

X-線回折法에 의한 國產無煙炭中の 黑鉛含量的 定量分析

孫武龍 · 鄭明秀 · 趙誠一* · 具廷會*

大成産業株式會社 研究開發部

*서울大學校 自然科學大學 化學科

(1977. 9. 20 接受)

Quantitative Analysis of Graphite Contents in Some Korean Anthracites by X-Ray Diffraction Method

Moo Young Son, Myung Soo Chung, Sung Ill Cho* and Chung Hoe Koo*

Department of Research & Development, Dae Sung Industrial Co., Ltd.

Seoul, Korea

*Department of Chemistry, College of Natural Sciences,

Seoul National University, Seoul, Korea

(Received Sept. 20, 1977)

要約. 産地가 다른 22種類의 國產無煙炭에 含有되어 있는 黑鉛의 含量을 internal standard method와 direct method로 定量分析하였다. 두 方法으로 實驗한 分析結果는 約 $\pm 3\%$ 內에서 一致하였다.

各 試料中에 含有되어 있는 無定形炭素와 黑鉛性炭素의 含量比는 地域別로 多少 差異가 있으며 關慶地區가 14~24%, 大川地區가 12~14%, 江原地區가 3~5%로서 江原地區에서 産出되는 無煙炭中の 黑鉛含量이 가장 적음을 알 수 있다.

ABSTRACT. Twenty two Korean anthracites obtained places were quantitatively analyzed by the internal standard method and direct method.

The range of deviation the results obtained by the two methods is about $\pm 3\%$.

The ratio of graphite to amorphous carbon contents of each samples is very different according to the district of coal mine.

The ratio of graphite contents in Mun Kyung district is from 14 to 24%, Dae Chun district is from 12 to 14% and Kang Won district is from 3 to 5%.

We have known that the anthracites of Kang Won district are the least graphite contents.

1. 緒論

X-線回折法에 의한 粉末試料中の 各成分의 定量分析에 關한 理論的 考察은 일찌기 Brentano¹,

Brindley², 및 Clark, Reynolds³ 等에 依하여 導入되었으나 이들이 考察한 方法들의 難點은 試料에 依한 X-線의 吸收問題 때문에 널리 利用되지 못하였다.

Alexander 및 Klug^{4,5}는 上記한 X-線의 吸收에 關한 問題를 數學的으로 處理한 結果를 X-線回折裝置에 適用 實驗한 結果 훌륭한 定量分析 方法임을 實驗하였다. 이 方法의 原理는 試料에 含有된 結晶性物質의 量에 따라 X-線回折強度가 比例한다는 事實을 利用한 것이며 standard curve를 利用하여 無煙炭中の 黑鉛含量을 便利하게 測定할 수 있다는 事實을 밝힌것이다.

定量分析方法에는 2가지가 있다. 그중 한가지는 試料中에 標準物質을 一定量 混合하여 標準物質의 回折強度와 測定하고자하는 物質의 回折強度의 比로부터 結晶性 物質의 含量을 算出하는 內部標準法 (internal standard method)이다. 즉 여러가지 成分이 混合되어있는 試料中에서 i 번째 成分의 重量比 x_i 는 다음과 같이 表示된다.

$$x_i = CI_i/I_s$$

위 式에서 C 는 X-線回折裝置의 固有常數이며, I_i 는 i 번째 成分의 回折強度 (peak height), I_s 는 標準物質의 回折強度를 나타내는 項이다.

다른 한가지는 標準物質을 混合하지않는 直接法 (direct method) 이다.

現在 X-線回折法에 依한 定量分析은 internal standard method가 많이 利用되고 있다. 이 方法을 利用하여 Iwai 및 Utagawa⁶는 Kaolinite 中の 石英含量을 $\pm 2\%$ 誤差內에서 定量分析하였으며 Thomas 및 Alvarez⁷는 Silica-alumina-calcia system에서 各 成分을 $\pm 4\%$ 誤差內에서 定量分析하였다.

著者들은 國產無煙炭의 燃燒反應機構⁸를 究明코자 試圖한 바 있으나 無煙炭의 燃燒性과 密接한 關係가 있는 黑鉛性炭素의 含量과 充分한 關係資料를 얻지못한 關係로 著者들의 研究目的

Table 1. Proximate analysis of Korean anthracites.

District	Sample	Moist. (%)	Ash (%)	V. M. (%)	F. C (%)	Sp. gr
Mun Kyung district	Dae Sung uppest seam	2.3	26.1	6.1	65.5	2.1
	Dae Sung upper seam	4.2	23.7	4.8	67.3	2.2
	Dae Sung middle seam	1.1	62.6	5.4	30.9	2.2
	Dae Sung lower seam	0.7	59.5	5.1	34.7	2.2
	Dae Sung seam	6.6	19.6	5.9	67.9	2.2
	Bul Jung (3 gr.)	3.4	36.3	5.3	55.0	2.3
	Bul Jung (5 gr.)	3.9	32.0	6.3	57.8	2.3
	Eun Sung Gab	2.7	22.3	5.4	69.6	1.9
Dae Chun district	Dae Bo (5 gr.)	6.4	37.0	6.1	50.5	2.3
	Sung Lim (2 gr.)	4.0	23.3	5.3	67.4	2.0
	Lee Bong Ju (5 gr.)	5.4	36.9	3.8	53.9	2.2
	Park Dae Won (2 gr.)	3.5	21.9	3.8	70.8	1.9
	Won Pung (4 gr.)	4.6	37.0	4.2	54.2	2.1
	Jang Sun Hee (3 gr.)	7.7	31.2	4.7	56.4	2.1
	Sin Gye Chuel (5 gr.)	3.9	25.3	5.0	65.8	2.0
Kang won district	Ham Back (5 gr.)	2.6	31.8	5.4	60.2	2.1
	Dong Hae (3 gr.)	2.7	18.4	4.8	74.1	2.1
	Dong Won (4 gr.)	2.7	28.8	6.1	62.4	2.1
	Hoi Dong	9.7	44.5	7.4	38.4	2.0
	Ham Tae	3.4	31.9	6.7	58.0	2.0
	Jang Sung (5 gr.)	3.1	31.4	6.6	58.9	1.9
	Sam Chuck	3.6	34.5	5.8	56.1	2.1

gr. : represents grade.

을 達成치 못하였다. 따라서 本 研究에서는 國產無煙炭內的 黑鉛性炭素 含量을 定量分析하는 方法을 試圖하였으며 使用한 試料의 工業分析 結果는 Table 1 과 같다.

Table 1 에서 表示된 바와 같이 固定炭素의 含量은 30~75 % 程度이다. 一般적으로 固定炭素를 particle size 別로 區分하면 100 Å 보다 작은 無定形炭素 (amorphous carbon)와 이 보다 큰 黑鉛性炭素 (graphite)로 區分할 수 있다. 그리고 燃料로 使用할때 無煙炭의 發熱量, 着火性, 燃燒持續時間等은 炭質의 優劣을 判別하는 基準으로써 매우 重要하며 particle size 도 炭質의 優劣을 判別하는 重要한 因子가 될것으로 생각되는 것이다.

2. 實驗

2-1. Internal Standard Method (ISM)에 의한 定量分析.

Standard Curve의 作成. 標準曲線을 얻기 爲하여 無定形 SiO_2 를 稀釋劑로하여 結晶性 黑鉛粉末의 含量을 5부터 80 %까지 5 % 間隔으로 變化시킨 16가지의 混合物를 300 mg 씩 準備한 다음 이混合物의 各各에 150 mg CaF_2 를 一定量 添加하여 充分히 混合鍊磨하였다. 混合을 完全히 하기爲하여 黑鉛의 比重(2.19)과 無定形 SiO_2 의 比重(2.25)이 大略 같아야 한다는 點에 留意하였으며 使用한 SiO_2 가 完全히 無定形이기 때문에 SiO_2 에 의한 X-線 pattern 이 黑鉛에 의한 피이크 및 CaF_2 에 의한 피이크에 影響을 미치지 않는다는 것을 豫備實驗에 依하여 確認한 다음 SiO_2 를 稀釋劑로 選擇할 때에는 黑鉛의 (002)面에 의한 피이크가 適當히 接近하여 있어서 正確한 피이크 높이 測定이 可能하다는 點에 留意하였다. 이와 같이 하여 16가지에 對한 standard curve를 얻기 爲하여 X-線回折裝置 (Cu-K_α 1.5418Å)를 使用하여 2θ 가 $20^\circ \sim 30^\circ$ 範圍에서 走査 (scanning) 한 다음 이 結果를 利用하여 黑鉛의 (002)面에 의한 피이크 높이 H_g 와 CaF_2 의 (111)面에 의한 피이크 높이 H_f 와의 比 H_g/H_f 를 算出하여 Table 2 및 Fig. 2에 表示하였다.

Table 2. H_g/H_f values for weight percents of graphite.

Run No.	Graphite (%)	H_g/H_f
1	5	0.18
2	10	0.32
3	15	0.44
4	20	0.56
5	25	0.68
6	30	0.84
7	35	0.96
8	40	1.05
9	45	1.22
10	50	1.36
11	55	1.44
12	60	1.62
13	65	1.72
14	70	1.82
15	75	1.96
16	80	2.16

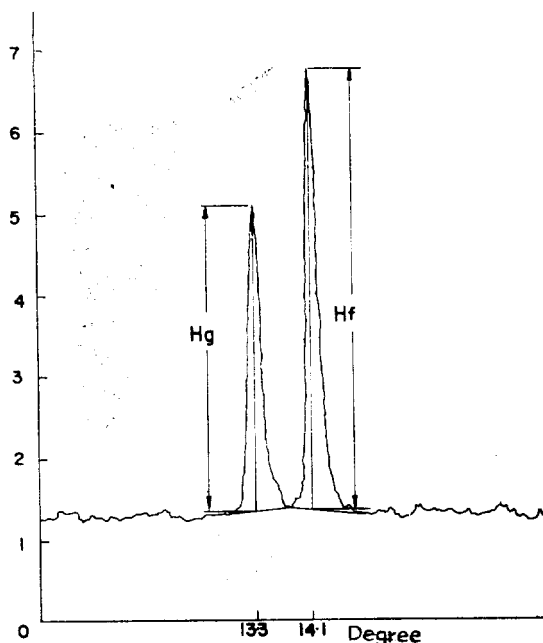


Fig. 1. Reflection peaks of graphite (002) and fluorite (111) planes.

無煙炭試料의 製作 및 黑鉛含量的 測定. 黑鉛性炭素의 含量이 未知인 22種類의 國產無煙炭을 300 mg 씩 取하고 各各의 試料에 CaF_2 를 internal

standard 로 150 mg 씩 添加한 다음 充分히 混合

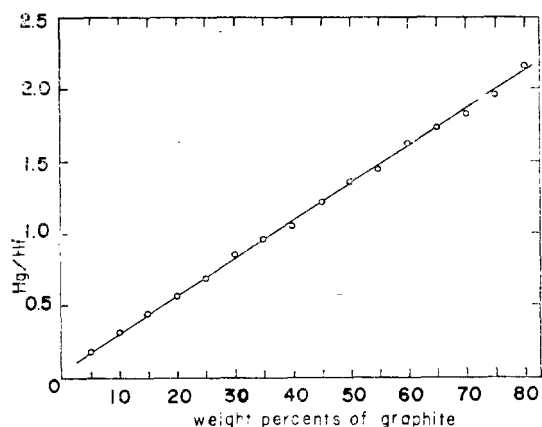


Fig. 2. Standard curve graphite analysis using fluorite as internal standard (ISM).

粉碎하여 實驗用 試料로 使用하였다. 이들 試料 各各에 對하여 standard curve를 作成하였을 時와 同一한 條件으로 X-線回折實驗을 한다음 Hg/Hf를 定하고 standard curve를 利用하여 各 試料中의 黑鉛性炭素의 量을 測定하였다. Hg를 測定할때 回折線의 擴散이 클 境遇 즉 particle size가 1000 Å 以下일 境遇에는 回折線의 높이 대신 回折線의 面積으로 Hg를 代置하였다. Particle size 測定에는 다음式을 利用하였다.

$$t = \lambda / B \cdot \cos \theta$$

이 式에서 λ 는 使用한 X-線의 波長 B 는 피이크의 半價幅 (half width), θ 는 走査角 (glancing angle)을 表示한다. Table 3은 分析結果이다.

Table 3. Graphite contents in some Korean anthracites.

District	Sample	Graphite contents (%)		
		ISM	D. M	av. Value
Mun Kyung district	Dae Sung uppest seam	24.2	20.8	22.5
	Dae Sung upper seam	20.0	17.3	18.7
	Dae Sung middle seam	14.5	15.3	14.9
	Dae Sung lower seara	14.5	12.7	13.6
	Dae Sung seam	14.0	13.8	13.9
	Bul Jung (3gr.)	23.0	25.5	24.3
	Bul Jung (5gr.)	20.0	18.0	19.0
	Eun Sung gab	6.5	8.0	7.3
Dae Chun district	Dae Bo (5gr.)	15.5	12.8	14.2
	Sung Lim (2gr.)	9.8	12.4	11.1
	Lee Bong Ju (5gr.)	12.8	13.0	12.9
	Park Dae Won (2gr.)	11.5	13.6	12.6
	Won Pung (4 gr.)	8.4	8.9	8.7
	Jung Sun Hee (3gr.)	14.3	14.9	14.6
	Sin Gye Chuel (5gr.)	13.0	15.5	14.3
Kang Won district	Ham Back (5gr.)	3.5	4.9	4.2
	Dong Hae (3gr.)	5.0	4.5	4.8
	Dong Won (4gr.)	3.8	4.9	4.4
	HoiDong	11.5	12.5	12.0
	Ham Tae	3.0	3.0	3.0
	Jang Sung (5gr.)	3.8	5.0	4.4
	Sam Chuck	3.0	3.5	3.3

gr. : represents grade.

Table 4. Hg values for weight percents of graphite.

Run No.	Graphite (%)	Hg
1	5	10
2	10	20
3	15	33
4	20	43
5	25	56
6	30	71
7	35	79
8	40	93
9	45	100
10	50	110
11	55	123
12	60	133
13	65	146
14	70	153
15	75	168
16	80	176

물을 充分히 混合 鍊磨한 다음 各 混合物를 正確히 65 mg씩 取하여 粉末 X-線回折裝置를 使用하여 2θ 가 $20\sim 30^\circ$ 範圍에서 走査시킨 다음 黑鉛의 (002)面에 依한 피이크의 높이 Hg를 測定하여 黑鉛의 含量과 피이크 높이의 相互關係를 나타내는 直接法에 依한 標準曲線을 얻었다. 이 結果를 Table 4 및 Fig. 3에 表示하였다.

無煙炭 試料의 製作 및 黑鉛含量의 測定. 22 種類의 無煙炭 試料를 充分히 鍊磨한 다음 各 試料를 65 mg씩 取하여 X-線回折裝置를 利用하여 2θ 가 $20\sim 30^\circ$ 範圍에서 走査시켰다. 黑鉛의 (002)面에 依한 피이크 높이 Hg를 測定하고 標準曲線을 利用하여 各 無煙炭 試料中の 黑鉛性 炭素의 量을 測定하여 Table 3에 表示하였다.

3. 結論 및 考察

Internal standard method와 direct method로 定量分析한 結果의 差異는 約 $\pm 3\%$ 以內이다 (Table 3 參照). 이 두가지 方法으로 實驗할 때 chart paper 上에 走査하는 것 代身 計數法 (counting method)을 竝行한 結果도 前期 方法과 같이 $\pm 3\%$ 의 誤差 範圍內에서 잘 一致함을 確認하였다.

Table 3에 表示된 바와 같이 各 試料中에 含有되어 있는 黑鉛性 炭素와 無定形炭素의 比는 試料에 따라 差異가 많아 地區別 國產無煙炭의 黑鉛含量 分布는 聞慶地區가 $14\sim 24\%$, 大川地區가 $12\sim 14\%$, 江原地區가 $3\sim 5\%$ 로서 同一地區 無煙炭의 黑鉛含量 分布差異보다 地區別 無煙炭의 黑鉛含量 分布差異가 많음을 알았다. 實驗結果에 미치는 影響으로서는 다음 몇가지 要因을 들 수 있다.

(1) Standard curve를 作成하기 爲한 添加試料 및 無煙炭試料의 乾燥狀態와 混合物質의 比重關係가 重要하다.

(2) 無煙炭中 炭素成分의 3次元의 構造가 層構造 (layer structure)이기 때문에 우월배향 (preferred orientation)이 일어나지 않도록 充分히 注意하더라도 우월배향에 起因하는 誤差의 完全 除去는 不可能하다고 생각된다.

3) 無煙炭 試料에 依한 X-線 피이크 높이를

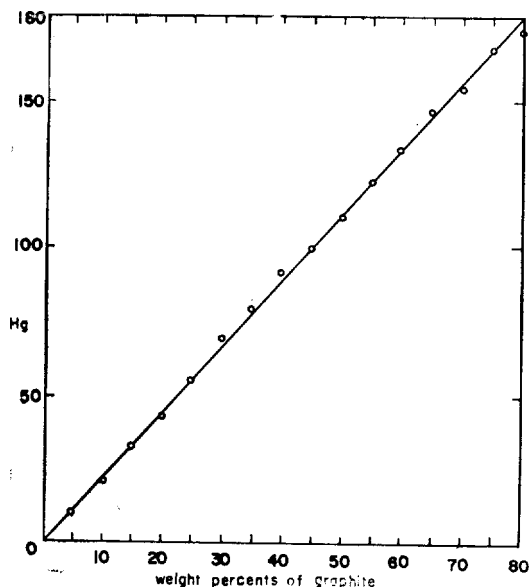


Fig. 3. Standard curve for graphite analysis (D.M).

2-2. Direct Method (D.M)에 의한 定量分析

Standard Curve의 作成. 無定形 SiO_2 를 稀釋劑로하여 結晶性 黑鉛의 含有量을 5부터 80%까지 5% 間隔으로 變化시킨 16가지의 混合

測定할 때 particle size에 관한考慮는 無煙炭試料의 無定形性 (amorphous nature)이 커서 結晶子의 平均크기가 적음으로서 回折線의 擴散帶가 커져 結果에 對한 影響은 크다.

(4) X-線回折實驗을 할때 試料中에 含有되어 있는 結晶性 物質의 粉碎粒度는 結果의 再現性을 높이고 遮敝效果를 最小限度로 줄이기 爲하여 可能한 한 작게하여야 한다.

(5) X-線 피이크의 再現性을 높이고 測定誤差를 적게 하기 爲하여 X-線回折強度가 가장 強하고 面間隔이 適當히 隣接하여 있는 面의 reflection을 利用함이 바람직하다. 本實驗에서는 黑鉛의 (002)面과 CaF_2 의 (111)面을 擇하였다. 이들의 面間隔은 各各 3.36 Å 및 3.16 Å이다.

引用文獻

1. J. Brentano, *Proc. Phys. Soc.*, **47**, 932 (1935).
2. G. W. Brindley and F. W. Spiers, *Proc. Phys. Soc.*, **50**, 17(1935).
3. G. L. Clark and D. H. Reynolds, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 36(1936).
4. H. P. Klug and L. H. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", P.410, Jhon Wiley and Son Ed., New York, 1970.
5. H. P. Klug, *Anal. Chem.*, **25**, 704 (1953).
6. 岩井津一, 宇田川重和, 窯協誌(日本), **62**, 747 (1954).
7. H. J. Thomas and A. G. Alvarez, *Verres Refract.*, **25**(1), 18 (1971).
8. 黃正儀, 孫武龍, 大韓化學會誌, **16**, 271 (1972).