

## 지속가능 에너지 패러다임 변화속에서 석탄의 활용

박제현\* · 양인재 · 이진수 · 이청룡

한국광해관리공단

## Usage of Coal in the Paradigm Shift toward Sustainable Energy

Jay Hyun Park\*, In Jae Yang, Jin Soo Lee and Cheong Ryoung Lee

Mine Reclamation Corporation, Wonju, Kangwon-do, Republic of Korea

(Received: 10 September 2020 / Revised: 30 November 2020 / Accepted: 1 December 2020)

The policy for Green New Deal will promote the shift of the application to coal as feedstock from coal as fuel. Coal can be used as fuel for production of hydrogen and as feedstock materials such as synthetic graphite or activated carbon. Hydrogen is obtained from syngas produced through Steam carbon(SC), Water-Gas Shift(WGS), and Carbonation reactions, and these processes should be used in conjunction with CO<sub>2</sub> sequestration technology. Anthracite has a potential in terms of cost advantage as a feedstock compared to a petroleum pitch, because Synthetic graphite is prepared by heat treating an anthracite with high rank to a graphitization temperature which is in the range of 2400~2800°C, in the presence of inorganic catalyst such as silicon or iron. From several studies, it has been confirmed that coal-based activated carbon(AC) is manufactured with quality similar to the large specific surface area and much micropore volume of lignin-based AC, can be prepared. Therefore it is expected that lignin-based AC is replaced to coal-based AC.

**Key words** : Coal, Hydrogen Production, Synthetic Graphite, Coal-Based Activated Carbon, Green New Deal

그린뉴딜정책의 실현은 석탄을 연료에서 원료로 활용분야로의 전환을 촉진시킬 것이다. 석탄은 수소의 생산, 인조 흑연 및 활성탄의 제조 원료로 활용될 수 있다. 석탄은 Steam carbon(SC) 반응과 Water-Gas Shift(WGS) 반응 및 탄산화 반응을 통하여 수소를 생산할 수 있으며, CO<sub>2</sub> 격리기술과 연동되어 사용되어야 한다. 인조흑연은 실리콘이나 철 등의 무기촉매의 존재하에서 탄화도가 높은 무연탄 등을 2400~2800°C의 흑연화 온도까지 열처리함으로써 제조될 수 있기 때문에 무연탄은 석유계 피치에 비해 원료 가격경쟁력 측면에서 잠재성이 있다. 한편, 최근 목질기원의 활성탄에 필적하는 넓은 비표면적 혹은 많은 양의 미세기공을 가진 석탄기원의 활성탄이 제조될 수 있음을 여러 연구를 통해 확인되었다. 따라서 석탄기원의 활성탄은 목질기원의 활성탄을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

**주요어** : 석탄, 수소생산, 인조흑연, 석탄기원 활성탄, 그린뉴딜

### 1. 서 론

2020년 2월부터 COVID-19 팬데믹이 전례없는 경기 침체를 초래하게 되면서 한국 정부는 경기침체의 극복 및 만성화된 저성장, 양극화를 해소하기 위해 2020년

7월 한국판 뉴딜종합계획을 발표하였고 저탄소·친환경 그린 경제로 우리경제의 구조적 대전환을 촉진하기 위해 그린뉴딜정책에 향후 5년간 100조원(국비 60조원)의 투자계획을 발표하였다. 한국판 뉴딜정책의 핵심은 네트워크, AI 기반의 디지털화에 따른 산업효율성 확

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

\*Corresponding author:

대를 위한 디지털 뉴딜정책과 저탄소, 친환경으로 대표되는 그린에너지 경제로의 전환을 위한 그린뉴딜 정책으로 구분된다. 기후 운동가들이 출범시킨 그린뉴딜 그룹은 2008년 「그린뉴딜: 신용위기와 기후변화, 고유가의 3중고 해결을 위한 합동 정책」이라는 선언문을 발표하면서 ‘그린뉴딜’은 EU를 중심으로 보편적 정책 방향으로 선정되었다(Jeremy, 2020). 그린뉴딜정책은 재생에너지 비율을 높이고 석탄 및 석유 에너지 사용량을 줄이는데 있다. 이에 따라 향후 발전용 석탄의 에너지 비중이 계속적으로 감소할 것으로 예측되며, 실제 글로벌 석탄에너지 산업은 최근 16년 평균 -0.6%의 성장률을 보이고 있다. 이는 앞으로 석탄가격의 지속적 하락 요인으로 작용할 것이다.

석탄의 활용 분야 위축은 석탄의 활용도 제고를 위한 새로운 원료로의 개발을 필요를 야기할 것이다. 석탄활용의 가장 유력한 분야는 산업원료용 출발물질로의 활용이다. 특히 인조흑연, 카본블랙, 활성탄소, 탄소섬유, 그래핀, 탄소나노튜브는 산업통상자원부가 선정한 미래성장 가능성이 큰 6대 탄소시장이다(DACO, 2014). 이중 카본블랙, 탄소섬유, 그래핀 및 탄소나노튜브는 비정질의 석유계 타르로 생산이 가능한 물질인 반면, 석탄을 원료로 제조가 가능한 것으로 알려진 물질은 인조흑연과 활성탄이다.

인조흑연은 제조과정에서 CO<sub>2</sub>를 거의 발생시키지 않으며, 흑연으로 대표되는 탄소소재는 21세기 우주항공 산업과 디지털산업, 전기자동차산업에 핵심 소재이기 때문에 그 수요량 증대가 기대된다.

활성탄은 환경분야와 식품분야에서 매우 중요한 소재이다. 최근 온실저감효과를 가지는 숲의 중요성이 높아짐에 따라 무분별한 벌목사업이 규제되고 산림자원이 귀해지면서 야자수 등 목질계 리그닌으로부터 제조하는 활성탄 보다는 상대적으로 저렴해진 석탄을 원료로 한 활성탄 제조방식이 재조명되고 있다. 특히 활성탄 제조과정에서 CO<sub>2</sub>를 발생시키는 선산화 과정이 필요한 유연탄보다는 CO<sub>2</sub>발생을 최소화하는 무연탄 활성탄의 제조방식은 좀 더 친환경적이라고 할 수 있다.

6대 탄소시장과는 별개로 또 하나의 발전가능한 석탄활용분야는 수소생산분야이다. 수소산업은 최근 신재생에너지산업의 성장과 더불어 에너지의 저장 및 전기의 생산측면에서 각광받는 산업이다. 현재 수소는 정유시설에서 발생하는 부생가스에 함유된 수소를 정제하여 사용하고 있으며, 가격적인 측면에서 부생수소가 물을 전기분해해서 발생하는 수전해 수소의 생산비용보다 저렴하다. 석탄을 가스화하여 얻는 수소는 정제

과정을 거쳐 순도를 높인다. 문제점은 석탄을 가스화하기 위해 고온산화하는 과정에서의 발생하는 CO<sub>2</sub>의 처리방법이다. 발생하는 CO<sub>2</sub>를 Ca, Mg, Fe 등을 사용하여 광물탄산화하거나, CO상태에서 아세트산 등으로 물질화하거나, 유전이나 가스전 지층에 지중저장하는 CCUS(Carbon Capture Utilization & Storage)기술은 그린뉴딜시대 화석연료물질의 활용측면에서 가장 중요한 요소가 되고 있다. CCUS기술이 우선적으로 상용성 있는 기술로 발전함에 따라 석탄가스화 수소나 부생수소의 생산이 주류 방식이 될지 아니면 획기적인 저렴한 촉매의 개발로 수전해 수소 생산단가가 부생수소 생산단가보다 낮아질지에 대한 기술발전의 향방은 아직 어느 한쪽으로 확실히 기울어지지 않은 것으로 보인다.

본 보고에서는 제철용이나 시멘트용으로 첨가되는 석탄을 제외한 원료물질로서의 석탄의 활용분야로 수소생산, 인조흑연제조, 활성탄 제조 공정들의 기술적 한계점과 잠재성에 대해 살펴보았다.

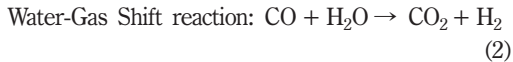
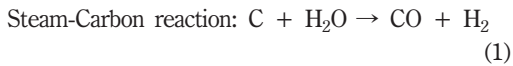
## 2. 수소생산 원료로의 석탄

### 2.1. 배경

그린뉴딜정책과 함께 태양광과 풍력 등 신재생에너지를 확대가 예상됨에 따라 소규모 투자로 가능한 분산형 에너지 수급을 가능케하는 에너지 저장 및 수송 물질로 수소가 최근 각광받고 있다. 석탄은 가스화과정을 거쳐 수소를 생산할 수 있다. 석탄가스화를 통해 발생된 수소를 정제하여 고농도 수소로 만들고 이를 직접 액화하여 수송을 가능하게 하는 사업은 일본을 중심으로 활발하게 진행되고 있다. 일본 가와사키 중공업 콘소시엄(J-power, 이와타니, 마루베니 등)은 2019년 호주 빅토리아주 Latrobe Valley 갈탄을 가스화하여 수소를 생산하여 일본까지 액화하여 배로 일본까지 수송하는 프로젝트 계약을 호주와 체결하였다 [Tim Treadgold, 2019]. J-power는 갈탄의 가스화시설 및 수소정제시설 운영을 담당하며, 이와 콘소시엄은 수소가압시설, 수소액화시설, 수소운반선의 실증실험을 수행하고 있다. 이 프로젝트는 품위가 낮고 수분함량이 높은 빅토리아 갈탄 160톤을 가스화하여 3톤의 수소와 100톤의 CO<sub>2</sub>를 생산하고 CO<sub>2</sub>는 지중처분할 계획이다.

초기 가스화시설은 수소생산보다는 화력발전 효율을 더 높이기 위한 석탄가스화복합시설 IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle) 발전의 일부로 생각되었다. IGCC는 생성된 syngas로부터 수소를 분리·정제

하여 생산할 수 있다. 하지만 IGCC는 일반 화력발전보다 30%이상 더 높은 전기생산단가를 책정하여야 하고, 여전히 CO<sub>2</sub>를 발생시키기 때문에 녹색성장산업에 적합하지 않아 보급화에 어려움이 있었다(Kanniche and Bouallou, 2007). 이를 보완하기 위해 석탄가스화 시설에는 CO<sub>2</sub>처분을 위한 지중저장이 반드시 포함되는 개념이 도입되었다(Piotr *et al.*, 2016). 석탄가스화를 통한 수소생산에는 다양하고 많은 공정이 사용되더라도 하기의 3가지 식이 기본적으로 동일하게 적용된다. 석탄, 석유 및 탄화수소류 폐기물 등은 고온고압의 수증기와 반응하여 수소를 생산한다.



상기 식에서 보는 바와 같이 석탄 등 탄소물질에서 수소를 생산하는 과정에는 CO<sub>2</sub>발생이 필연적임을 알 수 있다. steam-carbon(SC) 반응이 먼저 발생하여 CO가 형성되며, 이후 Water-Gas shift(WGS)반응으로 CO는 CO<sub>2</sub>가 된다.

현재의 수소생산 기술개발 양상은 발생하는 CO<sub>2</sub>를 칼슘 등을 이용한 탄산화(Carbonation)반응을 추가함으로써 수소생산의 수율과 순도를 높여려는 방향으로 나아가고 있다.



칼슘을 이용하여 탄산화 반응을 추가한 가스화방식은 1960~1970년대 Consolidation Coal Company와 Conoco Coal Development Company가 개발한 CO<sub>2</sub> acceptor 공정(Dobbyn *et al.*, 1979), 일본에서 개발한 HyPr-Ring 공정(Lin *et al.*, 2005), ALSTOM Power Inc.의 ALSTOM 하이브리드 연소-가스화 공정(Andrus *et al.*, 2005; Andrus *et al.*, 2008), GE사의 Fuel-Flexible공정(Rizeq *et al.*, 2002), 미국 Los Alamos National Laboratory에서 고안한 ZECA공정(Ziock *et al.*, 2001; Gao *et al.*, 2008) 등이 대표적이다.

2.2. CO<sub>2</sub> Acceptor 및 HyPr-Ring 공정

CO<sub>2</sub> Acceptor 공정은 갈탄과 이역청탄 미분말을 사용하는 공정으로 수소생산을 위한 석탄가스화 공정들 중 비교적 초창기 모델에 해당한다. 공정도는 Fig. 1과 같다. 이 공정에서는 석탄을 150μm로 미분화하여 가열 후 유동상 가스화에 투입한다. 석탄내 회분성분인 실리카와 알루미늄이 용융하여 응결되지 않도록 870°C 이하로 가스화기 온도를 유지하면 SC반응, WGS반응 및 탄산화 반응이 발생한다. 이 때 생성되는 수소가스 농도는 66% 이하이며, 메탄 11%, CO 16%, CO<sub>2</sub> 5% 정도의 농도범위로 나타난다. 탄산화된 석회석은 재생기(regenerator)로 이동한다. 이때 공기가 carrier로서 재생기내로 석회석과 함께 유입되는데 이 공기는 재생기의 내부온도를 보정하는 역할을 하므로 유입량

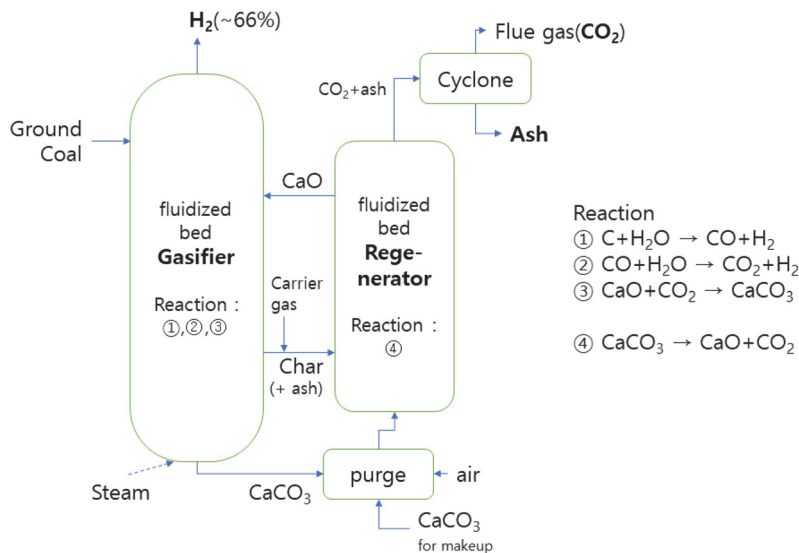


Fig. 1. Schematic diagram of the gasifier system of the CO<sub>2</sub> Acceptor Process (Dobbyn, 1979, Redrawn).

은 유동적이다. 재생기의 하소과정은 흡열과정이기 때문에 가스화기에서 형성된 char를 석회석과 함께 재생기에 투입한다. 이때 char와 함께 석탄재도 함께 재생기로 이동한다. 재생기는 석회석을 하소하여 제조된 생석회를 다시 가스화기에 탄산화 원료로 투입하게 된다. 석회석을 99% 이상 하소하려면 1010°C 이상 온도를 높여야 한다. 이 온도에서는 석탄에 함유된 황(S)이 Ca과 CO<sub>2</sub>와 반응하여 석고화(CaSO<sub>4</sub>)한다. char와 함께 재생기로 옮겨진 석탄재는 연소가 완료된 이후 사이클론에서 포집된다. 재생기에서 발생하는 가스의 대부분이 CO<sub>2</sub>이며, 부가적으로 가스화기로부터 투입된 CO, 석탄 char내 황으로부터 발생된 SO<sub>x</sub>, 투입된 공기로부터 발생된 NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>가 일부 포함된다 (Dobbyn *et al.*, 1979).

Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification(Hypr-Ring) 공정은 Fig. 2에서 보는 것처럼 Fig. 1의 CO<sub>2</sub> acceptor 공정과 기본적으로 동일하다. 다만 CO<sub>2</sub> acceptor 공정은 syngas 합성을 최적화하는데 초점이 있지만 HyPr-Ring 공정은 syngas중 특히 수소의 발생을 최적화하는데 초점을 맞추었다. 이 공정에는 가스화기에 증기의 주입량이 많으며, 열손실을 최소화하기 위해 열교환기를 설치하였다. 가스화기에 과도한 증기의 주입은 탄산화반응에도 영향을 주어서 생석회에서 석회석이 되는 공정과 생석회가 소석회가 되는 공정, 소석회에서 석회석이 되는 공정들이 추가된다.

WGS반응과 탄산화반응이 가장 활발한 온도는

650~700°C 범위이고 수소가 가장 많이 발생하는 온도도 이 범위에 해당한다. 또한 가스화기의 반응압력이 높아질수록 WGS반응과 탄산화반응이 우세한 반응이 되기 때문에 발생하는 수소의 순도도 높아지는 경향이 있다. 유동층 HyPr-Ring공정의 수소생산 최적조건은 650°C, 50atm이었으며 이때 생성된 수소의 농도는 76%, CH<sub>4</sub> 17%, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 2%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 6%, CO<sub>2</sub> 2%로 나타났다. CO 대부분은 CO<sub>2</sub>로 전환되었다. CO<sub>2</sub> acceptor 공정에서 CO+CO<sub>2</sub>의 농도가 20%대인 것에 비해 이 공정의 CO+CO<sub>2</sub> 농도가 2% 정도인 것을 보면 CO<sub>2</sub> 대부분이 생석회 및 소석회에 의해 탄산화된 것을 알 수 있다. 가스화기의 수소의 생산수율은 전체 압력 10atm에서 60atm으로 증가시키고 수증기의 부분 압력을 전체 압력의 70%로 유지시 1.5배 증가한다. 일반적으로 고압에서 메탄반응이 WGS반응보다 열역학적으로 우세한 반응이 된다. 다만 고압조건이라고 하더라도 WGS 및 탄산화반응속도가 메탄반응속도보다 더 빠르기 때문에 반응물들의 반응기내 체류시간이 충분히 짧으면 메탄생성을 억제하고 수소의 생산수율을 높일 수 있다. 즉 과량의 수분의 첨가(전체압의 70%)와 반응성이 좋은 신규 CaO를 지속적으로 공급한다면 수소생산수율을 향상시킬 수 있다(Lin *et al.*, 2005).

### 2.3. ALSTOM 연소-가스화 공정 및 Fuel-Flexible 공정

CO<sub>2</sub> Acceptor과 HyPr-Ring 공정은 chemical looping 물질이 CaO/CaCO<sub>3</sub> 한 종류만 사용되는 반면 ALSTOM

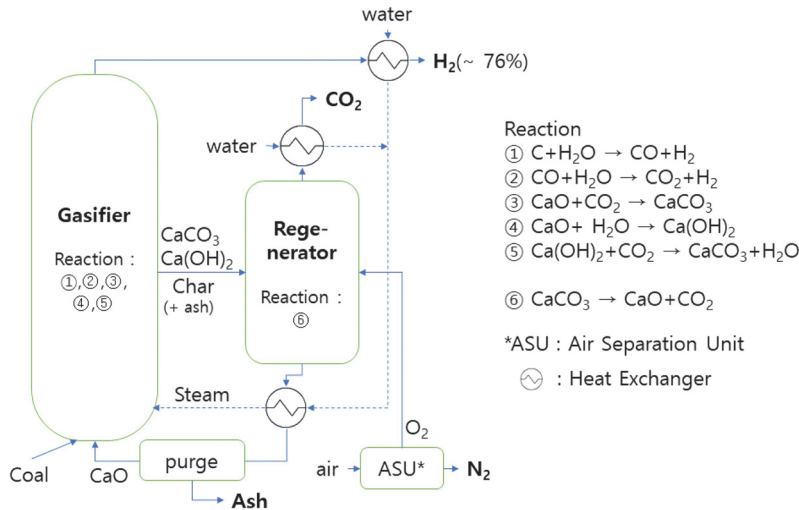


Fig. 2. Schematic diagram of the gasifier system of the HyPr-Ring Process(Lin, 2005, Redrawn).

연소-가스화 공정과 Fuel-Flexible 공정은 chemical looping 물질이 CaO/CaCO<sub>3</sub>와 다른 물질(CaS/CaSO<sub>4</sub> 또는 FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 사용된다.

ALSTOM 연소-가스화 공정은 전기발전용, syngas생산, 수소생산 목적에 따라 전천후로 사용할 수 있다는 장점이 있다. 공정의 핵심은 산소전달자로 CaSO<sub>4</sub>를 사용하여 석탄을 CO로 변환시키는 반응이다. syngas생산시 환원기에 고온·고압의 수증기가 추가되어 CaS/CaSO<sub>4</sub>의 chemical looping이 필요하며 수소생산을 증가시키려면 환원기(Reducer)에 고온·고압의 수증기를 주입과 더불어 CaO/CaCO<sub>3</sub>의 chmeical looping이 추가되어야 한다. 공정구성은 Fig. 3과 같다. 환원기 내부의 환경은 880~980°C, 6atm 조건, 산화기는 1,100°C, 1atm 조건으로 운전하면 산화기에서는 CaS가 CaSO<sub>4</sub>로 변환되는데 이 반응은 발열반응이다. 산화기를 거친 고체와 가스들은 calciner로 이동하여 석회석을 생성회로 전환하며 CO<sub>2</sub>를 배출한다. calciner는 880°C, 0.5atm으로 운전하며, 산화기에서의 열을 전달 받기 때문에 별도의 열원을 사용하지는 않는다(Andrus *et al.*, 2008).

환원기는 유동층반응기이며 4개의 실린더형 chamber를 직렬흐름으로 연결하였다. chamber 상부에서는 기체를 포집하고 하부에서는 고체분말을 포집하는 형태로 구성되어 있다(Braun *et al.*, 2017). chamber에는 수소가 다량 함유된 syngas가 생산되는데 CaSO<sub>4</sub>가 CO의 발생을 향상시키므로 WGS반응이 활발히 발생

한다. CaO의 투입은 CO<sub>2</sub>의 농도를 감소시키므로 CaSO<sub>4</sub> 및 CaO는 고순도의 syngas발생을 촉진시키는 역할을 한다.

산화기도 유동층 반응기 형태이며 1개의 실린더형 chamber로 구성되어 있다. chamber 하부에 환원기로부터 유입된 고체분말(CaS, CaCO<sub>3</sub>, ash)을 고온의 공기와 혼합시켜 CaS를 CaSO<sub>4</sub>로 전환시킨다. 산화기를 거친 고체입자는 Calciner를 통과하며 석회석이 생성회로 전환되며 다량의 CO<sub>2</sub>가 발생한다. 산화기와 Calciner에서 배출되는 기체는 Reducer로부터 유입된 잔여 수증기, 생성회가 생성되면서 분리된 CO<sub>2</sub>, 석탄 자체의 황 및 SO<sub>2</sub>, 미세먼지를 함유하고 있다(Andrus *et al.*, 2005).

Fuel-Flexible Advanced Gasification-Combustion (AGC) 공정은 General Electric Energy and Environmental Research (GE EER)사에서 개발하였다(Riziq *et al.*, 2001). 공정 자체는 HyPr-Ring 공정과 비슷하며, 차별성은 산소전달자로서 수증기 대신 적철석을 이용한다. 공정은 Fig. 4와 같다. 가스화기는 SC반응과 WGS반응으로 수소를 생산하며 750~850°C, 약 20 atm 조건에서 탄산화반응으로 생성회를 환원기로부터 공급받아 석회석을 형성한다. 환원기는 약 900~1000°C, 약 20 atm에서 운영되며, 가스화기로부터 미연석탄과 석회석이 유입되어 CO와 H<sub>2</sub>를 발생시킨다. 이 때 발생하는 CO와 H<sub>2</sub>는 적철석(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 의해 산화되어 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 생성된다. 또한 석회석은 분해되어 CO<sub>2</sub>

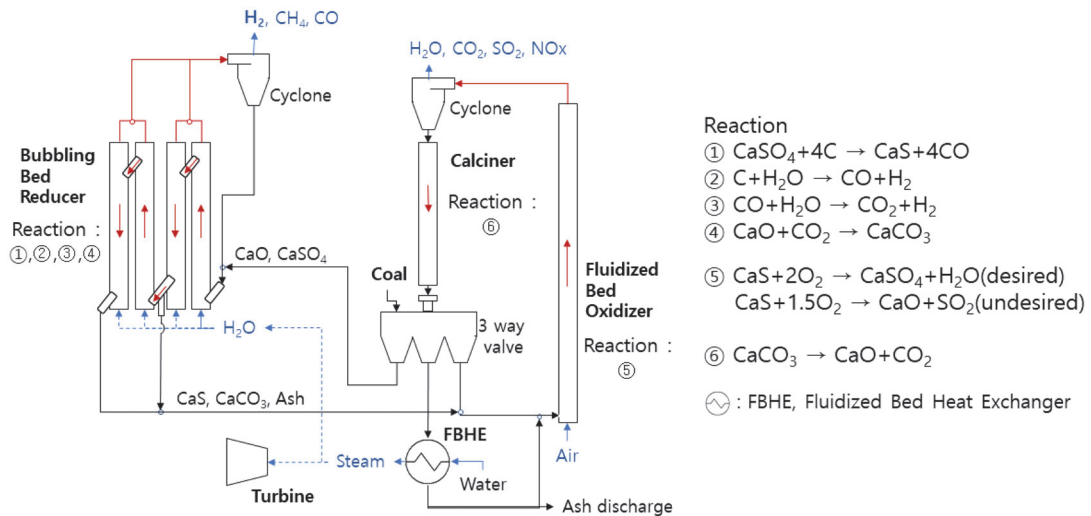


Fig. 3. Schematic diagram of the system of the ALSTOM Hybrid Combustion- Gasification Process(Andrus, 2005, Redrawn).

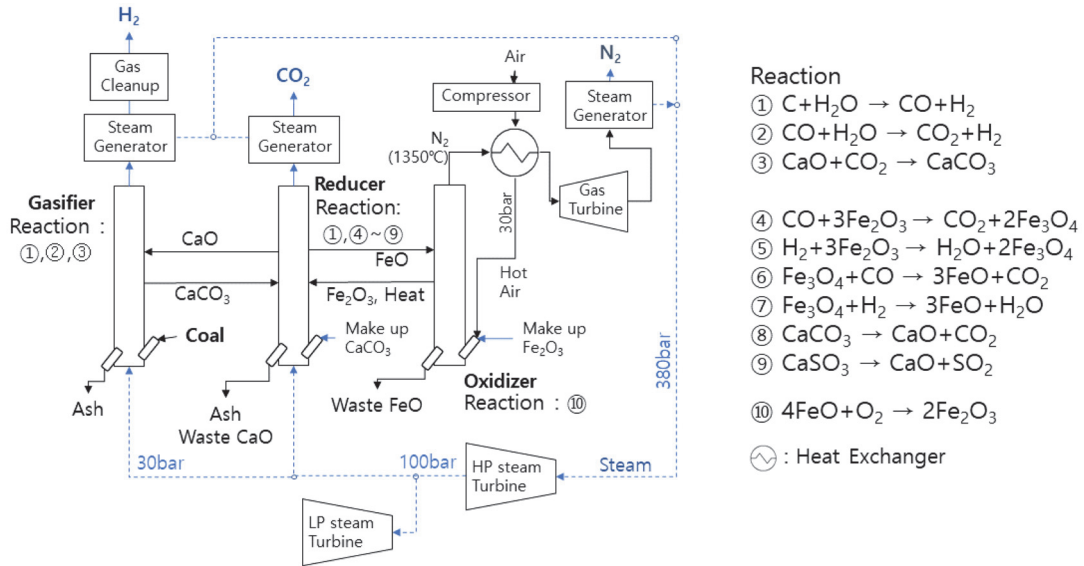


Fig. 4. Schematic diagram of the Fuel-Flexible Gasification-Combustion Process (Rizeq, 2002, Redrawn).

의 발생을 가중시킨다. 따라서 이때 포집되는 CO<sub>2</sub>는 수증기를 제거하면 고농축화가 가능하다. 환원기에서의 화학반응은 흡열반응과 열중립반응이 대부분이기 때문에 산화기에서의 열과 적철석은 산화기로부터 공급받는다. 환원기에서 생성된 생석회는 가스화기로 다시 보내지고 FeO는 산화기로 보내진다. 산화기는 FeO와 열교환기와 압축기를 거친 고온고압의 공기(600°C, 30 atm)와 반응하여 적철석을 생성한다. 적철석 생성반응은 발열반응이므로 산화기의 온도는 약 1,350°C까지에서 운영된다. 산화기에서 형성된 고온의 공기는 산화기로 공급되는 공기를 데우고 가스터빈기를 돌려 전기를 생산하고 뜨거운 적철석 입자를 환원기에 보냄으로서 환원기에 열을 공급하는 역할을 한다. 가스화기, 환원기 및 산화기에서 발생된 수증기는 380 atm의 고압으로 압축되어 증기발전 동력원으로 활용된다(Rizeq *et al.*, 2002).

이 공정에서 수소발생은 가스화기 공정만 고려하면 800°C에서 최대 80% 순도의 수소생산이 가능하며, 석회석과 석탄의 혼합비는 16:1(중량비)일 때 CO<sub>2</sub>발생이 최소화되며, 석회석과 적철석의 중량비 4:1에서 수소생산이 최대로 향상되었다(Rizeq *et al.*, 2001).

2.4. ZECA 공정

Zero Emission Coal Alliance(ZECA) 공정은 가스화기에서 석탄이 수소와 함께 메탄화하여 CH<sub>4</sub>을 형성

시키고 SC반응 및 WGS반응으로부터 생산된 수소를 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)에 주입하여 공기중의 산소와 반응시켜 전기를 생산시키는 발전공정이다. SC반응 및 WGS반응으로부터 수소를 생산할 때 탄산화반응을 추가하여 생성된 석회석을 하소반응시켜 생석회로 다시 재생시키는 looping 시스템이 ZECA 공정에 포함된다(Fig. 5참조). Hydrogasifier에서는 메탄뿐 아니라 경질 탄화수소류들이 부수적으로 발생된다. 이들은 Reformer에서 수증기와 반응하여 수소로 전환될 수 있다. Reformer 공정과 Regenerator 공정들은 각각 상기 CO<sub>2</sub> accepter 공정에서의 gasifier 공정과 Regenerator 공정과 동일하다. Reformer에서 생성된 수소는 이론적으로 Hydrogasifier의 직접메탄 생성과정에 쓰여 고순도의 메탄을 제조하고, SOFC에 투입되어 직접 전기를 생산하는데 충분히 쓰일 수 있다. SOFC는 약 1,000°C 내외에서 작동되는데 이 온도는 Regenerator의 반응온도인 1,010°C와 비슷하여 Regenerator내 고온가스(CO<sub>2</sub>)의 폐열을 활용할 수 있다(Ziock *et al.*, 2001).

ZECA공정은 이론적으로 가능한 개념공정으로 실험적으로 테스트되지 않은 공정이다. 이 공정이 상업적으로 가능하려면 성능이 개선되고 가격적으로 저렴한 대규모의 SOFC의 개발이 선행되어야 한다. ASPEN PLUS 공정시뮬레이션 결과 최대효율은 68.9%로 분석되었고, 이 결과를 바탕으로 경제성 분석 결과 ZECA

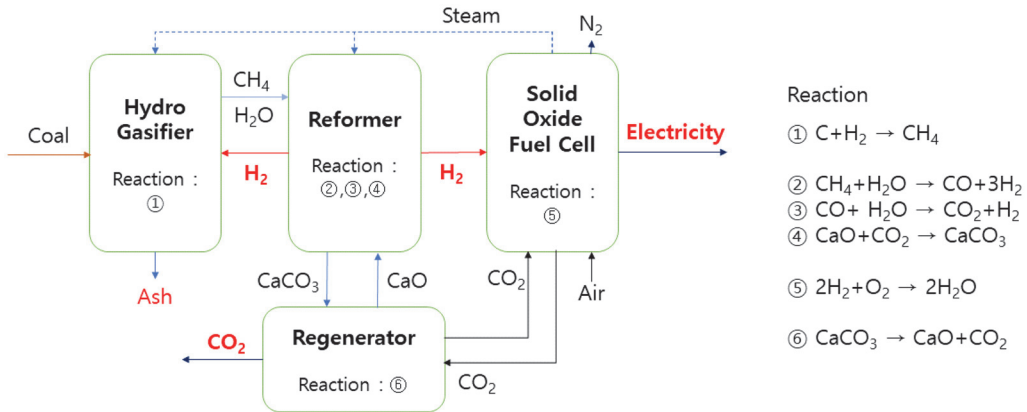


Fig. 5. Schematic diagram of the gasifier system of the Zero Emission Coal Alliance Process(Ziock, 2001, Redrawn).

공정이 상업성을 가지려면 최소 600MW급의 SOFC 플랜트가 지어져야 한다(Nawaz and Ruby, 2001; Słowiński, 2006). 현재 한국에 설치된 최대 SOFC 규모는 2018년 남동발전에서 분당에 설치한 8.3MW급이며, 이로 판단컨대 상업적 ZECA 공정의 건설을 위해서는 아직 많은 SOFC관련 기술개발이 필요로 할 것으로 보인다. ZECA 공정의 또 다른 해결해야 할 과제는 SOFC내의 고온상태를 안정적으로 견딜 수 있는 양극재 소재를 찾는 것이고, 석탄내 황이 SOFC의 내구성을 악화시키고 Reformer내 촉매활성을 악화시키기 때문에 이에 대한 해결책을 마련하는 것이다(Gao et al., 2008).

### 2.5. 수소생산 원료로서의 석탄의 잠재성

석탄을 이용한 수소생산공정 발전의 가장 큰 걸림돌은 앞서 언급한 바와 같이 CO<sub>2</sub>발생이다. 석탄을 연소하는 과정에서 CO<sub>2</sub>의 생성은 필연적이고 이는 ‘온실가스 감축’이라는 메가트렌드를 역행하는 일이다. 가장 이상적인 방법은 CO<sub>2</sub>가 발생하기 전 생성되는 CO의 발생을 최대화시켜서 CO를 아세트산과 같은 다른 화합물로 생산하는 공정이 있다. 또 다른 공정은 CO<sub>2</sub>를 지중저장하는 방법이다. 따라서 현재의 석탄을 이용한 수소생산공정은 CO<sub>2</sub> 지중저장을 위한 CCS와 연계되어야 하기 때문에 입지선정의 한계점이 있다. 지중저장하는 또 하나의 방법은 칼슘이나 마그네슘 광물이나 부산물로부터 광물탄산화를 수행하여 얻어진 탄산화광물을 석회석광산이나 석탄광산 폐광도에 갠내충전하는 방법이 있다. 광물탄산화의 가장 큰 문제점은 칼슘이나 마그네슘 광물이 CaO나 MgO와 같이 활성화 형태로 존재하여야 하는데 현재까지는 이 활성화 물질은

저렴한 비용으로 구하기가 어렵다는데 있다. Ca는 유동상 보일러형태의 화력발전소 석탄회에 존재하여 이를 이용한 광물탄산화가 수행될 수 있다. Mg는 감람석, 사문석이나 석면폐기물로부터 강산에 의해 활성화가 가능하나 산(acid) 약품비용과 향후 중화처리비용을 고려하면 현실적인 방법이라고 볼 수는 없다. 하지만 그럼에도 불구하고 광물탄산화는 CO<sub>2</sub>를 원래 지중에 존재하는 탄산염 물질의 형태로 되돌리는 자연적인 풍화와 같은 원리이기 때문에 지속적으로 경제성을 확보할 수 있는 기술을 확보하는 방안이 개발되어야 한다. 이렇듯 향후 실현가능한 CCUS기술과 연계된다면 석탄은 수소생산을 위한 저렴하면서도 친환경적인 공정의 원료로서의 잠재성이 충분하다. 따라서 석탄을 이용한 경제성있는 수소생산을 위해서는 CCUS의 기술개발이 필수적이다.

## 3. 인조흑연 출발물질로의 석탄

### 3.1. 배경

탄소기초소재 원료로서의 석탄의 활용이 최근 주목받고 있다. 탄소제품 생산을 위한 기초 물질은 피치, 탄소섬유, 흑연이 있다. 이중 대표적인 탄소소재는 흑연이다. 흑연 사용제품은 전극, 실링(seals), 전기모터용 브러시, 고온내화재, 낚시대, 골프클럽, 자동차부품이나 항공기 동체 필러(filler) 등 가벼우면서도 고강도를 요구하는 제품분야와 알루미늄 제련 전해조, 리튬이온배터리내 음극재 등의 원료로서 사용되고 있다. 현재 탄소소재 물질은 주로 석유에서 분리된 석유계 피치로부터 만들고 있다. 석탄액화 연료나 석탄계 피치를 이용한 화학제품의 생산은 석유생산이 제한적이었던 2차

세계대전당시의 독일이나 석유금수조치를 당한 남아프리카공화국에서 상용화한 사례가 있으나 석유파동 이후 장기간의 안정적으로 낮은 유가가 유지되면서 석탄의 탄소원료화는 석유계 피치와 비교하여 볼 때 가격경쟁력이 불리하여 발전이 더딘 측면이 있다. 미국은 무연탄 산지로 유명한 펜실베이니아 무연탄을 중심으로 1990년대부터 무연탄의 Non-fuel로서의 용도에 대한 연구를 수행하여 왔으며, 무연탄을 이용한 인조흑연 제조 가능성 등이 제시되었다(Joseph *et al.*, 2002; Gnesin, 2015). 하지만 아직까지 상업화를 논할 만한 성과가 보고되지는 않았다. 이러한 이유로 인조흑연(synthetic graphite) 제조를 위한 필러원료 또한 석유정제과정에서 발생하는 부산물인 석유계 피치로 만든 탄소섬유, 피치코크, 침상코크(needle coke)가 대부분이다(Cabielles *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2010; Newell *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2018; Yeh *et al.*, 2011). 하지만 장기적 측면에서 대체에너지 점유율 증가에 따른 발전소용 석탄수요의 감소와 지구온난화에 따른 탄소저감 추세와 맞물려 석탄가격은 지속적으로 하락할 것으로 예측됨에 따라 석탄 특히 무연탄을 인조흑연 원료로의 활용 가능성이 기대되고 있다(Cameán *et al.*, 2010; Cameán and Garcia., 2011; Feng *et al.*, 2014).

### 3.2. 무연탄의 구조

무연탄은 석탄종류중에서 고정탄소함량이 92~98%에 이르는 가장 높은 탄소함량을 가지고 있으며, 휘발성물질도 2-8% 정도로 낮다. 무연탄을 구성하는 탄소의 90% 이상이 방향족(aromatic)이며, 10여개에서 최대 100여개의 방향족링으로 구성된 방향족 층(aromatic layer)이 적층된 집합형태를 이룬다(Schobert, 1990).

방향족링은 대부분 6개의 탄소가 6각형으로 구성된 벤젠링이나 가끔 5각형이나 7각형으로 구성되기도 한다. 이런 방향족링들은 평균 30~45개 정도가 결합되어 방향족 층을 이루며, 이 방향족 층들은 3개에서 5개 정도씩 층간간격을 이루며 구성된 것이 기본구조단위(BSU, Basic Structural Units)가 된다. 무연탄은 BSU들이 복잡하게 얽힌 형태로 적층되어 구성되어 있다. 이러한 적층구조는 turbostratic 구조로 불린다(Biscoe and Warren, 1942). 방향족링중 5각형이나 7각형과 같이 불규칙적으로 형성된 링은 방향족 층의 만곡(curvature)형성의 원인이 된다. 이러한 만곡형성은 흑연화 과정에서 평면(planar)형성에 중요한 영향을 미친다(Pappano, 2003).

### 3.3. 무연탄의 흑연화 과정 : 온도 영향

1896년 미국의 발명가 Edward Acheson은 자신이 개발한 로(furnace)를 이용하여 인조흑연 제조에 관한 특허를 취득하였다. 그는 코크분말과 점토를 혼합하여 가압성형물을 만든 후 1100~1200°C에서 열처리하고 2400~2800°C 범위에서 2차 열처리를 함으로서 인조흑연을 합성하였다. 인조흑연의 합성시 밀도, 입도분포, 가압조건, 점토함량을 영향인자로 보았다(Gnesin, 2015). 이 공정은 Acheson 공정으로 알려져 있다.

인조흑연을 제조하기 위해서는 필러(Filler)물질과 결합제(binder)가 혼합된다. 결합제로는 피치를 사용하는 경우가 많으며 필러물질은 coke가 사용된다. 탄소물질은 1000~1600°C 범위에서 무산소 조건에서 탄화되어 coke화될 수 있기 때문에 인조흑연의 원료물질로 사용될 수 있다. 무연탄은 고정탄소를 다량 함유하고 있어서 인조흑연의 원료로 잠재성이 큰 물질이다. 인조흑연 원료로 사용되기 위해서는 무연탄내 무기물을 선별하여 고정탄소의 함량을 대략 90% 내외이고 H/C비가 높고 회분성분이 적은 것을 사용한다(Atria *et al.*, 2002).

Franklin은 다양한 종류의 석탄과 탄소 폴리머 물질의 X-ray 회절패턴을 분석하여 탄소물질을 흑연화되는(graphitizing) 물질과 비흑연화되는(non-graphitizing) 물질로 구분하였다(Franklin, 1951). 흑연화되는(graphitizing) 물질은 보통 1700~3000°C의 온도범위 열처리로 흑연화되지만 열처리된 X-ray 회절패턴은 비흑연화탄소(non-graphitic carbon)의 특성을 보인다. 비흑연화탄소는 몇 개의 그래핀 층의 엣지(edge)끼리 산소원자에 의해 가교결합(cross-linking)으로 공유결합되어 있다. 이 가교결합은 워낙 강력해서 3000°C의 고온이나 분쇄에 의해서도 깨지지 않기 때문에 흑연화되지 않는다. 하지만 흑연화되는 탄소는 이 가교결합이 공유결합보다는 반데르 발스 인력으로 약하게 결합되어 있기 때문에 고온이나 분쇄 공정으로 이 결합이 깨지면서 흑연결정화가 진행된다. 이러한 특성 때문에 비흑연화되는 탄소를 hard 카본이라고도 하며, 흑연화되는 탄소를 soft카본이라고도 불린다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 흑연화되는 탄소는 엣지간 가교결합이 적고 일정방향으로 배열됨에 따라 공극률이 낮은 특성을 보인다. 반면 비흑연화되는 탄소는 그래핀 층 엣지간 가교결합이 강하고 많기 때문에 방향성을 가지지 못하고 공극률이 높음을 알 수 있다.

이렇듯 탄소는 soft carbon과 hard carbon으로 구분할 수 있지만 무연탄은 조금 특별한 특성을 보인다. Franklin은 무연탄은 약 2500°C 이상에서는 다른 흑연



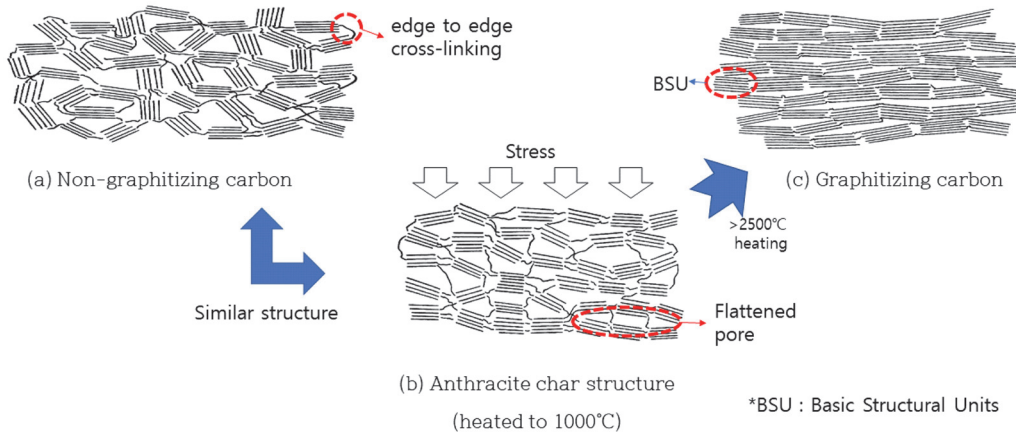


Fig. 6. Structures of non-graphitic carbon(Franklin, 1951, Redrawn).

화탄소(graphitic carbon) 물질보다 흑연화 특성이 우수하다고 하였다(Franklin, 1951). 그녀는 무연탄은 2000°C 미만에서는 많은 가교결합을 가지고 있고 미세공극률이 높은 전형적인 hard 카본의 특성을 보이지만 2500°C 이상의 무연탄 char는 soft카본의 특성을 가지고 흑연으로 결정화가 이루어진다고 했으며, Oberlin과 Terriere도 Franklin의 주장을 뒷받침했다(Oberlin and Terriere, 1975). 무연탄은 이방성(anisotropic) 특성을 가지기 때문에 비록 가교결합이 많다고 하더라도 BSU들이 일정한 방향으로 배열되어 있어서 2500°C 이상에서 흑연화되는 특성을 보인다.

무연탄의 흑연화구조 변형은 2000~2400°C에서 매우 빠른 속도로 진행되고, 더 높은 온도를 가해야만 흑연구조의 미세변형이 발생하는 것으로 나타났으며, 이는 폴리이미드를 이용한 흑연화 과정과 유사하였다(Gonzalez *et al.*, 2003).

장기간의 지중응력을 받은 무연탄내 다량의 미세기공은 평탄화된(타원형) 기공구조(plattened pore structure)로 변형되었다. 이로 인해 2500°C 이상의 고온 열처리에 의해 평탄화한 기공구조의 무연탄은 비흑연화 물질과 다르게 흑연화 특성을 가지며, 평탄화된 기공주변 구역은 다른 구역과 비교하여 상대적으로 급격한 상변화를 받기 쉬워 흑연의 라멜라 구조로 변환시킨다(Oberlin and Terriere, 1975). 또한 단순히 온도의 변화뿐 아니라 가압상태 또는 응력을 받은 상태의 평평한 기공구조가 적으면 흑연화도가 낮음을 확인하였다(Deurbergue *et al.*, 1987). 이렇듯 무연탄의 미세구조는 흑연화에 강한 영향을 미친다. 특히 그래핀 층의

배열로 인한 이방성 특성은 흑연화에 중요한 요소이다(Blanche *et al.*, 1995).

### 3.4. 무연탄의 흑연화 과정 : 무기촉매 영향

흑연화 과정에서 흑연화 온도 다음으로 중요한 메카니즘은 금속탄화물(Metal Carbide)의 형성과 분해이다. 고온에서 유리질의 석유 코크에 철과 규소철 입자가 첨가되면 코크는 촉매 흑연화(catalytic graphitization) 된다(Baraniecki *et al.*, 1969). 철보다 규소철이 흑연화 속도를 더 가속화시키는 특성이 있으며, 촉매의 첨가로 인해 2500~3000°C에 이르는 흑연화 온도를 대략 1500°C까지 낮추기도 한다. 금속산화물은 탄소와 반응하여 금속탄화물 형태가 된 후 용융되면 탄화물은 용융금속내로 용존되고 흑연 결정으로 재결정화가 진행되는 것으로 알려져 있다(Noda *et al.*, 1968).

한편 Boobar는 점토광물, 석영, 황철석, 금홍석 등으로 구성된 무기물질을 함유한 무연탄의 흑연화 연구를 통해서 1200~1300°C에서 흑연화가 진행되는 것은 Brusset이 제안한 탄화물 메카니즘에 의해서 무기물질내 금속이 금속탄화물이 된 후 금속이 기화하면서 흑연결정화가 진행된다고 주장하였다(Boobar, 1954; Brusset, 1949).



촉매 흑연화에 사용되는 금속은 철과 규소뿐 아니라 구리, 니켈, 코발트, 알루미늄, 티타늄 등 다양한 금속

들이 사용될 수 있으며, hard carbon도 흑연화할 수 있다는 것이 여러 문헌들을 통해 확인되었다(Yokogawa *et al.*, 1966; Oberlin and Rouchy, 1971; Schwartz and Bokros, 1967). 이렇듯 금속탄화물의 형성/분해는 유리질의 탄소물질이나 불규칙 배열의 탄소물질(disordered carbon)을 흑연 결정화를 설명하는 중요한 메커니즘이고 무연탄내 함유되어 있는 불규칙 배열의 탄소물질이나 hard carbon의 흑연화에도 영향을 미치는 것으로 보인다.

무연탄내 회분성분은 실리콘, 알루미늄, 철 등 금속탄화물을 생성할 수 있는 출발물질로 사용될 수 있다. Sandra *et al.*은 무연탄내 회분성분의 함량이 18%정도까지 범위에서 회분성분함량이 높으면 흑연과 같은 입자들(flake, microspheres, crystalline aggregates)이 형성되는 양이 증가하는데 이는 회분성분이 무기촉매와 형판(templates)으로 작용하여 흑연결정성장을 도와 흑연물질이 성장한 것으로 판단하였다(Rodrigues *et al.*, 2012).

### 3.5. 석탄으로부터 제조된 인조흑연의 활용성과 잠재성

무연탄은 지구상에 풍부하게 존재하기 때문에 가격이 저렴하고 탄소함량이 높으며, 비흑연화되는 특징을 보임에도 불구하고 2500°C 이상에서는 다른 탄소물질보다 더 흑연화가 잘되는 특징을 가지고 있으며, 높은 밀도와 미세기공이 유연탄에 비해 많은 특성을 보인다. 무연탄을 코크화한 다음 흑연화 온도(2400~2900°C)에서 제조되는 인조흑연은 리튬이온배터리(LIB)의 음극재(anode), 반도체 및 태양전지용 소재, 철강, 알루미늄 제련용 전극봉 등으로 활용될 잠재성이 크다. 특히 중국에 다양하고 풍부한 무연탄으로부터 제조된 인조흑연을 LIB 음극재료의 활용방안이 중국을 중심으로 활발하게 강구되고 있다(Zhewei *et al.*, 2018; Min *et al.*, 2020; Tao *et al.*, 2020). 하지만 아직까지 무연탄의 불순물의 함량은 LIB 음극재 품질인 99.9%의 탄소함량, 수십 ppm 수준의 금속함량 기준을 충족하기에는 역부족이다. 이 때문에 수많은 무연탄으로 제조된 인조흑연 연구에도 불구하고 상용화된 LIB 음극재용 인조흑연 원료로 무연탄 대신 회분성분이 없고 중금속이 적은 석유계 코크를 사용할 수 밖에 없는 실정이다. 인조흑연의 가격차이는 인조흑연 제조단가보다는 불순물 정제비용이 가장 중요한 요소이다. 정제비용을 줄이기 위해서는 불순물이 적은 인조흑연 출발물질의 선정 및 정제기술의 개발이 중요하다. 저품질의 인조흑연은 가격경쟁력에서 중국산에 밀리고 고순화 기술은

일본에 뒤쳐지는 실정이므로 인조흑연의 국산화를 통한 시장 점유율을 높이기 위해서는 저부가가치 제품의 국산화를 통해 중국산 제품과 가격 경쟁을 해야 하고, 인조흑연 고순화 기술개발을 통한 고부가가치화로 일본산 제품과 경쟁을 해야 한다.

## 4. 활성탄 출발물질로의 석탄

### 4.1. 배경

흡착제로 활용되는 활성탄은 용처별로 액체물질 정화용과 기체물질 정제용으로 대별된다.

활성탄은 수처리, 식품, 제약/의료, 자동차, 광업 등 다양한 산업에서 사용되고 있다. 세계시장규모는 2016년 기준 52억 달러(한화 약 5.8조원), 국내시장규모는 2016년 기준 약 1.8억달러(한화 약 2천억원)로 시장규모는 그리 크진 않지만 연평균 성장률은 국내시장은 약 7.6%, 세계시장은 약 9.4%로 높은 편이다(Kim *et al.*, 2019).

활성탄은 기공율이 매우 높고 순수한 탄소로 구성된 물질로 기공의 대부분은 마이크로기공과 메조기공으로 구성되어 있으며 상용제품의 비표면적은 보통 1000 m<sup>2</sup>/g 내외이다. 활성탄의 출발물질은 식물, 석탄, 석유 내 피치 등이 될 수 있다. 활성탄의 마이크로기공의 특징은 가스상이 액상상태에서 오염물과 같은 특정 성분들을 흡착하여 분리하는 분자체(molecular sieve)의 특성 때문에 환경분야에서 많이 활용된다. 최근에는 넓은 비표면적과 동시에 탄소의 전기적 특성, 표면 특성, 열적 특성을 활용하여 커패시터(Saliger *et al.*, 1998), 천연가스저장(Zhou *et al.*, 2005), 흑연복합물(Py *et al.*, 2002) 등으로 용도의 다양성이 확대되는 추세이다.

석탄중에서 무연탄과 갈탄은 열에 의해 상변화가 없는 열경화성(thermosetting) 특성을 보이는 반면, 역청탄은 열에 의해 액상으로 상변화가 발생하는 열가소성(thermoplastic) 특성을 보인다. 따라서 무연탄과 갈탄에서는 그 고유 특성인 미세기공의 발달여부가 최종제품인 활성탄의 성능에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 무연탄은 결정도가 높은 석탄이기 때문에 그만큼 미세기공의 발생가능성이 높지만 흑연화가 진행된 결정구조는 변형이 되려면 많은 활성화에너지를 요구하기 때문에 활성화가 어려운 특징이 있다(Sun *et al.*, 1997). 일반적으로 무연탄은 갈탄이나 역청탄에 비해 고정탄소 함량이 많기 때문에 활성탄 제조시 수율측면에서 유리하고 결정도가 높아 견고한 특성을 가지고

있다. 하지만 흑연화 결정구조는 활성화되지 않기 때문에 무연탄내 흑연화 정도가 낮아야 활성화된 원료로 적합하다.

갈탄은 무연탄에 비해 탄소의 결정도가 낮아서 활성화가 유리한 측면이 있다. 하지만 무연탄에 비해 고정탄소의 결정도가 낮아 미세기공의 양도 적어 넓은 비표면적의 활성탄을 제조하는데 한계점으로 작용할 수 있다.

역청탄(아역청탄 포함)은 열을 받으면 일부 액정상으로 액상화가 되어서 흑연구조와 유사한 코크가 형성된다. 이 과정에서 액정상이 흐르면서 미세기공을 막아 없애기 때문에 활성탄 제조에는 불리한 측면이 있다(Marsh and Neavel, 1980). 역청탄으로 활성탄을 제조하기 위해서는 탄화전 열가스성 특성을 선산화(pre-oxidation)시켜 줌으로서 열경화성 특성으로 바꾸어 주어야 한다. 역청탄은 산화과정을 거치면 탄소 구조들에 교차결합(crosslinks)이 형성되면서 미세기공이 발달되게 된다(Harris and Yust, 1976). 산화과정을 통해 제어가능한 기공구조가 생성될 경우 넓은 비표면적을 가진 활성탄의 제조가 가능하다. 따라서 오늘날 석탄기원 활성탄 제조에는 무연탄보다 역청탄이 더 보편적으로 사용되는 경향이 있다.

#### 4.2. 석탄을 이용한 활성탄 생성 조건

석탄을 이용한 활성탄의 제조공정은 선산화(pre-oxidation), 탄화(Carbonization, or devolatilization), 활성화(activation)의 3가지 공정으로 구분된다.

석탄의 선산화공정은 산화조건에서 200~250°C 내외의 비교적 저온으로 가열하는 공정으로 산화공정을 통해 석탄은 소성특성이 사라지고, 이방성구조의 형성이 억제되며, 기공구조 형성을 위한 미세기공이 발생된다(Pis *et al.*, 1988). 200°C 내외의 저온 산화는 석탄내 방향족 탄소와 불규칙 구조의 탄소를 우선적으로 휘발시켜 없애주고 그로 인해 방향성구조의 규모를 더 넓게 확대시키는 역할을 한다(Ferreras *et al.*, 1993). 이 과정에서 폐기공이 연결기공으로 전환이 시작되며, 270°C에서의 산화시간은 길어질수록 중량변화는 더 커지면서 향 후 탄화 및 활성화시 비표면적의 향상효과가 나타났다(Parra *et al.*, 1996).

탄화공정은 석탄을 500~800°C 범위에서 질소나 아르곤 분위기의 무산소 조건에서 열처리하는 공정으로 이 단계에서는 탈수, 탈수소 등의 분해가 발생하고, 석탄내 산소 결합이 파괴되면서 산소는 수소와 결합하여 수증기 혹은 탄소와 결합하여 CO<sub>2</sub>의 가스화 형태로 배출된다. 이 과정에서도 중량감소가 발생하게 되며 결

과적으로 휘발성물질이 탄화된 고정탄소(char)만 잔류하게 된다(Hassler, 1974).

석탄의 활성화 방법은 약품을 사용하는 화학적 방법과 고온의 수증기를 사용하는 물리적 방법으로 대별된다. 화학적 활성화법에 사용하는 약품은 주로 KOH나 NaOH와 같은 알칼리 물질 등이다. 물리적 활성화법은 수증기나 CO<sub>2</sub>와 같은 고온의 가스를 char와 열적으로 활성화시키는 방법이다. 화학적 활성화법은 물리적 활성화법과 비교해 약품으로 인한 활성화비용이 높지만 최종제품 활성탄의 비표면적이 더 넓고, 활성화 온도를 낮추고 활성화 반응시간을 단축할 수 있다.

물리적 활성화공정은 730~900°C 범위에서 수증기 및 질소나 아르곤 기체 분위기에서 열처리하는 공정이다. 활성화시간은 보통 3~100시간에 걸쳐 진행하며, 제품수율은 20~30%내외이며, 활성화시간이 길어질수록 최종제품의 비표면적이 향상되는 특성을 보인다(Sun *et al.*, 1997). 화학적 활성화공정은 활성화 온도가 상대적으로 낮고 활성화시간이 짧기 때문에 제품수율이 40~50%대로 비교적 높다(Zou and Han, 2001). 단점은 활성화공정 이후 잔류약품을 제거해야 하는 세정공정이 필요하다.

석탄의 화학적 활성화에 가장 효과적인 약품은 KOH로 알려져 있다. 자연수분이 함유된 석탄과 KOH는 보통 1:3비율로 혼합하여 KOH가 석탄내 수분에 용존되게 한 후 110°C 미만 무산소 분위기에서 장기간(1~4일) 건조를 수행한다. 이 후 600°C에서 2시간 탄화한 후 비표면적을 보면 장기간 건조한 후 제조한 활성탄이 가장 우수한 특성을 보였다(Jibril *et al.*, 2007). KOH는 보통 360°C에서 용융하지만 수분이 존재하면 200~250°C에서 용융된다. KOH와 같은 알칼리는 탄소과 반응하면 수소를 생성시키는 반응이 350~600°C에서 발생한다(Yamashita and Ouchi, 1982).



KOH와 반응하는 주변의 탄소는 산화되면서 공극을 남기게 되고 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>나 K<sub>2</sub>O가 생성되면서 공극을 차지하게 된다(Stavropoulos, 2005). 이러한 KOH의 분해 과정은 char의 기공을 생성, 확대시키기 때문에 비표면적 특성이 향상되는 것으로 판단된다.

#### 4.3. 석탄으로 제조한 활성탄의 활용과 문제점

석탄기원의 활성탄은 목질기원의 활성탄과의 차이는 미세기공과 메조기공의 분포차이 및 비표면적차이이다. 보통 석탄기원의 활성탄보다는 야자수 등 목질기원의

활성탄이 비표면적이 넓고 미세기공량이 많기 때문에 유기물질이나 수은 등 오염물질 흡착능력이 우수하게 나타난다. 석탄기원의 활성탄이라도 목질기원의 활성탄보다 넓은 비표면적 혹은 많은 양의 미세기공을 가진 제품은 목질기원의 활성탄을 충분히 대체할 수 있다. 활성탄은 다환 방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)나 폴리염화비페닐(Polychlorinated biphenyls, PCBs) 등 기체상태의 유기물의 흡착서부터 정수나 식품용 액체로부터 악취나 잡내 물질 흡착용 등 다양한 분야에서 흡착제로 활용되고 있다(Amstaetter *et al.*, 2012). 이 외에도 CO<sub>2</sub>흡착제(Ahmad *et al.*, 2018)나 수은 흡착제(Song *et al.*, 2020), 비소흡착제(Li *et al.*, 2014)로의 활용성도 검토되었다.

국내 정수처리용 활성탄 일부와 대기환경용 활성탄은 대부분 중국에서 제조한 석탄기원의 활성탄을 수입하고 있다.

석탄으로 활성탄 제조시 가장 큰 문제점은 석탄에 함유되어 있는 회분물질(mineral matter)이다(Sun *et al.*, 1997). 활성탄 제조과정에서 탄소는 함량의 20~80%에 이르는 중량감소가 발생하는 반면 회분물질은 중량변화가 거의 없다. 따라서 활성화 후 중량을 차지하는 대부분의 물질은 회분성분일 가능성이 많다. 회분성분을 인위적으로 분리하지 않을 경우 비표면적은 매우 낮은 값을 보이기 때문에 실질적으로 활용 가치가 낮을 수 밖에 없다. 따라서 석탄기원 활성탄을 상용화하기 위해서는 출발물질 석탄내 회분성분이 1~3% 수준이어야 한다. 활성화 후 활성탄이 회분성분과 분리가 잘 된다면 다행이지만 회분성분이 활성탄 구조적으로 관여되어 있어서 분리가 어렵다면 출발물질로 부적합하다.

활성탄은 수질이나 대기정화용으로 활용되기 때문에 시장규모와 성장가능성은 매우 높다. 특히 최근 코로나 이슈와 미세먼지 이슈때문에 대기정화용 제품에 대한 잠재적 수요는 매우 높은 편이다. 이를 비추어 볼 때 품질이 낮고 가격이 저렴한 활성탄 시장의 잠재성도 높다고 볼 수 있지만, 우리나라에서는 산업용 고품질 활성탄에 대한 품질규정의 소비재 제품에 대한 기준이 없어 관련 시장자체가 창출되지 않는 문제점이 있다. 소비자 욕구가 다양해지고 대기환경과 위생에 대한 개인적 관심이 높아지는 시대인 만큼 개인환경 및 위생과 관련된 신규시장을 창출하기 위해서는 활성탄도 고품질용과 저품질용으로 필요한 기준마련과 관련 기술개발이 필요하다. 특히 국내 활성탄의 기술수준은 미국의 기술을 100으로 볼 때 60점으로 매우 낮은 수준

인 반면 같은 탄소물질인 탄소섬유는 80점, 카본나노튜브는 95점, 그래핀은 98점으로 매우 높은 수준으로 평가되어, 활성탄 신규 시장창출을 위한 기술의 활성화 및 시장지배력 확장을 위한 정책이 필요하다(Kim *et al.*, 2019).

#### 4.4. 활성탄 원료로서의 석탄의 잠재성

활성탄은 비표면적이 매우 넓고, 높은 전도도와 저렴한 가격으로 인해 슈퍼커패시터로의 잠재성이 높은 후보물질의 하나이다. 하지만 활성탄의 분말형상은 성능 좋은 커패시터 특성을 가진 전극구조를 제작하는데 어려울 수 있다. 이를 극복하기 위해 섬유형의 다공성 나노섬유(porous nanofiber) 활성탄을 제조하는 방법이 연구되어 왔다. 섬유형상의 물질은 전극형태 뿐만 아니라 이온확산이 유리한 3차원 형상의 매크로 공극구조를 가진 물질로 제작하기가 수월하다(Yun *et al.*, 2013). 활성탄섬유(Activated carbon fiber, ACF)는 슈퍼커패시터, 리튬이온배터리 음극재 등 용도로의 활용성이 기대되는 물질이다. 보통 석탄을 원료로 나노섬유를 제조하기 위해서는 출발물질인 석탄이 액상화되어야 한다. 그리고 액화 석탄을 출발물질로 Chemical vapor deposition이나 arc-discharge를 이용한 방법이 나노섬유를 제조하는 방법으로 사용되었다(Qiu *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2010). 하지만 이들 방법은 에너지 소모가 많은 고가의 공정이다. 좀 더 저렴한 방법으로 Zhao는 electrospinning법을 제안하였다(Zhao *et al.*, 2014). 이 방법은 질산 및 황산과 반응 및 중화시킨 유연탄 미분말을, polyacrylonitrile(PAN)이 0.5%(w/v) 함유된 N, N-dimethylformamide (DMF)에 70°C 온도조건에서 용존시킴으로 액화 석탄을 제조하였다. 액화 석탄을 주사기바늘과 흑연종이 사이에 40°C 조건에서 전압(20KV)을 가하여 0.5mm 내径의 주사기바늘을 통과시키면 액화 석탄이 회전하면서 흑연종이에 침착된다. 흑연종이에 침착된 액화석탄은 나노섬유형태이며 침착된 흑연종을 280°C에서 3시간동안 선산화(pre-oxidation) 시킨 후 800°C, 1시간동안 아르곤분위에서 탄화시켜 활성탄을 제조하였다. 제조된 활성탄의 최대 비표면적은 902 m<sup>2</sup>/g이었으며, 1 A/g의 전류밀도하에서 230 F/g의 capacitance를 보여주었다.

이렇듯 액화석탄은 고체석탄으로 활성탄 제조시 필요한 스팀이나 이산화탄소를 이용한 활성화단계 없이 탄화과정만으로도 충분히 넓은 비표면적을 갖는 활성탄 제조가능성이 있음을 알 수 있다. electrospinning 장비를 활용하여 나노섬유를 제조하는 공정 운영단계

는 저렴한 특성을 보이므로 장비자체의 상업화가능성은 매우 높을 것으로 보인다. 문제점은 액화석탄의 제조단가이다. 고비용의 제조단가를 가진 액화석탄보다는 석유계 액상 피치를 나노섬유 제조를 위한 출발원료로 사용하는 것이 아직은 경제적으로 더 유리해 보인다. Zhao의 실험에서 유연탄의 DMF용해도는 약 6%로 매우 낮은 수율을 보이기 때문에 경제성을 확보하기 위해서는 석탄의 직접액화 수율을 높이는 방법의 개발이 필요할 것으로 보인다(Zhao *et al.*, 2014).

### 5. 결 론

석탄은 그 종류에 상관없이 고온고압하에서 수증기 가스와 SC반응과 WGS반응을 통해 수소가스와 이산화탄소를 생산하며, CaO와의 탄산화 반응을 추가하여 이산화탄소를 분리함으로써 고순도 수소가스를 포함한 syngas를 생산할 수 있다. CaO의 탄산화반응을 포함한 수소추출방식으로는 CO<sub>2</sub> accepter 공정, HyPr-Ring 공정, ZECA공정, ALSTOM 하이브리드 연소-가스화 공정, Fuel-Flexible공정이 대표적이다. 가스화공정에서 형성된 석회석은 약 1050°C 내외에서 CO<sub>2</sub>를 기화시키고 CaO형태로 분해되어 다시 가스화공정으로 투입되는 Ca 물질순환(looping)시스템으로 되어 있어서 지속적으로 CO<sub>2</sub>를 발생시킨다. 석탄을 이용한 개질 수소생산공정 발전의 가장 큰 걸림돌은 CO<sub>2</sub>발생이다. 현재까지 제시된 CO<sub>2</sub>처리방법은 CO<sub>2</sub>가 발생하는 WGS반응 전 SC반응을 최대화하여 CO의 발생을 최대화시켜 CO를 아세트산과 같은 다른 화합물로 생산하는 방법이 있다. 또 다른 공정은 CO<sub>2</sub>를 지중저장하는 방법이나 Mg등을 활용한 광물탄산화방법 등이 있다. 석탄을 이용한 개질수소 생산방식은 CCUS(Carbon Capture Utilization & Storage)를 연계하여야 그린뉴딜시대에 대처할 수 있다.

그린뉴딜시대에 사용될 수 있는 석탄의 또다른 용도는 탄소소재의 원료물질이다. 석탄을 직접 원료로 활용할 수 있는 대표적 탄소소재는 인조흑연과 활성탄이다.

인조흑연은 실리콘이나 철 등의 무기촉매의 존재하에서 탄화도가 높은 무연탄 등을 2400~2800°C의 흑연화 온도까지 열처리함으로써 제조될 수 있다. 이렇게 형성된 인조흑연은 출발원료의 결정구조에 따라 구조적 물성에 큰 차이를 보이기 때문에 리튬이온배터리 음극재와 같이 고품질 제품용을 위해서는 적합한 결정구조를 갖는 석탄을 찾아내고 공정조건을 확립하는 것이 중요하다.

석탄기원의 활성탄은 목질기원의 활성탄보다 넓은 비표면적 혹은 많은 양의 미세기공을 가지 제품은 목질기원의 활성탄을 충분히 대체할 잠재성이 크다. 석탄을 이용한 활성탄의 제조공정은 선산화, 탄화, 활성화의 3가지 공정으로 구분된다. 다만 선산화공정은 미세기공이 잘 발달된 무연탄의 경우는 불필요하기 때문에 유연탄보다는 무연탄 활성탄 제조공정이 더 친환경적이라고 할 수 있다. 석탄으로 활성탄 제조시 가장 큰 문제점은 석탄 함유되어 있는 회분물질이며, 회분물질의 존재는 활성탄의 비표면적 품질에 악영향을 준다. 한편 유연탄 등 석탄을 활용한 석탄액화기술은 활성탄소 기반 나노섬유 등 고기능성 탄소소재 제조를 위한 출발원료로서의 잠재성을 높일 기술이 될 것으로 판단된다.

### References

Ahmad, T., Park J.M., Choi S.A. and Lee S.S. (2018) Characteristics of carbon dioxide adsorption with the physical property of activated carbon. *Clean Technology*, v.24, p.287-292.

Amstaetter, K., Eek, E. and Cornelissen, G. (2012) Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: Coal versus biomass-based quality. *Chemosphere*, v.87, p.573-578.

Andrus, H.E., Burns, G., Chiu, J.H., Liljedahl, G.N., Stromberg, P.T., Thibeault, P.R. and Jain, S.C. (2005) ALSTOM's hybrid combustion-gasification chemical looping power technology development. Proc. 22nd Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.

Andrus, H.E., Burns, G., Chiu, J.H., Liljedahl, G.N., Stromberg, P.T. and Thibeault, P.R. (2008) Hybrid combustion-gasification chemical looping power technology development. ALSTOM Technical Report, U.S. Department of Energy National Energy technology Laboratory, Pittsburgh, Pennsylvania, No. DE-FC26-03NT41866.

Atria, J.V., Rusinko, F. and Schobert, H.H. (2002) Structural ordering of pennsylvania anthracites on heat treatment to 2000-2900°C. *Eng. Fuel*, v.16, p.1343-1347.

Baraniecki, C., Pinchbeck, P.H. and Pickering, F.B. (1969) Some aspects of graphitization induced by iron and ferro-silicon additions. *Carbon*, v.7, p.213-224.

Biscoe, J. and Warren, B.E. (1942) An X-ray study of carbon black. *J. Appl. Phys.*, v.13, p.364-371.

Blanche, C., Rouzaud, J.N. and Dumas, D. (1995) Carbon '95: 22<sup>nd</sup> Biennial Conference on Carbon: Extended Abstracts; American Carbon Society: San Diego, CA, p.694.

Boobar, M. (1954) Effect of thermal treatment on the mineral constituents and crystallographic structure of anthracite. PhD thesis in Fuel Technology, Pennsylvania State Univ., University Park, p.45-89.

Braun, T.J., Sloan, D.G., Turek, D.G., Unker, S.A. and

- Vitse, F. (2017) ALSTOM's Limestone chemical looping gasification process for high hydrogen syngas generation. U.S. DOE/NETL Cooperative Agreement No. DE-FE0023497., U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory Pittsburgh, Pennsylvania.
- Brusset, H. (1949) The Graphitization; La graphitization. Bull. Soc. Chim. France.
- Cabiellles, M., Montes-Moran, M.A. and Garcia, A.B. (2008) Structural study of graphite materials prepared by HTT of unburned carbon concentrates from coal combustion fly ashes. *Energ. Fuel.*, v.22, p.1239-1243.
- Cameán, I., Lavela, P., Tirado, J.L. and Garcia, A.B. (2010) On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries. *Fuel*, v.89, p.986-991.
- Cameán, I. and Garcia A.B. (2011) Graphite materials prepared by HTT of unburned carbon from coal combustion fly ashes: Performance as anodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, v.196, p.4816-4820.
- DACO (2014) Trend of market and technology development for graphene and nanomaterial. DACO Industrial Research Market Report 2014-04, 32p.
- Deurbergue, A., Oberlin, A., Oh, J. and Rouzaud, J. (1987) Graphitization of Korean anthracites as studied by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. *Int. J. Coal Geol.*, v.8, p.375-393.
- Dobbyn, R.C., Ondik, H.M., Willard, W.A., Brower, W.S., Feinberg, I.J., Hahn, T.A., Hicho, G.E., Read, M.E., Robbins, C.R. and Smith, J.H. (1979) Evaluation of the performance of materials and components used in the CO<sub>2</sub> acceptor process gasification pilot plant. U.S. Department of Energy Report No. DE85013673.
- Feng, G., Jiangying, Q., Zongbin, Z., Quan, Z. and Beibei, L. (2014) A green strategy for the synthesis of graphene supported Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites from graphitized coal and their supercapacitor application. *Carbon*, v.80, p.640-650.
- Ferreras, J.F., Blanco, C., Pajares, J.A., Mahamud, M. and Pis, J.J. (1993) A Combined FTIR and Textural Study of the Oxidation of a Bituminous Coal. *Spectrosc. Lett.*, v.26, p.897-912.
- Franklin, R.E. (1951) Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *P. Roy. Soc. A-Math. Phys.*, v.209, p.196-218.
- Gao, L., Paterson, N., Dugwell, D. and Kandiyoti, R. (2008) The Zero-emission carbon concept (ZECA): Equipment commissioning and extents of the reaction with hydrogen and steam. *Energ. Fuel.*, v.22, p.463-470.
- Gnesin, G.G. (2015) Carbon in inorganic materials: From charcoal to graphene. *Powder Metall. Met. C+*, v.54, p.241-251.
- Gonzalez, D., Montes-Moran, M.A. and Garcia, A.B. (2003) Graphite Materials Prepared from an Anthracite: A Structural Characterization. *Energ. Fuel.*, v.17, p.1324-1329.
- Harris, L.A. and Yust, C.S. (1976) Transmission electron microscope observation of porosity in coal. *Fuel* v.55, p.233-236.
- Hassler, J.W. (1974) Purification with activated carbon; Industrial, Commercial, Environmental. Chemical Pub. Co. Inc., New York.
- Huang, S., Guo, H., Li, X., Wang, Z., Gan, L., Wang, J. and Xiao, W. (2013) Carbonization and graphitization of pitch applied for anode materials of high power lithium ion batteries. *J. Solid State Electr.*, v.17, p.1401-1408.
- Jeremy R. (2020) The Global Green New Deal (Korean translation edition). Minumsa, 60p.
- Jibril, B.Y., Al-Maamari, R.S., Hegde, G., Al-Mandhary, N. and Houache, O. (2007) Effects of feedstock pre-drying on carbonization of KOH-mixed bituminous coal in preparation of activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v.80, p.277-282.
- Joseph V.A., Frank R.Jr. and Harold H.S. (2002) Structural ordering of pennsylvania anthracites on heat treatment to 2000-2900°C. *Energy & Fuels*, v.16, p.1343-1347.
- Kanniche, M. and Bouallou, C. (2007) CO<sub>2</sub> capture study in advanced integrated gasification combined cycle. *Appl. Therm. Eng.*, vol.27, p.2693-2702.
- Kim B.J., Kim J.S., Kim H., Lim J.S. and Choi Y.C. (2019) Industrial status and technology prospect of activated carbon. Korean Evaluation Institute of Industrial Technology (KEIT) PD Issue Report, v.19-12, p.109-127.
- Li, W.G., Gong, X.J., Wang, K., Zhang, X.R. and Fan, W.B. (2014) Adsorption characteristics of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon. *Bioresour. Technol.*, v.165, p.166-173.
- Li, Z., Hu, C., Yu, C., Adams, H. and Qiu, J. (2010) Preparation and mechanical properties of highly-aligned carbon micro-trees. *Carbon*, v.48, p.1926-1931.
- Lin, S., Harada, M., Suzuki, Y. and Hatano, H. (2005) Process analysis for hydrogen production by reaction integrated novel gasification (HyPr-RING). *Energ. Convers. Manage.*, v.46, p.869-880.
- Liu, T., Luo, R., Yoon, S.H. and Mochida, I. (2010) Anode performance of boron-doped graphites prepared from shot and sponge cokes. *J. Power Sources*, v.195, p.1714-1719.
- Marsh, H. and Neavel, R.C. (1980) Carbonization and liquid-crystal(mesophase) development. 15. A common stage in mechanisms of coal liquifaction and of coal blends for coke making. *Fuel*, v.59, p.511-513.
- Min, Z., Jiawei, Y., Haixia, W., Wenzhuo, S., Jiali, Z., Chenglong, Y., Li, L., Qiaoe, H., Feng, G., Yafei, T., Ye, H. and Shouwu, G. (2020) Multilayer graphene spheres generated from anthracite and semi-coke as anode materials for lithium-ion batteries. *Fuel Proc. Tech.*, v.198, 106241.
- Nawaz, M. and Ruby, J. (2001). Zero emission coal alliance project conceptual design and economics. Proc. 26th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, The Clearwater Conference, Florida, USA.
- Newell, J.A., Edie, D.D. and Fuller Jr, E.L. (2015) Kinetics of carbonization and graphitization of PBO fiber. *J. Appl. Polym.*, v.60, p.825-832.
- Noda, T., Sumiyoshi, Y. and Ito, N. (1968) Growth of single crystals of graphite from a carbon-iron melt.

- Carbon, v.6, p.813-816.
- Oberlin, A. and Rouchy, J.P. (1971) Transformation des carbones non graphitables par traitement thermique en presence de fer. Carbon, v.9, p.39-46.
- Oberlin, A. and Terriere, G. (1975) Graphitization studies of anthracites by high resolution electron microscopy. Carbon, v.13, p.367-376.
- Pappano, P.J. (2003) A mechanism of Pennsylvania anthracite graphitization involving carbide formation and decomposition. Ph.D. Thesis in Energy and Geo-Environmental Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, USA, 27p.
- Parra, J.B., Pis, J.J., De Sousa, J.C., Pajares, J.A. and Bansal, R.C. (1996) Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons. Carbon, v.34, p.783-787.
- Piotr, B., Tomasz, C., Leszek, C. and Magdalena, G.G. (2016) Carbon footprint of the hydrogen production process utilizing subbituminous coal and lignite gasification. J. Cleaner Production, v.139, p.858-865.
- Pis, J.J., Cagigas, A., Simon, P. and Lorenzana, J.J. (1988) Effect of aerial oxidation of coking coals on the technological properties of the resulting cokes. Fuel Process. Technol., v.20, p.307-316.
- Py, X., Daguerre, E. and Menard, D. (2002) Composites of expanded natural graphite and in situ prepared activated carbon. Carbon, v.40, p.1255-1265.
- Qiu, J., Li, Y., Wang, Y., Wang, T. and Zhao, Z. (2003) High-purity single-wall carbon nanotubes synthesized from coal by arc discharge. Carbon, v.41, p.2170-2173.
- Rizeq, G., Lyon, R.K., Zamansky, V.M. and Das, K. (2001) Fuel-flexible AGC technology for production of H<sub>2</sub>, power, and sequestration-ready CO<sub>2</sub>. Proc. 26th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, The Clearwater Conference, Florida, USA.
- Rizeq, G., West, J., R., Frydman Subia, R., Zamansky, V., Wiltowski, T., Miles, T. and Springsteen B. (2001) Fuel-Flexible Gasification-Combustion Technology for Production of H<sub>2</sub> and Sequestration-Ready CO<sub>2</sub>. Quarterly Technical Progress Report No. 5, DOE Award No. DE-FC26-00FT40974.
- Rizeq G., West, J., Frydman, A., Subia, R., Zamansky, V., Wiltowski, T., Miles, T., and Springsteen, B. (2002) Fuel-Flexible Gasification-Combustion Technology for Production of H<sub>2</sub> and Sequestration-Ready CO<sub>2</sub>. Annual Technical Progress Report, U.S. Department of Energy, Washington D. C., No. DE-FC26-00FT40974.
- Rodrigues, S., Suarez-Ruiz, I., Marques, M. and Flores, D. (2012) Catalytic role of mineral matter in structural transformation of anthracites during high temperature treatment. Int. J. Coal Geol., v.93, p.49-55.
- Saliger, R., Fischer, U., Herta, C. and Fricke, J. (1998) High surface area carbon aerogel for supercapacitors. J. Non-Cryst. Solids, v.225, p.81-85.
- Schobert, H.H. (1990) The Chemistry of Hydrocarbon Fuels. Butterworth-Heinemann, Boston, 120p.
- Schwartz, A.S. and Bokros, J.C. (1967) Catalytic graphitization of carbon by titanium. Carbon, v.5, p.325-330.
- Stowiński, G. (2006) Some technical issues of zero-emission coal technology. Int. J. Hydrogen Energ., v.31, p.1091-1102.
- Song, G., Deng, R., Yao, Z., Chen, H., Romero, C., Lowe, T., Driscoll, G., Kreglow, B., Schobert, H. and Baltrusaitis, J. (2020) Anthracite coal-based activated carbon for elemental Hg adsorption in simulated flue gas: Preparation and evaluation. Fuel, v.275, p.117921.
- Stavropoulos, G.G. (2005) Precursor materials suitability for super activated carbons production. Fuel Process. Technol., v.86, p.1165-1173.
- Sun, J., Hippo, E.J., Marsh, H., O'Brien, W.S. and Crelling, J.C. (1997) Activated carbon produced from an Illinois basin coal. Carbon, v.35, p.341-351.
- Tao W., Yongbang W., Guo C., Cheng M., Xiaojun L., Jitong W., Wenming Q. and Licheng L. (2020) Catalytic graphitization of anthracite as an anode for lithium-ion batteries. Energy Fuels, v.34, p.8911-8918.
- Tim, T. (2019) Japan and australia launch an experimental coal to hydrogen expert industry, Forbes.com/sites/timreadgold/2019/07/24/Japan-and-australia-launch - an-experimental-coal-to-hydrogen-expert-industry/
- Yamashita, Y. and Ouchi, K. (1982) Influence of alkali on the carbonization process—I: Carbonization of 3,5-dimethylphenol-formaldehyde resin with NaOH. Carbon, v.20, p.41-45.
- Yang, Y., Pang, Y., Liu, Y. and Guo H. (2018) Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite as novel form-stable phase change material for indoor energy saving. Mater. Lett., v.216, p.220-223.
- Yeh, T.S., Wu, Y.S. and Lee, Y.H. (2011) Graphitization of unburned carbon from oil-fired fly ash applied for anode materials of high power lithium ion batteries. Mater. Chem. Phys., v.130, p.309-315.
- Yokogawa, C., Hosokawa, K. and Takegami, Y. (1966) Low temperature catalytic graphitization of hard carbon. Carbon, v.4, p.459-465.
- Yun, Y.S., Im, C., Park, H.H., Hwang, I., Tak, Y. and Jin, H.J. (2013) Hierarchically porous carbon nanofibers containing numerous heteroatoms for supercapacitors. J. Power Sources, v.234, p.285-291.
- Zhao, H., Wang, L., Jia, D., Xia, W., Li, J. and Guo, Z. (2014) Coal based activated carbon nanofibers prepared by electrospinning. J. Mater. Chem. A, v.2, p.9338-9344.
- Zhewei Y., Yang Y., Huajun G., Zhixing W., Xinhai L., Yu Z. and Jiexi W. (2018) Compact structured silicon/carbon composites as high-performance anodes for lithium ion batteries. Ionics, v.24, p.3405-3411.
- Zhou, Y., Wang, Y., Chen, H. and Zhou, L. (2005) Methane storage in wet activated carbon: Studies on the charging/discharging process. Carbon, v.43, p.2007-2012.
- Ziock, H.J., Lackner, K.S. and Harrison, D.P. (2001) Zero emission coal power, a new concept (No. LA-UR-01-2214). Los Alamos National Lab., NM (US).
- Zou, Y. and Han, B.X. (2001) High-surface-area activated carbon from chinese coal. Energ. Fuels, v.15, p.1383-1386.