

이산화탄소가 첨가된 제트확산화염 후류에서의 매연 특성

지정훈 · 이의주[†]

부경대학교 안전공학부

(2010. 6. 24. 접수 / 2010. 12. 10. 채택)

The Characteristics of Soot at the Post-Flame Region in Jet Diffusion Flames Added Carbon Dioxide

Junghoon Ji · Euiju Lee[†]

School of Safety Engineering, Pukyong National University

(Received June 24, 2010 / Accepted December 10, 2010)

Abstract : An experimental study for characteristics of soot were conducted at the post-flame region in jet diffusion flames, where carbon dioxide was used as additives in oxidizer stream. Light-extinction method was performed using He-Ne laser with wave length at 632.8nm for the measurement of relative soot density and soot volume fraction with dimensionless extinction coefficient, K_e and mass specific extinction coefficient, σ_s . To increase of resolution, laser light was modified for sheet-form using concave, convex lenses and slit. C/H ratio was introduced for quantitative analysis of soot growth which is expressed by carbonization and dehydrogen. Also transmission electron microscopy(TEM) was used for observation of morphological shape. The results show that the relative soot density in the post-flame region was lower when carbon dioxide was added in oxidizer stream because of reduction of flame temperature.

Key Words : light-extinction method, soot volume fraction, jet diffusion flames, morphology

1. 서론

매연(soot)은 화재에서 필연적으로 발생하는 부산물로서 화석연료의 산화과정에서 생성된다. 특히 반 밀폐 공간과 같이 산소가 결핍된 분위기에서 연료의 불완전연소에 의해 다량발생하게 되는데 영국과 미국의 통계자료¹⁻³⁾에 의하면 화재로 인한 사망자 중 약 50% 이상이 매연과 일산화탄소 같은 독성가스의 직접적인 흡입에 의해 사망한 것으로 조사되었다.

이러한 매연을 제어하기 위해서는 매연생성에 대한 이해가 필수적으로 선행되어야 하므로 많은 연구들이 수행되었다. 연료분자에서 매연입자로의 전개과정을 살펴보면 연료의 열분해, 다중 고리 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)의 형성, 초기입자, 응집, 표면성장, 탄화, 응고, 산화와 같은 매우 복잡한 물리·화학적 단계로 구성되어 있다^{4,6)}.

각 단계에서 매연의 생성을 제어하기 위한 여러 가지 연구가 수행되고 있는데, 다양한 가스 계 첨가제가 매연의 생성에 미치는 영향에 대한 연구⁷⁻⁹⁾들이 조사된 바 있다. 특히 이산화탄소는 연소반응의 생성물로서 화염에 재유입 된다는 점에서 매우 중요하게 여겨지고 있으며 특히 반 밀폐 공간의 화재에서는 생성된 이산화탄소가 산화제 측으로 희석될 것이므로 이러한 작용이 두드러질 것으로 생각된다. 여러 선행연구^{10,11)}에서 연료와 산화제 측에 이산화탄소를 첨가하였을 때 매연의 발생량이 감소한 것으로 나타났으며, 특히 Schug¹⁰⁾ 등은 연료 측에 이산화탄소를 첨가하였을 때 열적 요인에 의해 매연이 감소하는 경향을 보인다고 발표했고, McLintock¹¹⁾는 이산화탄소의 첨가가 주화염대(primary reaction zone) 이후에서 매연의 산화를 촉진시켜 궁극적으로는 매연의 양이 줄어든다고 보고 하였다.

한편 실험적인 방법으로서 레이저 등 광학계측을 이용하여 매연의 부피분율과 수밀도 등을 정량적으로 분석한 연구들이 진행되었다^{12,13)}. Shaddix¹²⁾ 등

[†] To whom correspondence should be addressed.
ejlee@pknu.ac.kr

은 LIH(laser-induced incandescence)를 이용하여 다양한 연료에 대해 안정한 화염과 flickering 화염에서의 매연특성을 비교하였으며 특히 Widmann¹³⁾ 등은 레이저 계측을 이용한 광감쇄법(light-extinction method)을 사용하여 당량비에 따른 감쇄지수(extinction coefficient)의 변화를 화염의 후류에서 측정하여 보고하였다.

본 연구에서는 동축류 버너를 이용한 제트화산화염에서 산화제 측에 이산화탄소를 첨가하여 이산화탄소가 매연의 생성에 미치는 영향을 화염의 후류에서 조사하였다. 매연의 정량적인 측정을 위해 광감쇄법을 이용하여 매연부피분율을 측정하였으며 매연입자의 탄화 및 탈 수소화 정도를 알아보기 위해 C/H ratio의 변화를 분석하였다. 또한 투과 전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 사용하여 매연입자의 형상(morphology)을 관찰하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 버너는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 내경이 각각 7.5mm와 20mm인 이중관 실린더 형으로 제작하였다. 안쪽 관에서는 연료를 분사하였고 노즐 림의 두께에 의한 영향을 최소화하기 위해 테이퍼(taper)가공을 하였다. 바깥쪽 관에서는 산화제를 흘려주었고 균질한 흐름을 위해 수축형 노즐로 설계하였다. 또한 버너 내부에 직경이 약 2mm인 비드를 채워 버너 팁(tip)에서의 초기유속이 버너 직경 전 구배에 걸쳐 균질하게 하였다. Bubble meter로 검증된 MFC(mass flow controller)를 사용하여 유량을 오차범위 $\pm 1\%$ 미만으로 제어하였으며, 연료로는 순도 99.9%인 에틸렌(C_2H_4)을 사용하였

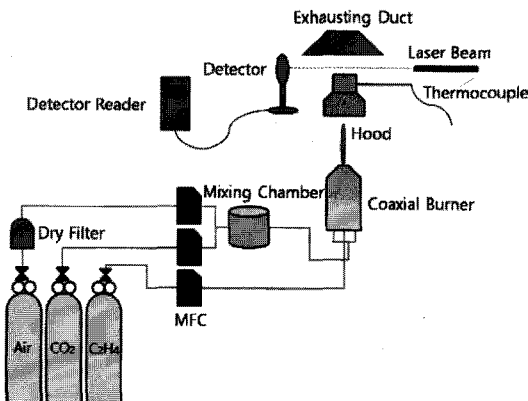


Fig. 1. Schematic of experimental setup.

고 산화제로는 수분제거용 필터(dry filter)를 거친 압축공기와 비활성기체인 CO₂를 혼합하여 사용하였다.

본 실험에서의 실험조건은 실제 화재와 유사한 화염형상을 모사하기 위해 연료의 유속을 15.09 cm/s, 산화제의 유속을 43cm/s로 하여 flickering과 같은 화염의 불안정성과 매연의 양을 크게 증가시켰다. 연료와 산화제의 유속을 고정시킨 채 산화제 측의 이산화탄소의 몰분율을 점점 증가시켜가면서 이산화탄소의 첨가에 따른 영향을 관찰하였다.

매연의 부피분율을 구하기 위해 광감쇄법을 도입하였다. 광감쇄법은 광원으로부터의 초기 광강도(I_0)와, 매연영역을 거치면서 매연입자 등에 의해 흡수와 산란 등의 감쇄를 겪은 후 투과된 강도(I)와의 비(I/I_0)를 이용하여 매연의 양을 정량적으로 분석하는 방법이다. 비록 원자와 분자 규모의 입자 농도측정은 불가능 하지만 비교적 간단히 수 나노미터 이상의 매연 입자 농도를 실시간으로 분석할 수 있다는 장점 때문에 매연입자의 광 계측 방법으로 널리 사용되고 있다^{10,11)}. 광원으로는 He-Ne 레이저(max 5mW at 632.8nm)를 사용하였고 실리콘 타입의 디텍터로 신호를 받아 1분간의 평균을 취하여 감쇄강도를 결정하였다.

한편 본 연구에서와 같이 실험실 규모의 화염에서 화염 후류의 플룸(plume)은 부력에 의한 flickering과 그에 따른 불연속적인 외부공기의 유입에 의해 매우 불규칙한 유동을 보이므로 일반적인 방법(line-to-line method)으로는 충분한 분해능을 얻을 수 없었다. 따라서 오목렌즈와 볼록렌즈, 슬릿 등을 이용하여 라인(line)이 아닌 평면(sheet) 형태로 광의 형태를 수정하였고 이와 관련된 장치 구성도를 Fig. 2에 도시하였다.

한편 매연입자의 C/H ratio 분석을 위해 플룸영역에서 매연을 열영동(thermophoretic) 포집하였으

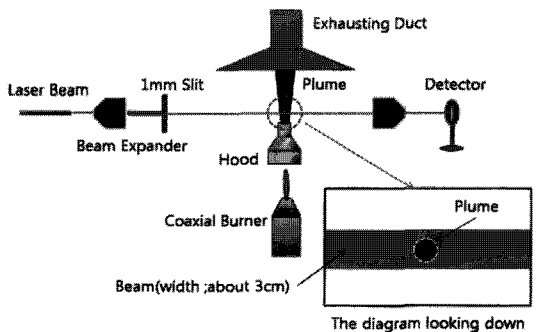


Fig. 2. The diagram of light-extinction method with laser-sheet.

며 원소분석기(ThermoQuest Inc, EA1110-FISONS)를 사용하였다. 또한 플룸 영역의 온도측정을 위해 K 타입 열전대를 사용하였으며 버너 노즐로부터의 높이(height above burner, HAB)가 55cm인 지점에서 측정하여 1분 동안의 평균값을 취하였다. 화염의 형상을 촬영하기 위해 CCD 카메라(30fps)를 사용하였으며 이를 바탕으로 화염길이를 결정하였다.

3. 실험결과 및 토의

본 실험에서의 화염형상을 Fig. 3에 나타내었다. 이산화탄소를 첨가하지 않은 초기화염의 길이는 약 11cm로 나타났고 이산화탄소를 첨가하여 화염소화농도까지 도달했을 때 약 14cm로 화염의 길이가 증가하였다. 초기 화염부터 전체적으로 flickering과 같은 불안정성이 나타났고 이산화탄소의 몰분율이 증가함에 따라 불안정성이 더욱 증대되었으며 화염의 휘염도(luminosity)는 낮아졌다.

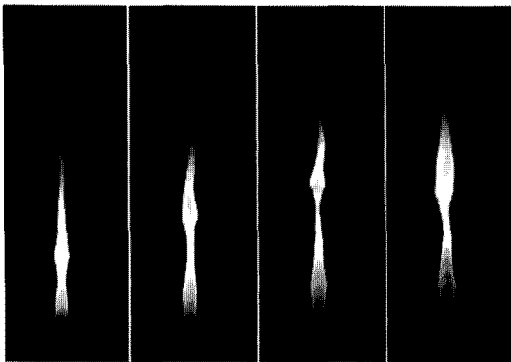


Fig. 3. Direct photos of flames according to the increase of CO₂ mole fraction.

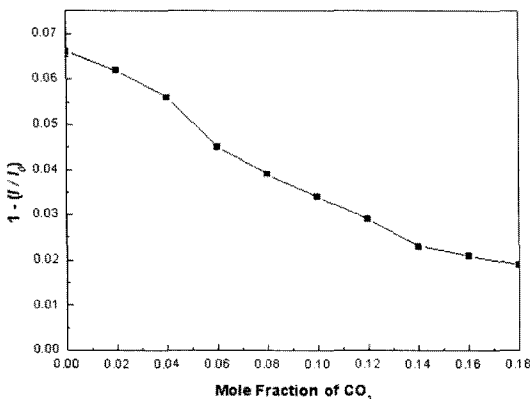


Fig. 4. Relative soot density with respect to mole fraction of CO₂ in oxidizer stream.

매연 양의 정량적인 측정을 위해 광감쇄법을 도입하였고 상대적인 매연 농도(relative soot density, $1 - (I/I_0)$)를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

광감쇄법에서 중요한 연기특성값인 무차원 감쇄지수(dimensionless extinction coefficient) K_e 는 측정하고자 하는 연기거리 L 과 상관되며 Lambert-Beer Law에 의해 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-K_e L) \quad (1)$$

또한 식 (1)은 다음과 같이 변형될 수 있다¹⁰⁾.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\sigma_s m_s L) = \exp(-K_e \frac{f_v}{\lambda} L) \quad (2)$$

여기서 σ_s 는 단위질량당 감쇄지수(mass specific extinction coefficient), m_s 는 단위부피당 매연입자의 질량(mass of aerosol per unit volume), f_v 는 매연 부피분율, λ 는 파장을 각각 나타낸다. 한편 무차원화된 감쇄지수와 단위질량당 감쇄지수는 매연입자의 밀도 ρ_s (density of the condensed phase)를 사용하여 다음과 같이 나타낸다.

$$K_e = \sigma_s \lambda \rho_s \quad (3)$$

본 실험에서 플룸의 단면 형태를 원으로 가정하면, 면적을 고려해 광이 연기를 통해 지나가는 평균길이 L 을 약 1.8cm로 가정할 수 있다. ρ_s 를 1.86 g/m³으로 결정¹⁰⁾하면 초기조건에서의 단위질량당 감쇄지수는 $\sigma_s = 3,222 \text{ m}^2/\text{kg}$ 로 측정되었다. 또한 이를 바탕으로 계산된 매연부피분율(soot volume fraction)은 6.328E-7~6.326E-7의 범위로 나타났고 그 차수는 등유 플화재에서 플룸영역의 값¹⁴⁾과는 유사하지만 에틸렌화염의 화염영역 내에서 측정된 값¹²⁾에 비해 약 10배 정도 낮은 값을 보였다. 이는 생성된 매연이 고온의 화염대를 거치면서 대부분 연소한 것에 기인한다고 사료된다.

Fig. 5는 이산화탄소의 첨가에 따른 플룸영역의 온도변화를 나타낸 것이다. 배기를 최적화 시켜 후드에서 플룸이 정체되는 현상을 최소화 하여 측정하였고 온도변화의 폭은 그림과 같이 약 5°C로 미미하게 나타났다. 이는 첨가된 이산화탄소의 열용량에 따른 화염면의 열손실에 의해 화염의 온도가 떨어지는 효과와 화염이 길어지면서 화염면의 면적이 증가하여 총 열 발생량이 늘어난 효과가 서로

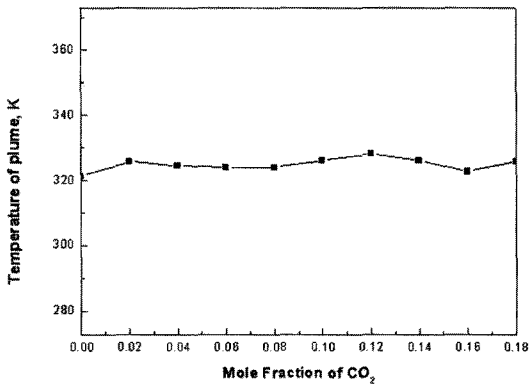


Fig. 5. Temperature of post-flame at HAB=55cm.

상충된 것에 기인한다고 생각된다.

Fig. 6은 매연입자의 형상학적 모습을 알아보기 위해 TEM을 이용해 촬영한 매연의 사진이고, 사진의 스케일바는 100nm이다. Fig. 6(a)는 산화제가 순수 공기인 조건에서 촬영된 것으로 전형적인 매연 입자군(aggregate)의 모습을 잘 보여준다. 입경은 약 20~30nm로 초기 매연입자 입경인 수 나노미터에 비해 상당히 성장한 것으로 보인다.

Fig. 6(b),(c)와 (d)는 각각 이산화탄소의 몰분율이 0.04, 0.08, 0.12인 조건에서의 매연형상 사진이

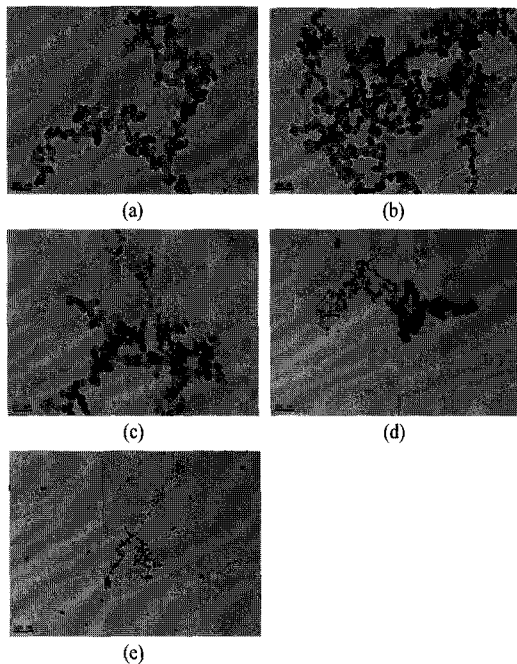


Fig. 6. TEM images of soot according to the mole fraction of CO₂(a) XCO₂=0.0, (b) XCO₂=0.04, (c) XCO₂=0.08, (d) XCO₂=0.12, (e) XCO₂=0.16).

다. (a)에 비해 비정형적이고 전자광에 투과성 큰 입자들이 눈에 띈다. 특히 (c)와 (d)는 같은 균체 내에서 입자의 크기가 크게 차이나는 입자군들이 얽혀있는 것을 볼 수 있으며 이는 입자군의 충돌에 의해 생기는 CCA(Cluster-cluster aggregation)에 의해 매연이 성장하는 것을 보여준다.

Fig. 6(e)는 이산화탄소의 몰분율이 0.16인 조건, 즉 화염의 소화농도와 매우 근접한 조건에서 촬영된 매연사진으로 입경이 대략 10nm 이하로 주위의 입자군을 이루지 못한 초기입자들과 매우 비슷한 입경을 가진 것을 확인할 수 있다. 이로써 화염대를 벗어난 하류지역에서의 매연형상도 초기조건에 따라 크게 달라질 수 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 이산화탄소의 첨가에 따른 C/H ratio의 결과를 나타낸 것이다. 매연입자는 성장에 따라 탄소화와 탈 수소화를 거치게 되므로 C/H ratio는 매연입자의 성장정도를 정량적으로 판단할 수 있는 자료가 된다. 그림에서 이산화탄소의 몰분율이 증가함에 따라 C/H ratio가 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이로써 이산화탄소의 첨가가 매연의 성장을 저해시키는 것을 정량적으로 확인할 수 있다. 이는 앞서 TEM 사진의 결과와도 잘 일치한다. 한편 여러 가지 조건에서의 역확산화염(inverse diffusion flame, IDF)에서 조사된 C/H ratio 값¹⁵⁾이 대략 2~2.5의 오더인 것을 감안하면 본 연구에서 측정된 값은 대략 10배의 크기를 나타낸다. 이는 IDF과 달리 본 실험에서의 화염인 NDF(normal diffusion flame)의 경우 매연입자가 화염대를 거치면서 산화를 통해 극심한 탄소화와 탈수소화를 겪게 되며, IDF에 비해 약 10배 이상 길어진 화염의 길이로 인해 체류 시간(residence time)이 크게 증가한 것에 기인한다고 생각된다.

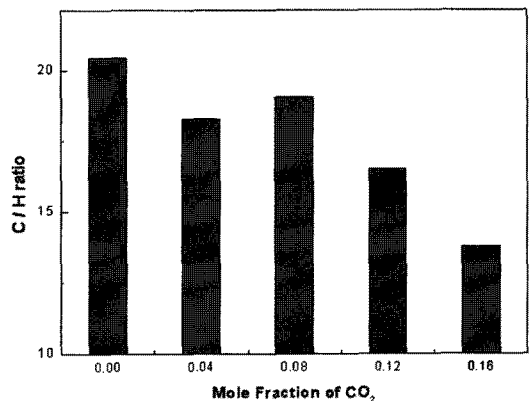


Fig. 7. C/H ratio according to the mole fraction of CO₂.

4. 결론

본 논문은 동축류 제트화염을 이용하여 이산화탄소의 첨가가 매연입자의 생성과 성장에 미치는 영향을 화염후류에서 연구하였다. 실험결과 해석으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산화제 측에 이산화탄소를 첨가함에 따라 상대적으로 매연 농도는 화염 후류지역(post-flame)에서 낮아졌고 이는 화염온도의 저하에 기인하는 것으로 사료된다.

2) 이산화탄소의 첨가에 따른 플룸에서의 온도 변화는 미미한 것으로 나타났다. 이는 이산화탄소의 첨가에 따라 화염면의 열손실에 의해 화염의 온도가 떨어지는 효과와 화염이 길어지면서 화염면의 면적이 증가하여 총 열 발생량이 늘어난 효과가 서로 상충된 것에 기인한다고 생각된다.

3) TEM으로 매연의 형이상학적 특징을 살펴본 결과 이산화탄소의 첨가에 따른 화염온도의 저하로 인해 매연의 생성 및 성장이 제한되는 것을 확인할 수 있었고, 이는 초기조건에 따라 플룸에서의 매연형상이 크게 변할 수 있다는 것을 나타낸다.

4) C/H ratio의 분석 결과, 이산화탄소의 첨가로 인해 매연의 성장이 저하됨을 정량적으로 확인했으며 이는 TEM 이미지의 분석 결과와도 잘 일치한다.

감사의 글 : 본 연구는 지식경제부 에너지자원 기술개발사업의 일환(20102030200051)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) T.R. Barfknecht, "Toxicology of Soot", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 9, pp. 199~237, 1983.
- 2) H.G. Neumann, "Health Risk of Combustion Products; Toxicological Considerations", Chemosphere, Vol. 42, pp. 473~479, 2001.
- 3) "Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", Report of Agency for Toxic Substances and Disease Registry in U.S. Department of Health and Human Services.
- 4) Bockhorn H. Soot Formation in Combustion, Mechanism and Models. Springer Verlag; Berlin, 1994.
- 5) I. Glassman, "Soot Formation in Combustion Process", Proc. Comb. Inst., Vol. 22, pp. 295~311, 1998.
- 6) I.M. Kennedy, "Models of Soot Formation and Oxidation", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 23, pp. 95~132, 1997.
- 7) J.B. Howard and W.J. Kausch, "Soot Control by Fuel Additives", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 6, pp. 263~276, 1980.
- 8) A.V. Menon, S.Y. Lee, M.J. Linevsky, T.A. Litzinger and R.J. Santoro, "Addition of NO₂ to a Laminar Premixed Ethylene-Air Flame; Effect on Soot Formation", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 31, pp. 593~601, 2007.
- 9) H. Guo, K.A. Thomason and G.J. Smallwood, "On the Effect of Carbon Monoxide Addition on Soot Formation in Laminar Ethylene/Air Coflow Diffusion Flame", Combustion and Flame, Vol. 156, pp. 1135~1142, 2009.
- 10) K.P. Schug, Y. Manheimer-Timnat, P. Yaccarino and I. Glassman, "Sooting behavior of Gaseous Hydrocarbon Diffusion Flames and the Influence of Additives", Combustion Science and Technology, Vol. 22, pp. 235~250, 1980.
- 11) I.S. McLintock, "The Effect of Various Diluents on Soot Production in Laminar Ethylene Diffusion Flames", Combustion and Flame, Vol. 12, pp. 217~225, 1968.
- 12) C.R. Shaddix and K.C. Smyth, "Laser-Induced Incandescence Measurements of Soot Production in Steady and Flickering Methane, Propane, and Ethylene Diffusion Flames", Combustion and Flame, Vol. 107, pp. 418~452, 1996.
- 13) J.F. Widmann, J.C. Yang, T.J. Smith, S.L. Manzello and G.W. Mulholland, "Measurement of the Optical Extinction Coefficients of Post-Flame Soot in the Infrared", Combustion and Flame, Vol. 134, pp. 119~129, 2003.
- 14) E.J. Lee, C.S. Ahn, H.J. Shin, K.C. Oh and U.D. Lee, "Smoke Characteristics of a Small Scale Pool Fire", 한국화재소방학회, Vol. 19, pp. 58~63, 2005.
- 15) E.J. Lee, K.C. Oh and H.D. Shin, "Soot formation in inverse diffusion flames of diluted ethene", Fuel, Vol. 84, pp. 543~550, 2005.