

無煙炭과 페놀樹脂의 混合소성에 의해 製造된 成形코크스의 強度[†]

李桂承* · [†]宋泳俊**

*韓國地質資源研究院, **江原大學校

The influence of factors on the strength of formed coke made with anthracite and phenolic resin[†]

Gye Seung Lee* and [†]Young Jun Song**

*Korea Institute of Geoscience and mineral resources

**Kangwon National Univ.

요 약

본 연구는 페놀수지와 무연탄을 혼합한 다음 소결하여 합금철용으로 사용 가능한 코크스를 얻기 위하여 수행 되었으며, 무연탄과 페놀수지를 혼합하여 성형코크스를 제조하는 경우에 있어서 코크스의 강도에 미치는 여러 인자들의 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 합금철용 코크스 제조 공정은 35~325 mesh로 입도 조절된 저회분 함량의 무연탄에 액상 페놀수지를 6% 정도 첨가하여 혼합한 다음 10~50 kgf/cm²로 압착하여 펠릿을 제조하고, 이 펠릿을 50°C에서 6시간 이상 탈수하고 200°C에서 180분 동안 경화 시킨 다음 1200°C에서 6시간 소결하면 100~150 kgf/cm²인 합금철용 코크스가 얻어짐을 확인하였다.

주제어 : 무연탄, 페놀수지, 성형코크스, 강도

Abstract

The aim of this study is to produce the coke which can be used for the production of ferroalloy, by mixing phenolic resin and anthracite and sintering it. The influence of factors on the strength of coke were investigated. The results of this study are as follows: It is found that the anthracite coke of 100~150 kgf/cm² strength for ferroalloy can be made by a series of process as follows; Mixing homogeneously 6% liquefied phenolic resin and 6% water with 35~325 mesh anthracite of low ash content. Making pellet by press the mixture in 10-50 kgf/cm² pressure. Dehydrating the pellet for 6 hrs at 50°C, and hardening it for 180 min at 200°C. Sinter the mixture for 6 hrs at 1,200°C.

Key words : anthracite, phenolic resin, formed coke, strength

1. 서 론

코크스는 각종 제철-제강 공정 또는 화학공업에서 연료 또는 환원제로 이용되고 있으며 그 종류는 용도에 따라 용광로용, 주물용, 비철금속 제련용, 가스화용, 카바이드용, 일반용 등으로 구분되며 각 용도에 따라 요구하는 품질요건이 다르다.¹⁾ 코크스의 품질요건으로는 강도, 화학조성(회분, 황, 인 함량 등), 입도, 반응성 등

이 있으며 그 중에서도 강도는 로내에 투입되는 모든 용도의 코크스에서 가장 중요한 요건으로 간주된다. 왜냐하면, 코크스가 로내 원료의 중량을 이기지 못하고 부서져서 가루가 되면, 환원가스와 용선의 흐름을 방해하여 생산효율을 떨어뜨리기 때문이다. 예를 들어 고로에서 코크스의 냉간강도가 1% 저하하면 출선량이 2% 감소하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 코크스의 강도는 주로 원료탄의 코크스화성에 의해 지배 된다.²⁾ 지금까지 이러한 코크스들은 대부분 코크스화성이 우수한 점결탄을 주원료로 하여 제조되고 있으나 2005년 이후

[†] 2008년 4월 22일 접수, 2008년 10월 24일 수리

* E-mail: yjsong64@kangwon.ac.kr

점결탄의 가격이 급등함에 따라 그 사용량을 줄이기 위하여 노력하고 있다.³⁾ 점결탄의 사용을 줄이는 방법으로는 점결탄의 일부 또는 전부를 성형코크스로 대체하는 방법이 고려되고 있다. 성형코크스는 냉간 또는 열간에서 비점결탄(무연탄 포함)을 가압성형한 후 고온에서 소성하여 제조되며, 그 강도를 높이기 위하여 pitch 등의 결합제 사용, 성형압력, 온도 등을 조절하고 있다. 이러한 성형코크스의 제조기술은 아직 시험단계에 있으며 공업적 규모의 사용에는 이르지 못하고 있다.⁴⁾

성형코크스의 제조에 관한 연구는 1970년경에 몇몇 국내 연구자들에 의해 연구^{5,6)}된 바 있으며 이들은 주로 점결탄 혹은 타르 피치를 점결제로 사용하여 코크스의 강도를 향상시키고자 하였다. 외국의 경우는 성형코크스의 제조에 관한 연구가 보다 더 활발한 편이며 주로 점결탄, 타르, 피치, 아스팔트 등을 결합제로 사용한 연구^{7,8)}가 대부분이고 페놀수지를 결합제로 사용한 연구⁹⁾가 보고된 것은 근래의 일이다.

본 연구자 등은 2005년부터 국산 무연탄과 페플라스틱을 사용한 합금철용 성형코크스의 제조 기술을 개발하기 위하여 노력하여 왔으며, 성형코크스의 제조를 위한 국산 무연탄의 물성과 선별특성, 페놀수지와 국산무연탄을 사용하여 합금철용 코크스를 제조하는 경우에 있어서 그 주요 품질요건인 강도, 기공율(반응성), 전기저항율에 미치는 여러 인자의 영향 등을 연구 보고¹⁰⁻¹²⁾ 한 바 있다.

본 연구에서는 무연탄과 페놀수지를 혼합하여 제조한 성형 코크스의 강도에 미치는 점결제의 량, 탈수 온도 및 시간, 경화 온도 및 시간, 무연탄의 입도, 무연탄의 회분 함량, PVC혼합비, 성형 압력 등의 영향을 중심으로 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료

본 연구를 위하여 사용된 태안 무연탄 정광은 발열량이 5205 cal/g 이고 SiO₂를 주성분으로 하는 shale류의 회분을 25.3% 함유한 것을 사용하였다. 페놀수지는 국내에서 생산중인 고정탄소 함량이 54%인 분말형의 것과 고정탄소 함량이 56%인 액상의 것을 사용하였다.

2.2. 실험방법

코크스의 제조실험: 코크스 제조를 위하여 점결제인 액상페놀수지를 6%, 증류수를 12%, 100 mesh 이하의 무연탄 분말(주로 태안 정광을 사용)을 82% 첨가하여

혼합하고 2g씩을 직경이 1.128cm(단면적 1cm²)인 성형 몰드에서 50 kgf의 압력으로 압축 성형하여 원주형 펠릿을 제조하였다. 제조된 펠릿은 50°C에서 6시간 동안 탈수한 다음 200°C에서 2시간 동안 경화하고 엘리베이터식 전기로에서 1200°C로 6시간 동안 소결하였다. 동일 조건에서의 시료의 수는 5개 이상으로 하였으며, 전기로의 승온 속도는 공히 10°C/min으로 고정하였다. 이러한 조건들을 표준 조건으로 하여 각 인자별 실험에 있어서 해당 인자만을 변화시켜 그 영향을 조사하였다.

강도의 측정: 강도의 측정은 정밀강도측정기인 미국 Instron사의 Fast track 8801을 사용하였으며 하중속도는 1cm/min으로 고정하였고 동일조건인 시료를 3개 이상 측정하여 그 평균치를 구하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 점결제의 첨가량 변화

코크스 제조를 위한 표준실험 조건에서 점결제인 액상 페놀수지와 분말페놀수지의 첨가량을 0~18% 범위에서 변화시키고 코크스의 강도에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 분말페놀수지가 액상페놀수지에 비하여 전체적으로 높은 강도를 나타내며 두 경우 공히 15%의 첨가량에서 최대의 강도를 보임을 알 수 있다. 점결제의 첨가량이 18%일 때 강도가 저하하는 것은 과도하게 점결제를 첨가할 경우는 360~600°C에서 일어나는 분해반응 시 발생가스의 압력이 급격히 높아져 코크스 내부에 균열을 발생시키기 때문으로 생각된다. 따라서 최대 강도를 얻기 위한 페놀수지의 첨가량은 15%이지만 현재 합금철 공정에 사용 중인 코크

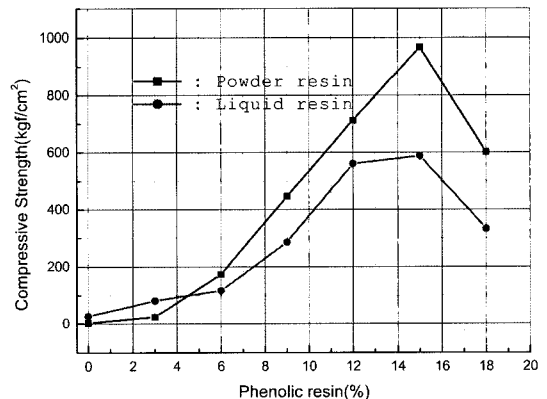


Fig. 1. Compressive strength of cokes made with various additional ratio of phenolic resin.

스의 강도가 100~150 kgf/cm²임을 감안 할 때 6%정도가 적당 할 것으로 생각된다.

3.2. 탈수 온도 및 시간의 영향

코크스 제조를 위한 표준 실험 조건에서 탈수 온도를 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 탈수 시간을 10~360분 범위에서 변화시켜 탈수 온도 및 시간이 코크스의 강도에 미치는 영향을 조사 하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 50°C에서는 시간의 경과와 함께 강도가 증가하여 6시간에서 최대치인 270 kgf/cm²을 나타내었다. 100°C 이상의 온도에서는 시간의 경과와 함께 강도가 저하하는 현상을 나타내었다. 이러한 현상들은 저온에서 서서히 탈수 시킬 경우는 탈수율의 증가와 함께 코크스 내부에 균일하고 미세한 기공들이 생성하고 잔류하는 페놀 성분들은 석탄 입자들 표면에서 균일하게 분포하여 강도가 증가하며, 고온에서 급격히 탈수 시킬 경우는 수증기의 증기압이 과도하게 높아져 코크스 내부에 균열을 생성시키기 때문으로 생각 된다. 따라서 액상 페놀을 점결제로 사용하는 경우는 50°C 또는 그 이하의 온도에서 6시간 이상 탈수하는 것이 코크스의 강도를 향상시키기 위한 전제 조건이 된다.

3.3. 경화 온도 및 시간의 영향

코크스 제조를 위한 표준 실험 조건에서 경화 온도를 150°C, 200°C, 300°C, 400°C, 시간을 20~360분 범위에서 변화시켜 경화 온도 및 시간이 코크스의 강도에 미치는 영향을 조사 하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 150°C와 200°C의 경우는 경화시

간의 증가와 함께 강도가 증가하여 200°C, 180분에서 최대치인 275 kgf/cm²를 나타내었고, 300°C와 400°C의 경우는 경화시간의 증가와 함께 강도가 급격히 저하함을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 액상 페놀을 점결제로 사용하여 코크스를 제조하는 경우 경화 조건은 200°C, 180분이 가장 적당할 것으로 생각 된다.

3.4. 입도 및 입도분포의 영향

코크스 제조를 위한 표준 실험 조건에서 입도를 8 mesh 이상, 8~35 mesh, 35~140 mesh, 140~325 mesh, 325 mesh 이하로 변화시켜 입도가 코크스의 강도에 미치는 영향을 조사 하여 Fig. 4에 나타내었다. 아울러 -325 mesh의 입자의 함량이 코크스의 강도에 미치는 영향을 조사 하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5로부터 코크스의 강도는 입도가 35~325 mesh의 경우가 최대인 400kgf/cm² 정도를 나타내고 -325 mesh의 함량이 증가하면 강도가 다소 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 -325 mesh의 미립자들은 비표면적이 매우 넓어 액상 페놀수지를 과다하게 흡수하여 응집하는 특성을 가지므로 액상 페놀수지가 균일하게 확산되어 점결제로서 작용하는 것을 방해하기 때문으로 생각된다. 따라서 코크스 제조를 위한 무연탄의 입도는 35~325 mesh가 적당할 것으로 생각된다.

3.5. 회분함량

코크스 제조를 위한 표준 실험 조건에서 회분 함량을 10~30% 범위에서 변화시켜 회분 함량이 코크스의 강도에 미치는 영향을 조사 하여 Fig. 6에 나타내었다. 회분 함량의 조정은 회분 함량이 10%인 중액선별 정광과

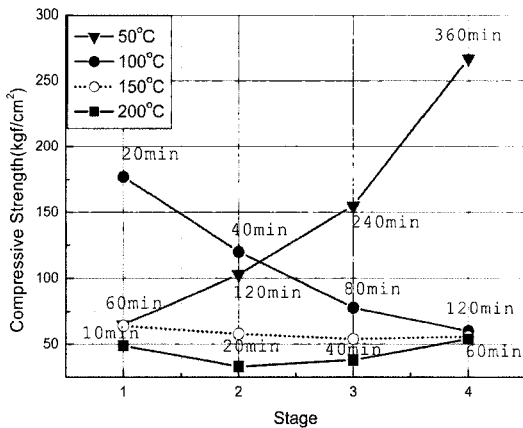


Fig. 2. Compressive strength of cokes made at various dehydration condition.

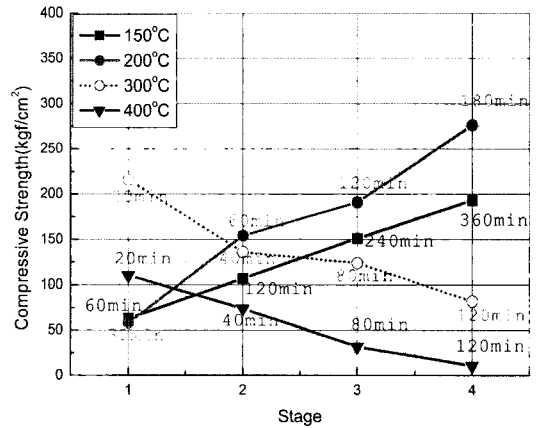


Fig. 3. Compressive strength of cokes made at various curing condition.

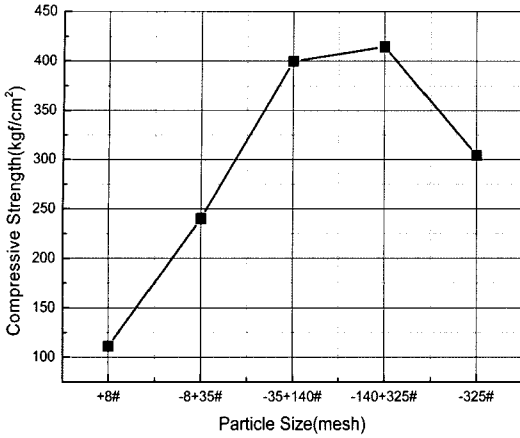


Fig. 4. Compressive strength of cokes made of anthracite with various particle size.

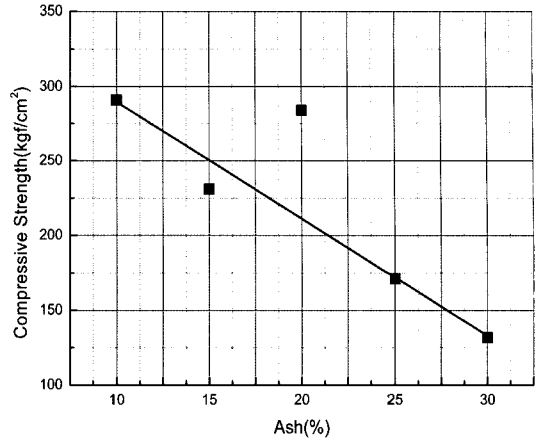


Fig. 6. Compressive strength of cokes made of anthracite with various grade.

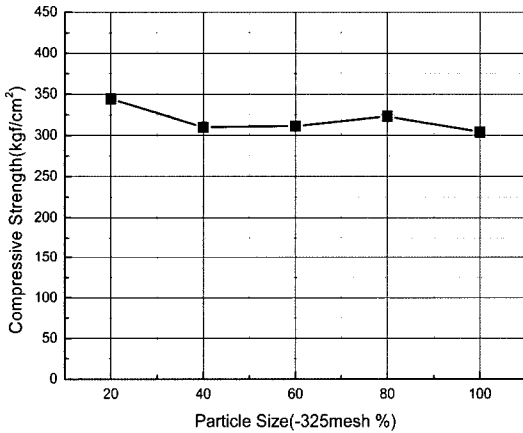


Fig. 5. Compressive strength of cokes made of anthracite with various particle size distribution.

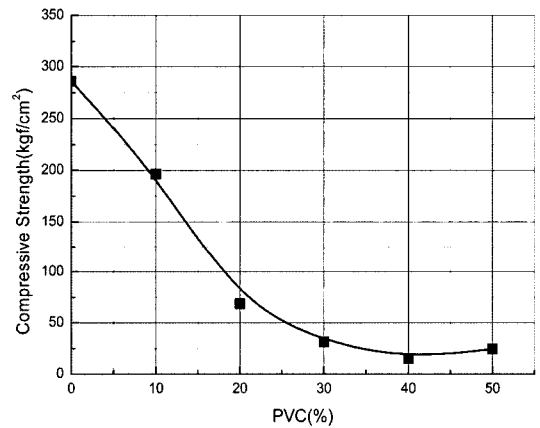


Fig. 7. Compressive strength of cokes made of anthracite and PVC with various mixing ratio.

회분 함량이 60%인 중액선별 광미를 적당한 비율로 혼합하여 조절하였다. Fig. 6으로부터 회분 함량이 10%인 경우 290 kgf/cm²의 강도를 나타내고 회분 함량이 30%인 경우는 강도가 130 kgf/cm²을 나타내어 회분 함량이 증가할수록 강도가 저하하는 경향을 확인 할 수 있다. 따라서 코크스 제조를 위한 무연탄의 회분 함량은 낮을수록 강도향상에 유리함을 알 수 있다.

3.6. PVC 혼합율

코크스 제조를 위한 표준 실험 조건에서 PVC 혼합율을 0~50% 범위에서 변화시켜 PVC 혼합율이 코크스의 강도에 미치는 영향을 조사 하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7로부터 코크스의 강도는 PVC 혼합율이 많을수록 급격히

저하하고 30% 이상의 혼합율에서는 50 kgf/cm²의 강도만을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 현상들이 나타나는 이유는 PVC 혼합율이 증가하면 200°C 이상의 온도에서 PVC의 분해에 의해 발생하는 HCl등의 가스의 증기압이 높아져 코크스 내부에 균열을 발생시키기 때문으로 생각된다. 따라서 PVC등의 플라스틱을 발포제로 사용하고자 하는 경우는 그 사용량을 10% 이하로 제한하여야 할 것이다.

3.7. 성형 압력

코크스 제조를 위한 표준 실험 조건에서 펠릿 제조시의 성형압력을 10~300 kgf 범위에서 변화시켜 성형압력이 코크스의 강도에 미치는 영향을 조사 하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8로부터 코크스의 강도는 성형

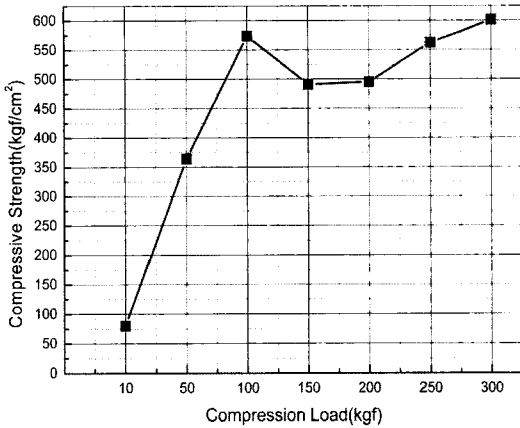


Fig. 8. Influence of compression load in pelletizing on the compressive strength of cokes.

압력이 10 kgf/cm²일 때 80 kgf/cm²이고, 100 kgf/cm²일 때 575 kgf/cm²로 성형압력이 증가할수록 높아지는 경향을 확인할 수 있다. 그러나 100 kgf/cm² 이상의 성형압력에서는 강도의 증가 속도가 감소함을 알 수 있다. 합금철용으로 사용중인 코크스의 강도가 100~150 kgf/cm²임을 고려 할 때 압축압력은 10~50 kgf/cm²가 적당 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

삼척지역 무연탄과 페놀수지를 혼합하여 제조한 코크스가 합금철용에 적합한 강도를 갖도록 하기 위하여, 점결제의 량, 탈수 온도 및 시간, 경화 온도 및 시간, 무연탄의 입도, 무연탄의 회분 함량, PVC혼합비, 성형 압력 등이 코크스의 강도에 미치는 영향을 조사 하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

합금철용 코크스의 제조를 위한 가장 적당한 공정 조건은 가능한 회분함량이 낮은 무연탄을 사용하며, 그 입도를 35~325 mesh로 조절하고 점결제인 액상 페놀수지를 6% 정도 첨가하여 균일하게 혼합한 다음 10~50 kgf/cm²의 압력으로 압착하여 펠릿을 제조하고 이 펠릿을 50°C

또는 그 이하의 온도에서 6시간 이상 탈수하고 200°C 180분 동안 경화 시킨 다음 1200°C에서 6시간 소결하면 강도가 100~150 kgf/cm²인 합금철용 코크스가 얻어 짐을 알았다.

참고문헌

1. 산업표준심의회, 1974 : “코크스”, 한국표준협회, 한국산업 규격 KS E 3751.
2. 양동영, 1997 : “제철제강공학”, 문운당, p. 64.
3. 송남석, 2006 : “포스코 조업기술 개발로 원가 절감 팍팍”, EBN스틸뉴스 2006. 05. 11.
4. 양동영, 1997 : “제철제강공학”, 문운당, pp. 73-75.
5. 송태윤, 안재휴, 김주환, 1968 : 무연탄을 주원료로한 제철용 코크스의 제조 방법에 관한 연구, 광산학회지, vol. 5, pp. 34-38.
6. 송태윤, 안재휴, 박광원, 1971 : 무연탄 성형 코크스의 열간 마모강도에 관하여, 광산학회지, vol. 8, pp. 20-26.
7. Ashok, K. Sharma, Bani P. Das, Prem S. M. Tripathi, 2002 : Influence of properties of bituminous binders on the strength of formed coke, Fuel Processing Technology, vol. 75, pp. 201-214.
8. Steven A. Paul et al., 2002 : Use of asphalts for formcoke briquettes, Fuel Processing Technology, vol. 76, pp. 211-230.
9. Ayse Benka, Muzaffer Talub, and Abdullah Cobana, 2008 : Phenolic resin binder for the production of metallurgical quality briquettes from coke breeze, Fuel Processing Technology, vol. 89, pp. 28-37.
10. 송영준, 신강호, 서봉원, 2007 : 삼척지역 무연탄과 페놀수지의 혼합소성에 의해 제조된 코크스의 강도 특성, 한국자원리사이클링학회 2007년도 추계정기총회 및 제30회 학술발표대회 개요집, pp. 183-186.
11. 송영준, 신강호, 이대영, 2007 : 국내무연탄과 페놀라스틱을 이용한 합금철용 코크스의 제조에 관한 연구, 한국자원리사이클링학회 2007년도 추계정기총회 및 제30회 학술발표대회 개요집, pp. 187-191.
12. 송영준, 신강호, 서봉원, 2007 : 국내무연탄과 페놀수지로 부터 제조된 코크스의 물성, 한국자원리사이클링학회 2007년도 추계정기총회 및 제30회 학술발표대회 개요집, pp. 192-196.

李 桂 承

- 현재 한국지질자원연구원 post doc.
- 당 학회지 제15권 6호 참조

宋 泳 俊

- 현재 강원대학교 삼척캠퍼스 재료금속공학과 부교수
- 당 학회지 제15권 6호 참조