

자연 연소중인 켈런내에서 일어나는 물리화학적 현상의 시뮬레이션

오인혁^{*} · 김기환 · 정경락¹
한국인삼연초연구원 상품개발부
¹전북대학교 공과대학 화학공학부
(1998년 4월 25일 접수)

Simulation of Physical Chemistry Phenomena Inside a Naturally Smoldering Cigarette

In-Hyeog Oh^{*}, Ki-Hwan Kim and Gyeong-Rak Jheong¹
Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea
¹School of Chemical Engineering, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea
(Received April 25, 1998)

ABSTRACT : After we made the computer source code with mathematical model of Muramatsu et al. that was expressed by the set of simultaneous first-order ordinary differential equations in evaporation-pyrolysis zone of cigarette, we simulated the distribution profiles of temperature and density of flue-cured tobacco. Those equations were solved numerically with the Runge-Kutta-Gill algorithm assuming step size of 0.025mm by Muramatsu et al., but in this study the advanced algorithm of Runge-Kutta 4th Order assuming step size of 0.0005mm. The initial conditions and physical parameters of Muramatsu et al. were used for solving them. The calculated values corresponded well with results of Muramatsu et al., especially the gradient of the temperature profile increased with smoldering speed and the thickness of the evaporation-pyrolysis zone decreased with increasing of smoldering speed. On the other hand, the temperature gradient decreased with increasing of the effective thermal-conductivity value and the thickness of the evaporation-pyrolysis zone increased with the effective thermal-conductivity value.

Key words : cigarette, simulation, smoldering

담배의 연소 및 연기 생성에 대한 메카니즘들은 그동안 담배관련 학회 등을 통하여 활발히 논의 되어 왔는데 그에 대한 역학적 지식과 여러 가지 실험값들을 활용하는 관점에서 켈런의 연소 범위 내의 물리화학적 현상에 대하여 수 많은 수학적

모델들이 개발되어 왔다. 연소 범위내에서의 물리 화학적 상호 작용 특성은 매우 복잡하므로 연기 생성을 지배하는 여러 가지 상과 다성분계의 메카니즘을 수학적으로 단순화 할 수 있는 모델의 개발에 초점이 모아졌다. 그리고 최근에는 흡인과 관

* 연락처 : 305-345 대전광역시 유성구 신성동 302. 한국인삼연초연구원

* Corresponding author : Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, 302 Shinsung-Dong, Yusong-Ku, Taejon 305-345, Korea

련하여 시간에 따라 변하는 물리화학적 현상을 수학적으로 나타내려고 시도 중이다.

이미 발표된 거의 모든 수학적 모델들이 담배가 연소할 때에 발생하는 복잡한 물리화학적 현상을 일관되게 묘사하지는 못하였다. 단순히 물리화학적 이론만을 근거로 유도한 모델들을 넓은 범위의 현상에 적용하여야 한다는 어려움 때문에 켈런 설계용 모델은 준 실험적 형태이며 보다 정확도를 높이기 위해서 실험적인 측정치들이 필요하였다.

Egerton 등(1963)에 의하여 시도된 초기의 켈런 연소 범위 모델은 시간 지배적인 흡연 주기를 명확하게 묘사하지 못하였고 상간의 열적 평형에 대해서도 미흡 하였으며 단순히 열수지식을 이용하여 연소 범위를 일차원적인 정상상태로 묘사하는 정도에 그쳤다. 초창기의 연구를 확장 발전시킨 Gagan(1966)은 연소 범위내에서 담배가 소모되는 현상이 거의 산소의 확산에 의해서 지배된다는 가정하에 정상상태의 자연 연소 범위내의 온도 분포에 대하여 일반적인 성질을 예측하였다.

연소 속도의 이론적 해석에 대해서는 Muramatsu 등(1973)이 주도적으로 연구를 수행 하였는데 그 연구의 일부분으로 켈런의 축방향 온도 분포를 예측하고자 하였다. 담배 재 내에서의 축방향 열 전도와 반경 방향의 자연 대류 열손실을 감안하여 유도한 단순한 열 수지식에서 축을 따라 온도가 지수적으로 감소함을 예측할 수 있었으며 측정된 온도 분포 곡선과 비교하여 동일한 지수 함수 형태를 취함을 알아내었다.

연소 범위에 대한 일차원 모델들 중 자연연소에 대한 모델은 주로 Simpson과 Wymack(1977)가 그리고 일정한 흡연 상태에서 발생하는 연소 과정은 Summerfield 등(1978)이 수학적으로 모델화 하였다.

그 후 Muramatsu 등(1979)이 제안 하였던 증발 및 열분해 범위에 대한 수학적 모델은 담배가 열분해 되어 휘발성 연기나 회분으로 변환한다고 가정하였다. 그 식들은 처음에 시간적으로 지배받는 식으로 간단하게 사용하였으나 모든 과정을 동일한 속도로 진행되는 자연 연소 상태로 제한하여 편미분 방정식에서 상미분 방정식으로 바꿀 수 있었다. Gagan(1966)을 제외하고 앞에서 열거한 모

든 모델들이 켈런 연소선의 가까운 범위에서는 켈런의 이차원적 특성을 정확히 다루지 못하였다. 그러나 켈런 반경 방향의 특성 변화를 고려한 모델 중에 첫 번째로서 자연 연소 과정 중에 연소 범위에서의 열과 물질 전달을 나타내는 모델이 Muramatsu(1981)에 의해서 이루어졌다. 켈런 연소 범위의 이론적인 모델에 있어서 연소 범위내의 특성을 제어하는데 따른 각 켈런 설계 인자들의 상대적인 기여도를 파악할 수 있게 되었다. 1980년대 이후에 와서는 이 분야에 대한 관심이 다공성 매질에 대한 연소 모델의 일반화와 그 지배 방정식의 수학적 해를 찾는 쪽으로 모아졌다.

켈런의 연소 범위내에서 연기가 생성되는 복잡한 열역학적 거동을 현실적으로 완벽하게 묘사할 수 있는 수학적 모델은 아직 없다고 할 수 있다. 그러나 이미 개발된 각 모델들은 과거 40여년동안 이루어진 여러 가지 복잡한 실험 결과를 해석하는데 많은 도움을 주어왔다. 이미 몇가지 단점이 밝혀진 모델이라 할지라도 각 반응 메커니즘의 역학적 이해도를 높이는데 기여 하였으며 여러 가지 설계 인자들의 상대적인 기여도를 파악하는데 이용되기도 하였다.

본 연구에서는 자연 연소중인 켈런 내부의 증발 및 열분해 현상을 연립 일차 상미분 방정식으로 나타낸 수학적 모델을 이용하여 전산 프로그래밍한 뒤 그 범위에서 황색종 담배의 밀도와 온도 변화를 예측하여 보았다. 일반적으로 연소 중인 켈런 내부에서는 500℃ 이상의 고온 연소범위와 100~500℃의 증발-열분해 범위로 나누어지는데 이들 범위에서의 물리화학적 특성을 규명 하였다.

이 론

일차원 모델

자연 대류하의 켈런 연소는 정상 상태를 유지하는데 켈런 내부의 축 방향 온도 분포는 연소 부위 바로 뒤쪽의 증발-열분해 범위에서는 상대적으로 편평하다고 이미 알려져 있다(Muramatsu 등, 1979). 그러므로 열과 물질 수지식을 포함하는 일차원 고정 모델은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 연소 진행 방향의 역방향인 켈런 모델에서 종축의 z

좌표 방향이다. 연소 메카니즘의 해석은 다음과 같은 Muramatsu 등(1979)의 가정을 통해서 z 와 $z+dz$ 사이의 주어진 작은 요소 dz 에서 열과 물질 수지식을 구할 수 있다.

1) 연소 부위로 부터 이동하는 열흐름에 의하여 요소의 온도가 증가하면 원 담배는 연속적으로 휘발성 연기성분과 잔류성 회분으로 전환되며 담배내의 수분은 증발된다.

원 담배 (열분해) → 휘발성 연기+잔류성 회분
담배내의 수분 (증발) → 수증기

이 때 연기와 수증기는 켈런의 외부면을 통하여 요소를 떠난다. 부분적으로 열분해된 요소는 열분해가 안된 원 담배와 잔류성 회분 그리고 증발되지 않은 수분으로 이루어져 있다.

- 2) 연기와 수증기는 그 요소에서 재응축 되지 않는다.
- 3) 대기중의 산소는 요소내의 원 담배와 회분 그리고 연기와 반응하지 않는다.
- 4) 요소내의 고상 및 기상 온도는 동일하다.
- 5) 요소 외면으로 부터의 열손실은 자연대류와 복사에 기인한다.
- 6) 켈런 종축으로의 기체 흐름은 자연 연소 과정 중에는 무시할 수 있다.
- 7) 발산되는 연기나 수증기와 함께 요소 바깥으로의 열 흐름은 자연 대류와 복사에 의한 열손실과 비교하여 무시할 만하다.
- 8) 켈런 내부에서의 열전달은 유효열전도도에 의해서 특성지워지는 열전도에 따른다.

물질 수지식

켈런의 자연연소시 열분해 및 증발이 진행되어 감에 따라 담배내의 수분과 원 담배는 점차적으로 소모되어 마침내 최종 회분만을 남기고 소진된다. 원 담배 밀도 감소 속도는 다음과 같다.

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = \sum_{i=1}^4 \left(\frac{\partial \rho_{vi}}{\partial t} \right) = \sum_{i=1}^4 \left\{ -A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \times \left(\frac{\rho_{vi}}{\rho_{wi}} \right)^{n_i} \rho_{wi} \right\} \quad (1)$$

원 담배에서 회분으로의 전환율을 ρ_l/ρ_{v0} 로 정의하면 회분의 증가 속도는 다음과 같다.

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = -\frac{\rho_l}{\rho_{v0}} \frac{\partial \rho_v}{\partial t} \quad (2)$$

그리고 담배 각초로 부터의 수분 증발 속도는

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = \rho_{v0} \frac{\partial w}{\partial t} = -N_a \alpha \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) (w - w_{eq})^\beta \quad (3)$$

이다. 식 (3)에서 평형 함수를 w_{eq} 는 주변 대기의 온도 보다도 상대습도 P_w/P_{ws} 에 의하여 크게 영향을 받으므로 다음과 같이 BET 흡착 등온식 형태로 나타낼 수 있다.

$$w_{eq} = \frac{P_w/P_{ws}}{a + b(P_w/P_{ws}) - c(P_w/P_{ws})^2} \quad (4)$$

수분의 포화 증기압 P_{ws} 는 Calingaert 식에 의해서 식 (5)와 같이 쓸 수 있다.

$$\log P_{ws} = 7.991 - \frac{1687}{T-43} \quad (5)$$

요소 내부의 수증기압 P_w 는 다음과 같은 물질 수지식에 의해서 주어지며

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P_w}{RT} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_x \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{P_w}{RT} \right) \right\} - \frac{2D_r}{\phi_r \delta RT} \times \left(P_w - P_{w\infty} \frac{T}{T_\infty} \right) - \frac{\rho_w}{\phi m} \frac{\partial w}{\partial t} \quad (6)$$

수증기의 각 유효확산계수 D_x , D_r 은 다음과 같다.

$$D_x = 0.11 \left(\frac{T}{273} \right)^{1.75} \\ D_r = 1.65 \times 10^{-3} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.75} \quad (7)$$

에너지 수지식

요소 내의 열 수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t} (H_v \rho_v + H_c \rho_c + H_w \rho_w) = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_c \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \quad (8)$$

$$Q_p \frac{\partial \rho_v}{\partial t} + Q_w \frac{\partial \rho_w}{\partial t} - \frac{2}{r} (h(T - T_\infty) + \sigma \epsilon_s (T^4 - T_\infty^4))$$

여기서 H는 비엔탈피이므로 식 (9)와 같이 나타낼 수 있고

$$H = \int_{T_{\infty}}^T C_p dT = (T - T_{\infty})C_p \quad (9)$$

다공성 재료의 유효 열전도도 K_e 는 다음과 같다.

$$K_e = (1 - \phi^{2/3})K_s f + \phi^{1/3}(K_g + \frac{2}{3} h_r D_p) \quad (10)$$

그리고 복사에 의한 열전달계수와 자연대류 열전달계수는 식 (11)과 (12)와 같다.

$$h_r = 5.422 \times 10^{-12} \epsilon_f T^3 \quad (11)$$

$$h = 8 \times 10^{-5} \left(\frac{T - T_{\infty}}{r} \right)^{0.25} \quad (12)$$

정상상태식

필련의 자연 연소는 안정적이며 일정한 속도로 진행된다. 따라서 x축과 z축 사이의 관련식을 이용하여 식 (1), (2), (3), (6)과 (8)은 상미분 방정식으로 다시 쓸 수 있는데 그 때의 연소속도는 식 (13)과 같이 나타낼 수 있다.

$$x = z + ut; \quad \frac{\partial x}{\partial z} = 1; \quad \frac{\partial x}{\partial t} = u \quad (13)$$

식 (13)을 식 (1), (2), (3), (6), (7)과 (8)에 적용하면, 식 (1)은

$$\frac{d\rho_v}{dx} = \frac{1}{u} \sum_{i=1}^4 \left\{ -A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \times \left(\frac{\rho_{v1}}{\rho_{v0i}}\right)^{n_i} \rho_{v0i} \right\} \quad (14)$$

식 (2)는

$$\frac{d\rho_c}{dx} = -\frac{\rho_f}{\rho_{v0}} \left(\frac{d\rho_v}{dx} \right) \quad (15)$$

식 (3)은

$$\frac{d\rho_w}{dx} = \rho_{v0} \frac{dw}{dx} = -\frac{N_2}{u} \alpha \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) (w - w_{eq})^\beta \quad (16)$$

식 (6)은

$$\begin{aligned} \frac{dP_w}{dx} = & - \\ & \frac{\left(\frac{P_w}{T}\right) \left(\frac{d^2 T}{dx^2}\right) + \left(\frac{2D_r}{\phi r \delta D_x}\right) [P_w - P_{w\infty} \left(\frac{T}{T_{\infty}}\right)] + \left(\frac{uRT}{\phi m D_x}\right) \left(\frac{d\rho_w}{dx}\right)}{\left[\left(\frac{u}{D_x}\right) + \left(\frac{2}{T}\right) \left(\frac{dT}{dx}\right) - \left(\frac{1}{D_x}\right) \left(\frac{dD_x}{dx}\right)\right]} \\ & + \frac{P_w}{T} \frac{dT}{dx} \end{aligned} \quad (17)$$

식 (7)은

$$\frac{dD_x}{dx} = 1.75 \frac{D_x}{T} \frac{dT}{dx} \quad (18)$$

식 (8)은

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} = & \frac{1}{K_e} \{ u(\rho_v C_{pv} + \rho_c C_{pc} + \rho_w C_{pw}) - \\ & \frac{dK_e}{dx} \} y + \frac{u}{K_e} \left\{ (T - T_{\infty}) \left(C_{pw} \frac{d\rho_v}{dx} + \right. \right. \\ & C_{pc} \frac{d\rho_c}{dx} + C_{pw} \frac{d\rho_w}{dx} \left. \right) - Q_p \frac{d\rho_v}{dx} - \\ & Q_w \frac{d\rho_w}{dx} \left. \right\} + \frac{2}{rK_e} \{ h(T - T_{\infty}) \\ & + \sigma \epsilon_s (T^4 - T_{\infty}^4) \} \end{aligned} \quad (19)$$

와 같이 나타낸다.

여기서 y는 다음과 같이 정의 되어진다.

$$\frac{dT}{dx} = y \quad (20)$$

식 (10)에서 h_r 를 제외한 모든 변수들은 증발-열분해 과정을 통해 일정하다고 하면 식 (19)에서의 dK_e/dx 항은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dK_e}{dx} = 2D_p \phi^{1/3} \frac{h_r}{T} \frac{dT}{dx} \quad (21)$$

시뮬레이션

상기 연립 일차 상미분 방정식들을 풀기 위하여서는 초기치와 경계조건이 필요한데 이는 Muramatsu 등(1979)의 문헌에 나와 있는 자료를 그대로 이용하였고 마찬가지로 물리적 상수들도 그들의 자료를 이용하였다.

Muramatsu 등(1979)은 연립 일차 상미분 방정식의 해를 구하는 알고리즘으로서 Runge-Kutta-Gill 방식을 이용하였고 그 때의 간격을 0.025mm로 하였는 반면 본 논문에서는 Runge-Kutta 4th Order

의 개량된 알고리즘을 이용하여 Turbo C++로 전산 프로그래밍하여 시뮬레이션 하였다. 그리고 식 (14)에서 볼 수 있듯이 지수함수가 존재하여 그 변화 기울기가 크므로 간격을 가능한 작게하기 위하여 0.0005mm로 하였다. 직접 작성한 프로그램 코드는 Appendix 1에 수록하였다.

결과 및 고찰

황색종 담배에대한 Muramatsu 등 (1979)의 자료를 사용하여 켈런의 연소속도 $u=4.43 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$ 에서 켈런의 밀도와 수증기압 그리고 온도의 변화를 보여주는 전형적인 곡선을 그림 1~3과 같이 예측하여 보았다. 그 결과 Muramatsu 등(1979)의 곡선과 잘 일치 하였으나 밀도의 감소 경향에 있어서 약간의 차이가 존재하였다. 증발에 따른 밀도의 현저한 감소는 60°C 근처에서 시작되어 약 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 열분해에 의하여 밀도가 급속하게 감소하는 점은 그와 동일하였으며 고온에서 Muramatsu 등 (1979)은 감소 기울기가 변하여 완만한 감소가 일어난다고 보고하였으나 본 연구의 결과는 거의 감소 추세에 변함이 없었다. 동일한 상미분 방정식을 사용하고도 이러한 차이가 발생한 점은 서로 다른 프로그래밍 알고리즘 때문인 것으로 보인다. 그림 2에서 담배의 수분 증발은 원 담배가 열분해 되기 전 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 부근에서 발생하므로 켈런 연소시에는 크게 증발 범위의 열

분해 범위로 구별할 수 있다.

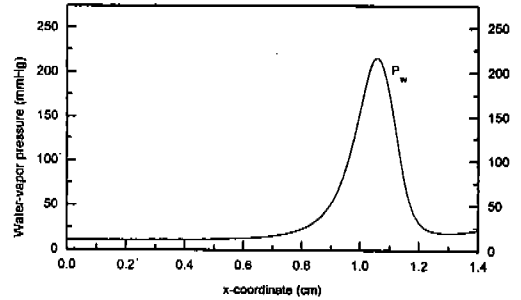


Fig. 2. Theoretical profile of water-vapor pressure in evaporation-pyrolysis of a cigarette containing flue-cured tobacco at $u=4.43 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$.

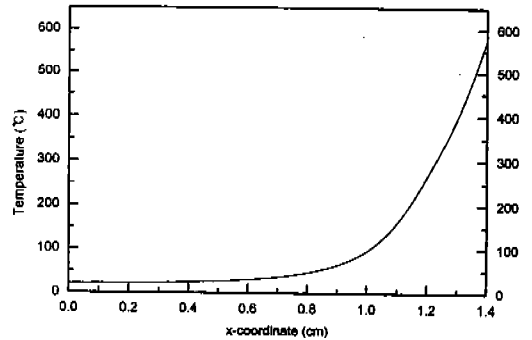


Fig. 3. Theoretical profile of temperature in evaporation-pyrolysis of a cigarette containing flue-cured tobacco at $u=4.43 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$.

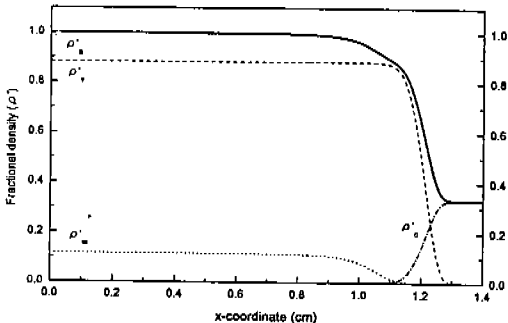


Fig. 1. Theoretical profiles of density in evaporation-pyrolysis of a cigarette containing flue-cured tobacco at $u=4.43 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$.

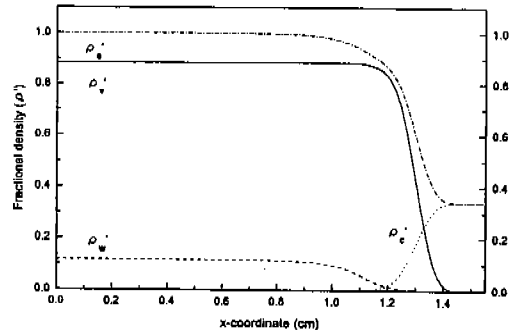


Fig. 4. Theoretical profiles of density in evaporation-pyrolysis of a cigarette containing flue-cured tobacco at $u=3.5 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$.

그림 4~6의 곡선도 앞에서와 같이 Muramatsu 등(1979)의 자료를 적용한 결과이며 단지 연소속도를 $3.5 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ 로 감소시켜 켈런에대한 밀도와 수증기압 그리고 온도의 변화를 구하여 보았다. 앞의 결과와 비교하여 곡선들 사이의 전체적인 형태는 거의 변함이 없었으며 단지 그림 5에서 최대 수증기압을 나타내는 지점이 거의 동일 하였으나 그 크기가 약 40%정도 감소되었다.

연소속도와 열전도도의 변화에 대한 온도와 밀도곡선의 형태 변화를 정확히 알아보기 위하여 각 인자들의 적용 예에 있어서 그 간격을 크게 하였으며 시뮬레이션한 후 각 인자별로 동일한 그래프에 나타내어 비교 관찰 하였다. 계산에 사용된 특

정 값들은 각 그림의 주석에 표시 하였으며 기타 다른 자료들은 Muramatsu 등(1979)의 문헌에서 해당하는 값들을 인용하여 사용하였다. 각 곡선 상의 원점 위치는 식들을 적분하여 얻을 수 없으므로 온도가 450°C 인 점으로 하였다. 각 곡선들을 고찰하여 보면 두 인자가 밀도, 온도곡선과 증발-열분해 범위의 폭에 명백히 영향을 미쳤다. 연소속도의 증가는 그림 7과 같이 온도 곡선의 기울기가 증가하며 증발-열분해 범위의 폭은 감소 하였다. 반면에 그림 8에서 처럼 유효 열전도도의 증가는 온도 기울기의 감소와 증발-열분해 범위 폭이 증가함을 보여주었다.

그림 7과 8에서 관찰된 밀도곡선의 변화는 대부

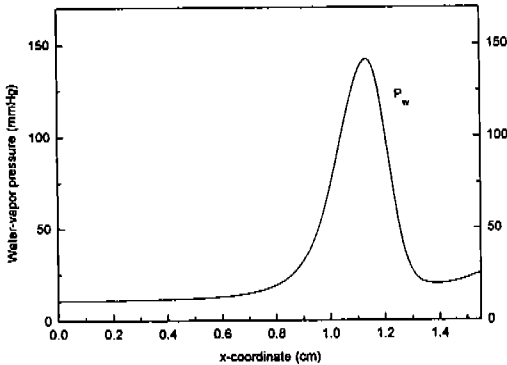


Fig. 5. Theoretical profile of water-vapor pressure in evaporation-pyrolysis of a cigarette containing flue-cured tobacco at $u=3.5 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$.

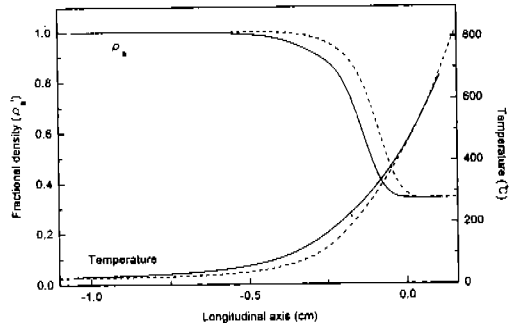


Fig. 7. Influence of smoldering speed of theoretical temperature and density profiles for cigarettes of flue-cured tobacco. (— $u=3.5 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$, --- $u=7.0 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$)

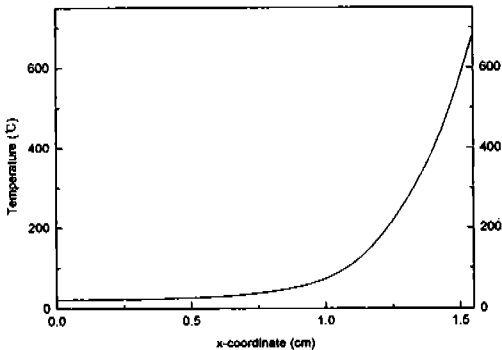


Fig. 6. Theoretical profile of temperature in evaporation-pyrolysis of a cigarette containing flue-cured tobacco at $u=3.5 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$.

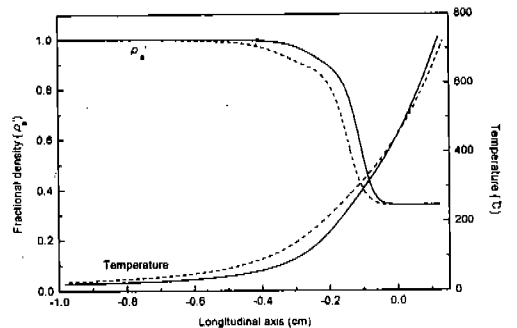


Fig. 8. Influence of thermal conductivity of tobacco solid on theoretical temperature and density profiles for cigarettes of flue-cured tobacco. (— $K_{sf}=4.5 \times 10^{-4} \text{ cal/sec cm K}$, --- $K_{sf}=11.5 \times 10^{-4} \text{ cal/sec cm K}$).

자연 연소중인 켈련내에서 일어나는 물리화학적 현상의 시뮬레이션

분 온도곡선에 따르는데, 그 이유는 밀도곡선이 반응속도 상수와 온도에 의존하기 때문이다. 이러한 시뮬레이션 결과는 Muramatsu 등(1979)과 동일한 경향을 보여 주었다.

결 론

본 연구에서 자연 연소중인 켈련 내부의 증발 및 열분해 현상을 연립 일차 상미분 방정식들로 나타낸 수학적 모델을 이용하여 황색종 담배의 온도와 밀도 변화를 시뮬레이션한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Runge-Kutta-Gill의 알고리즘을 이용하여 연립 일차 상미분 방정식을 푼 Muramatsu 등(1979)의 결과와 Runge-Kutta 4th Order를 이용한 본 연구의 시뮬레이션 결과는 잘 일치하였다.

2) 켈련의 자연 연소속도가 증가함에 따라 온도 곡선의 기울기는 증가하였으나 증발-열분해 구역의 폭은 감소하였다.

3) 켈련의 유효 열전도도가 증가함에 따라 온도 곡선의 기울기는 감소하였고 증발-열분해 구역 폭은 증가하였다.

NOMENCLATURE

- A : preexponential factor (1/sec)
 C_p : specific heat (cal/g · K)
 D_r : effective diffusion coefficient of water vapor through a cigarette paper (cm^2/sec)
 D_x : effective diffusion coefficient of water vapor inside a cigarette column (cal/sec)
 D_p : average diameter of void space inside a cigarette (cm)
E : activation energy (cal/mole)
H : specific enthalpy (cal/g)
 K_e : effective thermal conductivity of a cigarette (cal/sec · cm · K)
 K_g : thermal conductivity of the gas phase inside a cigarette (cal/sec · cm · K)

- K_s : thermal conductivity of tobacco solid (cal/sec · cm · K)
 N_a : total surface area of tobacco shreds per unit volume of a cigarette (cm^2/cm^3)
 P_w : water-vapor pressure inside a cigarette or environmental air (mmHg)
 P_{ws} : saturated water vapor (mmHg)
 Q_p : heat of pyrolysis (cal/g)
 Q_w : heat of evaporation (cal/g)
R : gas constant (1.98 cal/mole · K)
T : temperature (K)
a, b, c : experimental constants (-)
h : free convective heat-transfer coefficient (cal/sec · cm^2 · K)
 h_r : heat-transfer coefficient of radiation (cal/sec · cm^2 · K)
m : mass number of water (18.0 g/mole)
n : order of pyrolytic reaction (-)
r : radius of cigarette (cm)
t : time (sec)
u : smoldering speed (cm/sec)
w : water content in tobacco (g H_2O /g tobacco)
 w_{eq} : equilibrium water content in tobacco (g H_2O /g tobacco)

Greek Letters

- α : experimental constant (g/sec · cm^2)
 β : experimental constant (-)
 δ : thickness of cigarette paper (cm)
 σ : Stefan-Boltzmann constant (1.355×10^{-12} cal/sec · cm^2 · K^4)
 ϕ : void fraction inside a cigarette based on apparent density (-)
 Φ : total void fraction inside a cigarette based on real density (-)

- θ : experimental constant (K)
 ρ : density (g/cm³)
 ρ' : fractional density given by ρ/ρ_{o0} (-)
 ϵ_s : radiative emissivity of outer surface of a cigarette (-)
 ϵ_t : radiative emissivity of tobacco shred inside a cigarette (-)

Subscripts

- a : total value
c : char
f : final value
0 : initial value
i : tobacco component number (i=1, 2, 3, 4)
v : virgin tobacco
w : water
 ∞ : environmental air condition

참 고 문 헌

- Egerton, Sir A., Gagan, K. and Weinberg, F. J. (1963) The mechanism of smouldering in cigarettes. *Combust. Flame* 7; 63-78.
- Gagan, K. (1966) Natural smoulder in cigarettes. *Combust. Flame* 10; 161-164.
- Muramatsu, M., Obi, Y., Fukuzumi, T. and Keii, T. (1973) Influence of continuous puff velocity on combustion rate, temperature and temperature distribution in cigarettes. *Heat Transfer - Jap. Res. (USA)* 2:7-20.
- Muramatsu, M., Umemura, S. and Okada, T. (1979) A mathematical model of evaporation-pyrolysis processes inside a naturally smouldering cigarette. *Combust. Flame* 36; 245-262.
- Muramatsu, M. (1981) Studies on the transport phenomena in naturally smouldering cigarettes. *Sci. Papers Cent. Res. Inst. Japan Tobacco and Salt Monop. Corp.* 123; 9-77.
- Simpson, D. L. and Waymack, B. E. (1977) A one dimensional model of the smouldering cigarettes. Paper presented at the 31st Tobacco Chemists' Research Conference, Greensboro, North Carolina, U.S.A.
- Summerfield, M., Ohlemiller, T. J. and Sandusky, H. W. (1978) A thermo-physical mathematical model of steady-draw smoking and prediction of overall cigarette behaviour. *Combust. Flame* 33; 263-279.
- William, H. P., Saul, A. T., William, T. V. and Brian, P. F. (1992) Numerical recipes in C. 2nd ed. p.710. Cambridge University Press, New York, U.S.A.
- Yi, S. C. (1995) A mathematical model for pyrolysis processes during unforced smouldering of cigarette. *J. Tobacco Science* 17; 160-169.

[Appendix 1]

```

/*****
/****   Program for Runge Kutta 4th Order method by In-Hyeog Oh   ****/
/****

#include <math.h>
#include <malloc.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>

void rk4(double y[],double dydx[],int n,double x,double h,double yout[]);
void (*derivs)(double [],double []);
double *vector(int nl,int nh);
void free_vector(double *v,int nl,int nh);
void nrerror(char error_text[]);
void usr(double x,double y[7],double dydx[7]);

void main()
{
    FILE *outpt;
    int i,n,count;
    double y[7],dydx[7],x,h,yout[7];
    outpt=fopen("c:\outpt.txt","w");

    count=0;
    x=.0;
    n=7;
    h=.00005;
    y[1]=.248;
    y[2]=.0326;
    y[3]=.0;
    y[4]=10.53;
    y[5]=294.;
    y[6]=2.105e-4;
    y[7]=2.826;
    derivs=usr;
    fprintf(outpt,"-----\n");
    fprintf(outpt,"  x    y[1]    y[2]    y[3]    y[4]    y[5]    y[6]    y[7]  \n");
    fprintf(outpt,"-----\n");

```

```

    fprintf(outpt,"%f  ",x);
    for(i=1;i<=n;i++) fprintf(outpt,"%f  ",y[i]);
    fprintf(outpt,"\n");
    for(x=.0;x<=1.42;x=x+h) {
        (*derivs)(x,y,dydx);
        rk4(y,dydx,n,x,h,yout);
        for(i=1;i<=n;i++) y[i]=yout[i];
        count=++count;
        if(count==1000) {
            fprintf(outpt,"%f  ",x);
            for(i=1;i<=n;i++) fprintf(outpt,"%f  ",y[i]);
            fprintf(outpt,"\n");
            count=0;
        }
    }
    fclose(outpt);
}

void rk4(double y[7],double dydx[7],int n,double x,double h,double yout[7])
{
    int i;
    double xh,hh,h6,*dym,*dym,*dym,*dym;

    dym=vector(1,n);
    dym=vector(1,n);
    dym=vector(1,n);
    hh=h*.5;
    h6=h/6.0;
    xh=x+hh;
    for(i=1;i<=n;i++) yt[i]=y[i]+hh*dydx[i];
    (*derivs)(xh,yt,dym);
    for(i=1;i<=n;i++) yt[i]=y[i]+hh*dym[i];
    (*derivs)(xh,yt,dym);
    for(i=1;i<=n;i++) {
        yt[i]=y[i]+h*dym[i];
        dym[i]+=dym[i];
    }
    (*derivs)(x+h,yt,dym);
    for(i=1;i<=n;i++)
        yout[i]=y[i]+h6*(dydx[i]+dym[i]+2.0*dym[i]);
    free_vector(yt,1,n);
}

```

자연 연소중인 켈렌내에서 일어나는 물리화학적 현상의 시뮬레이션

```

free_vector(dyt,1,n);
free_vector(dym,1,n);
}

void usr(double x,double y[7],double dydx[7])
{

dydx[1]=(-2.26e2)*(6.27e7*exp(-1.02e4/y[5])*y[1]*.25+1.69e8*exp(-1.23e4/y[5])*y[1]*.28+5.99e14*exp(-2.30
e4/y[5])*y[1]*.17+4.69e6*exp(-1.27e4/y[5])*pow(y[1]*.3,3)*180.66);

dydx[2]=-1.252e13/60.*exp(-8430./y[5])*pow(y[2]/.248-(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)))/(5.12+8.46*(y[
4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)))-14.16*pow(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)),2)),1.81);

dydx[3]=86.937*(6.27e7*exp(-1.02e4/y[5])*y[1]*.25+1.69e8*exp(-1.23e4/y[5])*y[1]*.28+5.99e14*exp(-2.30e4/
y[5])*y[1]*.17+4.69e6*exp(-1.27e4/y[5])*pow(y[1]*.3,3)*180.66);

dydx[4]=(-(y[4]/y[5])*(1/y[6]*(4.43e-3*(y[1]*.41+y[3]*.25+y[2]*1.00)-5.610e-13*pow(y[5],2)*y[7])*y[7]+4.43e
-3/y[6]*((y[5]-293.)*(4.1*(-2.26e2)*(6.27e7*exp(-1.02e4/y[5])*y[1]*.25+1.69e8*exp(-1.23e4/y[5])*y[1]*.28+5.
99e14*exp(-2.30e4/y[5])*y[1]*.17+4.69e6*exp(-1.27e4/y[5])*pow(y[1]*.3,3)*180.66)+.25*(5.09e3/60.)*(6.27e7*
exp(-1.02e4/y[5])*y[1]*.25+1.69e8*exp(-1.23e4/y[5])*y[1]*.28+5.99e14*exp(-2.30e4/y[5])*y[1]*.17+4.69e6*ex
p(-1.27e4/y[5])*pow(y[1]*.3,3)*180.66)+1.00*(-1.252e13/60.*exp(-8430./y[5])*pow(y[2]/.248-(y[4]/pow(10,7
.991-1687./(y[5]-43.)))/(5.12+8.46*(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)))-14.16*pow(y[4]/pow(10,7.991-1687.
/(y[5]-43.)),2)),1.81)))+540.*1.252e13/60.*exp(-8430./y[5])*pow(y[2]/.248-(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.
)))/(5.12+8.46*(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)))-14.16*pow(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)),2)),1.81)
)+5./y[6]*(8.e-5*pow((y[5]-293.)/.4,.25)*(y[5]-293.)+1.355e-12*.97*(pow(y[5],4)-pow(293.,4)))-((2.*1.65e-3
*pow(y[5]/273.,1.75))/(.659*.4*3.70e-3*.11*pow(y[5]/273.,1.75)))*(y[4]-10.50*(y[5]/293.))-((4.43e-3*6.23e4*y[
5])/(.659*18.0*(.11*pow(y[5]/273.,1.75))))*(-1.252e13/60.*exp(-8430./y[5])*pow(y[2]/.248-(y[4]/pow(10,7.99
1-1687./(y[5]-43.)))/(5.12+8.46*(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)))-14.16*pow(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y
[5]-43.)),2)),1.81))/((4.43e-3/(.11*pow(y[5]/273.,1.75)))+(2./y[5])*y[7]-1./(.11*pow(y[5]/273.,1.75)))*(1.75*(
.11*pow(y[5]/273.,1.75))/y[5])*y[7])+y[4]/y[5])*y[7];

dydx[5]=y[7];

dydx[6]=5.610e-13*pow(y[5],2)*y[7];

dydx[7]=1/y[6]*(4.43e-3*(y[1]*.41+y[3]*.25+y[2]*1.00)-5.610e-13*pow(y[5],2)*y[7])*y[7]+4.43e-3/y[6]*((y[5]
-293.)*(4.1*(-2.26e2)*(6.27e7*exp(-1.02e4/y[5])*y[1]*.25+1.69e8*exp(-1.23e4/y[5])*y[1]*.28+5.99e14*exp(-2
.30e4/y[5])*y[1]*.17+4.69e6*exp(-1.27e4/y[5])*pow(y[1]*.3,3)*180.66)+.25*(5.09e3/60.)*(6.27e7*exp(-1.02e4/
y[5])*y[1]*.25+1.69e8*exp(-1.23e4/y[5])*y[1]*.28+5.99e14*exp(-2.30e4/y[5])*y[1]*.17+4.69e6*exp(-1.27e4/y[
5])*pow(y[1]*.3,3)*180.66)+1.00*(-1.252e13/60.*exp(-8430./y[5])*pow(y[2]/.248-(y[4]/pow(10,7.991-1687./
y[5]-43.)))/(5.12+8.46*(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)))-14.16*pow(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)),

```

```

2)),1.81))) + 540.*1.252e13/60.*exp(-8430./y[5])*pow(y[2]/.248-(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)))/(5.12+8.
46*(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)))-14.16*pow(y[4]/pow(10,7.991-1687./(y[5]-43.)),2)),1.81))+5./y[6]*(
8.e-5*pow(((y[5]-293.)/.4,.25)*(y[5]-293.))+1.355e-12*.97*(pow(y[5],4)-pow(293.,4)));
}

```

```

double *vector(int nl,int nh)

```

```

{
    double *v;

    v=(double *)malloc((unsigned)(nh-nl+1)*sizeof(double ));
    if(!v) nrerror("allocation failure in vector()");
    return v-nl;
}

```

```

void free_vector(double *v,int nl,int nh)

```

```

{
    free((char*) (v+nl));
}

```

```

void nrerror(char error_text[])

```

```

{
    fprintf(stderr,"Numerical Recipes run-time error...\n");
    fprintf(stderr,"%s\n",error_text);
    fprintf(stderr,"...now exiting to system...\n");
    exit(1);
}

```