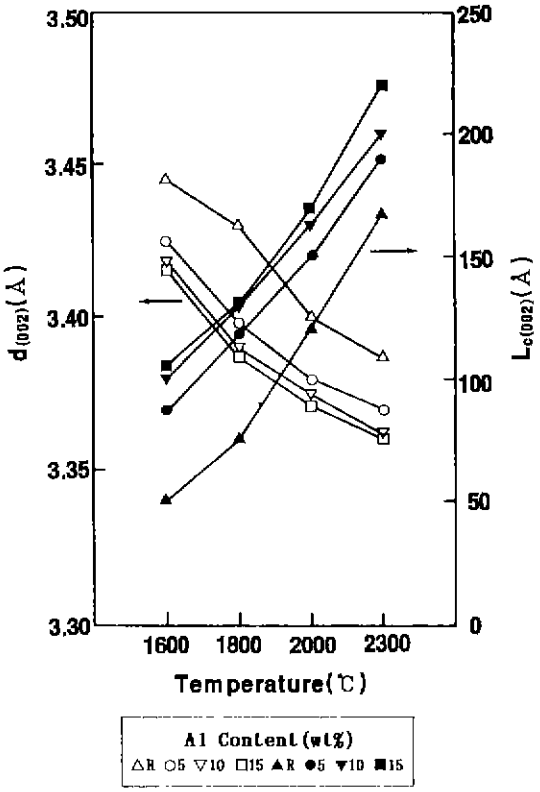

Fig. 3. Changes of interlayer spacing and apparent crystalline size of carbon solid sintered with various Al contents at various temperatures.

소성체의 EDS 분석결과로서 열처리온도에 따른 소성체의 내부와 외부의 aluminum 성분과 sulfur 성분의 변화가 나타나 있다. 1800℃ 소성체에서 A부분에서는 aluminum 성분이 검출되고 있지 않으나 B부분에서는 aluminum 성분이 검출되었다. 그러나 2300℃ 소성체에서는 C, D부분에서 어느 곳에서도 aluminum 성분이 검출되지 않았다. 소성체에서 sulfur 성분이 검출되는 것은 raw cokes에 함유되어 있던 황으로 아직 탈리되지 않은 것이다. 탄소의 경우 800~1000℃ 부근에서 S, N, O의 일부가 탈리되며, 1500℃ 이상으로 소성온도가 올라가면 H_2S 및 CS_2 형태로 탈리현상은 계속되는 것으로 보고되고 있으며[7-9] 2200℃의 온도에 이르면 다량 방출되어 미량만이 잔존하게 된다. 본 실험의 2300℃ 소성체서도 sulfur가 1800℃ 소성체에 비해 적은 량이 남아 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 1800℃에서 소성한 소성체의 내부와 외부의 (002) 회절 profile을 나타내었다. 외부와 내부 모두 T_s

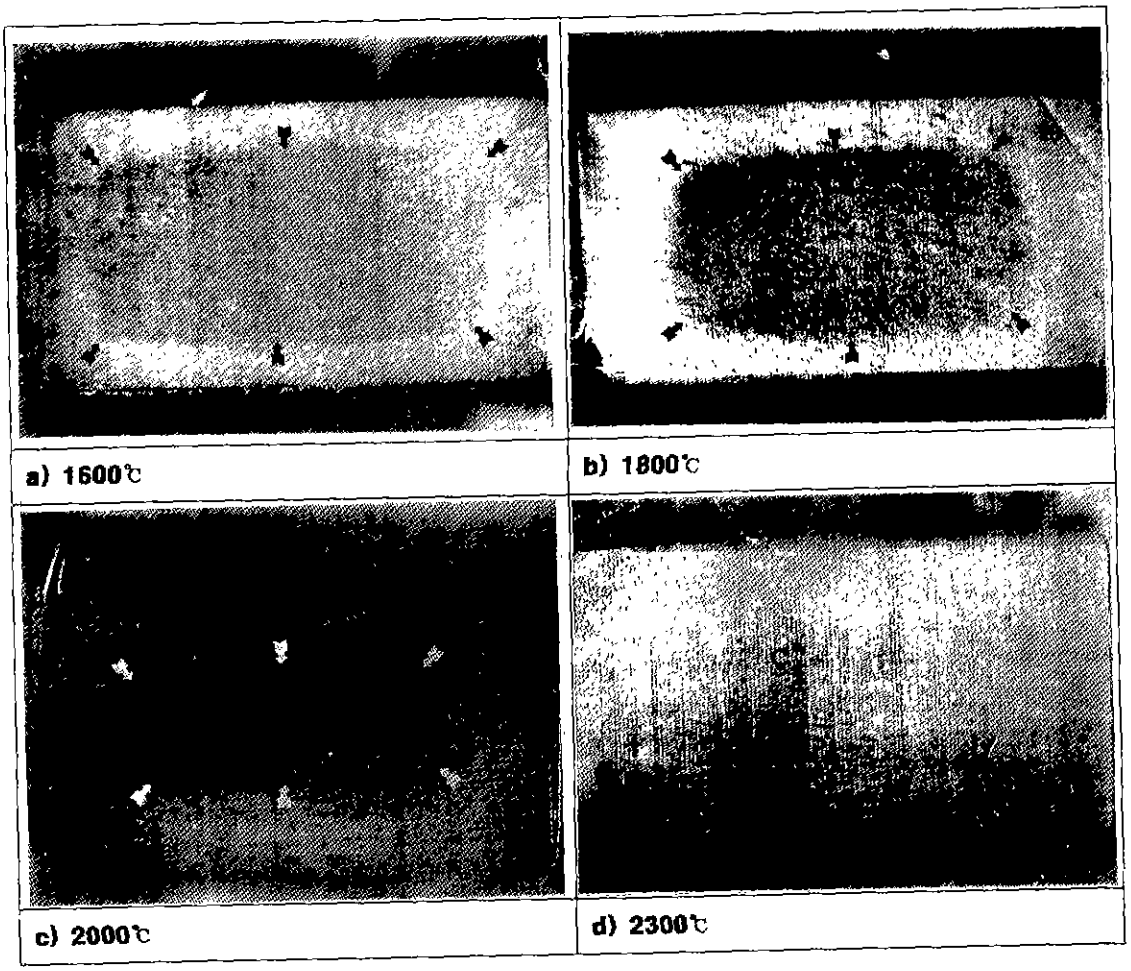

Fig. 4. Micrographs of carbon solid with 10 wt% Al sintered at various temperatures.

효과가 관찰되며, 외부가 내부보다 peak의 강도가 강하고 2θ가 고각도 측으로 이동한 것을 알 수 있다. 내부의 격자면간격($d_{(002)}$)과 결정자의 크기(L_c)의 값은 각각 3.40 Å, 110 Å이며, 외부의 격자면간격($d_{(002)}$)과 결정자의 크기(L_c)의 값은 각각 3.39 Å, 129 Å로 흑연화도(G)는 0.58로 내부의 흑연화도 0.47에 비해 흑연화가 훨씬 많이 일어났으며, 이런 결과로 내부와 외부면의 경계가 생기는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 각온도에서 aluminum 10 wt%를 촉매로 첨가하였을 때 소성한 소성체의 XRD 회절분석 결과를 나타낸 것이다 1600℃에서 소성한 소성체에서는 Al_4C_3와 같은 중간생성물이 생성되었으나 소성온도가 높아지면서 회절선의 강도가 감소하면서 소성온도가 2000℃ 이상으로 올라가면 Al_4C_3의 peak가 발견되지 않는 것으로 미루어 볼 때 이 중간생성물이 고온 영역에서는 불안정하게 되어 분해된다는 것을 알 수 있었다. 이것은 H. N. Murty의[10] 보고와 일치하며, Fig. 5의 C, D부분에서 aluminum 성분이 검출되지 않는 것은 Al_4C_3가 완전히 분해되었기 때문으로 생각된다.

일반적으로 촉매에 의한 흑연화효과의 기구는[11]

① 탄소용해－재석출

② 탄화물생성－분해

③ 열팽창에 의한 압축흑연화

④ 빈형이나 결함의 화학적 해소기구 등으로 구분된다.

①은 결정성이 낮은 탄소가 연속적으로 촉매 중에 융합되므로써, 에너지 적으로 안정한 G효과로서 재석출되는 기구이며 ②는 결정성이 낮은 탄소가 촉매와 반응해서 탄화물을 생성하고 이 탄화물이 고온에서 분해되어 흑연화효과를 나타내는 기구이며 ③은 열처리없이 결정자의 열팽창에 의한 이방성 때문에 발생한 내부응

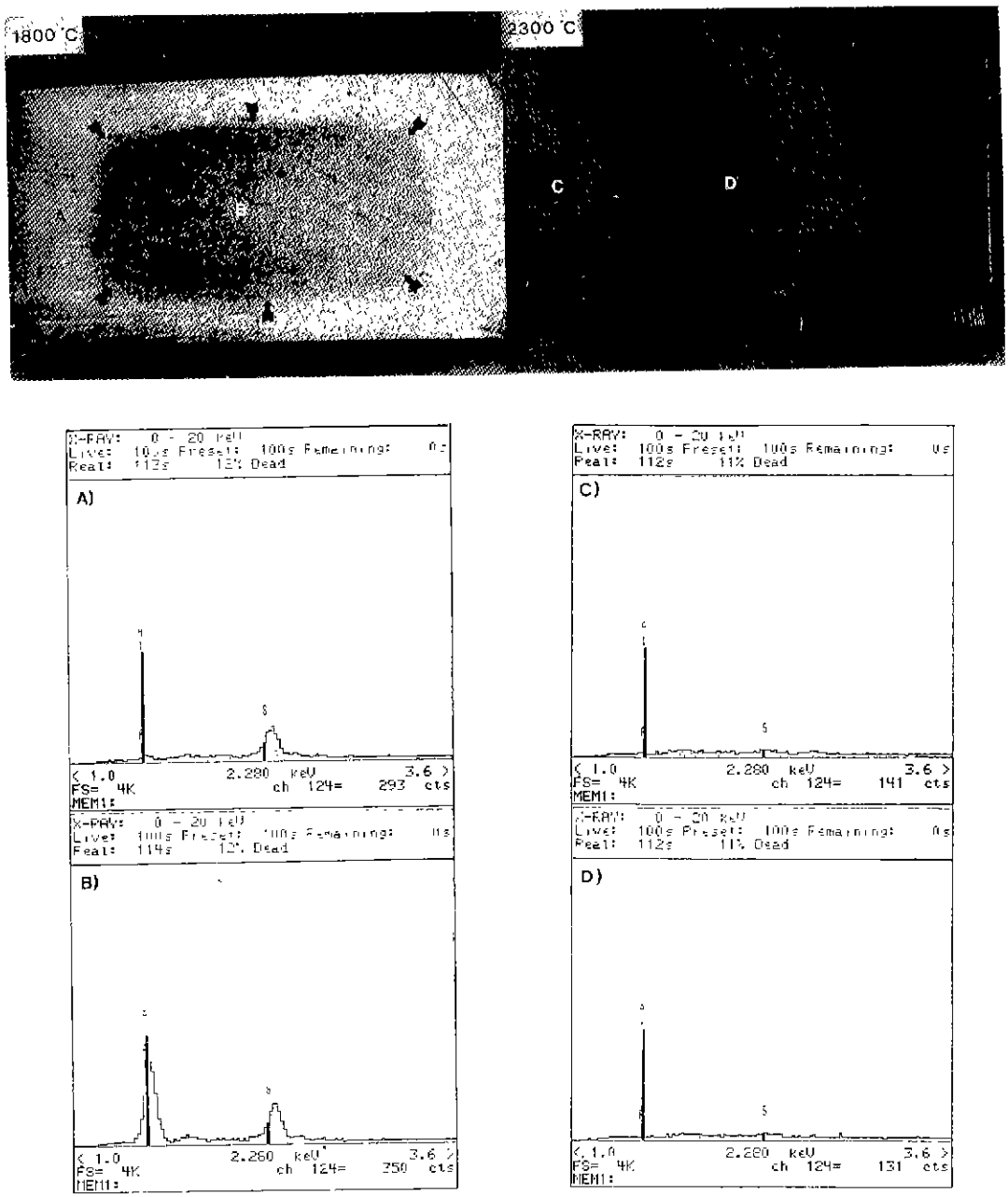

Fig. 5. EDS analysis of carbon solid with 10 wt% Al sintered at various temperatures.

력이 가교결합에 집중되어서 탄소질의 가교결합을 절단하며 결정구조를 발달시키는 기구이다. 또한 ④는 촉매에 의한 산화 등의 화학반응에 의해 결정구조내의 변형이나 결함을 형성하는 탄소를 제거하므로서 흑연화를 진행시키는 기구이다.

따라서 이상의 실험 결과로부터 촉매 aluminum에 의한 흑연화기구는 aluminum carbide가 생성된 후 이들이 고온에서 분해되면서 탄소체의 흑연화도를 높이는 기구로 생각해 볼 수 있다. 즉, aluminum carbide가 연속적으로 생성-분해되면서 carbon matrix 주위에 침투

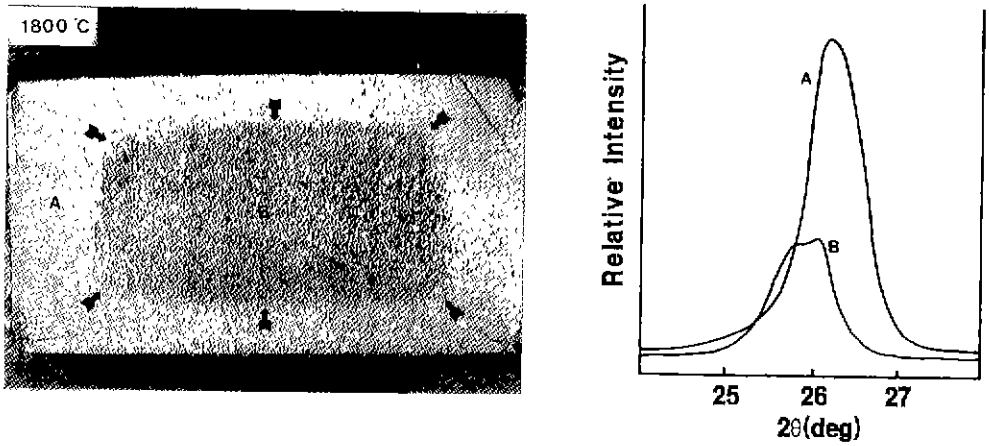

Fig. 6. X-ray diffraction (002) profiles of carbon solid with 10 wt% Al sintered at 1800℃.

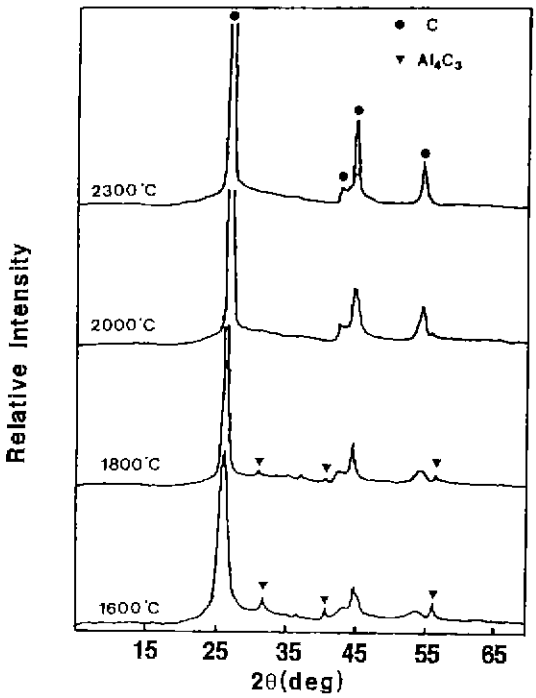

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of carbon solid with 10 wt% Al sintered at various temperatures.

하여 결정이 비교적 충분히 발달되지 못한 graphiting carbon을 빠른 속도로 결정이 잘 발달된 graphite로 전이시키는 기구이며 aluminum은 석유코크스의 흑연화효과를 충분히 발휘할 수 있는 촉매이며 이렇게 얻어진 흑연화효과는 앞에서도 언급한 바와 같이 T_s효과에 의한 것임을 알 수 있었다.

4. 결 론

석유 cokes에 대해 흑연화 및 aluminum 첨가에 의한 흑연화 촉매효과를 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탄소단미의 경우 소성온도 2300℃에서 흑연화도가 0.50이었으나, aluminum 첨가로 인하여 흑연화도가 각각 0.93으로 증가하였으며, 이때의 촉매효과는 T_s효과로 나타났다.

2. 이러한 aluminum의 흑연화 촉매효과는 aluminum과 cokes가 반응하여 중간생성물 aluminum carbide의 생성-분해과정을 거치는 흑연화기구에 의한 것임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. 石川 敬功, 長沖 通, 改訂版 新炭素工業, pp.13-27, 近代編輯社, 日本 (1980).
2. D.B. Fischbach, "The Kinetics and Mechanism of Graphitization," pp. 83-91 in Chemistry and Physics of Carbon, Vol.7, edited by Pillip L. Walker, Jr. Peter A. Thrower, Marcel Dekker, INC. New York (1971).
3. 大谷朝男, "觸媒黑鉛化現象," 炭素, **102**, 118-131 (1980).
4. A. Oya and H. Marsh, "Review Phenomena of Catalytic Graphitization," *J. Mat Sci*, **17**, 309-322 (1982).
5. 人造黑鉛の格子定數および結晶子の大きさ測定法, P.25, 日本學術振興會 第 117 委員會.
6. A. Pacault, "The Kinetics of Graphitization," pp. 109 in Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 7, edited by Pillip L Walker, Jr. Peter A Thrower, Marcel Dekker, INC. New York (1971).

7. K. Fujimoto, K. Ohtsuka, M. Iwasa and R. Yamashita, "Investigation of Puffing behavior of Coal Tar Based Needle Coke," *High Temperature-High Pressures*, **16**, 677-682 (1984).
8. K. Fujimoto, M. Yamata, M. Iwasa and H. Nagino, "Differences in Puffing behavior of Coal Tar and Petroleum Based Needle Coke," *High Temperature-High Pressures*, **16**, 669-675 (1984).,
9. K. Fujimoto, I. Mochita, Y. Toda, T. Oyama and R. Yamashita, "Mechanism of Puffing and the Role of Puffing Inhibitors in the Graphitization of Electrodes from Needle Cokes," *Carbon*, **27**, 909-917 (1989).
10. H.N. Murty, D.L. Biederman and E.A. Heintz, "Catalytic Graphitization of Model Chars by Aluminum and Beryllium," *Carbon*, **11**, 163-169 (1973).
11. 特田 勳. 炭素材の化學と工學, pp. 137, 現代應用化學シリ-ズ (1990).