DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 16, No. 5, 1972
Printed in Republic of Korea

國產無煙炭의 燃燒反應機構에 關한 硏究

黃 正 儀·孫 武 龍*
慶北大學校 化學科

(1972. 7. 14 接受)

A Study on Combustion Reaction Mechanism of Korean Anthracites.

Jung Euy Hwang and **Moo Young Son**
Deparment of Chemistry, Kyung pook University

(Received July 4, 1972)

要 約 DTA에 依한 國產無煙炭의 燃燒反應過程을 速度論的으로 解析할 수 있는 아래의 關係式을 導出하였다.

$$K=-\frac{C_s \cdot W_0}{\Delta H \cdot \Delta C \cdot M \cdot S_A}\left(\frac{dy}{dt}+A(y-y_s)\right)$$

이 式을 利用하여 各炭種에 對한 活性化 energy 값을 求한 結果 非黑鉛性炭種은 40 Kcal/mole, 黑鉛性炭種은 45kcal/mole 로서 炭化度가 增加되면 活性化 energy 값이 增加된다는것을 알았다.

無煙炭을 空氣中에서 燃燒시킬때 溫度에 依하여 $d_{(002)}$ X-線回折强度가 점차적으로 커지는 現象으로부터 無煙炭中의 一部가 層構造(黑鉛化)로 變化됨을 알았으며 이 變化된 層構造에 生成된 CO_2의 一部가 接觸分解되여 다시 CO로 환원됨을 알았다.

그리고 無煙炭의 反應性을 左右하는 活性基의 種類는 −OH, −SH, −NH, $-CH_2-CH_3$, 및 −CO, −COC−, −COOH가 存在하며 IR로서 炭化度를 測定할 수 있었다.

Abstract The rate Constants and energies of activation for the Combustion reaction of Korean anthracites have obtained by DTA method using the following rate equation derived by authors.

$$K=-\frac{Wo \cdot Cs}{\Delta H \cdot \Delta C \cdot S_A \cdot M}\left[\frac{dy}{dt}+A(y-y_S)\right]$$

The anthracites of various ranks were treated at the different temperatures in the furnace.

The probable combustion reaction mechanisms have discussed with the results obtained by the X-ray diffraction method, IR spectroscophic analysis, and gas chromatography.

By the in tensity of d(002) Values, it was confirmed that a parts of the amorphous carbon was converted to graphite form by heat treatment.

The appreciable amounts of CO gas were expeled in the combustion process and it appeared that a little amount of the gas came from the catalytic decomposition of anthracites,

The functional groups such as −OH, −SH, −NH, $-CH_2-CH_3$, −CO, −COC−, and poly-condensed aromatic rings in anthracites have observed by IR spectrophotometric analysis.

1. 緒 論

示差熱分析裝置를 利用한 從來의 諸研究는 DTA의 Peak 面積에서 enthalpy를 算出하거나 Peak의 높이나 모양, 面積, 半價幅 및 反應初期 및 終了溫度에 미치는 諸現象에 關한 研究가 大部分이었으며 速度論的으로 解析한 例는 거의 없었다. 그후 Freeman[1], Borchardt[2], Blumberg[3], 和田[4], Reed[5] 等은 試料內의 溫度分布를 無視하고 熱의 移動만을 取扱한 (1)式과 같은 初期理論式에서 出發하여 反應速度關係式을 얻었다.

$$\Delta H = KA \tag{1}$$

ΔH;Enthalpy. K;Constant

A; DTA peak area.

그런데 Soulé[6], Nagasawa[7], Boersma[8], 는 (1)式에서 enthalpy와 peak area 間의 比例定數 K는 試料의 熱傳道率을 含有하고 있을 뿐만아니라 試料의 種類나 充塡狀態에 따라 K값이 變함으로 試料內의 微小體積에 對한 熱의出入, 發生, 吸收도 考慮해야 한다고 했다. 吉村 太, 光井信二[9]는 500° C 以下의 低溫에서 石炭類에 對해서 不活性物質이라고 生覺되는 Al_2O_3, SiO_2 等을 混入시켜줌으로서 再現性있는 單一 peak는 얻을수 있었지만 熱分解過程을 速度論的으로는 取扱치 못했다. 따라서 本研究에서는 前報[10]에 이어 DTA에 依한 國產無煙炭의 燃燒反應을 速度論的으로 取扱할 수 있는 燃燒反應速度式導出과 溫度變化에 따른 無煙炭의 炭化過程, 構造變化 그리고 無煙炭內의 活性基의 種類, 燃燒時의 諸反應을 DTA, IR, X-ray, gas chromatography等을 利用하여 광범위하게 考察하였다.

1.1 理論 無煙炭의 燃燒過程을 速度論的으로 論義키 위하여 示差熱解析曲線을 半定量的으로 취급한 아래의 Vold[11]의 式에서 出發하였다.

$$\frac{\Delta H}{Cs}\cdot\frac{dx}{dt} = A(y-y_s)+\frac{dy}{dt} \tag{2}$$

ΔH; Enthalpy t; Time

Cs; Heat Capacity of samples

x; The fraction of the sample transformed.

y_s; Base line of DTA peak

y;Height of DTA peak at any time t.

A; Constant.

(2)式을 炭素의 燃燒反應에 利用키위하여 本研究者는

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dw}{W_o dt} \tag{3}$$

라 놓고 (3)을 (2)에 代入 (4)式을 얻었다.

$$-\frac{dw}{dt} = \frac{Cs\cdot W_o}{\Delta H}\left[\frac{dy}{dt}+A(y-y_s)\right] \tag{4}$$

Wo; Initial weight of carbon

한편 carbon brush 用 炭素의 球狀單一粒子의 燃燒反應速度를 H. C. Hottel[12,13]은 다음과 같이 나타내었다.

$$v = -\frac{dN}{dt} = K\cdot\Delta C\cdot S_A \tag{5}$$

단 $K=\frac{a}{\sqrt{T}}e^{-\frac{E}{RT}}$

v; Reaction velocity

N; Number of moles of carbon

S_A; Surface area of sample

ΔC; Concentration of oxygen

T; Temperature (°K)

E; Activation energy

K; Rate constant

R; Gas constant

t; Time

a; Frequency factor

(5)式中

$$-\frac{dN}{dt} = -\frac{dw}{Mdt} \tag{6}$$

라놓고 (6)을 (5)式에 代入整理하면

$$-\frac{dw}{dt} = K\cdot\Delta C\cdot S_A\cdot M \tag{7}$$

M; Atomic weight of carbon

(4)式과 (7)式을 結合하면

$$K = \frac{C_s\cdot W_o}{\Delta H\cdot M\cdot\Delta C\cdot S_A}\left[\frac{dy}{dt}+A(y-y_s)\right]$$

cm/sec (8)

따라서 (8)式을 利用하여 無煙炭의 燃燒反應速度定數 K를 구하였다.

2. 實驗裝置 및 操作方法

2.1. 試料 및 試藥 全實驗을 通하여 使用한 試料는 200mesh 以下의 國産無煙紛炭이며 試料의 化學分析結果는 *Table* 1, *Table* 2와 같다.

Table 1. Proximate and ultimate analysis of Korean anthracites

Sample	% Mist.	% Ash.	% V.M	% F.C	cal/g C.V	% H	% N	% S	% O
Chang Sung	4.09	35.58	3.40	56.93	4,412	1.48	0.40	0.31	3.42
Bong Myung	3.51	12.78	4.50	79.21	6,535	0.35	0.21	0.21	3.29
Poong Jun	3.61	31.61	3.25	61.53	5,233	0.82	0.51	0.96	3.67
Un Sung	4.07	22.92	3.14	69.87	5,898	0.71	0.51	0.74	2.53
Jang Ja	3.62	13.05	5.25	78.08	6,445	0.33	0.21	0.25	3.12
Mun Kyung	3.89	29.42	3.02	63.67	5,420	0.39	0.35	0.21	3.12

Table 2. Results of ash. analysis

Sample	% SiO_2	% Fe_2O_3	% Al_2O_3	% CaO	% MgO
Chang Sung	47.32	7.02	41.46	1.02	0.41
Bong Myung	54.56	16.03	20.10	3.88	2.26
Poong Jun	54.71	11.91	29.29	1.63	0.31
Un Sung	61.57	10.51	24.02	0.24	0.68
Jang Ja	58.31	12.89	25.03	0.31	0.24
Mun Kyung	57.42	15.72	23.55	1.58	0.58

그리고 標準物質로는 *spectrsocope* 用 黑鉛電極과 活性炭을 各各 磁製 mortar로 長時間 細紛한것을 使用하였으며 DTA 基準物質로는 DTA standard shimadzu의 α-Al_2O_3를 썼다. 또한 KBr, $SrCO_3$, quartz는 Merk 特級試藥을 使用했다.

2.2. DTA裝置 및 操作方法 使用한 裝置는 Shimadzu의 thermal analyzer DT-2B를 썼으며 操作方法은 同筒形 DTA 白金試料容器(直徑 6 mm, 高 18 mm,) 下部에 α-Al_2O_3, 0.50 g을 넣고 이위에 試料 20 mg을 고루펴 넣은 후 다시 上部에 α-Al_2O_3 100 mg을 넣었다. 그리고 reference cell에는 αAl_2O_3 0.62 g을 넣었다. 測定條件은 昇溫速度 5 °C/min, 測定 Range ±25μv, chart speed 5 mm/min, 0.3ϕ의 Rt-Rh 熱電對를 썼다 그리고 DTA 面積測定은 다음과 같은 方法으로 求하였다. 즉 *Fig.* 1과 같이 反應前後의 基線과 peak 兩側에서 내려그은 延長線과의 交點 T_1, T_2를 連結한 閉曲線內의 面積 S를 peak 面積으로 하였으며 面積測定은 tracing paper (Su)와 planimeter (cm²)로 각각 구하였다.

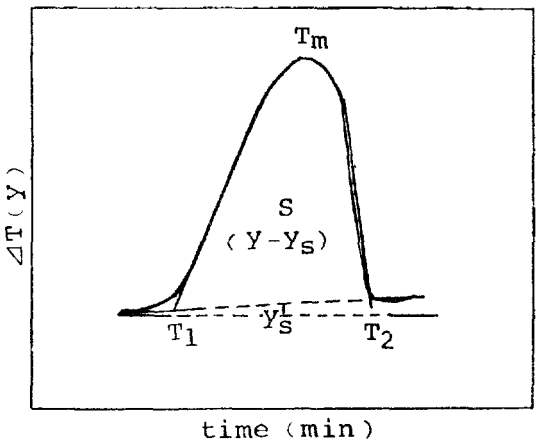

Fig. 1 Simpl DTA curve

2.3. DTA 測定條件의 檢討 定量示差熱分析理論은 Speil[14]의 熱傳導理論을 基礎로 Vold[11], Allison[15], Borchardt[2] 等이 各各 類似한 energy 收支式을 提出했는데 어느것이나 熱傳導度는 傳導만에 依해서 일어난다고 前提하고 다음과같은 많은 假定을 두었다. 즉 ① 兩層의 溫度가 均一할것 ② 兩層의 比熱Cp, 熱傳導度 K가 같을것 ③ Cp, K가 反應이 일어나는 領域에서 變하지 않을것 ④ 熱電對의 熱損失이 無視될것 ⑤ 吸熱發熱量은 反應量에 比例해야한다는것 等이다. 이러한 各假定이 어느정도 만족되지 않으면 本研究者들이 導出한 (8)式에서 速度定數를 求하여도 신빙성이 없음으로 이점에 대해서 檢討했다. 使用한 基準物質(α-Al_2O_3)과 石炭試料의 Cp와 K는 實際로는 같지 않으며 더구나 熱分解時는 生成가스가 放出되여 固體의 表面에 일시적으로 吸着되며 또 Cp와 K는 溫度에 따라 변함으로 反應量과 enthalpy 變化量이 (1)式과 같이 반드시 比例關係가 成立한다고는 할수없는 경우이다. 이러한 경우의 DTA peak는 基線에서 다소 벗어남으로 위의 各假定을 實驗的으로[16,17] 만족시키기 위해서 여러가지의 試料充塡方法을 調査하여본 結果 基準物質(α-Al_2O_3)을 利用하여 等量의 샌드윗치式微量充塡方法을 취함으로서 兩層의 溫度分布를 均一하게 하고 Cp와 K를 가능한한 거의 一定한 값을 갖이도록 함으로서 再現性있는 單一 exo-peak를 얻을수있었다. 더욱이 使用한 熱電對는 0.3ϕ의 Ph-Rh[18]을 썼음으로 좁은 溫度범위(400°~800 °C)에서는 熱電對에 依한 熱損失을 無視할수 있는 것이다. 그리고 微量의 試料를 취하여 高感度로 測定하였기 때문에 實驗誤差를 줄일수 있었다. 따라서 本研究者들이 試圖한 샌드윗치式微量充塡方法의 妥當性을 조사코저 標準物質인 $SrCO_3$와 石炭試料에 對하여 DTA peak를 求하여본 결과 *Fig.* 2와 같이 試料量과 peak 面積間에 直線關係가 잘 成立함을 確認하였다.

2.4. X-線回折測定 X-線回折測定試料는 電氣爐를 利用하여 各溫度에서 30分間 加熱處理한 試料와 處理하지 않은 試料를 Rigaku geiger flex (Model SG-7)와 Shimadzu VD-1 type X-線回折

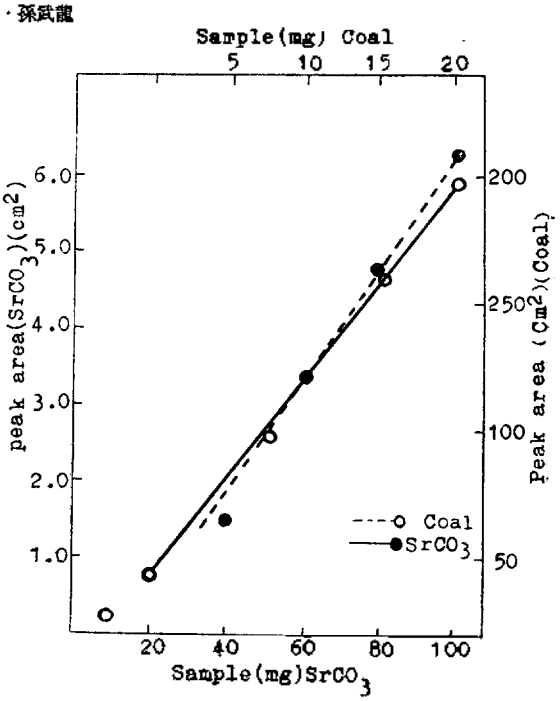

Fig. 2 Calibration curves of $SrCO_3$ and coal

裝置를 使用하여 波長 $CuK\alpha$ λ=1, 5418 Å, 電力 30 KVA, 30 mA, 10 mA, Range 500, 1, 000 cps, Scanning speed 1/4, 2 deg/min, Ni-filter로 2θ=10°−90°까지 測定하였다. 그리고 測定된 data는 interplaner spacings for angle 2θ (copper radiation) *Table*과 A. S. T. M Card No 13−148 (1957) (graphite)을 利用하여 d-value를 구하였다. 한편 R. E Franklin[19]이 提示한 未黑鉛化 carbon의 fraction인 p-value는 各各 다음式에 依하여 算出하였다.

$$d(002) = 3,440 - 0.086\ (1-p^2)$$

d; interlayer spacing Å

p; fraction of the randomly disorientated layers

2.5. IR Spectrophotometry KBr method[20]를 利用하여 試料를 KBr와 充分히 混合한다음 適量을 취하여 600 Kg/cm²의 壓力을 加하여 透明한 薄片(0.5 mm)을 만들어 使用했다. 使用한 裝置는 HITACHI grating infrared spectrophotometer로서 scan speed 2, range 2, slit N, 에서 各各 測定했다. 그리고 standard polystyrene film으로 wave number를 確認檢定하였다.

2.6. Gas Chromatography 測定操作方法은 DTA裝置의 試料保持臺위에 直徑 20 mm, 높이 10 mm의 磁製도가니에 試料 1 g을 고루펴넣은 후 空氣口 直徑 10 mm가 뚫린 硝子 mantor을 씌우고 5 °C/min의 加熱速度로 徐徐히 加熱시켰다. 이때 溫度變化에 따라 發生되는 CO_2, N_2, O_2, CO를 各各 分離定量했다. 測定裝置는 Shimadzu GC-1C이며 T.C.D로 測定하였고 range 65 mV, flow speed 50 ml/min, 室溫에서 實驗하다. 그리고 column 充塡物은 molecular sieve 13X, PQ, active carbon이며 He, Ar gas를 carrier gas로 使用했다. 얻어진 結果는 相對面積比較法(peak 높이基準)으로 各氣體의 濃度를 決定했다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1. DTA 曲線의 解析[21,22] 實驗結果는 *Fig.* 3과 같으며 各炭種에 대한 初期溫度(T_1), 終了溫度(T_2), 最高溫度(Tm) 및 (8)式의 factor(S_w, S_a)를 *Table* 3에 나타내었다.

Table 3에서 $SrCO_3$의 熱 Peak 單位面積이 나타내는 熱量을 基準으로하여 求한 各炭種의 enthalpy와 *Table* 1의 calorimetric method로 구한 값을 比較해보면 誤差 5% 以內에서 잘 맞았다. 그리고 *Fig.* 3에서 알수있는바와 같이 各炭種에 對한 DTA peak는 多少相異한 exo-peak와 T_1, T_2, T_m 값이 얻어졌는데 豊殷, 長省炭은 聞慶, 鳳鳴, 恩城 壯子炭 보다 比較的 低溫에서 熱分解가 일어나는데 反하여 後者들은 前者보다 高溫에서 熱分解가 일어나기 始作하였다. 이러한 結果는 炭化度가 높아짐에 따라 最高溫度가 高溫側으로 옮겨진다는 Van Krevelen[23]의 結果와 一致한다. 한편 DTA peak로 부터 (8)式을 利用하여 速度定數 K와 活性化 energy ΔE 값을 구한결과는 *Table* 4, 5 및 *Fig.* 4, 5와 같다. 여기서 (8)式을 이용하여 速度定數 K값을 구하는 方法은 다음과 같다. (8)式中 ΔH는 eathalpy로서 total peak area에서 구하였고(*Table* 3 中 S_W(mg)) 試料의 表面積(S_A)는 各試料의 density와 sample height를 實測하여 計算的으로 求하였으며(*Table* 3 참조) ΔC는 酸素有效濃度로서 이는 溫度에 依하여 變함으로 空氣中일때는 $\frac{0.21}{22.4\times10^3}\times\frac{273}{T}$ 에서 각각 구하여 대입하였다. 그리고 C_S는 試料炭의 熱容量으로서 0.23 cal/g·deg의 값을 均一히 사용하였고 dy/dt, 및 $A(y-y_s)$는 任意의 時間 t

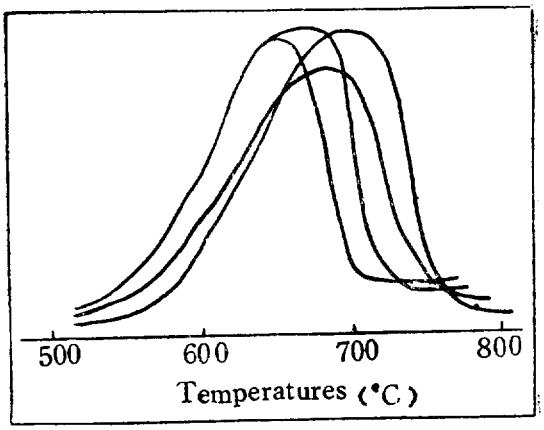

Fig. 3 DTA curves for various anthracites
Specimen; α-Al_2O_3 600 mg+sample 20 mg
Reference; α-Al_2O_3 620 mg
Sensibility; ±25 μV. 5° C/min
Atmosphere; in air

Table 3. Exothermic peak temperature and enthalpy enthalpy at pyrosis of anthracites

Sample	°C T_1	°C T_m	°C T_2	cal/g ΔH	mg S_w	g/cm³ D	cm H	cm²/g S_A
Chang Sung	520	648	685	4,360.7	589	1.241	0.0321	1,0857
Bong Myung	565	700	750	6,566.2	887	1.298	0.0307	1,0819
Poong Jun	520	665	706	5,222.4	705	1.248	0.0311	1,0829
Un Sung	530	680	710	5,936.9	802	1.253	0.0318	1,0847
Jang Ja	530	673	706	6,464.0	873	1.286	0.0310	1,0823
Mun Kyung	541	685	760	5,435.7	734	1.274	0.0312	1,0832

H; height of sample S_w;Peak area S_A; Surface area of cylinderical sample

Table 4. Experimental data for K and ΔE

Sample	Time (min)	Temp. (°C)	$A\,(y\text{-}y_s)$	dy/dt (°C/sec)	$\frac{C_s \cdot Wo}{\Delta H \cdot M \cdot \Delta C \cdot S_A}$	K (cm/sec)	Kcal/mole ΔE
Chang Sung	4	535	1.305	0.033	0.846	1.13	
	6	545	3.045	0.040	0.862	2.66	
	8	556	5.438	0.055	0.880	4.83	
	10	569	10.005	0.058	0.900	9.06	
	12	579	16.095	0.059	0.916	14.80	39.6
	14	589	31.581	0.082	0.912	29.50	
	16	600	44.762	0.093	0.949	42.57	
	18	610	69.600	0.110	0.965	67.28	
	20	620	82.607	0.109	0.981	81.13	
Poong Jun	6	534	1.179	0.018	0.707	0.85	
	8	544	3.182	0.022	0.721	2.31	
	10	554	8.401	0.057	0.734	6.20	
	12	564	10.189	0.067	0.747	7.66	
	14	575	21.522	0.770	0.761	16.44	36.6
	16	585	31.281	0.087	0.775	24.30	
	18	595	43.579	0.092	0.788	34.41	
	20	605	58.273	0.094	0.801	46.76	
	22	615	74.503	0.094	0.814	60.74	
Jang Ja	8	538	2.025	0.035	0.576	1.19	
	10	548	3.645	0.037	0.587	2.16	
	12	559	6.480	0.049	0.598	3.91	
	14	570	13.770	0.063	0.610	8.44	
	16	580	19.980	0.080	0.621	12.45	40.9
	18	591	35.100	0.091	0.633	22.27	
	20	601	49.950	0.103	0.643	32.20	
	22	611	60.750	0.110	0.654	39.80	
	24	622	76.410	0.110	0.666	50.95	

에서의 DTA peak height (mm)와 peak area (mg)에서 각각 구하였다.

한편 *Fig.* 4는 (8)式中 A값을 구하기 위하여 $\log(y-y_s)$와 時間 t와를 plot한것으로서 이 直線의 slope에서 A 값을[11] 구하였다.

Fig. 5는 活性化 energy를 구하기 위하여 (5)式으로부터 $\log K\sqrt{T}$와 $\frac{1}{T}$을 plot한 것으로서 黑鉛性炭種(봉명, 문경)은 非黑鉛性炭種(長省, 豊殷)보다 活性化 energy 값이 크며 同一한 黑鉛性炭種일 경우에는 炭化度가 클수록 活性化 energy 값이 增加되었다. 이와같이 非黑鉛性炭種과 黑鉛性炭種間에 反應性에 差異가 생기는것은 各炭種의 內部結合樣式, 活性基의 種類, 酸化樣式이 各各 다르기 때문이라 생각되는데 非黑鉛性 炭種의 反應性이 큰 理由의 하나로서 *Table* 1에서 알수있는 바와같이 酸素含有量이 黑鉛性炭種보다 多少많고 또 結合樣式이 炭素와 酸素間에 —COC—와 같은 ether 型으로 結合되었기 때문에 炭素와 酸素가 結合되어있는 部分이 쉽게 切斷되고 이어 연속적으로 反應이 일어나기 때문이라 추측된다. Jellinek[24]는 polystyrene의 熱分解硏究에서 酸素가 重合物에 含有되어 있으면 炭素結合中에 酸素가 들어있는 位置에서 切斷이 일어나며 이때의 切斷 energy는 24.5 Kcal/mole라 했다. 한편 저자들이 구한 活性化 energy 값은 南宮 寔, 柳重基[25]가 熱天秤을 利用하여 灰分

Table 5. Experimental data for K and ΔE

Sample	Time (min)	Temp. (°C)	$A(y-y_s)$	dy/dt (°C/sec)	$\frac{C_s W_o}{\Delta H \cdot M \cdot \Delta C \cdot S_A}$	K (cm/sec)	K cal/mole ΔE
Un Sung	6	544	1.814	0.039	0.633	1.17	
	8	552	3.656	0.046	0.642	2.38	
	10	562	7.025	0.058	0.654	4.63	
	12	572	1.309	0.074	0.665	8.90	
	14	582	20.183	0.083	0.677	1.72	40.9
	16	591	37.733	0.103	0.687	26.01	
	18	601	52.943	0.104	0.699	37.08	
	20	611	66.105	0.109	0.711	47.05	
	22	621	76.645	0.105	0.722	55.43	
Mun Kyung	8	571	0.585	0.022	0.712	0.43	
	10	580	1.736	0.032	0.726	1.28	
	12	590	4.388	0.042	0.738	3.27	
	14	598	6.630	0.047	0.750	5.01	
	16	607	9.614	0.054	0.761	7.35	43.9
	18	616	13.592	0.058	0.772	10.54	
	20	627	23.205	0.067	0.784	18.23	
	22	637	24.122	0.068	0.798	19.29	
	24	646	31.473	0.084	0.810	25.57	
BongMyung	8	576	0.882	0.010	0.607	0.54	
	10	587	1.533	0.014	0.619	0.96	
	12	597	3.045	0.024	0.629	1.93	
	14	607	5.985	0.032	0.639	3.85	
	16	617	12.453	0.061	0.651	8.14	45.4
	18	627	22.974	0.078	0.661	15.24	
	20	636	37.002	0.094	0.671	24.87	
	22	645	55.650	0.118	0.680	37.92	
	24	656	58.380	0.115	0.692	40.45	

이 많은 國産無煙炭의 燃燒速度에서 45.7 Kcal/mole을 구한 값과 H. C Hottel[12,13]이 carbon brush用의 炭素의 燃燒反應에서 구한 44 Kcal/mole의 값과 比較해볼때 거의 一致되는 값임을 알았다. (*Table* 4, 5 참조)

Fig. 6은 長省炭을 N_2 gas內에서 측정한 DTA 결과로서 280 °C 부근의 endo-peak는 水分과 結合水分이 脫水되는 것이며 430 °C 부근의 peak은 石炭內에 含有된 揮發性低沸點有機物質이 離脫되는 것이라 生覺된다.

그리고 480 °C의 exo-peak[26]는 溫度에 依하여 aliphatic-CH_2-CH_3, 또는 인접 radical가 環化, 縮合, 또는 活性基相互間의 架橋反應이 일어나기 때문에 나타나는 peak라고 본다. 그리고 500° C 以上에서의 弱한 exo-peak는 이러한 炭素構造變化[27]가 연속적으로 일어나 炭化度가 增加되어 가는 過程이라고 生覺된다.

3.2 X線回折圖形解析 國産無煙炭에 對한 X-線回折圖形은 *Fig.* 7과 같으며 *Fig.* 8은 溫度變化에 따라 나타나는 諸變化를 測定한 回折圖이다.

Fig. 7에서 알수있는바와같이 d(002) value의 回折强度는 炭種에 따라 多少差異가 있지만 豊殷 長省 壯子 恩城 聞慶炭의 경우는 二次元構造[28]의 無定形炭素의 回折圖形을 나타내었으며 반면 봉명탄은 흑연과같은 三次元構造를 나타내

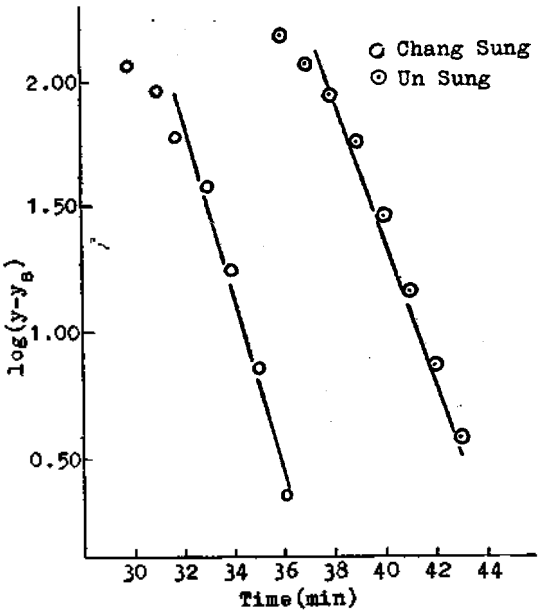

Fig. 4. $\log(y-y_i)$ *vs* time

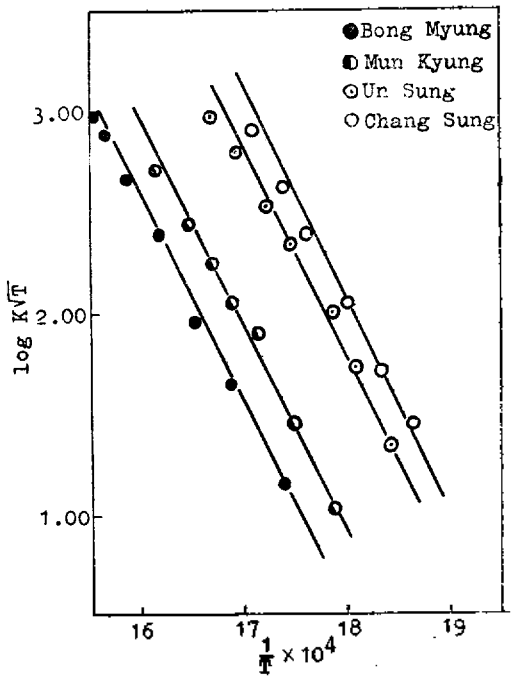

Fig. 5. $\log K\sqrt{T}$ *vs* $\frac{1}{T}$

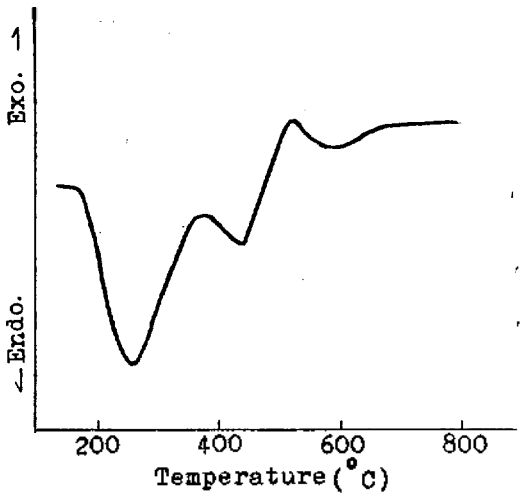

Fig. 6. DTA curves of Chang Sung (coal) ref. sample α-Al_2O_3 atmosphere; N_2gas

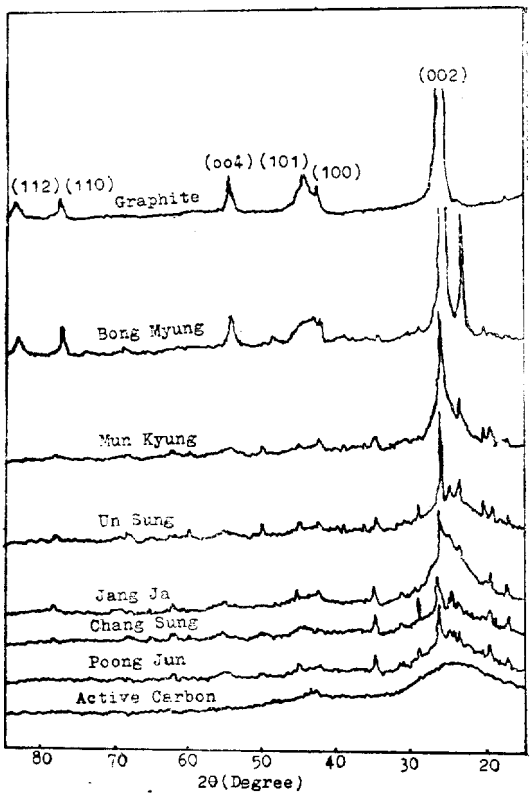

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Korean anthracites

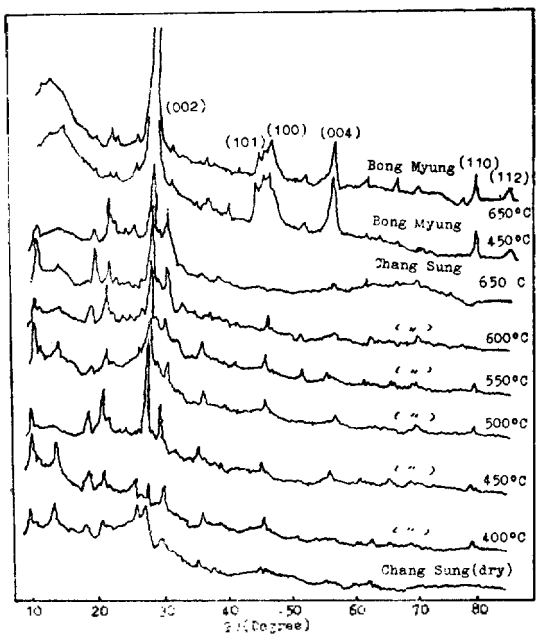

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Korean anthracites

었다. 즉 (002) (100) (101) (004) (110) (112)의 干涉面이 나타났다. *Fig.* 8은 非黑鉛性인 長省炭과 黑鉛性인 봉명탄만을 가열 처리하여 측정한 결과로서 특히 장성탄의 경우는 溫度에 依하여 (002)面의 回折强度가 현저하게 커졌다. 그리고 450°C, 500°C에서는 (100) 回折線外側에 (101)回折線과 (004), (110)干涉面이 나타났다. 봉명탄의 경우는 (101)回折線이 좀더 뚜렷하게 나타나는 것으로 보아서 이들 모두가 온도에 따라 점차로 縮合 環化反應을 일으킴을 알았다. 한편 600°C 以上에서는 (002) 및 (004)面만 나타나고 (101) (100) (110)干涉面이 나타나지 않았다. 이와같이 溫度變化에 따라 (002)干涉面의 回折强度가 점차로 명확하게 커지는 현상은 turbostratic system[20,28](亂層系)로 存在하던 炭素의 構造가 溫度에 依하여 平板上 單位體가 再配列되어 一部가 層構造로 變化되기 때문이라 生覺된다. 즉 無定形炭素의 基本分子인 hexagonal한 平板狀單位體가 溫度에 依하여 중첩현상이 일어나 X-線에 干涉될 結晶子의 平均크기가 점차로 커지기 때문이라고 생각되는것이며 이

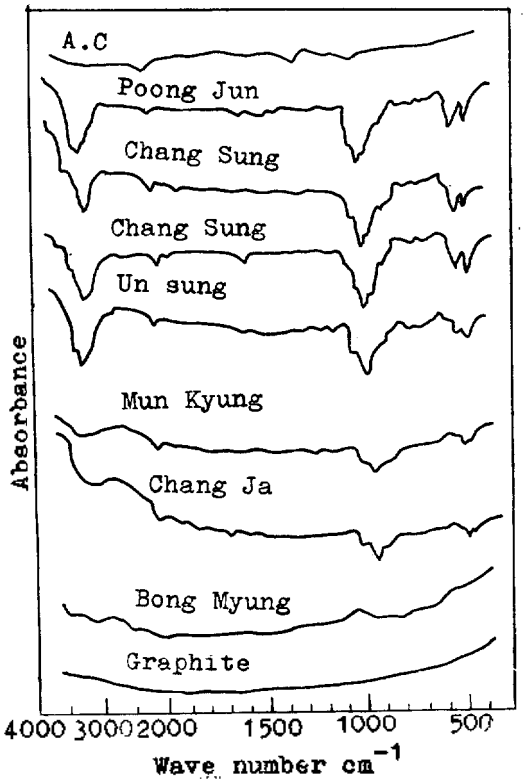

Fig. 9. I.R Spectrum of anthracites

결과를 *Fig.* 6 中 480°C에서의 exo-peak가 나타나는것과 比較해볼때 本硏究者들의 견해가 옳음을 알았다. 한편 (101) (100) (110) 干涉面이나타나지 않는것은 平板上單位體의 平面內의 *a* 軸方向의 크기가 溫度에 의하여 不規則的으로 變化되었기 때문에 X-線回折線이 나타나지 않는다고 생각되는것이다. 다음은 R.E. Franklin[19]이 提示한 未黑鉛化 carbon의 分率인 *p*-value를 각각 구하여 보니 $p=0.416$, $p=0.582$, 로 disorientated layer가 아직 남아있음을 알수있었고 또 黑鉛化度의 다른 評價方法인 (112)와 (110)回折線强度의 比[$I(112)/I110)$]가 1.61이 되면[29] 完全한 黑鉛構造를 가진다는 報告가 있어 이를 봉명탄에 적용하여 보았든바 0.567이였었다. 따라서 이 결과에서도 알 수 있는바와같이 무연탄이 연소될시는 一部가 層構造를 이루지만 完全한 三次元構造의 흑연구조는 形成하지 못한다는것을 추측할수 있었다.

3.3 IR Spectrum의 解析 國產無煙炭에 關한 實驗結果報告가 全然없는 關係로 本實驗에서는 Van Krevelen[30]이 石炭類에 對하여 作成한 表에 依하여 解析하였다. 그리고 순수한 活性炭과 黑鉛에 대한 IR spectrum을 同時에 測定하여 無煙炭과 比較하였으며 測定結果는 *Fig.* 9와 같다.

Fig. 9에서 알수있는바와 같이 3400 cm^{-1}, 2300 cm^{-1}, 1180cm^{-1}에서 각각 −OH, −SH, −CO 또는 —COC— group와 炭化度의 尺度로 利用되는 920−950 cm^{-1}의 吸收帶가 共通的으로 非黑鉛性炭種과 黑鉛性炭種에 나타났다. 그리고 1600−1640 cm^{-1}의 aromatic ring 吸收帶가 非黑鉛性炭種에만 나타났으며 3100 cm^{-1}에서 −NH group는 長省, 恩城炭에서만 아주 弱하게 나타났다. 活性炭에서는 1390 cm^{-1}에서 $-CH_2-CH_3$의 ring form의 吸收帶만이 나타났고 黑鉛에서는 아무런 吸收帶도 나타나지 않했다. 이 結果는 C 94 % 以上에서는 電子吸收때문에 아무런 spectrum이 나타나지 않는다는 報告[20]와 一致한다. 한편 이런 group들이 加熱處理溫度에 따라 어떤 영향을 받는가를 알기 위해서 非黑鉛性炭種으로서 長省炭을 擇하여 加熱處理하였으며 그 결과는 *Fig.* 10과 같다.

Fig. 10에서 알수있는바와같이 300°C에서 free radical로 推定되는 −OH, −NH, group가 가장 먼저 離脫되는 반면 3600 cm^{-1}에서 −COOH, group가 새로히 나타났다. 이것은 石炭表面에 化學的으로 付加되어 있는 酸素付加物이 加熱酸化時 一部가 −COOH로 酸化되기 때문에 나타나는 吸收帶라고 생각된다. Radspinner, Howard[31]는 瀝靑炭을 酸素로 加熱酸化시킬때 酸化炭에는 −COOH group가 含有되여 있었다고 했다. 다음으로 2300 cm^{-1}의 −SH group로 여겨지는 group가 400° C 부근에서는 나타나지 않았다. 이것은 舟阪 渡, 梶山茂[32]가 日本炭 5種을 實驗해본 結果 600 °C에서 sulfur의 離脫反應이 거의 終了되었으며 發生된 gas中 大部分이 H_2S gas라는 報告와 比較해볼때 *Fig.* 9의 2300 cm^{-1} 위치의 group는 −SH group가 확실하지 않나 생각되어지는 것이다. 그리고 400°C에서 aliphatic $-CH_2$ $-CH_3$와 300 °C에서 —時生成되었든 −COOH

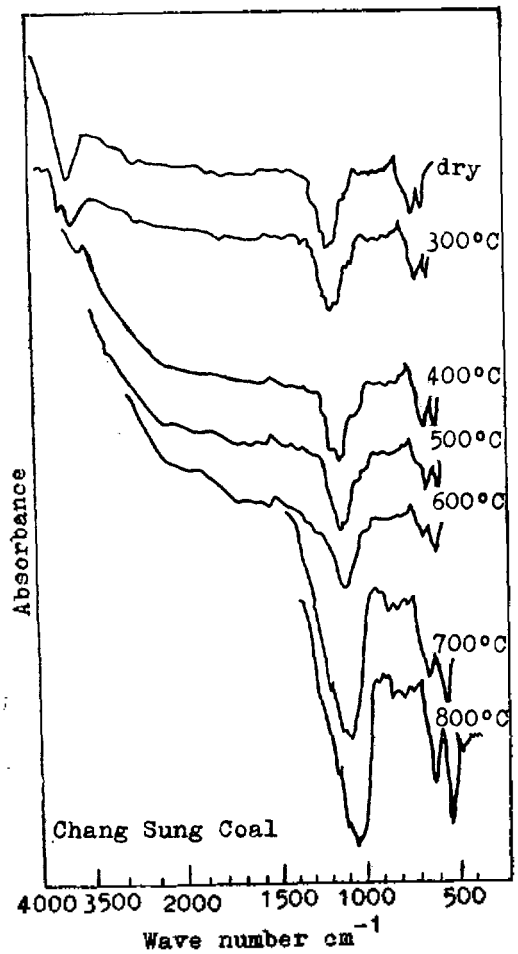

Fig. 10. I.R. spectrum for temp.

및 殘存 phenol性 −OH group가 離脫되었으며 700°C에서는 920−960 cm^{-1}의 吸收帶도 나타나지 않했다. 그리고 720−840 cm^{-1}의 吸收帶는 800 °C 以上에서도 계속 선명하게 나타나는 것으로 보아서 이것은 앞서 말한 多縮合芳香族核의 吸收帶가 아니고 灰分中의 無機鹽類에 依한 吸收帶임을 알았다. 以上의 結果로부터 石炭類는 數千의 高分子의 集合體로서 各元素의 結合狀態는 分明치는 않으나 一部에 酸素가 結合된 hexagonal한 平板狀單位體 數個가 結合되어 中心核으로 되고 이주위에 鎖狀 또는 環狀 즉 $-CH_2-CH_3$, $-CH_3O$, −OH, −COOH, −CO, −COC等이 活性基로 存在하며 이들이 複雜하게 集合되어 있는 것이라 추측된다.

3.4 Gas chromatogram의 解析 無煙炭이 燃燒될때 生成되는 gas를 測定한 結果는 *Table* 6과 *Fig.* 11, *Fig.* 12와 같다.

Table 6 및 *Fig.* 11은 He gas를 carrier gas로 使用할때 얻은 결과이며 *Fig.* 12는 Ar gas를 carrier gas로 사용했을때 얻은 결과이다. *Fig.* 13, *Fig.* 14는 測定된 peak를 相對面積比較法으로 구한 O_2, N_2, CO 量만을 爐內溫度에 對하여 plot한 것이다.

Fig. 14 中 blank tast는 試料를 넣지않고 爐의 溫度만을 上昇시켰을때 爐內에 流入되는 空氣中의 O_2, N_2 變化量을 溫度에 對하여 plot한 것이다. *Fig.* 13에서 알수있는 바와 같이 非黑鉛性炭種인 豊殷 長省炭은 400°C에서 CO가 生成되

Table 6. Petermination of CO_2, O_2, N_2, CO (v/v%)

°C Temp.	v/v %			
	CO_2	O_2	N_2	CO
550°C	9.55	13.34	75.44	0.04
750°C	9.05	13.58	74.13	0.01

Sample; Chang sung coal

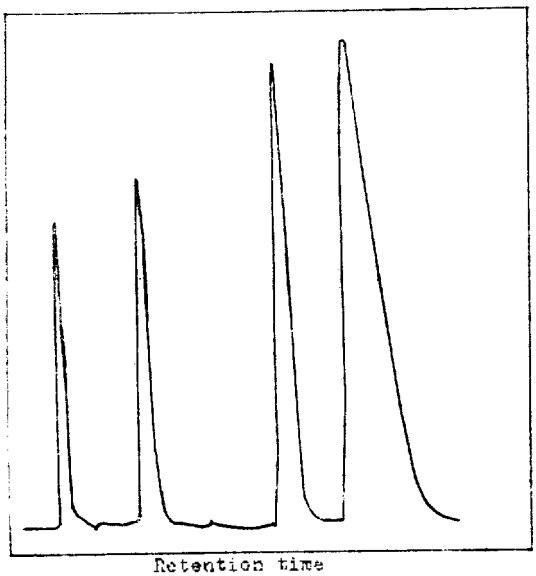

Fig. 11. A typical gas chromatography (Chang Sung) (coal)
Column; Molecular sieve 13X and PQ
Detector; T.C.D. Carrier; He gas.

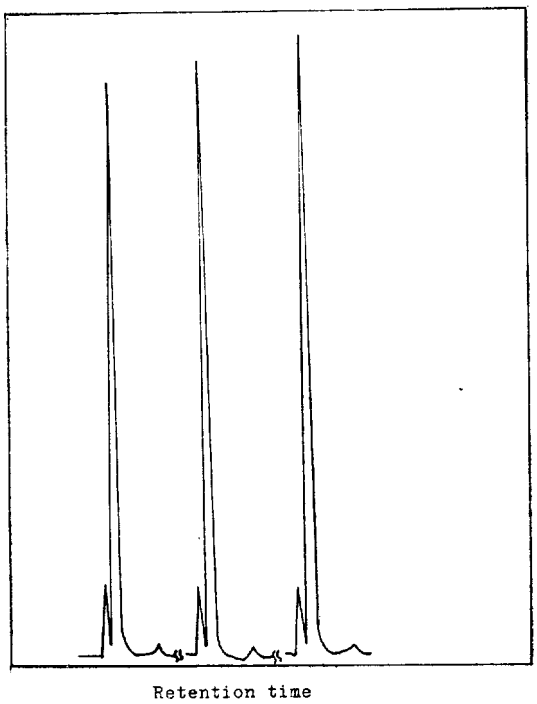

Fig. 12. A typical gas chromatogram
Column; Molecular sieve 13X and A.C.
Detector; T.C.D Carrier; Ar gas
Sample; Bong Myung (coal)

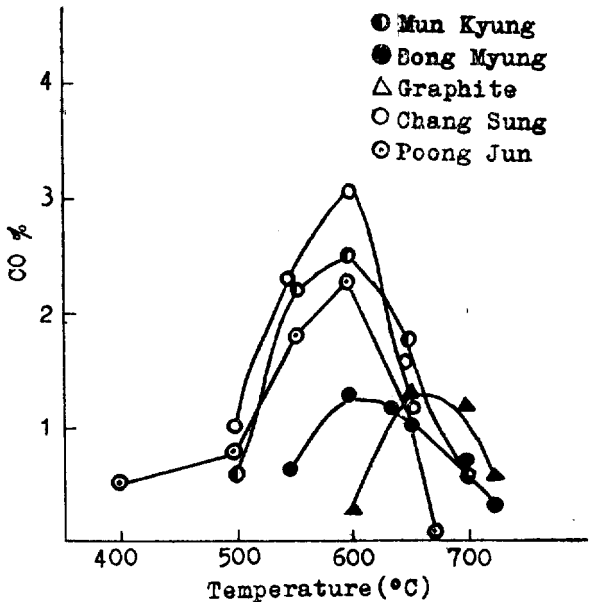

Fig. 13. Relation between CO *vs* temp.

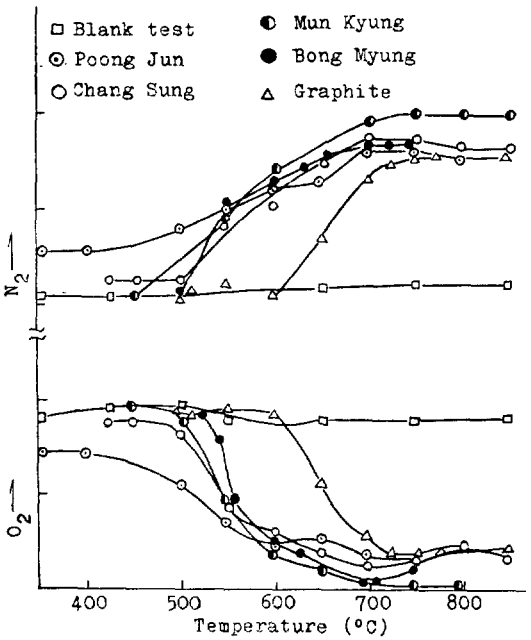

Fig. 14. Relation between O_2, N_2 *vs* temp.

기 始作하여 600 °C에서 最高값에 이르고 670 °C 以上에서는 거의 CO가 測定되지 않았다. 이에 反하여 문경, 봉명, 흑연에서는 500 °C, 550 °C, 600 °C 에서 각각 CO가 生成되기 始作하고 800 °C 以上에서는 生成되지 않는것으로 보아서 炭化度가 높을수록 CO는 보다높은 高溫에서 生成됨을 알았다. 이와같이 CO의 生成溫度 및 生成量이 다른것은 앞의 결과와 마찬가지로 各炭種의 內部結合構造 및 結合樣式 活性基의 種類가 다르기 때문인 것이다. 그런데 풍전 장성탄에서 生成되는 CO의 量에는 봉명 흑연에서 生成되는 CO의 量보다 約 2-3倍의 CO가 더많이 生成되었으며 더구나 600 °C 以上에서 生成되는 CO의 量에는 이들 炭種들이 溫度變化에 의하여 炭素의 구조중 一部가 層構造로 變化됨으로서 生成된 CO_2가 이러한 구조에 접촉되어 다시 CO로 환원되는 量이 포함되어있다고 생각된다. 즉 Hexagonal한 平板狀單位體의 炭素에 酸素가 吸着되어 C_xO_y[33] 라는 錯化合物을 만들고 이것이 다시 分解될때 溫度나 單位體의 集合狀態等의 條件에 따라 CO_2 또는 CO로 된다고 생각되기 때문인 것이다.

4. 結 論

1. DTA에 依한 國産無煙炭의 燃燒反應過程을 速度論的으로 解析할수있는 아래의 關係式을 導出하였다.

$$K=\frac{W_o \cdot C_s}{\Delta H \cdot \Delta C \cdot S_A \cdot M}\left[\frac{dy}{dt}+A(y-y_s)\right] \cdot \text{cm/sec}$$

上記式을 利用하여 各炭種에 對한 活性化 energy를 구한결과 非黑鉛性炭種은 40 Kcal/mole, 黑鉛性炭種은 45 Kcal/mole 로서 炭化度가 增加되면 活性化 energy가 增加되며 또한 DTA로서 炭素의 構造變化를 確認할 수 있었다.

2. 無煙炭을 空氣中에서 燃燒시킬때 溫度에 依하여 d(002) 回折强度가 커지는 것으로 보아서 無煙炭의 一部는 層構造(黑鉛化)로 變化됨을 알았다.
3. 無煙炭의 反應性을 左右하는 活性基의 種類는 —OH, —SH, —NH, —CH_2—CH_3, 및 —CO 또는 —COC—, —COOH가 存在하며 IR로서 炭化度를 測定할 수 있었다.
4. 無煙炭에서 發生되는 CO의 總量에는 溫度에 依하여 變形된 炭素의 構造에 CO_2가 接觸分解되여 CO로 다시 환원되는 量이 含有되어 있다.

Reference

1. E. S Freeman and B. Carroll. *J. Phys. Chem.* **62**, 394, (1958).
2. H. J. Borchardt and F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 41, (1957).
3. A. V. Blumberg, *J. Phys. Chem.* **63**, 1129. (1959).
4. 和田悟朗, 日本化學會誌, **81**, 1656, (1960).
5. R. L. Reed, L. Weber and B. S. Gottfried, *Ing. Eng. Chem. Fundamentals*, **4**, 38 (1965); **5**, 287 (1966).
6. J. L. Soul'e, *J. Phys. Rad.* **13**, 516, (1952).
7. K. Nagasawa, *J. Earth. Sci., Nagoya, Univ.*, **1**, 156, (1953).
8. S. L. Boersma, *J. Amer. Cer. Soc.*, **38**, 281.

(1955).
9. 吉村 太, 光井信二, 燃料協會誌, **44**, 575 (1965).
10. 黃正儀, 孫武龍, 本會誌, **11**, 1 (1967).
11. M. J. Vold, *Anal. Chem.* **21**, 683 (1949)
12. A. L. Parker and H. C. Hottel, *I. E. C.*, **26**, 889 (1934); **28**, 1334 (1936).
13. Levenspiel O., "Chem React Eng," P. 356, John wilery and sons (1962.)
14. L. H. Berklhammer and S, Speil, *Mine and Quarry Eng.*, **10**, 221, 273, (1945)
15. E. B. Allison, *Silcate, Ind*, **19**, 363, (1954).
16. 山本明, 九田道男, 工業化學雜誌, **69**, 1668, (1966).
17. 柳榮鴻, 田海秀, 化學工學, **7**, 197, (1969).
18. 久保輝一郎, 白崎信一, 工業化學雜誌, **66**, 1934, (1963).
19. R. E. Franklin, *Acta Cryst.*, **4**, 253, (1951).
20. 舟阪 渡, 横川親雄, 石炭化學 P. 113~208 (1960).
21. J. P. Couglin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1123, (1951),
22. 大坪義雄, 化學と工業, **13**, 576 (1956).
23. D. W. Van Krevelen, F. J. Huntjenz and H. N. M. Dormas, *Fuel*, **35**, 462 (1956).
24. H. H. G. Jellinek, *J. Polymer. Sci.*, **3**, 850, **4**, 13, (1949).
25. 南宮奎, 柳重基, 化學工學, **3**, 166, (1965).
26. 牧野光男, 川名善男, 燃料協會誌, **43**, 849, (1964).
27. 大谷杉郎, 工業化學雜誌, **60**, 1117, (1957).
28. J. Bisco and B. E. Warren, *J. Applied, Phys.*, **13**, 364, (1942).
29. H. Akamatu. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, 574, (1956).
30. D. W Van Krevelen and J. Schuyer, "Coal Science" P. 185, Amsterdam, 1957.
31. J. A. Radspinner and H. C. Howard, *Anal. Chem.*, **15**, 566 (1943)
32. 舟阪 渡, 梶山茂, コールタール, **6**, 139 (1954).
33. 宮川一郎, 思田悟三郎, "燃料, 熱管理工學 (Ⅱ)" P. 13, 1955.