

## 無煙炭 燃燒에 對한 研究(第 3 報).

### 灰分の 利用에 對한 研究

申 柄 湜 · 辛 世 建

漢陽大學校 工科大學 化學工學科

(1974. 9. 30 接受)

## Studies on the Combustion of Anthracite(III). Studies on the Utilization of the Anthracite Ash

Byung-Sik Shin and Sei-Kun Shin

Department of Chemical Engineering, Hanyang University  
Seoul Korea

(Received Sept. 23, 1974)

**要 約.** 無煙炭 灰分을 肥料로서 利用하기 爲하여 研究을 하였다. 無煙炭 灰分은 2% 시트르산 溶液中에서 可溶物質이 大端히 적으나 煨燒된 dolomite 를 添加한 無煙炭灰分은 마그네슘, 칼슘, 황, 無水珪酸 等の 拘溶性 可溶分이 많아 지므로 肥料로서의 效果가 있음을 알았다.

**ABSTRACT.** This experimental study was carried out to examine the utilization of the anthracite ash as a fertilizer.

It was found that the ash had very small amount of the soluble matters in 2% citric acid solution, therefore it is proved ineffective as a fertilizer.

When the small amount of calcinated dolomite was added to the anthracite, it was observed that the resulting ash showed much increased solubility of magnesium, calcium, sulfur and silica etc in the citric acid solution.

So it is concluded that the ash of the mixture of anthracite and calcinated dolomite would be one of the useful soil-conditioner and supplier of nutrients.

### 緒 論

植物의 充分한 成長에는 30餘種의 元素가 必要하다. 그러나 植物 成長에 必要한 營養素 中 肥料로서 供給되는 元素는 4~5種에 不過하고 이 것들은 同化作用으로 만들어지는 C, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 等を 除外한 植物體 構成要素中 가장 많이 含有된 元素들이다. 그러나 植物의 呼吸作用과 細胞의 活發한 活動을 順調롭게 하기 위하여는 葉綠素

의 基本 元素인 Mg 과 酵素 繁殖에 絕對 必要한 微量 要素인 Mn, B, Zn, Mo, Cu 等이 供給되어야 한다.

過去에는 化學肥料와 더불어 堆肥, 草木灰, 糞尿等을 使用하여 왔으므로 N<sub>2</sub>, K, P<sub>4</sub> 는 勿論 各種 微量要素가 供給되었으나 現在는 大部分 金肥에 依存하고 있으므로 土壤中에는 微量要素가 缺乏狀態에 있다고 보아도 過言이 아닐 것이다. 따라서 金肥 使用에 起因되는 微量要素의

Table 1. Analysis of dolomite and limestone ignited(%).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Dolomite ignited	0.48	0.148	0.593	61.13	36.27	0.927	0.407
Limestone ignited	2.55	0.52	0.63	93.57	2.71	—	—

缺乏에 關한 研究들이 行해져 있다<sup>1-5</sup>. 그러나 無煙炭 또는 無煙炭에 添加劑를 加한 것의 灰分을 利用한 研究에 關하여는 별로 없다. 그러므로 本 研究에서는 炭化 濃縮된 無煙炭에는 堆肥와 비슷한 微量要素가 含有되었을 것으로 보고 第2 報<sup>6</sup>에서 論議한 SO<sub>2</sub> 가스 發生 抑制劑 수산화 칼슘代身 dolomite 煨燒物을 使用하여 그 效果와 Mg 및 可溶分을 增量시켜 그 灰分을 微量 要素의 供給源인 土壤 改良劑로 使用하기 위한 研究를 行하였다.

實 驗

試 料

無煙炭은 第2報<sup>6</sup>에서와 같이 江原道 咸白産을 使用하였으며 石灰石(충북 단양송학산), dolomite (강원도 영월)은 1100°C로 燒成한 것을 使用하였고 그 成分은 Table 1과 같다.

試 藥

2.5%의 第2磷酸암모늄溶液을 만들고 10% 磷酸溶液을 滴下하여 pH=7.0으로 하여 中性磷酸암모늄溶液을 만들었다. 本實驗에서 使用된 試藥은 모두 化學用 1級이다.

SO<sub>2</sub> 및 CO 가스의 測定

80 메쉬 通過 無煙炭과 添加劑의 混合比率은 Table 2와 같다. 이 混合物을 充分히 混合한 것에 少量의 물을 넣어 다시 混合하고 手動式 壓縮機로 壓縮하여 直徑 1.5 cm, 길이 約 4.4 cm 棒으로 만든것을 110°C로 24時間 乾燥시킨 후 第1報<sup>7</sup>에 圖示된 燃焼裝置를 使用하여 燃焼管中에서 空氣를 通하면서 6.6°C/min의 昇溫速度로 1000°C까지 加熱, 燃焼시켰다. 이때 燃焼가스의 流速은 525 ml/sec 되게 調節하였고 15分 間隔을 두고 SO<sub>2</sub> 및 CO 가스量을 각각 測定하였다. 即 SO<sub>2</sub> 가스는 第2報<sup>6</sup>에서와 같은 檢知管(日本光明理化學社製)을 使用하여 測定하고 CO 가스는 300, 700°C에서는 極少量이므로 檢知管

Table 2. Sample preparation.

Sample No.	Anthracite (g)	Limestone ignited (g)	Dolomite ignited (g)
1	15	3	—
2	15	—	1.5
3	15	—	2.0
4	15	—	2.5
5	15	—	3.0
6	15	—	—

으로 400, 500, 600°C에서는 Gas Chromtography (Shimadzu製, 充填物: Active Carbon, Column 길이: 3m, Carrier gas: He 0.6 kg/cm<sub>2</sub>, 溫度: 30°C)로 測定하였다.

X-線 回折圖

灰分의 狀態를 보기 위하여 第2報<sup>6</sup>에 提示된 X-線 回折裝置로서 X-線 pattern을 얻었다.

吸收 係數

100 메쉬 체를 通過하도록 粉粹한 灰分 20g과 土壤 8.0g를 300 ml 三角플라스크에 넣고 中性磷酸암모늄溶液 50 ml를 넣어 고무 마개로 막고 때때로 흔들어 주면서 24時間 放置한 후 乾燥濾紙로 濾過하고 그 溶液 10 ml를 取하여 100 ml 플라스크에 넣고 標線까지 蒸溜수로 채운 다음 잘 흔들어 준다. 이 溶液 20 ml를 각각 取하여 窒素는 Kjeldahl法으로 定量하고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 Spectronic 20(光度比色計) (Shimadzu製)를 使用하여 ammouiummonovanadate 溶液으로 發色시켜 比色 定量하였다. 이와 같이 하여 定量된 NH<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 中性磷酸암모늄 溶液中의 量과의 差를 吸收된 量으로 하고 試料 100g當 吸收된 量을 吸收係數로 하였다.

可溶分 測定

2% 시트르산(구연산) 可溶分. 200 메쉬 체를 通過하도록 粉粹한 灰分을 各 各 1g씩 秤量하

여 200 ml 플라스크에 넣고 2% 시트르산 용액 150ml를 넣은 다음 30°C로維持한 恒溫槽中에서 1分間 30~40回轉 시키면서 可溶分을 1時間동안 抽出시키고 常溫으로 冷却한 後 標線까지 물을 채워 乾燥濾紙로 濾過하여 濾液中の 各成分의 量을 定量하여 이를 시트르산 可溶分으로 하였다.

$\frac{1}{2}$  N-HCl 可溶分. 上記 粉碎 灰分 10g를 300 ml 三角플라스크에 넣고 浸出後 最後 鹽化水素酸濃도가  $\frac{1}{2}$  N-HCl 溶液이 되도록 調整한 鹽化水素酸 100 ml를 加하여 마개를 막고 40°C로 維持한 恒溫槽中에서 흔들어 주면서 5時間 放置한 것을 濾過하여 濾液을 500 ml로 한 다음 그중의 各成分의 量을  $\frac{1}{2}$  N-HCl 可溶分으로 하였다.

#### 灰分中の 黃化物의 酸化率

灰分 10g을 風乾土壤 200g에 充分히 混合하고 물 40 ml를 加하여 濕하게한후 大氣中에 放置하여 두고 매때로 물을 넣어 同一한 程度로 濕하게 한다. 이것을 一定 時間後 採取하여 105°C로 5時間 乾燥시키고 그중 1.5g를 秤量하여 Fig. 1과 같은 裝置에 넣고 上部에서 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 ml를 넣어 10分間 교반하여 주었을때 發生하는 H<sub>2</sub>S 가스量을 第 2報<sup>6</sup>에서와 같이 檢知管을 使用하여 測定하였다. 또 土壤中の 박테리아 作用에 依한 酸化인지를 確認하기 위하여 250°C로 加熱 殺菌한 土壤 200g과 灰分 10g을 混合한것에 對하여도 同一한 操作으로 H<sub>2</sub>S 가스 比較 發生量을 測定하였다.

SO<sub>2</sub> 및 CO 가스 發生量. Table 2에 表示한

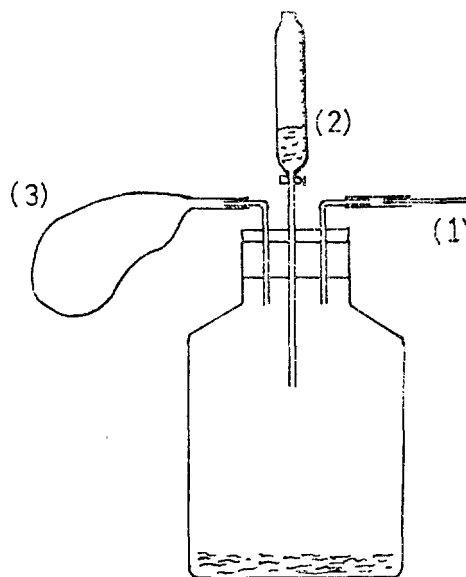


Fig 1. Simplified apparatus for the measuring of H<sub>2</sub>S gas concentration.

1. Sampling cock, 2. 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution,
3. Rubber tube.

#### 結果 및 考察

試料를 燃燒시킬때 發生되는 SO<sub>2</sub> 가스 發生量은 第 2報<sup>6</sup>에서 提示한 水산화칼슘을 添加하였을 때에 比하여 그리 差異가 없음을 Table 3에서 알 수있다. 그러나 700°C에서도 SO<sub>2</sub> 發生이 全然 없다는 것은 本實驗에서는 試片을 壓搾製造하였으므로 無煙炭中の 黃分과 dolomite 燬燒物 사이의 反應性이 큰데 기인 한다고 본다.

또 無煙炭(Sample No. 6) 및 無煙炭에 dolo-

Table 3. Amount of SO<sub>2</sub> in burned gas(ppm).

Sample No.	Temp. (°C)								
	300	400	450	500	600	700	800	900	1,000
1	0	0	0	0	0	0	23	22	225
2	0	0	0	3	3	0	30	20	250
3	0	0	0	0	0	0	5	25	230
4	0	0	0	0	0	0	8	25	225
5	0	0	0	0	0	0	0	20	220
6	75	156	1,200	625	149	130	120	155	150

mite 煨燒物을 添加한 試料(Sample No. 5)가 燃燒될때의 CO 가스 發生量은 Table 4에 表示되었고 300~600 °C 사이에서 dolomite 를 添加한 것은 無煙炭만을 燃燒시킬때의 約  $\frac{1}{2}$  程度로 減少되고 700 °C 에서는  $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$  의 反應速度가 커지므로 CO 는 完全 燃燒된것으로 본다.

NH<sub>3</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 吸收係數. NH<sub>3</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 吸收係數는 Table 5에서 보는바와 같이 無煙炭에 添加劑를 混合하여 燃燒시킨 灰分을 土壤에 混合한 것은 無煙炭 만의 灰分과 土壤의 混合物 或은 土壤만에 比하여 NH<sub>3</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 吸收 能力이 顯著 2,3 倍 크고 特히 dolomite 煨燒物을 添加한 것이 吸收能力이 크다. 이것은 中性磷酸암모늄 溶液中の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 가 灰分中の 可溶分인

Mg<sup>2+</sup> 과 結合하여 MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 와 같은 物質을 生成하는데 起因하는 것으로 생각된다. 그러나 無煙炭만의 灰分과 土壤을 混合한 것은 土壤만일때에 比하여 암모늄 吸收能力은 오히려 적고 磷分の 吸收能力이 크다. 그 理由는 究明하지 못하였다.

酸 可溶分. 灰分中の 시트르산 및 鹽化水素酸 可溶分은 植物에 吸收될 수 있는 物質이고 dolomite, limestone 煨燒物을 添加劑로 混合한 것은 無煙炭만을 燃燒시킨 灰分에서 보다도 顯著히 그 量이 增加됨을 Table 6 및 7로 부터 알수 있다. 特히 dolomite 煨燒物을 添加劑로 使用한 것은 葉

Table 4. Amount of CO in burned gas(vol. %).

Sample No.	Temp. (°C)				
	300	400	500	600	700
5	0.008	0.8	1.5	1.0	0
6	0.02	1.8	3.9	2.6	0

Table 5. Absorption capacity of NH<sub>3</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Sample No.	NH <sub>3</sub> (meq/100g)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (meq/100g)
1	17.71	8.717
2	34.66	14.969
3	29.52	18.491
4	29.94	17.610
5	34.66	24.654
6	9.56	3.962
Soil	12.00	3.081

Table 6. Soluble substances in 2% citric acid solution(%).

Sample No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	CuO	MnO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	0.936	0.016	0.003	0.004	1.628	0.081	0.111	18.532	0.541	8.02	5.546
2	0.497	0.012	T	0.006	1.780	0.131	0.114	6.841	3.604	6.62	3.268
3	0.486	0.019	0.003	0.004	1.780	0.081	0.111	7.631	5.630	7.69	4.992
4	0.454	0.025	0.005	0.006	1.680	0.060	0.120	10.634		8.17	5.743
5	0.572	0.012	0.005	0.008	1.780	0.071	0.151	13.152	8.621	8.78	6.450
6	0.114	0.010	T	T	1.020	0.056	0.072	0.301	0.066	1.70	0.135

Table 7. Soluble substances in  $\frac{1}{2}$  N-HCl solution(%).

Sample No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	CuO	MnO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	1.630	0.021	0.003	0.019	1.915	0.089	0.247	29.877	6.077	8.69	10.889
2	0.965	0.015	0.005	0.016	2.080	0.136	0.295	11.132	6.902	8.07	8.516
3	0.840	0.027	0.005	0.012	2.268	0.186	0.256	12.901	8.001	8.25	9.251
4	0.858	0.015	0.011	0.012	2.173	0.139	0.217	15.420	8.380	8.70	9.948
5	1.030	0.018	0.006	0.011	2.173	0.097	0.217	18.330	10.802	9.95	9.825
6	0.207	0.022	0.002	0.004	1.701	0.062	0.150	0.455	0.091	1.75	0.35

綠素의 核心 原子인 Mg의 增量劑가 될 뿐 아니라 可溶性 SiO<sub>2</sub> 含有量이 많다. 이것은 水稻에 絶對 必要한 物質이다. 그러므로 연탄 製造時에 dolomite 煨燒物을 添加하면 低溫에서 CO 가스 및 SO<sub>2</sub> 가스 發生을 抑制할 수 있고 同時에 그 灰分을 Mg, SiO<sub>2</sub>, S, Ca, 기타 植物成長에 絶對 必要한 微量要素의 供給體로 使用할 수 있는 좋은 效果를 가져온다고 본다.

灰分中의 黃化物의 酸化率. 灰分中에 含有된 黃酸鹽은 植物에 좋은 營養素가 되나 黃化物은

H<sub>2</sub>S 發生 原因이 되고 이것은 植物 成長에 大端히 有毒하다. 그러므로 土壤中에서 黃化物의 酸化率을 測定한 結果 Fig. 2에서 볼수 있는 바와 같이 空氣中의 酸素에 依해서도 酸化反應이 進行되나 土壤中의 細菌에 依한 酸化作用이 顯著함을 알수있다. 勿論 土壤의 狀態에 따라서도 多少 差異가 있겠지만 約 2週日이면 黃化物은 完全酸化된다고 본다. 그러므로 灰分을 田畠에 供給할때는 播種하기 約 2週前에 實施함이 良好할 것으로 본다.

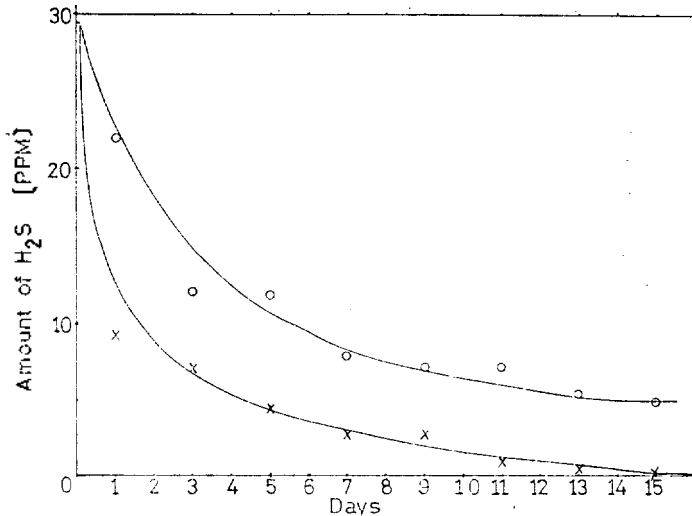


Fig. 2. Amount of H<sub>2</sub>S generated from the ash in the soil.

X-線 回折圖. Fig. 3의 (1)은 無煙炭 灰分의 X-線 피이크이고 20.8, 26.5°에서 α-quartz 및 16.5, 26.20, 33.25°에서 mullite를 볼수 있다.

Fig. 3의 (2) (Sample No. 1)의 X-線 回折圖에서는 25.5, 31.2°에서 황산칼슘의 피이크가 나타나 있고 添加劑로 使用한 水산화칼슘의 無煙炭中의 黃化物과 反應하여 황산칼슘이 生成되었음을 表示하고 또 26.5°에서 볼수 있는 바와 같이 α-quartz量이 減少하였다는 것은 SiO<sub>2</sub>도 一部變化하여 可溶性 珪酸鹽으로 되었다고 推測된다 (Table 6, 7). Fig. 3의 (2)에서 9.50°에서 나타나는 피이크는 究明하지 못하였다. Fig. 3의 (3)은 Sample No. 5의 X-線 피이크이고 Fig. 3

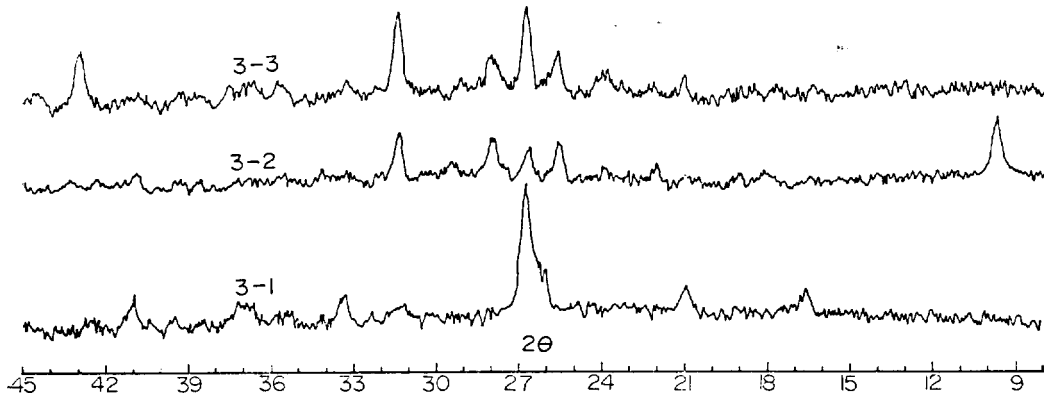


Fig. 3. X-ray diffraction patterns specimens.

1. Ash of the anthracite fired at 1000°C, 2. The mixture of calcinated limestone and anthracite fired at 1000°C, 3. The mixture of calcinated dolomite and anthracite fired at 1000°C.

의 (2)에서와 같이  $\alpha$ -quartz 는 적고, 25.5, 31.2°에서 황산칼슘, 37.0, 43.0°에서 MgO의 存在를 볼수 있다. 卽, 煨燒 dolomite 中の 鹽基性物質인 CaO 와 MgO 등이 無煙炭 中の 酸性物質인 SiO<sub>2</sub> 와 反應하여 可溶性珪酸鹽이 生成된 것으로 생각할 수 있고(Table 6, 7) 中 一部 CaO 는 황산칼슘을 生成하고 一部 CaO 는 反應하지 않고 殘留한 것으로 본다.

### 結 論

無煙炭에 dolomite 煨燒物을 添加시켰을때의 燃焼後 가스組成에 미치는 效果와 그 燃焼灰分을 田畝에 넣었을때의 效果는 다음과 같다.

1. 無煙炭에 dolomite 煨燒物을 若干 添加시켜 燃焼시키므로서 SO<sub>2</sub> 및 CO 가스 發生을 抑制시킬 수 있고 그 結果 SO<sub>2</sub> 가스 發生量은 알칼리土類金屬 水酸化物을 添加시켰을 때와 거의 같고 CO 가스 發生量은 300~600°C에서 無煙炭만을 燃焼시킬때의 約  $\frac{1}{2}$ 로 減少되고 그 以上の 溫度에서는 空氣供給이 充分하면 CO 는 거의 完全酸化된다.

2. Dolomite 煨燒物인 CaO 및 MgO 의 混合物을 添加시켜 製造한 연탄의 灰分은 特히 우리나라 土壤中에 缺乏狀態에 있는 Mg, S, SiO<sub>2</sub> 뿐 아니라 植物或長에 絕對 必要한 微量要素의 供

給體가 된다.

3. Dolomite 를 添加시킨 연탄의 灰分을 田畝에 넣으므로서 營養分의 吸收力을 增加시키고 特히 畝에 있어서는 肥料成分의 流失을 防止시킬 수 있다.

4. 無煙炭 灰分을 田畝에 넣을때는 灰分中 黃化物이 充分히 酸化될 수 있는 時間的 餘裕를 갖도록 播種 約 2週前에 넣어 주어야 한다.

### 引 用 文 獻

1. T. Kamasahi, M. Moritsugu, *Nippon Dojo-Hiryogoku Zassi*, 43, 417(1972).
2. I. M. Mester, *Dohl, Ahad. Nauch. Uzb. SSR*, 29, 53(1972).
3. Kuhurenda and Hiernim, *Rocz. Glebozn.*, 23, 329(1972).
4. S. I. Ryabova, *Tr. Nauch-Issled. Inst. Udodr. Insektofungits*, No. 217, 80(1970).
5. Ruszhomska, Moria, Lyszoz and Staniolana, *Rocz. Cilebozn.*, 23, 63(1972).
6. 申柄湜, 辛世建, *大韓化學會誌*, 19, 186(1975).
7. 申柄湜, 辛世建, *大韓化學會誌*, 19, 193(1975).
8. 嚴大翼, 蘇在敦, *全北大學校 論文集 第15輯 自然科學篇*, P. 17~28(1973).
9. 朴天緒, 韓基確, 林秀吉, 李教現, *韓土肥誌*, 1, 2(1969).
10. 李康淳, *金屬學會誌*, 2, 10(1972).