

원료탄의 구조와 코크스화

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 정평진
(pyjinchung@reseat.re.kr)

석탄은 그 이용방법에 있어서 일반탄과 원료탄의 두 가지로 분류된다. 전자는 주로 화력발전소나 시멘트 제조 등에서 연료로 이용되는 것으로서, 탄소함유율이 비교적 낮은 역청탄이나 아역청탄의 일부에 해당한다. 후자는 코크스의 원료로서 사용되며, 그 코크스를 이용하여 철광석을 환원하여 철이 제조되고 있다. 원료탄은, 가열할 때 약 400℃부터 용융하는 성질이 있으며, 탄소함유율이 높은 역청탄(탄소 : 82~90%)만이 이용가능하다.

이와 같이 특수한 성질을 가지는 원료탄 매장량은 세계적으로도 한정되어 있으며, 석탄 전체에서 1할 정도이다. 요즘은 신흥국의 급속한 경제발전에 의하여 원료탄 수요가 급격히 증가되고 있으며, 가격 급등과 더불어 장래의 원료탄 고갈문제가 심각화 되고 있다. 따라서 풍부하게 존재하는 일반탄 혹은 기타 이용하지 않던 갈탄을 개질 처리하는 것으로 원료탄 대체로서 이용하기 위한 연구개발이 진행되고 있다.

가열과정에 있어서 원료탄이 용융하고 재차 고화되며, 그 후 건류에 의하여 코크스로 되는 성질(점결성)은, 원료탄이 원래 가지는 화학·물리구조와 가열과정에서 그의 구조변화에 기인하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 원료탄 구조의 특징과 가열할 때 구조변화로부터 양질의 코크스를 제조하기 위해서 필요불가결한 원료탄의 점결성 발현메커니즘에 대해서 해설한다.

석탄의 유기질성분은, 방향족, 지방족탄화수소를 주성분으로 하고, 기타 산소, 유황, 질소 등이 각종 형태로서 함유되어 있다. 갈탄, 일반탄, 원료탄의 화학구조 차이는, 석탄이 오랜 세월에 걸쳐 생성되어 왔던 지중에서 숙성작용(석탄화 작용)의 정도차이에 기인하며, 기타 생성지역의 환경차이가 영향을 미친다. 석탄은 원래 셀룰로오스나 리그닌을 기원으로 하고 있기 때문에, 석탄 화학구조는 그들의 기본구조가 변화된 것으로 구성되어 있다. 즉, 리그닌, 셀룰로오스로부터 탈수, 탈탄산, 탈메탄, 탈수소반응 등 각종 석탄화 작용을

받은 것으로서, 갈탄, 일반탄, 원료탄으로 변화된 것이라고 생각되고 있다.

이들의 일반 골격구조에 있어서는, 석탄화 작용을 그다지 받지 않은 갈탄에서 방향환의 수는 1개 정도로 작고, 나프텐환(포화환), 히드록실기, 카르복실기, 에테르결합 등의 많은 산소를 함유한 구조로 형성되어 있다. 석탄화 작용이 중정도의 경우, 주로 갈탄골격의 탈탄산, 탈수반응에 의하여 산소관능기가 감소되고, 2~3환 정도의 방향환을 기본골격으로 하는 일반탄이 된다. 더욱 석탄화 작용을 받으면, 탈탄산반응 이외에 탈메탄, 탈수소반응이 일어나며, 산소관능기는 감소하여 방향족 비율이 증가하고, 약 3~4환의 방향환을 기본골격으로 하는 원료탄이 된다고 생각되고 있다.

오래전부터 석탄 중에 원래 존재하는 저분자량 성분이 석탄의 유동성, 점결성을 지배한다고 하는 γ 화합물이론이 지배되어 왔다. γ 화합물이란 석탄 중에 함유되는 클로로포름 가용성분으로서, 이것이 높은 점결성을 나타내는 것으로부터 이 성분이 석탄전체의 점결성을 지배한다고 생각되어 왔다. 또한, 석탄을 가열하면 350°C 정도를 초과할 때부터 열분해가 시작되며, 위에서 설명한 석탄 중에 존재했던 양에 추가되어 저분자량 성분이 증가한다.

통상, 석탄이 연화용융을 개시하는 온도는 360~420°C이기 때문에, 이 때 존재하는 모든 저분자량 성분이 점결성을 지배하고 있다는 이론이 제안되었다. 이것이 메타플라스트(metaplast, 열분해로서 생성되는 저분자량성분) 이론이다. 실제로, 석탄의 연화용융 영역인 400°C에서, 이때 클로로포름 가용성분량이 최대라고 보고가 있지만, 한편 Ouchi 등은, 클로로포름보다 양용매인 퀴놀린으로 추출하고, 그 추출율과 석탄의 최고유동도(용융된 상태에서 유동성이 최대로 되었을 때의 정도)가 좋은 상호관계를 나타낸다고 보고했다.

석탄 중의 용제에 가용성분이 석탄의 점결성에 영향을 미치는 것은 용이하 게 예상된다. 즉, 유한의 분자량을 가지는 분자가 많이 존재하면, 가열과 동시에 분자운동성이 증가하고, 용융하기 쉬워지기 때문이다. 단, 원래 석탄은 3차원적으로 가교된 망상의 거대분자로 형성된다고 생각되었기 때문에, 그 망상내부에 극소량으로 존재하는 저분자량성분, 혹은 열분해로서 생성된 저분자량성분이 점결성분이라고 생각되었기 때문이다.

1988년, 원래 석탄 중에는 지금까지 생각되었던 다량의 용제 가용성분이

존재한다는 결과가 보고되었다. Iino 등은, 석탄을 이황화탄소와 N-메틸-2-피롤리디논(CS_2/NMP)의 혼합용제(1 : 1용적비)로서 실온 추출하면, 다량의 원료탄에 있어서, 40~65%의 높은 추출율을 제공한다고 보고했다. 실온의 추출에서 분해도 없고, 또한 용제와 화학반응도 없는 것으로부터 원래 다량의 용제 가용성분이 원료탄 중에 존재하고 있던 것으로 밝혀졌다. 이 결과는 클로로포름 가용성분에 한정되지 않고, 퀴놀린 가용성분, 더욱이 지금까지 용제 불용이었던 많은 성분이 유한의 분자량을 가지는 용제가용인 것을 나타냈다.

원료탄의 점결성은 통상 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로서 가열할 때, 400°C 전후에서 연화용융이 개시되는 온도(연화개시온도) 이후에서 보여 지는 거동으로서, 그 가열장에서의 점결성분량이 기본적으로는 점결성을 지배한다. 위에서 설명한 바와 같이, 이 400°C 정도에서 클로로포름 가용성분량이 최대로 되는 보고가 있다. 실제로는 그 이상의 가용성분이 존재하고 있다.

원래, 원료탄은 유한의 분자량을 가지는 분자의 응집체로 형성되며, 클로로포름 가용성분, 피리딘 가용성분, CS_2/NMP 가용성분, 및 그 이상의 중질성분이 랜덤하게 분포되어 있다. 이들을 3차원적으로 연결하는 결합이 $\pi-\pi$ 상호작용에 의한 비공유결합이다. 방향환 수에 의존하지만, 이 결합은 350°C 정도까지는 안정하고, $200\sim 350^\circ\text{C}$ 가열에서는 거의 응집구조가 유지된다. 그 후, 350°C 이상이 되면 방향환간의 $\pi-\pi$ 상호작용 응집완화가 일어나며, 계 전체의 분자운동성이 급격히 증가하는 것으로 점결성이 발현된다고 생각된다.

통상은 점결성을 나타내지 않는 일반탄이나 갈탄으로부터도 점결성분을 제조하는 것은 가능하다. 즉, 각각의 석탄 중에서 응집구조를 지배하는 상호작용을 완화하고, 그것을 용제에 용해시켜 분리하면 상당히 큰 점결성을 나타낸다. 이 응용기술로서 용제추출법을 이용하여, $360\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 일반탄이나 갈탄으로부터 고성능 점결재를 제조하는 기술개발이 진행되고 있다.

앞으로, 코크스 원료로 되는 자원을 보다 확대하기 위해서는, 일반탄, 갈탄, 바이오매스 등의 개질에 의한 원료화에 추가해서 기공이나 균열생성을 억제 제어하기 위한 첨가제의 개발이 필요하다고 생각된다.

출처 : 鷹齋 利公, “原料炭の構造とコークス化”, 「化學工學(日本)」, 75(9), 2011, pp.547~550

이 분석물은 **교육과학기술부 과학기술진흥기금**을 지원받아 작성하였습니다.