

에틸렌 층류 확산화염의 복사경계조건에 따른 매연생성 및 산화특성

이춘범* · 남연우** · 이원남*** · 신현동****

Soot Formation and Oxidation of an Ethylene Laminar Diffusion Flame with Different Radiation Boundary Conditions

Chun Beom Lee^{*}, Youn Woo Nam^{**}, Wonnam Lee^{***}, Hyun Dong Shin^{****}

ABSTRACT

The soot formation and oxidation characteristics with different radiation boundary conditions have been studied experimentally in a co-flow ethylene/air laminar diffusion flame. The boundary conditions are two cases, one is a fully refractive radiation boundary condition by a polished aluminum cylinder(AL) and the other is a fully absorbing radiation boundary condition by a black body cylinder(BB). The AL case compared with BB condition show the lower inception point, denser soot volume fraction, wider and longer annular soot area owing to the reabsorption of radiating energy.

Key Words : Soot, Radiation, Ethylene diffusion flame

1. 서론

산업사회의 발달에 따라 화석연료를 사용하는 연소기 및 동력발생장치의 사용이 급증하고 있으나 연소과정에서 발생하는 매연의 배출은 사회적 문제를 야기 시키고 있다. 매연은 연소과정 중에 생기는 유해물질로서 대기를 오염시키고 폐암 등을 유발하는 원인물질로 판명되어 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

연소장 내에서 가스상의 연료가 어떠한 과정을 거쳐 액체상의 증합체로, 다시 고체상의 매연으로 성장하고 산화과정을 거쳐 가스상으로 소멸하여 가는지를 규명하는 일은 화학적인 복잡성과 나노 입자 크기인 매연의 거동을 측정하기가 매우 어려워져 아직까지 완벽하게 정립되어 있지 않은 연구 분야이다. 그리고 매연의 생성과 산화특성에 대한 미시적인 이해도 중요한 연구 분야이지만, 응용공학적 관점에서 보면 어떻게 매연의 발달과정을 제어하여 에너지의 이용 효율을 높이고 매연 및 유해가스의 배출을 낮출 수 있는지도 중요한 연구 분야이다.

축열식 버너와 같은 고온연소 장치는 연소용 공기의 온도가 매우 높고, 또한 고온의 외벽이 radiation shield 기능을 하여 일반적인 연소특성과는 다른 특성을 갖는 효율이 높은 연소방식으로 활용되고 있다. 실제의 경우 로(爐)내의 연소기에서는 연소과정 중에 적절한 매연의 존재는 로(爐)내에서의 복사열전달 효율을 높이는 것으로 알려져 있다. 따라서 매연의 생성, 발달 및 산화과정을 제어할 수 있다면 연소효율을 증대시키면서 매연 및 유해가스의 배출을 최소화 시킬 수 있는 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 특히 복사열손실량에 따라 매연의 생성·산화특성이 변하고 이로 인하여 화염의 온도장이 변할 것으로 예측되나 이에 대한 연구사례는 많지 않은 실정이다. 따라서 본 연구는 복사열손실량의 변화에 따른 매연과 PAH의 특성을 파악하기 위하여 Fig. 1과 같이 에틸렌 층류 확산화염에서 복사경계조건(① 방사된 복사 에너지를 흡수하여 방사된 복사 에너지의 재흡수가 없는 black body type(BB, 흡수율~1.0) 실린더와 ② 방사된 복사 에너지를 반사시키어 그 중 일부를 재흡수하는 알루미늄 Mirror type(AL, 반사율~1.0) 실린더)에 따른 매연의 생성, 성장 및 산화특성을 파악하였다.

* 자동차부품연구원 동력시스템실

** 단국대학교 대학원

*** 단국대학교 기계공학과

**** 한국과학기술원 기계공학과

† 연락처: cblee@katech.re.kr

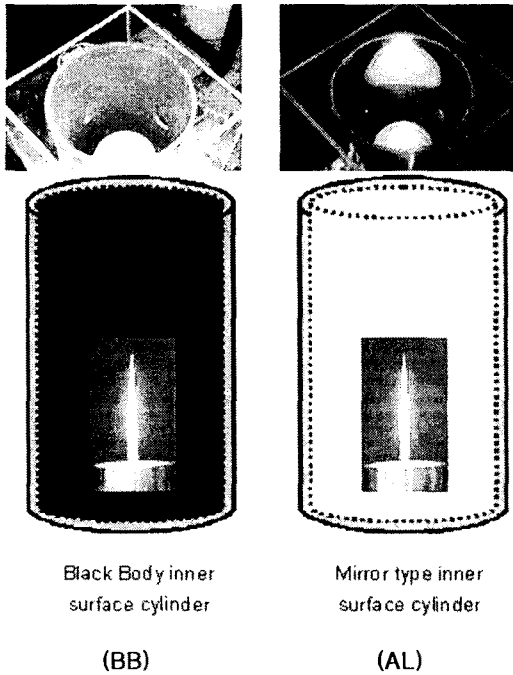


Fig. 1 Cylinder for different radiation conditions

2. 기존연구

매연은 열해리에 의해 생성된 과농상태의 전구 물질(PAH 등)이 현재까지 예측된 화학적 반응속도보다 매우 빠른 급속중합에 의해 초기매연이 생성(nucleation)되며, 생성시의 C₂H₂ 흡착에 의해 급속한 표면성장이 이루어진다고 알려져 있다.^(1,2)

열해리에 의해 생성된 라디칼 및 PAH 등의 전구물질은 액상 또는 타르와 같은 투명한 초기매연으로 급격하게 변하는데 초기매연은 밀도가 1.2g/ml정도이고, C/H비는 2정도 되는데 이러한 초기매연은 투명하여 흡수율이 매우 적은 특성을 지니고 있다. 또한 탄화된 매연입자들은 실모양의 매우 불규칙한 응집된 형상을 가지며 밀도는 1.8g/ml이며, 흡수계수는 0.6정도, C/H비는 6~8 정도로서 고온의 화염장내에서 방사율이 커서 많은 복사열손실을 일으키고 있다.

매탄을 연료로 사용하는 난류 확산화염에서 연료를 예열할 경우 복사열전달율((복사열손실량)/(총 열발생율))은 예열온도의 증가에 따라 선형적으로 비례하여 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 예열에 따라 연료의 열해리로 매연의 전구물질의 생성율이 증가하여 매연의 생성점이 빨

라지고, 고온에 따른 복사열전달율이 증가하기 때문이다.⁽³⁾

복사효과에 의한 현상을 살펴보면, 아르곤으로 희석한 메탄을 연료로 사용한 농축류 층류 확산 화염의 경우 복사열손실을 무시하면 화염의 최대 온도는 122K증가하고, 최대 매연체적분율은 3배로 증가하며, 아세틸렌과 벤젠의 최대농도가 각 45%, 22% 증가하는 계산결과를 얻었다. 농축류 에틸렌 층류 확산화염에 복사가 매연생성에 미치는 효과를 계산하기 위하여 Fengshan Liu et al. 은 등방성을 갖는 optically thin radiation model을 적용한 계산결과 최고온도가 실제 화염온도보다 120K정도 낮은 결과를 보여주었다. 이는 고온의 화염으로부터의 진도와 복사에 의해 노즐출구 가스온도가 100K정도 상승하여 초기조건을 변화시키는 현상을 반영하지 못하기 때문이라고 설명하고 있다.⁽⁴⁻⁷⁾

Figure 2는 CARS로 측정된 온도분포와 가스상 또는 매연의 복사효과에 따른 온도분포를 나타내고 있다. 여기에서 그림 (a)는 CARS로 측정된 온도분포, (b)는 가스상에 의한 복사효과만을 무시한 계산결과, (c)는 매연에 의한 복사효과만을 무시한 계산결과이다. 실험값과 복사효과를 무시한 그림 (a) 및 (d)을 비교하여 보면 복사열손실은 매연의 생성, 성장 및 산화 전 과정에 큰 영향을 미치며 특히 화염 중앙부분의 화염온도를 400K정도 낮추는 역할을 하고 있다. 그리고 가스에 의한 복사효과(그림 (c))보다 매연에 의한 복사효과(그림 (b))를 고려한 경우가 실험값과 더 유사한 분포를 보이는 것으로 보아 매연에 의한 복사효과가 가스에 의한 복사효과보다 큰 것으로 판단된다.

매연에 의한 복사효과(Fig. 2 (b))를 살펴보면 Z~3cm에서의 온도가 실험값보다 낮은 값을 보이는데 이것은 이 지역에서의 가스상 특히, H₂O에 의한 열손실을 고려하지 않았기 때문이며, Z~6cm 근처에서 hot spot(Fig. 2 (c))이 생긴 이유는 CO가 CO₂로 산화하여 CO₂농도가 높은 지역이나 이에 대한 복사열손실을 무시했기 때문에 복사열손실이 적어 높은 온도를 갖는다.

Figure 3과 같이 광소멸법으로 측정된 매연농도와 계산결과와의 차이점을 살펴보면 ① 가스상의 복사를 무시하면(Fig. 3 (b)) 즉, 매연에 의한 복사만을 고려하면 annular 지역에서의 매연의 최고 농도가 크게 증가하고 두께가 두꺼워지며 화염의 높이는 실험값보다 약간 낮은 수준이다. 그러나 ② 매연에 의한 복사를 무시하면(Fig. 3 (c)) 즉, 가스상에 의한 복사만을 고려하면 annular 지역에서의 매연의 최고 농도는 약간 증가하나 화염의 높이는 크게 낮아지는 경향을 보

이고 있다. 즉, 복사열손실에 의하여 annular region 에서의 매연의 농도와 두께가 감소하고, 중심축 상에서의 매연농도가 상승하여 균일화 되고 화염의 길이도 길어지는 것으로 볼 수 있고, 매연에 의한 복사효과가 가스상 보다 큼을 알 수 있다.¹⁴⁾

3. 실험 장치 및 측정기법

본 연구에서는 노즐출구 가스온도의 예열과 복사열손실에 따른 매연의 특성을 파악하기 위하여 동축류 증류 확산화염을 대상으로 하며, 측정기법으로는 레이저 광계측법(광소멸법 및 광대역 PAH LIF)을 사용하였다. 본 연구에는 연료 노즐의 크기가 에틸렌 화염에 대한 실험에 적합하도록 설계된 연료 노즐 내경이 8.0mm인 버너를 사용하였다. 동축류 버너에서 연료는 중심에 위치한 내경 8.0mm의 황동 노즐을 통하여 공급되며, 과도방기(over-ventillated shield air) 증류 확산화염을 형성하기 위하여 내경 76mm의 동축관을 통하여 1000scc/s 유량의 공기가 공급되었다. 공급되는 공기는 직경 2.5mm의 유리관술, 황동 스크린 및 세라믹허니콤 상자를 통과하여 증류를 형성하도록 하였다. 본 연구에서는 volumetric radiation loss에 따른 매연의 특성을 파악하고자 방사된 복사 에너지를 전반사시키는 개념의 mirror(AL)와 방사된 복사 에너지를 흡수하여 복사 에너지가 재흡수 되지 않도록 하는 black body(BB) 실린더로 경계조건을 구현하였다.

복사열손실과 연료 및 공기의 노즐 출구온도가 매연의 생성과 산화특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 ① 광소멸을 이용한 국소 매연체적분을 측정, ② 광대역 LIF를 이용한 PAH의 농도를 측정하였다.

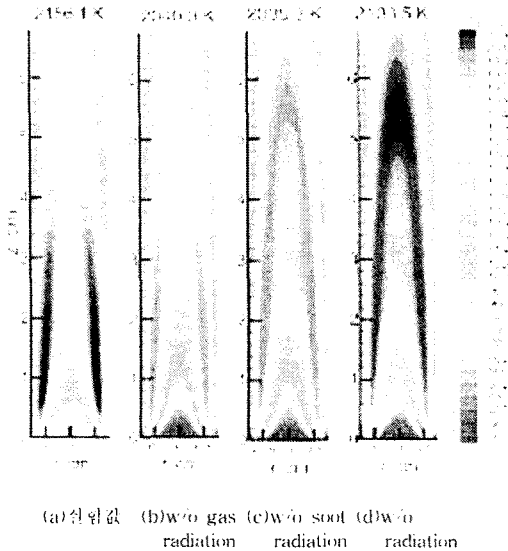


Fig. 2 Temperature field of coaxial ethylene diffusion flame

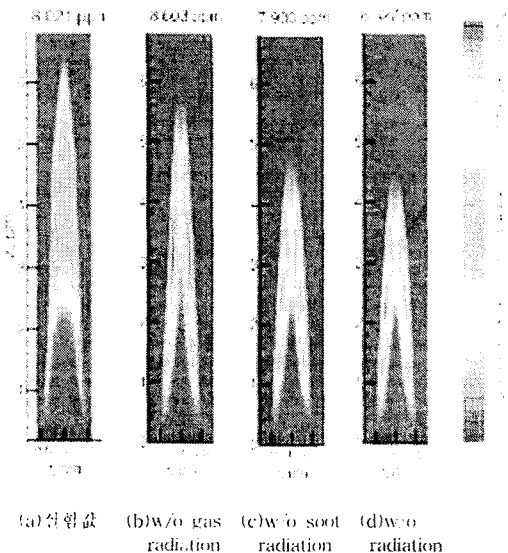


Fig. 3 Soot volume fraction of coaxial ethylene diffusion flame

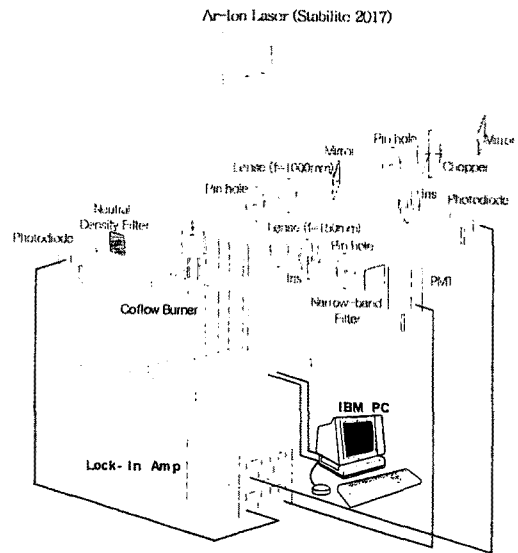


Fig. 4 Schematic diagram of experimental setup.

Figure 4는 매연의 체적분율 및 PAH 농도 분포를 측정하기 위한 광 계측 장치의 장치도를 보여주고 있다. 레이저 광원으로는 단파장 모드의 아르곤-이온 레이저(Spectra-Physics; Stabilite 2017-05)를 사용하였으며, 매연입자의 측정을 위한 광소멸법에는 514.5nm 파장을 광대역 PAH LIF 측정에는 488.0nm(여기)/514.5nm(수광) 파장을 이용하였다. 레이저의 출력은 매연입자의 LII 신호로 발생하는 노이즈를 최소화하기 위해서 0.5W 범위로 선정하였다. 레이저 광은 half wave plate, 1,015 Hz로 구동되는 optical chopper (Stanford Research Systems; SR540)와 직경 3mm의 pin hole을 지난 후 초점거리 1,000mm의 렌즈에 의해서 측정 부위에 조사된다. 매연입자에 의해 흡수되어 세기가 변화된 레이저 광(laser light extinction 신호)의 세기는 photodiode (Hamamatsu; S1337-1010BQ)와 lock-in 앰프(Stanford Research Systems; SR830)를 이용하여 측정되었다. 필요에 따라 직경 2mm의 pin hole을 공간필터(spacial filter)로 사용하여 측정신호에 포함될 수 있는 잡음을 제거하였으며, OD(optical Density)가 2.0인 ND (neutral density) filter를 사용하여 photodiode 신호가 포화되는 것을 방지하였다.

Lock-in 앰프는 LabView로 작성된 프로그램과 GPIB system을 이용하여 제어되었으며, 버너는 3축 이송 장치와 PC에 장착된 DAQ 장치의 digital I/O channel을 사용하여 0.025mm/펄스의 분해능을 갖도록 제어되었다.

광대역 LIF 신호를 이용한 PAH측정을 위한 장치의 구성은 기본적으로 광소멸법에 사용된 것과 동일하며, 단지 레이저 광의 파장을 488.0nm로 선택하고 half wave plate를 488.0nm 용으로 교체하였다. 이때 레이저 광을 수평으로 편광시켜 매연입자 산란신호로부터 발생할 수 있는 신호의 간섭을 최소화하도록 하였다. 또한 이 장치를 이용하여 화염 내에 존재하는 PAH를 488.0nm로 여기시키고 이에 따라 방출되는 광대역 LIF 신호 중 514.5nm 파장으로 방출되는 신호를 측정하여 아세나프탈렌으로 대표되는 PAH 농도를 측정하였다.

실험에 사용되는 주요 관계식을 정리하면 다음 식 (1)~(6)과 같다. 광소멸 신호로부터 line-of-sight 매연체적분율(F_v)을 구한 후 3-point Abel 변환에 의하여 공간적인 분해능을 갖는 국소 매연체적분율(f_v)을 구한다.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-K_{ext}l) \quad (1)$$

$$F_v = \int_{-\infty}^{\infty} f_v(r)dr = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\lambda K_{ext}}{6\pi E(m)} dr \quad (2)$$

$$f_v = \frac{\pi}{6} N \int P(D) D^{3m} dD = \frac{\pi}{6} N D_0^3 = \frac{\lambda K_{ext}}{6\pi E(m)} \quad (3)$$

$$m = 1.57 - 0.56i \quad (4)$$

$$F(m) = \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (5)$$

$$E(m) = -Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (6)$$

4. 실험결과 및 고찰

Figure 5는 두 경계조건(AL vs BB)에 따른 line-of-sight 매연체적분율 값을 화상 처리한 그림으로 AL의 경우가 복사 에너지의 재흡수에 의해 매연 생성점이 낮고, 고농도지역(적색)이 넓고 후류까지 존재하나 매연의 급속한 산화로 산화종료지점은 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 그러나 line-of-sight 값은 시각선의 적분값을 나타내므로 물리적 의미를 확인하기 위해서는 공간적인 분해능을 갖는 국소 매연체적분율(f_v)을 구하여야 한다.

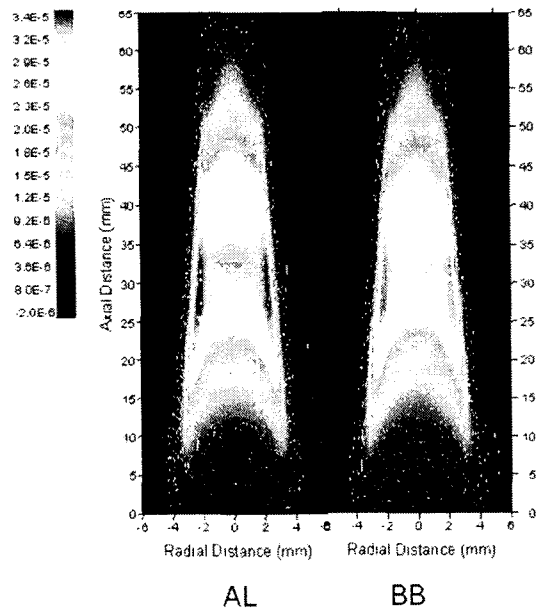


Fig. 5 Line-of-sight soot volume fraction with AL and BB boundary conditions

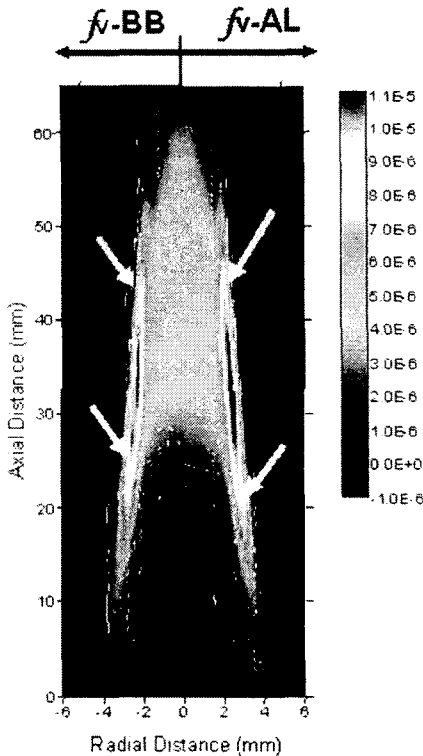


Fig. 6 Soot volume fraction according to boundary conditions

대칭성을 갖는 2차원 line-of-sight 데이터를 3-point Abel 변환을 하면 국소 매연체적분율 (f_v)을 구할 수 있고, 이 값을 선형보간하여 화상 처리하면 Fig. 6과 같이 나타낼 수 있다. 좌측의 BB 조건의 국소 매연체적분율 보다 우측의 AL 조건의 매연체적분율이 복사 에너지의 재흡수에 의해 매연이 빨리 생성되고 annular 지역의 매연 농도도 크고 복사열손실도 큼 것으로 예측되나, 방사된 복사 에너지의 재흡수에 의해 산화율이 증가하여 매연의 농도도 급속히 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 최대 매연체적분율은 AL의 경우 11.6ppm, BB의 경우 11.9ppm으로 큰 차이를 보이지 않는다.

경계조건에 따른 특성을 세부적으로 파악하기 위하여 각각의 경우에 대한 국소 매연체적분율 도시하면 Fig. 7~8과 같이 AL의 경우가 매연의 생성이 급속히 일어나고 매연체적분율도 큼을 알 수 있다.

Figure 9는 최대 매연체적분율 값이 나타나는 화염 높이 Z=35mm 위치에서 경계조건에 따른 line-of-sight로 적분된 매연체적분율을 보여주고 있다. 매연이 많이 존재하는 annular 지역의 내부에서 차이가 발생하는 것을 알 수 있다. 이 결

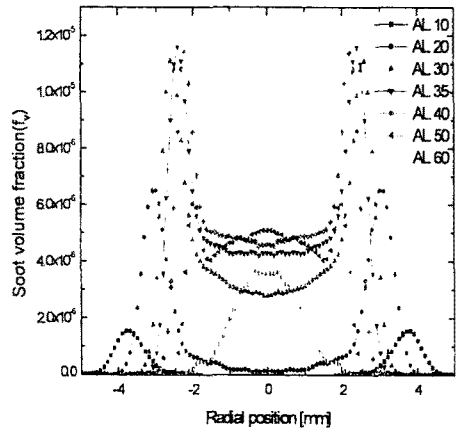


Fig. 7 Soot volume fraction (f_v) of AL

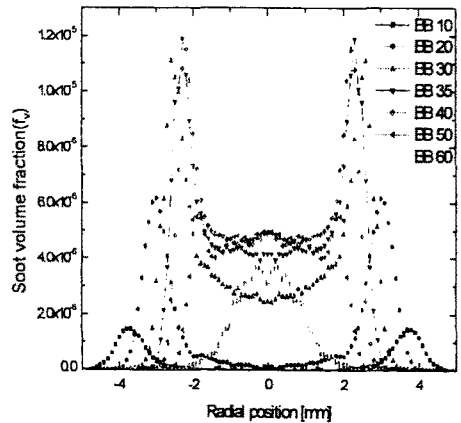


Fig. 8 Soot volume fraction (f_v) of BB

과와 Abel 변환을 이용하여 얻어진 동일한 화염 높이에서 매연체적분율의 반경 방향 분포를 Fig. 10에 나타내었다. 이 경우 최대 매연체적분율은 AL의 경우가 BB조건보다 약간 낮게 관찰되었다. 또한 Fig. 10은 화염의 복사경계조건이 변화하여 발생하는 매연발생의 차이는 주로 매연이 가장 많이 존재하는 annular 지역의 변화로부터 발생한다는 것을 보여주고 있다. AL의 경우가 매연생성 및 성장속도가 빠르고, annular region 매연지역이 반경 방향으로 확장됨을 알 수 있다. 이는 복사 에너지의 재흡수에 의해 산화율이 생성 및 성장률 보다 커지고, 복사 에너지의 재흡

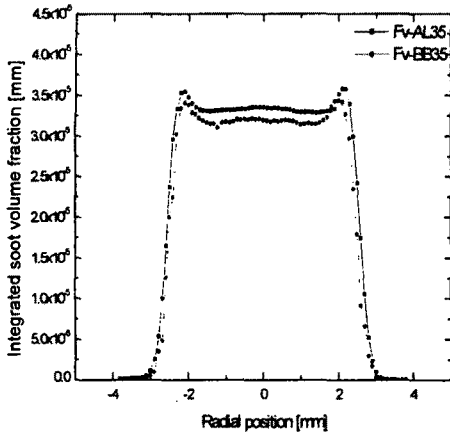


Fig. 9 Integrated soot volume fraction (F_v) of AL and BB at $Z = 35mm$

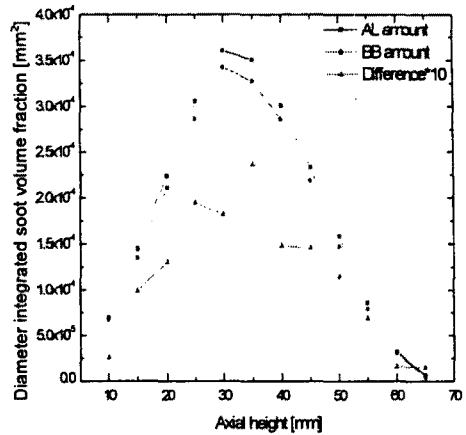


Fig. 11 Diameter integrated soot volume fraction at various flame height

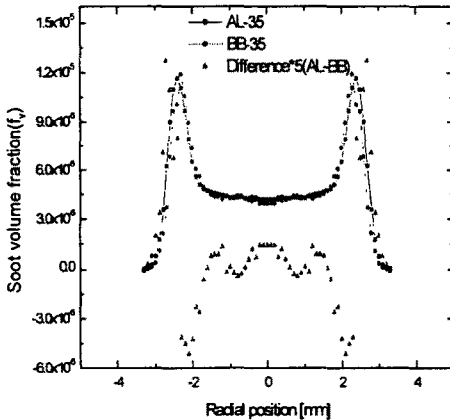


Fig.10 Comparison of soot volume fraction (f_v) of AL and BB at $Z = 35mm$

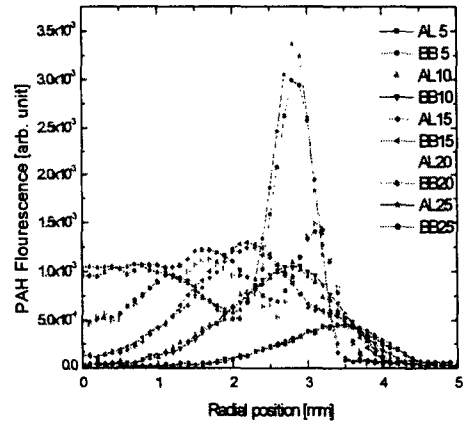


Fig.12 Radial PAH distributions of AL and BB cases

수에 따라 상대적으로 고온의 온도장을 갖기 때문이라고 생각되며 향후 이색법을⁽⁸⁾ 사용하여 매연/화염의 온도를 측정할 예정이다.

AL의 경우 복사열손실이 감소하여 annular 매연지역이 확장되며 이는 Fig. 10의 AL과 BB 값의 차에서 명확하게 알 수 있다. Annular 지역의 외부에서는 AL의 조건에서 큰 값을 보여주며 annular 지역의 내부에서는 BB의 조건에서 큰 값을 갖으며 따라서 annular 매연지역이 반경방향으로 확장되었음을 알 수 있다.

경계조건에 대한 영향을 구체적으로 파악하기 위하여 화염의 높이에 따른 단면에서의 총 매연량(diameter integrated soot volume fraction, mm^2)을 알아보았으며 그 결과는 Fig. 11과 같다. AL의 경우 전 구간에서 매연량이 BB 경우 보다 많고 화염높이 35mm에서 최대 차이를 보여주고 있다. 그러나 매연 생성 단계인 화염 높이 20mm 이하 지역에서와 생성된 매연이 산화가 활발히 일어나는 화염 높이 40mm 이후에서는 그 차이가 비교적 작음을 알 수 있다. 이는 매연생성 및 산화에 대한 복사경계조건의 영향은 매연이 가장

많이 존재하는 화염의 중간 높이에서 가장 크게 나타나는 것을 의미한다.

Fig. 12는 화염의 높이에 따른 광대역 LIF 기법으로 측정된 PAH 분포를 보여주고 있다. 화염 높이가 15mm 부터는 매연이 존재하는 외부에 매연입자로부터 발생하는 LII 신호가 함께 나타나는 것을 알 수 있다. 특히 화염 높이가 25mm 지역에서는 매연입자의 LII 신호가 매우 크게 나타났다. 그러나 대부분의 경우 화염 높이가 25mm까지는 PAH가 존재하는 지역과 매연이 존재하는 지역이 분리되어 있으며 또한 화염 높이가 15mm에서 PAH LIF 신호가 가장 크게 나타났으며, 매연이 생성되기 시작하면 PAH 농도가 크게 줄어드는 것을 알 수 있다. AL 경우와 BB 경우를 비교하여 보면 PAH 농도는 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 이는 복사경계조건의 변화에 따른 화염의 매연생성 및 산화 특성의 변화는 매연이 많이 생성되고 화염의 복사열손실이 중요해지는 화염 높이가 25mm 이후에서 나타난 매연체적분율 측정 결과와도 일치하였다. 따라서 복사열손실이 매연생성과 산화에 미치는 영향은 매연생성의 초기 단계에서는 크지 않음을 알 수 있다. 그러나 매연 생성이 많이 이루어진 단계에서는 복사경계조건에 따라 매연생성 특성이 변할 수 있으며, 이는 매연입자의 표면성장 과정에서의 온도 변화로부터 기인하는 것으로 추정된다.

5. 결론

복사열손실량의 변화에 따른 매연과 PAH 특성을 파악하기 위하여 복사경계조건(① 방사된 복사 에너지를 흡수하여 방사된 복사 에너지의 재흡수가 없는 black body type(BB, 흡수율~1.0)실린더와 ② 방사된 복사 에너지를 반사시켜 그중 일부를 재흡수하는 알루미늄 mirror type(AL, 반사율~1.0) 실린더)에 대한 광소멸법 및 광대역 PAH 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) AL의 경우가 복사 에너지의 재흡수에 의해 매연 생성점이 낮고, 고농도지역(적색)이 넓고 후류까지 존재하나 매연의 급속한 산화로 산화종료 지점은 거의 차이가 없으며 최대 매연체적분율의 경우 큰 차이를 보이지 않는다.

(2) 복사 에너지의 재흡수에 따라 AL의 경우가 매연생성 및 성장속도가 빠르고, annular region 매연지역이 반경 방향으로 확장됨을 알 수 있고 축 중심방향에서의 농도도 틸름을 알 수 있다.

(3) AL의 경우 복사 에너지의 재흡수에 따라 전 단면에서 매연발생 총량이 BB보다 5~9% 정도 많음을 알 수 있었다.

(4) 복사경계조건에 따른 에틸렌 확산 화염의 매연생성 및 산화 특성의 변화는 매연이 이미 많이 생성된 높이 이후에서 크게 나타났으며, 화염의 하부 지역의 PAH 농도의 변화는 관찰되지 않았다.

복사 에너지의 재흡수에 의해 화염의 온도장과 매연의 특성이 변하며, 특히 매연입자의 성장 단계에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 현재 광산란법, 이색법을 사용하여 매연입자의 직경, 수분포 및 온도를 측정하고 있으며, 이 자료를 이용하여 복사열전달이 매연의 생성, 성장 및 산화특성에 미치는 영향을 해석하고자 한다.

후기

본 연구는 산업자원부가 지원하는 출연연구소 정책연구기술개발사업의 결과의 일부로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] R. J. Santoro, H. G. Semerjian, and R.A. Dobbins 'Soot particle measurements in diffusion flames' *Combustion and Flame* 51, 1983, pp.203-218.
- [2] A. V. Krestinin 'Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis', *Combustion and Flame* 121, 2000, pp.513-524.
- [3] M. A. Delichatsios, J. De Ris and L. Orloff 'An Enhanced Flame radiation Burner', 24th Symposium on Combustion, 1992, pp. 1075-1082.
- [4] Fengshan Liu, Hongsheng Guo, Gregory J. Smallwood, Omer L. Gulder 'Effects of Gas and Soot Radiation on Soot Formation in a Coflow Laminar Ethylene Diffusion Flame' *J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 73, 2002, pp.409-421.
- [5] Omer L. Gulder 'Soot Formation in Laminar Diffusion Flames at Elevated Temperature', *Combustion and Flame* 88, 1992, pp.74-82.
- [6] M. D. Smooke, C. S. Mcenally, L. D.

Pfefferle 'Computational and Experimental Study of Soot Formation in a Coflow Laminar Diffusion Flame', *Combustion and Flame* 117, 1999, pp.117-139.

[7] A. V. Krestinin 'Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis', *Combustion and Flame* 121, 2000, pp.513-524.

[8] Wonnam Lee and Yong Dae NA 'Soot study in Laminar Diffusion Flames at Elevated Pressure Using Two-color Pyrometry and Abel Inversion', *JSME International Journal* 43, 2000, pp.550-555.