

<技術論文>

燃燒氣體의 熱力學的 平衡組成計算에 관한 研究

許 炳 琪\* · 李 青 鍾\*\*

(1986年 9月 27日 接受)

Calculation of Thermodynamical Equilibrium Composition of Combustion Gases

Byung Ki Hur and Chung Jong Lee

Key Words: Minimization of Total Gibbs' Free Energy (總括 Gibbs 自由에너지의 最小化), Enthalpy Balance (엔탈피 收支), Thermodynamical Equilibrium (熱力學的 平衡), Adiabatic Process (斷熱過程), Stoichiometric Air Ratis (理論空氣比)

Abstract

A computer program based on the minimization of total Gibbs' free energy and enthalpy balance was developed to calculate the chemical equilibrium composition and adiabatic flame temperature, especially stressed on NO and CO concentration of Heavy oil.

Twenty four components of combustion gases which would be produced from the combustion of Heavy oil were chosen and utilized for the products composition analysis of competing combustion reaction.

As the results, following conclusions were turned out;

- (1) Maximum adiabatic flame temperature was found around to be 2900K, when the stoichiometric air ratio was 0.8.
- (2) Maximum NO quantity in adiabatic process was occurred when supplied air quantity was around 120% of theoretical air requirement.
- (3) NO and CO quantities were increased with combustion gas temperature at constant stoichiometric air ratio.
- (4) At constant temperature of combustion gas, NO quantity was increased and CO quantity was decreased with supplied air quantity.

記 號 說 明

$A_{ji}$  : s-系를 형성하고 있는 j-元素의 總그립原子數

\* 正會員, 仁荷大學校 工科大學 生物工學科

\*\* 正會員, 韓國重工業(株) 보일러設計室

$a_{i,j}$  : i-成分 1 몰내에 포함되어 있는 j-元素의 그립原子數

$a_i$  : Gibbs 自由에너지를 나타내는 多項式的 係數

$b_i$  : 熱容量을 나타내는 多項式的 係數

- $c_p$  : 熱容量, cal/g·mol·k
- $f$  : ्यू계시티, atm
- $G_i$  :  $i$ -成分 1 分몰의 Gibbs 自由에너지, cal/g-mole
- $G_i^0$  : 298k, 1atm 에서  $i$ -成分 1 몰의 Gibbs 自由에너지, cal/g-mole
- $G^s$  :  $s$ -系의 總括 Gibbs 自由에너지, cal/g-mole
- $N$  :  $s$ -系를 형성하는 成分數
- $n_i$  :  $i$ -成分의 몰數
- $H$  : 엔탈피, cal
- $r$  : ्यू계시티係數
- $\lambda$  : Lagrangian Multiplier

1. 緒 論

에너지를 얻기위하여 燃料을 燃燒시켰을 때 生成되는 燃燒氣體의 組成은 燃料의 組成, 燃燒氣體의 불꽃溫度, 燃燒에 사용된 空氣量, 燃燒氣體가 燃燒爐 內에 머무는 滯溜時間, 燃燒爐 內部的 機何學的 構造 및 燃料의 注入方法 等に 영향을 받는다<sup>(1-3)</sup>.

燃料의 燃燒 時에 生成되는 氣體의 組成을 實測하기 위하여서는 여러 種類의 裝備는 물론 많은 비용이 소요된다. 따라서 燃燒氣體의 組成을 理論的으로 推算하여, NO<sub>x</sub>, CO 및 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 等の 公害物質을 減少시키거나 熱効率을 향상시키기 위한 燃燒裝置 및 燃燒制御方法의 開發과 熱機關의 性能解析에 應用함으로써 經濟的

時間的 測面에서 많은 效果를 거두고 있다<sup>(1,4,5)</sup>.

燃燒氣體의 組成은 燃燒反應에 대한 反應速度論的 機構와 熱力學的 平衡機構에 의하여 解析되어진다. 燃燒反應은 反應에 關여하는 化學種의 數가 많을 뿐만 아니라 그 反應機構 또한 대단히 복잡하기 때문에 燃燒氣

Table 1 Fuel characteristics

Composition	Wt(%)
C	85.87
H	11.85
N	0.27
S	0.89
O	1.075
Ash	0.045

Heating value	
HHV	44.45 MJ/kg
LHV	41.86 MJ/kg

體의 모든 組成을 反應速度論的 機構에 의하여 解析한다는 것은 대단히 어렵다. 따라서 燃燒氣體 中 두 세 種類의 化學種에 대한 組成은 反應速度論的으로 解析할 수 있으나 解析하여야 할 化學種의 數가 그 以上이

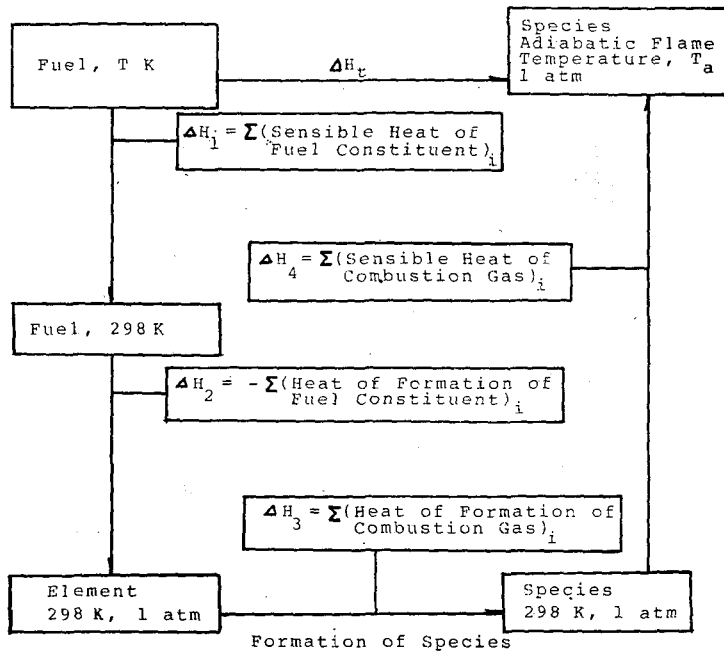


Fig. 1 Enthalpy of calculation of each step of fuel combustion product

되면 熱力學的 平衡機構를 이용하고 있다<sup>(1,5-7)</sup>.

本 研究에서는 燃焼氣體의 熱力學的 平衡組成 計算을 위한 數式을 Gibbs의 自由에너지 最小化法에 의하여 誘導하고 이를 컴퓨터 프로그래밍하여, Table 1의 特性을 지닌 燃料에 대하여 i) 燃焼空氣量에 따른 平衡組成 및 斷熱불꽃溫度, ii) 燃焼溫度變化에 따른 平衡組成的 變化를 計算함으로써 燃焼氣體의 生成機構를 熱力學的으로 解析하였다.

## 2. 燃焼氣體의 平衡組成 計算式

### 2.1 斷熱불꽃溫度

燃料를 燃焼시켰을 때 生成되는 燃焼氣體의 最高불꽃溫度는 斷熱過程에서 發生된다. 燃焼氣體의 組成을 알면 斷熱불꽃溫度는 엔탈피 收支式으로 부터 算出할 수 있다. Fig. 1은 燃料를 TK에서 燃焼시켰을 때 수반되는 엔탈피 收支를 위한 그림이다. Hess의 法則에 의하여 TK의 燃料가 燃焼되어 T<sub>c</sub>K의 燃焼生成物로 變할 때 수반되는 엔탈피 收支式을 만들면 다음과 같다.

$$\Delta H_i = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad (1)$$

윗 式의 各 엔탈피變化에 대한 計算式은 다음과 같다.

$$\Delta H_1 = \sum_{i=1}^k \int_{T_1}^{T_{298}} n_i c_{p,i} dT \quad (2a)$$

$$\Delta H_2 = - \sum_{i=1}^k n_i (\Delta H^{\circ}_{f,298})_i \quad (2b)$$

$$\Delta H_3 = \sum_{j=1}^N n_j (\Delta H^{\circ}_{f,298})_j \quad (2c)$$

$$\Delta H_4 = \sum_{j=1}^N n_j' \left[ \int_{298}^{T_c} C_{p,j} dT + \Delta H_{i,j} + \Delta H_{e,j} \right] \quad (2d)$$

윗 式에서,

K = 燃料의 成分數

n = mole 數

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$  = 298K에서 成分 1몰 (mole)當 生成熱

N = 燃焼生成物의 成分數

$\Delta H_1$  = 298K에서 固相인 成分이 298 내지 T<sub>c</sub>K 온도범위 내에서 液相으로 變할 때 수반되는 潛熱

$\Delta H_4$  = 298K에서 液相인 成分이 298 내지 T<sub>c</sub>K 온도범위에서 氣相으로 變할 때 수반되는 潛熱

燃焼가 斷熱過程에 의하여 일어나는 경우에는 燃焼反應에 수반되는 總엔탈피變化는 다음 式의 條件을 만족시켜야 한다.

$$\Delta H_i = Q = 0 \quad (3)$$

따라서 燃焼生成物의 斷熱불꽃溫度는 式 (3)의 條件을 만족하는 溫度이다.

### 2.2 燃焼生成物의 熱力學的 平衡組成

反應系의 平衡狀態가 두 種類 이상의 化學反應에 의하여 이루어질 때 平衡組成은 平衡定數法과 Gibbs 自由에너지의 最小化法에 의하여 計算된다<sup>(8,9)</sup>. 燃焼系의 平衡組成을 計算하기 위하여 平衡定數法을 사용하는 경우에는 化學平衡式의 選定問題가 용이하지 않을 뿐만 아니라 平衡組成計算을 위하여 풀어야 할 式이 非線型이기 때문에 컴퓨터를 이용하는 解法에 쓸 수 있는 프로그램을 一般化하기가 대단히 難해하다. 따라서 化學反應이 복잡한 燃焼系의 平衡組成은 系의 總自由에너지가 平衡狀態에서는 最小值에 이른다는 Gibbs 自由에너지 最小化法을 이용하여 計算하는 것이 타당하다.

#### (1) 物質收支式

W個인 元素로 構成된 燃料를 燃焼시켰을 때 生成되는 燃焼生成物의 數 N으로 형성되어 있는 系 S를 考察하여 보자, 燃料를 構成하고 있는 임의의 l-元素의 總 그림原子數 A<sub>l</sub>와 系 S의 構成 成分에 대한 l-元素의 總 그림原子數 사이에는 다음과 같은 物質收支式 W個가 成立된다.

$$\sum_{j=1}^N a_{lj} n_j = A_l \quad (1 \leq l \leq W) \quad (4)$$

윗 式에서

a<sub>lj</sub> = j-成分 1몰을 構成하는 l-元素의 그림原子數

n = j-成分의 몰數

#### (2) Gibbs 自由에너지式

임의의 溫度 T와 壓力 P에서 系 S에 대한 總括 Gibbs 自由에너지 (G<sup>t</sup>)<sub>T,P</sub>는 式 (5)와 같은 成分 몰數의 函數로 表現된다.

$$(G^t)_{T,P} = G(n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (5)$$

式 (5)의 (G<sup>t</sup>)<sub>T,P</sub>는 系 S를 構成하는 各 成分의 몰當自由에너지  $\bar{G}_j$ 와 몰數 n<sub>j</sub>로 表示할 수 있다.

$$(G^t)_{T,P} = \sum_{j=1}^N n_j (\bar{G}_j)_{T,P} \\ = \sum_{j=1}^N n_j \{ [(\bar{G}_j)_{T,P} - \bar{G}_j^{\circ}] + \bar{G}_j^{\circ} \} \quad (6)$$

윗 式에서  $\bar{G}_j^{\circ}$ 는 298K 標準狀態에서 j-成分의 몰當自由에너지이다. 式 (6)의 오른쪽 괄호안의 項을 j-成分의 ्यू제시티수 表現하면 다음과 같다.

$$(\bar{G}_j)_{T,P} - \bar{G}_j^{\circ} = RT \ln \frac{f_j}{f_j^{\circ}} \quad (7)$$

윗 식에서  $f_j^0$ 는 理想氣體狀態에서의  $j$ -成分의 퓨게시터를 의미한다. 燃燒反應은 1 氣壓, 高溫에서 일어나기 때문에 生成된 燃燒氣體는 理想氣體와 같이 舉動한다. 따라서 식 (7)의 퓨게시터 比는 몰分率로 代置할 수 있다.

$$(\bar{G}_j)_{T,P} - \bar{G}_j^0 = RT \ln \frac{n_j}{n} \quad (8)$$

윗 식에서,

$$n = \sum_{j=1}^N n_j$$

式 (8)을 式 (6)에 代入하고 整理하면 系  $S$ 에 대한 總括 Gibbs 自由에너지는 다음 式으로 表現된다.

$$\frac{(G^t)_{T,P}}{RT} = \sum_{j=1}^N n_j \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j}{n} \right) \quad (9)$$

### (3) 平衡組成 計算式

平衡狀態의 組成은 式 (4)의 制約條件을 만족시키는 燃燒氣體의 物 中에서 式 (9)를 最小化시키는 物이다. 이런 問題를 解決하기 위하여서는 Lagrangian Multiplier를 導入하는 方法이 널리 사용되어지고 있다<sup>(10)</sup>. Lagrangian Multiplier  $\lambda_i$ 을 導入하면 式 (4)와 (9)로부터 다음과 같은 平衡組成 計算式을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} F = \frac{G^t}{RT} + \sum_{i=1}^W \lambda_i \left( -\sum_{j=1}^N a_{ij} n_j + A_i \right) \\ = \sum_{j=1}^N n_j \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j}{n} \right) \\ + \sum_{i=1}^W \lambda_i \left( -\sum_{j=1}^N a_{ij} n_j + A_i \right) \end{aligned} \quad (10)$$

式 (10)을 最小로 하는 組成  $n_j$ 를 구하기 위하여, 燃燒氣體 各成分의 初期物數를 가정하고 이 값으로부터 보다 적합한 값을 찾고 이들 두 값의 차이가 요구되는 收斂值에 접근할 때까지 위의 過程을 반복하는 Steepest Descent 方法을 이용하였다<sup>(11)</sup>.  $k$ 번 반복과정을 거친 式 (10)의 값은 다음 式으로 表現된다.

$$\begin{aligned} F^k = \sum_{j=1}^N n_j^k \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j^k}{n^k} \right) + \sum_{i=1}^W \lambda_i \left( -\sum_{j=1}^N a_{ij} n_j^k + A_i \right) \\ = \Phi_1^k + \Phi_2^k \end{aligned} \quad (11)$$

윗 式에서

$$\Phi_1^k = \sum_{j=1}^N n_j^k \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j^k}{n^k} \right)$$

$$\Phi_2^k = \sum_{i=1}^W \lambda_i \left( -\sum_{j=1}^N a_{ij} n_j^k + A_i \right)$$

式 (11)의  $F$ 를  $n_1^k, n_2^k, \dots, n_n^k$ 에 대하여 Taylor 冪級數로 전개하면 다음 式과 같이 된다.

$$\begin{aligned} F^{k+1} - F^k = \sum_{j=1}^N (n_j^{k+1} - n_j^k) \frac{\partial \Phi_1^k}{\partial n_j} \\ + \sum_{i=1}^W \sum_{m=1}^N \frac{1}{2} (n_m^{k+1} - n_m^k) (n_m^{k+1} - n_m^k) \frac{\partial^2 \Phi_1^k}{\partial n_i \partial n_m} \end{aligned}$$

$$+ \dots + \sum_{i=1}^W \lambda_i \left[ -\sum_{j=1}^N a_{ij} (n_j^{k+1} - n_j^k) \frac{\partial \Phi_2^k}{\partial n_j} \right] \quad (12)$$

윗 式에서  $\Phi_1$ 의 二階 以上の 값을 무시하고 整理하면 다음 式과 같이 된다.

$$\begin{aligned} F^{k+1} = F^k + \sum_{j=1}^N \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j^k}{n^k} \right) (n_j^{k+1} - n_j^k) \\ + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N n_j^k \left( \frac{n_j^{k+1} - n_j^k}{n_j^k} - \frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right)^2 \\ + \sum_{i=1}^W \lambda_i \left[ -\sum_{j=1}^N a_{ij} (n_j^{k+1} - n_j^k) \right] \end{aligned} \quad (13)$$

式 (4)의 條件을 만족시키면서 式 (13)이 最小가 되는  $n_j$ 의 값을 찾으려면,  $F^{k+1}$  즉  $(G^t)^{k+1}/RT$  값이 最小가 된다. 式 (14)는 式 (13)이 最小가 되는 條件이다.

$$\frac{\partial F^{k+1}}{\partial n_j^{k+1}} = 0, \quad 1 \leq j \leq N \quad (14)$$

式 (13)을  $n_j^{k+1}$ 로 편미분하고 式 (14)의 條件을 適用시키면 다음 式을 얻게 된다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F^{k+1}}{\partial n_j^{k+1}} = \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j^k}{n^k} \right) + \left( \frac{n_j^{k+1}}{n_j^k} - \frac{n^{k+1}}{n^k} \right) \\ - \sum_{i=1}^W \lambda_i a_{ij} = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

式 (15)를 모든 燃燒成分에 適用하면  $N$ 個의 方程式을 얻는다. 物質收去式 (4)의  $W$ 個 方程式과 式 (16)의 方程式의 數를 合하면 풀어야 할 方程式의 數는  $(N+W+1)$ 個이다.

$$n^{k+1} = \sum_{j=1}^N n_j^{k+1} \quad (16)$$

系  $S$ 에 關여하는 未知數의 總數는  $n_j^{k+1}$ 의  $N$ 個,  $\lambda_i$ 의  $W$ 個,  $n^{k+1}$ 의 1個로써  $(N+W+1)$ 個이다. 따라서 구하려고 하는 未知數와 方程式의 數가 同一하여 구하려고 하는 未知數의 값을 얻을 수 있다. 그러나 다음 過程을 통하여 풀어야 할 方程式의 數를 줄이므로써 위의 問題를 單純化할 수 있다. 式 (15)로부터  $n_j^{k+1}$ 을 구하면 다음 式과 같이 된다.

$$\begin{aligned} n_j^{k+1} = n^{k+1} \frac{n_j^k}{n^k} + n^k \left( \sum_{i=1}^W \lambda_i a_{ij} \right) \\ - n_j^k \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j^k}{n^k} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

式 (17)을  $j=1$ 에서 부터  $N$ 까지 합하고 整理하면 다음 式을 얻을 수 있다.

$$\sum_{j=1}^N n_j^k \sum_{i=1}^W \lambda_i a_{ij} = \sum_{j=1}^N n_j^k \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j^k}{n^k} \right) \quad (18)$$

式 (4)를 윗 式에 適用하고 오른쪽 項을  $A_j$  項으로 整理하면 다음 式 (19)를 얻게 된다.

$$\sum_{i=1}^W \lambda_i A_j = \sum_{j=1}^N n_j^k \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j^k}{n^k} \right) \quad (19)$$

또 式 (17)의  $n_j^{k+1}$ 의 값을 物質收去式 (4)에 代入하면  $W$ 個의 方程式 (20)을 얻게 된다.

$$\sum_{i=1}^N a_{i,j} \left[ n^{k+1} \frac{n_j^k}{n^k} + n_{j,i} \left( \sum_{m=1}^W \lambda_m a_{m,j} \right) - n_j^k \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j^k}{n^k} \right) \right] = A_i, \quad (i=1, 2, \dots, W) \quad (20)$$

$$\sum_{m=1}^W \lambda_m \sum_{i=1}^N a_{i,j} a_{m,j} n_j^k + A_i \left( \frac{n^{k+1}}{n^k} - 1 \right) = \sum_{i=1}^N a_{i,j} n_j^k \left( \frac{\bar{G}_j^0}{RT} + \ln \frac{n_j^k}{n^k} \right) \quad (i=1, 2, \dots, W) \quad (21)$$

式 (4)와 (20)을 組合하고 整理하면 다음 式과 같은 W個의 方程式을 얻을 수 있다.

燃焼氣體成分  $n_j$ 의 값을 구하기 위하여 수행되는 반복

Table 2 Constants in polynomial equation of heat capacity,  $C_p = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3$ ,  $C_p = \text{cal/g} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$ ,  $T = \text{K}$

No.	Comp.	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
!01!	SO3	.51878538E+01!	.22495147E-01!	-.10907153E-04!	.16484405E-08!
!02!	CHNO	.47321615E+01!	.18819105E-01!	-.83617188E-05!	.12140950E-08!
!03!	CHO	.45439329E+01!	.10930251E-01!	-.46853420E-05!	.66785177E-09!
!04!	CH2O	.36528873E+01!	.16788632E-01!	-.64341457E-05!	.84068352E-09!
!05!	CO	.43262768E+01!	.65119900E-02!	-.31072350E-05!	.47420756E-09!
!06!	CO2	.41158895E+01!	.14910787E-01!	-.68596628E-05!	.10143053E-08!
!07!	CO5	.46252928E+01!	.15687894E-01!	-.75438584E-05!	.11452022E-08!
!08!	CS2	.52345915E+01!	.15958562E-01!	-.80402133E-05!	.12454693E-08!
!09!	H2	.40643120E+01!	.59185736E-02!	-.28213835E-05!	.45233262E-09!
!10!	H2O	.48524714E+01!	.78881793E-02!	-.29010125E-05!	.39789216E-09!
!11!	H2S	.45642109E+01!	.10171466E-01!	-.40831128E-05!	.56694294E-09!
!12!	N2	.43530884E+01!	.62584281E-02!	-.29571956E-05!	.45024762E-09!
!13!	OS	.43445263E+01!	.80732554E-02!	-.41771482E-05!	.65955463E-09!
!14!	O2S	.48762789E+01!	.14234129E-01!	-.69116704E-05!	.10530894E-08!
!15!	S	.37139301E+01!	.48258714E-02!	-.35025487E-05!	.64798078E-09!
!16!	O2	.42975006E+01!	.72091147E-02!	-.34987916E-05!	.55068439E-09!
!17!	CHN	.41827803E+01!	.13093058E-01!	-.56282261E-05!	.81358098E-09!
!18!	CH4	.30520325E+01!	.19937877E-01!	-.66135308E-05!	.76980378E-09!
!19!	CS	.42875919E+01!	.77879317E-02!	-.39453780E-05!	.61570837E-09!
!20!	C2H2	.42448483E+01!	.19398279E-01!	-.81678763E-05!	.11658912E-08!
!21!	C2H4	.27517509E+01!	.29390860E-01!	-.11109482E-04!	.14377184E-08!
!22!	NO	.46151648E+01!	.63712150E-02!	-.30810515E-05!	.47263948E-09!
!23!	NO2	.45521011E+01!	.13508525E-01!	-.63750549E-05!	.95037778E-09!
!24!	C	-.37042454E-01!	.82417279E-02!	-.36596684E-05!	.52372262E-09!

Table 3 Constants in polynomial equation of Gibbs' free energy,  $G = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3$ ,  $G = \text{cal/g-mole}$ ,  $T = K$

No.	Comp.	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
!01!	S03	!-.94130890E+02!	!.14370885E-01!	!.12125087E-04!	!-.18577850E-08!
!02!	CHNO	!-.27674240E+02!	!.69297440E-02!	!.10487238E-05!	!-.14884216E-09!
!03!	CHO	!-.29334154E+01!	!-.12514956E-01!	!.11469137E-05!	!-.10843447E-09!
!04!	CH2O	!-.27555161E+02!	!.46261847E-02!	!.22705372E-05!	!-.32637448E-09!
!05!	CO	!-.26623306E+02!	!-.21403156E-01!	!.18649115E-06!	!.42785150E-10!
!06!	CO2	!-.93990845E+02!	!-.95190131E-03!	!.35263508E-06!	!-.34491368E-10!
!07!	CO8	!-.32490250E+02!	!-.28023347E-01!	!.12337301E-04!	!-.18293258E-08!
!08!	CS2	!.28877774E+02!	!-.50518736E-01!	!.23484157E-04!	!-.34762080E-08!
!09!	H2	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!
!10!	H2O	!-.57625153E+02!	!.10040767E-01!	!.17822031E-05!	!-.25499469E-09!
!11!	H2S	!-.46313896E+01!	!-.15633583E-01!	!.13318968E-04!	!-.19986921E-08!
!12!	N2	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!
!13!	OS	!.57568496E+00!	!-.25983091E-01!	!.11907074E-04!	!-.17639854E-08!
!14!	O2S	!-.70720474E+02!	!-.79378560E-02!	!.12243306E-04!	!-.18355575E-08!
!15!	S	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!
!16!	O2	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!
!17!	CHN	!.31227310E+02!	!-.85377097E-02!	!.45100910E-06!	!-.67687481E-10!
!18!	CH4	!-.17612747E+02!	!.18936452E-01!	!.38791413E-05!	!-.60261307E-09!
!19!	CS	!.54849380E+02!	!-.46389744E-01!	!.11953510E-04!	!-.17143336E-08!
!20!	C2H2	!.54258636E+02!	!-.14540266E-01!	!.94062318E-06!	!-.12579508E-09!
!21!	C2H4	!.12932176E+02!	!.11897877E-01!	!.39374381E-05!	!-.61695404E-09!
!22!	NO	!.21532074E+02!	!-.28488969E-02!	!-.11225870E-06!	!.20524943E-10!
!23!	NO2	!.80934935E+01!	!.14385130E-01!	!.43072947E-06!	!-.75370085E-10!
!24!	C	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!	!.00000000E+00!

과정에서  $k$  번째의 값  $n_j^k$ 의 값을 알면 식 (16)과 (21)로부터 구하여야 할 未知數는  $\lambda_i$ 가  $W$ 個,  $n^{k+1}$ 이 1個이며 方程式의 數는  $(W+1)$ 個이다.

다음 식과 같이 새로운 變數를 定義하자.

$$x_{1n} = \sum_{i=1}^N a_{1i} a_{ni} n_j^k \quad (22)$$

$$U = [n^{k+1}/n^k - 1] \quad (23)$$

式 (19), (21), (22) 및 (23)으로부터 未知數  $\lambda_i$ 과  $n^{k+1}$ 을 구하기 위한 1次線型聯立方程式을 만들면 다음과 같다.

$$\lambda_1 x_{11} + \dots + \lambda_w x_{1w} + A_1 U = \sum_{i=1}^N a_{1i} n_j^k \left( \frac{\bar{G}_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

$$\lambda_1 x_{21} + \dots + \lambda_w x_{2w} + A_2 U = \sum_{i=1}^N a_{2i} n_i^k \left( \frac{\bar{G}_i^k}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

$$\lambda_1 x_{w1} + \dots + \lambda_w x_{ww} + A_w U = \sum_{i=1}^N a_{wi} n_i^k \left( \frac{\bar{G}_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

$$\lambda_1 A_1 + \dots + \lambda_w A_w + 0 = \sum_{i=1}^N n_i^k \left( \frac{\bar{G}_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \quad (24)$$

式 (24)를 Gauss 消去法에 의하여 풀이하면  $W$ 個의  $\lambda_i$  값과 1個의  $U$  값을 얻게 된다. 구하여진 값을 式 (17) 과 (23)에 代入하면 燃焼氣體成分에 대한 몰數  $n_i^{k+1}$  의  $N$ 個와  $n^{k+1}$ 의 값을 구할 수 있다.

### 2.3 熱力學的 資料

式 (3)과 (24)를 풀기 위해서는 任意的 溫度  $TK$ 에서 成分  $j$ 에 대한 Gibbs 自由에너지, 熱容量 및 298K에서의 標準生成熱이 필요하다. 이를 資料는 參考文獻

(11)의 Table의 값을 最小自乘法에 의하여 다음 式과 같이 溫度의 3次 多項式으로 表示함으로써 임의의 溫度에서도 熱力學的 資料를 얻을 수 있도록 하였다.

$$c_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3$$

$$G = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3 \quad (25)$$

윗 式에서  $c_p$ 는 cal/g·mol-k,  $T$ 는 K,  $G$ 는 cal/g·mol을 나타낸다. Table 2와 Table 3은 本 研究에서 고려할 燃焼成分들에 대한 式 (25)의 係數들의 값을 나타내고 있다.

### 2.4 컴퓨터 프로그램

Fig. 2는 앞에서 誘導된 式들을 이용하여 (i)임의의 溫度  $T$ 에서 燃料의 燃焼氣體組成과, (ii)斷熱狀態에서 過剩空氣量에 따른 斷熱불꽃溫度 및 燃焼氣體組成을 計算하기 위하여 作成된 컴퓨터 프로그램의 흐름이다.

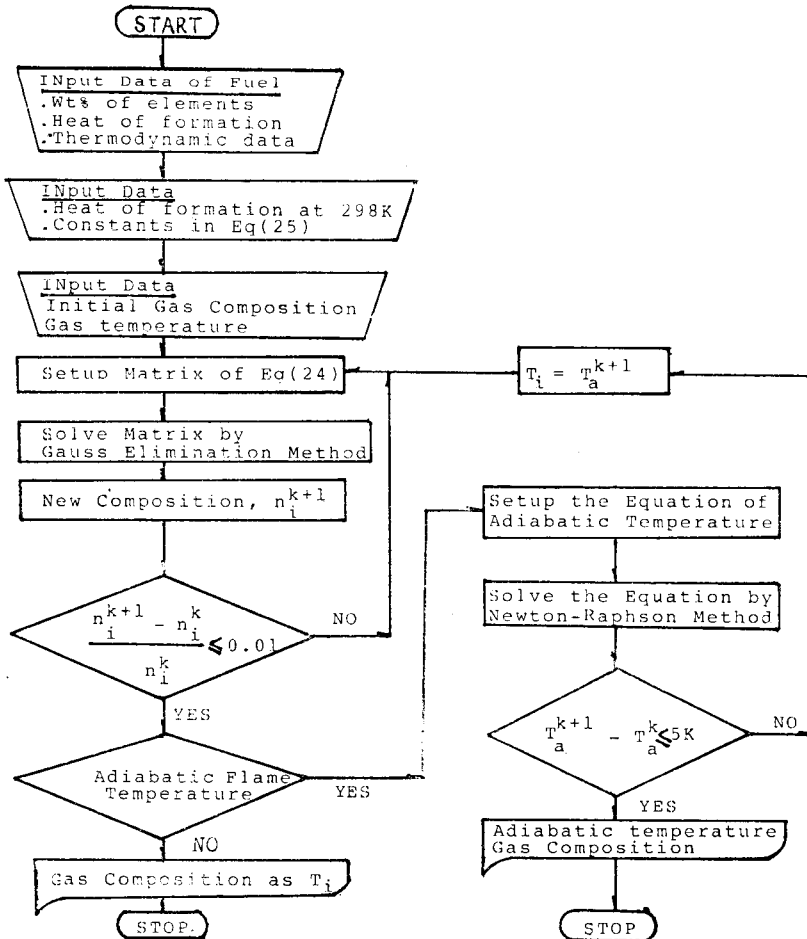


Fig. 2 Flow chart

3. 結果 및 檢討

本 研究에서는 Table 1의 特性을 지닌 燃料를 사용 하여, (i) 一定 溫度 1000, 1500, 1600, 2000K에서 過剩 空氣量에 따른 燃燒氣體의 平衡組成과, (ii) 理論空氣 量의 80%에서 150%까지를 사용했을 때 斷熱불꽃溫度 및 그 때의 平衡組成에 대하여 앞에서 論及한 컴퓨터 프로그램을 이용하여 計算하고 結果를 解析하였다.

Table 4는 燃燒氣體의 溫度가 1500K이고 理論空氣

Table 4 Combustion gas quantity of Heavy oil for theoretical air and combustion temperature of 1500K

No.	Gas	Wt(g)	Wt(g/kg of fuel)
! 01 !	SO3 !	.16496200E-01 !	.16683160E-01 !
! 02 !	CHND !	.12090490E-08 !	.12227510E-08 !
! 03 !	CHO !	.38234260E-08 !	.38667570E-08 !
! 04 !	CH2O !	.47886990E-11 !	.48429690E-11 !
! 05 !	CO !	.48530810E+00 !	.49080810E+00 !
! 06 !	CO2 !	.31477890E+04 !	.31834630E+04 !
! 07 !	COS !	.30936900E-09 !	.31287510E-09 !
! 08 !	CS2 !	.20167070E-23 !	.20395620E-23 !
! 09 !	H2 !	.11086510E-01 !	.11212160E-01 !
! 10 !	H2O !	.10664020E+04 !	.10784880E+04 !
! 11 !	H2S !	.16511520E-08 !	.16698640E-08 !
! 12 !	N2 !	.10704470E+05 !	.10825780E+05 !
! 13 !	OS !	.29492070E-03 !	.29826300E-03 !
! 14 !	O2S !	.17778410E+02 !	.17979890E+02 !
! 15 !	S !	.28078390E-04 !	.28396600E-04 !
! 16 !	O2 !	.61087920E+01 !	.61780230E+01 !
! 17 !	CHN !	.36395190E-12 !	.36807660E-12 !
! 18 !	CH4 !	.15959550E-19 !	.16140420E-19 !
! 19 !	C8 !	.13111360E-17 !	.13259950E-17 !
! 20 !	C2H2 !	.52676160E-28 !	.53273140E-28 !
! 21 !	C2H4 !	.19516240E-33 !	.19737420E-33 !
! 22 !	NO !	.83186220E+00 !	.84128970E+00 !
! 23 !	NO2 !	.28343820E-03 !	.28665040E-03 !
! 24 !	C !	.36087390E-07 !	.36496360E-07 !

量을 사용했을 경우에 대한 컴퓨터 시뮬레이션 結果를 나타내는 一例이다. Table 4에서 알 수 있듯이 本 研究에서는 元素 C, H, S, N 및 O의 組合으로 生成가능한 燃燒氣體 24 種을 고려하여 化學平衡機構를 解析하였다.

3.1 燃燒空氣量에 따른 斷熱불꽃溫度 및 NO 生成量

Fig. 3은 燃燒空氣量에 따른 斷熱불꽃溫度 및 NO 生成量의 變化傾向을 나타내고 있다. 斷熱불꽃溫도의 경우 理論空氣量의 約 0.8 倍 근방에서 最大值를 나타 내었으며 空氣量이 增加할수록 불꽃溫度는 減少하였다.

燃料 1000g에 대한 NO의 生成量을 살펴보면 燃燒 空氣量이 理論空氣量의 120% 부근까지는 燃燒空氣量의 增加에 따라 NO의 生成量도 增加되나 그 以上에 서는 NO의 生成量이 減少되는 傾向을 나타내었다. 이 런 現象은 燃燒氣體의 여러 平衡機構 中 다음 式과 같 은 化學方程式에서 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 濃도와 熱燃氣體의 溫度가 化學平衡機構에 複合의으로 影響을 미치기 때문에 나타난다.



환언하면, Fig. 3과 같은 現象은 燃燒空氣量이 理論空 氣量의 120%가 될 때까지는 空氣量 增加에 따른 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 濃度增加가 위의 平衡을 오른쪽으로 이동시키는 傾向이 燃燒氣體溫도의 減少가 왼쪽으로 이동시키는 傾向보다 強하나 燃燒空氣量이 理論空氣量의 120% 以上에서는 溫度減少가 平衡狀態를 왼쪽으로 이동시키는 傾向이 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 濃度 增加가 오른쪽으로 이동시키는 傾向보다 強하기 때문에 일어나는 現象으로 解析할 수 있다.

3.2 一定 溫度에서 燃燒空氣量에 따른 NO 生 成量의 變化

Fig. 4는 燃燒氣體의 溫度를 1300, 1500 및 1600K 로 固定시켰을 때 過剩空氣量에 따라서 燃料 1000g 當 生成되는 NO의 g 數를 나타내고 있다. 이 그림에서 겹 은 點은 Table 1의 燃料를 燃燒시켰을 때 發生되는 NO의 實測值<sup>(12)</sup>를 나타내고 있다.

一定 溫度에서 過剩空氣量이 增加하면 NO의 生成 量도 增加하며, 一定한 燃燒空氣量에서 燃燒氣體의 溫도가 상승하면 NO 發生量 역시 상승한다. 熱力學的 平 衡機構에 의하여 NO의 平衡組成과 實測된 組成을 比 較하여 보면 過剩空氣量의 增加에 따라서 NO의 生成 量이 增加되는 傾向은 同一하나 過剩空氣量에 대한 NO 增加量의 比率은 同一하지 않다는 것을 알 수 있다. 이



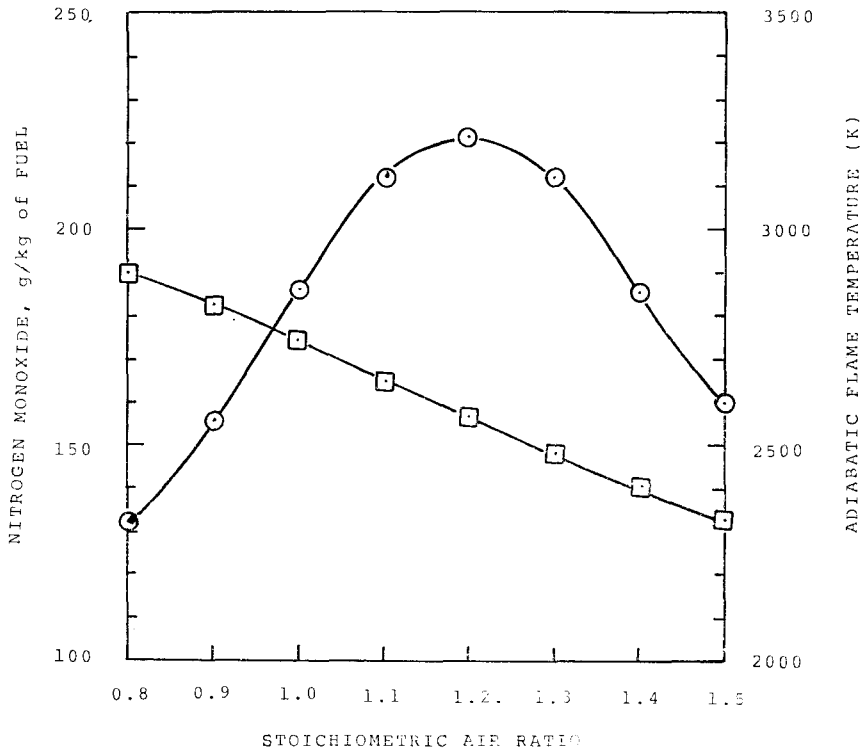


Fig. 3 Adiabatic flame temperature and quantity according to stoichiometric air ratio  
 □ = Adiabatic flame temperature (K)  
 ○ = NO quantity (g/kg of fuel)

런 結果는  $N_2$  와  $O_2$  가 反應하여 NO 가 形成되는 化學 反應速度가 빠르지 않아서 平衡에 도달하는 時間이 오래 걸리기 때문에 發生되는 現象으로 설명할 수 있다.

Fig. 5는 過剩空氣量을 媒介變數로하고 燃燒氣體의 溫度에 따른 燃料 1000g 當 NO의 生成量을 나타내고 있다. 이 結果에 의하면 一定 溫度에서 過剩空氣量이 10% 增加함으로써 增加되는 NO의 量보다 一定한 過剩空氣量에서 燃燒氣體의 溫度가 100K 增加함으로써 增加되는 NO의 量이 크다는 것을 알 수 있다.

熱力學的 平衡機構 側面에서 NO의 生成 傾向을 살펴보면, 過剩空氣의 增加가 NO의 生成量에 미치는 影響보다 燃燒氣體溫度의 상승이 NO 生成量 增加에 미치는 影響이 크다는 것을 알 수 있다.

### 3.3 一定 溫度에서 燃燒空氣量에 따른 CO 生成量의 變化

Fig. 6은 1600K에서 過剩空氣量에 따른 CO 生成量의 變化를 熱力學的 平衡機構에 의하여 計算한 結果와 文獻(12)의 實測值를 나타내고 있다. 過剩空氣量의 增

加에 따른 CO 生成量의 減少 傾向은 計算結果가 實測 結果를 比較的 잘 代辯하고 있다. 燃料 1000g 當 CO의 生成量은 燃燒空氣量이 理論空氣量의 110%에서 급격히 減少하고 그 以上에서는 거의 減少하지 않는 傾向을 보이고 있다.

熱力學的 平衡機構에 의한 CO 生成量이 實測值와 一致한다는 것은 燃料內의 炭素와 空氣內의 酸素가 結合하여 CO가 生成되는 化學反應速度가 比較的 빨라서 짧은 時間內에 平衡狀態에 도달함을 알 수 있다.

Fig. 7은 燃燒氣體의 溫度를 媒介變數로 하고 過剩空氣量과 CO 生成量 사이의 函數關係를 나타내고 있다.

熱力學的 平衡機構에 의하면 一定한 燃燒空氣量에서 燃燒氣體의 溫度가 상승할 수록 CO의 量이 增加되며 一定한 溫度에서 過剩空氣量이 增加할 수록 CO 發聲量은 減少됨을 알 수 있다. CO의 生成量을 熱力學的 平衡機構에 의하여 解析하면 過剩空氣量의 增加에 의하여 CO의 量을 줄이는 것보다는 燃燒氣體의 溫度를 減少시키므로써 CO의 生成量을 줄이는 것이 보다 效果的이라는 것을 알 수 있다. 그러라 燃燒氣體의 溫度가

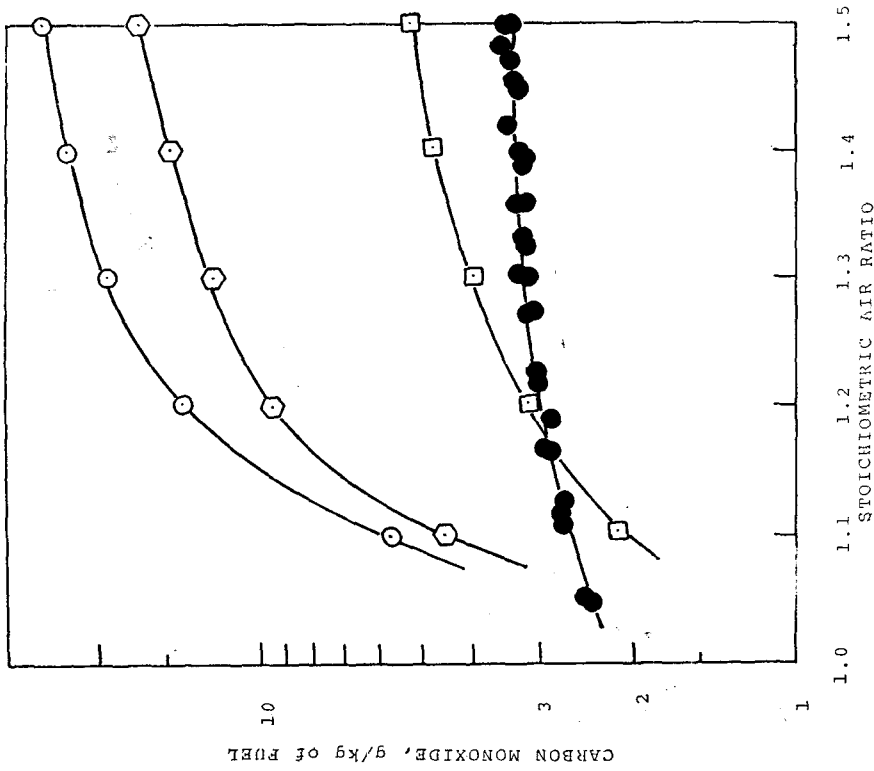


Fig. 4 CO quantity vs. stoichiometric air ratio according to various temperature of combustion gas  
 ○ = 1500K (calculated)    ● = measured data  
 □ = 1600K (calculated)

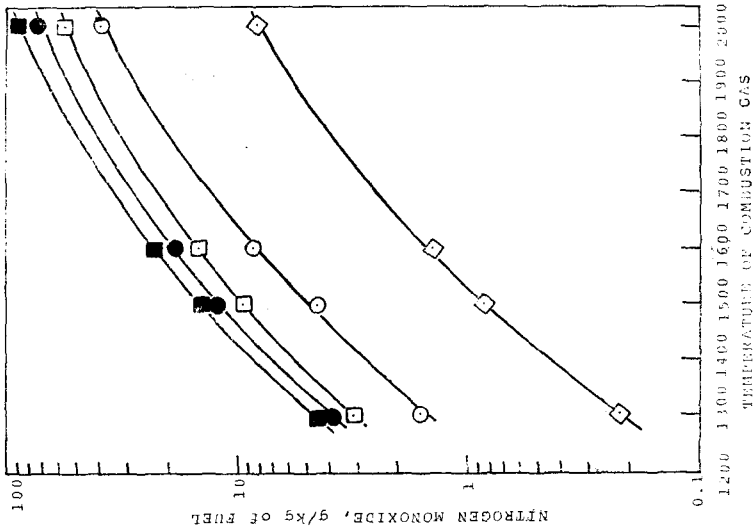


Fig. 5 NO quantity calculated vs. temperature of combustion gas according to stoichiometric air ratio  
 ■ = air ratio, 1.4    ● = air ratio, 1.3  
 □ = air ratio, 1.2    ○ = air ratio, 1.1  
 ◇ = air ratio, 1.0

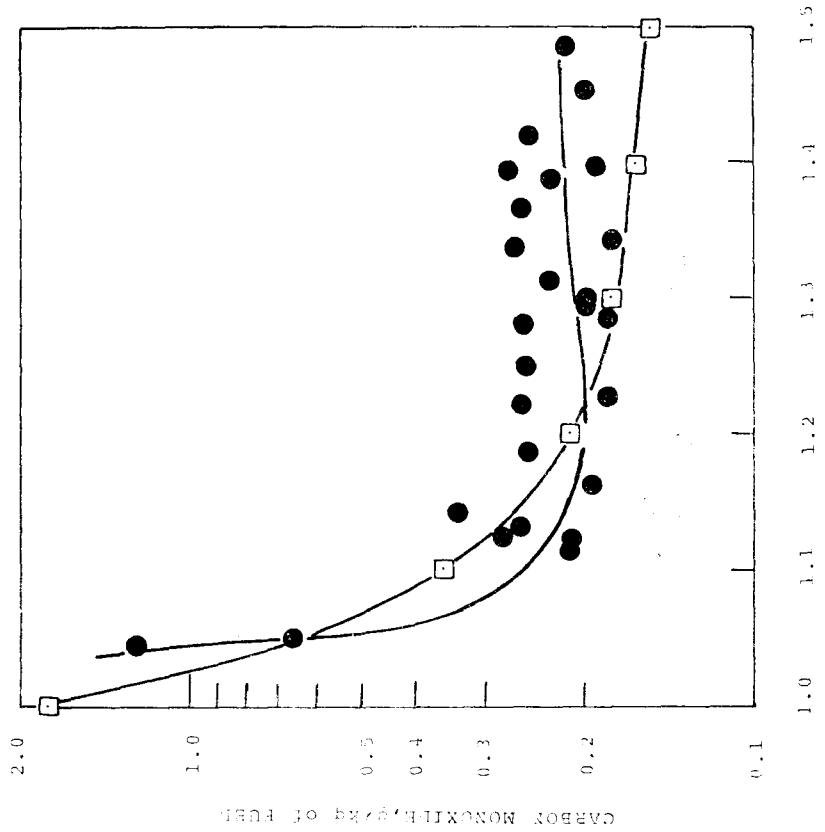


Fig. 6 CO quantity vs. stoichiometric air ratio  
 □ = calculated at 1600K ● = measured

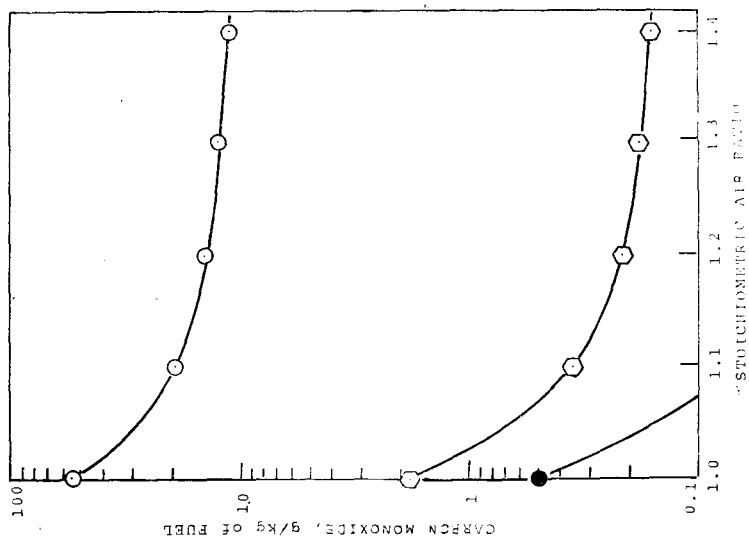


Fig. 7 CO quantity calculated vs. stoichiometric air ratio according to temperature of combustion gas  
 ○ = 2000K ◇ = 1600K ● = 1500K

1000K 以下로 低下되면 이로한인 燃燒反應速度 또한 低下되어 熱力學的 平衡에 도달하는 時間이 길어져서 燃燒氣體가 燃燒裝置內에 머무는 時間이 짧은 경우에는 많은 量의 CO가 발생된다.

#### 4. 結 論

Gibbs 自由에너지 最小化法 및 엔탈피收支에 의하여 Table 1의 燃料의 燃燒에 대한 燃燒組成 및 斷熱불꽃 溫度 計算結果를 綜合하면 다음과 같다.

(1) 最大斷熱불꽃溫度는 燃燒空氣量이 理論空氣量의 80% 근방에서 形成되었으며 過剩空氣量 增加에 따라 減少하였다.

(2) 斷熱過程에서 NO의 最大生成量은 燃燒空氣量이 理論空氣量의 約 120% 근방에서 발생하였다.

(3) 一定 溫度에서 燃燒空氣量 10%의 增加가 NO 生成量에 미치는 影響보다 燃燒氣體의 溫度 100K 增加가 NO 生成量에 미치는 影響이 크게 나타났다.

(4) 熱力學的 平衡機構에 의하면 溫度가 상승하면 CO의 生成量이 증가하고 過剩空氣量이 증가하면 CO의 生成量은 減少한다.

本 研究의 結果는 熱力學的 平衡機構에 基盤을 둔 것 이다. 따라서 燃燒氣體의 보다 正確한 解析을 위해서 는 化學反應速度論의 研究가 補完되어야 한다.

#### 後 記

本 研究은 韓國科學財團 借款研究費의 一部로 이루어진 것입니다. 이에 대하여 심심한 感謝를 드립니다.

#### 參 考 文 獻

- (1) Wark, K. & Warner, C.F., Air Pollution, Harper & Row publisher, New York, 1981
- (2) Tranie, L.A. & Shera, G., Combustion du Fuel

Lourd en Pulverisation Mecanique Reductions Possibles des Emission Ponderables, Rev. Gen. Ferm., No. 196, France, 1978

(3) Murayama, T., Tsukahara, M. & Morishima, Y., Experimental Reduction of NO<sub>x</sub>, Smoke and BSFC in a Diesel Engine Using Uniquely produced Water to Fuel Emulsion, SAE 780224, 1978

(4) B., Crayel, Methode de Calcul des Performances des Propergols dans le Cas de Systemes Chimiques Heterogenes Comple, Energie, No. 9, 1966

(5) Zeldovich, Ya. B. et al., Mathematical Theory of Combustion and Explosions, Plenum Publishing Corp., New York and London, 1985

(6) Engleman, V.S. et al., Experimental and Theoretical Studies of NO<sub>x</sub> Formation in a Jet-Stirred Combustor, Fourteenth Symposium on Combustion, pp. 755~765, 1973

(7) Smith, J.M. & Van Ness, H.C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, McGraw-Hill, 1975

(8) Kandiner, H.J. & Brinkley, S.R., Ind. & Eng. Chem., Vol. 42, No. 5, pp. 850~855, 1950

(9) Zelenik & Gordon, S., Ind. & Eng. Chem., Vol. 60, No. 27, 1968

(10) Jenson, V.G. & Jefferys, G.V., Mathematical Methods in Chemical Engineering, Academic Press, 1963

(11) Stull, D.R. & Prophet, H., JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed. NSRDSNAS Dow Chemical Co., Midland, Mich., 1971

(12) Hall, R.E., The Effect of Water/Residual Oil Emulsions on Air Pollutant Emissions and Efficiency of Commercial Boilers J. of Eng. for Power, pp. 425~434, 1976