에틸렌/프로판 대향류 확산화염에서 PAH 와 매연의 생성특성

윤승석*. 이상민*. 황준영*. 정석호†

(2001 년 10 월 5 일 접수, 2002 년 3 월 14 일 심사완료)

Soot and PAH Formation in Counterflow Diffusion Flames of Ethylene-Propane

Seung Suk Yoon, Sang Min Lee, Jun Young Hwang and Suk Ho Chung

Key Words : Soot(매연), PAH (다중고리방향족탄화수소), LII(레이저유도백열법), LIF(레이저유도형광법), HACA Mechanism, Odd-Carbon Atom Pathway(홀수탄소원자경로)

Abstract

Sooting characteristics of counterflow ethylene/propane mixture flames have been experimentally studied to investigate the fuel structure effect on PAH and soot formation. Laser-induced incandescene and laser-induced fluorescene techniques were employed to measure soot volume fraction and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentration, respectively. Importance of C_3-species on PAH growth as well as the H-abstraction-C_2H_2 addition (HACA) mechanism has been emphasized, considering that PAH growth rate is greater for with mixed fuel than for pure fuel flames. It was also confirmed that HACA pathways are the dominant soot growth mechanism. A new PAH growth model including both C_2- and C_3-growth mechanisms is proposed based on the experimental results.

1. 서 론

연소 과정에서 연료의 열분해로부터 생성되는 벤젠을 비롯한 다중고리방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)는 매연의 전구 물질(precursor)로 알려져 있다.[1~3] 매연의 생성모델을 개발하기 위해서는 중간 생성물인 PAH 화학종들의 생성경로를 정확히 파악해야 하지만, 많은 연구에도 불구하고 PAH 들의 생성 및 매연으로의 경로에 대한 상세한 내용은 명확히 규명되지 않은 상태이다. 최근 PAH 화학종들이 돌연변이(mutagenic) 및 암 유발물질(carcinogenic)임이 밝혀졌으며, 이로 인해 매연의 중간생성물로서 뿐만 아니라 화학종 자체로서 PAH 생성 메커니즘에 대한 관심이 커지고 있다.

확산화염에서는 일반적으로 연료의 열분해를 거쳐 벤젠 및 나프탈렌 등의 초기 방향족고리가 형성되고 이로부터 PAH 화학종들이 성장하여 매연 입자를 발생시키는 것으로 이해되고 있다.[3] 초기 벤젠고리의 형성에서는 아세틸렌을 통한 다음과 같은 반응식[Eq. (1),(2)][4]으로 제안되었으나 실험에서 계측된 벤젠량을 설명하는데 부족하였다.

$$n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_5 \quad (1)$$

$$n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 + H \quad (2)$$

최근에는 C_4 연료를 제외한 대부분의 지방족 연료의 경우에 다음과 같은 프로파길(propargyl, C_3H_3) 재결합 반응 [Eq. (3),(4)][5,6]이 주요 벤젠 생성 경로의 하나로 인식되어 왔다.

$$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6 \quad (3)$$

$$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H \quad (4)$$

벤젠 고리 이후의 성장과정에서는 화염 내부의 매연 생성지역에서 높은 농도를 유지하는 아세틸

* 서울대학교 대학원 기계항공공학부
† 책임저자, 회원, 서울대학교 기계항공공학부
E-mail : shchung@plaza.snu.ac.kr
TEL : (02)880-7114 FAX : (02)883-0179

렌(C_2H_2)의 역할이 강조되어 왔으며, 특히 Frenklach 등[7~10]에 의해 제안된 H-abstraction-C_2H_2 addition (HACA) 반응은 PAH 및 매연의 주요한 성장 경로로서 주목 받아왔다. 최근에 PAH 화학종의 성장경로로서 HACA 반응과 더불어 프로파길(C_3H_3), 사이클로펜타디엔($c\text{-}C_5H_5$) 등 홀수탄소원자 경로(odd-carbon atom pathways)의 중요성이 제안되었으나,[11~14] PAH 성장 메커니즘의 하나로 확립되기 위해서는 실험결과가 부족한 상태이다.

본 연구에서는 홀수탄소원자경로가 PAH 및 매연입자의 성장에 미치는 영향을 규명하기 위해 짝수탄소원자를 가지는 에틸렌(ethylene, C_2H_4)과 홀수탄소원자를 가지는 프로판(propane, C_3H_8)의 혼합연료에 대한 대향류 확산화염을 대상으로 매연 및 PAH 의 농도분포를 계측하여 PAH 성장에 미치는 홀수탄소원자의 영향을 실험적으로 규명하였다. 에틸렌 및 프로판 화염에서는 탈수소화 (dehydrogenation) 반응에 의해 각각 상대적으로 다량의 C_2- 및 C_3-화학종이 생성되므로,[15,16] 에틸렌과 프로판의 혼합비에 따른 매연 및 PAH 의 생성특성은 각각의 성장 경로에서 C_2-화학종과 C_3-화학종의 상대적인 영향을 해석하는데 유용하게 적용될 수 있다.

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.[17] 두 노즐의 직경 및 노즐 사이의 간격은 모두 14.2 mm 이다. 하부 노즐에서는 질소로 희석된 C. P. 등급의 에틸렌(>99.9%)과 프로판(>99.5%)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 동심노즐로부터 질소를 공급하였다. 에틸렌과 프로판의 혼합비를 변화시키며 매연 및 PAH 의 농도분포를 계측하였는데, 혼합비 β 는 프로판의 탄소수 $m_{c,prop}$ 와 전체 탄소수 $m_{c,tot}$ 의 비로 정의 하였다. 유량조절을 위해 습식 가스미터와 버블미터로 검정된 질량유량계(mass flow controller)와 로터미터를 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.[18] 입사광으로는 Nd:YAG 레이저의 2 차 조화광인 532 nm 를 사용하였고, 실린더형 렌즈와 볼록렌즈를 이용하여 평면광을 만들었다.(Fig. 1) 입사광의 강도는 평면 빔 구배의 영향을 최소화 하기 위하여 레이저 광의 강도를 변화시키면서 LII 신호가 포화되는 5×10^8 W/cm^{2}로 설정하였다.[19] 복사신호의 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.[19]

PAH 농도분포의 계측에는 레이저유도 형광(laser induced fluorenscene : LIF)을 적용하였다. 입사광으로는 Nd: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.[1] PAH 의 형광신호는 레이저광의 여기 및 측정파장의 영향을 받는데, 동일한 여기파장에서 측정파장이 길어질수록 상대적으로 크기가 큰 PAH 를 계측할 수 있다.[20] 따라서 PAH LIF 측정 시 ICCD 카메라 앞에 330nm, 360nm, 400nm, 450nm 500nm, 600nm 의 협대역 필터(FWHM = 10 nm)를 설치하여 각 측정 파장대에서 상대적인 크기분포

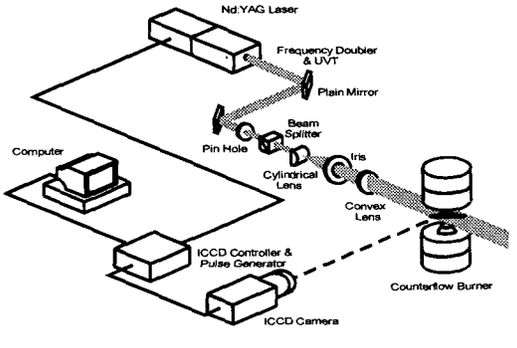

Fig. 1 Schematic of optical system

를 나타내는 PAH 의 이미지를 계측하였다. ICCD 카메라의 측정시간은 레이저가 화염에 조사된 후 30 ns 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 에틸렌/프로판 대향류 확산화염에서 매연 및 PAH 분포

순수 에틸렌 대향류 확산화염에서 ICCD 카메라를 이용하여 계측한 매연 LII 및 PAH LIF(측정 파장 450 nm)의 이미지를 Fig. 2 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.[20]

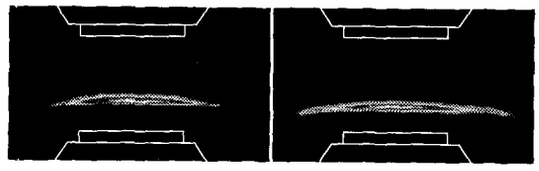

Fig. 2 (a) LII and (b) PAH LIF (detected with 450 nm) images in counterflow flow of ethylene/ nitrogen

Figure 3 에 에틸렌 확산화염에서 노즐 중심선상에서의 LII 및 측정파장에 따른 PAH LIF 분포를 각각의 최대값으로 규준화하여 나타내었다. 여기서 Z 는 아래쪽 연료 노즐에서부터 중심선상의 거리를 의미한다. PAH 형광 신호는 검출파장이 길어질수록 매연 분포에 가까워짐을 볼 수 있는데, 이러한 경향은 연료 분자로부터 작은 PAH 들이 생성되고, 그 후 PAH 들이 성장하여 매연으로 형성되는 과정과 잘 부합한다. 따라서 각각의 검출파장에서의 PAH 형광 신호는 상대적으로 서로 다른 크기 분포를 갖는 PAH 군을 대표하는 것으로 볼 수 있다. PAH 형광 신호가 어떠한 PAH 군을 나타내는지는 밝혀져 있지 않지만, 이러한 PAH LIF 기법을 이용하면 성장과정에 따른 PAH 농도분포를 계측할 수 있다.

대향류 확산 화염에서 에틸렌과 프로판의 혼합비에 따른 노즐 중심에서의 최대 LII 및 450 nm 에서 검출한 최대 PAH LIF 신호의 변화를 Fig. 4 에 도시하였다. 상대적으로 에틸렌 화염에서는 매연량이, 프로판 화염에서는 PAH 의 생성량이 많은 것으로 나타나며, 두 연료가 혼합되는 경우 매연 및 PAH 생성에 있어 상승효과(synergistic effect)가 발생한다. LII 신호는 에틸렌 화염에 소량($\beta = 0.05$)의 프로판을 혼합하였을 경우 최대가 되며, 반면에 PAH 신호는 프로판비가 $\beta = 0.4$ 에서 최대값을 갖는다.

이전의 연구[16]에서 에틸렌/프로판 혼합화염에서 나타나는 이러한 매연 및 PAH 생성 경향의 차이를 에틸렌과 프로판 두 연료로부터 생성되는 화학종의 차이때문으로 설명하였는데, 프로판 화염에서는 C_3 화학종의 영향으로 PAH 의 생성이 활발하

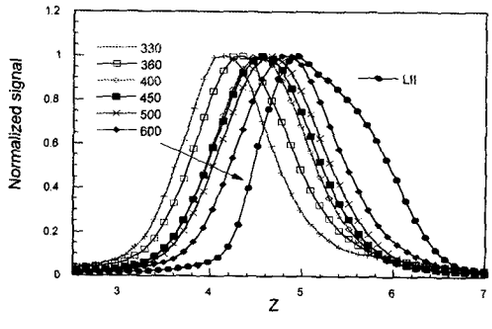

Fig. 3 LII and PAH LIF (detected at 330, 360, 400, 450, 500, and 600 nm) signals in the centerline of counterflow burner of ethylene/nitrogen

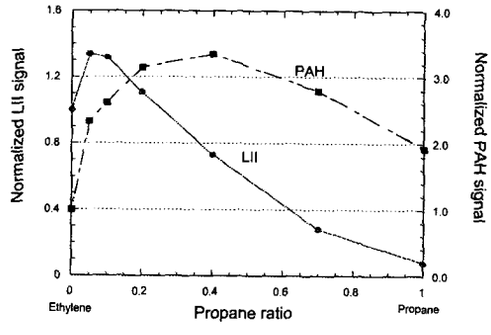

Fig. 4 *Synergistic effect on maximum LII signals and PAH signals (450 nm) as a function of propane ratio*

고 에틸렌 화염에서는 C_2 화학종의 영향으로 매연의 생성 및 성장이 활발하기 때문으로 보았다. 이때 매연 성장에 있어 C_2 화학종의 역할은 기존의 HACA 반응과 부합한다. 한편 프로판 화염에서 C_3 화학종에 의해 다량의 PAH 가 생성되는 것을 설명하기 위해서 프로파길(C_3H_3)의 재결합 반응에 의한 벤젠(C_6H_6) 고리 생성이 제시되었다. 즉 연료가 혼합된 경우에 나타나는 매연 및 PAH 생성의 상승효과는 프로파길 재결합반응에 의한 초기고리 생성반응이 프로판 첨가시 PAH 생성을 촉진시켜, HACA 에 의한 PAH 및 매연 성장 반응과 상호작용으로 일으키기 때문으로 해석하였다. 하지만 최근들어 PAH 성장에 있어서도 C_3 화학종의 중요성이 제기되고 있어, 이러한 상승효과의 원인을 초기고리의 생성에만 국한할 수 없게 되었다.

3.2 PAH 성장에서 C_2-및 C_3- 화학종의 중요성

에틸렌/프로판 대향류 확산화염에서 PAH 성장에 미치는 연료분자 구조의 역할을 밝히기 위해 측정파장에 따른 PAH LIF 신호의 변화를 각각의 에틸렌 화염의 신호를 동일하게 하여 프로판 비에 따라 Fig. 5 에 나타내었다. 앞에서 언급하였듯이 검출 파장이 길어질수록 상대적으로 고리 구조가 복잡한 PAH 를 나타냄을 고려한다면, 검출파장을 다르게 하여 측정한 최대 LIF 신호 분포는 각 성장 단계에 따른 PAH 생성특성을 잘 보여준다. 각각의 검출 파장에서 순수 에틸렌 화염으로 규준화하였는데, 이는 각각의 생성단계에서 에틸렌 화염을 기준으로 상승효과의 차이를 보기 위함이다. 최근까지 가장 주요한 PAH 성장 경로로 알려진 HACA 메커니즘 (Fig. 6)에 의하면 프로판 비율의 증가에 따라 아세틸렌의 농도 및 화염온도가 감소하기 때문에 측정파장이 커지면, 즉 PAH 가 성장해 갈수록 상승효과의 폭이 줄어들어야 한다. 하지만 Fig. 5 에서 프로판 혼합비에 따른 상승효과는 오히려 측정파장에 따라 증가하는 모습을 보이며, 이는 PAH 성장과정이 HACA 반응만으로는 설명될 수 없음을 보여준다. Figure 5 에서 에틸렌 화염에 소량의 프로판이 혼합되었을 때 순수 에틸렌 화염에서 보다 PAH 의 성장 속도는 급격히 빨라지는 모습을 보이는데, 이는 프로판 첨가에 의해 생성되는 C_3-화학종이 PAH 의 성장에 영향을 미침을 보여주고 있다. 프로판 비가 더욱 증가하면 성장하는 속도는 점점 감소하며, 프로판 화염에 이

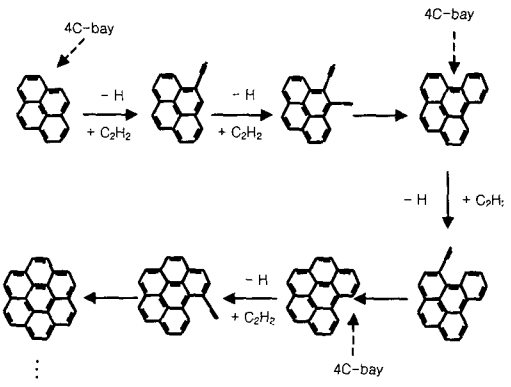

Fig. 6 HACA mechanism for PAH growth [10]

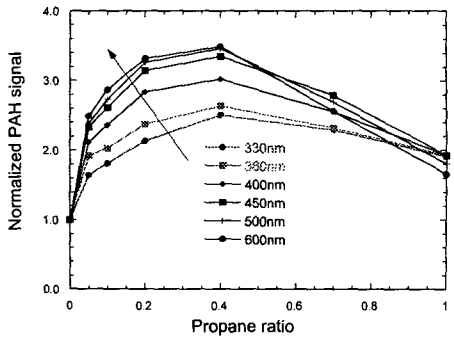

Fig. 5 Synergistic effect on PAH signals for various detection wavelengths as a function of propane ratio

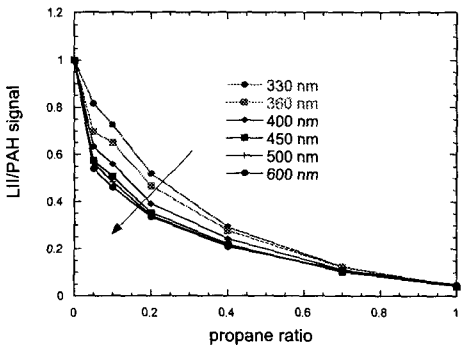

Fig. 7 The ratio of Soot and PAH signal as a function of propane ratio

르면 순수 에틸렌 화염과 비교해서도 오히려 성장 속도가 느리게 된다. 이는 소량의 프로판이 혼합될 때는 아세틸렌이 풍부한 상황에서 C_3-화학종의 영향으로 성장 속도가 증가하지만, 프로판 비가 더욱 증가할수록 에틸렌의 C_2-화학종이 동시에 줄어들기 때문에 성장속도가 감소하기 때문이다. 이 결과는 PAH 성장에 있어서 HACA 뿐만 아니라 C_3-화학종이 관여하는 반응경로 역시 중요한 역할을 하고 있음을 의미한다.

3.3 매연 생성에서 C_2 화학종의 중요성

PAH 에서 매연으로의 생성 비율을 나타내기 위해 최대 LII 신호와 PAH LIF 신호의 비를 프로판 비에 따라 Fig. 7 에 도시하였다. 프로판 비에 따른 PAH 와 매연의 비율은 각 혼합비에서 PAH 로부터 매연으로 생성되는 정도를 나타낸다. 프로판 비가 증가함에 따라 PAH 에서 매연으로의 생성률이 급격히 감소하는 경향을 보이는데, 프로판 비에 따라서 아세틸렌의 농도와 온도가 감소하기 때문에 이에 따라 반응률이 감소하는 HACA 반응의 경향[8,9] 과 잘 일치한다. 이러한 결과는 C_2-화학종과 C_3-화학종의 역할이 모두 중요한 PAH 의 성장 경로와는 달리 PAH 에서 매연으로의 생성 및 매연 성장 과정은 HACA 메커니즘만이 상대적으로 중요한 역할을 함을 의미한다.

3.4 새로운 PAH 성장모델

이전의 연구[16]에서는 에틸렌과 프로판의 혼합화염에서 나타난 매연 및 PAH 생성에서의 상승효과를 C_2 화학종에 의한 매연 및 PAH 성장과 C_3 화학종에 의한 초기 벤젠고리 생성의 상호작용으로 해석하였다. 하지만 본 연구의 결과는 프로판 첨가로 인해 추가 생성되는 C_3 화학종이 초기고리 생성 뿐만 아니라 PAH 성장에도 큰 역할을 하고 있음을 보여준다.

최근까지 PAH 성장 경로에서 HACA 메커니즘의 중요성이 강조되어왔다. HACA 메커니즘에 의한 PAH 성장 경로를 Fig. 6 에 나타내었는데,[10] 이 모델에 의하면 PAH 성장은 탈수소화반응으로 고리 한쪽이 활성화된 후 이곳에 아세틸렌이 반응하여 다른 고리를 형성하는 일련의 메커니즘으로 진행된다. 하지만 이러한 HACA 에 의한 PAH 성장 모델은 실제 화염에서 생성되는 매연 및 PAH 농도를 재현하지 못하고 있다.[11,12] 최근 들어 PAH 성장 경로에서 프로파길(C_3H_3), 사이클로펜타디에닐(c-C_5H_5), 등의 안정된 라디칼(resonantly stable radical)과 PAH 가 반응하여 성장하는 메커니즘의 가능성이 이론 및 수치적인 접근방법을 통해 제시되고 있다.[11~14] 본 연구에서 나타나는 C_3 화학종의 중요성은 프로파길과 PAH 간의 반응으로 성장하는 PAH 성장과정의 중요성을 실험적으로 입증하고 있다.

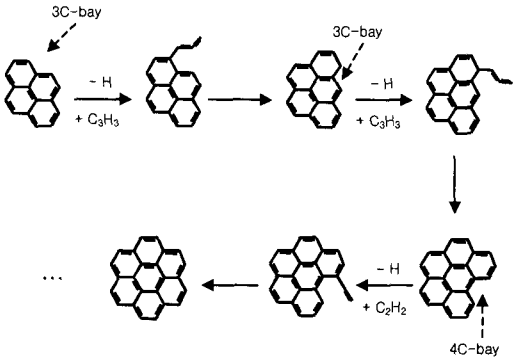

Fig. 8 Possible PAH growth mechanism for incipient PAH

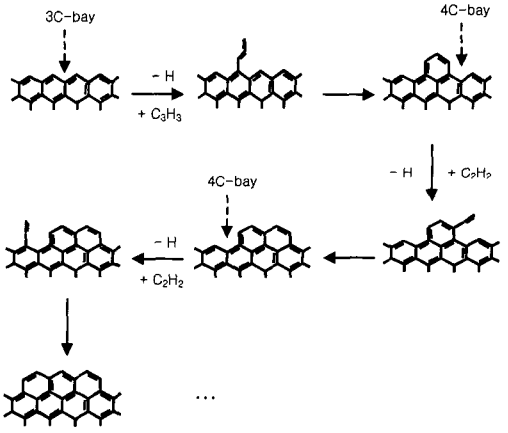

Fig. 9 Possible PAH growth mechanism for larger size of PAHs

본 연구에서는 이러한 실험결과를 바탕으로 C_3 화학종이 관여하는 새로운 PAH 성장모델을 제시하였다.(Figs. 8, 9) 여기서 Fig. 8 은 초기의 PAH 성장경로를 나타내며, Fig. 9 는 생성 후기의 PAH 성장경로를 나타낸다. HACA 메커니즘 (Fig. 6)에서는 4C-bay 에 아세틸렌이 반응하여 고리를 형성하게 되는데, 이와 유사한 성장 경로로 3C-bay 에 C_3 화학종이 반응하여 고리를 형성하는 메커니즘을 PAH 성장 모델에 포함하였다. HACA 메커니즘에

서 PAH 성장은 PAH 와 C_2 화학종 (아세틸렌)의 연속반응으로 진행되지만, 본 연구에서 제시한 PAH 성장 모델에서는 C_2-화학종과 C_3-화학종의 일련의 반응으로 진행되며, 생성 후기로 갈수록 4C-bay 의 개수가 증가하기 때문에 PAH 성장경로에서 4C-bay 와 반응하는 C_2-화학종의 중요도가 커지게 된다. PAH 의 크기에 따른 PAH 에서 매연으로의 생장비율을 나타낸 Fig. 7 의 그래프에서, 상대적으로 생성 후기의 긴 파장대에서 측정한 매연대 PAH 비율이 프로판 비에 따라 좀더 급격히 감소하는 경향으로 나타나는데, 이는 초기의 PAH 보다 생성 후기의 PAH 가 성장 경로에서 좀더 C_2-화학종의 농도에 민감하다는 것을 의미하며, 생성 후기로 갈수록 C_2 -화학종의 농도가 중요해지는 본 논문에서 제시한 PAH 성장 모델의 결과와도 잘 부합한다.

4. 결 론

PAH 및 매연 성장에 미치는 연료 구조의 역할을 규명하기 위하여 에틸렌/프로판 혼합연료화염에서 혼합비를 변화시키면서 PAH 및 매연 분포를 계측하는 실험을 수행하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) PAH LIF 측정시 검출파장을 다르게 함으로써 상대적인 크기분포를 갖는 PAH 농도분포를 계측할 수 있음을 확인하였다.

(2) PAH 성장경로에서 C_2 화학종 (아세틸렌)에 의한 HACA 메커니즘 뿐만 아니라 C_3 화학종에 의한 성장 메커니즘 또한 중요함을 실험적으로 규명하였다.

(3) PAH 에서 매연으로의 형성과정에서는 HACA 메커니즘이 가장 주요한 반응 경로임을 확인하였다.

(4) 실험결과를 바탕으로 C_2- 뿐만 아니라 C_3-화학종을 포함한 가능한 PAH 성장모델을 제시하였다.

후 기

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

참고문헌

(1) Randall L. Vander Wal., Jensen K. A., and Choi, M. Y., 1997, *Combust. Flame* 109:399~414.
(2) McEnally, C. S., and Pfefferle, L. D., 1997, *Combust. Sci. Tech.* 128:257~278.
(3) Glassman, I., 1988, *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, pp. 295~311.
(4) Frenklach, M., Clary, D. W., William, C., Gardiner, J. R., and Stephen, E. S., 1984, *Twentieth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, pp. 887~901.
(5) Wu, C. H., Kern, R. D., 1987, *J. Phys. Chem.* 91:6291-6.
(6) Miller, J. A., Melius, C. F., 1992, *Combust. Flame* 91:21~39.
(7) Wang, H., and Frenklach, M., 1997, *Combust. Flame* 110:173~221.
(8) Frenklach, M., and Wang, H., 1990, *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, pp. 1559~1566.
(9) Frenklach, M., 1996, *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute,* pp. 2285~2293.
(10) Frenklach, M., and Wang, H., 1994, in Soot Formation in Combustion (H. Bockhorn Eds.), Springer-Verlag, Berlin, pp. 165~189.
(11) D'Anna, A., Violi, A., and D'Alessio, A., 2000, *Combust. Flame* 121:418~429.
(12) D'Anna, A., D'Alessio, A., and Kent, J., 2001, *Combust. Flame* 125:1196~1206.
(13) Miller, J. A., 1996, *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, pp. 461~480.
(14) Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Lutz, A. E., Vincitore, A. M., and Senkan, S. M., 1998, *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute,* pp. 605~613.
(15) McEnally, C. S., and Pfefferle, L. D., 1998, *Combust. Sci. Tech.* 131:323~344.
(16) Hwang, J. Y., Chung, S. H., and Lee, W., 1998, *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, pp 1531~1538.
(17) Kang, K. T., Hwang, J. Y., Chung, S. H., and Lee, W. N., 1997, *Combust. Flame* 109:266~281.
(18) Melton, L. A., *Applied Optics*, vol. 23, pp. 2201-2208 (1984).
(19) Randall L. Vander Wal, *Applied Optics*, Vol. 35, No. 33, pp. 5548-6559 (1996).
(20) Smyth, K. C., Shaddix, C. R., and Everest, D. A., *Combust. Flame* 111:185-207 (1997).