다양한 연료의 혼합에 따른 대향류 확산화염에서의 PAH 및 매연생성 특성

윤승석* · 이상민* · 정석호**†

Effect of Fuel Mixing on PAH and Soot Formation in Counterflow Diffusion Flames

Yoon, S. S., Lee, S. M. and Chung, S. H.

ABSTRACT

In order to investigate the effect of fuel mixing on PAH and soot formation, four species of methane, ethane, propane and propene have been mixed in counterlfow ethylene diffusion flame. Laser-induced incandescene and laser-induced fluorescene techniques were employed to measure soot volume fraction and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentration, respectively. Results showed that the mixing of ethane (or propane) in ethylene diffusion flame produces more PAHs and soot than those of propene, even though the propene diffusion flame produces more PAHs and soot than that of propane and ethane. Considering that propene directly dehydrogenates to propargyl radical, this behavior implied that the enhancement of PAH and soot formation by the fuel mixing of ethylene and ethane (or propane) cannot be explained by propargyl radical directly dehydrogenated from ethane (or propane).

1. 서 론

연소 과정에서 연료의 열분해로부터 생성되는 벤젠을 비롯한 다중고리방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) 는 매연의 전구물질 (precursor) 로 알려져 있다 [1-3]. 매연의 생성모델을 개발하기 위해서는 중간 생성물인 PAH 화학종들의 생성경로를 정확히 파악하는 과정이 선행되어야 하며, 이와 관련된 많은 연구가 진행되었다.

확산화염에서는 일반적으로 연료의 열분해를 거쳐 벤젠 및 나프탈렌 등의 초기 방향족고리가 형성되고, 이 고리가 표면 성장 그리고 응집 등의 반응으로 매연입자를 발생시키는 것으로 이해되고 있다. 초기 벤젠고리 생성 및 PAH 의 성장경로로 화염 내부에서 높은 농도를 유지하는 아세틸렌 (C_2H_2) 의 역할이 강조되어 왔으며, 특히 Frenklach [4] 등에 의해 제안된 H-abstraction -C_2H_2 addition (HACA) 반응은 PAH 의 생성 뿐 아니라 성장에서도 주요한 성장 경로로서 주목받아왔다. 하지만 최근에 PAH 생성 및 성장 경로에서 HACA 반응과 더불어 프로파길 (C_3H_3), 사이클로펜타디엔 (c-C_5H_5) 등 홀수탄소원자경로 (odd-carbon atom pathways) 의 중요성이 제안되었으며 [5-7], 이 연구 결과는 화염 내부에 아세틸렌의 농도뿐만 아니라 홀수탄소원자의 농도도 PAH 및 매연의 생성특성을 규명하는데 있어 중요한 요소로 고려되어야 한다는 것을 보여준다.

본 연구그룹 [8] 에서는 에틸렌과 프로판을 연료로 하는 대향류 확산화염에서 두 연료를 혼합했을 때 PAH 와 매연의 생성에서 상승효과가 나타남을 규명하였다. 초기 연료의 열분해 과정

* 서울대학교 기계항공공학부 대학원
** 서울대학교 기계항공공학부
† 정석호, shchung@snu.ac.kr

에서 탈수소화 반응 (dehydrogenation reaction) 에 의해 에틸렌 화염에서는 상대적으로 다량의 아세틸렌이 생성되며, 반면 프로판 화염에서는 상대적으로 다량의 프로파길이 생성된다. 따라서 두 연료를 혼합했을 때 나타나는 상승효과는 아세틸렌에 의한 HACA 반응 경로와 프로파길에 의한 홀수탄소원자경로의 상호간의 중요성을 실험적으로 잘 보여주었다.

최근 에틸렌과 에탄의 동축류 혼합화염에서 상승효과가 나타남이 보고 되었는데 [9], 에탄 화염에서는 프로판 화염과는 달리 프로파길 화학종으로의 탈수소화 반응경로가 존재하지 않기 때문에, 에틸렌과 에탄의 혼합화염에서 나타나는 상승효과를 해석하기 위해서는 또 다른 반응경로에 대한 해석이 필요함을 보여주었다. 한편, 에틸렌 부분 예혼합한 화염 [10] 에서도 산화제를 소량 혼합했을 때 PAH 와 매연이 증가하는 현상이 나타났다. 에틸렌 연료는 탈수소화 반응에 의해 주요하게 아세틸렌으로 열분해 되지만, 혼합된 산화제는 에틸렌의 탄소결합을 분해하는 반응식 (1) 의 반응률을 촉진시킬 수 있기 때문에 추가적으로 C_1 화학종을 공급하고, 반응식 (2) 에 의해 프로파길의 농도를 증가시킬 수 있다. 따라서, 이 결과는 프로파길의 생성경로에서 C_1 화학종의 중요성을 제시하고 있다.

(1) $C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + OH$

(2) $C_2H_2 + CH_2 \rightarrow C_3H_3 + H$

하지만, 에틸렌과 메탄이 혼합된 동축류 화염에서는 매연 생성에서 상승효과가 발견되지 않았고 혼합에 따라 단조 감소하는 경향을 보인 것으로 볼 때 [9], C_1 화학종에 의한 프로파길 생성 경로는 확실하게 규명되지 못한 상태이다.

본 연구에서는 에틸렌 대향류 확산 화염에 에탄, 프로판 그리고 추가적으로 메탄과 프로펜을 혼합하여 PAH 및 매연의 생성특성을 규명하는 연구를 수행하겠다. 에틸렌 화염에 혼합되는 각각의 연료들은 서로 다른 분자구조를 가지고 있기 때문에, 연료의 열분해 과정에서 많은 차이가 있을 것이다. 따라서 여러 혼합화염에서 나타나는 연료의 열분해 경로를 비교 분석한다면 혼합 화염에서 기존에 정확히 규명되지 못했던 PAH 및 매연의 생성특성에 대한 해석이 가능할 것이다.

2. 실험장치 및 방법

실험장치는 버너 및 유량공급부와 매연 및 PAH 측정장치로 구성되어 있다. 버너는 동축 대향류 버너로서 노즐 출구에서 균일한 유동을 얻기 위해 단면적 비가 80:1 인 두 개의 수축-확대 노즐을 상하 대칭으로 배치하여 대향류를 형성하였다. 두 노즐의 직경 및 노즐 사이의 간격은 모두 14.2 mm 이다. 하부 노즐에서는 C. P. 등급의 메탄 (>99.9%), 에탄 (>99.9%), 에틸렌 (>99.9%), 프로판 (>99.5%) 그리고 프로펜 (>99.9%) 의 혼합 기체를, 상부 노즐에서는 질소 76%, 산소 24% 의 산화제를 각각 20 cm/s 의 평균유속으로 공급하였다. 안정적인 평면화염을 형성하고 연료 및 산화제를 주위 공기로부터 차단하기 위하여 상하 노즐 주위에 위치한 동심 노즐로부터 질소를 공급하였다. 여러 연료의 혼합비를 변화시키며 매연 및 PAH 의 농도분포를 계측하였는데, 혼합비 β 는 혼합된 연료의 탄소수 $m_{c,prop}$ 와 전체 탄소수 $m_{c,tot}$ 의 비로 정의 하였다. 유량조절을 위해 습식 가스미터로 검정된 질량유량계 (mass flow controller) 를 사용하였다.

매연 농도분포의 계측을 위해 레이저유도 적열 (laser induced incandescence : LII) 을 적용하였다. 이는 매연입자에 고 에너지밀도의 레이저광이 조사된 후 냉각되는 과정에서 방출되는 복사에너지의 강도가 매연의 체적분율에 비례하는 것을 이용한다 [11]. 입사광으로는 Nd:YAG 레이저의 2차 조화광인 532 nm 를 사용하였고, 실린더형 렌즈와 볼록렌즈를 이용하여 평면광을 만들었다. 입사광의 강도는 평면 빔 구배의 영향을 최소화하기 위하여 레이저 광의 강도를 변화시키면서 LII 신호가 포화되는 5×10^8 W/cm^2 로 설정하였다 [12]. 복사 신호의 계측에는 동기가 가능한 ICCD 카메라를 사용하였으며, PAH 형광 및 매연산란 신호로부터의 잡음을 제거하기 위해 카메라 앞에 협대역 필터 (narrow band pass filter, FWHM = 10 nm) 를 사용하여 400 nm 부근의 복사신호를 측정하였다. ICCD 카메라의 측정시간 (gate time) 은 매연입자 크기의 영향을 줄이기 위하여 측정지연 (gate delay) 없이 레이저가 화염에 조사된 후 100 ns 동안 측정하였다 [12].

PAH 농도분포의 계측에는 레이저유도 형광 (laser induced fluorenscene : LIF) 을 적용하였다. 입사광으로는Nd:YAG 레이저와 색소 레이저를 이용하여 283 nm 의 자외선 영역의 빔을 화염에 조사하였다. 광학시스템의 기본 구성은 LII 측정법과 동일하며, LII 신호를 제거하기 위해 레이저광의 강도는 1.2×10^8 W/cm^2 로 상대적으로 약하게 설정하였다. PAH LIF 측정 시 ICCD 카메라 앞에 450nm 의 협대역 필터 (FWHM = 10 nm) 를 설치하여 PAH 의 이미지를 계측하였다. ICCD 카메라의 측정시간은 레이저가 화염에 조사된 후 30 ns 로 하였다

3. 결과 및 고찰

3.1 연료 혼합에 따른 매연 및 PAH 의 생성특성

순수 에틸렌 대향류 확산화염에서 ICCD 카메라를 이용하여 계측한 매연 PAH LIF (측정 파장 450 nm) 및 매연 LII의 이미지를 Fig. 1 에 나타내었다. PAH LIF 신호는 매연 LII 신호보다 연료 노즐에 가까운 부분에서 최대값을 갖는다. 이 결과는 매연이 생성되기 이전에 PAH 는 최대치를 이루며 매연생성단계에서 감소하게 됨을 나타내며, 이로부터 형광신호를 방출하는 PAH 화학종들이 매연생성과 밀접한 관계를 갖게 됨을 추측할 수 있다 [13].

Figure 2 에 에틸렌과 에탄이 혼합된 대향류 확산화염에서 노즐 중심선상에서의 PAH LIF 및 LII 분포를 나타내었다. 에틸렌 화염에 에탄이 혼합되었을 경우 순수 에틸렌 화염에 비해 보다 많은 양의 PAH 와 매연이 생성됨을 알 수 있는데, 이 결과는 기존에 동축류 화염 [9] 에서 나타난 결과에 잘 부합하였다. 두 연료의 혼합에 따른 PAH 와 매연의 생성특성을 나타나기 위해 혼합비에 따른 노즐 중심선상에서의 최대 PAH LIF 및 매연의 신호를 Fig. 3 에 나타내었다. PAH 신호는 에탄비가 β = 0.4 에서 최대가 되며, 반면에 LII 신호는 에틸렌 화염에 소량 (β = 0.05) 의 에탄을 혼합하였을 경우 최대값을 갖는다.

에틸렌과 에탄의 혼합화염에서 나타나는 상승효과는 에탄에는 프로판과는 다르게 프로파길로의 탈수소화반응이 존재하지 않기 때문에, 에탄 연료의 탈수소화반응으로는 상승효과를 해석하기가 불가능 하다. 에틸렌 부분 예혼합 화염에서 혼합된 산화제는 C_1 화학종의 새로운 공급원이 될 수 있으며 (반응식 (1)), 에틸렌에서 탈수소화반응으로 생성되는 아세틸렌과 반응하여 프로파길을 생성하는 반응 경로 (반응식 (2)) 로 인해 PAH 및 매연의 생성을 증가 시켰다. 따라서 에틸렌에 에탄을 혼합할 때도 에탄 연료에 의해 C_1 화학종의 농도가 증가될 수 있는데, 이를 확인하기 위해서는 에탄에서 탈수소화 반응으로 아세틸렌으로 진행되는 경로와 탄소결합이 분해되어 C_1 화학종으로 열분해 되는 경로의 상호간의 중요도를 이해해야 한다. 기존의 에틸렌과 프로판 화염에서 나타나는 상승효과에서 프로판의 탈수소화반응에 의한 프로파길로의 반응경로만을 고려하였는데, 프로판의 탄소결합이 분해 되어 C_1 화학종으로 열분해 되는 반응 경로 또한 혼합 화염내의 프로파길의 농도를 증가시킬 수 있는 주요한 원인이 될 수 있으므로, 에틸렌 화염에서 여러 연료를 혼합했을 때 나타나는 PAH 및 매연의 상승효과를 보다 정확하게 해석하기 위해서는 혼합된 연료의 열분해 경로에 대한 보다 구체적인 연구가 필요하다.

Figure 1. Direct poto of LII (left) and PAH LIF (right) images in counterflow ethylene diffustion flame

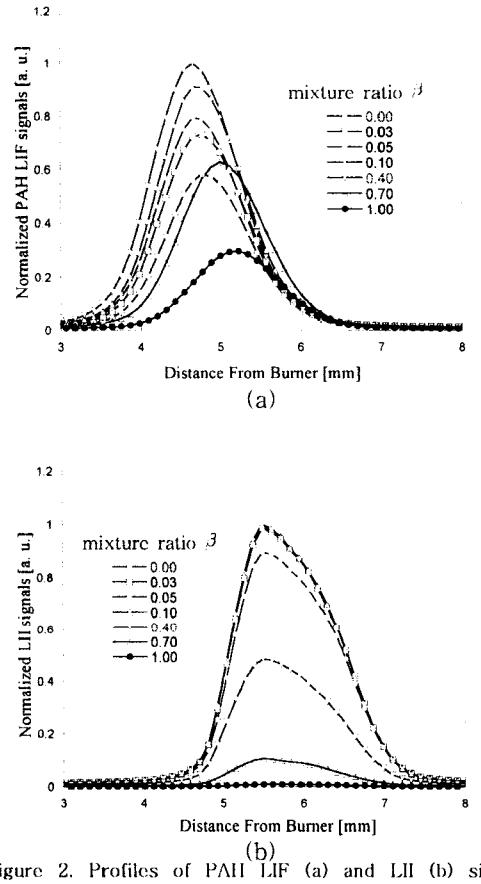

Figure 2. Profiles of PAH LIF (a) and LII (b) signals along the centerline of burner for various mixture ratios in the mixture flames of ethylene and ethane

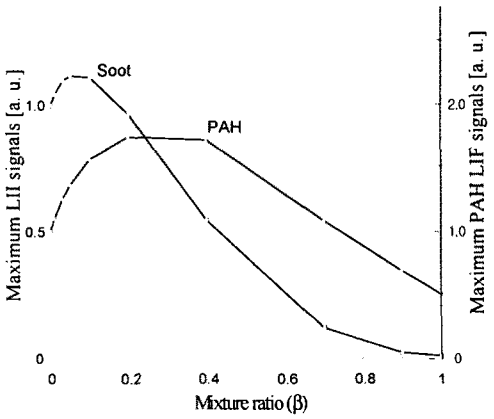

Figure 3. Maximum PAH LIF and LII signals in the centerline for the mixture flames of ethylene and ethane

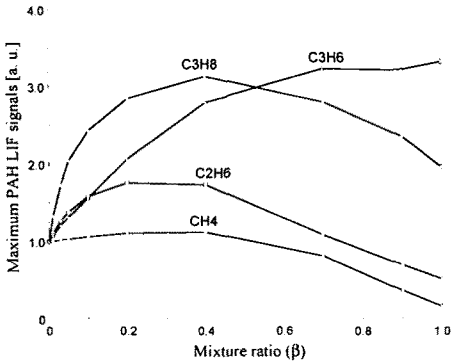

Figure 4. Maximum PAH LIF signals in the centerline of burner for the mixture flames of ethylene and methane/ethane/propane/propene

에틸렌 확산 화염에 프로판이 혼합될 때 탈수소화 반응으로 인한 프로파길 생성 경로와 탄소결합이 분해 되어 추가적으로 공급되는 C_1 화학종으로 인한 프로파길 생성 경로의 상대적인 중요도를 해석하기 위해 에틸렌 화염에 프로펜과 메탄을 각각 혼합하는 실험을 추가적으로 수행하였다. 프로펜은 프로판에서 프로파길로의 탈수소화 반응의 중간 생성물이기 때문에 프로판이 혼합된 경우에 비해 보다 많은 양의 프로파길을 공급할 수 있으며, 반면 메탄은 연료 자체가 C_1 화학종이기 때문에 혼합시 상대적으로 다량의 C1 화학종으로 열분해 될 것이다.

에틸렌 화염에 메탄, 에탄, 프로판 그리고 프로펜을 혼합했을 때 나타나는 노즐 중심선상에서의 최대 PAH LIF 및 매연의 신호를 에틸렌 화염의 최대 신호로 규준화 하여 각각 Fig. 4 와 5 에 나타내었다. 에틸렌 화염에 소량의 에탄과 프로판이 혼합될 때 프로펜을 혼합했을 때 보다 많은 양의 PAH 와 매연이 생성되는 특징이 나타났다. 혼합비 β = 1 인 화염을 비교할 때 프로펜 화염이 프로판과 에탄 화염에 비해 보다 많은 양의 PAH 와 매연을 생성하였고, 프로펜이 탈수소화 반응에 의해 상대적으로 다량의 프로파길을 공급할 수 있다는 점을 고려하면, 에틸렌 화염에 프로펜을 혼합했을 때 가장 많은 양의 PAH 와 매연이 생성되어야 하지만, 반대로 에탄과 프로판을 혼합했을 때 보다 많은 양의 PAH 와 매연이 생성 되었다. 이 결과는 프로판에서 탈수소화반응에 의한 프로파길 생성만으로는 프로판이 혼합된 화염에서 나타나는 PAH 와 매연의 상승효과를 설명할 수 없음을 보여준다. 특히, 에탄이 혼합될 경우에도 오히려 프로펜 혼합화염보다 혼합비가 작은 영역에서 상대적으로 다량의 PAH 와

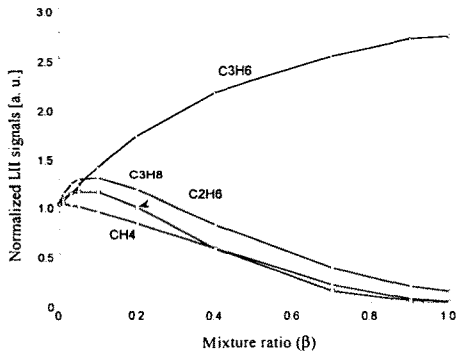

Figure 5. Maximum LII signals in the centerline of burner for the mixture flames of ethylene and methane/ethane/propane/propene

매연이 생성됨을 고려할 때, 이 결과들은 앞서 제시하였던 에탄과 프로판 연료의 탄소결합의 분해로 인한 C_1 화학종에 의한 프로파길로의 생성 경로가 상대적으로 중요시 될 수 있음을 보여준다. 한편, 에틸렌 화염에 메탄을 혼합했을 경우 이전의 동축류 화염에서의 실험 결과와 마찬가지로 매연 신호는 혼합비에 따라 단조 감소하였지만, PAH 의 신호에서는 다른 연료에 비하면 작지만 혼합비에 따라 약간의 상승효과가 나타남을 볼 수 있다. 하지만 에틸렌에 혼합된 메탄은 탈수소화반응에 의해 다른 연료에 비해 다량의 C_1 화학종을 공급할 수 있다는 점을 고려할 때, 메탄을 혼합했음에도 불구하고 PAH 및 매연의 생성이 크게 증가하지 않았다는 사실은 앞서 제시하였던 C_1 화학종에 의한 프로파길의 생성 경로

의 중요성과 잘 부합하지 않는 문제점을 보여 준다.

Fuel	Breakup bond	BDE[KJ/mol]
CH_4	C-H	438.6
C_2H_6	C-H	423.6
	C-C	376.1
C_3H_8	C-H	423.5
	C-C	371.3
C_2H_4	C-H	465.1
	C=C	732.5
C_3H_6	C-H	368.3
	C-C	424.9

Table 1. Bond Dissociation Energy for methane, ethane, propane and propene

3.2 에틸렌 화염에 혼합된 연료의 열분해 과정에 대한 고찰

에틸렌 대향류 화염에 혼합된 메탄, 에탄, 프로판 그리고 프로펜 연료에서 나타나는 열분해 과정을 보다 정확하게 해석하기 위해 혼합된 연료에 대한 결합분해에너지 (bond dissociation energy, BDE) 를 Table 1 [14] 에 나타내었다. 각각의 연료에서 탄소 결합 (C-C) 과 탄소와 수소의 결합 (C-H) 의 BDE 를 나타내었는데, BDE 는 결합을 분해하기 위해 필요한 최소한의 에너지를 의미하기 때문에, 연료에 대한 두 결합의 에너지를 비교한다면 상대적으로 어떠한 결합이 보다 강하게 혹은 약하게 결합되어있는지를 알 수 있을 것이다.

확산화염에서 연료의 열분해 과정은 일반적으로 탈수소화반응과 탄소결합의 분해반응의 두 가지로 진행되는데, 각각의 연료에서 C-H 와 C-C 의 BDE 를 비교한다면 상대적으로 어떤 반응경로의 반응률이 좀더 빠르게 진행될 수 있는지에 대한 객관적인 지표가 될 수 있다. 연료에 따른 C-C 결합과 C-H 결합에너지의 BDE 를 비교했을 때, 에탄과 프로판 연료는 탄소결합의 분해반응이 좀더 빠르게 진행될 수 있고, 반면 에틸렌과 프로펜 화염은 탈수소화반응이 좀더 빠르게 진행될 수 있음을 알 수 있다. 특히, 메탄은 다른 연료에 비해 상대적으로 높은 BDE 를 가지고 있고, 프로판 그리고 에탄의 C-C 결합의 에너지와 비교할 때도 상대적으로 강하게 결합되어 있다는 점을 고려하면, 메탄 연료에서 탈수소화반응에 의한 C_1 화학종의 생성 경로는 상대적으로 느리게 진행될 것이다. 따라서 앞서 에틸렌 화염에 메탄을 혼합한 화염에서 혼합 시 다른 연료에 비해 상대적으로 다량의 C_1 화학종이 생성될 수 있다고 가정하였는데, BDE 를 고려하면 메탄의 C-H 결합은 상대적으로 강하게 결합되어 있기 때문에 다른 연료에 비해 다량의 C_1 화학종이 생성될 수 있다는 가정에는 모순이 있다. 결국 각각의 연료에서 보다 빠르게 진행될 수 있는 열분해과정을 고려하면, 에틸렌 화염에 프로판과 에탄이 첨가될 때 C_1 화학종의 생성률이 빠르게 진행될 것이며, 반응식 (2) 에 의해 다량의 프로파길을 생성할 수 있음을 알 수 있다. 또한 프로펜을 혼합했을 때보다 에탄과 프로판을 혼합했을 때 보다 많은 양의 PAH 와 매연이 생성된 실험 결과는 C_1 화학종에 의한 프로파길 생성 경로의 중요성을 확인 시켜준다.

4. 결 론

에틸렌과 에탄의 혼합화염에서 나타나는 PAH 와 매연의 상승효과를 해석하기 위해, 에탄의 탄소결합이 분해 되어 생성되는 C_1 화학종의 중요성이 제시되었다. C_1 화학종은 에틸렌의 탈수소화반응으로 주요하게 생성되는 아세틸렌과 반응하여 프로파길의 새로운 공급원이 된다. 에틸렌 화염에 에탄과 프로판이 혼합됐을때 프로펜보다 많은 양의 PAH 와 매연이 생성되었는데, 이는 프로펜 연료가 탈수소화반응에 의해 상대적으로 다량의 프로파길 화학종을 공급할 수 있다는 사실을 고려하면, 에탄과 프로판이 혼합될때 추가적으로 생성되는 C_1 화학종에 의한 프로파길 생성경로가 오히려 프로판 혹은 프로펜으로부터 탈수소화반응에 의해 생성되는 프로파길 생성경로보다 빠르게 진행됨을 의미한다.

후 기

본 연구는 서울대 기계항공공학부의 BK-21 프로그램의 지원을 받아 수행하였다.

참고문헌

[1] Randall L. Vander Wal., Jensen K. A., and Choi, M. Y., Combust. Flame 109:399-414(1997)

[2] McEnally, C. S., and Pfefferle, L. D., Combust. Sci. Tech. 128:257-278 (1997)

[3] Glassman, I., 22th Proceedings of Combustion Institute, 1988, pp. 295-311

[4] Frenklach, M., Clary, D. W., William, C., Gardiner, J. R., and Stephen, E. S., 20th Proceedings of Combustion Institute, 1984, pp. 887-901

[5] D'Anna, A., Violi, A., and D'Alessio, A., Combust. Flame 121:418-429(2000)
[6] Miller, J. A., 26th Proceedings of Combustion Institute, 1996, pp 461-480
[7] Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Lutz, A. E., Vincitore, A. M., and Senkan, S. M., 27th Proceedings of Combustion Institute, 1998, pp 605-613
[8] Lee, S. M., Yoon, S. S., Hwang, J. Y., and Chung, S. H., Combust. Flame, accepted
[9] Hwang, J. Y., Lee, W., Kang, H. G. and Chung, S. H., Combust. Flame 114:370-380(1998)
[10] Hwang, J. Y., Chung, S. H., and Lee, W., 27th Proceedings of Combustion Institute, 1998, pp 1531-1538
[11] Melton, L. A., Applied Optics, vol. 23, pp. 2201-2208 (1984)
[12] Randall L. Vander Wal, Applied Optics, Vol. 35, No. 33, pp. 5548-6559 (1996)
[13] Smyth, K. C., Shaddix, C. R., and Everest, D. A., Combust. Flame111:185-207 (1997)
[14] John Wiley & Sons, Inc., "Organic Chemistry", 7th edition