

## 무회분 석탄(AFC)을 바인더로 이용한 코크스의 물리적 및 화학적 특성

김경민 · 김진호 · 리잔디케빈요하네스 · 김규보\* · 최호경\*\* · 전충환†

부산대학교 기계공학부  
46241 부산광역시 금정구 부산대학교63번길 2  
\*부산대학교 화력발전에너지분석기술센터  
46241 부산광역시 금정구 부산대학교63번길 2  
\*\*한국에너지기술연구원 청정연료연구실  
34129 대전광역시 유성구 가정로 152  
(2017년 1월 4일 접수, 2017년 3월 1일 수정본 접수, 2017년 3월 7일 채택)

## Physical and Chemical characteristics of Cokes Using Ash-Free Coal as binder

Gyeong Min Kim, Jin Ho Kim, Kevin Yohanes Lisandy, Gyu Bo Kim\*, Ho Kyung Choi\*\* and Chung Hwan Jeon†

School of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l Univ., 2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Korea  
\*Pusan Clean Coal Center, Pusan Nat'l Univ., 2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Korea  
\*\*Clean Fuel Research Center, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea  
(Received 4 January 2017; Received in revised form 1 March 2017; accepted 7 March 2017)

### 요 약

본 연구에서는 무회분 석탄을 바인더로 첨가한 코크스의 물리적 및 화학적 성질들을 실험적으로 분석하고 강도 향상 메커니즘에 대해 고찰하였다. 또한 제철소에서의 CO<sub>2</sub>저감을 위해 반탄화 과정을 거친 바이오매스 연료를 이용하였다. 무회분 석탄과 함께 팽윤현상(Swelling)이 일어나지 않는 발전용 석탄을 함께 탄화시켜서 전자현미경(SEM)을 이용하여 인터페이스를 관찰하였다. 또한 코크스의 강도 분석을 위하여 I.T.T (Indirect Tensile Test)와 함께, 화학적 구조 고찰을 위하여 <sup>1</sup>H NMR 및 <sup>13</sup>C NMR 분석을 사용하였다. 무회분 석탄의 <sup>1</sup>H NMR 및 <sup>13</sup>C NMR 분석으로 도출된 분자 구조와 코크스 강도의 관계를 도출하였으며, 그 결과 코크스의 강도는 무회분 석탄을 바인더로 첨가함으로써 증가될 수 있음을 확인하였다.

**Abstract** – Coke strength was increased by adding ash-free coal (AFC) binder. In this study, the effect of the AFC binder on the physical and chemical properties of coke was experimentally investigated to understand the molecular mechanism for the improved coke strength. For reduced CO<sub>2</sub> emission in steelmaking industry, torrefied biomass fuel mixed with coal binder is also considered. The interface between the base coal and AFC was thus examined using Scanning Electron Microscope (SEM). The coke strength was commonly measured by performing the indirect tensile test and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy in <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C modes. For comprehensive mechanism study of the enhanced coke strength thus obtained, ordinary coal for thermal power plant use was carbonized with AFC for subsequent SEM examination. The NMR spectroscopy results of coke samples positively revealed that the tensile strength was proportional to the average number of aromatic rings.

Key words: AFC, Coke, Binder, Coke strength

### 1. 서 론

석탄은 전 세계에 고루 분포 되어있는 지하자원이며, 아역청탄과 갈탄은 그 매장량 분포의 절반정도를 차지하고 있다. 그리고 코크스 제조에 적합한 석탄은 강한 점결 특성을 가져야 하는 이유로 사

용할 수 있는 석탄의 범위가 한정적일 뿐만 아니라 높은 등급의 석탄이다. 점결탄의 가격은 높게 책정되어 있으며 그 매장량 또한 매우 적은 양이다. 그러므로 품질을 저해 시키지 않는 선에서 기존 코크스 제조에 사용되던 점결탄의 특성보다 약한 성질을 보이는 보다 값싼 석탄의 혼합비를 높이는 기술이 필요하다. 일반적으로 코크스 강도는 무/약점결탄을 혼합하여 만들어진 코크스에 대해서는 감소하는 것으로 알려져 있지만 용매추출법으로 추출된 무회분 석탄(Ash-Free Coal, 이하 AFC로 칭함)[1,2]의 첨가로 강도의 회복 및 향상이 가능하다.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chjeon@pusan.ac.kr

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 the original work is properly cited.

Shishido [3]에 따르면 무약점결탄의 혼합비를 높임에 따라 혼합 효과로 인한 코크스의 강도를 향상시킬 수 있다는 결과를 말하고 있으며, 이때 사용된 약점결탄은 일본에서 용매추출법으로 만들어진 무회분 석탄인 HPC (Hyper-Coal)을 이용하였다. 마찬가지로 Takanohashi [4]는 추출된 HPC를 35 wt%까지 첨가하여 코크스의 강도를 증가시켰다는 결과를 발표하였다.

이 같은 사실로 미루어 볼 때, 비용적인 측면에서 저 등급 석탄으로부터 추출된 AFC를 코크스를 만들 때 점결탄과 혼합하는 것은 의미 있는 연구가 될 수 있을 것[2]이라 추측된다. 기존 보고된 바에 따르면 평균적인 저등급 석탄의 방향족 고리는 약 1~2개로 알려져 있으며, AFC를 만들기 위하여 사용된 인도네시아산 저등급 석탄인 KCH탄도 그와 비슷한 수준(1~2개)의 방향족 고리를 갖고 있다. 그로 인해 코크스의 강도향상을 예상할 수 없으며 극성 또는 분자 질량의 차이로 인해 모델 화합물과 쉽게 비교되어서는 안된다. 더욱이, 저등급 석탄은 다량의 산소작용기를 함유하고 있기 때문에 혼합된 석탄의 유동도는 현저히 감소될 수 있다. 지금까지 AFC의 분자구조 및 그 효과의 메커니즘에 대한 상세한 원리는 밝혀지지 않았다. Koyano [5]는 peri-condensed 지방족 고리를 가진 물질을 혼합하여 코크스를 제조하였을 때 뚜렷한 강도 증가현상을 볼 수 있었다고 보고하였으며, 여러 가지 poly-aromatic hydrocarbon을 코크스 첨가제로 첨가하였을 때, 방향족 고리의 개수의 증가로 인한 코크스의 강도 증가로 이어졌다는 사실을 확인하였다. 그리고 다양한 등급의 석탄에서 제조된 HPC의 화학 구조에 따른 코크스 강도에 미치는 영향이 평가[6]되었으며, 그것은 HPC의 방향족 고리의 수(aromatic rings)의 증가에 따라 강도가 증가한다고 보고했다. 이에 따라 본 연구에서는 한국에서 만들어진 AFC와 일본의 HPC의 각각의 혼합에 따른 코크스 강도 향상특성을 비교하는 것 또한 시도하였다.

본 연구는 저등급 석탄으로부터 제조된 AFC의 특성분석을 통해 Indirect Tensile Test, 전자현미경과 같은 물리적 특성을 분석하고 NMR 분석을 통한 화학적 분석을 통해 코크스에 미치는 강도 향상 메커니즘을 명확히 하고자 하였고, 점결탄에 AFC를 첨가하여 코크스를 제작하고 코크스 강도 및 분자 구조와의 관계에 대한 영향을 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2-1. 실험 조건

인도네시아 저등급 석탄 중 아역청탄 등급인 KCH탄을 용매추출법으로 추출해낸 AFC [7]가 본 연구에서 사용되었다. AFC는 한국 에너지기술연구원의 0.1 톤/일 규모 실험장치에서 용매추출 공정을 통해 제조되었는데, 석탄의 용매추출을 위한 유기용매로는 비극성인 1-methylnaphthalene (1-MN)이 사용되었으며, 용매추출 공정에서의 반응기 압력은 약 2.5 MPa, 온도는 350 °C 였다. 이러한 조건에서의

용매추출에 의해 석탄의 유기성분이 유기용매에 용해된 추출용액이 얻어지는데 이 추출용액으로부터 두 가지 다른 공정에 의해 고체상태의 AFC를 얻었다. 첫 번째는 추출용액을 상온에서 헥산(Hexane)과 혼합하여 유기용매 중에 용해 되어있던 유기물질을 고체상태로 침전(Precipitation)시킨 후 110 °C에서 건조하여 고체상태의 AFC를 얻는 방법으로서, 이러한 방법에 의해 얻어진 시료를 AFC\_P로 칭하기로 한다. 두 번째는 추출용액을 진공오븐에서 250 °C로 가열하여 유기용매를 증발(Evaporation)시켜 고체상태의 AFC를 얻는 방법이며, 이러한 방법에 의해 얻어진 시료를 AFC\_E로 칭하기로 한다.

코크스 제작 기준 석탄으로는 코크스용 강점결탄인 Coking Coal A를 사용하였다. 그리고 AFC를 코크스 제작 시 바인더로 사용할 때 강도 증가 현상에 대한 원리를 확인하기 위해 탄화과정동안 팽윤현상이 일어나지 않는 현재 국내 발전용 석탄으로 쓰이는 석탄 중 인도네시아산 아역청탄인 KPU석탄을 사용하였다. 이 세가지 석탄들은 세 가지 입자 분포를 가지도록 분쇄되어 분류되었으며 각각 0.15 mm 미만, 0.15~0.38 mm 그리고 0.38~1.00 mm의 입도를 가진다. 반탄화 연료는 연소 연료용으로 가공된 국내산 우드펠릿을 사용하였으며 준비한 시료들을 석영재질의 도가니에 넣어 질소 분위기에서 23 °C/min으로 승온시켜 230~250 °C의 온도에서 30분동안 온도를 유지한 뒤, 100 °C까지 22 °C/min의 속도로 냉각시킨 후 5분간 온도를 유지시킨 후 만든 연료이다. 실험을 위한 샘플을 기준 코크스(Reference Coke), AFC를 코크스용 바인더로 이용한 코크스(3% AFC), 그리고 반탄화 연료를 3% AFC샘플에 첨가한 코크스(3% AFC+Torrefied Fuel)로 분류하였으며, 각 샘플 당 혼합 질량 비율과 그 입도를 아래 Table 1에 나타내었다.

### 2-2. 연료 분석

열중량 분석기(TGA 701, LECO Co., USA)를 이용하여 ASTM 기준에 따라 약 5 g의 사용 시료들의 공업분석을 실시하였다. 이때 사용된 분석기준은 수분의 경우 ASTM D3173-11, 휘발분은 ASTM D3175-11, 회분은 ASTM D3174-12 그리고 고정탄소량은 ASTM D3172-13의 기준에 의거하여 분석되었다. 그리고 원소분석은 상용장비인 Leco-TruSpec Micro CHNS로 분석되었으며 Free-Swelling Index (F.S.I)는 ASTM D720 기준으로 분석되었다. 분석된 물성을 Table 2와 같이 정리하였다.

### 2-3. Solid state <sup>1</sup>H-NMR 측정 방법

AFC의 수소 유형 분포와 방향족성(Aromaticity) 측정을 위해 Solid state <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz Avance II+ Bruker Solid-state NMR, KBSI Seoul Western Center)장치를 사용하였다. 수소 유형은 4가지 유형으로 분류되었으며, 방향족 수소( $H_{ar}$ , 6.0~10.0 ppm)와 세 가지 지방족 수소로 분류[8]되었다. 세 가지 지방족 수소의 경우는, 탄소의 알파위치에 부착된 수소( $H_{\alpha}$ , 2.0~5.0 ppm), 탄소의 베타위치에 부착된 수소( $H_{\beta}$ , 1.1~2.0 ppm), 탄소의 감마위치에 부착된 수소( $H_{\gamma}$ , 0.2~

Table 1. Sample mixing ratio and particle size distribution of coal for coke making processes

Sample	Particle size	Reference Coke	3% AFC	3%AFC + Torrefied Fuel
Coking Coal A	0.38~1.0 mm	33 mass%	33 mass%	33 mass%
	0.15~0.38 mm	33 mass%	33 mass%	33 mass%
	Under 0.15 mm	34 mass%	31 mass%	28 mass%
AFC	Under 0.15 mm	0 mass%	3 mass%	3 mass%
Torrefied Fuel	0.3~0.5 mm	0 mass%	0 mass%	3 mass%

**Table 2. Properties of samples**

Coal Properties		Coking Coal A	AFC_P	AFC_E	Torrefied Fuel
Proximate analysis, (db, wt%)	Moi.	2.46	0.43	0.31	4.07
	V.M.	34.64	77.16	91.61	68.11
	F.C.	54.47	22.30	8.04	26.41
	Ash	8.43	0.11	0.04	1.42
Elemental Analysis, (daf basis, wt%)	C	-	78.58	82.09	54.66
	H	-	8.37	9.10	5.95
	N	-	0.34	0.24	0.18
	O	-	12.44	8.41	39.21
	S	-	0.27	0.16	0.00
HHV (kcal/kg)		7,417	8,483	8,516	5,483
F.S.I		6.1	>4	>4	-

※ Moi. : Moisture, V.M. : Volatile Matter, F.C. : Fixed Carbon, db : dry basis, daf : dry ash free, HHV : Higher Heating Value

1.1 ppm)으로 분류되었다. Chemical shift는 표준물질인 Tetramethylsilane (TMS)를 기준하였다.

**2-4. Solid state <sup>13</sup>C-NMR 측정 방법**

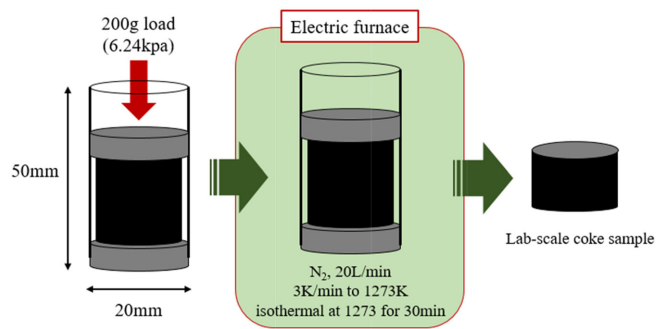
AFC의 산소 유형 분포와 방향족성(Aromaticity) 측정을 위해 Solid state <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz Avance II+ Bruker Solid-state NMR, KBSI Seoul Western Center)장치를 사용하였다. <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼으로 측정된 탄소 유형은 참고문헌[8]에 따라 정의되었으며, 지방족 탄소(C<sub>alip</sub>, 0~93 ppm) 그리고 방향족 탄소(C<sub>ar</sub>, 93~171 ppm)로 분류된다. 본 연구에서는 측정된 NMR 스펙트럼에 대해 세가지 산소유형이 존재한다고 가정하였으며, 그 유형들은 Phenolic hydroxyl group (148~171 ppm) 그리고 Carboxyl group (171~200 ppm)으로 분류하였고, 전체 산소 함량에서 Phenolic hydroxyl group의 산소와 Carboxyl group의 산소를 제외한 남은 부분을 Ether type로 계산하였다.

**2-5. 코크스 강도 실험 방법**

코크스 샘플은 Coking coal A를 기준 점결탄으로 설정하고 AFC(AFC\_P, AFC\_E)와 Torrefied fuel을 각각 3 wt%씩 첨가하는 형태로 제작되었다. 본 연구에서는 Lab-scale의 코크스 제작을 위하여 장비를 설계 및 제작하였으며 Lab-scale Coke-making Apparatus (LCA)의 장비 개략도는 Fig. 1과 같다.

약 5 g의 점결탄, 점결탄과 AFC 그리고 점결탄과 AFC 및 Torrefied fuel이 혼합된 석탄이 약 800 kg/m<sup>3</sup>의 Bulk density로 장입되며 200 g의 load가 전기로에서 온도가 올라가는 동안 지속적인 압력(약 6.24 kPa)을 가해준다. 전기로 내부는 질소가스를 이용한 불활성 분위기 상태로 실온부터 1273 K까지 3 K/min의 승온률을 가지고 가열되며 1273 K에 도달하면 30분동안 온도를 유지시켰다가 질소가스로 냉각된다. 그리고 각각의 조건에 대해 같은 방법으로 코크스 샘플을 제작 하였다.

그리고 강도측정은 Indirect Tensile Test (I.T.T)를 통하여 이루어 졌으며 이는 석탄이나 코크스와 같은 취성재료의 인장 응력 측정을 위해 압축 하중을 이용한 간접적인 강도 측정 방식이며 Miyagawa [9]에 의하여 정리되었다. 만능재료시험기(Universal Testing Machine, KSU-10M, 10 kN)를 이용하여 코크스 샘플에 대하여 가해진 압축 하중이 측정되었으며 코크스에 대한 Indirect Tensile Strength는 다음과 같이 식 (1)을 통하여 분석된다.



**Fig. 1. Schematic of Lab-scale Coke-making Apparatus.**

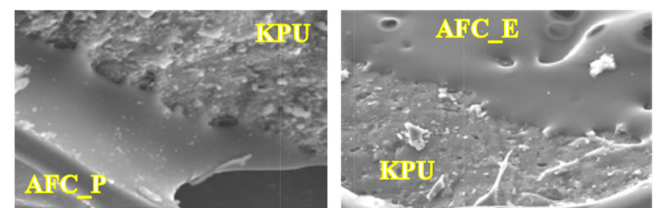
$$S = \frac{4 \cdot P}{\pi \cdot r \cdot l} \tag{1}$$

여기서, S는 코크스의 Indirect tensile strength (MPa), P는 코크스의 failure load (N), r은 코크스 샘플의 직경(mm) 그리고 l은 코크스 샘플의 두께(mm)를 각각 의미한다.

**3. 결과 및 고찰**

**3-1. SEM 이미지 결과 분석**

AFC (AFC\_P, AFC\_E)가 첨가된 KPU석탄이 LCA에서 코크스 제작과정과 동일한 조건으로 탄화과정을 거친 샘플의 Scanning Electron Microscope (SEM) 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. KPU 석탄은 F.S.I를 갖지 않기 때문에 불활성 분위기에서 본래 형태를 잃거나 팽윤현상으로 인한 석탄 입자들끼리의 엉겨 붙음 현상이 발생하지 않는다. 그러므로 AFC만의 Binding 원리를 관찰할 수 있는 조건이 된다. Fig. 2(a)는 KPU석탄과 AFC\_P탄이 함께 탄화된 샘플



**Fig. 2. Analysis of sample morphology by using SEM image. (a) KPU+AFC\_P, (b) KPU+AFC\_E.**

**Table 3. Distribution of hydrogen type and number of hydrogen type per 100 carbons**

Sample	Hydrogen fraction [%]				Number of Hydrogen (-/100 Carbons)			
	H <sub>ar</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>ar</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>
AFC_P	38.5	28.0	16.4	17.2	49.2	35.7	20.9	22.0
AFC_E	38.0	28.8	16.2	17.0	50.5	38.3	21.6	22.6

플의 이미지를 보여주며, Fig. 2(b)는 KPU석탄과 AFC\_E탄이 함께 탄화된 샘플의 이미지를 보여준다. 두 이미지 모두 KPU석탄 입자들은 AFC샘플로 인해 코팅이 되어있으며, 미세 기공구조를 채워주는 형상을 갖고 있다. 이는 Wetted area라고 불리며, 시멘트에 모래, 자갈 혹은 골재 등을 혼합하여 만든 콘크리트와 비슷한 원리로 강도 향상에 도움을 주는 형태의 결합이다. AFC의 Wetted area로 인한 작용은 코크스나 semi 코크스의 강도 증가의 결과에도 도움을 주는 형태로 나타날 것으로 예상된다.

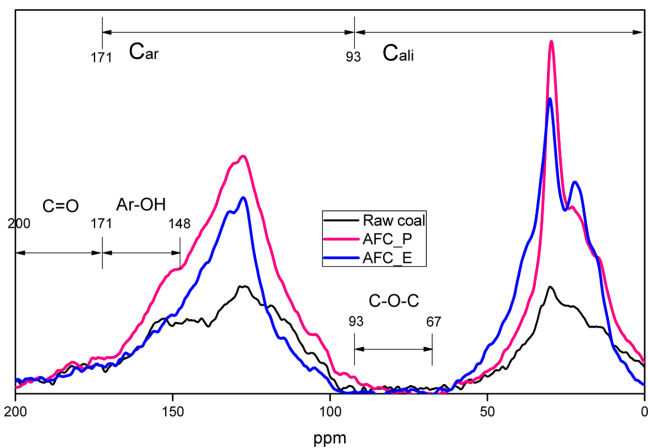
**3-2. NMR 결과**

**3-2-1. Solid state <sup>1</sup>H NMR 분석 결과**

Table 3은 분석된 AFC 2종에 대해 존재하는 4종류의 수소 분율과 100개의 탄소들에 대해서 평균적으로 존재하는 4종류의 수소 개수를 나타내었다. 두 AFC에 존재하는 수소 유형은 비슷한 경향을 보여주고 있다. Aromatic hydrogen의 경우 그 비율은 AFC\_P탄이 0.5%정도 높지만 100개의 탄소 중 평균적으로 Aromatic hydrogen group의 형태로 존재하는 수소의 개수는 AFC\_E탄이 오히려 1.3개 더 많다고 분석되었다.

**3-2-2. Solid state <sup>13</sup>C NMR 분석 결과**

Fig. 3은 KCH탄 원탄과 이로부터 추출된 AFC 2종에 대한 Solid state <sup>13</sup>C NMR Spectrum을 보여주는 그래프이며, TMS를 0 ppm으로 기준하여 표준방법에 의거하여 얻은 결과이다. Table 4는 분석된 AFC 2종에 대해 존재하는 3종류의 산소 분율과 100개의

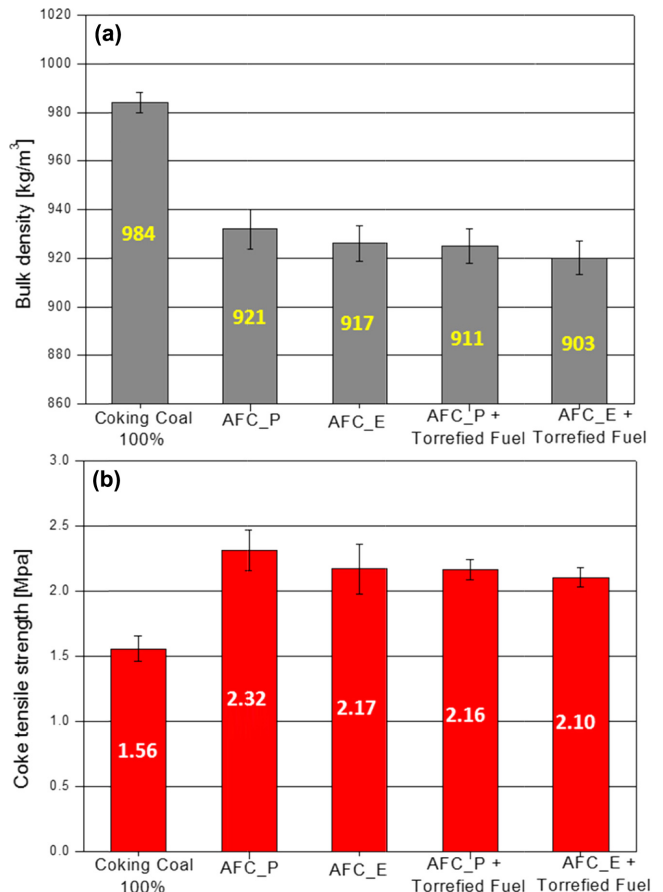


**Fig. 3. Solid state <sup>13</sup>C NMR spectrums of the AFC\_P coal and AFC\_E coal.**

탄소들에 대해서 평균적으로 존재하는 3종류의 산소 개수를 나타내어 정리한 결과이다. Carboxyl group의 경우 그 비율은 AFC\_E탄이 6%정도 높지만 100개 탄소 중 평균적으로 Carboxyl group의 형태로 존재하는 산소의 개수는 오히려 AFC\_P탄이 0.6개정도 많게 존재하는 것으로 나타났으며, Phenolic hydroxyl group의 경우 AFC\_P탄이 AFC\_E탄보다 6.5%정도의 비율을 더 가진 것으로 나타났으며 100개 탄소 중 평균적으로 Phenolic hydroxyl group의 경우도 AFC\_P탄이 AFC\_E탄보다 3.3개 더 많다고 분석되었다.

**3-3. 코크스 장입밀도 및 강도 측정 결과**

앞서 설명하였던 LCA를 이용하여 탄화된 강점결탄 A (Coking coal A) 100%를 이용한 코크스, 강점결탄 A를 기준으로 3%의 AFC (AFC\_P, AFC\_E)가 첨가된 코크스 및 AFC와 반탄화 연료



**Fig. 4. (a) Bulk density of the coke and (b) Tensile strength of the coke.**

**Table 4 Distribution of oxygen type and number of oxygen type per 100 carbons**

Sample	Oxygen fraction (%)			Number of Oxygen (-/100 Carbons)		
	COOH	Ar-OH	-O-(diff.)	COOH	Ar-OH	-O-(diff.)
AFC_P	24.0	66.6	9.4	2.9	7.9	1.1
AFC_E	30.0	60.1	9.8	2.3	4.6	0.8

(Torrefied fuel)가 각각 3%첨가된 코크스의 Bulk density와 Coke tensile strength에 대해 Fig. 4에 정리하였다. Fig. 4(a)에서도 확인할 수 있듯이 Bulk density의 경우 Coking coal A가 100%일 경우에 984 kg/m<sup>3</sup> 인데 반해 AFC가 첨가된 코크스는 AFC의 밀도가 낮은 이유로 그보다 더 낮은 수치를 보이는데, AFC\_P탄이 첨가된 경우 921 kg/m<sup>3</sup>, AFC\_E탄이 첨가된 경우 917 kg/m<sup>3</sup>의 Bulk density를 보여주었다. 본 연구에서 사용된 목질계 우드펠렛으로부터 반탄화된 Torrefied fuel이 첨가된 코크스는 AFC\_P탄, AFC\_E탄이 첨가된 각각의 코크스에 대해 911 kg/m<sup>3</sup>, 903 kg/m<sup>3</sup>의 Bulk density를 나타내었다. Coking coal A와 AFC 및 반탄화 연료를 첨가할 때 강도 변화의 경향은 Fig. 4(b)를 통해 확인할 수 있다. LCA를 통해 제작된 Coking coal A만을 이용한 코크스의 강도는 1.56 MPa로 나타났지만, AFC를 바인더로 이용하여 제조된 코크스의 강도는 AFC\_P탄이 첨가된 경우에 2.32 MPa, AFC\_E탄이 첨가된 경우에는 2.17 MPa로 약 39%~48% 정도 강도가 증가한 것을 보여준다. 이는 AFC가 코크스화 과정 중 바인더로서의 역할을 충분히 수행해 내었으며, 강도 향상을 위한 첨가제로서의 영향을 주는 결과로 사료된다. 제철소에서 이산화탄소 감축을 위한 방법 중 연료를 통하여 직접적으로 이산화탄소 감축을 위해 반탄화 연료를 첨가한 연료에 대해서도 AFC\_P탄과 반탄화 연료를 첨가한 코크스의 강도는 2.16 MPa, AFC\_E탄과 반탄화 연료를 첨가한 코크스의 강도는 2.10 MPa로 기준이 되는 Coking coal A만을 이용한 코크스보다는 강도가 크게 증가하였지만, 본래 점결 및 팽윤현상을 가지다 재고화(Resolidification)현상을 겪으며 강도가 강해지는 점결탄의 비율이 줄어든 이유로 AFC만 첨가된 코크스 보다는 그 강도가 조금 낮은 것을 확인할 수 있었다.

3-4. AFC의 분자구조와 코크스 강도 간의 상호관계 평가

3.2절의 NMR결과를 바탕으로 선행연구자료 및 참고문헌[6]을 참고하여 AFC\_P탄과 AFC\_E탄의 Aromaticity ( $f_a$ )를 도출하였다. 그리고 이를 기반으로 평균 분자모델 내에 존재하는 방향족 고리의 개수를 추측하였으며 그 결과를 Table 5에 정리하였다. Fig. 5는 일 본에서 연구된 저등급 석탄에서 유래된 AFC를 코크스 첨가제로 활용하여 강도 향상의 영향을 분석한 Naoto[6]의 연구자료와 한국에서 만들어진 AFC\_P탄 및 AFC\_E탄을 이용한 본 연구의 결과를 비교한 것이다. Fig. 5에서 테두리가 없이 제시된 각 점들에 대해서 방향족 고리가 없는 0에 위치한 KRS는 KRS석탄만을 이용하여 만들어진 코크스이며, ‘석탄이름-온도’로 제시된 샘플들의 이름은 각각의 온도 분위기에서 추출된 AFC에 대한 평균적인 분자모델에 대한 방향족 고리의 개수에 대해 위치하고 있다. 참고문헌[6]에서 기준 코크스 제조용 석탄인 KRS석탄과 첨가된 HyperCoal의 입도는 본 연구와 동일하며, 첨가비의 경우 질량비로 3 wt%이다. 그리고 전체적으로 추출된 AFC에 대해서 Aromatic ring의 개수( $R_a$ )가 증가할수록 제조된 코크스의 강도가 증가하는 영향을 미치고 있으며, 본 연구에서도 동일한 결과로 나타났다.

Table 5. Aromaticity ( $f_a$ ) and number of Aromatic rings ( $R_a$ ) of the AFC(AFC\_P, AFC\_E)

Sample	Aromaticity $f_a$ ( $\pm 0.03$ )		$R_a$
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	
AFC_P	0.75	0.71	3.4
AFC_E	0.70	0.69	2.9

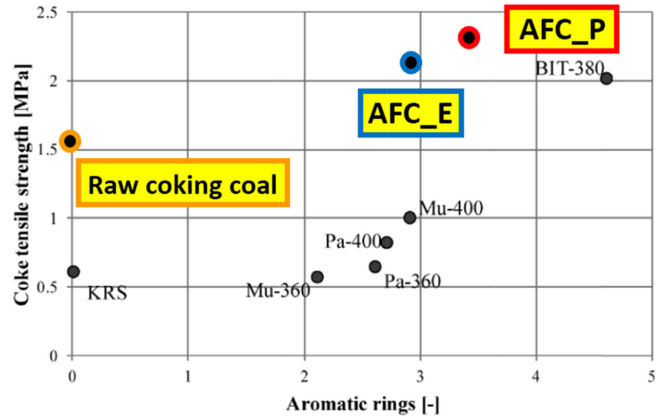


Fig. 5. Relationship between number of aromatic rings of Coal binder and Coke tensile strength.

4. 결 론

본 연구에서는 코크스 제작용 강점결탄에 무회분 석탄을 바인더로 첨가하여 LCA로 코크스를 제작하고 AFC가 제작된 코크스 강도에 대해 미치는 영향에 대하여 조사하였다. SEM, I.T.T, NMR 분석을 통해 AFC가 첨가된 코크스에 대한 영향을 파악하였다.

- (1) AFC를 바인더로서 첨가한 코크스 강도는 증가하는 경향을 확인하였다.
- (2) SEM이미지를 통해 확인한 발전용 석탄과 AFC가 탄화된 형상을 확인한 결과, Wetted area가 넓은 영역에 걸쳐 존재하는 것을 확인하였고 이와 같은 석탄과 첨가제 간의 상호작용이 강도 증가에 영향을 주는 인자로 활용될 수 있다는 것으로 분석되었다.
- (3) AFC와 AFC 및 반탄화 연료가 첨가되어 제조된 코크스는 Bulk density가 감소하였음에도 불구하고 강도는 크게 증가하였고 그 정도는 평균적으로 35%를 넘어서는 정도이다.
- (4) NMR분석을 통하여 방향족성(Aromaticity)를 분석하였으며 AFC의 평균적인 분자모델에 존재하는 방향족 고리의 개수( $R_a$ )를 도출하였다. 이는 제작된 코크스의 강도와 정비례 하는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20131010101810).

References

1. Kwon, H. J., Choi, H. K., Jo, W. T., Kim, S. D., Yoo, J. H., Chun, D. H., Rhim, Y. J., Lim, J. H., Lee, S. H. and Rhee, Y. W., “Comparative Characterization of AFC Precipitated Using Vacuum Drying, Dilution Precipitation and Spray Drying,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 234-238(2016).
2. Choi, H. K., Kim, S. D., Yoo, J. H., Chun, D. H., Lim, J. H., Rhim, Y. J. and Lee, S. H. “An Economic Analysis of Solvent Extraction Process under Mild Condition for Production of Ash-Free Coal,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(3), 449-454(2012).

3. Takahiro, S., Koji, S., Noriyuki, O., Maki, H. and Nobuyuki, K., "Coke Making Technology Using Hyper-coal," *Kobe Steel Eng. Rep.*, **60**(1), 62(2010).
4. Toshimasa, T., Takahiro, S. and Ikuo, S., "Effects of Hyper Coal Addition on Coke Strength and Thermoplasticity of Coal Blends," *Energ. Fuel.*, **22**(3), 1779-1783(2008).
5. Koji, K., Toshimasa, T. and Ikuo, S., "Estimation of the Extraction Yield of Coals by a Simple Analysis," *Energ. Fuel.*, **25**(6), 2565-2571(2011).
6. Naoto, S., Toshimasa, T., Yasuyuki, H. and Hidekazu, F., "Relationship between Chemical Structure of Caking Additives Produced from Low Rank Coals and Coke Strength," *ISIJ Int.*, **54**(11), 2426-2431.
7. Sato, Y., Kushiya, S., Tatsumoto, K. and Yamaguchi, H., "Upgrading of Low Rank Coal with Solvent," *Fuel Process. Technol.*, **85**, 1551-1564(2004).
8. Tadashi, Y., "Structural Analysis of Coal and Coal-derived Oil," *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **35**(1), 1-13.
9. Tsugio, M. and Ichiro, F., "A Study on The Tensile Strength of Coke (I) The Tensile Strength of Blast-Furnace Coke," *J. Inst. Fuel*, **54**(12), 983-993.
10. Kim, S. D., Woo, K. J., Jeong, S. K., Rhim, Y. J. and Lee, S. H. "Production of low ash coal by thermal extraction with N-methyl-2-pyrrolidinone," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(4), 758-763(2008).
11. R. P. Suggate and W. W. Dickinson "Carbon NMR of Coals: the Effects of Coal Type and Rank," *Int. J. Coal Geol.*, **57**, 1-22(2004).