

燃料油 燃燒에 미치는 有機金屬鹽의 助燃效果

姜 龍 植

國 立 工 業 研 究 所

(1971. 2. 24 接受)

Combustibility Improving Effect of Organometallic Salt for Fuel Oil

Yong Shik Kang

National Industrial Research Institute, Seoul, Korea

(Received Feb. 24, 1971)

Abstract Catalytic effects of metallic salts on the combustion of diesel fuel oil have been studied. In the case of organometallic salts, the active species are the metallic oxides resulted from combustion of the salts. The oxides act only on the residual solid carbon produced from the fuel oil combustion. The catalytic activity can be explained with the semiconductor theory just as in the case of the gas phase reaction. The chemical rate constant of the combustion of carbon, the soot from diesel fuel oil, is found to be $k_c = 1.1 \times 10^4 \exp(-16,600/T)$ below $800^\circ K$. By addition of metallic oxides, the rate constant increases remarkably. This work has substantiated the belief that the effect of metallic salts on the fuel oil combustion can conveniently be studied by checking directly the effect of the corresponding metallic oxide on the soot carbon.

緒 論

現在 重油의 燃燒效率을 높이고 또한 燃燒障
碍을 없애기 爲해 燃燒促進, Sludge 分散, 水分
分離 또는 燃燒腐蝕防止等에 有効하다고 認定되
는 各種 添加劑가 使用되고 있다. 燃料油添加劑
는 使用目的에 따라 各各 그 處方이 다르나 油
滴의 燃燒性 改善을 爲해서는 主로 油溶性 有機
金屬鹽이 利用되고 있다.

現在까지 燃料油의 燃燒性 改善을 目的으로 하
는 金屬鹽의 添加效果에 關한 研究는 多數¹⁻⁷
報告되어 왔으나 大部分 이들 研究는 實用效果

追究만을 爲主로 하고 있으며 金屬鹽의 作用機
構에 關한 研究로서 Day等⁸은 金屬鹽의 效果는
酸化中間體에 對한 分解促進作用에 있음을 報告
하고 佐賀井等⁹은 나프텐酸銅 또는 鐵을 添加
하여 얻은 重油의 콘라드슨殘炭의 結晶構造의 變
化等을 觀察하고 있으나 모두 單片的이고 皮相
的인 考察에 終하고 있으며 그의 作用機構 詳細
에 關한 體系的인 研究는 報告된 바 없다. 따라
서 著者는 于先 燃料油의 燃燒反應에 對한 添加
有機金屬鹽의 作用機構를 體系的으로 究明하고
져 本研究를 始作하였다.

即 本研究의 第 1 篇에서는 燃料油의 各燃燒段
階에 있어서의 添加有機金屬鹽의 作用效果를 考

察하기 위해 重油의 燃焼過程을 蒸發燃焼, 分解燃焼 및 炭素質의 表面酸化의 3段階로 區分하고 各燃焼段階에 미치는 金屬鹽의 添加效果를 試驗 檢討하였으며 그 結果 唯獨 重油의 最終燃焼段階인 炭素質의 酸化過程에 있어서만 그 效果가 認定됨을 알았다. 따라서 炭素質 酸化反應에 作用하는 添加有機金屬鹽의 狀態變化를 調査하기 위해 一連의 試驗을 하였으며 그 結果 金屬酸化物의 狀態로 作用하는 것이 確認되었으므로 그 效果의 보다 體系的인 觀察을 위해 煤質炭素에 金屬酸化物을 添加하여 實驗한 試驗結果들을 半導體觸媒論에 따라 比較 檢討하였다. 그리고 有機金屬鹽 添加效果의 定量的인 考察을 위해 煤質炭素에 金屬鹽 또는 金屬酸化物을 添加하여 만든 成形炭의 着火溫度를 測定하여 比較, 檢討하고 또한 500°C 以下の 低溫燃焼速度를 測定하여 그 結果를 速度論에 따라 解析하였다.

第2篇에서는 第1篇에서 基礎的인 研究를 行한 金屬酸化物에 該當하는 各種 나프텐酸金屬鹽을 添加한 重油 등의 燃焼性 改善效果를 確認하기 위해 工場施設과 標準 Diesel engine 등을 使用하여 實驗하였고 여기서 얻은 總括熱效率, 燃料消費量, Smoke spot number 와 그리고 排氣中의 CO₂ 含量 등의 變化를 比較 檢討하였다.

以上的 諸試驗結果에 依하여 燃料油의 燃焼促進劑를 選擇하는 簡易的인 方法으로서 煤質炭素에 그 添加劑에 該當하는 金屬酸化物을 添加하여 만든 成形炭의 500°C 以下에서의 燃焼速度를 比較함으로써 工學的인 效能評價가 可能하다는

結論을 얻었다.

實驗 및 結果

1. 有機金屬鹽의 助燃機構

重油 燃焼反應에 對한 有機金屬鹽의 助燃效果와 그 機構에 關한 基礎實驗研究 結果를 記述하면 다음과 같다.

1.1 試料 炭素質은 그의 初·中 및 末期 生成過程의 組成 및 狀態에 相應하는 試料를 얻기 爲해 Bunker-C 重油의 常壓分解蒸溜殘渣(炭素質試料 #1)와 이것을 煨燒(800°C, 10 分間) 시켜서 얻은 石油코크스(炭素質試料 #2)와 그리고 Bunker-C 重油를 使用하는 Boiler 室의 排氣路에서 採取한 灰分이 적은 煤質炭素(炭素質試料 #3)의 3種을 選擇하였으며 그 性狀은 Table 1. 과 같다.

Table 1. Proximate analysis of carbonaceous materials from the fuel oil (Bunker-C)

Sample	Moisture (%)	Volatile matter (%)	Ash (%)	Fixed carbon (%)
# 1	0.15	21.86	0.01	77.98
# 2	0.13	12.05	0.01	87.81
# 3	0.07	5.60	0.01	94.32

한편 Bunker-C 重油와 아스팔트 試料로는 石油公社製를 使用하였으며 그 性狀은 Table 2 및 3 과 같다.

Table 2. Properties of the fuel oil (Bunker-C)

S. G. (15/4°C)	Viscosity (cSt)		Pour Point (°C)	Cal. value (cal./g)	Flash point (°C)
	37.8°C	98.9°C			
0.938	922.34	34.91	11.5	10,350	145
Asphalt (%)		Wax (%)		Sulfur (%)	Carbon residue (%)
Soft	Hard	Soft	Hard		
2.27	3.18	18.75	14.18	3.76	10.13

觸媒로 使用한 金屬酸化物 및 金屬鹽은 Merk製

Kishida製 및 Wako製들로서 모두 試藥 1級

Table 3. Properties of the asphalt (AP-3)

Penetration (25°C)	Softening point (°C)	Ductility (15°C)	Flash point (°C)	Evaporation loss (%)	Solubility for CCl ₄ (%)	Ash (%)
106.4	43	>100	316	0.35	99.94	0.01

의 것을 썼다.

1.2 重油의 燃燒過程과 添加한 有機金屬鹽의 影響 重油의 普遍的인 燃燒方式인 噴霧燃燒의 경우를 Model로 하여 생각하면 燃燒爐內에 噴霧된 油滴은 다음의 順序에 따라 燃燒가 進行되는 것으로 생각된다.^{10,11}

即, (i) 低沸點成分의 蒸發과 그 蒸氣의 燃燒 (ii) 瀝青質等의 熱分解와 分解가스의 燃燒, (iii) 殘留炭素型 炭素質의 表面燃燒, 따라서 本研究에서는 重油의 燃燒過程을 通說^{10,11}에 따라 (i) 蒸發燃燒 (ii) 分解燃燒와 그리고 (iii) 炭素質의 表面酸化의 3段階로 區分하고 各各의 燃燒過程에 對한 有機金屬鹽의 添加效果를 調査하였다.

먼저 그 燃燒過程 全體에 對한 有機金屬鹽 添加效果의 定性的인 觀察을 위해 Bunker-C 重油 또는 여기에 豫備試驗에서 特徵이 認定된 數種의 나프텐酸金屬鹽을 添加(무게로 0.1%; 添加效果의 보다 明確한 觀察을 爲해 實用量의 大體로 10 倍量을 使用함)한 다음 熱天秤을 使用하여 燃燒減量을 測定하였으며 그 結果를 Fig. 1에 실었다. 이때 燃燒減量은 Stanton 社製 熱天秤을 使用하여 溫度上昇速度를 6°C/min.에 調節하고 試料 0.2g에 對해 測定하였다.

Fig. 1을 보건데 大體로 燃燒減量 90% 以下의 領域에서는 金屬鹽을 添加하여도 그 減量에는 差異가 없으며 다만 그 差異는 90% 以上의 領域에 있어서만 認定된다.

試料 Bunker-C 重油의 殘留炭素分은 10.13% (Table 2 參照)임으로 燃燒減量 90%點에서는 蒸發燃燒는 勿論 分解燃燒도 거의 完結된 狀態에 있는 것으로 看做됨으로 重油의 蒸發燃燒 및 分解燃燒의 兩過程에 對한 金屬鹽의 添加效果는 認定하기 어렵다. 따라서 이것을 確認하기 爲해 Bunker-C 重油의 常壓蒸溜(分解蒸溜도 包含한)

에 미치는 金屬鹽의 添加效果를 調査하였다. 即

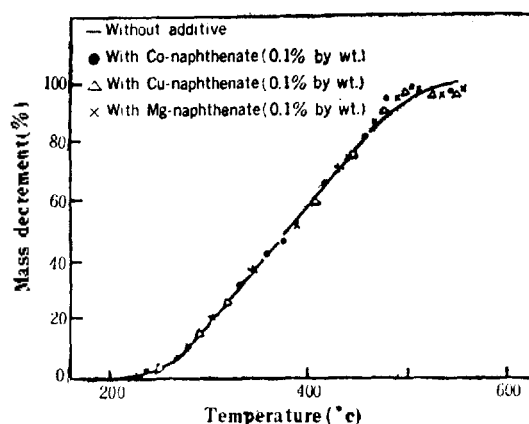


Fig. 1 Mass decrease of the fuel oil (Bunker-C) with temperature

重油의 蒸發燃燒와 分解燃燒는 常壓에 있어서의 重油成分의 蒸發 또는 熱分解에 依해서 進行될 것임으로¹² Bunker-C 重油를 ASTM D86-61에 準하여 常壓蒸溜하고 有機金屬鹽을 添加하였을 경우와 非添加인 경우와를 比較하였다. 이때 蒸溜試驗은 같은 試料에 對해 各各 3回 實施하고 各試驗值의 平均値를 Table 4에 실었다. 또한 金屬鹽의 添加量은 무게로 0.1%로 하였으며 石油炭化水素의 熱分解溫度(360~370°C에서 本格的인 熱分解가 시작됨¹³)를 考慮하여 分解가스의 採取는 蒸溜溫度가 300°C가 되는 때서부터 시작하였다. Table 4를 보건데 金屬鹽의 添加效果를 認定할만한 蒸溜溫度와 그리고 分解가스 및 炭素分의 生成量의 差異는 發見하기 어렵다.

蒸發燃燒는 輕質油分의 純粹한 物理的 過程인 蒸發에 依해 進行되며 또한 既述한 實驗結果로

서도 重油 油滴의 蒸發燃焼過程에 對한 金屬鹽의 添加效果는 認定하기 어렵다.

한편 蒸溜過程에 豫想되는 熱分解의 確認을 爲해 Bunker-C 重油를 常壓蒸溜하여 얻은 油分의 分溜性狀을 ASTM D86-61 에 準하여 試驗하고 또한 이 油分의 比重 變化를 減壓(1mmHg)蒸溜 油分의 그것과 比較하여 各各 Table 5와 Fig. 2의 結果를 얻었다.

Table 5를 보건데 Bunker-C 重油에 比해 (Table 4 參照) 이것을 常壓蒸溜하여 얻은 油分의 沸點은 顯著하게 低下되고 있으며 Fig. 2를 보건데 比較的 熱分解를 덜 받은 減壓蒸溜에 의해서 얻은 油分에 比해 常壓蒸溜에 의해서 얻은 油分

의 比重은 甚하게 減少되고 있으며 이들의 實驗 結果로 보아 Bunker-C 重油가 常壓蒸溜될 때에 는 甚한 熱分解가 隨伴되는 것이 明白하다.

따라서 이 熱分解에 對한 金屬鹽의 添加效果를 調査하기 爲해 Bunker-C 重油를 常壓蒸溜하여 얻은 油分의 200°C 以下의 溜出油와 分解가스의 Gas chromatogram을 測定하여 金屬鹽을 添加 (무게로 0.1%)하였을 경우와 非添加인 경우를 比較하였으며 그 結果는 Fig. 3 및 4에 실었다. 이때 Gas chromatogram은 Perkin-Elmer Corp. 製 model 900의 Gas chromatograph를 使用하여 다음 條件下에서 測定하였다.

Column; chromasorb 120, 1/8" OD×6', 150°C

Table 4. Fractionation of the fuel oil (Bunker-C, at 1 atm.)

Sample	Fractional distillate (%)	Temperature of fractionation (°C)										Gas (ml/100g, oil)	Residual carbon (g/100g, oil)
		(IBP)	10	20	30	40	50	60	70	80	(End)		
Without additive	196	285	315	321	338	356	360	367	385	396	1355	13.3	
With Cu-naphthenate(0.1% by Wt.)	198	286	310	323	342	359	371	373	381	393	1370	13.2	
With Co-naphthenate(0.1% by Wt.)	196	288	319	330	340	352	358	364	387	395	1350	13.3	

Table 5. Refractionation of the distillate of the fuel oil (Bunker-C, at 1 atm.)

Distillate (% by Vol.)	(IBP)	10	20	30	40	50	60	70	80	86
Temperature of fractionation (°C)	49	190	256	299	328	347	359	371	360	354

(가스), 240°C(油分)

Detector; TCD, 150°C(가스), 290°C(油分)

Detector current; 175ma(가스), 225ma(油分)

Injection; 152°C(가스), 248°C(油分)

Carrier gas; He, Chart speed; 30"/hr.

Carrier pressure; 51.2psi(가스), 56.0psi(油分)

Carrier gas flow rate; 1.9(가스), 3.2(油分)

Fig. 3 및 4를 보건데 金屬鹽 添加效果를 認定할만한 組成의 變化는 發見하기 어렵다. 따라서 以上의 諸實驗結果로 보아 重油의 第二의 燃焼段階인 分解燃焼過程에 對해서도 金屬鹽의 添加效果를 생각할 수는 없다.

Fig. 1에 있어 燃焼減量 90% 以上의 領域에서는 Bunker-C 重油의 殘留炭素分(10.13%)으로 보아 分解燃焼가 完結되고 이때 생기는 殘留炭素型 炭素質이 表面空氣酸化되는 過程으로 考察된다.

于先 分解燃焼가 完結되어 가는 過程을 考察컨데 이때에 殘留瀝青質은 酸化, 脫水素에 依해 重縮合多環芳香族化가 進行되고 漸次 炭素質로 變하게 되는데¹⁴⁻¹⁸이 變化는 本質的으로는 아스팔트의 空氣酸化反應과 같다.

따라서 炭素質 生成反應에 對한 添加金屬鹽의 影響을 調査하기 爲해 아스팔트를 空氣酸化시켜서 金屬鹽을 添加하였을 경우와 添加하지 않았

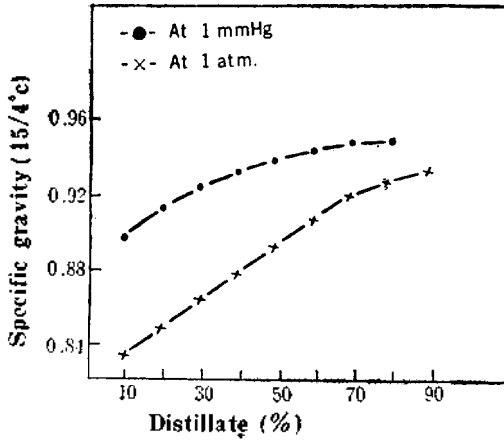


Fig. 2. Pressure effect on the distillation of the fuel oil (Bunker-C).

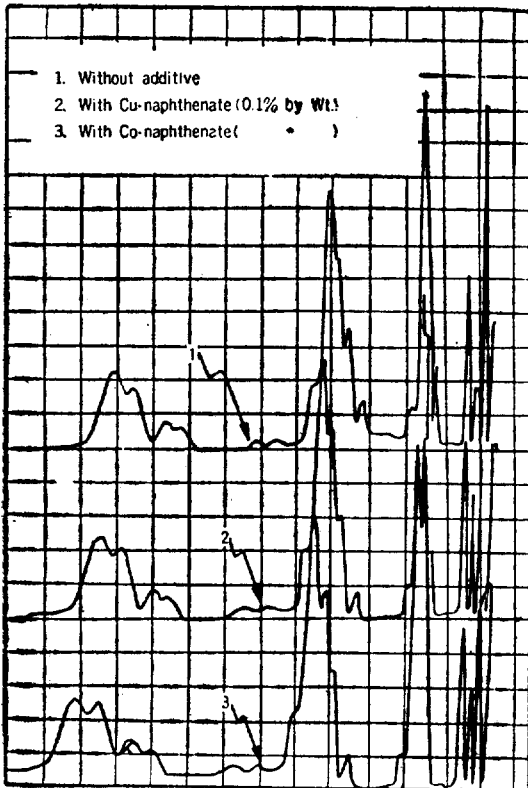


Fig. 3. Gas chromatograms of the cracked gas from the fuel oil (Bunker-C. at 1 atm.)

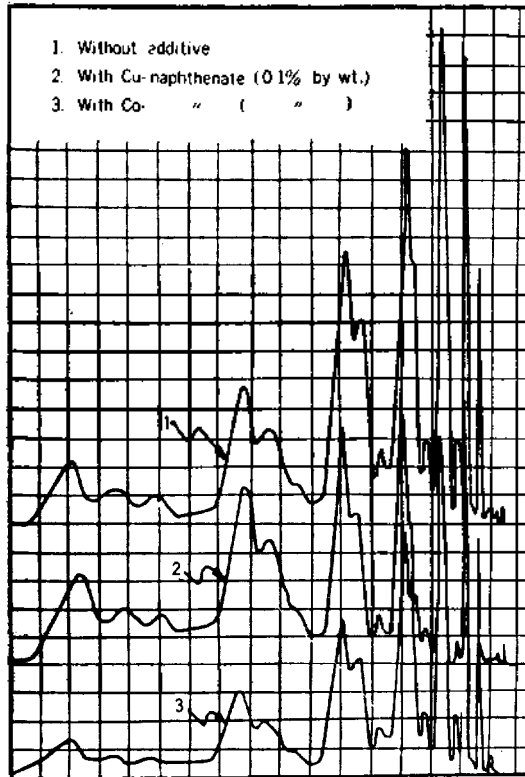


Fig. 4. Gas chromatograms of the fraction below 200°C from the fuel oil (Bunker-C, at 1 atm)

을 경우에 各各 生成된 酸化아스팔트의 性狀變化를 比較하였다.

即 아스팔트(AP-3) 또는 여기에 豫備試驗에서 成績이 優秀하였던 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 또는 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 아세톤에 溶解시켜서 添加(무게로 0.01%, 0.1% 및 1%) 한 다음 著者が 이미 報告한 方法¹⁹에 따라 空氣酸化시켰으며 이때 酸化進行에 따르는 아스팔트의 性狀變化는 Fig. 5 및 6에 실은 바와 같다.

Fig. 5 및 6을 보건데 金屬鹽을 1% 添加한 경우에는 非添加인 경우에 比해서 酸化進行에 따르는 軟化點의 上昇과 針入度의 減少가 顯著하여 金屬鹽 添加에 依해 酸化反應이 促進되고 있음을 認定할 수 있으나 金屬鹽의 添加量이 減少되어 大體로 實用添加量인 0.01%가 되면 그의 添加效果는 極히 微少해 진다.

니속이 이때 그 效果는 酸化時間이 相當히 經過된 後에야 若干 認識할 수 있을 程度이나 實際 燃焼爐內에 있어서의 油滴의 燃焼時間은 大端히 짧음으로(數秒) 炭素質 生成反應에 對한 實質의 인 金屬鹽의 添加效果는 期待하기 어렵다.

한편 炭素質의 表面酸化反應에 對한 金屬鹽의 添加效果를 考察하기 爲해 炭素質試料 #1, #2 및 #3 또는 여기에 金屬鹽을 添加하고 既述한 方法으로 熱天秤에 依해 燃焼減量을 測定하였으 며 그 結果를 Fig. 7, 8 및 9에 실었다.

이때 金屬鹽은 均一한 添加를 爲해 食酢酸金屬鹽을 水溶液으로 만들어서 炭素質粉末(粒度44 μ 以下)에 注加하고 充分히 混練한 다음 105°C 에서 8時間 乾燥하여 完全히 水分을 除去하고 粒度250 μ 以下로 粉碎하여 試料로 썼다.

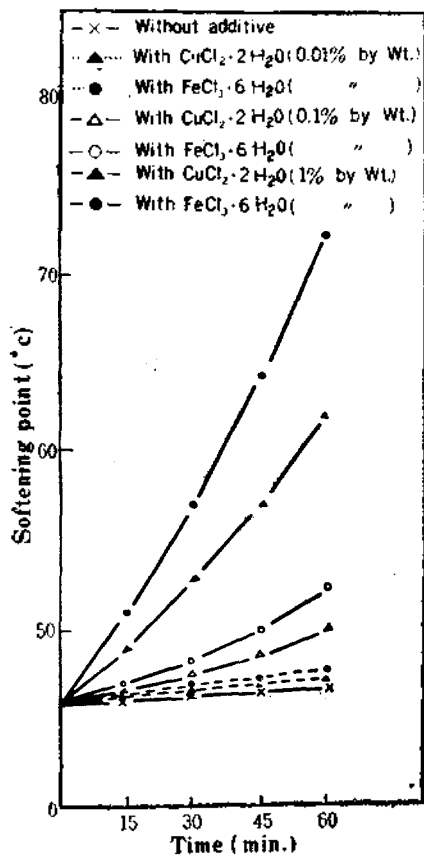


Fig. 5 Softening point of the asphalt (AP-3) under air blowing oxidation

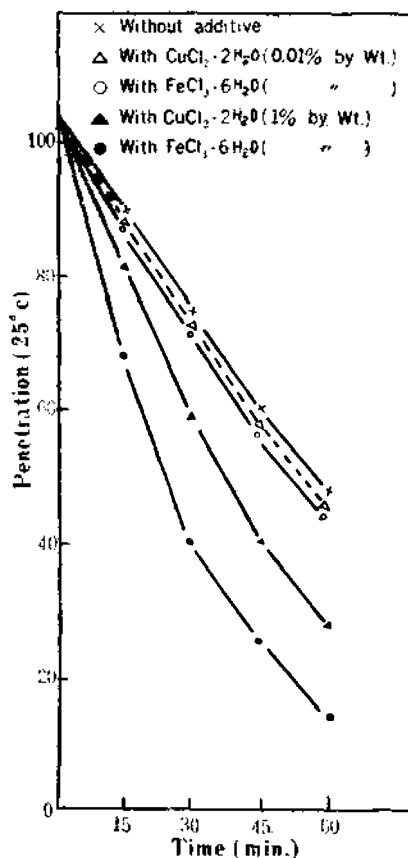


Fig. 6 Penetration of the asphalt (AP-3) under air blowing oxidation

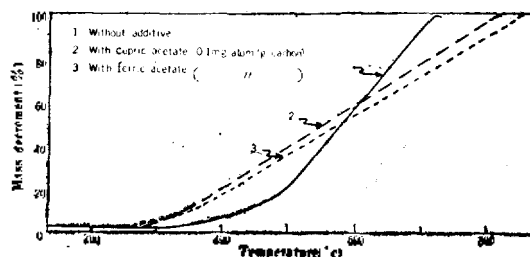


Fig. 7 Mass decrease of carbon (#1) with temperature

Fig. 7, 8 및 9를 보건대 金屬鹽의 添加에 依해서 炭素質의 大體로 500°C 以下の 燃焼性에 顯著한 改善이 觀察된다. 金屬鹽에 依한 이 改善 效果는 炭素質의 着火溫度 低下와 燃焼速度의

増大의 兩效果로 分析이 된다.

于先 炭素質의 着火溫度에 對한 金屬鹽의 添加效果를 調査하기 爲하여 炭素質試料 #3에 各種 金屬鹽을 添加(0.1mg-atom/g, carbon)하여 만든 成形炭의 着火溫度를 測定하여 非添加인 경우와 比較하였으며 그 結果를 Fig. 10에 실었다.

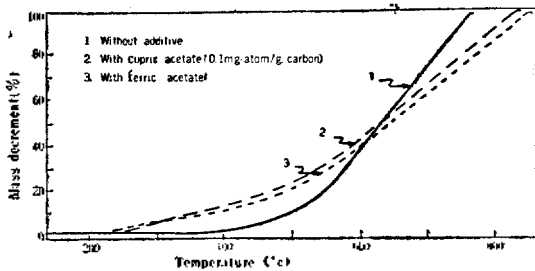


Fig. 8. Mass decrease of carbon (#2) with temperature

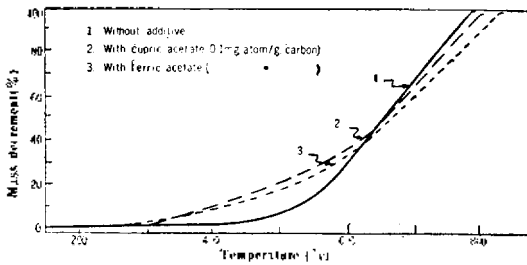


Fig. 9. Mass decrease of carbon (#3) with temperature

여기서 試料 成形炭은 炭素質 試料 #3의 粉末 (粒度 44μ 以下) 10g에 金屬鹽 1mg-atom을 물 10ml에 溶解시킨 水溶液을 添加하여 充分히 均一하게 混練하고 直徑 0.5cm인 물드름을 써서 圓柱型으로 加壓(10kg/cm²) 成形한 다음 길이 0.5cm로 切斷하고 105°C에서 恒量이 될때까지(5時間以上) 加熱乾燥시킨 다음 試料로 썼다. 이때 金屬鹽이 非水溶性인 경우에는 粒度 44μ 以下로 粉碎한 다음 炭素質粉末(粒度 44μ 以下)에 添加하고 均一하게 混合한 다음 물을 同量 注加, 混練하고 既述한 方法으로 成形炭을 만들었다. 또한 着火溫度는 島津製作所(日本)製 石炭用 着火溫

度測定裝置를 써서 最少送込空氣量(約5l/min.), 電壓 100V의 一定한 條件으로 調節한 다음 試料 成形炭을 正確히 5g 裝填하고 200°C서부터 每 30秒마다 上昇溫度를 測定, 記錄하여 溫度-時間의 曲線을 그렸으며 通常方法에 따라 이 曲線의 接線이 橫(時間)軸과 이루는 角이 60°가 되는點의 溫度를 着火溫度로 하였다.

이때 着火溫度는 같은 試料에 對하여 3回 測定하고 各測定值의 平均値를 그 試料의 着火溫度로 하였다.

Fig. 10을 보건데 實驗한 모든 金屬鹽의 添加에 依해 炭素質의 着火溫度는 低下되고 있으며 特히 Co, Mn, Ag 또는 Cu鹽은 그의 添加效

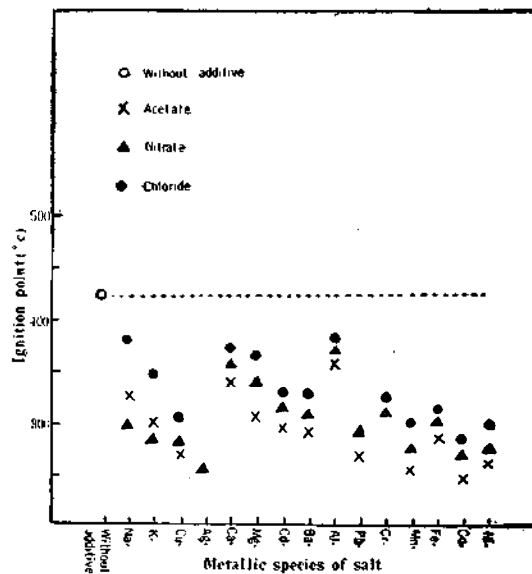


Fig. 10 Ignition point of carbon (#3) with metallic salt additives (0.1mg-atom/g, carbon).

果가 顯著하다.

한편 金屬鹽 添加에 依해 500°C 以下의 溫度範圍에서 豫想되는 炭素質의 燃燒速度에 對한 改善效果에 關해서는 以後 檢討하기로 한다.

1. 3 炭素質 表面酸化에 作用하는 添加 有機金屬鹽의 狀態 金屬鹽의 添加效果가 殘留炭素型 炭素質의 表面酸化反應에서 認定되므로 그 反應에 實際 觸媒作用을 하는 添加有機金屬鹽의 狀態를

調査하였다.

우선 그 炭素質의 表面酸化反應의 初期過程에 있어 添加된 有機金屬鹽의 狀態變化를 알기 위해 Bunker-C 重油에 數種의 有機酸銅(II)을 무게로 1% 添加하고 常壓下에서 蒸溜하여 얻은 蒸溜殘渣(코크스)의 X線回折分析을 하였으며 그 結果를 Fig. 11에 실었다. 이때 X線回折分析은 Norel Co. 製 X-ray diffractometer를 使用하여 Cu target, K_{α} 線으로 測定하였다.

Fig. 11을 보건데 添加 有機酸銅은 모두 銅 酸化物(I, II)로 變化되고 있는 것이 觀察된다.

따라서 이것을 確認하기 위해 食酢酸 또는 스테아린酸銅(II)과 炭素質 試料 #1, #2 및 #3에 對해 既述한 方法에 따라 熱天秤에 의한 燃焼減量을 測定하였으며 그 結果를 Fig. 12에 실었다.

Fig. 12를 보건데 試料 有機金屬鹽은 炭素質이 着火되기 前에 이미 燃焼가 完了되고 있다.

한편 有機金屬鹽의 燃焼直後의 狀態를 알기 위해 數種의 有機酸銅(II)을 $800^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 의 管狀爐(內徑 3cm, 길이 40cm의 Silica管 使用)에서 火焰이 없게 될 때까지 燃焼시킨 다음 곧 窒素가스를 通過, 冷却시켜서 얻은 灰滓의 X線

回折分析 結果는 Fig. 13과 같으며 모두 酸化銅(II)으로 變化되고 있음을 보인다.

따라서 以上の 諸結果로 重油에 添加한 有機金屬鹽은 實質的으로는 金屬酸化物을 添加하였을 때와 같은 狀態로 炭素質 燃焼에 作用함을 알았다.

한편 炭素質의 燃焼反應 終了時에 添加有有機金屬鹽의 狀態變化를 알기 위해 有機酸銅(II)을 Bunker-C 重油에 무게로 1% 添加하고 既述한 方法에 의해 完全燃焼시킨後 冷却시켜서 얻은 灰滓를 X線回折分析하였으며 그 結果는 Fig. 14와 같다.

Fig. 14를 보건데 添加有有機金屬鹽은 모두 酸化物(I, II)로 變化되고 있으며 炭素質 燃焼에 作用하는 添加 有機金屬鹽의 狀態가 金屬酸化物임이 더욱 確實하다. 金屬酸化物의 觸媒作用에 關해서는 半導體觸媒論이 有力하나 炭素質의 酸化反應에 對한 半導體觸媒論의 研究는 報告된 바 없다.

따라서 우선 半導體觸媒論에서 區別하는 各型(p, n 및 i 型)別 金屬酸化物이 炭素質 燃焼反應에 作用하는 活性溫度를 調査하였다. 卽 數種의 各型別 金屬酸化物을 炭素質 試料 #3에 添加

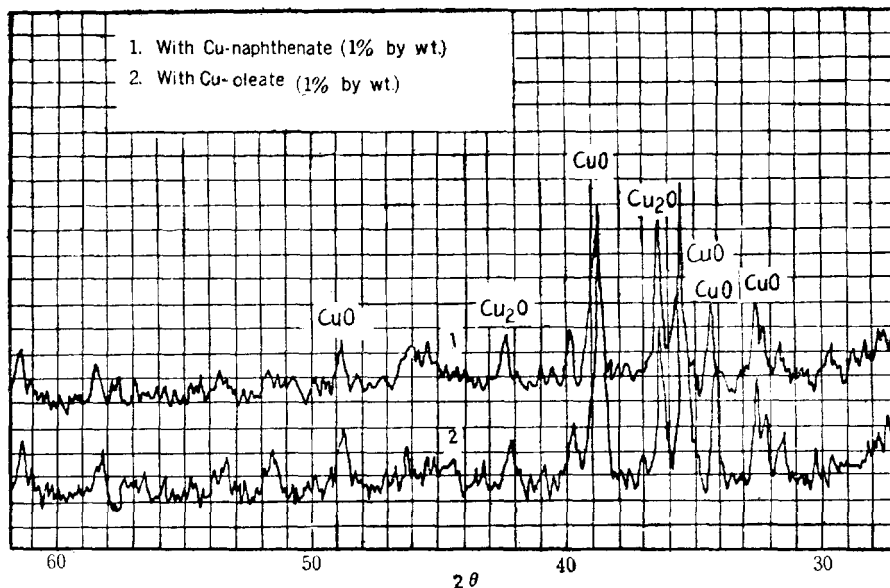


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of coke from Bunker-C fuel oil with cupric salt additives

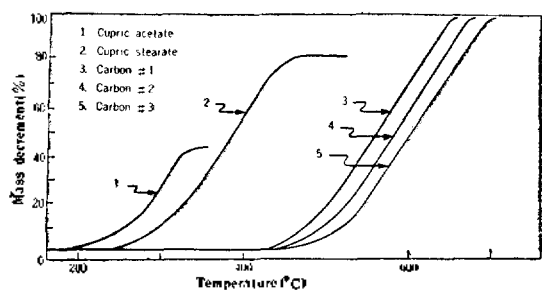


Fig. 12 Mass decrease of cupric salt and carbon with temperature

(0.1mg-atom/g. carbon)한 다음 示差熱分析과 燃燒減量を 測定하였으며 그 結果를 Fig. 15 및 16

에 실었다.

여기서 示差熱分析은 American Instrument 社 製의 示差熱分析裝置를 溫度上昇速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 로 調節하고 試料 50mg 에 對해 測定하였으며 金屬酸化物의 均一한 混合을 爲해 炭素質 粉末(粒度 44μ 以下)에 規定量의 金屬酸化物 粉末(粒度 44μ 以下)을 넣고 充分히 混合한 다음 試料로 썼다. Fig. 15 를 보건대 金屬酸化物이 *p, n* 및 *i* 型의 順序로 變함에 따라 DTA Peak 는 漸次 高溫側으로 옮겨가며 Fig. 16 을 보건대 *P* 型인 Co O 는 約 400°C 以下에서 그리고 이 溫度以上에서는 *n* 型인 CuO 가 보다 觸媒活性이 우수해짐을 表示하고 또한 *i* 型인 MgO 는 高溫이 될수록 觸媒活性의 增大傾向이 觀察되어 半導體觸媒論²⁰

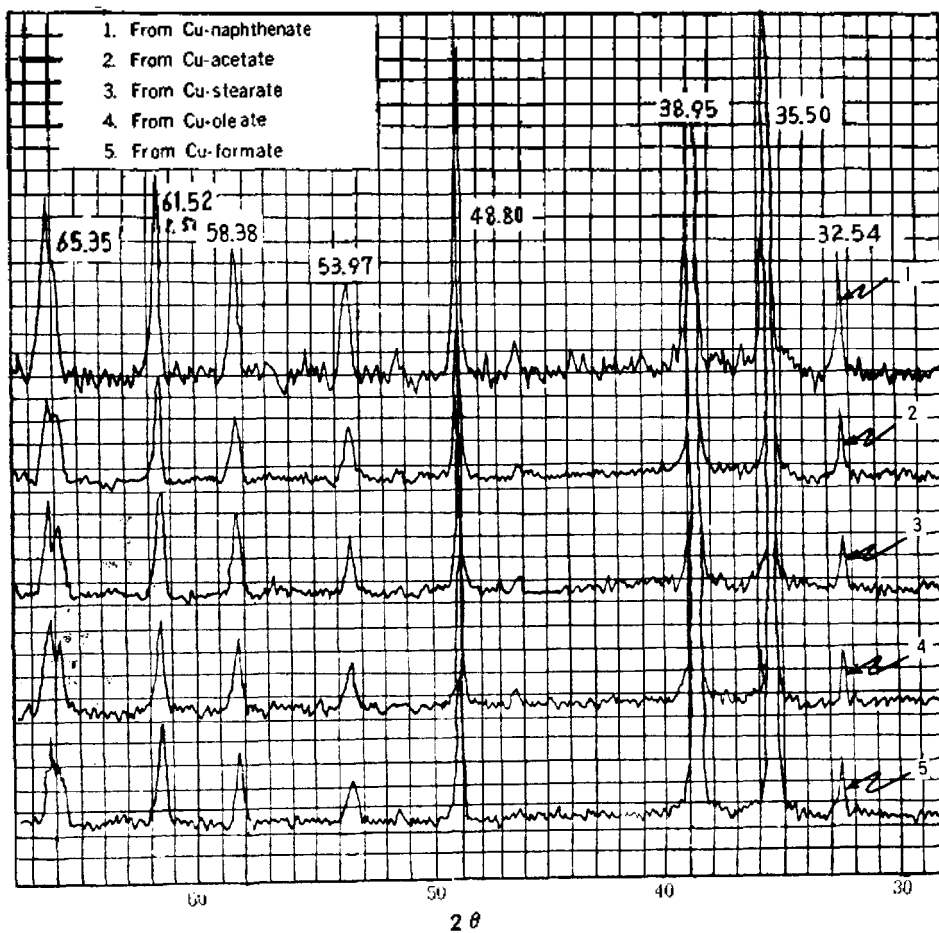


Fig. 13 X-ray diffraction patterns of ash from cupric salt

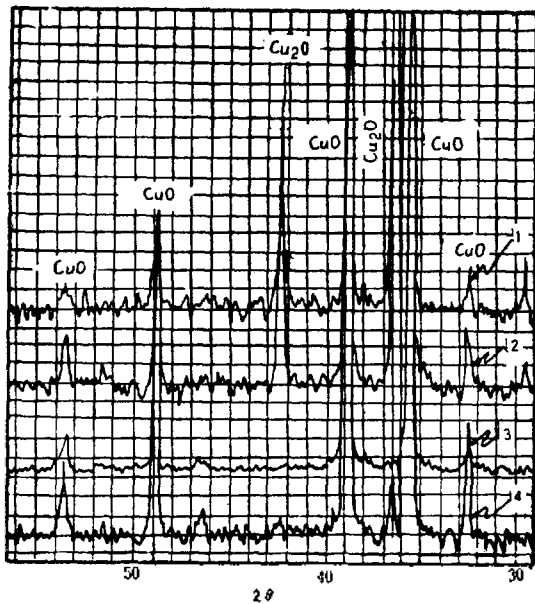


Fig. 14 X-ray diffraction patterns of ash from Bunker-C fuel oil with cupric salt additives

1. With cupric-naphthenate
2. With cupric-stearate
3. With cupric-acetate
4. With cupric-oleate

에서 提示하는 一般傾向과 一致된다.

한편 炭素質 酸化反應에 對한 各型에 該當하는 金屬酸化物의 觸媒活性을 比較하기 爲해 各型別로 數種의 金屬酸化物을 選擇하여 炭素質試料 #3에 既述한 方法으로 添加(1mg-atom/g, carbon) 하고 燃焼減量을 測定하여 比較하였으며, 그 結果를 Fig. 17~19에 실었다. 이들을 보건데 燃焼減量曲線의 分布狀態에서 認定되는 各 金屬酸化物의 活性順位는 大體로 半導體觸媒論²⁰에서 提示하는 그것과 一致한다. 따라서 以上の 諸實驗으로 半導體觸媒論이 提示하는 金屬酸化物의 觸媒活性은 燃料油의 燃焼促進劑로서의 有機金屬鹽의 選擇과 效能比較에 有力한 根據가 될수 있음을 알았다.

1.4 有機金屬鹽 添加效果의 速度論의 檢討 約 500°C 以下の 炭素質의 表面酸化反應에서 인정되는 金屬鹽의 添加效果를 定量的으로 考察하기

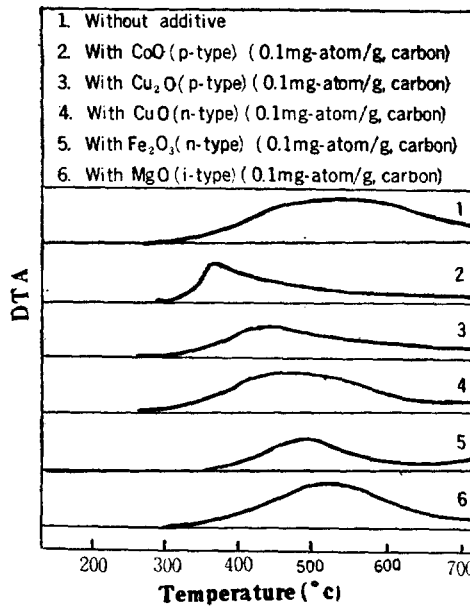


Fig. 15 DTA curves of carbon (#3)

爲해 速度論에 依하여 檢討하였다.

(i) 炭素質의 低溫燃焼式의 檢討 炭素質의 低溫燃焼速度가 化學反應速度에 依해 決定됨은 一般的으로 認定되고^{21~23} 있다. Parker 等^{16,17} 은 炭素質의 燃焼速度가 化學反應速度에 依해서 決定될때의 燃焼式으로서 式(1) 및 (2)를 報告하고 있다.

$$R_s = k_s P_{O_2} \dots\dots\dots(1)$$

$$k_s = (a/\sqrt{T_s}) \exp(-E/RT_s) \dots\dots\dots(2)$$

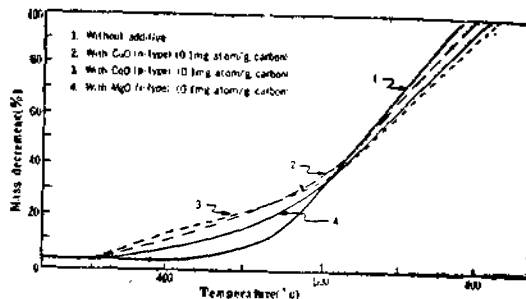


Fig. 16 Mass decrease of carbon (#3) with temperature

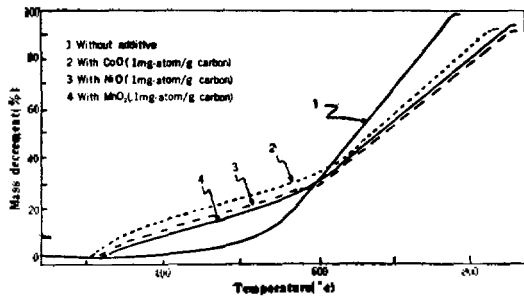


Fig. 17 Mass decrease of carbon (#3) with temperature (p -type metallic oxide addition)

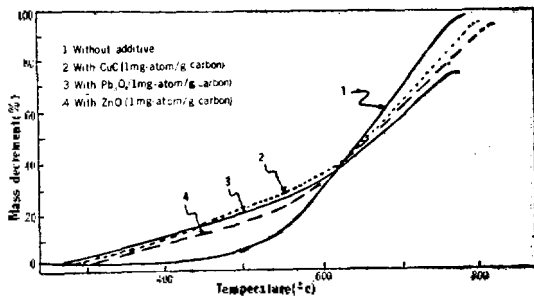


Fig. 18 Mass decrease of carbon (#3) with temperature (n -type metallic oxide addition)

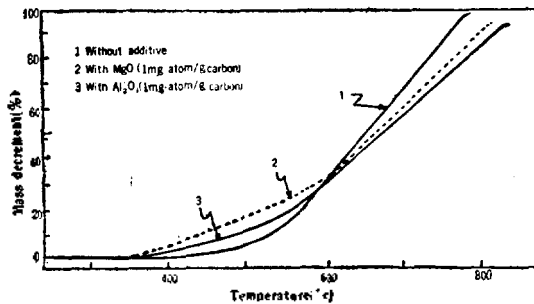


Fig. 19 Mass decrease of carbon (#3) with temperature (i -type metallic oxide addition)

여기서 R_s 는 燃焼速度 [$g/cm^2, sec.$], E 는 活性化에너지 [$cal/mole$], R 는 氣體定數 卽, $1.99 [cal/mole, ^\circ k]$, P_{O_2} 는 炭素質表面에서의 酸素分壓 [$atm.$], T_s 는 炭素質의 表面溫度 [$^\circ K$], α 는 定數, 그리고 k_c 는 化學反應速度定數를 가르킨다. 그러나 그들은 $1000^\circ K$ 以上の 高溫域에서 實驗을 하였으며 그 溫度 以下の 低溫에서는 炭素

質의 燃焼速度는 酸素分壓에 對해 0次임이 確認²⁶⁻²⁸ 되고 있으며 한편 式(2)를 對數形으로 고치고 溫度에 對해 微分하면 式(2')가 된다.

$$\ln k_c/dT_s = (-RT_s/2 + E)/RT_s^2 \dots(2')$$

여기서 右邊의 ()項의 $RT_s/2$ 는 $T_s < 800 [^\circ K]$ 임으로 $800 [cal/mole]$ 以下이고 E 는 $35000 \sim 45000 [cal/mole]$ ^{24,29,30} 임으로 E 에 對해 $RT_s/2$ 는 實質的으로 無視해도 좋다.

따라서 式(1), (2)에서 P_{O_2} 와 $\sqrt{T_s}$ 를 無視하면 다음의 式 (3), (4)와 같이 되며

$$R_s = k_c \dots\dots\dots(3)$$

$$k_c = A \exp(-E/RT_s) \dots\dots\dots(4)$$

式 (3), (4)는 Essenhigh 等^{26,27}의 炭素質에 對한 低溫燃焼式이다. 한편 未燃焼 炭素球의 半徑을 $r [cm]$, 密度를 $\rho [g/cm^3]$ 라고 하면 이 球의 表面積은 $A = 4\pi r^2 [cm^2]$, 무게는 $W = 4/3\pi r^3 \rho [g]$ 임으로

$$R_s = -dw/A \cdot dt \dots\dots\dots(5)$$

$$= -\rho dr/dt \dots\dots\dots(6)$$

이 되고 여기서 $-dw/dt$ 와 $-dr/dt$ 는 各各 重量과 半徑의 減少速度를 가르킨다.

(ii) 炭素質의 低溫燃焼速度와 金屬鹽化物의 影響

試料 炭素球의 製造와 燃焼減量의 測定 炭素質試料 #3의 粉末 (粒度 44μ 以下), 또는 여기에 金屬의 食酢酸鹽水溶液을 注加하고 充分히 混練한 다음 電氣爐에 넣고 徐徐히 昇溫시켜서 充分히 乾燥시킨 다음 $500^\circ C$ 에서 10分間 加熱하여 添加한 食酢酸鹽을 金屬酸化物로 變化시킨 다음(X線回折分析으로 確認함) 粉碎하여 얻은 粉末(粒度 44μ 以下)에 같은 量의 물을 注加하고 充分히 混練한 다음 直徑 $2.65cm$ 의 球型을 써서 壓縮($2000psi$), 成形하고 1週間 그늘에서 自然乾燥시킨 다음 $105 \pm 2^\circ C$ 의 乾燥爐속에서 恒量

이 될 때까지 (大體로 8時間) 乾燥시켜서 試料炭素球을 만들었다. 이때 試料炭素球을 만들기 前에 適當한 成型壓力을 決定하기 爲해 豫備實驗을 하였다. 卽 成型壓力을 500, 1,000, 2,000, 3,000, 5,000 또는 10,000 *psi*로 變化시켜 가면서 壓縮成形하여 만든 炭素球는 壓縮過程에 있어 添加한 물의 相當部分이 滲出, 除去되고 乾燥도 既述한 바와 같이 徐徐히 시켰음으로 完全乾燥後에도 表面에 水分의 蒸發痕跡으로 認定될 만한 氣孔은 發見할 수가 없었다.

또한 熱天秤에 依해 各各의 炭素球의 減量曲線을 室溫에서부터 700°C까지 測定하여 計算한 燃焼速度도 成型壓이 1,000 *psi*以上이 되면 그 壓力의 變化에 依한 差異는 發見할 수 없었고 Essenhigh 等²⁷도 炭素質의 燃焼反應에 있어 微細孔의 影響은 無視할 수 있음을 報告하고 있어 本實驗에서는 炭素球의 成型壓을 2,000 *psi*로 하였다.

燃焼減量을 測定할 때에는 熱天秤의 試料支持棒 上端에 놓인 石英코일 위에 試料 炭素球를 놓아

서 炭素球의 底面에도 空氣가 充分히 接觸되도록 留意하였다.

低溫燃焼速度의 測定 金屬酸化물이 添加된 炭素球는 燃焼가 進行됨에 따라서 球面에 灰層이 外套狀으로 蓄積되어 가는데 이 灰層 生成에 依해 豫想되는 酸素의 擴散抵抗은 炭素質의 低溫燃焼反應이 既述한 바와 같이 酸素分壓에 對해서 0次이고 또한 金屬酸化물을 既述한 方法으로 添加한 炭素質 粉末(粒度 250 μ 以下)의 等溫燃焼減量曲線(Fig. 20)에서 보는 바와 같이 正常燃焼가 되면 減量이 直線狀態로 進行되는것 등 一連의 豫備實驗과 考察에 依해 無視하였으며, 南宮等³²도 이것을 實驗적으로 確認하고 있다.

또한 低溫化學反應速度定數 k_c 는 空氣流速에 對해 獨立^{26,27,33}임으로 本實驗에서는 便宜上 空氣吹込 없이(靜止系에서) 燃焼試料의 溫度를 連續적으로 上昇(6°C/min.로) 시켜가면서 室溫에서부터 700°C까지 測定한 燃焼減量曲線을 解析하여 近似的으로 燃焼速度를 求하는 簡易法을

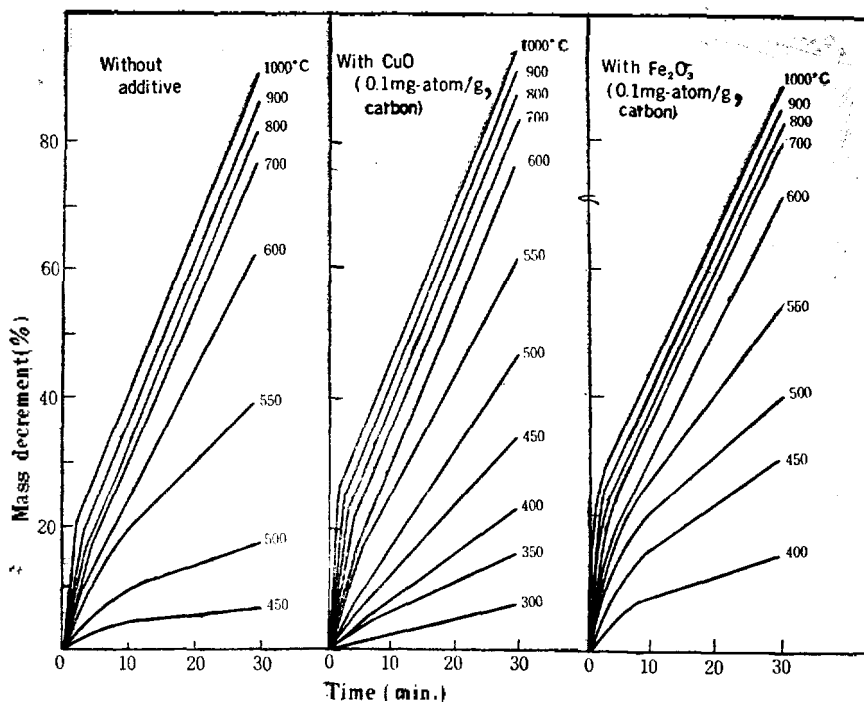


Fig. 20 Mass decrease of carbon (#3) at constant temperature

Table 6. Rate constant*, k_c of carbon #3

t (min.)	T_{av} (°K)	$1/T_{av} \cdot 10^{-4}$ (1/°K)	Wt (mg.)	$r = r_0(Wt/W_0)^{1/3}$ (cm)	$k_c \times 10^7$ (g/cm ² .sec.)
0	—	—	4671.8	1.3180	—
2.5	679.0	14.74	4669.6	1.3178	8.13
5.0	697.0	14.35	4666.3	1.3140	11.38
7.5	714.5	14.00	4661.8	1.3169	16.25
10.0	730.5	13.70	4653.5	1.3162	22.75
12.5	745.5	13.41	4643.3	1.3152	32.50
15.0	760.5	13.17	4630.2	1.3142	32.50
17.5	775.5	13.06	4620.6	1.3131	45.50
20.0	790.5	13.65	4600.2	1.3120	45.50
22.5	805.5	12.41	4598.8	1.3109	45.50
25.0	820.5	12.19	4588.4	1.3094	48.75
27.5	835.5	11.98	4567.1	1.3079	48.75
30.0	850.5	11.76	4546.3	1.3063	52.00
32.5	865.5	11.55	4520.8	1.3047	52.00
35.0	881.5	11.34	4515.5	1.3031	52.00
37.5	897.0	11.12	4495.4	1.3012	61.75

*; The constants are calculated from the data of Fig. 21

었다.

實驗結果의 解析 燃燒減量은 같은 試料에 對하여 各各 2回 測定하고 各 Chart에서 每 2.5 分間의 平均溫度와 平均燃燒減量을 求하고 이것을 基礎로 하여 $r = R(Wt/W_0)^{1/3}$ 과 式(3) 및 (6)에 依해 低溫化學反應速度定數, k_c 를 計算하였으며 그 1例를 보이던 Table 6과 같다. 여기서 R , W_0 와 r , Wt 는 各各 燃燒前 또는 燃燒가 시작되어 t 時間後의 炭素球의 半徑과 무게를 가르킨다.

以上과 같이 求한 k_c 의 값을 Arrhenius plot 하면 Fig. 21과 같으며 여기서 活性化에너지 E 를 求하고 式(4)에 依하여 頻度因子 A 를 計算하여 Table 7에 실었다.

Fig. 21을 보건에 金屬酸化物의 添加로 大體로 500°C 以下의 炭素質의 燃燒速度定數 k_c 는 增加되고 있으며 한편 Table 7을 보건에 炭素質試料 #3의 低溫燃燒反應의 活性化에너지는 佐賀井等⁹이 測定한 重油의 煤質炭素의 그것과

大體로 一致되고 頻度因子 또한 Essenhigh²⁷의 測

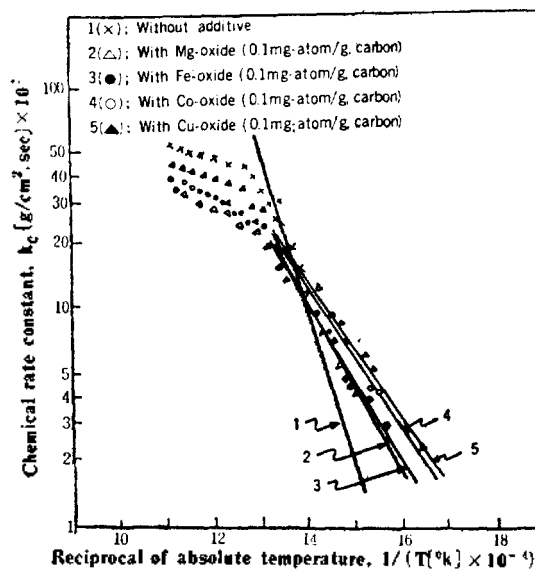


Fig. 21 Arrhenius plot of chemical rate constant of carbon (#3)

Table 7. Activation energy and frequency factor in carbon ± 3 combustion (below 800°K)

Sample	E [Kcal/mole]	A (Calculated)
Without additive	33.2	1.09×10^4
With Mg-oxide (0.1mg-atom/g)	18.9	0.56
With Fe- " (")	16.6	0.13
With Co- " (")	15.3	0.57×10^{-1}
With Cu- " (")	14.4	0.47×10^{-1}

定値와 같 一致되고 있으며 金屬化合物의 添加에 依해 活性化에너지와 頻度因子는 各같이 顯著하게 減少된다.

2. 有機金屬鹽의 實用效果

第 1 篇에서 얻은 基礎研究結果를 實用燃焼裝置를 使用한 應用研究를 통해 確認하였다.

試料 添加劑로 使用한 나프텐酸金屬鹽은 日本石油Co. 製 精製나프텐酸(벤젠을 溶媒로 하여 水點降下法에 依해 測定한 平均分子量은 354.6)을 使用하여 複分解法에 依해 나프텐酸金屬鹽을 製造하고 充分히 水洗 乾燥시킨 다음 무게로 10 倍量의 벤젠에 溶解시켜서 여과하여 不溶解物을 除去하고 벤젠을 回收한 다음 試料로 使用하였다.

이때 使用한 苛性소다와 水溶性 金屬鹽은 모두 一級試藥(Merk 製)이며 製造한 나프텐酸金屬鹽의 金屬含量의 分析結果를 Table 8 에 실었다.

Table 8. Metallic contents of naphthenate

Metallic species	Cu-	Co-	Mn-	Fe-	Mg-
Contents (%)	8.35	7.18	6.96	7.05	3.46

Bunker-C 重油와 輕油는 모두 石油公社製를 썼으며, Bunker-C 重油의 平均性狀은 Table 1 과 같고 輕油의 性狀은 Table 9 에 실었다.

Boiler 燃焼에 對한 金屬鹽의 添加效果 重, 輕油의 Boiler 燃焼에 있어 金屬鹽의 添加效果를 調査하기 爲해 第 1 篇의 基礎研究에서 觸媒效果

Table 9. Properties of gas oil

Reaction	Flash point (°C)	Cloud point (°C)	Pour point (°C)	Carbon residue (%)	Ash (%)	Sulfur (%)
Neu.	92	-13.5	-25.5	0.13	0.004	0.34

가 優秀하게 認定되었고 또한 實用性도 考慮하여 數種의 나프텐酸金屬鹽을 選定하고 이것을 重油 또는 輕油에 各各 添加한 다음 實用 Boiler 를 使用하여 燃焼시켜 그 結果를 非添加인 경우의 그것과 比較하였다.

輕油에 數種의 나프텐酸金屬鹽을 添加(1g/10l, fuel oil)한 다음 商工部特許局 Boiler 室에서 燃焼試驗을 하여 非添加인 경우와 比較하였으며 그 結果를 Table 10 에 실었다.

燃焼性의 比較를 爲해서는 普通 熱效率이 測定되나 여기에는 그것을 爲한 施設이 없으므로 便宜上 燃焼條件을 固定시켜 놓고 燃焼性의 相對的인 比較를 爲해 燃焼가스中の 煤煙濃度와 CO₂ 含量의 變化를 試驗 分析하였다. 이때 煤煙濃度는 Bacharach 社製 Smoke spot number tester 를 使用하여 ASTM D2157-65 에 따라 Smoke spot number 를 測定하였고 CO₂ 含量은 Orsat 가스分析器에 依해 通常方法으로 分析하였으며 이 試驗 및 分析은 各各 3 回 實施하여 그 平均値를 取하였다.

Table 10 을 보건데 金屬鹽의 添加에 依해 燃焼가스中の 煤煙은 顯著하게 減少되고 또한 CO₂ 의 含量도 亦是 相當히 增加되고 있어 輕油의 燃焼에 있어 金屬鹽은 燃焼性 改善에 有効한 것으로 觀察된다.

한편 나프텐酸銅 (2 價鹽)의 添加量을 變化시켜가면서 Bunker-C 重油에 添加하고 新世紀레코드 Co. 의 Boiler 室에서 燃焼試驗을 하였으며 그 結果를 Table 11 에 실었다.

여기서도 既述한 理由로 燃焼가스中の Smoke spot number와 CO₂ 含量을 分析하였다. Table 11 을 보건데 上述한 銅鹽 添加量의 增加에 따라 Smoke spot number 는 漸減되고 CO₂ 含量은 漸增되고 있으며 따라서 重油 燃焼에 對한 金屬鹽

Table 10. Effect of metallic naphthenate in diesel fuel oil on industrial boiler performance

	Species of metallic naphthenate (1g/10l, fuel oil)					Without additive
	Cu-	Mn-	Co-	Fe-	Mg-	
Smoke spot number	3.5	4.0	4.0	4.5	5.0	9.0
CO ₂ in flue gas (%, by Vol.)	14.2	13.8	14.0	13.7	12.8	11.7

Table 11. Effect of cupric naphthenate in Bunker-C fuel oil on industrial boiler performance

	Amount of cupric naphthenate (g/100l, fuel oil)				
	0	1	5	10	20
Smoke spot number	9.0	8.0	4.0	3.5	3.0
CO ₂ in flue gas (%, by Vol.)	12.0	13.2	14.1	14.5	14.9

의 助燃效果는 더욱 確實하다.

따라서 重油燃焼에 對한 助燃效果를 보다 定量的으로 觀察하기 위해 外製 重油用 添加劑와 나프텐酸銅을 Bunker-C 重油에 添加하고 서울味元 Co. (永登浦工場) Boiler室에서 長期燃焼試驗(19-33日間)을 하여 平均熱效率를 JIS B 8222에 따라 測定하였으며 그 結果를 Table 12에 실었다.

Table 12를 보건데 나프텐酸銅 또는 輸入된 助燃劑의 添加로 Bunker-C 重油의 熱效率는 相當히 改善되고 특히 나프텐酸銅을 무게로 0.02% 添加함으로써 顯著하게 向上됨이 觀察된다.

Rotary kiln 및 Diesel engine 燃焼에 對한 金屬鹽의 添加效果 重油의 Boiler 燃焼 以外的 燃焼方式으로 Rotary kiln 과 Diesel engine 을 對象으로 하여 金屬鹽의 添加效果를 試驗하였다. Bunker-C 重油(石油公社製)에 나프텐酸銅을 무게로 0.01% 添加하고 유니온化學 Co. (素砂工場)의 Rotary kiln에서 30日間 長期燃焼試驗한 結果를 Table 13에 실었다.

Table 13을 보건데 나프텐酸銅의 添加로 크린커 坩當生産에 所要되는 燃料量의 減少와 크린커 生産速度의 增加가 認定된다. 한편 Diesel

Table 12. Effect of additive to Bunker-C fuel oil on heat efficiency in boiler performance

Species of additive	Heat efficiency (%)				
	S*	G*	O*	1**	2***
Before addition	82.4	85.0	80.7	80.7	80.7
After addition	83.8	90.2	83.9	85.4	87.0
Increment(%)	1.7	6.1	4.0	5.9	7.9
Duration of test (days)	26	33	19	19	19

*; S. G. and O; imported additives(added 1/1000 by Vol.)

**; 1; cupric naphthenate (added 0.01% by Wt.)

***; 2; " (added 0.02% by Wt.)

燃料油(石油公社製 Bunker-C 重油와 輕油를 부피로 1:1로 混合)에 數種의 나프텐酸金屬鹽을 添加하고 高麗大學校 理工大學 機械科 備置 Kubota L型 直立 4 Cycle 水冷式單氣筒 Diesel engine 을 使用하여 燃焼試驗을 하였으며 그 結果는 Table. 14와 같다. 이에 試驗은 各各 3회씩 實施하여 各測定值의 平均值를 取하였다.

Table 14. 를 보건데 金屬鹽의 添加에 依해 大體로 總括熱效率의 向上, 燃料油의 節約, 및 排가스中의 CO₂의 含量增加가 있으며 이는 金屬鹽에 의한 燃焼性의 改善效果로 解釋된다.

以上の 諸試驗으로 對象과 條件에 따라 差異는 있으나 重油 또는 輕油 燃焼에 對해 金屬鹽은 共通的으로 助燃效果가 認定되며 특히 基礎研究에 依해서 選定된 Cu 및 Co 鹽은 그 效果가 優秀하다.

考 察

重油가 燃焼할 때 生成되는 炭素質은 火焰表面에서 發生하는 氣相析出型과 液相에서 脫水素重, 縮合으로 생기는 殘炭型의 두가지로 區別할 수 있다.

實用爐에서 採取되는 氣相析出型과 殘炭型 炭素質의 直徑은 各各 400(A) 前後³⁴ 또는 10~100(μ)⁹程度임이 報告되고 있다. 그런데 Lee 등의 實驗式³⁴ (煤粒 燃焼에 關한 唯一한 實驗式)에 의하면 爐內의 平均溫度를 1500°K로 볼

Table 13. Effect of cupric naphthenate in Bunker-C fuel oil on rotary kiln performance

	Duration of test (hrs.)	Crinker, produced (M/T)	Fuel, used (l)	Ratio of fuel to crinker (l/T)	Rate of crinker production (kg/hr.)
Before addition	469.5	935.40	190,512.9	203.7	1,992
After " (0.01% by Wt.)	630.2	1,328.48	262,507.6	197.6	2,108
Effect of Cu-salt addition (%)	—	—	—	-3.0	+5.8

Table 14. Effect of metallic naphthenate in diesel fuel oil on diesel engine performance

Sample	Load	Full			3/4			1/2			1/4		
		E* (%)	S* (%)	CO ₂ * (%)	E (%)	S (%)	CO ₂ (%)	E (%)	S (%)	CO ₂ (%)	E (%)	S (%)	CO ₂ (%)
Without additive		23.7	0	9.7	24.2	0	6.8	20.8	0	5.5	14.0	0	3.7
With Co-naphthenate (0.02% by Wt.)		23.7	0	10.1	24.2	0	7.0	20.8	0	5.6	14.0	0	3.8
With Cu-naphthenate (0.02% by Wt.)		23.9	0.8	10.5	24.9	2.9	7.9	21.3	2.4	5.8	14.0	0	4.0
With Mn-naphthenate (0.1% by Wt.)		24.3	2.5	10.5	24.6	1.7	7.9	21.5	3.4	5.8	14.1	0.7	4.2
With Co-naphthenate (0.1% by Wt.)		24.4	3.0	10.8	24.9	2.9	8.0	21.5	3.4	5.9	14.2	1.3	4.3
With Cu-naphthenate (0.1% by Wt.)		24.5	3.4	10.9	25.0	3.3	8.1	22.0	5.8	6.1	14.4	3.0	4.5

E; Heat efficiency, S; Saved fuel oil, CO₂; CO₂ content in exhaust gas

때 煤粒의 燃焼速度는 0.9×10^{-3} (g/cm², sec.)가 됨으로 氣相析出型과 殘炭型의 兩炭素質의 燃焼時間은 各各 10^{-3} 秒 또는 1~10 秒의 Order 가 됨으로 酸素가 充分하면 氣相析出型은 瞬間적으로 燒盡될 것이고 殘炭型만이 煤煙의 原因이 될 것으로 생각된다. 炭素質은 表面酸化에 의해서 燃焼가 進行됨으로 燃焼速度는 大端히 느리며 따라서 金屬鹽 添加에 依한 炭素質의 燃焼性 改善은 重油의 燃焼効率 向上을 爲해 매우 重要하다 하겠다.

炭素質 燃焼에 對한 金屬鹽의 效果는 約500°C 以下の 低溫燃焼溫度範圍에서만 認定되고 炭素質의 燃焼速度가 低溫域에서는 化學反應速度에 依해서 決定됨으로 金屬鹽의 添加效果는 化學反應速度의 增進으로 解釋된다. 煤質炭素의 低溫化學反應速度定數 k_c 는 式(4)와 Table 7 로서

$$k_c = 1.09 \times 10^4 \exp(-16,600/T)$$

로 表示되며 金屬鹽의 添加에 依해 活性化에너

지 E와 頻度因子 A의 減少와 k_c 의 增加가 觀察된다. 또한 既述한 約 500°C의 溫度는 燃焼速度를 決定하는 因子가 서로 다른 低溫과 高溫 兩領域의 轉移溫度로 看做되는데 이 轉移溫度에 對해서는 實驗者와 實驗條件에 따라 報告値가 다르다. 卽 Tu²³ 등은 空氣流通下(流通系)에서 1 inch 直徑의 炭素球의 燃焼實驗에 依해 1200°K를 報告하고 있고 Essenhigh²⁷ 등도 그 溫度가 妥當함을 認定하고 있으나 Beeston 等³¹은 空氣流通이 없는 靜止系에서의 實驗에서 轉移溫度는 800°k에 까지 低下됨을 觀察하고 또한 그 溫度는 流通空氣의 流速增加에 따라 漸次 上昇됨을 報告하고 있다.

本 研究에서는 始終 靜止系에서 燃焼實驗을 하였음으로 各 實驗結果에서 共通적으로 觀察되는 大體로 500°C의 轉移溫度는 Beeston 等の 報告値에 對해 矛盾이 없는 것으로 보인다.

金屬鹽이 實際 重油의 燃焼를 促進하는 過程을 考察컨데 噴霧된 重油油滴의 蒸發 및 分解燃

燒에 對해서는 別로 效果가 없을 것이나 重油燃 燒의 第3의 段階가 되어 殘炭型 炭素質이 生成 되고 이것이 燃燒할 때에는 그의 着火溫度를 낮 추고 또한 低溫燃燒性을 改善함으로서 金屬鹽이 添加된 重油에서 生成된 殘炭型 炭素質은 非添加 인 경우에 비해 보다 쉽게 着火와 燃燒가 시작 될 것이며 이 早期燃燒에 의해 炭素質의 燃燒室 內에서의 燃燒時間은 延長되고 따라서 燃燒가 더욱 進行되어 煤煙은 減少되고 나아가서는 重 油의 燃燒性 改善에도 寄與하는 것으로 解析 된다.

重油에 對한 金屬鹽의 添加效果는 殘炭型 炭 素質의 約 500°C 以下の 表面酸化反應에서만 認 定됨으로 優秀한 燃燒促進劑(有機金屬鹽)일수록 上述한 溫度範圍에 있어 炭素質의 酸化反應에 對 한 觸媒效果는 클 것이며 이것은 Table 10 및 14 등의 各 金屬鹽의 實用效能의 順위가 Table 7 및 Fig. 22 등의 各 金屬鹽의 酸化反應에 對한 觸媒效果의 그것과 符合되는 것 으로 實證된다.

따라서 燃料油添加劑에 該當하는 金屬鹽化물 을 添加하여 만든 炭素質에 對해 測定한 500°C 以下の 燃燒速度 등의 試驗值의 比較에 의해 燃 料油添加劑(燃燒促進劑)의 工學的인 效能評價가 가능한 것으로 考察된다.

附 記

本研究 遂行에 있어 忠告와 協助를 하여주 신 서울大學校 工科大學 申允卿博士, 李載聖博 士, 南宮寔博士와 同校 文理科大學 金鎬徽博士 께 深心한 謝意를 들이며 또한 實驗에 協助하여 주신 友石大學校 柳榮鴻博士, 韓電電氣試驗所 柳重基氏 및 國立工業研究所 李鍾敏, 朱大洙等 諸氏께 感謝의 뜻을 表하는 바입니다.

結 論

1. 重油에 添加한 有機金屬鹽은 金屬鹽化물의 狀態로 重油 燃燒의 最終段階인 煤質炭素의 表面

酸化反應을 促進하며 그 效果와 特徵은 金屬鹽 化物의 半導體觸媒論으로부터 얻어지는 結論과 一致한다.

2. 重油 燃燒過程에 生成된 煤質炭素의 約 500°C 以下の 化學反應速度定數는

$$k_c = 1.1 \times 10^4 \exp(-16,600/T)$$

로 表示되며 金屬鹽化物은 이 k_c 의 增大와 着火 溫度低下에 有効하게 作用한다.

3. 燃料油添加劑에 含有된 有機金屬鹽에 該當 되는 金屬鹽化物을 添加한 煤質炭素에 對해 測 定한 k_c 의 試驗值의 比較에 依하여 燃料油添加 劑(燃燒促進劑)의 添加效果에 對한 工學的인 効 能評價가 可能하다.

引 用 文 獻

1. Day, J. E.; *Ind. & Eng. Chem.*, 28, 234, (1936).
2. Taylor, R. K.; *ibid.*, 52, 3025, (1930).
3. Newell, H. E.; *ibid.*, 17, 260, (1925).
4. Euler, H. V., and Josephson, K. D.; *Brenn. Ch- em.*, 5, 63, (1921).
5. 佐賀井武, 立田純一, 藤田英雄; 日本工業化學雜誌 62, 1383, (1959).
6. 岡本末三, 岩津良; 日本燃料協會誌, 40, 191, (1961).
7. Boyce, T. R., Karim, C. A., and Moore, P. W.; *J. of the Inst. of Petrol.*, 52, 300, (1966).
8. Day, J. E., Richard, F., and Dauben, R. H.; *Ind & Eng. Chem.*, 57, 2725, (1935).
9. 佐賀井武, 日野原忠, 下川光二; 日本石油學會誌, 5, 89, (1962).
10. 久郷昌夫; 日本石油學會誌, 9, 174, (1960).
11. 熱管理센트르(大韓熱管理研究會, 서울, 1961) p. 405.
12. Essenhigh, R. H.; *J. of Engineering for Power*, 183, July, (1963).
13. 別刷化學工業Process Flowsheet(化學工業社, 日本 東京 1958) Vol. 2 (#2), p. 75.
14. 神野博; 化學과 工業(日本), 20, 590, (1965).
15. 佐賀井武, 山田實; 石油學會誌 6, 925, (1963).
16. Garnar, F. H., and Lewis, B.; *Comb. and Flame*, 8, 13, (1964).

17. Hughes, F. J.; *Ind. & Eng. Chem., Product Research and Development*, 1(No. 4), 290, (1962).
18. Hubbard, R. L., and Stanfield, K. E.; *Anal. Chem.*, 20, 460, (1948).
19. 오신섭, 강용식, 주대수; 국립공업연구소연구보고, 18(별), (1968).
20. 多羅間公雄; 日本工業化學雜誌 63, 675, (1960).
21. 本田英男; 日本燃料協會誌 30, 251, (1951).
22. Kuchts, J. M., Kant, A., and Damon, G. H.; *Ind. & Eng. Chem.* 44, 1559, (1952).
23. Lambert, J. D.; *Trans Faraday Soc.*, 32, 452, (1936).
24. Parker, A. S., and Hottel, H. G.; *Ind. & Eng. Chem.*, 28, 1334, (1936).
25. Hottel, H. G., and Stewart, I. M.; *ibid.*, 32, 718, (1940).
26. Essenhigh, R. H.; *J. Inst. of Fuel*, 44, 239, (1961).
27. Essenhigh, R. H., Frobero, R., and Haward, J. B.; *Ind. & Eng. Chem.*, 57, 33, (1965).
28. Essenhigh, R. H.; *Sheffield Univ. Fuel Soc., J.*, 6, 15, (1955).
29. Gulbransen, E. A., and Andrew, K. F.; *Ind. & Eng. Chem.* 44, 1034, 1039, (1952).
30. Lambert, J. D.; *Trans Faraday Soc.*, 32, 552, (1936).
31. Beeston, G., and Essenhigh, R. H.; *J. Phy. Chem.*, 67, 1349, (1963).
32. 南宮寬, 柳重基; 화학공학, 3, 166, (1965).
33. Tu, C. M., Davis, H., and Hottel, H. G.; *Ind. & Eng. Chem.*, 26, 749, (1934).
34. Lee, K. B., and Thring, M. W.; *Comb. & Flames*, 6, 137, (1962).

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
 (Journal of the Korean Chemical Society
 Vol. 15, Number 6, 1971
 Printed in Republic of Korea)

밀폐식 Ni—Cd전지의 충전특성에 관한 연구

박 영 우 · 김 재 원* · 전 무 식**

한국과학기술 연구소

(1971. 7. 31 접수)

Study on the Charging Characteristics of a Sealed Type Ni—Cd Cell

Yung Woo Park, Chai Won Kim and Mu Shik Jhon

Korea Institute of Science & Technology, Seoul, Korea

(Received July 31, 1971)

Abstract The variations of the positive and negative electrode potentials, and of internal pressure were measured during the charge of the sealed type Ni—Cd cell. Both polarization characteristics of a paste type Cd-electrode as a gas diffusion electrode in 30% KOH solution and the effects of active carbon electrode as an oxygen consuming auxiliary electrode of the Ni—Cd cell on the charging characteristics of the cell were studied.

*인화공과대학

**한국과학원