

< 論 文 >

4사이클 가솔린기관의 배기조성에 관한 연구

—NO_x의 비평형 계산—

李 成 烈* · 吳 英 一**

(1978年 1月 29日 接受)

Study on Exhaust Gas Composition in the Four Cycle Gasoline Engine

—Nonequilibrium Calculation of NO_x—

Seong Youl Lee, Yeong Ill Oh

Abstract

This paper is aiming at calculating No_x concentration, which is one of the harmful components of emission from the gasoline engine, formed in the combustor through the process of combustion.

Instantaneous temperature and concentration of each components for each division can be determined by the solution of simultaneous equation of reaction equation and equation of energy conservation, inputting the estimated temperature with a considerably wide range of temperature.

After determining instantaneous temperature and instantaneous concentration of each components, the nonequilibrium calculation is performed based on the reaction kinetics in order to determine NO_x concentration.

To summarize the result obtained from the above method; through the passage of NO concentration, NO concentration is the highest in the first division and it is gradually decreasing through the following divisions. In the final division, NO concentration is the lowest.

Nomenclature

<i>A</i> : frequency factor	<i>ΔE_c</i> : heat of reaction, cal/mole
<i>a</i> : instantaneous concentration of component, mole/cm ³	<i>f</i> : fugacity of mixture, kg/cm ²
<i>a</i> : activity of mixture	<i>k</i> : equilibrium constant
<i>ε</i> : reaction coordinate, mole	<i>r</i> : ratio of specific heat
<i>e</i> : activation energy, cal/mole	<i>k</i> : constant of specific reaction rate
<i>E</i> : internal energy, cal/mole	<i>L</i> : number of burned division
	<i>n</i> : number of mole, mole
	<i>P</i> : pressure, kg/cm ²
	<i>N</i> : number of divided division
	<i>T</i> : temperature, °k
	<i>V</i> : volume, cm ³

* 正會員, 성균관대학교 이공대학

** 正會員, 성균관대학교 대학원

本 論 文 에 대 한 討 論 은 1978年 5月 15日 까지 本 學 會 事 務 室 로 送 付 하 여 주 십 시 오.

ν : stoichiometric coefficient
 Y : mole fraction

ϕ : fugacity coefficient of mixture
 Z : constant

Subscripts

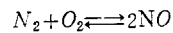
b : burned gas
 B : reverse reaction
 c : interior of cylinder
 e : equilibrium condition
 E : expansion or compression
 F : forward reaction.
 g : gas
 i : component

j : pattern of reaction equation
 k : mark of division
 l : number of burned division
 M, m : piston motion
 N : end of combustion of all divisions
 O : start of ignition in the first division
 μ : unburned gas
 S : start of ignition

1. 서 론

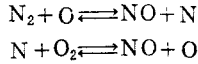
오늘날 자동차의 급증에 따라 자동차 배기가스 중 유해성분인 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 및 질소산화물(NO_x) 등의 저감, 제거가 절실한 문제가 되고 있다. 이들 유해한 성분의 저감 또는 제거하는 방법은 두 가지로 나눌 수 있을 것이다. 저감, 제거의 직접적인 방법은 연소시에 이들 유해성분을 생성되지 않도록 하는 연소의 개선일 것이며, 또한 후처리 방법으로써 연소실에서 이미 발생한 유해성분을 대기에 방출하기 이전에 배기관에서 촉매를 사용하여 환원 또는 재연소하는 방법등이 될 것이다. 그러나 이러한 후처리방법에서 thermal reactor를 사용한 HC 및 CO의 재연소를 생각할 때 자동차가 주행하는 경우는 감속, 가속 및 아이들링등 운전상태를 수시로 변화시켜야 할 경우가 많으므로 thermal reactor에 온도조절 문제가 곤란할 것이다. 특히 질소산화물의 제거를 위한 촉매사용에 있어서는 저렴한 촉매의 개발없는 어려운 실정이다. 따라서 본질적인 문제를 생각할 때 연소실 안에서 이들 유해성분을 처리하는 방법이 가장 효과적일 것이다. 그러나 이 방법은 연소과정에서 유해성분들이 어떠한 발생기구를 가지는가 하는 것이 명확하게 밝혀지고 또한 기관의 운전조건 및 운전상태 등에 따라 발생기구가 어떻게 되는가 등의 문제들이 명확해지면 그것에 따라 비로소 저감 대책이 강구될 수 있을 것이다. 그러므로 본 논문은 유해성분들 중 NO_x를 대상으로 하여 NO_x가 기관의 운전조건 및 운전상태에 따라 연소실안에서 어떠한 경로에 따라 발생하는가를 명확히 할 필요가 있으며 이것을 밝힌 것이 본 논문의 내용이다. 유해성분의 생성에 대한 계산방법은 현재, 평형식에 의한 방법 반응속도론과 평형식을 조합한 계산방법 등으로 행하

여지고 있다. 1967년 Newhall, Starkman의 연구에 의하면 NO, CO 등은 팽창 행정중의 압력과 온도에서의 평형 농도보다 훨씬 크며, 팽창 행정초기에 동결되어 버리는 것으로 밝혀졌다. 그러므로 유해성분의 농도 경과를 예측하는 수단으로써 평형계산은 곤란할 것으로 생각된다. 특히 유해성분들 중 NO의 경우, NO의 생성속도가 연소속도를 따르지 못하므로 평형계산으로는 곤란하며, 연소기간 중에 NO의 농도경과를 알기 위하여 NO 농도를 계산하는 데는 비평형계산에 의존하는 것이 합리적일 것이다. 비평형계산을 수행한 예로써 吉田¹⁾는 실린더내에서 NO 농도 경과와 운전조건 사이의 관계를 설명하는 모델로써 N₂, O₂ 2분자반응으로 NO가 생성되는 것으로 계산하였으며, 반응식은 다음과 같은 반응식을 사용하였다.



또한 실린더내의 온도를 NO 생성에 고려하기 위하여 실린더내의 혼합가스를 미연가스부와 연소중의 부분 및 기연가스 부분으로 분할 하였으며, 점화시기 및 공기연료비를 변화시킨 경우의 NO 농도는 실험치와 계산치가 100~1000ppm 정도의 차이를 가지는 것으로 되어 있다. 또한 L. J. Spadaccini와 W. Chinitz²⁾는 팽창행정중에 NO_x 농도경과를 계산하는 모델로써 연소기간중에 연소생성물 온 성분이 평형상태에 있는 것으로 하여 농도를 구하고 있으며, 팽창행정중에는 NO 농도에 대하여 N-O 화학반응기구 중 9개를 고려하여 계산하고 있다. 이 모델로써 계산한 백기끝의 NO 농도와 실험치와는 1,000ppm 정도의 차이를 나타낸다 그리고 Muzio, Starkman, Careto³⁾는 연소실내의 가스온도와 NO 농도와의 관계를 규명하는 목적으로 연소실내의 가스를 수개의 균일한 미연혼합기와 기연가스 부분으로 분할하여 각 구분간과 실린더 벽으로의 열 전달이 없는 것으로 가정하고 계산하였으며, 이 모델

로써 계산한 연소실내의 초기 연소부와 끝연소부의 온도 차이는 600°K이다. 그리고 NO 생성반응에 대하여는 Zeldovich 반응기구 중 다음과 같은 반응식을 사용하고 있다.



이 모델로써 계산한 NO 농도는 실험치와 각 운전조건에 따라 50~1800ppm 정도의 차이를 가지는 것으로 되어 있다.

이상과 같이 전술한 계산방법들에 의한 유해 성분농도의 계산치와 실험치에 있어서 차이를 가지는데 그 이유로써 저자는 다음과 같이 생각한다. 즉 이들 연구에서는 각 성분의 순간 농도와 온도계산을 독립적으로 수행하고 있는데 이것은 비반응속도와 평형상수가 온도의 함수이며, 온도의 변화에 따라 다분자 반응계에서 각반응의 Reaction Coordinate 값이 변화하고 이것이 그 반응계의 발생열과 온도, 비반응속도 및 평형상수의 값들을 변화시킨다는 점을 고려하여 볼 때 적합할까 하는 의문을 가지게 된다. 그러므로 저자는 연소기간 중의 NO 생성에 대하여 물리화학적인 방법을 고려하여 연소기간 중, 연소실내의 극부온도와 각 성분의 농도를 연립시킨 계산방법을 개발하여 반응속도론에 의한 비평형계산을 수행하고자 하는 것이 본 논문의 목적이다.

2. NO 생성에 대한 기초식

2.1 가정의 설정

연소실내의 혼합가스가 연소할 때 미연가스 및 기연가스의 열역학적 성질을 고려하여 이론적인 계산식을 전개하기 위한 목적으로 다음의 가정을 두기로 한다.

- (1) 점화직전의 연소실내 혼합가스는 균질한 것으로 한다.
- (2) 연소실내의 미연가스 및 기연가스는 이상기체의상태방정식을 적용받는 것으로 한다.
- (3) 기연가스와 미연가스의 혼합은 없는 것으로 하고 각 구분간의 열전달 및 실린더벽으로의 열전달은 없는 것으로 한다.
- (4) 연소실내의 압력은 연소진행 중 각 순간마다 평형을 이루는 것으로 한다.

이상과 같은 가정을 두고 가스의 극부 온도 및 각성분의 순간농도 계산과 NO 생성에 대한 계산식을 이론적으로 전개하기로 한다.

2.2 구분의 반응과정

연소실 체적을 Fig.1(a)와 같이 N 등분하여 등분된

하나를 구분(Division)이라고 하기로 한다. Fig.1(a)는 연소직전의 상태를 나타내며 $(V_c^0)_u$ 는 연소실 전체적이고 $(P_c)_0$ 는 이때의 압력이다. 제 1구분이 연소할 동안 피스톤의 상향운동으로 연소가스 및 미연가스는 다같이 ΔV_{comp}^m 만큼 압축되며 동시에 연소가스의 팽창에 의하여 미연가스는 ΔV_{exp} 만큼 압축된다. 이것을 나타낸 것이 Fig.1(b)이며, 연소가스의 체적(제 1구분)은 ΔV_{exp} 만큼 증가하고 미연가스 체적은 $(\Delta V_{exp} + \Delta V_{comp}^m)$ 만큼 감소하여 연소직전의 $(V_c^0)_u$ 인 체적으로부터 $(V_c^1)_u$ 인 체적으로 변화한다. Fig.1(c)는 $(L+1)$ 번째 구분이 연소하는 경우를 나타내며, $(L+1)$ 구분이 연소할 동안 피스톤의 하향운동으로 미연가스, 연소가스 및 기연가스는 다같이 ΔV_{exp}^m 만큼 팽창되고, 동시에 연소가스의 팽창에 의하여 미연가스와 기연가스는 압축되며, 연소실 체적 $(V_c^L)_u$ 인 체적에서 $(V_c^{L+1} + \Delta V_{exp}^m)$ 인 체적으로 증가한다. 이상과 같이 각 구분의

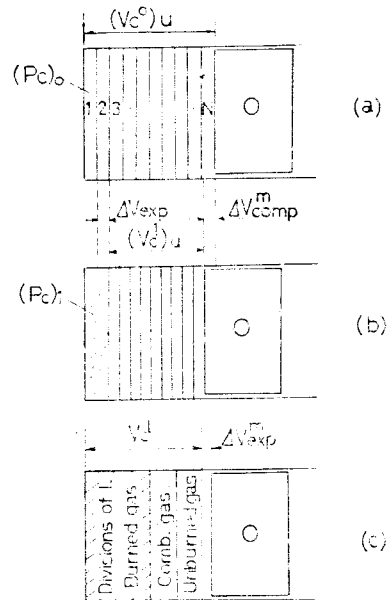
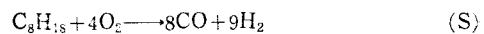


Fig. 1. Process of Combustion in Combustion Chamber

연소는 순차적으로 일어나며 한 구분의 연소는 Fig.2와 같이 진행되는 것으로 한다. 즉, 결합 에너지에 의하여 (S)식과 같이 연료 증기의 분해반응이 일어나 C_3H_{18} 은 CO와 H_2 로 분해되며, CO, H_2 및 분해반응에 참여하지 못한 O_2 , N_2 사이에서 (1), (2)식과 같은 생성반응과 (3)~(6)식과 같은 해리 반응이 일어나 평형상태에 도달하는 것으로 한다.



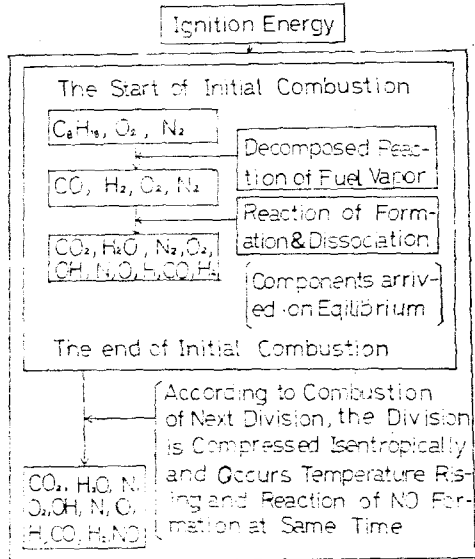
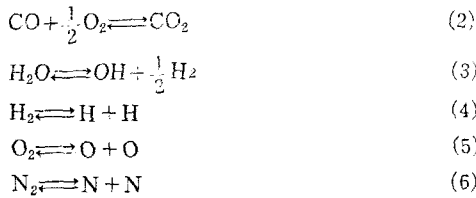


Fig. 2. Reaction Process of One Division



이상으로써 한 부분의 연소가 끝나며, 이 부분내의 평형상태에 도달된 성분들은 다음 부분이 연소함에 따라 단열압축에 의한 온도상승에 의하여 새로운 평형상태에 도달하며, 동시에 NO 생성 반응이 일어나기 시작하는 것으로 한다. 이것을 도시한 것이 Fig. 2이다

2.3 국부온도 및 각 성분의 순간농도

Fig. 1(c)에서 L 개의 부분이 연소하여 실린더내의 체적이 (V^l)인 상태에서 기연가스 부분들의 온도는 각각 (T^k)_b이고 미연가스 부분들의 온도는 각각 (T^k)_u 이라고 하자. 그리고 피스톤에 의하여 연소실내 혼합가스가 ΔV^{m_{exp}} 만큼 팽창되는 동안에 (L+1)번째 부분이 연소될 때 (이 부분을 기연가스와 구별하기 위하여 연소가스라 한다) 연소가스의 온도가 (T^k^(l+1))_b로 상승하였다면 기연가스, 연소가스 및 미연가스의 각 부분에 대하여 에너지 보존의 법칙을 적용하면 (7) 식으로부터 각각 (8), (9) 및 (10)식이 성립된다. (W)^k 항은 가스의 팽창에서는 양의 값이고 압축에서는 음의 값이다.

$$\begin{aligned}
 Q^k &= (\Delta E)^k + A(W)^k & (7) \\
 \sum_j \epsilon_j \cdot (\Delta E_c)_j (T^k)_b &= \sum_i n_i \cdot (E(T_k^{(l+1)})_b - E(T^k)_b)_i
 \end{aligned}$$

$$+ A \cdot \left[\left(\int Pdv \right)_{E_K}^b + A \cdot \left[\left(\int Pdv \right)_{M_K}^b \right] \right] & (8)$$

$$\begin{aligned}
 \sum_j \epsilon_j \cdot (\Delta E_c)_j (T^k)_u &= \sum_i n_i \cdot (E(T_k^{(l+1)})_u - E(T^k)_u)_i \\
 + A \cdot \left[\left(\int Pdv \right)_{E_K}^u + A \cdot \left[\left(\int Pdv \right)_{M_K}^u \right] \right] & (9)
 \end{aligned}$$

$$\sum_i n_i \cdot (E(T_k^{(l+1)})_u - E(T^k)_u)_i + A \left[\left(\int Pdv \right)_{E_K}^u \right] + A \cdot \left[\left(\int Pdv \right)_{M_K}^u \right] = 0 & (10)$$

(8), (9) 및 (10)식 중의 ε_j 와 n_i 는 다음의 관계식으로부터 구한다.

$$\left[\left(\frac{dn_i}{n_i} \right)^{(l+1)} \right]_k = \sum_j \nu_{i,j} \cdot \left[\left(\frac{d\epsilon_j}{\epsilon_j} \right)^{(l+1)} \right]_b & (11)$$

(11)식 중 n_i 와 평형상수 사이의 관계는 다성분계에서 (12)식으로부터 유도된다.

$$[k_j]_k^{(l+1)} = \prod_i [a^{i,j}]_k^{(l+1)} & (12)$$

(12)식에서 a_i = f_i/f_i⁰ 이므로 표준상태에서의 fugacity f_i⁰ 를 1kg/cm² 로 취하면 a_i = f_i 로 되어 (12)식은 (13) 식으로 표현된다.

$$[k_j]_k^{(l+1)} = \prod_i [f_i \nu_{i,j}]_k^{(l+1)} & (13)$$

또한,

$$[f_i]_k^{(l+1)} = [\phi_i \cdot y_i \cdot p_c]_k^{(l+1)} & (14)$$

(14)식 중 φ_i 는 이상기체에서 φ_i = 1 이고 y_i = n_i / ∑ n_i 이므로 (13)식은 (15)식과 같이 된다.

$$\left[\prod_i n_i \nu_{i,j} \right]_k^{(l+1)} = \left[\left(\sum_i n_i \right) \nu_j \right]_k^{(l+1)} \cdot [P_c^{-\nu_j}]_k^{(l+1)} \cdot [K_j]_k^{(l+1)} & (15)$$

(15)식 중 ν_j = ∑ ν_{i,j} 이다.

이상의 (11)식과 (15)식으로부터 평형상태에서의 각 성분의 mole 수를 Reaction coordinate 값으로 구할 수 있다.

그리고 (8), (9) 및 (10)식 중의 (∫Pdv)_K^E 항은 연소가스에 의한 단열팽창일이 기연가스와 미연가스에 대한 단열 압축일이 되므로 (16)식이 성립된다.

$$\left[\left(\int Pdv \right)_{E_K}^K \right]_i = - \left(\sum_{k=1}^{k=L} \left[\left(\int Pdv \right)_{K_K}^B \right] \right) + \sum_{k=L+2}^{k=N} \left[\left(\int Pdv \right)_{K_K}^E \right] & (16)$$

또한 연소가 진행되는 따른 미연가스와 기연가스의 각 부분에 대한 체적은 열역학적으로 각각 (17)식과 (18) 식으로 구할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 (V_k^{(l+1)})_u &= [(V_m)_0 \cdot \prod_i \{(N-L)/(N-L+1)\} \cdot \{(P_c)_i / (P_c)_{(l+1)}\}^{1/r_u^i}] / (N-L-1) & (17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (V_k^{(l+1)})_b &= [(V_m)_{(l+1)} - (V_m)_0 \cdot \prod_i \{(N-L)/(N-L+1)\} \cdot \{(P_c)_i / (P_c)_{(l+1)}\}^{1/r_u^i}] / (L+1) & (18)
 \end{aligned}$$

또한 각 부분의 체적의 결정에 따라 생성가스의 각

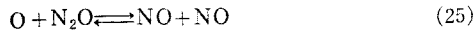
성분에 대한 순간농도는 (19)식에서 구할 수 있다.

$$[x_i]_k^{(t+1)} = (n_i)_k^{(t+1)} / (V_k^{(t+1)})_0 \quad (19)$$

NO 농도에 중요한 영향을 주는 인자인 극부온도와 각 성분의 순간농도는 (8)~(19)식을 연립시켜 극부온도와 순간농도를 Tried and Error Method에 의하여 추정된 온도값을 줌으로써 각각 $Q_k^{(t)}(\Delta E)_k^t, A \cdot (W)_k^t$ 을 구하고 이들 값들이 각 구분에 대하여 에너지 보존이 성립될 때까지 반복 계산하여 구할 수 있다.

2.4 NO 농도의 비평형계산

다음의 (20)~(25)식은 NO_x 생성에 대하여 일반적으로 널리 사용되는 Zeldovich 반응기구를 나타낸다.



위 반응식들 중 (20)식의 반응에서는 반응속도 정수 중의 활성화 에너지가 크기 때문에 반응속도는 비교적 느리지만 온도에 대한 의존성이 극히 현저하고 (21)식의 반응에서는 활성화 에너지가 (20)식의 반응보다 매우 적기 때문에 반응은 빠르지만 화염면후류에 N의 농도가 O의 농도보다 매우 적으므로 NO의 생성속도에 기여하는 정도는 (20)식의 반응과 비슷할 것으로 생각되며 (22)식의 반응은 농후한 혼합기의 경우에는 연소가스내의 OH의 농도가 크기 때문에 중요하지만 연소온도가 1400°K 이상의 퇴박한 혼합기에서는 연소가스내의 OH의 농도가 극히 적으므로 고려할 필요가 없을 것으로 생각한다.

(23), (24) 및 (25)식의 반응은 NO의 생성에 미치는 영향이 극히 적으며 연소온도가 1800°K 이상에서는 고려할 필요가 없는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 따라서 저자는 연소기간 중 NO생성에 대한 Zeldovich 반응기구 중 (20), (21) 및 (22)식을 적용하기로 한다. 그리고 NO의 생성은 화염면 후류의 고온 고압의 기연가스에서 생성되는 것으로 알려져 있으므로,^{4,5)} 반응식 (20), (21) 및 (22)식에서 [N], [O], [OH], [N₂] 및 [O₂]는 (1)~(6)식의 반응에서 평형상태에 도달된 농도를 취할 수 있을 것이다. 그러므로 NO의 생성속도는 (26)식에서 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} d[NO]/dt = & k_{20} \cdot F \cdot [N_2]_e \cdot [O]_e - k_{20} \cdot B \cdot [N]_e \cdot \\ & [NO] + k_{21} \cdot F \cdot [N]_e \cdot [O_2]_e - k_{21} \cdot B \cdot \\ & [O]_e \cdot [NO] + k_{22} \cdot F \cdot [N]_e \cdot [OH]_e - \\ & k_{22} \cdot B \cdot [H]_e \cdot [NO] \end{aligned} \quad (26)$$

여기서 첨자 20, 21, 22 등은 반응식의 번호이고 F

및 B는 정반응과 역반응의 표시이다.

(26)식을 사용하는데 있어서의 반응시간은 연소에 의한 압력상승이 질량연소율에 비례하는 것으로부터 (27)식과 같은 관계식이 성립되며⁶⁾ 이 관계식으로 계산한 결과가 실험치와 잘 일치하는 것으로 알려져 있으므로⁷⁾ (27)식을 사용하여 $P_t - P_0 = \Delta P_t$ 인 압력상승을 구하고 3.3에서 기술하는 바와같이 지압선도를 사용해서 순간압력 및 반응시간을 결정할 수 있다.

$$(P_t - P_0) / (P_N - P_0) = m_b / m_N \quad (27)$$

여기서 전 구분의 연소가 끝났을 때의 압력 P_N 및 연소시작의 압력 P_0 는 지압선도에서 구할 수 있고 흡입혼합기의 질량 m_N 은 흡입공기 및 연료유량으로부터 구할 수 있으며 또한 기연가스의 질량 m_b 는 분할한 각 구분의 질량이 균일하다는 가정에 따라 연소한 구분의 수에 의하여 용이하게 결정할 수 있다. 또한 순간압력 P_c 는 (28)식과 같다.

$$P_c = P_t + \Delta P_m \quad (28)$$

여기서 ΔP_m 은 연소반응 시작의 압력으로 부터의 피스톤 작동에 의한 압력 변화이며 이것 또한 3.3에서 기술하는 바와 같이 지압선도에서 구할 수 있다.

또한 (26)식 중 반응속도정수 k_j 는 (29)식을 적용하므로써 얻을 수 있으며 (29)식에서 A_j , Z_j 및 ϵ_j 는 松岡가 제시한 자료⁴⁾의 것을 취하기로 한다.

$$k_j = A_j \cdot T^{Z_j} \cdot e^{-\epsilon_j/RT} \quad (29)$$

이상과 같이 NO생성반응에 대하여 반응식은 Zeldovich 반응기구 중 (20)~(22)식을 적용하며, 반응시간은 지압선도로부터 구하고 반응속도정수는 (29)식에서 구하기로 한다.

3. 계산방법

3.1 계산절차

각 성분의 비열과 내부에너지 및 반응열과 평형상수는 온도에 대한 함수로 구하며 또한 반응시간과 연소진행에 따른 구분의 체적계산에 필요한 연소실압력 및 흡입공기량은 실험에서 얻는다. 그리고 분할구분수는 10구분으로 나눈다. 계산의 순서는 우선 미열가스의 체적과 온도 및 비열비를 구하고 연소가스의 온도를 2500°K로부터 10° 간격으로 3500°K까지 계산기에 입력시키고 이 추정온도에 대한 각 반응의 반응열과 평형상수를 구하고 각 구분의 팽창 및 압축일을 구한다.

이들 값들이 계산되면 각 반응의 Reaction coordinate 값을 구하여 각 성분의 순간농도를 구하고, 한 구분의 연소가 끝난 상태에서 구분내의 내부에너지 및 발생열을 구한다.

팽창 및 압축열과 내부에너지 및 발생열을 계산하여 에너지보존이 성립되는가를 검토하고 성립되지 않으면 다음 추정온도에 따라 다시 반복계산을 수행하여 에너지 보존이 성립되는 추정온도 및 각 성분의 순간농도를 취한다. 순간농도가 정해지면 NO 생성반응의 반응속도정수를 구하여 연소가스 및 기연가스의 NO 생성속도를 구한다.

이상의 계산을 제 1 구분부터 제 10 구분까지 순차적으로 수행한다.

3.2 반응열, 평형상수 및 내부에너지

반응열 $(\Delta E_c)_T^0$ 을 온도로 미분한 값이 반응물과 생성물과의 비열의 차와 같다. 이것을 나타낸 것이 (30) 식이다. (30)식에서 표준상태에서의 생성물과 반응물의 비열의 차 ΔC_p^0 은 (31)식과 같이 된다.

$$d(\Delta E_c)_T^0 / dT = \Delta C_p^0 \tag{30}$$

$$\Delta C_p^0 = \sum_{\text{Products}} n_i \cdot (C_p^0)_i - \sum_{\text{Reactants}} n_i \cdot (C_p^0)_i \tag{31}$$

여기서 반응물과 생성물의 비열의 차 ΔC_p^0 를 구하기 위하여는 온도의 함수인 각 성분의 비열방정식이 필요하게 된다.

비열방정식은 (32)식과 같은 M.H. Edson의 것을 사용하기로 한다.

$$(C_p)_i^T = a_i + b_i T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3 + e_i \cdot T^4 + f_i \cdot T^5 \tag{32}$$

반응열 $(\Delta E_c)_T^0$ 는 (30)식과 (32)식을 연립시켜 (33)식과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} (\Delta E_c)_T^0 = & (\Delta E_c)_T^0 + (\Delta a_i) \cdot T + (\Delta b_i / 2) \cdot T^2 \\ & + (\Delta c_i / 3) \cdot T^3 + (\Delta d_i / 4) \cdot T^4 + (\Delta e_i / 5) \cdot T^5 \\ & + (\Delta f_i / 6) \cdot T^6 \end{aligned} \tag{33}$$

(33)식에서 $\Delta a_i, \Delta b_i, \dots, \Delta f_i$ 는 각 반응에 있어서 비열식중의 반응물과 생성물의 각각의 계수의 차이이다.

(34)식은 vant's Hoff 방정식이다.

$$d \ln K / dT = \Delta H^0 / (R \cdot T^2) \tag{34}$$

(32)식과 (34)식으로부터 평형상수 k_j 는 (35)식과 같이 유도된다.

$$\begin{aligned} \ln k_j = & -(\Delta H)_j^0 / RT + (\Delta a_j / R) T + (\Delta b_j / 2R) T^2 \\ & + (\Delta c_j / 6R) T^3 + (\Delta d_j / 12R) T^4 \\ & + (\Delta e_j / 20R) T^5 + (\Delta f_j / 30R) T^6 + I \end{aligned} \tag{35}$$

또한, 각 성분의 내부에너지는 (36)식과 같다.

$$\begin{aligned} (E^T)_i = & (E^0)_i + (a_i - 1, 987) T + (b_i / 3) T^2 \\ & + (d_i / 4) T^4 + (e_i / 5) T^5 + (f_i / 6) T^6 \end{aligned} \tag{36}$$

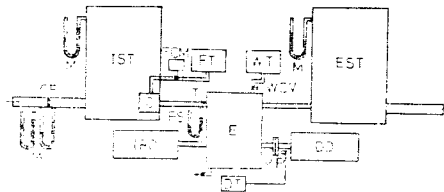
이상과 같이 반응열, 평형상수 및 각 성분의 내부에너지를 온도의 함수로 구할 수 있다.

3.3 연소압력, 반응시간 및 체적

연소압력, 반응시간 및 체적의 결정은 실제기관의 작동에서 얻은 지압선도로 부터 이들을 결정한다.

(1) 실험장치

실험장치는 Fig. 3과 같이 실험용기관을 직류동력계(7Kw)에 직결하고 기관의 흡입측과 배기측에 흡입서어지탱크(245l) 및 배기서어지탱크(245l)를 배치한다.



- C: Carburetor
- DD: DC Dynamometer
- DT: Digital Tachometer
- E: Engine
- EST: Exhaust Surge Tank
- FCM: Fuel Consumption Meter
- FS: Fuel Tank
- IST: Inlet Surge Tank
- IRD: indicate Recording Device
- M: Manometer
- MP: Magnetic Pick up
- OF; Orifice Flow Meter
- PS: Mean Pressure of Intake Pipe
- T: Thermocouple for Temperature Measurement of Intake Mixture
- WCV: Cooling Water Control Valve
- WT: Cooling Water Tank

Fig. 3. Schematic Diagram of Experimental Apparatus

실험용기관의 재원은 Table 1과 같다.

Table. 1. Specification of Engine Used

Engine Type	Four Cycle Gasoline Engine, Single Cylinder, Water Cooled, Valve in head, Horizontal Type
bore × stroke	85mm × 85mm
stroke volume	482cm ³
Compression ratio	4.8

또한 기관의 크랭크축에 압력평형형 지압기 (pressure blanced indicator)의 기록장치의 드럼축이 직결된다.

계산에 있어서 연소실 모델은 실험용 기관의 연소실을 택하며 기관운전조건은 드로를 밸브를 전개로 하고 냉각수온도 80°C에서 최대토크를 발생하는 1800rpm으로 고정하고 공기연료비 및 점화진각을 변화시킨다.

공기연료비의 변화는 기화기를 조절하고 이것의 산

출은 흡입공기증량과 흡입연료증량의 측정으로부터 얻는다.

점화진각의 변화는 contact breaker의 캠 위상각을 변화시켜 요구되는 점화진각으로 한다.

(2) 지압선도

입력평형형 지압기에서 얻어지는 지압선도는 많은 사이클로서 이루어지는 지압선도이기 때문에 압력이 급

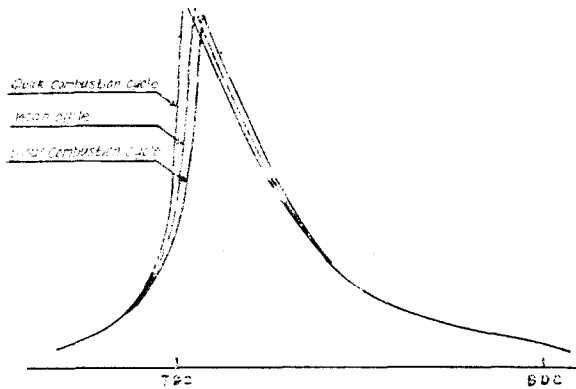


Fig. 4. Method of Determining a Mean cycle

격히 상승하는 부분의 선도는 사이클 변동에 의한 영향으로 그 폭이 넓다. 그러므로 해석에 사용하는 사이클은 평균사이클을 사용한다. 평균사이클의 작도는 Fig. 4와 같이 quick combustion cycle(압력상승의 바깥쪽선과 팽창의 안쪽선을 연결)과 slow combustion cycle(압력상승의 안쪽선과 팽창의 바깥쪽 선을 연결)을 작도하고 이것의 중간을 잡은 사이클이 평균 사이클(mean cycle)이 될 것이다.

연소압력, 반응시간 및 각 구분의 체적을 결정하는데 있어서는 이와같은 평균사이클을 사용한다.

(3) 연소압력 및 구분의 체적

전 연소실 체적은 초기의 연소반응이 시작되는 크랭크 각도에 해당하는 체적이다.

초기의 연소반응이 시작되는 점은 Fig. 5에서 firing 곡선과 motoring 곡선이 분리되는 a점이며 a점의 압력이 제 1구분이 연소반응을 시작할 때의 압력 P₀이다.

먼저 (27)식에서 (P_i-P₀)=ΔP_i을 구하기 위하여 P_N과 m_b 및 m_N을 결정해야 하는데 m_b는 전술한 가정에 따라 m_b=m_N/10 이고 m_N은 흡입공기증량과 흡입연료증량의 측정으로 결정될 수 있다. 따라서 이 경우는 연소실을 10구분으로 하였으므로 m_b/m_N=0.1이 된다.

그러나 전 구분의 연소가 끝날 때의 압력 P_N의 엄밀한 결정은 용이하지 않다. 그것은 연소의 끝을 정확히 잡기가 어렵기 때문이다. 그러므로 편의상, 연소의

끝을 지압선도상의 최고압력점으로 하여 최고압력에서 이 점에 해당하는 motoring 압력을 감한 값을 P_N으로 한다.

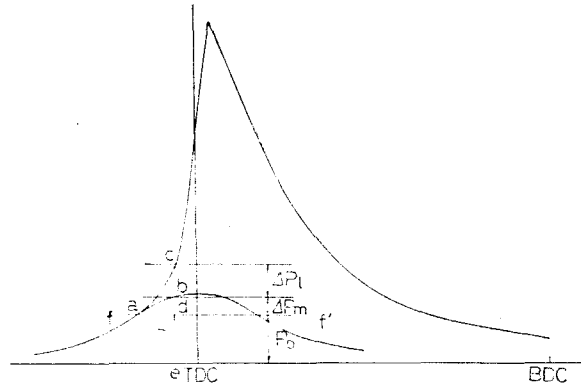


Fig. 5. Method of Determining Instantaneous Pressure and Volume of Combustion Chamber

이와같이 하면 (27)식에서 ΔP_i을 구할 수 있고 ΔP_i의 크기를 divider에 잡아 divider의 한 끝을 Fig. 5와 같은 지압선도의 motoring 곡선 위를 추적하여 다른 끝이 firing 곡선과 만나는 점을 c로 하고 motoring 곡선과의 교점을 b로 한다. 이 경우 bc는 지압선도의 base line에 수직이어야 한다.

또한 a점을 지나는 수평선 ff'를 긋고 bc를 수직 아래로 연장하여 ff'와의 교점을 d, base line과의 교점을 e로 한다. 이 경우, db의 높이가 피스톤 운동에 의한 압력변화 ΔP_m이고, bc의 높이가 연소에 의한 압력상승인 ΔP_i이다. 또한 c점은 제 1구분의 연소가 끝나는 크랭크 각도이고 c점의 압력 P_c가 이 경우의 순간압력이다.

또한, 이 순간의 기연가스나 미연가스의 체적은 전 연소실 체적과 e점의 크랭크 각도로부터 용이하게 구할 수 있다.

(4) 반응시간

여기서 반응시간이라 함은 한 구분의 연소시작에서 연소끝까지의 시간을 말한다. 물론 연소끝이란 반응이 종료되었음을 말하는 것은 아니다.

한 구분의 연소에 의한 압력 상승분 ΔP_i을 전술한 바와 같은 방법으로 구할 수 있으므로 한 구분의 연소 끝점을 지압선도 상에서 찾을 수 있으며 이것으로 반응시간이 용이하게 구하여 질 것이다.

Fig. 6를 사용하여 반응시간을 구하는 구체적인 방법을 기술한다.

Fig. 5에서 제 1구분의 반응시작점 a에서 수선을 그어 base line과의 교점을 e₀로 하며 e₀점의 크랭크

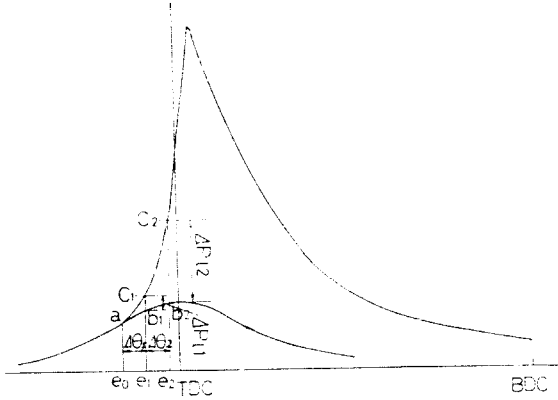


Fig. 6. Method of Determining Reaction Duration

각도가 제 1구분의 반응시작점의 크랭크 각도이며 전술한 바와같은 방법으로 제 1구분의 연소가 끝났을 때의 순간압력을 지압선도 위에 c_1 점으로 잡을 수 있으며 이점에 대한 크랭크 각도를 e_1 으로 한다.

그러면 e_0 와 e_1 사이의 크랭크 각도 $\Delta\theta_1$ 을 읽을 수 있으며 이것으로 제 1구분의 반응시간을 계산할 수 있다. 이와 마찬가지로 제 2구분에 대하여도 연소에 의한 압력상승분 ΔP_{i2} 에 의하여 제 2구분의 연소에 의한 순간 압력을 지압선도 위에 c_2 점으로 잡을 수 있으므로 c_2 에 상응하는 크랭크각 e_2 를 결정할 수 있으며 따라서 c_1 과 e_2 사이의 크랭크 각도 $\Delta\theta_2$ 를 읽음으로써 제 2구분의 반응 시간을 계산할 수 있다. 이하 이와같은 방법을 사용하여 순차적으로 각 구분의 연소끝의 크랭크 각을 잡을 수 있으므로 각 구분에 대한 반응 시간을 계산할 수 있다.

(5) 반응열, 내부에너지 및 평형상수

(33)식 중 $(\Delta E_c)^0$ 는 열역학자료⁸⁾에서 결정하고 $\Delta a_i, \Delta b_i, \dots, \Delta f_i$ 는 (37)식과 같이 반응물과 생성물에 대한 비열방정식 중 계수의 차를 구하여 계산기에 입력시킨다.

$$\Delta a_j = \sum_{\text{Products}} \nu_{i,j} a_i + \sum_{\text{Reactants}} \nu_{i,j} a_i \quad (37)$$

(37)식중 Stoichiometric number $\nu_{i,j}$ 는 반응물에서는 음의 값이고 생성물에서는 양의 값이다.

(35)식의 평형상수에 대한 방정식 중 기준상태의 반응물과 생성물과의 엔탈피차 $(\Delta H)^0$ 와 적분상수 I 는 (35)식의 좌변의 k_j 값을 열역학자료⁸⁾에서 각각의 온도에 대한 값을 취하여 각각의 온도에 대한 방정식을 연립시켜 $(\Delta H)^0$ 와 I 를 구한다.

또한, (36)식 중의 $(E^0)_i$ 는 열역학자료에서 취한다.

4. 계산결과

4.1 연소실 온도구배

연소실내의 온도는 NO의 농도를 결정하는 중요한 인자이다.

Fig. 7은 공기연료비의 변화에 대한 각 성분의 온도를 나타낸다.

공기연료비 15.2, 13.2 및 11.8에 대한 온도구배는 같은 경향이며 공기연료비의 영향은 이론 공기연료비에 가까운 공기연료비에서 가장 높은 온도를 나타낼 것이며 이 경우 공기연료비 15.2의 것이 가장 높은 온도를 나타내고 있다.

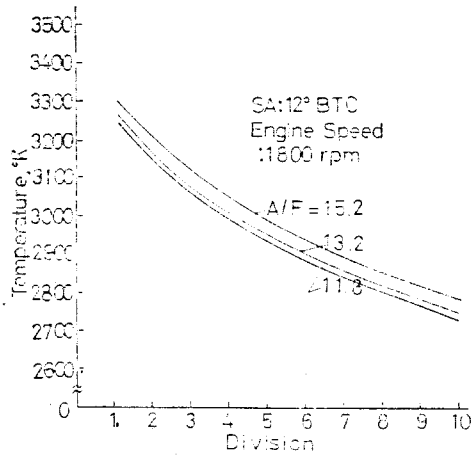


Fig. 7. Local Temperature in Each Division on Air-Fuel Ratio

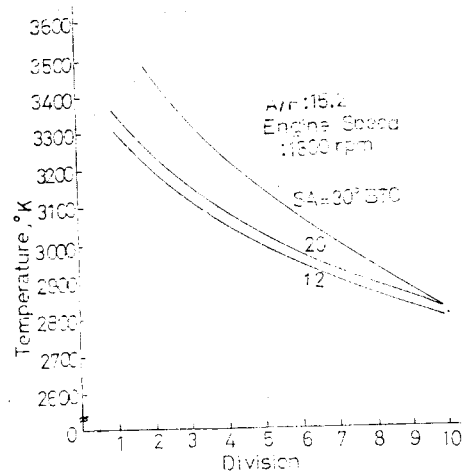


Fig. 8. Local Temperature in Each Division on Ignition Timing

제 1구분과 제 10구분과의 온도차는 약 520°이다. 즉 가장 먼저 연소를 하는 점화플러그 근방의 온도와 가장 늦게 연소되는 end gas의 온도차가 520° 정도 되는 셈이다.

Fig. 8은 점화시기의 변화에 대한 각 구분의 온도를 나타낸다. 점화진각 12°, 20° 및 30°BTC로 변화시키고 공기연료비는 15.2로 고정한 경우이다.

일반으로 점화진각을 증가할수록 사이클의 최고압력이 증가하고 또한 최고압력점이 상시점에 접근함을 알고 있다. 즉, 이것은 점화진각의 증가에 따라 질량연소율이 커지고 급격연소로 되며 따라서 기연가스의 단열압축일이 증가되기 때문에 연소온도는 높아질 것이다.

Fig. 8에서 보는 바와같이 12°, 20° 및 30°BTC로 점화진각이 증가됨에 따라 높은 온도 구배를 나타낸다. 제 1구분과 제 10구분과의 온도차는 점화진각 30°BTC일 때 약 800°, 20°BTC일 때 약 550° 정도이고 12°BTC의 경우는 520° 정도이다.

따라서 점화진각의 증가에 따라 연소시작 부분의 온도와 연소 끝부분의 온도와의 차는 점차 증가함을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 연소실의 온도구배는 공기연료비 및 점화시기에 따라 변화하며 공기연료비에 있어서는 Stoichiometric 부근에서 높고, 농후혼합기가 됨에 따라 낮아질 것이며 점화진각에 있어서는 점화진각의 증가에 따라 높은 온도구배를 가지며 감소에 따라 낮은 온도구배를 가진다.

4.2 공기연료비에 대한 NO 농도 경과

NO 농도에 영향을 주는 인자는 기관의 운전속도, 연료의 종류, 점화시기 및 공기연료비등을 들 수 있으나

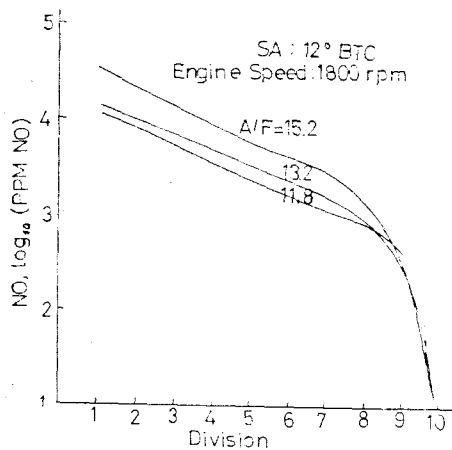


Fig. 9. NO Concentration in Each Division on Air-Fuel Ratio

이 중 점화시기 및 공기연료비가 크게 영향을 주는 인자이다.

Fig. 9는 공기연료비 변화에 대한 각 구분의 NO 농도를 나타낸 것이다. NO 농도는 제 1구분이 가장 높고, 제 2구분, 제 3구분에 따라 점차 감소하며 제 8구분부터 제 10구분까지는 급격히 감소한다.

이것은 제 1구분부터 제 10구분까지의 온도구배에 따라 $N_2 \rightleftharpoons N + N$, $O_2 \rightleftharpoons O + O$ 인 반응의 평형상수가 감소되며 따라서 평형상태의 산소원자와 질소원자가 감소되기 때문일 것이다. 또한, 온도감소에 따라 정반응의 반응속도정수가 감소되기 때문에 생성속도가 감소되며 또한 반응 시기에 있어서 제 1구분, 제 2구분...에 따라 점차 반응시간이 짧기 때문인 것으로 생각한다.

또한, 제 8구분부터 제 10구분까지의 NO 농도가 급격히 감소하는 이유는 연소 후반부에서의 반응시간이 매우 짧은 것이 그 이유일 것이다.

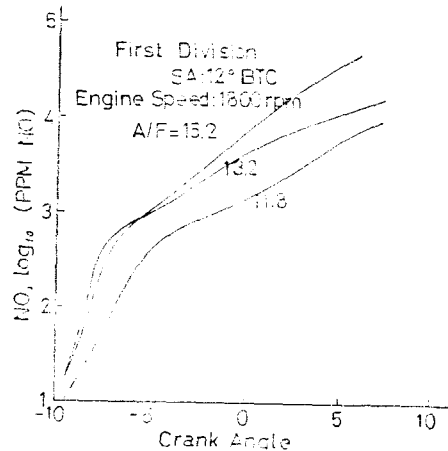


Fig. 10. Influence of Air-Fuel Ratio on NO Concentration in First Division

Fig. 10은 제 1구분의 NO 농도를 공기연료비를 패러미터로 하여 크랭크 각(시간)에 대한 농도경과를 나타낸 것이다. 연소초기에 NO 농도가 급격히 증가함을 볼 수 있다. 초기에 있어서 공기연료비 15.2보다 13.2의 경우, NO 농도가 약간 크다. 그것은 공기연료비 13.2인 때가 15.2인 때 보다 연소속도가 크기 때문에 NO는 공기연료비 13.2인 때가 15.2인 때 보다 일찍 생성될 것이다.

4.3 점화진각에 대한 NO 농도 경과

점화진각의 변화에 대한 NO 농도를 Fig. 11과 같이 제 1구분에 대하여 점화진각을 Parameter로 한 경우 크랭크 각도에 대한 NO 농도를 나타낸다.

Fig. 11에서 점화진각이 12°, 20° 및 30°BTC로

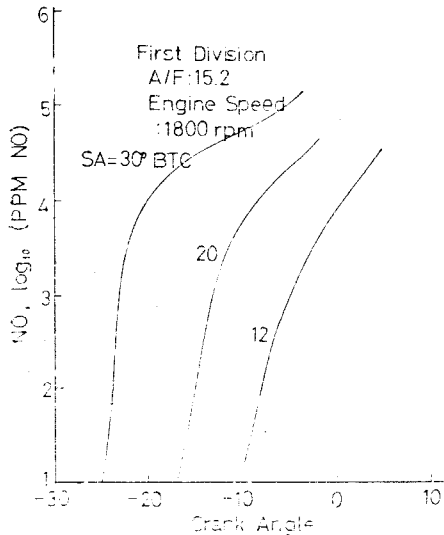


Fig. 11. Influence of Ignition Timing on No Concentration in First Division

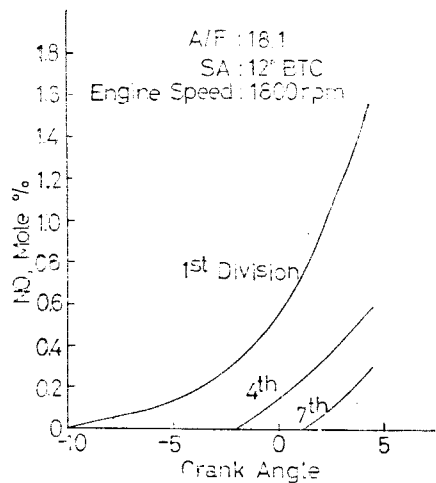


Fig. 12. Comparison of No Concentration in Each Division

증가됨에 따라 NO의 생성이 증가됨을 알 수 있다.

이것은 Fig. 8에서 보는 바와 같이 점화진각이 커짐에 따라 연소온도가 증가하기 때문에 NO 생성반응의 반응속도정수가 증가하기 때문인 것으로 생각한다.

또한 점화진각이 증가됨에 따라 압력 상승율 $dp/d\theta$ 가 증가되고 이에 따라 순간 농도에 영향을 주는 기연 가스체적 $(V_k)_s$ 값이 급격히 감소한다. 따라서 $[L_i]_k' = (n_i)_k' / (V_k)_s$ 에서 $(n_i)_k'$ 은 거의 일정한 데 $(V_k)_s$ 가 급격히 감소하므로 각 성분의 순간농도 $[L_i]_k'$ 가 증가한다. 이것으로 인하여 NO 생성속도가 증가하기 때

문인 것으로 생각한다.

또한 점화진각의 증가에 따라 초기의 NO 농도 경과가 약간씩 증가하는데, 그 이유는 점화진각의 증가에 따라 질량연소율이 약간씩 증가되기 때문인 것으로 생각한다.

4.4 각 구분의 NO 농도 경과

Fig. 12는 각 구분의 NO 농도 경과를 비교한 것이다. 공기연료비를 매우 희박한 18.1로 하고 또한 점화진각을 12°BTC로 한 경우이다.

제 1, 제 4, 제 7구분을 대표적으로 들었으나 NO 농도는 당연히 제 1구분이 가장 크고 제 4, 제 7구분에 따라 그 농도는 매우 감소한다.

이것으로 보아 NO 농도는 초기연소 부분에서 가장 그 생성이 활발하다는 것을 알 수 있다.

따라서 초기연소 부분의 NO 농도를 감소시킬 방법의 개발이 NO 생성을 억제하는 방법이 될 것으로 생각한다.

이것은 초기연소 부분의 공기연료비를 지나치게 희박하게 할 수 있는 수단이 있거나 또는 초기연소 부분의 온도를 낮게 유지하는 수단의 강구가 될 것이다.

5. 결 론

NO 생성에 영향을 주는 인자들 중에서 중요한 인자는 국부온도와 N 및 O의 농도이며 이들 중요인자에 대한 계산방법을 물리화학적인 방법과 열역학적인 방법을 고려하여 수행하였으며 연소진행중의 연소실내의 국부온도와 각 성분의 농도를 연립시켜 반응속도론에 의한 비평형계산을 수행하였다.

계산결과를 요약하면,

(1) NO 생성 농도에 직접적인 영향을 주는 것은 국부온도와 반응시간이며 국부온도의 크기에 따라 평형상태에서의 N 및 O의 농도가 결정되며 또한, 반응속도정수 즉, 생성속도가 결정된다.

(2) 초기연소 부분의 NO 농도가 큰 이유는 국부온도가 높기 때문이고 또한 반응시간이 길기 때문이다.

초기 연소부분의 국부온도가 연소끝 부분보다 높은 이유는 연소진행에 따른 연소가스의 팽창에 의한 기연 가스의 단열압축에 기인한 온도상승이 연소온도에 부가되기 때문이다.

(3) 기관운전조건에서 공기연료비와 점화시기가 NO 농도에 영향을 주며 공기연료비에 있어서는 이론공기 연료비에서 멀어질수록 NO 농도는 감소할 것이다. 점화시기에 있어서는 점화진각을 크게 할수록 NO 농도는 증가한다. 점화진각의 증가에 따라 NO 농도가 증

가하는 이유는 압력상승율 $dp/d\theta$ 가 증가하고 따라서 성분의 순간농도에 영향을 주는 기연가스 체적이 급격히 감소한다. 따라서 (19)식에서 $(n_i^0)^{1/(1+\alpha)}$ 은 거의 일정한 데 $(V_i^0)^{\alpha}$ 가 급격히 감소하므로 각 성분의 순간농도가 증가하는 것으로 생각한다.

후 기

본 연구는 1977년도 문교부 연구조성비의 지급으로 수행되었음을 부기하며 계산은 서울대학교 공과대학의 전자계산소에서 수행하였으며 협조해 주신 여러분에게 감사하는 바이다.

참 고 문 헌

- (1) 吉田: 自動車機關の燃焼と排氣, 山海堂, pp.27~34, 1973-3
- (2) L.J. Spadaccini, W. Chinitz; An Investigation of Nonequilibrium Effects in an Internal Combustion Engine, *ASME Trans.* Vol. 94, No. 2, pp. 98~108, 1972-4
- (3) L.J. Musio, E.S. Starkman, L.S. Carrto; The Effect of Temperature Variation in the Engine Combustion chamber on Formation and Emission of Nitrogen-oxides, *SAE Trans.* 710158, 1971
- (4) 松岡: 內燃機關, 山海堂, Vol. 14, No. 171, pp. 77~91, 1975-10
- (5) 疋田, 自動車機關の燃焼と排氣, 山海堂, pp. 11~16, 1973-3
- (6) J.L. Bascunana; Burning Rate Development in a closed Vessel of Arbitrary Shape and Variable Volume, for Variable but Uniform Pressure, *ASME Trans* Vol. 91, No. 2, pp. 69~71, 1969-4
- (7) C.F. Taylor; *The Internal combustion Engine in Theory and Practice*, The MIT Press, Vol. II, pp.10~15, 1966
- (8) B. Lewis, G.V. Elbe; *Combustion Flames and Explosion of Gases*, Academic Press, Inc., pp. 678~683, 1961.
- (9) H.C. Hottel, G.C. Williams, C.N. Sattafield; *Thermodynamic Chart for Combustion Processes*, London Chapman & Hall Ltd, Part One, pp. 67~69, 1949