

탄화수소연료의 열분해 Soot발생특성 분석에 관한 연구

김학덕¹ · 김창연¹ · 송주현^{2†}

¹부산대학교 대학원, ²부산대학교 기계공학부

Characterization of Soot Produced from Thermal Decomposition of Hydrocarbon Fuel

HAKDUCK KIM¹, CHANGYEAN KIM¹, JUHUN SONG^{2†}

¹Grad. School of Pusan National Univ.

²School of Mechanical Engineering, Pusan National Univ.
San 30, Jangjeon-dong Geumjeong-gu, Busan, 46241, Korea

Abstract >> Soot and harmful exhaust gas produced by liquid hydrocarbon fuel caused various environmental problems. In this study, soot characteristics produced by thermal decomposition of acetylene and diesel were analyzed, which are formed at different temperatures. These fuels were observed to produce particulate matters, and collected soot samples were observed by using TEM & SEM. These were found to be significantly different in structure and crystallinity.

Key words : Hydrocarbon fuel(탄화수소연료), Thermal decomposition (열분해), Soot generation (매연발생), Soot characteristics(매연특성)

Nomenclature

C₂H₂ : acetylene
C₁₀-C₁₆ : Diesel
ID : D band Intensity
IG : G band Intensity

1. 서 론

현대 사회에서 산업 활동과 각종 산업제품 및 수송에 활용되는 연료는 다양한 탄화수소연료들의 사

용이 지배적이다. 특히 섬유제품, 합성공정 등 화학 산업분야, 그 외 운송수단인 차량과 선박에서도 탄화수소의 큰 소비가 이루어지고 있다. 현재 다양한 환경문제에 대한 관심이 증가함에 따라 이를 저감하기 위해 다양한 정책들이 시행되었다. 미국의 경우 1994년부터 2004년까지 운송수단에 대해 두 단계에 걸쳐 유해배기가스 정책(Tier I, Tier II)을 적용하고 있으며, 휘발성 유기화합물 기준치를 50% 수준으로 규제를 강화하였다. 또한 전 세계 각국들은 최근 교토의 정서를 개정하여 환경오염물질 배출을 강화, 이에 대응하기 위해 배출가스 저감기술 및 대체연료 연구가 활발하게 진행되고 있다¹⁾.

각종 탄화 수소연료를 이용하는 디젤엔진이나 액체로켓의 가스발생기 성능시험장치 등에서 발생하는

[†]Corresponding author : jxs704@pusan.ac.kr

Received : 2016.11.11 in revised form : 2016.12.1 Accepted : 2016.12.30

Copyright © 2016 KHNES

입자상 물질(soot)의 발생감축에 관한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 입자상 물질은 일반적으로 탄화수소연료를 불완전연소 할 때 생기는 고체 덩어리 등과 같은 미세한 물질이며, 액체의 경우 휘발분의 증발특성이 낮은 연료일 수록 발생량이 증가하는 것으로 나타나고 있다²⁾. 이는 연료의 특성과 시스템의 운전조건 변화에 따라 다양한 크기 및 구조형태를 보이며, 발생 시 100 nm 이하의 초미립자는 폐 세포 침착의 가능성이 증가하여 현재 유해하다는 판단으로 입경규제 또한 점차 강화되고 있다. 이에 따라 입자상 물질을 효율적으로 저감하기 위해 매연여과장치, 합산소연료 사용 등을 저감에 활용하고 있으며, 다양한 탄화수소연료의 연소반응에 대한 연구가 진행되었음에도 불구하고 탄화수소연료 자체를 직접 열분해 조건하에서 생성되는 soot의 특성에 대해 연구한 사례는 미비하다^{3,4)}. 이는 고온의 환경과 체류시간을 화염조건과 유사하게 맞추기가 쉽지 않을 뿐만 아니라 발생하는 중간 생성물과 soot을 해석하기가 연소 환경에 비해 어렵기 때문이다. 또한 탄소직접 이용 연료전지(DCFC)의 연료로서 soot을 전극에 생성시켜 주기 위해 탄화수소의 열분해과정을 이용하는 연구가 진행되고 있다^{5,6)}. 따라서 본 연구에서는 아세틸렌과 디젤연료를 직접 열분해하여 온도변화에 따른 입자상 물질인 soot의 발생, 후연소 및 구조특성을 분석하고자 한다.

2. 실험장치 및 조건

2.1 열분해 장치

Fig. 1은 탄화수소연료의 분해를 유도하여 탄소위주의 입자상 물질을 생성시키는 실험장치의 개략도를 나타낸다. 실험장치는 크게 기상과 액상 연료를 공급할 수 있는 두 가지 시스템으로 나뉘어 진다. 온도를 가열/유지할 수 있는 고온 노와 연료공급 및 열분해가 발생하는 영역인 반응기 구간으로 구성되어

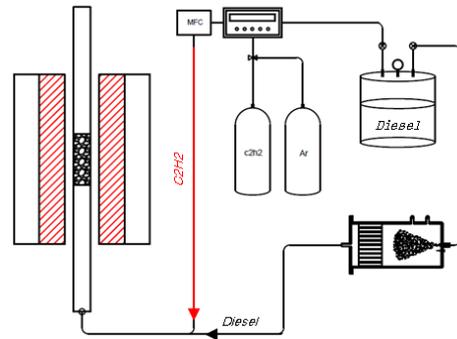


Fig. 1 Thermal decomposition device

있다. 기상 공급 시 질량유량계를 이용하여 직접 일정 유량을 조절하며, 액상의 경우 연료를 기상으로 변환시키는 증발기를 통해 증기상태로 공급한다. 또한 실제 반응기의 경우 열분해 시 고온에 노출됨으로 내열성을 가지는 석영관으로 제작하였으며, 반응기 내부에 다공성 니켈 폼을 장착하여 분해되는 탄화수소 연료로부터 soot샘플을 포집하였다.

2.2 실험방법 및 조건

두 가지 탄화수소연료인 아세틸렌과 디젤의 온도 변화에 따른 soot생성량을 측정하기 위해 직접 열분해를 통해 실험을 진행하였다. 아세틸렌의 경우 연료가 대기 중에 기상으로 존재하므로 증발기를 사용하지 않고, 질량유량 조절기(MFC)를 통해 연료의 유량을 일정하게 조절하여 공급하였다. 여러 연료중에서 가스연료로는 열분해가 용이하여 soot생성이 많을 것으로 예상되는 에틸렌(ethylene)이나 아세틸렌중에서 아세틸렌을 사용하여 현재의 체류시간과 온도조건에서 soot이 발생하는지를 확인해 보고자 하였다. 또한 액체 연료중에서는 기존 수송용 엔진에서 soot 발생이 중요하게 다루어지는 디젤연료를 사용하여 실험을 진행하였다. 디젤의 경우 증발기를 이용하여 400°C의 고온 분위기에서 연료를 분무하여 기상으로 변환시켜 공급하였다. 이는 연료를 직접 분사하여 열분해하는 것에 비해 미립화된 액적과 증기를 미리

Table 1 Experimental conditions

Hydrocarbon fuel	Acetylene (C ₂ H ₂)	Diesel (C ₁₀ -C ₁₆)
Furnace temperature [°C]	500, 600, 700	600, 700, 800
Residence time [ms]	553	
Vaporizer chamber temperature [°C]	N/A	400
Ni-foam size [mm]	∅13 x h78	
Ni-foam porosity [ppi]	100	

형성 시켜줌으로써 안정적인 기상조건을 유지할 수 있었다. 정상상태 온도에 도달한 후 디젤 연료탱크에 일정한 압력을 가하여 2 cc/min의 유량으로 디젤연료를 공급하여 주었다. 증발기를 이용하여 연료 vapor를 공급하는 방식은 참고문헌⁴⁾에 잘 기술되어 있다. 모든 실험은 적합한 온도도달 전까지 화학적으로 안정된 아르곤 가스를 공급하여 반응기 내부 공기로 인한 산화 또는 그 외의 일어날 반응을 제거하여 주었다. 상기 실험조건을 기반으로 soot을 생성시키기 위해 고온 분위기에서 연료의 결합력을 약화시킴으로써 cracking을 유도, 이를 다공성 니켈 폼에 포집시키는 방법을 이용하였다. soot 생성에 관한 상세한 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

이후 생성된 soot샘플들은 주사전자현미경을 이용하여 표면을 관찰하고, 투과전자현미경을 통해 입자의 미세한 내부구조까지 관찰하였다. 그 외 라만분광법과 X선 회절법(X-ray diffraction method)을 이용하여 추가 분석하였다. 라만 분광법은 산란을 통해 에너지를 잃거나 얻는 과정에서 탄소 결정구조에 의해 좌우되는 shift되는 정도에 따라서 파장값을 측정한다. X선 회절법은 유사 탄소를 나타내는 2θ값 범위 내에서 측정되며, peak의 위치변화 등 일정 파장을 분석하여 결정도를 확인할 수 있었다.

아세틸렌과 디젤의 열분해 반응 시 포집한 샘플은 TGA-DSC장비를 이용하여 온도변화에 따른 중량감소를 측정하였다. 이를 통해 다양한 온도영역에서 발생한 soot샘플의 연소특성을 확인할 수 있었다. 이를

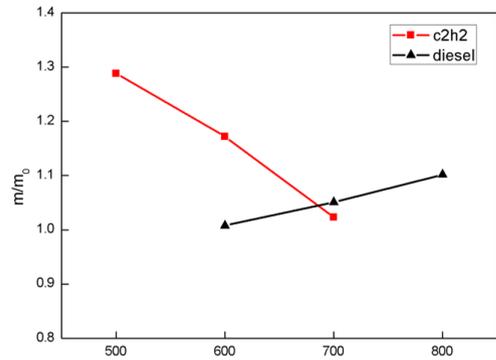


Fig. 2 Relative soot mass inside a trap formed by thermal decomposition

위해 대기압하의 공기 분위기조건에서 온도증가율을 20°C/min으로 고정된 후 최대 1000°C까지 상승시키면서 무게변화가 온도에 따라 연속적으로 측정되도록 하였다.

3. 실험결과

3.1 탄화수소연료의 soot생성

Fig. 2는 아세틸렌과 디젤의 열분해 과정을 통해 일정 시간동안 발생한 탄소의 상대질량(m/m₀)을 나타내었다. 이는 초기질량 대비 질량변화량을 보여주며, 초기의 경우 순수 필터의 무게, 나중의 경우 탄소가 생성된 필터의 무게를 의미한다. 탄화수소 직접 열분해 시 두 연료 모두 니켈 폼 표면으로부터 각각의 온도 조건하에서 탄소층이 발달함을 확인하였으며, 아세틸렌과 디젤연료의 경향이 반대로 나타남을 확인할 수 있었다. 우선 아세틸렌의 경우 온도가 증가함에 따라 열분해를 통한 soot의 생성량이 감소하며, 디젤은 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향으로 관찰되었다. 또한 두 연료의 생성량을 비교해 볼 때 기본적으로 아세틸렌이 디젤에 비해 탄화수소의 분해가 쉬운 것으로 보인다. 이는 탄화수소연료 자체의 결합력 차이로 인해 불포화 탄화수소의 구조를 가진 아세틸렌이 고분자 탄화수소인 디젤에 비해 분해가

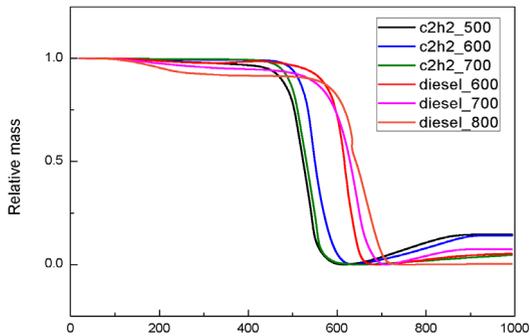


Fig. 3 Soot combustion characteristics measured from thermogravimetric analysis

용이함을 나타낸다. 또한 아세틸렌은 PAH와 함께 soot성장의 전조물질로 잘 알려져 있다. 아세틸렌의 경우 온도의존성은 기존 낮은 수의 탄소수를 가진 연료의 열분해반응의 경향과 일정 부분 일치함을 보임을 알 수 있다⁶⁾. soot생성량은 연료, 온도뿐만 아니라 체류시간에 따라 변화될 수 있으나 체류시간의 영향은 향후 후속연구로 진행될 예정이다.

3.2 탄화수소연료의 soot연소특성

탄화수소연료 직접 열분해 시 일정 두께를 가진 soot층이 생성됨을 관찰하고 샘플들을 포집하여 공기 분위기에서 연소실험을 진행하였다. 결과는 Fig. 3과 같이 온도에 따른 질량 감소율로 나타내었으며, 연소 데이터 비교 시 아세틸렌과 디젤 soot샘플들의 반응정도가 다름을 확인하였다. 아세틸렌 샘플은 600-630°C, 디젤의 경우 700-730°C사이의 온도영역에서 급격한 질량감소가 발생하였으며, 두 연료 사이에서 100-130°C 정도의 초기 반응온도 차이를 보였다^{7,8)}.

3.3 탄화수소연료 soot의 형태 및 내부구조

Fig. 4는 샘플별 전자주사현미경(SEM)을 통해 촬영한 이미지이다. 두 연료로부터 만들어진 soot은 모

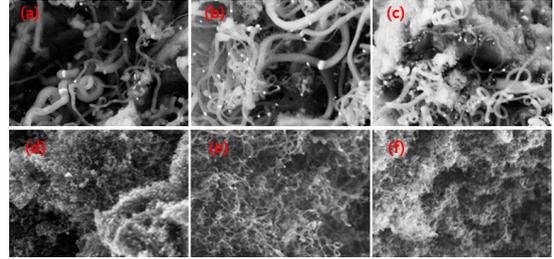


Fig. 4 Images taken by SEM: (a) C₂H₂, 500°C; (b) C₂H₂, 600°C; (c) C₂H₂, 700°C; (d) Diesel, 600°C; (e) Diesel, 700°C; (f) Diesel, 800°C

두 유사한 형태인 탄소와이어 형태를 띠고 있으며, 아세틸렌 입자가 디젤 입자에 비해 큰 경향으로 나타난다. 아세틸렌 soot의 경우, 500°C-700°C 온도영역에서 길고 두께가 큰 탄소와이어 형태로 발달, 밀집도가 낮은 분포도를 보이고 있다. 반면 디젤은 600°C-800°C 실험 온도범위에서 길이가 짧아지는 구조로서 soot의 밀집정도가 증가하여 촘촘한 형태로 확인되었다.

추가적으로 생성된 soot의 미세한 내부구조를 확인하기 위해 200 kV 투과전자현미경(TEM)으로 분석을 진행하였으며, Fig. 5과 같이 관찰되었다. 샘플은 아세틸렌(600°C)과 디젤(700°C) soot을 이용하여 1차 7.4×10^4 의 배율로 촬영하였다. 아세틸렌은 soot의 내부가 비어있는 탄소 나노튜브 구조, 디젤의 경우 내부 밀도가 짙은 탄소 나노섬유의 구조로 나타

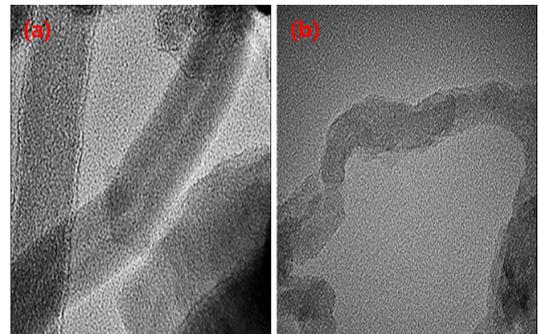


Fig. 5 Images taken by TEM: (a) C₂H₂, 600°C; (b) Diesel, 700°C

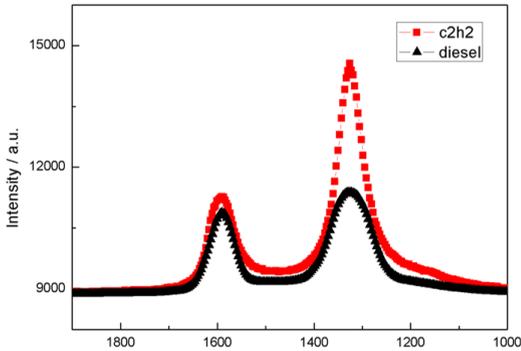


Fig. 6 Comparison of Raman spectra between two samples

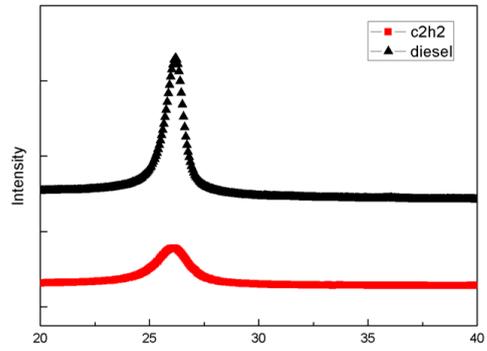


Fig. 7 Comparison of XRD spectra between two samples

난다. 이 같은 차이는 참고문헌과 유사한 경향임을 확인할 수 있었다⁹⁾. 그러나 순수 열분해에 의한 soot은 구형에 가까운 입자들이 응집되어 있는 chain 구조⁷⁾를 보이는데, 이는 soot 형성온도 등과 같은 생성 조건의 차이때문으로 판단된다.

3.4 탄화수소연료 soot의 결정성

상기 soot형태 및 내부구조에 대한 관찰 결과를 검증하기 위해 X선 회절법과 라만 분광기를 이용하여 분석을 추가적으로 진행하였다. 이는 구조적 단단함이나 유연성은 고체의 결정화도와 관련되어 있으며, 비결정질 고체가 결정체에 비해 상대적으로 유연하여 변형되기 쉽다고 알려져 있다.

Fig. 6과 같이 라만 분석 시 두 연료로부터 생성된 soot샘플 모두 탄소 구조 결정도를 나타내는 1350 cm⁻¹과 1583 cm⁻¹ 부근에서 Raman shift peak의 값이 측정되었으며, 이는 각각 불규칙한 격자구조를 가지는 sp³-혼성화탄소와 규칙적인 격자 구조를 가지는 sp²-혼성화탄소를 의미한다. 우선 아세틸렌의 경우 형성된 탄소나노튜브 분석시 D band가 G band의 값(신호강도)보다 증가되어 있다. 이 같이 ID / IG 비가 큰 값을 가질수록 낮은 결정성을 가진다고 볼 수 있으며, 1.3 정도의 값으로 측정되었다. 디젤의 경우 동일하게 D band가 G band의 값보다 크기는 하지만 아세

틸렌에 비해 낮은 1.03 정도의 ID / IG 값을 가진다.

이는 직접 열분해를 통해 생성된 soot의 결정도가 차이를 나타내며, 상기 soot연소 특성에서 아세틸렌과 디젤의 연소속도 차이는 soot샘플 결정도에서 기인되는 것으로 판단된다. 또한 X선 회절법을 통해 Fig. 7과 같이 결정화도를 검증하였으며, 26°근처에서 나타나는 peak값의 반치폭이 아세틸렌 soot이 3.445, 디젤 soot이 1.113으로 아세틸렌의 넓이 폭이 더 넓게 측정되었다. 이는 아세틸렌 soot이 디젤soot보다 결정도가 낮음을 확인해 주고 있으며, 상기 라만 분광기 결과와 일치한 경향을 확인할 수 있었다¹⁰⁾.

4. 결 론

본 연구에서는 두 가지 탄화수소 연료인 아세틸렌과 디젤을 열분해하여 soot의 생성량 및 다양한 구조 특성에 대한 기초데이터를 제공하고자 한다. 이를 통해 다음과 같은 몇 가지의 결론을 도출하였다.

- 1) 온도변화에 따른 soot 생성량 측정 시 아세틸렌은 온도와 반비례, 디젤은 온도와 함께 증가하는 경향으로 관찰되었다. 대부분의 경우 결합력이 약한 불포화 탄화수소 구조를 가진 soot전조물질인 아세틸렌이 디젤에 비해 다량의 soot을 발생함을 확인할 수 있었다.

- 2) 아세틸렌의 경우 탄소나노튜브의 형태로써 다중벽 구조를 가짐을 관찰한 반면 디젤의 경우 밀집도가 높은 탄소 나노섬유 형태로 연료 중에 따른 soot의 구조적 차이를 확인하였다.
- 3) X선 회절데이터의 반치폭 값과 라만데이터의 ID / IG 비를 통해 디젤 soot 대비 아세틸렌 soot이 낮은 결정질 구조임을 확인하였다.
- 4) 아세틸렌 soot이 디젤 soot에 비해 산화속도가 큰 것을 확인하였으며, 이는 soot의 구조적인 형상과 결정도의 차이로 판단된다.

후 기

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. J.H. Ryu, M.D. Eom, S.I. Kwon, C.S. Lim, "A study on the characteristics of greenhouse gas emissions exhausted from motor vehicles", The Korean Society of Automotive Engineers Conference, 2004, p. 22-27.
2. L. Jing, "Comparison of PAH in the soot made by propane, gasoline and diesel using the CAST technique", 8th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, 2004.
3. B.S. Haynes and H.G. Wagner, "Soot formation", Progress in Energy and Combustion Science, Vol 7, 1981, p. 229-273.
4. K.J. Young, C.D. Stewart and J.B. Moss, "Soot formation in turbulent non premixed kerosene-air flames burning at elevated pressure: experimental measurement", Proceedings of 25th Symposium on Combustion, 1994, p. 609-617.
5. N.A. Slavinskaya, A. Zizin and M. Aigner, "PAH and soot formation within kerosene pyrolysis", 47th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including The New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 2009.
6. H. Yi, C. Li, T. Jalalabadi, D. Lee, "Fuel supply of direct carbon fuel cells via thermal decomposition of hydrocarbons inside a porous Ni anode", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B, Vol. 39, No. 6, 2015, p. 527-534.
7. K.C. Oh, C.B. Lee, and E.J. Lee, "Characteristics of soot particles formed by diesel pyrolysis", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 92, 2011, p. 456-462.
8. J.H. Kim, K.C. Oh, Y.W. Nam, C.H. Lee, C.B. Lee, S.C. Ko, "The characteristics of soot particles from diesel fuel pyrolysis for simulating diesel engine soot particles", The Korean Society of Automotive Engineers Conference, 2010, p. 915-920.
9. C. Li, H. Yi, T. Jalalabadi, D. Lee, "Thermal decomposition of alkane hydrocarbons inside a porous Ni anode for fuel supply of direct carbon fuel cell: effects of morphology and crystallinity of carbon", Journal of Power Sources, Vol 294, 2015, p. 284-291.
10. J.T. Han, J.H. Woo, H.S. Kim and J.G. Jee, "Synthesis of carbon Nanotubes from catalytic decomposition of C₂H₂ through Pd/Al₂O₃ catalysts", Bulletin of the Korean Chemical Society, Vol. 24, No. 12, 2003, p. 1771-1774.