

無煙炭 燃燒에 關한 研究(第 2 報).
無煙炭中の 黃化物의 燃燒

申 柄 湜 · 辛 世 建

漢陽大學校 工科大學 化學工學科

(1975. 3. 20接受)

Studies on the Combustion of Anthracite(II).
The Combustion of Sulfide in Anthracite

Byoung Sik Shin and Sei Kun Shin

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

(Received March 20, 1974)

要 約. 無煙炭의 燃燒에 있어서 SO_2 氣의 發生을 抑制하기 위하여 小量의 알칼리 혹은 알칼리土金屬의 水酸化物을 添加시키는 것이 効果的이라는 것을 알았다. 그것은 燃燒時에 無煙炭中の 黃分의 大部分이 黃化物 혹은 黃酸鹽의 形態로 灰分中에 固着되기 때문이라고 생각된다. 1000°C 로 加熱할 때는 添加劑를 가한 無煙炭中の 黃分의 約 20%가 SO_2 氣로 發生한다.

ABSTRACT. In the combustion process, it is found that the addition of small amount of hydroxide of alkali and alkaline earth metal to the anthracite is more effective in order to suppress the evolution of SO_2 gas, since the large portion of sulfur contained in anthracite is remained in the ash with a form of sulfide and sulfate. Under this experimental condition, however, it was observed that the SO_2 gas corresponding to about 20% of sulfur content in anthracite was released at 1000°C .

1. 緒 論

暖房 및 炊事用 燃料로 大部分 煉炭을 使用하고 있는 現時點에서 볼 때 煉炭 燃燒時 發生하는 CO 및 SO_2 等 有毒氣의 除去 또는 發生抑制가 絶對히 要望된다. 이 中 CO 氣 除去方法은 第 1 報¹에서 記述한 바 있다. 特히 SO_2 氣에 依한 腐蝕 및 環境汚染等의 被害가 크므로 煉炭廢氣의 被害를 적게할 수 있는 方法의 一環으로서 無煙炭中の 黃分을 灰分中에 固着시켜 SO_2 氣 發生을 抑制하는 한편 無煙炭의 燃料

로서의 價値를 增進시키고자 이 實驗을 行하였다. 國產 無煙炭의 炭質^{2,3} 및 反應性^{4,6}에 關한 研究論文은 많으나 添加劑에 의해 無煙炭中の 黃分을 灰分에 固着시킬 수 있는 方法에 對한 研究은 거의 찾아볼 수 없었으므로 이 論文에서는 主로 無煙炭에 알칼리 및 알칼리土金屬의 化合物等을 添加하여 無煙炭中の 黃分을 알칼리 및 알칼리土金屬의 黃酸鹽 또는 黃化物⁷의 形態로 灰分中에 固着시켜 無煙炭 燃燒時의 SO_2 氣 發生을 抑制시킬 수 있는 方法에 對하여 검토하였다.

2. 實驗

2.1. 原料 및 試藥. 無煙炭은 江原道 咸白産의 것을 使用하였으며, 그 分析結果는 Table 1 과 같고 原料炭의 X-線回折圖는 Fig. 1의 1에 表示하였다.

即, $2\theta=26.6, 20.9^\circ$ 등은 α -石英, $2\theta=8.7,$

$17.7, 31.0^\circ$ 등은 Muscovite, $2\theta=12.5^\circ, 20.0^\circ, 35.0^\circ$ 등은 Kaolinite 이다. 또한 灰分의 X-線回折圖는 Fig. 1의 2와 같으며 $2\theta=26.6, 20.9^\circ$ 등은 α -石英이고 原料無煙炭에서와는 달리 $2\theta=16.5, 33.25^\circ$ 등의 피이크로 보아 Mullite가 相當量 生成되어 있음을 알 수 있다.

$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{BaSO}_4, \text{NaOH}, \text{Ba}$

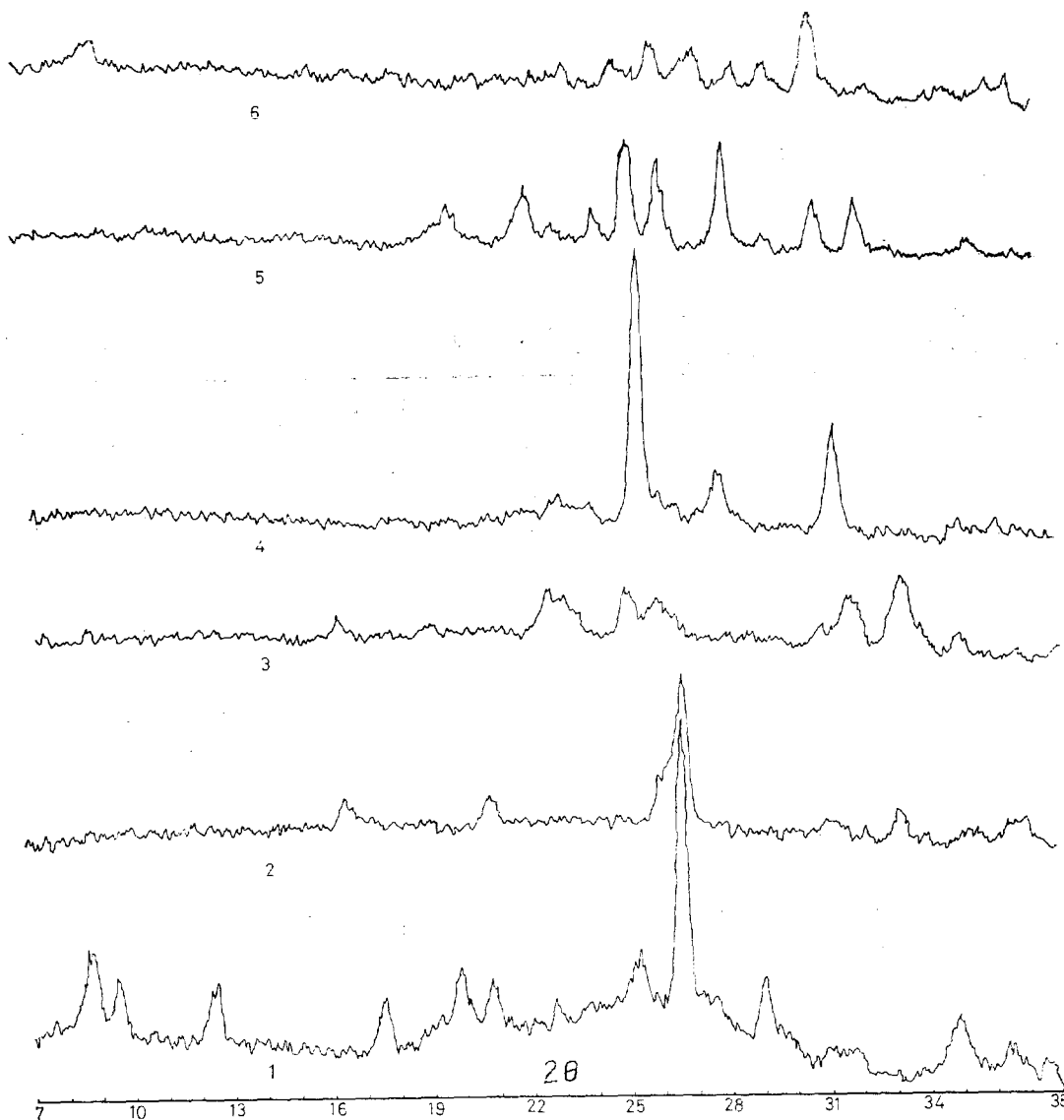


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of specimens.

1. Anthracite(Hambaik) 2. ash of the anthracite fired at 1000°C 3. the mixture of Na_2SO_4 and kaolinite fired at 1000°C 4. the mixture of CaSO_4 and kaolinite fired at 1000°C 5. the mixture of BaSO_4 and kaolinite fired at 1000°C 6. The mixture of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and anthracite fired at 1000°C .

(OH)₂, Ca(OH)₂는 化學用 一級試藥을 使用하였다.

高嶺土는 慶南 河東産으로 그의 成分은 SiO₂ 44.65%, Al₂O₃ 39.42%, Fe₂O₃ 0.16%, CaO 0.70%, K₂O 0.10%, 灼熱減量 14.45% 이다.

2.2. SO₂ 가스分析. 日本 光明理化學社製의 SO₂ 가스 檢知管을 가스採取器 앞에 삽입하고 一定量의 試料가스를 吸引시켜 檢知管의 着色길이에 의해 미리 作成된 檢量線圖에 의하여 SO₂ 가스의 量을 定量하였다.

2.3. 添加劑를 加한 無煙炭의 處理. 80 메쉬 通過分 無煙炭에 添加劑를 混合한 比率는 Table 2와 같다. 이 混合物를 充分히 混合한 다음 물을 넣어 파이스트로 하여 鐵製보오트에 넣어 110°C로 24시간 乾燥시킨후 燃焼管(內徑 1.7 cm)中에서 空氣를 通過시키면서 100°C/15 min의 速度로 1200°C까지 燃焼시켰다. 이때 燃焼가스의 流速이 525 ml/sec 되게 調節하였으며 燃焼가스 중의 SO₂ 가스 含有量을 溫度別로 定量하였다.

2.4. Na₂SO₄, CaSO₄, BaSO₄의 分解度. 0.01 mol의 Na₂SO₄, CaSO₄ 및 BaSO₄와 이들에 각각

2g의 高嶺土(100 메쉬 통과분)를 잘 混合하여 만든 試料를 鐵製보오트에 넣고 電氣爐에서 加熱하면서 이들 試料가 分解할 때 發生하는 SO₂ 가스量을 2.2項에서와 같은 方法으로 定量하였다.

2.5. X-線回折圖. X-線回折圖는 日本島律製 X-線回折機 VD-1에 의하여 CuK_α, 35 KV, 15 mA, GM 1.3 KV, full scale count 1000 c/s, time const. 2 sec, Fe filter, scanning speed 2°/min, chart speed 1 cm/min, slit 1°-1°-0.3 mm로 얻었다.

3. 結果 및 考察

3.1. 알칼리 및 알칼리土金屬의 黃酸鹽의 熱分解. 알칼리 및 알칼리土金屬의 黃酸鹽의 分解度는 모두 다르므로 각각 0.01 mol의 Na₂SO₄, CaSO₄·2H₂O, BaSO₄와 이들에 高嶺土를 添加하여 熱分解할 때 發生하는 SO₂ 가스量을 定量的 結果를 Fig. 2에 表示하였다. 1000°C에서 BaSO₄는 전혀 分解되지 않고 CaSO₄, Na₂SO₄도 極히 少量 分解되거나 高嶺土가 含有된 것은 分子量의 順序에 따라 分解가 容易하게 된다는 것을 알 수 있다. 이와같은 理由는 Fig. 1중의 3, 4, 5의 X-線回折圖에서도 볼 수 있는 바와 같이 高嶺土에 각각 Na₂SO₄, CaSO₄·2H₂O, BaSO₄를 混合하여 加熱하였을 때는 高嶺土가 上記物 質들과 反應하여 SO₂ 가스 發生을 促進시키는 結

Table 1. Analysis of Hambae anthracite.

Ash %	Fixed Carbon %	Sulfur %	Volatile matter %	Moisture %	Heat value (cal/g)
31.01	63.12	0.75	4.50	1.38	5,350

Table 2. Composition of samples.

Sample No.	Anthracite (g)	NaOH (ml)	Ca(OH) ₂ (g)	Ba(OH) ₂ (g)
1	15.0	—	—	—
2	15.0	20(1N)	—	—
3	15.0	—	3.0	—
4	15.0	—	2.0	—
5	15.0	—	1.0	—
6	15.0	2(1N)	3.0	—
7	15.0	8(0.1N)	3.0	—
8	15.0	4.5(0.1N)	3.0	—
9	—	—	—	1.5

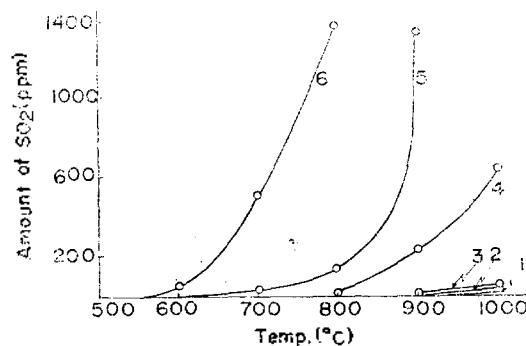


Fig. 2. The released amount of SO₂ of thermal decomposition of alkali and alkaline earth metal sulfate. 1. BaSO₄, 2. CaSO₄, 3. Na₂SO₄, 4. BaSO₄+Kaoline 5. CaSO₄+Kaoline 6. Na₂SO₄+Kaoline.

果라고 認定할 수 있고 分解反應후의 이들 試料의 X-線回折 피이크로 보아 $BaSO_4$ 를 混合하였을 때는 SiO_2 의 存在를 確認할 수 있으나 $CaSO_4$, Na_2SO_4 를 混合하였을 때의 試料에서는 SiO_2 의 피이크를 거의 確認할 수 없었다. 亦是 分子량의 크기에 따른 $Ba < Ca < Na$ 順으로 高嶺土와의 反應성이 커서 SO_2 가스 發生이 增加하는 것으로 생각된다. 그러나 $BaSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 는 完全히 分解되는 것은 아니다.

3.2. $Ca(OH)_2$, $NaOH$, 및 $Ba(OH)_2$ 添加의 效果. $Ca(OH)_2$, $NaOH$, $Ba(OH)_2$ 를 無煙炭에 添加하여 만든 試料를 燃燒시킬 때 發生하는 SO_2 가스의 량을 定量한 結果는 Fig. 3와 같다. 添加劑를 加하지 않았을 경우에는 $300 \sim 600^\circ C$ 사이에서 전체 SO_2 發生량의 약 60% 程度의 SO_2 가스가 發生되고 그 以後의 溫度에서도 SO_2 가스가 약간씩 發生하나 $1000^\circ C$ 근방에서 다시 多量の SO_2 가스가 發生된다. 그러나 $NaOH$ 를 添加했을 경우 $600^\circ C$ 以下에서는 전혀 SO_2 가스가 發生되지 않고 $800 \sim 1000^\circ C$ 에서 가장 많이 發生한다. $600^\circ C$ 以下에서 SO_2 가 전혀 發生하지 않는 理由는 還元氣圈氣에서 大部分이 Na_2S 가 생기는 데 起因하고, 이것이 다시 酸化되어 Na_2SO_4 가 되고 Na_2SO_4 에 高嶺土를 混合했을 때의 熱分解의 경우에서와 같이 Na_2SO_4 가 灰分과 作用하여 $800 \sim 1000^\circ C$ 근방의 溫度에서 分解가

다시 促進되기 때문이다.

$Ca(OH)_2$ 를 添加하였을 경우에는 $700^\circ C$ 以下에서는 거의 SO_2 가스가 發生하지 않고 $800 \sim 1000^\circ C$ 에서 $NaOH$ 添加의 경우보다 比較的 적은 量の SO_2 가스가 發生한다. 이 경우도 $NaOH$ 添加의 경우와 같이 CaS 가 생기므로 $700^\circ C$ 以下에서는 SO_2 가스가 發生하지 않고, 이 CaS 가 다시 酸化되어 $CaSO_4$ 가 되므로 $800 \sim 1000^\circ C$ 에서 SO_2 가스를 發生한다(Fig. 2).

이때의 灰分の X-線回折圖는 Fig. 1의 6에 表示하였다. 이 X-線回折圖에서 $2\theta = 25.25^\circ$, 31.25° 등으로 보아 $CaSO_4$ 의 結晶의 灰分中에 存在함을 確認하였다. 卽, 無煙炭中의 灰分은 $Ca(OH)_2$ 와 反應하여 結果적으로는 $CaSO_4$ 로서 灰分中에 固定된다는 것을 알수 있다. 또 $Ca(OH)_2$ 添加量이 많을수록 SO_2 가스 發生량이 적어짐을 Fig. 3의 3, 4, 5에 의해 알 수 있다.

또 $Ca(OH)_2$ 만을 加하였을 때는 그 量의 增加에 따라 灰分の 凝結性이 低下되므로 $Ca(OH)_2$ 와 함께 $NaOH$ 를 少量 添加하여 實驗한 結果(sample No. 6, 7, 8) $NaOH$ 添加에 의해 凝結性이 向上됨을 알았다. $Ba(OH)_2$ 를 添加했을 경우 $800^\circ C$ 以下에서는 전혀 SO_2 가 發生하지 않으나 $1000^\circ C$ 에서 發生량이 많다. 이때도 위의 $NaOH$ 나 $Ca(OH)_2$ 를 添加했을 경우와 같이 說明될 수 있다. 그러나 $1000^\circ C$ 에서 $Ca(OH)_2$

添加에 比하여 SO_2 가스 發生량이 많은것은 $Ba(OH)_2$ 의 添加量이 比較的 적었기 때문이다.

3.3. $Ca(OH)_2$ 添加時의 溫度의 影響. 無煙炭에 $Ca(OH)_2$ 3g을 添加하여 加熱했을 때의 SO_2 가스 發生량을 各 溫度別로 圖示한 것이 Fig. 4이다. 溫度가 높아짐에 따라 SO_2 가스 發生량은 많아진다. 이때 最後溫度를 $1000^\circ C$ 로 繼續 維持한다면 Table 3에서 보는 바와 같이 無煙炭을 燃燒시킬 때(sample

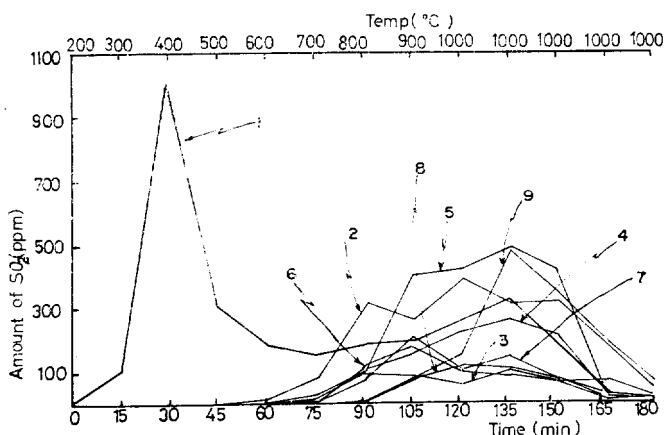


Fig. 3. Amount of SO_2 in the burned gas of the anthracite added a alkali and alkaline earth hydroxides at the various temperature and burning time(1~9: sample No. see Table 2).

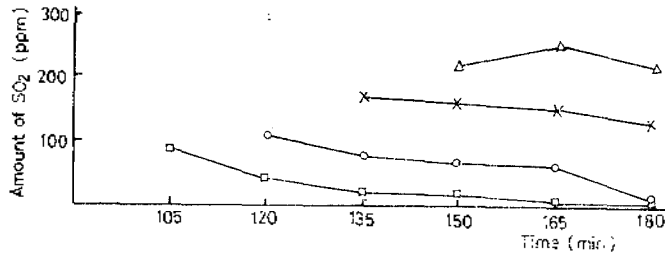


Fig. 4. Amount of SO₂ in the burned gas of the anthracite added calcium hydroxide(anthracite : Ca(OH)₂=3 : 1) at the various temperature and burning time.

□ : 900, ○ : 1000, × : 1100, △ : 1200.

Table 3. The relative amount of SO₂.

Sample No.	Amount of SO ₂
1	1.00
2	0.63
3	0.21
4	0.32
5	0.64
6	0.24
8	0.11

No.1) 發生하는 SO₂ 가스량을 1.0 으로 假定하던 이에 대한 SO₂ 가스의 相對發生량은 약 0.2 가 된다(Table 3 中の sample No.3).

4. 結 論

1. 無煙炭에 알칼리 및 알칼리土金屬의 水酸

化物을 약간 添加시켜 燃焼시키므로서 SO₂ 가스 發生量을 抑制시킬 수 있다. 添加劑를 가한 경우 1000°C로 加熱할 때는 無煙炭중의 黃分の 約 20% 만이 SO₂ 가스로 發生한다.

2. Ca(OH)₂ 만을 添加했을 때는 그量에 따라 灰分の 凝結性이 低下되나 少量의 NaOH를 混合使用 하므로써 凝結性이 向上된다.

3. 實驗結果 및 考察의 2項에서 보는 바와같이 MOH를 無煙炭에 添加했을 때는 無煙炭中の 黃분과 MOH와 反應하여 反應初期 還元雰囲気下에서는 M₂S가 生成하고 높은 溫度에서는 대부분의 M₂S는 酸化되어 M₂SO₄로 되고 一部分의 M₂S 및 M₂SO₄가 灰分中에 남는다고 생각된다.

引用 文 獻

1. 申柄湜, 辛世建, 大韓化學會誌, 19, 186(1975).
2. 大韓石炭公社 技術研究所, "韓國無煙炭의 綜合試驗報告(綜合編)" Dc², C. R. I. No. 68, (1969).
3. 李啓水, 丁炳昭, 大韓化學會誌, 1, 55(1965).
4. 韓泰熙, 李載聖, 申城植, 大韓化學會誌, 6, 47(1962).
5. 韓泰熙, 大韓化學會誌, 7, 288(1963).
6. 黃正儀, 孫武龍, 大韓化學會誌, 16, 271(1972.)
7. Thorold Moeller "Inorganic Chemistry," P. 493, 1952.
8. 堀省一郎, 中川鹿藏, "硫酸工學", P. 82, 紀元社, 東京, 日本, 1958.