

炭素製品 製造에 관한 研究 (第 1 報)

Coal tar 의 Cutting 條件에 의한 粘結劑로서의 檢討

國立工業研究所

玄 源 達 · 李 柱 性 · 金 熙 旭

(1964. 5. 24 受理)

Studies on the Manufacturing of Carbonaceous Products (I)

Effects of the Binder by Cutting Condition of Coal Tar

Won Dal Hyun, Ju Seong Lee and Hi Wook Kim

National Industrial Research Institute

(Received May 24, 1964)

Abstract

As a practical method to produce the carbonaceous binder, the destructive distillation of coal tar has been studied.

The optimum condition on binder in various temp. and cutting time were examined and the compositions of pitch were also examined in connection with α , β and γ by solvent extraction.

Coke powder was mixed with binder as treated pitch in the proportions of 77% of coke to 23% of pitch, to give a plastic mix which could then be pressed into molding. The properties of baked body after molding was tested.

It was found that cutting of the coal tar at 350°C. for 30 min., at 300°C. for 1 hr., and at 250°C. for 8 hrs. were good condition. Particularly, we found that the cutting of the coal tar obtained by destructive distillation at high temp. and in minimum period of time had shown the best condition for utilization of carbonaceous pitch as binder.

The above mentioned cutting condition results in good quality of pitch which is available to be used as binder in carbon industry.

序 言

炭素製品製造時^{1,3,4,10}에는 Filler 인 Coke 或은 기타 炭素質原料에 粘結劑로서 Pitch 를 添加 捏合하고 成型 後 燒成하여 製品으로 함은 周知의 事實이다. 그러나 이때 使用되는 粘結劑의 選擇 및 處理 如何에 따라 製品의 品質에 크게 影響되며 製品의 良否가 決定된다.

本 研究는 良質의 粘結劑를 얻기 爲하여 Coal Tar 들 各種 條件에서 Cut 한 Pitch 의 化學成分의 檢討와 이를 Pitch Coke 粉末과 混合捏合하여 얻은 半流動性인 物質을 成型하여 燒成後 電極으로서의 必須不可缺한 特性인 壓縮強度, 電氣比抵抗, 氣孔率 및 比重等의 諸

般 條件을 檢討하였다.

原料의 組成 및 裝置

本 研究에 使用한 Filler 로는 仁川 東和化學工業社로 부터 入手한 Pitch Coke 로서 主要成分 및 Pitch Coke 灰分中의 化學組成에 對한 分析値는 各各 Table 1 및 2 와 같다.

Table 1. Composition of Pitch Coke.

Moisture (%)	Volatile Matter (%)	Ash (%)	Fixed Carbon (%)	Specific Gravity (True)
1.22	3.21	3.05	92.0	1.757

Table 2. Chemical Composition of Coke Ash.

SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)
27.87	49.83	2.35	13.04	3.55	Trace

또한 粘結劑인 Pitch를 만들기 위한 Coal Tar는 市販品을 使用하였다. 이 Coal Tar를 常壓에서 乾溜하여 溫度에 對한 溜出量을 測定한 結果는 Table 3과 같다.

Table 3. Effects of Destructive Distillation of Coal Tar.

Distilled Temp. (°C)	0-150	150-250	250-300	300-360	360 over
Distilled Amount (%)	1.60	28.13	7.19	25.00	61.92

成型은 壓縮法을 採擇하여 Press로는 Glassoloid Corp 製(0~10,000 lb/in²)를, Mold는 內徑 20mm×높이 80mm로 製作하고 그 外部에 500W Ni-Cr 線을 감은 圓筒을 自由로 嵌入할 수 있게 하였다.

實驗 方法

1) Coal tar의 乾溜에 依한 Cutting 條件. Table 3에 表示한 Coal tar을 200ml의 硬質 Flask에 一定量씩 取하고 150°C, 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C의 溫度로 區分하여 이를 各各 Crucible furnace 內에 넣고 各 處理溫度到達까지의 溫度上昇速度를 30分으로 一定하게 調節하여 常壓에서 揮發分을 蒸發시키고 所定溫度에 到達한 後부터는 Table 5에 나타난 時間으로 區分 處理하였다. 이 操作으로 얻은 Pitch는 水銀法으로 軟化點을 測定하였다. 또한 이의 灰分 및 固定炭素를 測定하였고 Soxhlet 抽出器를 使用하여 Benzene^{8,9,10}을 溶媒로 하여 抽出液이 無色으로 될 때까지 抽出을 繼續한 後 Benzene 不溶分을 定量하였고 이 結果를 利用하여 粘結力指數를 算出하였다.

$$\text{粘結力指數(\%)} = \text{固定炭素(\%)} - \text{Benzene 不溶分(\%)}$$

2) Pitch의 分別法. Pitch 成分의 分別을 Wheeler 法^{5,6,7}과 對應시킬 수 있는 簡略法^{1,12}에 依하여 다음과 같이 分類하였다.

即 試料인 Pitch를 約 10g 正確히 Beaker에 秤取하고 이에 各各의 溶媒인 Pyridine, Chloroform, Acetone, Ethyl ether 및 Petroleum ether로 溶解分을 溶出시킨 後, 미리 秤量한 濾紙로 濾過하고 溶媒 不溶解殘渣를 圓筒濾紙에 넣어 Soxhlet 抽出器를 使用하여 抽出液이 無色으로 될 때까지 抽出을 繼續하였다.

Pyridine	殘留物을	a%
Chloroform	"	b%
Acetone	"	c%
Ethyl ether	"	d%
Petroleum ether	"	e%

로 하고 下記와 같은 計算에 依하여 Wheeler 法에 依한 分別法인 α, β, γ 成分에 對應시켜 解析하였다.

$$\begin{aligned} \alpha &= a\% \\ \beta &= (b-a)\% \\ \gamma_1 &= (100-e)\% \\ \gamma_2 &= (e-d)\% \\ \gamma_3 &= (d-c)\% \\ \gamma_4 &= (c-b)\% \end{aligned}$$

3) 成型 前述한 Mold를 使用하여 Table 4와 같은 粘度分布를 가진 Pitch Coke 粉末에 Coal tar를 Cut한 Pitch를 粘結劑로 하여 Coke에 對해 23% 添加 後 Pitch의 軟化點보다 40°C 높은 溫度에서 充分히 捏合한 後 미리 豫熱한 Mold에 넣어 壓力을 280~560kg/cm²로 變化시키면서 加壓成型하여 供試品으로 使用하였다.

Table 4. Distribution of Particle Size of Filler.

Sieve (Mesh)	50-70	70-120	120-200	200-270	270 below
(%)	10	15	20	25	30

4) 燒成. 成型品을 黑鉛도가니속에 Filler와 同一한 組成을 가진 Pitch Coke(-20~+30mesh)을 充填한 中央部에 넣어 酸化防止를 하면서 電氣爐內에서 燒成하였다. 이 燒成曲線은 Fig. 1과 같다.

이와 같이 하여 成型 및 燒成이 끝난 試驗品의 電氣比抵抗, 壓縮強度, 比重, 氣孔率, 揮發分, 灰分, 水分 및 固定炭素를 測定하였다. 이 測定試驗은 JIS-R-7201~2에 依하였고 電氣比抵抗은 規格中의 電壓降下法을 利用하였다.

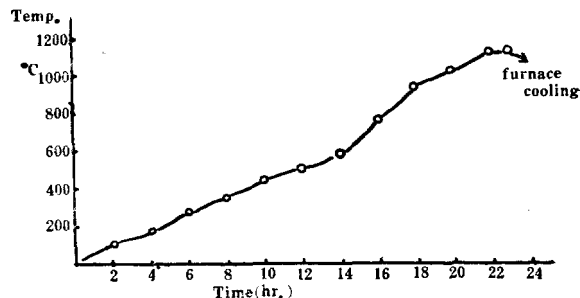


Fig. 1. Firing Schedule for the Bodies.

實驗結果 및 考察

에 表示한 市販品 Coal Tar 을 溫度와 時間을 變化시켜 處理하여 얻은 Pitch 에 對한 結果는 Table 5 및 Fig. 2 와 같다.

1) Coal Tar 의 Cutting 條件 및 成分分類 Table 3

Table 5. Effects of Cutting Condition of Coal Tar.

Sample No.	Treatment		Properties				
	Temp. (°C)	Time (hr)	Softening Point(°C) (Hg-method)	Ash(%)	Benzene insoluble (%)	Fixed Carbon(%)	Fixed Carbon-Benzene Insoluble(%)
1-1	150	15	36.0	0.04	16.4	40.0	23.6
1-2	150	20	41.0	0.04	17.0	40.6	23.6
1-3	150	25	43.0	0.03	18.5	40.7	22.2
2-1	200	4	20.5	0.07	9.8	38.3	28.5
2-2	200	8	49.0	0.04	11.0	44.4	33.4
2-3	200	12	57.5	0.05	11.2	44.9	33.7
2-4	200	16	62.1	0.03	12.8	48.9	36.1
3-1	250	4	43.5	0.03	9.3	42.0	32.9
3-2	250	8	58.5	0.05	12.5	48.8	36.3
3-3	250	12	88.0	0.14	32.2	56.1	23.9
4-1	300	0.5	43.5	0.09	19.0	45.2	26.2
4-2	300	1.0	69.0	0.10	21.2	61.2	40.0
4-3	300	1.5	85.5	0.15	24.3	61.8	37.5
3-4	300	2.0	110.5	0.09	36.3	64.5	28.2
5-1	350	0.5	74.5	0.07	24.4	56.7	32.3
Pitch*	—	—	70.0	0.14	13.3	49.4	36.0

*Sampling has been made at local market. Maker is unknown.

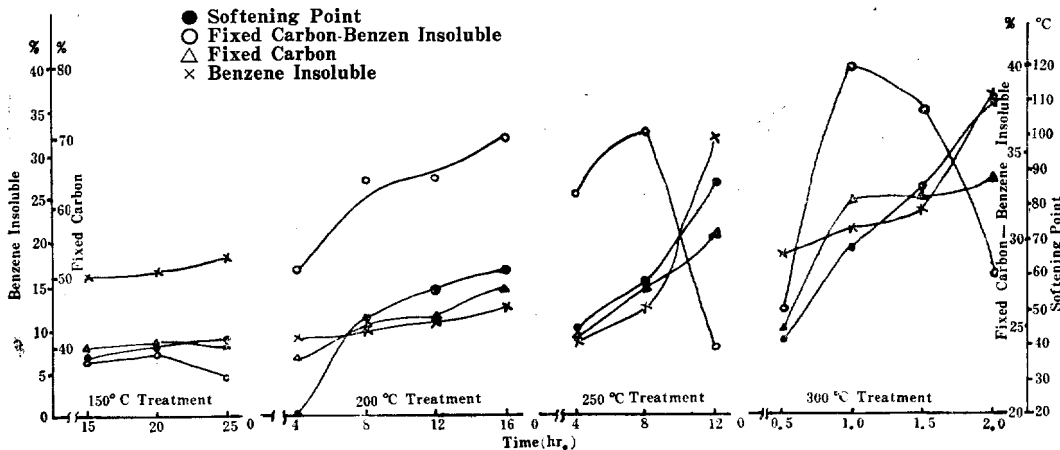


Fig 2. Effect of the binder on treated temp. and time.

Fig. 2 및 Table 5 를 보면 低温에서 處理한 것은 固定炭素, Benzene 不溶分 및 軟化點이 時間延長에 따라 增加하나 이에 隨伴하여 粘結力指數는 大體로 減少하였다. 한편 溫度上昇에 따라 粘結力指數는 顯著하게 增加하나 高温이 되면 짧은 時間의 間隙差로 軟化點 및 Benzene 不溶分の 急増과 同時에 粘結力指數의 急激한 減少를 나타내므로 大概 軟化點 75°C 以上을 넘지 않

는 範圍가 좋으며 低温에서 Coal tar 를 長時間 Cut 한 Pitch 보다 比較的 高温에서 短時間 處理한 것이 粘結劑로서 좋았다.

또한 이의 各種 Cut 한 生成物에 對한 成分分析 結果는 Table 6 과 같다.

即 高分子 Ulmin 質인 α 成分은 溫度上昇 및 時間經過에 따라 增加하였고 높은 溫度에서 比較的 빠른 增

Table 6. Composition of Pitch.

Sample No.	α (%)	β (%)	Total γ (%)	γ_1 (%)	γ_2 (%)	γ_3 (%)	γ_4 (%)
Coal tar*	1.01	7.96	93.03	45.95	33.65	5.07	8.36
1-1	1.14	8.04	90.82	41.82	33.07	5.06	10.87
1-2	6.20	7.81	85.99	33.82	34.40	4.99	12.78
1-3	11.45	8.07	83.48	33.34	31.27	5.85	13.02
2-1	2.41	8.88	88.71	43.77	31.71	4.83	8.40
2-2	11.93	8.20	86.87	32.09	32.63	8.27	13.88
2-3	11.27	8.14	82.59	28.12	33.21	5.25	16.01
2-4	14.23	8.15	81.63	26.34	29.10	10.17	16.02
3-1	9.85	8.09	82.06	42.80	22.19	5.55	11.52
3-2	13.29	8.52	78.19	35.83	23.37	6.01	12.98
3-3	20.28	7.23	72.49	29.26	23.03	6.32	13.88
4-1	10.58	8.01	81.81	30.03	35.45	6.01	9.32
4-2	13.71	6.96	81.33	24.78	34.56	9.08	12.91
4-3	23.50	6.57	70.93	20.27	27.15	9.13	13.38
4-4	28.51	6.28	65.21	19.56	26.39	9.23	10.03
5-1	17.68	6.05	76.27	24.09	29.21	8.52	14.45
Pitch*	6.59	8.97	84.44	25.69	34.13	11.61	12.99

*Sampling has been made at local market. Maker is unknown.

加率을 나타냈다. 低分子 Ulmin 質인 β 成分은 粘結劑에 舍有된 成分中에서 가장 有害한 膨脹成分으로 低温에서 Cut 한 粘結劑보다 오히려 高温에서 짧은 時間 Cut 하여 얻은 軟化點 70°C 前後의 Pitch 에서 顯著한 減少를 보였다. 이것은 300°C 以上에서 β 成分의 減少로 粘着力에 有害한 大部分의 膨脹成分이 揮散하였다고 볼 수 있다. 主粘結部分인 γ 成分은 溫度 및 時間의 經過에 따라 減少하나 軟化點 70°C 前後의 Pitch 로서 大略 Bitumen 質이 75~80%인 것이 粘結劑로서 適合하였다.

2) Cut 한 粘結劑의 選擇. Table 5 에 表示한 各種 粘結劑인 Pitch 를 粉碎하여 微粉으로 만든 것 23 部와 Table 4 에 表示한 Coke 粉 77 部를 잘 混合捏合한 後 Pitch 의 軟化點보다 約 30°C 높게 豫熱한 Mold 에 넣어 500kg/cm² 의 壓力으로 5 分間 加壓하고 이 成型品을 Fig. 1 과 같은 燒成速度로 加熱하여 豫備實驗 成型

Table 7. Preliminary Test for Bodies.

No.	Compressive strength(kg/cm ²)	No.	Compressive strength(kg/cm ²)
1-1	125	3-1	160
1-2	130	3-2	260
1-3	140	4-2	280
2-1	165	4-3	210
2-2	180	5-1	280
2-3	240	pitch*	270
2-4	100	asphalt**	50

*,** Sampling has been made at local market.

品으로 하였다. 各 試驗品の 壓縮強度를 測定하여 粘結力과 燒結力을 檢討하였으며 이의 結果는 Table 7 과 같다.

※ 4-4는 硬 Pitch 임으로 成型이 困難하였다.

※※ Asphalt 를 粘結劑로 Filler 에 對하여 23% 添加 成型後 燒成한 것은 甚한 膨脹을 이르게 龜裂이 發生하였다.

本 實驗은 Table 7 에서 壓縮強度 240kg/cm² 以上인 2-3, 3-2, 4-2, 5-1 의 處理 Pitch 와 市販品 Pitch 를 使用하였다.

3) 成型壓力에 對한 影響. Filler 에 對하여 市販品 Pitch 23%를 加하여 成型時의 壓力을 變更시키면서 成型品을 燒成한 後, 이의 諸般 特性을 測定한 結果는 Table 8 및 Fig. 3 과 같다.

Table 8. Effects of Molding Pressure.

Sample No.	1	2	3	4
Molding Press(kg/cm ²)	280	350	500	560
Binder(23%)	Pitch*	"	"	"
Resistivity(Ω -cm) $\times 10^{-4}$	83	81	70	71
Compressive Strength(kg/cm ²)	260	260	270	280
Specific Gravity(True)	1.890	1.890	1.891	1.891
" (Bulk)	1.381	1.383	1.390	1.400
Porosity(%)	27.0	26.9	26.5	26.0
Volatile Matter(%)	0.96	1.00	1.15	1.09
Ash(%)	2.08	2.17	2.32	2.75
Moisture(%)	1.03	0.50	0.42	0.37
Fixed Carbon(%)	95.98	96.33	96.18	95.79

* Sampling has been made at local market. Maker is unknown.

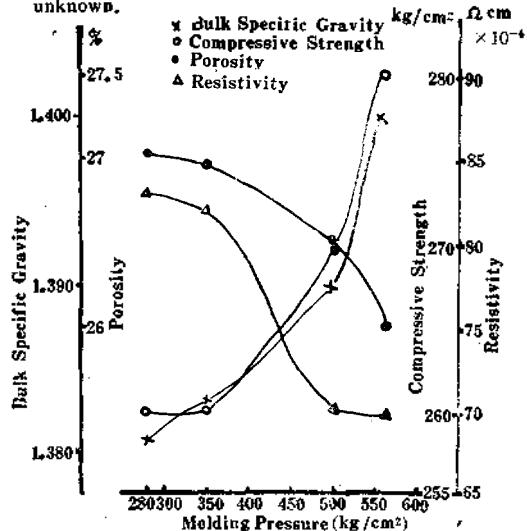


Fig. 3 Relation between Molding Pressure and Properties of Body.

Fig 3을 보면 成型壓力이 增加함에 따라 氣孔率, 水分 및 電氣比抵抗은 顯著한 減少를 보이며 500~560 kg/cm² 사이의 壓力下에서는 電氣比抵抗의 變化가 없었다. 역시 成型壓力에 比例하여 假比重 및 壓縮強度는 增加하였다.

4) 添加 粘結劑에 따른 試驗品의 特性. 豫備 實驗에서 選擇한 5種의 粘結劑를 Filler인 Coke와 捏合 成型後, 燒成한 試驗品의 諸般 特性은 Table 9와 같다.

選擇한 粘結劑로서 試作한 試驗品의 特性을 나타낸 Table 9를 보면 低溫에서 長時間 處理한 Pitch보다 비

較的 高溫에서 短時間 處理한 Pitch를 使用했을 때 固有抵抗 및 氣孔率의 減少를 나타내고 假比重, 眞比重 및 壓縮強度의 增加를 나타낸다. 이는 β 成分인 膨脹成分의 減少 및 遊離炭素의 增加로 인한 燒成物의 固定炭素 增加에 따라 炭素原子 사이에 緻密한 結合을 形成한 것으로 생각된다.

Table 8 및 9에 強度로서 壓縮強度만 測定한 것은 供試品이 直徑 20mm × 길이 25mm의 小片이었으므로 抗折力 및 引張強度의 測定이 不可能하였던 까닭이다.

Table 9. Effects of Binder.

Sample No.	1	2	3	4	5
Molding Press. (kg/cm ²)	500	500	500	500	500
Binder (23%)	2-3	3-2	4-2	5-1	pitch*
Resistivity (Ω -cm) × 10 ⁻⁴	85	75	69	71	70
Compressive Strength (kg/cm ²)	240	260	280	280	270
Specific Gravity (True)	1.885	1.887	1.903	1.902	1.890
" (Bulk)	1.324	1.361	1.391	1.440	1.390
Porosity (%)	29.8	27.8	26.9	24.3	26.5
Volatile Matter (%)	1.16	1.21	0.90	1.11	1.15
Ash (%)	2.13	2.18	2.11	2.18	2.32
Moisture (%)	0.35	0.45	0.43	0.51	0.42
Fixed Carbon (%)	96.26	96.16	96.56	96.50	96.01

*Sampling has been made at local market.

結 語

以上の 實驗結果를 綜合해 보면

1. 良質의 粘結劑를 얻는 데는 Coal tar의 Cutting條件으로서 200°C에서 12時間, 250°C에서 8時間, 300°C에서 1時間 및 350°C에서 30分間 處理하여 Cut함이 良好하여 特히 高溫에서 短時間 處理하여 軟化點 70°C前後의 것을 얻는 것이 좋다.

2. Pitch의 成分分類에 있어서는 粘結力指數等을 檢討한 結果와 같이 高溫에서 너무 硬化하지 않을 程度로 短時間 Coal tar를 Cut하면 有害成分인 β 成分의 顯著한 減少를 나타내며, 全 γ 成分의 含量이 75~80%程度인 Pitch가 炭素製品製造時의 粘結劑로서 最適임을 알 수 있다.

3. 成型壓力의 增加는 成型品의 強度 및 諸般性質을 向上시켰으나 500kg/cm²程度 以上の 成型壓力이면 一般 炭素製品의 所定 性能을 充足시켰다.

引 用 文 獻

- 1) 山田: 工化 62, 1336(1959).
- 2) 山本: 化學工業時報 P. 20, 7th Dec., P. 22, 14th Dec., P. 22, 21st Dec., P. 19, 28th Dec. (1940). P. 22, 11th Jan., P. 18, 18th Jan. (1941).
- 3) Peter A. H. Tee and Brain L. Tonge, *J. Chem. Ed.*, 40, 117 (1963).
- 4) 植田: "炭素製品" 碩學書房, 名古屋 (1950)
- 5) J. Wheeler; *J. Chem. Soc.*, 100, 16(1910).
- 6) M. J. Burgess and R. V Wheeler, *J. Soc. Chem. Ind.* 30, 606 (1911).
- 7) F. Fischer; *Brenn. Chem.* 5, 299 (1924), 6, 33 (1925).
- 8) 香坂·吉川, 工化 53, 236 (1950).
- 9) 田中·諷訪, 電化 14, 15 (1946).
- 10) 蒙沼: 工化 56, 516 (1953).
- 11) C. L. Mantell; "Industrial Carbon", D. Van Nostrand Co. N. Y. 2nd ed., (1947).
- 12) 園田, 炭素 1, 61 (1950).