

에틸렌/프로판 대향류 확산화염에서 매연생성특성에 대한 실험적 연구

윤승석* • 이상민* • 황준영* • 정석호**

Soot formation in Counterflow diffusion of ethylene/propane mixtures

S. S. Yoon, S. M. Lee, J. Y. Hwang, S. H. Chung

Key Words : 매연, PAH, LII, LIF, HACA

Abstract

Soot formation characteristics in counterflow diffusion flames of ethylene/propane/nitrogen mixtures have been studied experimentally to investigate the soot formation mechanism. The effect of HACA reaction on PAH and soot growth has been experimentally investigated by using 2-D planar LII and PAH LIF techniques.

1. 서론

실용 연소기에서 연소과정 중에 발생하는 매연(soot)은 환경오염의 주된 원인의 하나이며, 매연이 형성되기 전 단계로 여겨지는 다중고리 방향족 화합물(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)은 돌연변이 유발 요인, 암 발생 원인으로 작용하는 등 인체에 직, 간접적으로 많은 해를 가져온다. 또한 연소기의 형상이 보다 정밀해지고 기능화 되는 현 시점에서 매연의 침적이 기기의 수명과

기능에 큰 영향을 끼치고 있고, 매연 자체가 연소효율 및 열전달에 중요한 역할을 함이 알려졌다. 따라서 화염 속에 존재하는 매연의 생성 메커니즘을 밝히는 일은 매우 중요하며 기존에 많은 연구가 수행되어 왔다.

매연 성장 특징은 화염의 온도, 유동장, 연료의 분자 구조 등 여러 가지에 의해 결정된다. 특히 기존 연구에 의해 에틸렌, 프로판 대향류 확산화염에서 연료측 혼합비에 따라 매연성장 측면에서 상승효과(Synergistic effect)가 나타남이 밝혀졌다.[1] 연료의 열분해 과정에서 에틸렌(C₂H₄) 화염에서는 HACA (Hydrogen - Abstraction - Carbon - Addition)과 관련하여 매연 성장에 중요

* 서울대학교 대학원 기계공학부

** 서울대학교 기계공학과

한 C2 화학종이 많이 발생하며, 반면 프로판(C3H8) 화염에서는 PAH 초기 핵 생성에 중요한 C3 화학종이 많이 발생한다. 따라서 에틸렌과 프로판이 일정한 비율로 혼합된 상태에서는 두 C2, C3 화학종의 상승효과에 의해 각각의 순수 연료에서 보다 많은 양의 매연이 발생한다는 것이 기존 연구에 의해 밝혀졌다.

본 연구에서는 이 연구의 연장선상에서 PAH와 매연의 성장 메커니즘에 대해서 실험적인 방법으로 알아보았다. 이를 위해 에틸렌, 프로판 대향류 확산 화염에서 산화과정이 없는 매연생성화염[2]을 대상으로 매연의 체적분률과 PAH의 농도 분포를 함께 측정했다. 매연의 체적분률을 측정하는데 있어 LII 측정법을 적용하였고, PAH의 농도는 LIF 측정법을 적용하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 버너 및 유량공급부

본 연구에 사용된 버너는 일차원적 매연 분포를 구현할 수 있는 대향류 버너이다. 노즐 입구에서 균일한 유동을 얻기 위해서 단면적 비가 80:1인 두 개의 수축 노즐 버너를 상하 대칭으로 두어 대향류를 형성하였다. 두 수축 노즐 버너의 노즐 직경과 노즐 사이의 거리는 모두 14.2mm로 설정하였다. 또한 안정적인 평면 대향류 화염을 만들기 위해 상하 노즐 주위에 동심 노즐을 두어 질소를 공급하였다. 아래 노즐에서는 질소(27%)로 희석된 C.P.등급 99.9%의 에틸렌과 프로판을, 위 노즐에서는

질소 76%, 산소 24%의 산화제를 각각 20cm/s의 속도로 공급하였다. 화염은 산화과정이 존재하지 않는 매연 성장 화염을 대상으로 하였다. 유량은 습식 가스미터(wet test gas meter)와 버블미터(bubble meter)로 검정된 질량유량계(mass flow controller)와 로타미터(rotameter)를 사용하여 공급하였다.

2.2 LII 측정법 및 PAH LIF

아래 Figure 1.은 LII 및 PAH LIF 실험장치의 개략도이다. LII 신호 발생을 위해 파장 532nm의 Nd:YAG 레이저를 실린더형 렌즈(f:12.7mm)와 볼록렌즈(f:500mm)를 이용하여 노즐 사이의 간격에 맞게 빔을 만든 후 화염 중심에 조사하였다. 신호 계측은 레이저와 동기화된 ICCD 카메라를 사용하였고 잡음을 제거하기 위해 400nm 협대역 필터(FWHM:10nm)를 사용하였다. 레이저 강도는 LII 신호가 포화되는 지점인 $5 \times 10^8 \text{ w/cm}^2$ 로 하였으며, ICCD 카메라의 측정시간(gate time)은 레이저가 화염에 조사된 후 100ns로 하였다.[3]

PAH LIF 실험을 위해 Nd:YAG 레이저와 Dye 레이저를 이용하여 283nm의

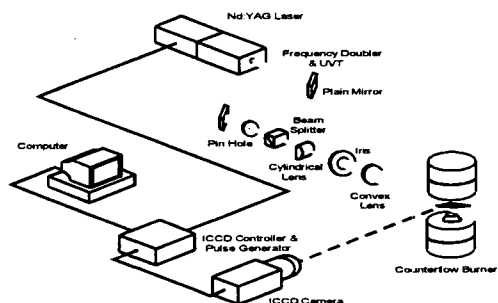


Figure 1. Schematic of LII, LIF optical system

자외선 영역의 빔을 화염에 조사하였다. 광학 시스템은 LII 측정법과 같은 설정으로 하였으며, 레이저 강도는 $1.2 \times 10^8 \text{ w/cm}^2$ 로 일정하게 하였다. LIF 측정 시 ICCD 카메라 앞에 330nm, 360nm, 400nm, 450nm 500nm, 600nm 협대역 필터(FWHM:10nm)를 설치하여 각각의 측정 파장대에서 LIF 이미지를 계측하였다. 산란 신호를 제거하기 위해 WG305 필터를 사용하였으며, ICCD 카메라의 측정시간(gate time)은 레이저가 화염에 조사된 후 30ns로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LII 기법을 이용한 매연의 체적분율을 측정

매연의 체적분율을 측정하는 방법으로 광소멸법이 널리 이용되어 왔다. 하지만 광소멸법에서는 경로 적분된 소멸량을 측정하는 것이므로 한 점에서의 매연 분포를 알아내기 위해서는 복잡한 재구성 과정이 필요하다.[4] 최근 들어 매연의 분포를 계측하는 방법으로 LII 기법이 제시되고 있다. LII 기법은 매연 입자에 레이저 광을 주사한 후 방출되는 흑체복사 에너지를 계측하여 매연의 농도 분포를 얻는 기술으로, 광소멸법과는 달리 재구성 과정을 필요로 하지 않으며, ICCD 카메라를 사용하면 2차원 평면 이미지 계측이 가능하다.[5] 본 실험에서는 LII 측정기술을 사용하여 매연의 체적분포를 구하였다.

Figure 2. 는 에틸렌/질소 대향류 확산 화염에서 측정된 LII 이미지이고, Figure 3. 은 버너 중심 축 선상에서의 LII 신호

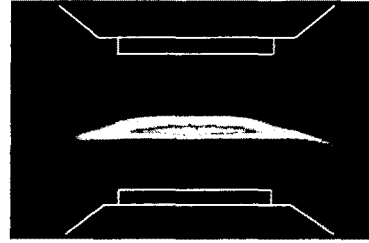


Figure 2. Image of LII in counterflow ethylene/nitrogen mixture

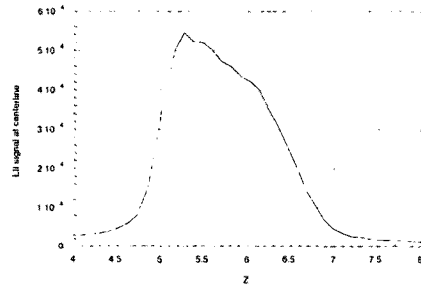


Figure 3. LII signals along the centerline of counterflow ethylene/nitrogen mixture

호 분포를 나타낸다. Z 는 연료 노즐에서부터의 거리로 정의하였다. 화염 특성상 측정부의 LII 신호와 계측부 사이의 두터운 매연층으로 인해 상당한 양의 소멸현상이 나타날 것으로 예상되므로, 다음과 같은 식을 사용하여 측정된 LII 신호를 보정하였다.

$$I_{LII} = I_{ICCD} \exp \left[\int \frac{6\pi\phi E(m)}{\lambda} dx \right]$$

$$E(m) = \text{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]$$

I_{LII} 는 실제 측정부에서의 LII 신호이고, I_{ICCD} 는 ICCD 카메라에서 측정된 소멸된 LII 신호를 나타낸다. ϕ 는 광소멸법으로 구한 매연의 체적분율, m 은

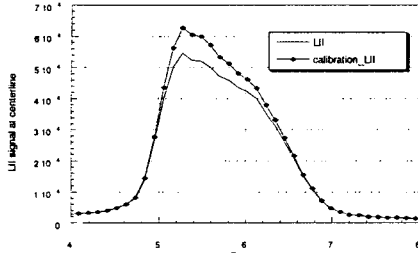


Figure 4. Comparison between LII signals and Integrated LII signals along the centerline of counterflow ethylene/nitrogen mixture

매연의 굴절률로 파장 400nm 에서 실험적으로 알려진 1.399-0.409i 의 값을 사용하였다.[6] Figure 4. 는 이러한 LII 신호의 소멸량을 고려한 매연 분포를 나타내며, LII 측정과는 최대 10% 정도의 차이가 발생한다.

Figure 5. 는 각각 노즐 중심선상에서 광소멸법과 LII 기법을 통해 구한 매연의 분포이다. 이때 광소멸법으로 구한 매연분포는 재구성 결과가 아니라 단순히 경로적분된 양이다. LII 신호와 광소멸 신호에 발생하는 차이는 광소멸 신호의 경우 높이에 따라 일정한 간격으로 경로 적분된 값을 나타내기 때문이다. 대향류 버너에서 매연층은 높이에 따라 평면적으로 일정한 분포를 갖는다. 하지만 매연층의 지름은 각각의 높이에서 다르기 때문에 높이에 따라 경로적분된 결과는 중심부에서의 국부적인 매연 분포와는 차이가 있다. 따라서 광소멸 신호와 마찬가지로 LII 이미지를 반경반향으로 경로 적분하는 과정이 필요하다. Figure 6. 은 LII 이미지를 경로적분하여 광소멸 신호와 비교한 그래프로 LII 기법을 이용하여 매연의 체적분율을 계측하는 것이 국부적인 매연 분포를 계측하는데 있어 유용함을 보여준다.

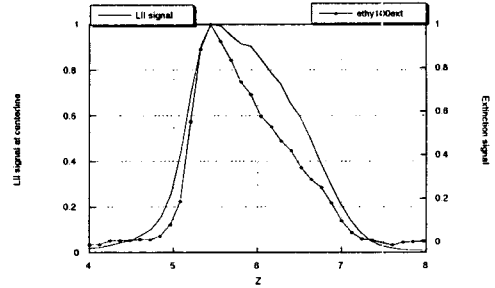


Figure 5. Comparison between extinction and LII signals along the centerline of counterflow ethylene/nitrogen mixture

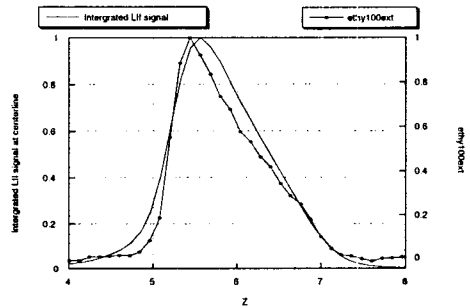


Figure 6. Comparison between extinction and Integrated LII signals along the centerline of counterflow ethylene/nitrogen

다.

본 연구에서는 에틸렌/프로판 비율에 따라서 상대적인 매연의 농도분포를 계측하는 것을 목표로 하였다. 따라서 LII 신호의 정량화[7]는 생략하였으며, 정상적인 매연분포를 계측하여 상대적인 매연량을 비교하였다.

3.2 대향류 버너에서 PAH 측정

PAH 는 탄화 수소계 연료가 매연으로 성장하는 과정의 중간 생성물로 널리

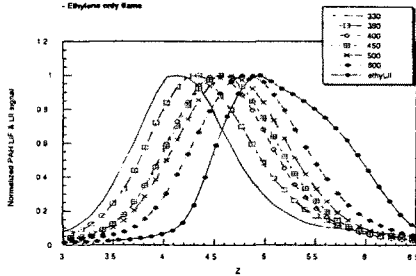


Figure 7. Normalized PAH profiles for various detection wavelengths along the centerline of counterflow ethylene/nitrogen mixture

알려져 있다. 따라서 매연 생성 모델링에서는 연료의 열분해로부터 PAH가 생성되는 과정 및 PAH로부터 매연으로 성장하는 과정의 규명은 매우 중요하며, 최근 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Figure 7.은 에틸렌/질소 대향류 화염에서 측정과장에 따른 PAH LIF 신호와 LII 신호의 분포를 나타낸다. 일반적으로 PAH LIF 측정법에서 여기과장과 측정과장은 중요한 변수로서 작용을 한다. 특히 농도 분포를 계측 하는데 있어 같은 과장에서 여기 했을 경우, 긴 과장대에서 측정할수록 상대적으로 크기가 큰 PAH 군의 농도 분포를 얻을 수 있음이 실험적으로 알려져 있다.[8] 측정과장이 길어짐에 따라 생성 후기의 PAH를 나타냄을 고려한다면 Figure 7.은 PAH 성장 및 매연 생성과정을 잘 나타내는 것으로 보인다. 그래프에서 측정과장이 길어질수록 PAH 신호는 LII 신호에 가까워 짐을 확인할 수 있다. 이 결과는 연료 노즐에서부터 작은 PAH들이 생성되고, 그 후 이 PAH들이 성장하여 결국에서는 매연으로 성장한다는 것을 밝혀준다.[5]

3.3 에틸렌/프로판 혼합화염에서의 매연 생성 특성

에틸렌, 프로판 혼합비에 따른 최대 LII 및 PAH LIF 신호의 변화는 Figure 8. 과 Figure 9. 에서 도시하였다. LII 신호는 프로판 비율 5% 에서 최대값을 가지며, PAH 신호는 프로판 비율 40% 에서 최대값을 갖는다. Hwang 등[1]은 이러한 현상을 C3 화학종에 의한 벤젠 고리 형성과 HACA 반응에 의한 PAH 및 매연 성장 과정의 상승효과로 설명하였다. 즉 프로판이 많은 화염에서는 C3-화학종이 풍부하여 벤젠 고리 형성이 상대적으로 유리하고, 에틸렌량이 많은 화염에서는 상대적으로 온도가 높고 C2H2의 농도도 높기 때문에 HACA 반응에 의한 매연 성장이 유리하다. 따라서 순수 연료에서 보다 에틸렌과 프로판이 어느정도 섞인 화염에서 최대의 매연생성이 발생한다.

한편, 과장에 따른 PAH LIF의 상승효과는 오히려 과장이 커질 수록, 즉 PAH가 더 성장한 부분에서 더욱 심하게 나타난다. Figure 9. 에서 600nm에서

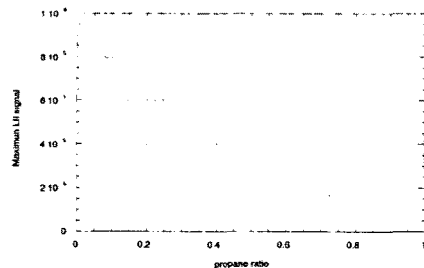


Figure 8. Demonstrating synergistic effect on soot formation as a function of propane ratio in counterflow ethylene/propane/nitrogen mixture

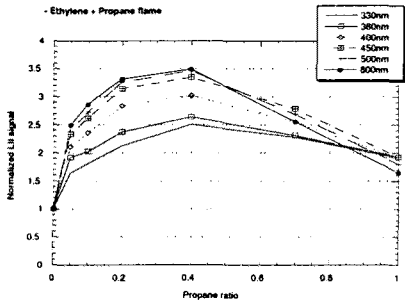


Figure 9. Synergistic effects on Normalized PAH signals for various detection wavelength in ethylene/propane/nitrogen mixtures

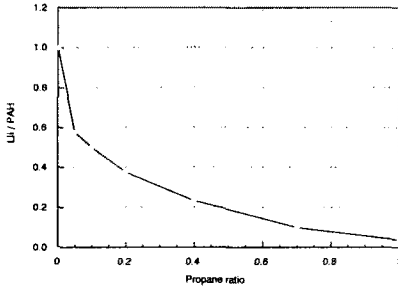


Figure 10. LII/PAH signals as a function of propane ratio

측정한 PAH LIF 신호가 330nm 의 경우 보다 에틸렌/프로판 혼합부에서 더 큰 값을 나타낸다. 이러한 경향은 PAH 성장에 있어서는 HACA 가 그리 중요하지 않음을 보여주는 결과로, 상대적으로 온도가 높고, C₂H₂ 의 농도가 높은 에틸렌 확산화염에서 PAH 성장 속도가 상대적으로 느리게 나타나는 것은 PAH 성장에 있어서 HACA 과정이 주요한 성장 메커니즘이 아님을 나타낸다. 본 실험에서 사용된 매연 생성 화염의 경우 매연 생성/산화 화염에 비해 PAH 성장부의 온도가 상대적으로 낮음이 알려져 있다. 최근들어 초기 PAH 성장에 있어서 HACA 의 중요도가 떨어진다는 논문이 많이 발표 되고 있으며, 이 결과는 이러한 설명에 잘 부합하고 있다.[9]

반면 매연이 성장하는 과정은 PAH 성장과정과는 다르게 나타났다. 이것은 Figure 10. 의 LII 신호와 PAH 신호의 비율을 나타낸 그래프에서 확인할 수 있다. 즉 PAH 에서 매연으로 성장하는 비율은 에틸렌에서 프로판 비율에 따라 지속적으로 감소한다. 따라서 이 결과는 PAH 에서 매연으로의 성장데카니즘 온도에 지속적으로 비례하고, C₂H₂ 농도에 민감한 HACA 반응이 주요함을 밝혀준다.

4. 결론

LII 측정기술과 PAH LIF 기법을 이용하여 에틸렌/프로판/질소 대향류 확산화염에서 매연의 체적분율과 PAH 농도분포를 측정하였다. PAH 신호 계측 시 측정과장을 다르게 하여 상대적으로 크기 분포가 다른 PAH 군을 계측하였고, 이로부터 PAH 에서 매연으로의 성장과정을 실험적으로 확인하였다. 대향류 확산화염에서 에틸렌과 프로판의 비율에 따라 매연 및 PAH 생성에 있어서 상승효과를 확인하였고, 온도에 민감한 HACA 반응이 초기 PAH 성장보다는 PAH 로부터 매연으로 성장하는 메커니즘에 더 주요함을 확인했다.

후기

본 연구는 한국생산기술연구원의 연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) J.Y. Hwang, S. H. chung, and W. Lee, twenty-seventh symposium (international) on combustion, pp 1531-1538, 1998
- (2) K. T. Kang, J. Y. Hwang, S. H. Chung, and W. N. Lee, Combust. Flame 109, pp.266-281(1997)
- (3) Randall L. Vander Wal, Applied Optics, Vol. 35, No. 33, pp. 5548-6559(Nov. 1996)
- (4) R. Goulard, and P. J. Emmerman, Inverse Scattering Problems in Optics, H.P. Baltes, Ed., Springer Verlang, Berlin, PP 215-235(1980)
- (5) Randall L. Vander Wal., Kirk A. Jensen and Mun Y. Choi, Combust. Flame 109, p 399-414(1997)
- (6) B. J. Stagg and T. T. Charalampopoulos, Combust. Flame 94, pp 381-396(1993)
- (7) M. Y. Choi, and K. A. Jensen, Combust. Flame 112, pp 485-491(1998)
- (8) K. C. Smyth, C. R. Shaddix and D. A. Everest, Combust. Flame 109, pp 399-414(1997)
- (9) C. S. Mcenally, L.D. Pfefferle, twenty-seventh symposium (international) on combustion,2000(to be published)