

無燃炭 燃燒에 관한 研究(第 1 報).
一酸化炭素 燃燒反應 및 燃燒裝置

申 柄 湜 · 辛 世 建

漢陽大學校 工科大學 化學工學科

(1974. 3. 20 接受)

Studies on the Combustion of Anthracite(I).
Combustion of Carbon Monoxide and the Furnace

Byoung Sik Shin and Sei Kun Shin

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

(Received March 20, 1974)

要 約. 煉炭을 燃燒시킬 때 흡통중에서 一定量의 煉炭을 一定時間 燃燒를 持續시키기 위하여 空氣의 供給을 制限하게 되므로 많은 量의 一酸化炭素가 發生한다. 그러므로 一酸化炭素의 發生을 抑制하는 基本實驗으로 窒素, 酸素 및 一酸化炭素의 混合가스 및 炭素의 存在下에서 一酸化炭素의 燃燒率을 測定한 結果 一酸化炭素 燃燒溫度는 700°C 以上이고 空氣의 供給이 增加 할수록 一酸化炭素의 燃燒率이 改善됨을 알았다.

이러한 事實에서 燃燒時間의 延長과 一酸化炭素의 發生 抑制는 서로 相反되므로 두 가지 條件을 滿足시키는, 보다 效果的 燃燒裝置를 考案하였다. 즉 內徑이 다른 二重鐵筒으로 暖爐를 만들어 若干의 二次空氣가 에어자켓 下部에서 들어가 上部의 작은 구멍에서 나오게끔 하면 燃燒中인 煉炭과 熱交換되어 燃燒霧室의 溫度는 低下된다. 따라서 燃燒時間은 길어지며 또 二重鐵筒을 통하여 上昇하는 豫熱空氣는 一酸化炭素의 再燃燒를 促進시키게 되므로 一酸化炭素의 發生量은 흡통을 使用하였을 때 보다도 1/20 程度로 減少된다.

ABSTRACT. In the course of anthracite briquet combustion, air draft is usually controlled to continue burning of definite amount of briquet in the conventional hollow clay cylinder with air inlet hole open for given time, so that a large amount of CO tends to be produced.

Therefore, it is necessary to establish an improved combustion process to depress the yielding rate of CO and for this purpose, we performed a basic experiment in which combustion rate of CO was measured in the mixture of N₂, O₂ and CO gas with or without the presence charcoal at the various temperature.

The observed results showed that the burning temperature of CO is about 680~700°C, further burning rate of it was increased with increasing the amount of draft.

From these facts, longer combustion time and low CO generation are thus contradictory to each other and it has been long desired to make those two compatible somehow. The purpose of the present in-

vestigation lies in designing an effective new briquet stove to meet the above requirements.

The essential feature of the new briquet stove consisted in the use of two hollow iron cylinders with different inside diameter. A cylindrical air jacket thus formed served as a path through which small amount of secondary air run from the bottom of the stove to the upper vent holes. Heat exchange occurred between the upgoing secondary air and the burning briquet, which lowered the combustion temperature of the briquet.

The results observed were selfevident as anticipated. It was confirmed that the combustion time was increased tolerably due to the heat loss from the combustion zone and that CO in the flue gas was reoxidized at the upper portion of the stove by the upgoing hot secondary air. By this reoxidation reaction the concentration of CO in the flue gas was found to be about 1/20 of that in case the conventional clay cylinder was used as briquet jacket.

緒 論

無煙炭을 燃料로 使用할 경우 可能한 限 人體에 害로운 一酸化炭素를 可及的 最少로 줄이기 위해서는 充分한 空氣를 供給해야 한다. 그러나 家庭用 煉炭의 경우는 一定量의 煉炭으로 一定 時間 동안(約 12 時間) 燃焼를 持續시켜야 하기 때문에 空氣供給을 부득이 制限하여야 하므로 必然的으로 一酸化炭素의 發生量이 많게 된다는 것은 周知의 事實로 되어있다¹. 그러므로 本 研究 에서는 煉炭을 燃焼시킬 때 酸素, 一酸化炭素, 二酸化炭素 및 炭素가 共存한다는 假定下에서 一酸化炭素의 發生을 可及的 억제시킬 수 있는 基本資料를 얻기 위하여 一酸化炭素 및 炭素를 各溫度에서 酸素供給量을 變化 시키면서 燃焼率을 測定하여본 結果 現在 使用하고 있는 흙통의 燃焼裝置로서는 燃焼時間을 延長함과 同時에 一酸化炭素 發生을 억제하여야 하는 이들 相反된 두 가지 條件을 滿足시킬 수 없다는 것을 알았다. 卽 흙통을 使用하여 燃焼시킬 때는 空氣供給이 많으면 燃焼溫度는 1200°C 까지 上昇하고² 燃焼時間이 短縮되나 燃焼溫度를 1000°C 程度로 低下시키면 燃焼時間은 宜當 延長된다. 이와 같은 相反된 條件을 同時에 達成시키기 위하여는 良好한 熱傳達效果를 감안한 鐵二重筒을 使用하여 二次空氣로서 燃焼露圍氣 溫度上昇을 억제함과 同時에 二次空氣를 加熱昇溫시켜 鐵二重筒 內側上部의 작은 구멍으로 放出케 하므로써 煉炭에서 生成된 一酸化炭素의 再燃焼를 促進시

키면 一酸化炭素의 發生이 적게 될 것이라는 點을 考慮하여 흙통 燃焼裝置와 鐵二重筒을 使用하여 煉炭을 燃焼시켰고 그 實驗結果를 比較하였다.

實 驗

一酸化炭素 및 炭素의 燃焼反應裝置는 Fig. 1과 같다. 窒素, 酸素 및 一酸化炭素의 混合가스 탱크에 燃焼管을 連結하고 燃焼管 出口에서 아스피레이타로 이 混合가스를 一定한 流速으로 燃焼管內에 吸入 시키면서 各 溫度에서 燃焼시키고 그 燃焼가스를 採取하여 gas chromatograph (Shimadzu Model-3BT, column 길이 5ft, 充填物 silicagel 및 molecular Sieve 13X, carrier gas He, 流量 80 ml/min)로 分析 定量하였다. 또한 燃焼溫度를 測定하기 위하여 補正된 alumel-chromel 熱電氣對를 使用하였으며 燃焼가스의 流速은 rotameter 를 使用하여 測定하였다. 한편 炭素의 存在下에서 混合가스를 燃焼시킬 경우에는 市販 숯 50g을 燃焼管中央에 놓고 混合가스를 通過 시키면서 反應 시켰으며 또 鐵糸(1×250mm 의 크기것을 길이 5cm 정도로 zig-zag 형으로 구부려 만든것) 혹은 Fe₂O₃-Cr₂O₃ (重量比를 1:1로 混合하여 25mm φ×30mm 인 圓柱型으로 만든 다음 圓柱斷面에 2mm φ 정도 的 구멍 9 개를 만든 것)을 燃焼管 中央部에 넣고 一酸化炭素, 酸素 및 窒素의 混合가스를 通過시키면서 各 溫度에서 燃焼率을 測定하였다.

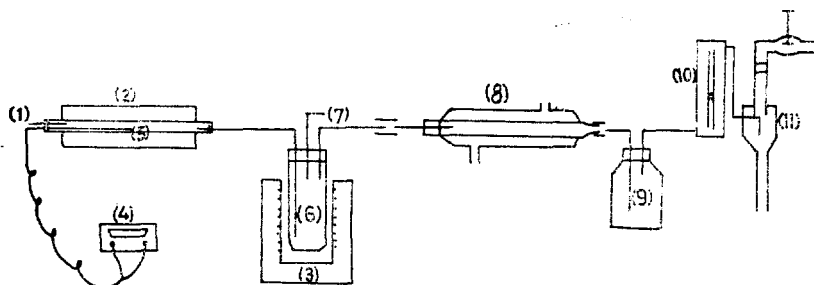


Fig. 1. Experimental apparatus. (1) Air inlet (2) furnace (3) furance (4) pyrometer (5) combustion tube (6) heating tube (7) sampling cock (8) condenser (9) water trap (10) rotor meter (11) aspirator.

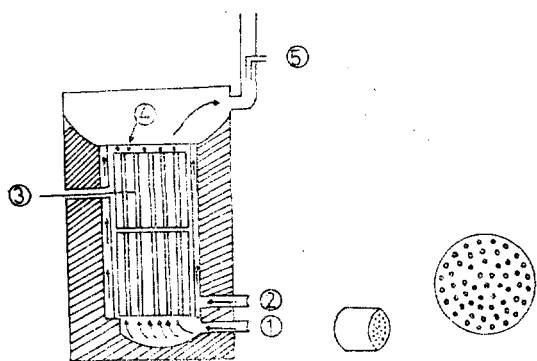


Fig. 2. Furnace with iron cylindrical air jacket.
 1. Primary air inlet 2. secondary air inlet
 3. pyrometer 4. secondary air outlet
 5. sampling cock.

Table 1 Analysis of the briquet.

Specimen	Item			
	Ash (%)	Fixed carbon (%)	Sulfur (%)	Heat value (Kcal/kg)
Briquet	35.84	54.27	0.90	4800

한편 홉통과 동일한 크기의 철二重筒을 만들어 Fig. 2와 같이設置하고 直徑 5mm의 一次空氣구멍 6個와 直徑 1cm의 二次空氣 구멍을開放하여 一次空氣는 炭의 燃燒作用에 關與케 하고 二次空氣는 炭의 燃燒熱로서 豫熱上昇케 하므로써 煉炭의 燃燒霧氣의 溫度를 低下 시킴과 同時에 豫熱된 二次空氣는 上部의 작은 구멍에서

放出하여 $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ 反應을 促進 시키도록 하였다. 또 二重筒 上部에 구멍이 뚫린 鐵板을 덮어 排出되는 燃燒가스와 二次空氣의 混合을 助長시키는 同時에 冷却을 防止하고 一酸化炭素의 酸化反應을 一層 促進 시키도록 하였다. 또 同一한 裝置에 홉통을 넣어 煉炭을 燃燒시키고 이때는 直徑 5mm의 一次空氣 구멍 5個를 開放하여 앞에서와 同一한 方法으로 燃燒시켰다. 또한 參考로 하기 위하여 장작燃燒가스, 숯燃燒가스, 石油燃燒가스, 自動車廢가스의 組成을 測定하였다. 本 實驗에 使用한 煉炭의 分析値는 Table 1과 같고 燃燒가스는 Fig. 2의 5에서 注射器를 使用하여 吸引 採取하고 gas chromatograph로 分析 定量하였다.

實驗結果 및 考察

溫度에 따른 混合가스의 燃燒. 窒素, 酸素 및 一酸化炭素의 混合比를 바꾸면서 一定한 流速으로 燃燒爐에 流入하여 各 溫度에서 燃燒시켰을 때 燃燒가스 分析結果를 Fig. 3에 圖示하였다.

Fig. 3에서 보던 酸素 含有量에 따라 一酸化炭素의 燃燒率에 變化를 가져오고 低溫에서는 그 燃燒率이 比較的 완만히 增加되나 窒素 66.7%, 酸素 17.2%, 一酸化炭素 16.1%인 混合가스에서는 約 600°C 以上에서 燃燒反應이 매우 빨리 進行되어 700°C 程度에서는 一酸化炭素의 大部分이 二酸化炭素로 轉換 된다고 볼 수 있으며, 酸素對 一酸化炭素 含有比가 클수록 보다 低溫

에서 二酸化炭素의 轉換率이 커짐을 볼 수 있다.

炭素 存在下에서 混合가스의 燃燒. 市販 炭을 燃燒管 中央部에 놓고 窒素, 酸素 및 一酸化炭素를 通過시키면서 各 溫度에서 燃燒시켰을 때의 燃燒가스 分析結果를 Fig. 4에 圖示하였다.

Fig. 4에서 보면 燃燒溫度가 200 °C에서 680 °C까지 上昇함에 따라 一酸化炭素 含量을 서서히 減少하다가 680 °C程度에서 最少值를 나타내며 그 이상의 溫度에서는 급격히 增加하고 있다. 이러한 理由는 680 °C 以下에서는 混合가스

중의 酸素와 一酸化炭素와의 反應速度가 낮고 $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ 反應이 서서히 進行되다가 그 이상의 溫度에서 炭素의 燃燒反應이 活發해지고 混合가스중의 酸素分壓의 減少와 溫度上昇의 結果로서 $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ 反應이 많이 進行되는 것으로 생각된다^{3,4}.

空氣에 의한 炭素의 燃燒. 市販炭을 燃燒管 中央部에 놓고 空氣流速을 變化시키면서 燃燒시켰을 때의 燃燒가스의 分析 結果를 Fig. 5, 6에 圖示하였다.

Fig 4, 5에서 보면 炭素가 燃燒될 때 700 °C까지의 溫度 範圍에서는 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 인 反應으로 因하여 二酸化炭素가 大部分 發生하는 것으로 생각되며 700 °C 이상에서는 空氣 供給量이 적으면 一酸化炭素含量이 급격히 增加하나 空氣供給量이 많으면 完만한 增加率을 나타내고 있다. 이 事實은 炭素의 存在下에 窒素, 酸素 및 一酸化炭素의 混合가스를 通過시키면서 燃燒시켰을 때의 實驗結果와 同一함을 알 수 있다.

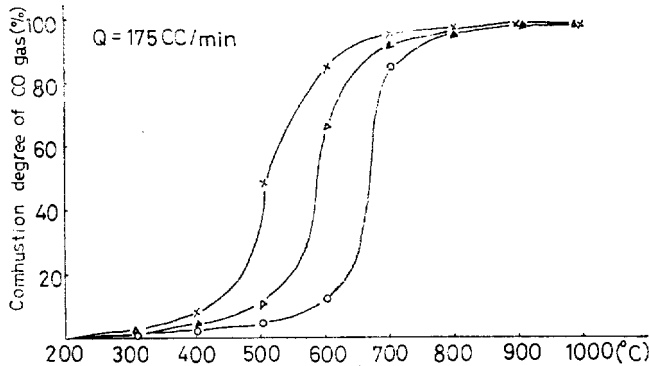


Fig. 3. Combustion degree of CO gas at various temperature.
 X: N₂ 75.2, O₂ 19.4, CO 5.4 (Vol. %); Δ: N₂ 73.3, O₂ 18.9, CO 7.8 (Vol. %); O: N₂ 66.7, O₂ 17.2, CO 16.1 (Vol. %).

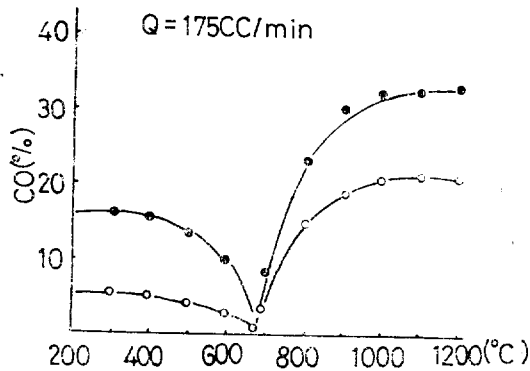


Fig. 4. The amounts of carbon monoxide in the combustion gas when charcoal was burned in the mixture gas of oxygen, nitrogen and carbon monoxide.
 ●: N₂ 66.7, O₂ 17.2, CO 16.1 (Vol. %);
 ○: N₂ 75.2, O₂ 19.4, CO 5.4 (Vol. %).

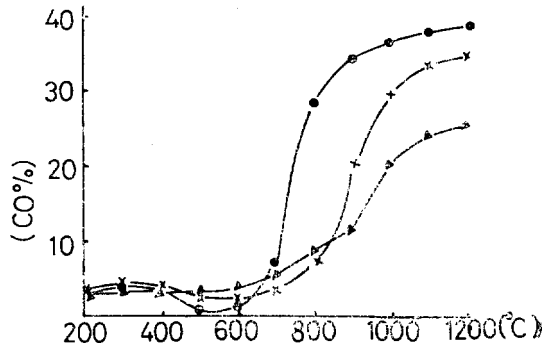


Fig. 5. The amounts of carbon monoxide in the combustion gas when charcoal was burned in air flow.
 ●: Q=175 cc/min, X: Q=1000 cc/min,
 ▲: Q=3200 cc/min.

燃焼管 中央에 鐵糸 혹은 $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 편을 놓았을 때의 窒素, 酸素 및 一酸化炭素 混合가스의 燃焼. 앞의 溫度變化에 따른 混合가스의 燃焼實驗에서 보면 比較的 높은 溫度에서 一酸化炭素를 再燃焼시키는 경우 反應速度가 빠르므로 용이하게 二酸化炭素로 轉換되나 低溫에서는 反應速度가 느려서 再燃焼가 困難하므로 이를 促進시키기 위하여 鐵糸뭉치 혹은 $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 를 燃焼管中央에 充填시킨 다음 窒素, 酸素 및 一酸化炭素의 混合가스를 通過시켜 燃焼시켰을 때의 燃焼가스 分析結果를 Fig. 7에 圖示하였다.

鐵糸뭉치를 充填하였을 경우 一酸化炭素의 轉換率은 $400^{\circ}C$ 에서 75% 정도였으며 $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 의 경우는 $550^{\circ}C$ 정도에서 75% 정도였고

充填物을 넣지 않았을 때와 比較하면 顯著한 差異가 있다. 이것은 未反應가스가 充填物 表面에서 接觸反應하여 再燃焼되는 것으로 생각된다.

煉炭을 鐵二重筒과 轟통중에서 燃焼시킬 때의 比較實驗. 鐵二重筒과 轟통을 使用하여 煉炭을 燃焼시켰을 때의 燃焼가스의 組成을 Table 2.3에 表示하였다. 鐵二重筒을 使用하였을 때는 煉炭을 넣고 上部 煉炭을 着火시킬 수 있는 溫度 $600\sim 700^{\circ}C$ 까지 到達시키는데 所要되는 時間은 60~70 分이 걸렸으며 이때 發生되는 燃焼가스중에 상당량의 一酸化炭素가 含有되어 있다는 事實은 前述한 바와같이 比較的 低溫이므로 $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ 反應이 平衡 狀態에 到達하지 못하고 放出되는데 起因한다고 생각되며 $700^{\circ}C$ 以上에서 發生하는 가스중에 存在하는 一酸化炭素는 大端히 적은 量밖에 없음을 알았다. 그러나 轟통을 使用하였을 때는 燃焼室圓氣의 溫度가 增加하므로 一酸化炭素 含量은 增加되고 이것은 直徑 5mm 구멍 5個 程度의 구멍에서 들어가는 空氣量으로서 $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ 反應을 일으키는데 充分치 못 하고 오히려 $C + CO_2 = 2CO$ 反應이 많이 進行된다는 것을 意味한다. 勿論 本 實驗에서 排出되는 가스의 測定結果는 燃焼될 때의 條件即, 外部의 大氣壓, 溫度, 바람의 方向에 따라 큰 差異를 가져올 것이나 上記 두 가지 實驗의 測定은 同一한 場所에서 같은 날에 實施한 結果이다.

또 參考로 하기 위하여 Table 4에 表示한바와 같이 몇 種類의 燃焼가스에 對하여 組成을 測定하여 본 結果 燃焼가스 中에는 一酸化炭素가

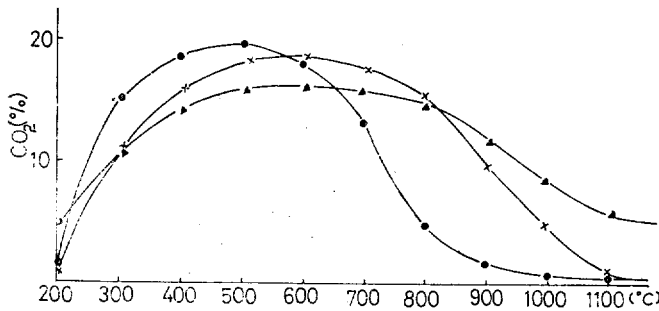


Fig. 6. The amounts of carbon dioxide in the combustion gas when charcoal was burned in air flow.
●: $Q=175$ cc/min, ×: $Q=1000$ cc/min, ▲: $Q=3200$ cc/min.

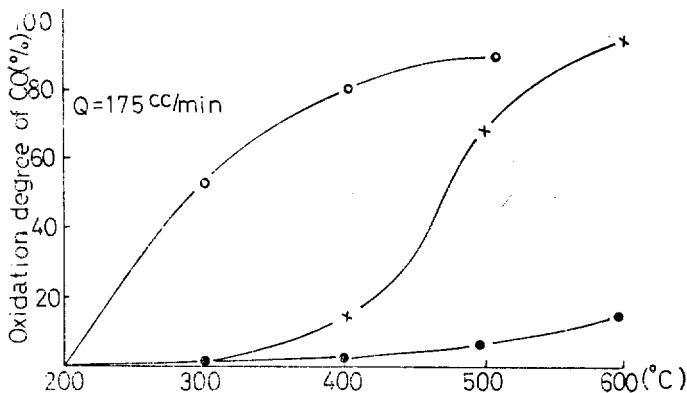


Fig. 7. Oxidation rate of CO with iron wire net and $Fe_2O_3+Cr_2O_3$, (reaction gas composition; N_2 75.2, O_2 19.4, CO 5.4 (Vol %)).
○: Iron wire net, ×: $Fe_2O_3+Cr_2O_3$, ●: mixed gas only.

많이 含有되고 特히 石油暖爐에서는 鐵網을 덮었 을 때와 덮지 않았을 때는 큰 差異가 있고 鐵網 을 덮었을 때는 一酸化炭素가 全然없었다. 이것

은 Table 4에서 볼수 있는 바와 같이 燃焼가스 의 採取場所, 位置의 溫度가 同一한 600 °C 인 데도 一酸化炭素 含量에 큰 差異를 가져온다는 結果는 鐵網이 觸媒作用을 하는데 起因한다고 볼 수 있다.

Table 2. The composition of combustion gas determined with iron cylindrical air jacket.

Temp. (°C)	Composition (%)			
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO
400	80.11	13.40	5.82	0.67
500	78.78	12.56	7.92	0.71
650	77.01	18.06	4.90	0.23
700	80.44	16.04	3.40	0.12
800	79.71	13.62	6.76	Tr
850	80.30	14.19	5.50	Tr
910	80.36	13.58	6.04	0.01

Table 3. The composition of combustion gas determined with clay cylinder.

Temp. (°C)	Composition (%)			
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO
470	78.78	7.59	10.90	2.81
710	78.54	7.84	10.60	3.01
825	75.71	6.88	10.84	5.56
940	74.65	6.65	11.43	7.27
950	75.51	6.67	9.49	8.32

Table 4. The composition of some waste gases.

Temp. (°C)	Composition (%)				waste gas	Sampling position
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO		
600	87.25	7.72	3.76	1.27	wood	Upper point of flame (flame length 20 cm)
720	77.28	9.43	11.80	1.47	Charcoal	Upper point of charcoal flame
600	81.50	5.74	10.40	2.26	Petroleum	Upper point of petroleum flame without wire gauze
600	83.25	7.97	8.77	0.0	Petroleum	Upper point of petroleum with wire gauze
	79.55	12.55	4.20	7.30	Truck	The exhausted gas from 3/4 ton truck at starting time

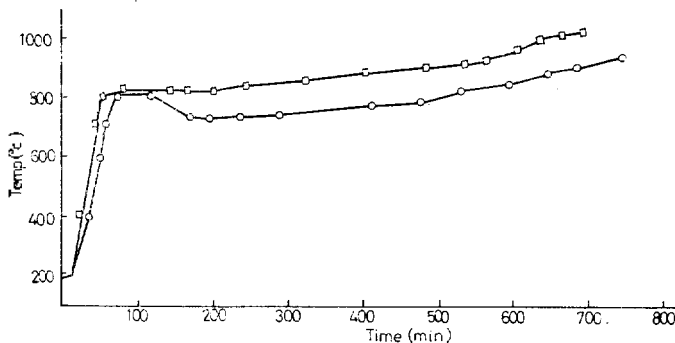


Fig. 8. Relation between combustion time and combustion temperature when anthracite briquet burned in the furnace.

□: In case of primary air inlet of combustion furnace has five holes(5mmφ), ○: in case of primary air inlet of combustion furnace has six holes(5mmφ) and secondary air inlet has one holes(10mmφ).

Fig. 8는 空氣入量에 따른 溫度變化와 燃焼의 指續時間을 表示한 것이고 轟통을 使用 하였을 때는 直径 5mm 空氣구멍 5個를 開放하여 燃焼시켰을 때 11時間25分 程度가 持續되나 鐵二重筒을 使用 하여 直径 5mm의 一次空氣구멍 6個와 直径 1cm의 二次空氣구멍 1個를 開放하였을 때는 煉炭의 燃焼熱은 上昇하는 二次空氣와 熱交換이 되어 燃焼 雰囲気의 溫度는 低下되고 12時間20分을 持續 燃焼시킬 수 있다는 것을 보

여 주며 煉炭덮개를 使用하므로써 煉炭上部에서 의 가스冷却을 防止할 수 있고 豫熱된 二次空氣에 의하여 一酸化炭素가 거의 再燃燒되므로 燃燒가스중의 一酸化炭素 含量은 極히 적어진 것으로 본다. 또 鐵二重筒을 使用함으로써 燃燒溫度가 低不되어 炊事時 不便한 點이 있을 것이나 二次空氣를 注入 하므로써 加熱된 燃燒가스의 부피가 커지므로 逆流現象이 防止 될 것이며 溫突에 對한 熱效果도 좋아질 것으로 생각되나 이 點은 一層 研究되어야 할 것이다.

結 論

1. 窒素, 酸素 및 一酸化炭素의 混合가스를 燃燒시킬 경우 炭素의 有無에 關係없이 低溫에서는 一酸化炭素의 燃燒速度가 느리나 溫度가 700 °C 以上으로 되면 $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$ 의 燃燒反應이 빠르고 酸素가 充分하면 一酸化炭素는 거의 酸化되고 酸素가 不足할때는 오히려 $CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ 反應이 일어나서 一酸化炭素의 含量은 增加된다.

2. 흡통을 使用했을 경우 保溫效果로 因하여

煉炭 燃燒周圍氣의 溫度는 높아지고 燃燒速度가 短縮되므로 12時間 程度의 燃燒時間을 持續시키기 위하여는 空氣구멍을 막아야하고 그로 因하여 一酸化炭素 含量은 많아진다. 이와 같은 相反된 條件을 可能한限 滿足시키기 위하여 熱傳導가 좋은 鐵二重筒을 使用하면 二次空氣에 依한 熱交換 때문에 煉炭 燃燒周圍氣의 溫度가 低下되므로 燃燒時間을 延長시킬 수 있고 따라서 많은 量의 一次空氣를 供給할 수 있다. 그러므로써 煉炭은 거의 完全 燃燒되고 또 少量發生되는 一酸化炭素도 鐵二重筒 上部에서 放出되는 加熱된 二次空氣로서 再燃燒되나 이때 鐵板 뚜껑을 덮어 두므로써 效果가 클 것으로 생각된다.

引用 文 獻

1. 林鎮男, 化學工學, 9, 137(1971).
2. 崔漢石, 黃文子, 高麗大學校 生産技術研究所 研究報告, 2, 93(1971).
3. 韓泰熙, 李載聖, 申坡植, 大韓化學會誌, 6, 47(1962).
4. 森元七 "高等化學深論", P. 738. (1940).