

## 동축류 확산화염에서 다양한 연료에 따른 PAH 및 매연의 생성특성

윤승석<sup>†</sup> · 안형노\* · 이상민\* · 정석호\*\*

### Characteristics of PAH and Soot Formation for Various Fuels in Coflow Diffusion Flame

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

**Key Words :** PAH(다중고리방향족탄화수소), Soot(매연), LIF(레이저유도형광법), LII(레이저유도 백열법)

#### Abstract

Characteristics of PAH and soot formation in coflow diffusion flames of methane, ethane, propane, and ethylene have been experimentally studied to investigate the temperature and fuel structure effect on soot formation. PAH and soot images were acquired by applying PAH LIF and LII techniques, respectively and temperature was measured using R-type thermocouple. Direct photographs of soot particles have also been taken by transmission electron microscopy (TEM) through a thermophoretic sampling. Comparison of PAH and soot formation between the aliphatic fuels has shown the importance of fuel structure effect in diffusion flames.

#### 1. 서론

연소 과정 중에 생성되는 매연(soot)은 복사열전달을 촉진시키거나, 배출되는 경우 인체와 환경에 악영향을 끼칠 뿐만 아니라 연소시스템의 효율을 저하시킨다. 또한, 매연의 침착은 연소기기의 성능을 저하시키고 수명을 단축시킬 수 있다. 따라서 매연의 생성 및 산화과정을 이해하는 것은 매우 중요하다. 매연의 전구물질(precursor)로 알려져 있는 다중고리 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)는 연소과정에서 연료의 열분해로부터 생성된다.<sup>(1-3)</sup> 매연의 생성모델을 개발하기 위해서는 중간 생성물인 PAH 화학종들의 생성경

로를 정확하게 파악해야 하지만, 많은 연구에도 불구하고 PAH 화학종들의 생성 및 매연으로의 경로에 대한 상세한 내용은 명확하게 규명되어 있지 않다.

최근 Hwang 등<sup>(4)</sup>의 연구에 의하면 에틸렌/프로판 혼합연료에서 연료측 혼합비에 따라 매연 생성 측면에서 상승효과가 나타남이 밝혀졌다. 이는 에틸렌과 프로판의 열분해 과정에서 각각의 연료에서 상대적으로 다량으로 생성되는 C<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub> 화학종의 상호작용으로 해석될 수 있으며, 이는 PAH 및 매연의 생성에서 연료의 분자구조가 중요함을 의미한다. 본 연구에서는 상대적으로 다른 분자구조를 가지고 있는 메탄, 에탄, 프로판과 에틸렌 동축류 확산화염을 대상으로 PAH와 매연의 생성분포를 계측하고, 이를 통해 매연의 생성특성을 규명하는 실험적 연구를 수행하였다. 화염의 온도는 열전대를 이용하여 계측하였으며, PAH 및 매연의 분포를 계측하기 위해 PAH LIF와 LII 기법을 적용하였다.

<sup>†</sup> 서울대학교 대학원 기계항공공학부

E-mail : ystone1@snu.ac.kr

TEL : (02)880-1647 FAX : (02)889-1842

\* 서울대학교 대학원 기계항공공학부

\*\* 서울대학교 기계항공공학부

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 버너 및 실험조건

본 연구에 사용된 버너는 내경 11mm의 연료노즐과 이를 둘러싼 내경 100mm의 산화제 노즐로 구성된 동축류 실린더로 이루어져 있다. 연료는 고순도(>99.9%)의 메탄, 에탄, 프로판과 에틸렌을, 산화제는 압축 공기(compressed air)를 사용하였다. 연료의 유량은 탄소 수(carbon number)를 고려하여 CH<sub>4</sub>의 메탄은 300 ml/min, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 에탄과 에틸렌은 150 ml/min 그리고 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 프로판은 100 ml/min로 하였다. 이때 각각의 화염길이는 메탄 52mm, 에탄 53mm, 프로판 59mm, 에틸렌 54mm로 나타났다. 압축 공기 유량은 동일하게 공급하였다.

### 2.2 PAH 레이저 유도 형광법(PAH LIF)과 레이저 유도 백열법(LII)

PAH 농도분포의 계측을 위해 레이저 유도 형광법(laser induced fluorescence, LIF)을 적용하였다. 입사광으로는 Nd:YAG 레이저와 색소 레이저를 이용하여 283nm의 자외선 영역의 빔을 평면광으로 화염에 조사하였다. PAH 형광신호는 레이저광의 여기 및 측정과장의 영향을 받는다. 동일한 여기과장일 경우에는 측정과장이 길어질수록 상대적으로 크기가 큰 PAH들을 계측할 수 있다.<sup>(5)</sup> 본 실험에서는 PAH LIF 신호의 측정시 동기가 가능한 ICCD 카메라 앞에 400nm, 450nm, 500nm의 협대역 필터(narrow band pass filter, FWHM = 10nm)를 설치하여 각 측정과장대에서 상대적인 크기분포를 나타내는 PAH의 2차원 이미지를 계측하였다.

매연 농도 분포의 계측을 위해서는 레이저 유도 백열법(laser induced incandescence, LII)을 이용하였다. 입사광으로는 Nd:YAG 레이저의 2차 조화광인 532nm를 사용하였고 광학시스템의 기본구성은 PAH LIF 실험과 동일하다. LII 신호의 계측에는 역시 레이저와 동기가 가능한 ICCD 카메라를 사용하였으며, PAH 형광 및 매연산란 신호로부터의 잡음을 제거하기 위해 카메라 앞에 협대역 필터(FWHM = 10nm)를 사용하여 400nm 부근의 신호를 측정하였다.

### 2.3 온도측정

화염의 온도를 측정하기 위하여 열전대를 사용하였다. 본 실험에는 고온에서도 측정이 가능한 직경 75 $\mu$ m의 R-형(Pt-Pt/13%Rh, OMEGA) 열전대를 적용하였다. 열전대로 인한 유동장의 교란을

최소화하기 위해 급속삽입법을 이용하여 화염내부의 온도를 계측하였다. 프로브의 급속삽입을 위하여 공압 실린더(air cylinder, FESTO)와 솔레노이드 밸브(solenoid valve, FESTO)를 사용하였으며, 버너는 이송장치에 장착되어 프로그램에 의해 위치가 제어되었다. 열전대로 얻어진 신호는 온도측정장치(Model:7563 digital thermometer, YOKOGAWA)를 통해서 온도로 변환되었다. 화염 내부의 온도는 반경 및 축방향으로 모두 1mm 간격으로 측정되었으며, 화염의 크기를 고려하여 14x60mm의 영역에서 계측하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 연료에 따른 PAH 및 매연과 온도의 분포

메탄, 에탄, 프로판과 에틸렌의 동축류 확산 화염에서 PAH 및 매연의 이미지와 각각의 화염 조건에서의 온도 분포를 Fig. 1에 나타내었다. PAH 및 매연의 분포는 각각의 연료에 따라 다른 위치에서 나타났으며, 신호의 세기도 다르게 나타났다. 특히 메탄 화염에서는 다른 연료의 화염들에 비해 비교적 높은 온도지역에서 PAH의 신호가 검출되었고 그 세기도 가장 낮았다. 이는 메탄 화염에서는 PAH의 형성이 다른 연료에 비해 상대적으로 높은 온도조건에서 시작될 수 있으며, 형성되는 양도 상대적으로 적다는 것을 의미한다. 에탄 화염에서는 메탄 화염보다 좀더 노즐에 가까운 지역에서 PAH가 생성되었고, 그 양도 상대적으로 많이 계측되었다. 에틸렌 화염에서의 PAH 분포는 다른 연료에 비해 상대적으로 노즐에 가장 가까운 지역에서 계측되었으며, 신호의 세기는 메탄과 에탄 화염보다 다량으로 검출되었으나 프로판 화염에 비교하면 비교적 적은 양으로 계측되었다. PAH의 신호가 가장 크게 계측된 화염은 프로판 화염이었는데 다른 연료에 비해 비교적 넓은 영역에 걸쳐 생성됨을 알 수 있다.

매연의 신호는 각각의 연료에서 모두 PAH LIF 이미지보다 높은 위치에서 측정되었는데, 이는 PAH 화학종들이 매연으로 생성된다는 것을 확인시켜준다.<sup>(5)</sup> 매연 신호가 가장 크게 검출된 화염은 에틸렌 화염이었다. PAH 신호의 세기가 프로판 화염에서 가장 크게 나타난 것을 고려할 때, 에틸렌 화염에서 매연의 신호가 가장 크게 나타난 것은 매연과 PAH 생성에서 에틸렌과 프로판 각각의 화염의 중요성이 다르다는 것을 의미한다. 메탄과 에탄의 매연분포는 에틸렌과 프로판 화염과 비교할 때 상당히 적은 양으로 검출되었다.

연료에 따른 PAH와 매연의 생성특성을 좀더 명확히 규명하기 위해 동축류 확산화염에서 노즐 중심선상에서의 최대값으로 규준화된 PAH LIF 신

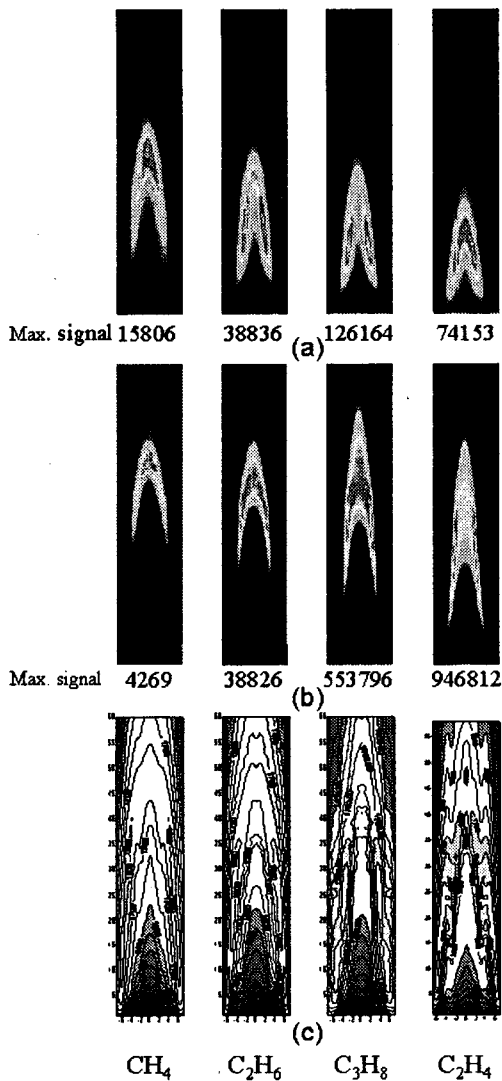


Fig. 1 a) PAH LIF(detected at 450nm), (b) LII and (c) Temperature contour in coflow burner of methane, ethane, propane and ethylene

호와 매연의 신호를 온도와 함께 Fig. 2 에 나타내었다. 연료의 유동속도가 충분히 빠르기 때문에 중심선상에서 계측된 PAH 및 매연의 분포는 반경방향의 유도장과는 독립적으로 생성, 소멸된다. 따라서 Fig. 2 는 중심축을 따라 생성, 소멸되는 PAH 및 매연분포를 잘 나타낼 수 있다. PAH LIF 와 LII 신호는 각각의 최대값으로 표준화하였으며, Z 는 노즐에서부터 중심선상의 거리를 의미하고  $H_T$  는 최대온도값을 가지는 Z 를 나타낸다. 연료에 따라 화염길이 가 다르기 때문에 이를 고려하기 위해  $Z/H_T$  를 이용하여 PAH 및 매연의 신호를 나타내었다.<sup>(9)</sup> PAH LIF 신호는 측정과장이 길어질수록 개연분포에 가까워짐을 볼 수 있는데, 이러한 경향은 연료가 열분해 되면서 작은 PAH 들이 생성이 되고 이들이 성장하여 매연으로 형성되는 과정과 잘 부합한다. 각각의 연료에서 LII 신호가 많이 나오는, 즉 매연이 생성되는 지역에서 온도가 떨

어지는 현상을 보이는데 이는 온도 측정시 열전대에 매연이 부착됨으로 인해 나타나는 현상이다.<sup>(8)</sup>

연료에 따른 PAH 와 매연의 생성특성을 좀 더 명확하게 규명하기 위해 노즐 중심선상의 온도를 축으로 하여 450 nm 의 파장에서 계측된 PAH LIF 신호와 그것의 표준화된 신호를 Fig. 3 에 나타내었다. Figure 3 의 결과는 같은 온도 지역에서 연료에 따른 PAH 의 분포를 보여주기 때문에 일정한

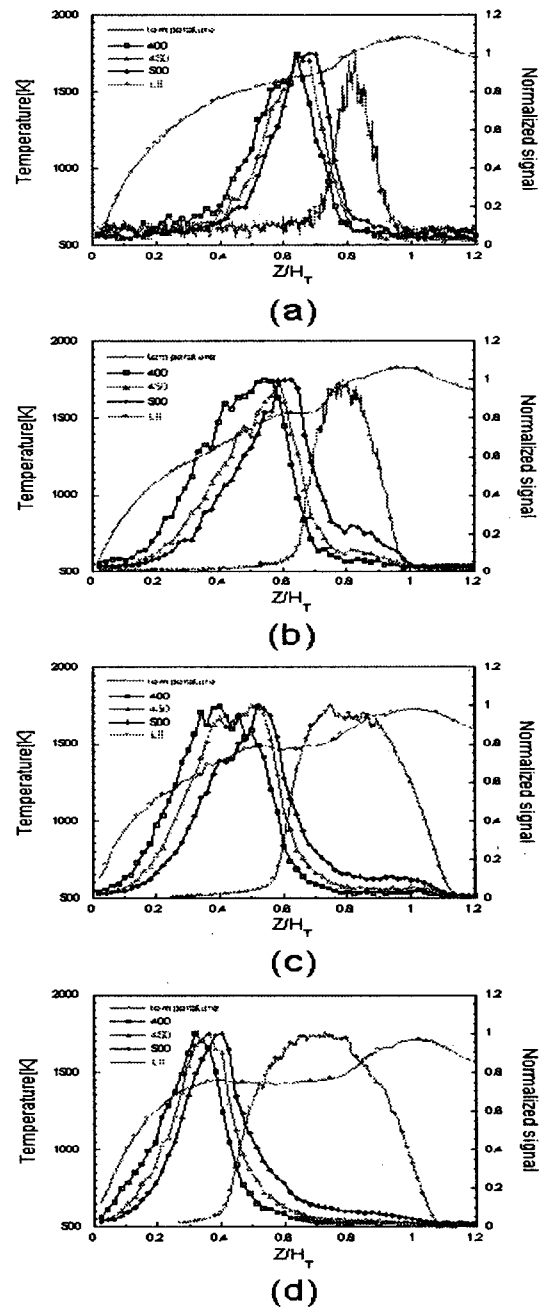


Fig. 2 PAH LIF (detected at 400, 450 and 500nm) signals, LII and temperature in the centerline of coflow burner of (a) methane, (b) ethane, (c) propane and (d) ethylene

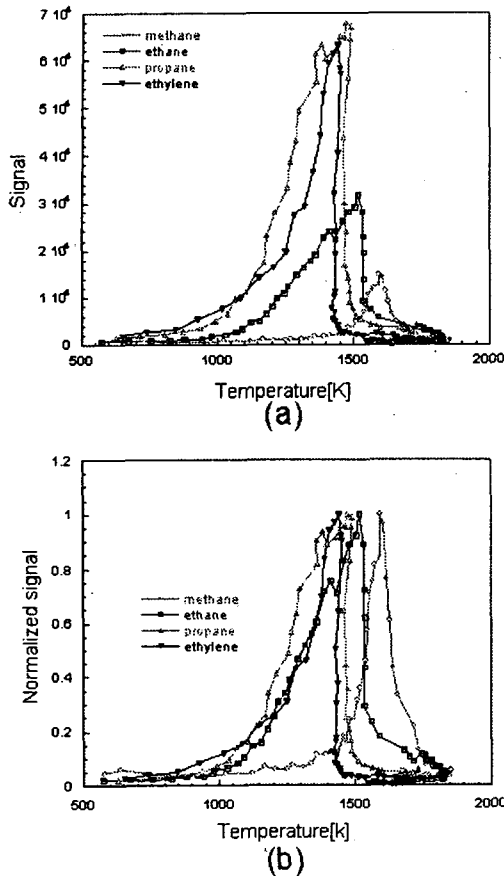


Fig. 3 PAH LIF 450nm (a) signals and (b) normalized signal in the centerline of coflow burner of methane, ethane, propane and ethylene

온도에서 어떠한 연료가 가장 많은 PAH 를 생성하는지를 잘 나타낼 수 있다. 프로판 화염은 상대적으로 낮은 온도에서도 다량의 PAH 가 생성되었고, 이는 낮은 온도 영역에서도 다른 연료에 비해 PAH 화학종을 생성하는 반응이 활발히 이루어짐을 나타낸다. 에틸렌 화염은 프로판 화염 다음으로 낮은 온도에서 다량의 PAH 가 생성이 되었다. 에탄 화염의 PAH 생성량은 에틸렌 화염보다 상대적으로 적지만 최대값까지 에틸렌 화염과 비슷하게 빨리 증가하는 모습을 보인다. 메탄 화염은 다른 화염들에 비해 상당히 높은 온도에서 PAH 화학종들이 생성되었으며, 신호의 세기도 다른 화염에 비해 매우 낮게 측정되었다. PAH 가 소멸되는 신호는 매연이 생성됨을 의미하기 때문에 연료에 따라 상대적으로 비교할 때 중요한 의미를 갖는다. 네 화염에서 에틸렌 화염의 경우 가장 빠르게 소멸되었고 이것은 매연 생성이 가장 빠르게 이루어짐을 의미한다. 프로판 화염은 에틸렌 화염보다 PAH 의 생성이 활발히 이루어지나 소멸되는 신호는 상대적으로 느리게 나타났으며, 이는 매연 생성에서 에틸렌 화염보다 빠르지 않다는 것을 의미한다. 에탄화염과 메탄화염은 상대적으로 고온지

역에서 PAH 신호가 소멸되었는데, 이 결과는 다른 연료보다 매연생성이 빠르지 않다는 것을 의미한다.

#### 4. 결론

PAH 및 매연의 생성특성을 규명하기 위해 상대적으로 다른 분자구조를 가지고 있는 메탄, 에탄, 프로판과 에틸렌 동족류 확산화염을 대상으로 PAH 및 매연의 분포와 화염의 온도를 측정하는 실험을 수행하였다. PAH LIF 이미지는 각각의 연료에 따라 다른 위치에서 나타났으며, 신호의 세기도 다르게 나타났다. PAH 생성이 가장 활발한 화염은 프로판이었고, 에틸렌, 에탄, 메탄 순으로 진행되었다. 반면 PAH 소멸이 가장 활발히 이루어진 화염은 에틸렌이었고, 프로판, 에탄, 메탄 순으로 나타났다. PAH 소멸은 매연의 생성을 의미하기 때문에 이 결과는 에틸렌 화염이 매연 생성이 가장 활발하고, 프로판, 에탄, 메탄 순으로 나타남을 알려준다.

#### 후기

본 연구는 한국생산기술연구원과 CERC 의 연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

#### 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. Flame* 117:362-372(1999).
- (3) Glassman, I., *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, 1988, pp. 295-311.
- (4) Hwang, J. Y., Chung, S. H., and Lee, W., *Twentieth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, pp. 1531-1538, (1998).
- (5) Smyth, K. C., Shaddix, C. R., and Everest, D. A., *Combust. Flame* 111:185-207 (1997).
- (6) Melton, L. A., *Applied Optics*, vol. 23, pp. 2201-2208 (1984).
- (7) Randall L. Vander Wal, *Applied Optics*, Vol. 35, No. 33, pp. 5548-6559 (1996).
- (8) McEnally, C. S., Koylu, U. O., Pfefferle, L. D. and Rosner, D. E., *Combust. Flame* 109:701-720(1997).