

## 입자 측정방법을 통한 초기 수트입자 연구

이의주<sup>†</sup>

### Study of Incipient Soot Particles with Measuring Methodologies

Eui Ju Lee

**Abstract.** The physical characteristics of soot near the soot inception point were investigated with various measurements. In-situ measurements of particle size and volume fraction were introduced based on time resolved laser-induced incandescence (TIRE-LII) and laser-induced ion mobility (LIIM). The one has more convenience and accuracy than conventional LII technique and the other works best for particle sizes of a few nanometers at high concentrations in a uniform concentration field. A complementary ex-situ measurement of particle size is nano differential mobility analyzer (Nano-DMA), which recently developed for measuring particle sizes between 2nm and 100nm and provides high-resolution size information for early soot. Particles will be also collected on transmission electron microscope (TEM) grids using rapid thermophoretic sampling and analyzed for morphology. These measurements will allow fresh and original insight into the characterizing soot inception process. The measured physical properties of incipient soot will clarify the controlling growth mechanism combined with chemical ones, and the dominant mechanism for soot modeling can be deduced from the information.

**Key Words :** Incipient Soot(초기수트), PAH(방향족탄화수소화합물)

#### 1. 서 론

화석연료를 에너지원으로 사용하는 경우에 수트의 생성은 필수불가결한 부산물일 뿐 아니라, 화재의 발생에서는 화염의 특성이 폭발과 같은 점화상태를 제외하고는 대부분의 경우에 주로 확산화염 상태의 연소 과정을 겪으므로 수트는 피할 수 없는 생성물이다. 화재의 통계에 의하면 인명피해의 약 70%가 일산화탄소나 수트에 의해 발생되므로, 효율적 그리고 친환경적인 연소기의 설계에서 뿐 아니라 화재에서의 인명피해를 줄이기 위해서도 수트의 저감 노력이 지속적으로 집중되고 있다. 하지만, 연료로부터 수트의 초기입자 생성, 성장, 그리고 산화의 과정을 겪는 수트입자의 물리 화학적 발달은 최근의 많은 실험적, 수치적 연구로 규명되고 있지만, 아직 정확한 화학반응식의 생성 경로는 더 연구하여야 할 분야이다. 특히 열

분해된 연료로부터 생성된 수트생성의 중간 생성물인 PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) 로부터 초기 수트 입자가 만들어지는 단계에 대한 정보는 충분하지 않으므로, 초기 수트 (incipient soot) 입자에 관한 물리, 화학적 특성을 규명하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

초기 수트 입자 생성에 관한 연구는 지난 30여 년간 실험적 또는 수치적 연구에 의해 활발히 수행되고 있지만, 전체적인 수트 연구에 비해 상대적으로 초기 수트에 관한 연구의 수는 제한적이다<sup>(1,2)</sup>. PAH로부터 수트 입자의 생성에 관한 연구는 WSR를 이용하여 수행되었고, 탄화수소연료로부터 PAH의 생성, 그리고 수트생성 전 단계까지의 PAH의 성장에 대한 경로와 반응율 등을 광범위하게 조사되었고<sup>(3)</sup>, 초기 수트 입자의 존재 및 성장에 대해서 다양한 방법으로 Santoro<sup>(4)</sup>, Dobbins<sup>(5-8)</sup> 등에 의해 밝혀졌고 특성들이 조사되었다.

이 논문에서는 초기 수트 입자들의 특성을 측정방법에 대하여 조사하였고 각각의 간략한 결과들을 소

<sup>†</sup>한국건설기술연구원 화재 및 설비연구부  
E-mail: ejlee@kict.re.kr

개하였다. 초기 수트 입자의 특성은 위에서 언급하였듯이 전구 물질인 PAH가 초기입자에는 다량 함유되어 있어 물리적 특성뿐 아니라 화학적 특성과 함께 연구되어지고 있지만, 본 논문에서는 수 나노미터의 직경을 가지는 수트 입자의 규명에 국한시켜 기술하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 레이저 응용 계속

레이저를 이용하여 화염내에서 생성되는 매연 입자의 농도와 크기를 측정하는 직접적인 방법들로는 LII(laser-induced incandescence)와 LLS(laser light scattering)들이 많이 사용되고 있고, 제한적으로 LIIM(laser-induced ion mobility) 계측방법으로 예혼합화염에서 수트입자의 크기를 예측하는 연구가 수행되었다<sup>(9)</sup>. 앞의 두 방법은 많은 참고문헌과 연구들이 존재하므로 본 절에서는 최근에 사용되고 있는 TIRE-LII(time resolved LII)와 LIIM 방법과 결과를 소개하였다.

먼저 TIRE-LII 방법은 LII와 모든 원리와 방법이 서로 동일하다. 즉, 강력한 레이저 광을 매연입자에 조사하게 되면 4000K 이상의 고온으로 가열된 입자가 매연입자의 농도에 비례하여 복사광이 방출된다. 광증배관(PMT tube)나 ICCD 카메라를 이용하여 이 복사광의 신호를 얻으면 실시간으로 농도와 입자크기 분포를 실시간으로 얻을 수 있다. 이러한 원리를 이용하여 TIRE-LII 방법에서는 작은 크기의 입자는 표면적의 크기에 의하여 레이저광이 조사된 후에 더 빨리 차가워진다는 사실에 기반을 두어, 시간 지연이 있는 두 펄스 광원에 대해서 LII 신호 강도를 비교하여 수트 입자의 크기를 결정한다. 신호크기에 대한 입자크기의 관계식을 살펴보면 LII 방법에서는

$S_{LII} \propto d^{(3 + \frac{0.154}{\lambda})}$  로 표현되지만 TIRE-LII 방법에서는 주위로의 열전도에 의해서만 지배되는 영역에서 적용되고(>50ns), 따라서 두 시간에서의 LII신호에 의해  $(S_{LII2}/S_{LII1} \propto d)$  간단히 상대적 입자의 직경을 얻을 수 있다<sup>(10)</sup>. Fig. 1에 동축류 확산화염의 TIRE-LII로 측정된 수트의 농도, 주입자 크기, 수밀도등을 도시하였다<sup>(11)</sup>. 주위류의 조성을 달리하였을 때, 이산화탄소를 사용한 경우에 보다 큰 열용량(heat capacity)과 기타 화학적 작용에 의하여 수트 발생량과 입자크기가 감소함을 알 수 있다.

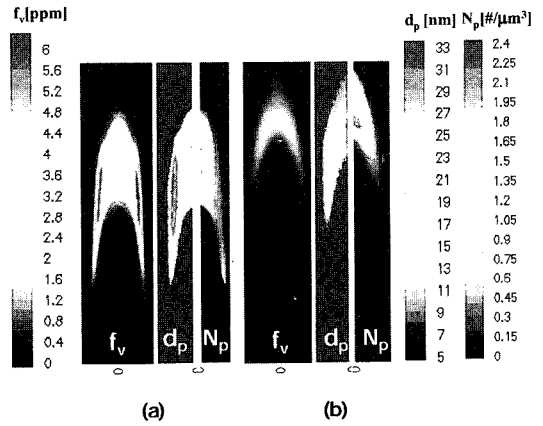


Fig. 1. Soot volume fraction, particle size, and the number concentration of primary particles distribution in 30 % oxygen volume fraction. (a)N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> (b) CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> case in co-flow of propane diffusion jet flames.

작은 입자의 크기를 측정하기 위한 LIIM 방법은 기존의 LII 계측에서는 불가능했던 수 나노미터의 입자를 측정할 수 있는 잇점이 있는데, 수트 초기 입자의 크기가 수 나노미터인 점을 고려하면 이러한 작은 수트 입자 측정 방법에 적용할 수 있는 계측방법이라는 것을 알 수 있다. 이 방법은 화염내 존재하는 수트 입자를 레이저로 이온화시킨 후에 이온화된 입자를 미리 형성해 둔 전기장에서 이동시켜, 입자의 이동성(mobility)으로서 무게를 측정한다<sup>(9)</sup>. Fig. 2에 디지털 오실로스코프에서 얻은 일반적인 파형을 도시하

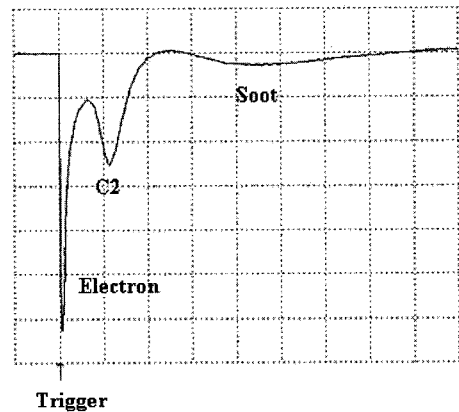


Fig. 2. Typical waveform traced by oscilloscope; the time scale (x-axis) is 20 μs/division and amplitude scale (y-axis) is 10 mV/division, the arrow indicates the trigger signal of pulsed laser.

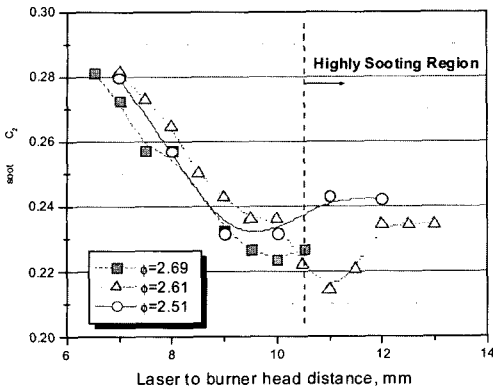


Fig. 3. The ratios of soot ion mobility to  $C_2$  ion according to the flame height.

였다<sup>(12)</sup>. 532 nm 파장의 Nd:YAG 레이저를 과농 예혼합화염의 휘염에 조사하였을 경우에는 3개의 피크가 보인다. 첫 번째 피크는 전자의 피크로서 전자의 무게가 가볍기 때문에 레이저의 동기 신호와 시간차 없이 전극봉에 의해 검출되고, 두 번째 피크(도착시간 = 22  $\mu$ s)는 수트입자가 레이저에 의해 이온화될 때 발생하는  $C_2^+$  이온, 그리고 마지막 피크(도착시간 = 90  $\mu$ s)는 이온화된 수트입자를 각각 의미한다.

이렇게 얻은 수트 이온의 도착시간(arrival time)과 전기장의 세기를 가지고 수트 이온의 이동성을 구할 수 있는데, Fig. 3에 화염 당량비에 따른  $C_2^+$  이온에 대한 수트 이온의 이동성을 화염의 높이별로 도시하였다. 수트입자의 이동성이 하류로 갈수록 감소하므로 질량이 증가함을 알 수 있었고, 질량의 증가는 고온 유동장에서 수트입자가 성장되는 사실을 보여주고 있다. 하지만, 10 mm 이상의 높이에서는 감소하는 경향은 수트입자의 열적 이온화에 의한 배경노이즈와 전기장 변형에 기인한다. 이러한 수트입자의 이동성 자료는 이동성-질량관계식으로부터 입자의 질량을 구할 수 있으며, 알고있는 수트의 밀도로부터 입자 크기를 예측할 수 있다<sup>(13)</sup>. 그러나, 확산화염의 경우에 있어서 LIIM 측정방법은 화염자체의 특성상 급격한 온도 및 농도 구배 특성 때문에 예혼합화염에 비해 비교적 어려우며, 한정된 확산화염 종류에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 2.2 Nano-DMA 계속

또 하나의 입자의 크기를 측정하는 장비는 DMA이고 Fig. 4에 개략적인 그림을 도시하였다.

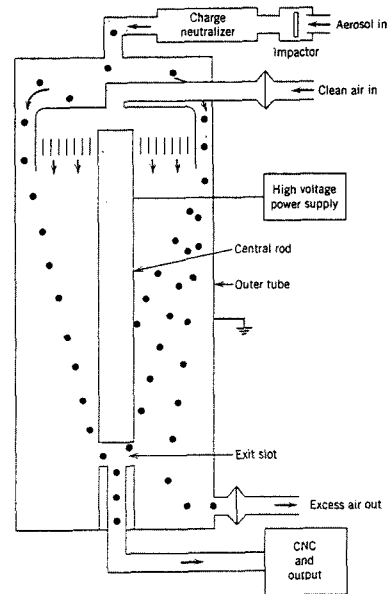


Fig. 4. Schematic diagram of a differential mobility analyzer.

기기로 유입된 에어로졸은 임팩터(impactor)를 통과하여 측정범위를 벗어난 큰 입자(10-2 mm)를 제거한다. 이 에어로졸은 Boltzmann 평형전하분포로 만드는 중성화되어 전기적으로 분류된다. 입자가 크기에 따라 분류되는 영역은 순수한 공기의 주위류를 흘러 입자와 함께 바깥 튜브와 중앙 전극봉 사이로 이동하게 만든다. 이 때, 중앙의 전극봉에는 20-10,000V의 전압을 걸어 원하는 크기의 하전된 입자를 중앙의 하단에서 포집할 수 있으며, 일반적으로 CNC(condensation nucleus counter)를 이용하여 입자의 수를 측정하고 분포를 얻을 수 있다<sup>(14)</sup>.

초기수트입자의 크기는 수 나노미터이므로 일반적으로 사용되는 DMA로는 측정이 불가능하지만, 최근에 개발된 Nano-DMA를 통하여 약 2 nm 에서 100 nm 의 입자를 전기적 이동성(electrical mobility)으로 측정할 수 있다. 이 방법으로 수트입자의 크기와 분포를 측정하는 경우에 가장 중요한 것은 수트의 샘플링이다. 즉, 샘플링시 관을 통해 이동하면서 에어로졸에 포함되어 있는 PAH의 응축이나 수트입자 끼리의 충돌등에 의해 특성이 바뀔 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 포집시 강제로 저온의 공기를 희석시키는 방법을 사용하여 왔지만, 최근에는 오리피스를 이용하여 자연적으로 더 큰 희석 효과를 얻는 연구가 수행되고 있다.

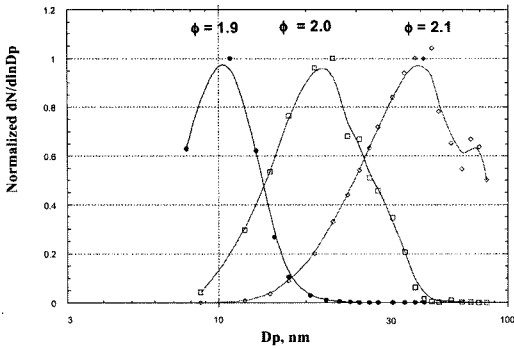


Fig. 5. Nano-DMA Particle Size Distribution.

Nano-DMA와 CPC에 의해 측정된 3가지 당량비에서의 수트입자분포 (particle size distribution)를 Fig. 5에 도시하였다<sup>(15)</sup>. 연소장으로는 WSR(well-stirred reactor)에서 에틸렌을 사용하였고, 수트가 처음 발견되어지는 혼합비인 당량비 1.9, 2.0, 2.1에 대해서 측정하였다. 이 때, 수트는 10배정도 포집관에서 희석되었고, 열전달 물질을 포집관에 흘려 수트유동의 온도를 150°C로 관에서 유지하였고 Nano-DMA에 들어가기 전에는 상온의 온도로 맞추어 주었다. 당량비가 증가하면서 입자의 직경이 10 nm에서 50 nm 정도로 증가함을 볼 수 있고, 입자분포함수의 오른쪽에 입자 농도가 감소하다가 증가하는 변곡점(shoulder)을 관찰할 수 있는데 이는 두 개의 주입자(primary particle)들이 충돌하여 하나의 입자가 형성되는 응고(coagulation)의 과정 중에 생성된다고 판단된다.

2.3 열영동 포집을 통한 TEM 이미지

다른 하나의 포집 방법은 순간적 열영동(thermo-

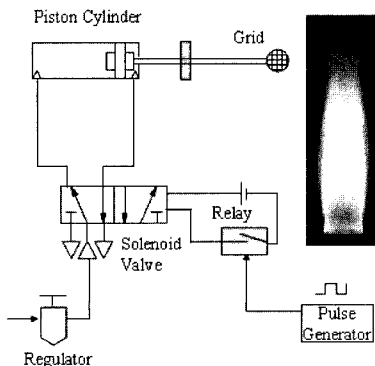


Fig. 6. Rapid thermophoretic sampling driven by piston for TEM.

phoretic) 포집을 하여 샘플을 TEM 해석을 수행하는 것으로 포집방법은 Fig. 6에 나타내었다. 이 포집시스템은 층류나 난류화염에서 morphology를 관찰하기 위해 사용되는 방법으로서 공압 피스톤 (pneumatic driven piston)으로 차가운 탄소 그리드를 포집위치에 짧은 시간(50ms-1s) 동안 위치시켜 고온의 입자를 포집하여, 전자현미경으로 이미지를 얻는 방법이다. 입체적인 이미지를 위해서는 SEM (scanning electron microscope)를 이용할 수도 있다.

연료의 희석 비율에 따른 에틸렌 역(inverse) 확산 화염에서 초기 수트 입자 발생지역에서 TEM image를 얻어 Fig. 7에 도시하였다<sup>(16,17)</sup>. 역확산화염은 수트의 산화과정이 생략된 형태로 초기 수트 입자연구에 대한 수단으로 최근에 많이 연구되고 있다. 연료측에 질소희석의 결과를 살펴보면 질소 물분율에 상관없이 5-10 nm 정도의 단일입자로서 비슷한 수트의 morphology를 보인다. 이로부터 초기 수트 생성은 일정 온도 이상에서 발생하며 연료의 희석에는 무관하다는 결과를 얻을 수 있다. 현재의 실험결과에서는 Fig. 6에서 보듯이 수트입자 생성온도는 약 1500K로서 기존의 NDF의 결과들<sup>(6,8)</sup>과 유사한 값을 가지고 있다. 보다 자세히 입자의 이미지를 확대하여보면 상대적으로 명확한 경계를 가지는 수트 입자의 내부에는 정규적인 결정선(crystalline)을 관찰할 수 있으며

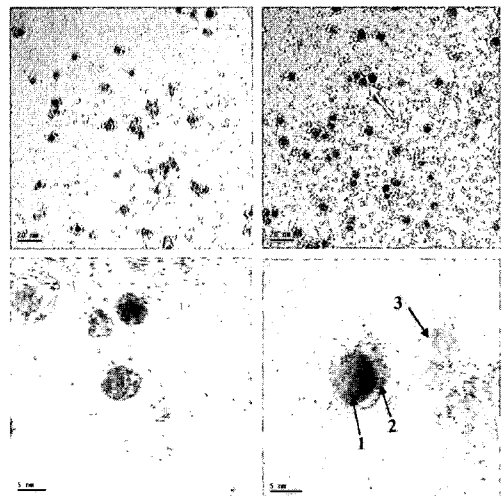


Fig. 7. TEM images of incipient and carbonaceous particles captured on carbon grid sampled from  $X_{C_2H_4}=1.0, 0.4$  IDFs. Sampling positions are (a-1,2)  $y=4.0$ mm, (b)  $y=2.5$ mm.

어느정도 탄소화(carbonization)되었음을 알 수 있다 (Fig. 7(b)-1). 발달된 수트입자 주위에는 전자광 (electron beam)에 투과성(transparency)이 좋은 물질로 둘러 쌓여있음을 알 수 있고, 이 물질은 경계가 명확하지 않고 정형화 되어 있지 않은 형태로 이루어 보았을때 응축된 PAH 화합물에 기인한다고 판단되어진다(Fig. 7(b)-2). 그러므로, 액상의 부착 물질을 통한 수트입자의 표면 성장(surface growth)은 탄소화의 한 과정을 알 수있었고, 이런 액상의 입자들끼리의 응집((Fig. 7(b)-3,4)과 응고와 같은 물리적 과정 또한 수트입자가 성장하는데 기여하는 것을 관찰할 수 있다.

### 3. 결 론

연소 시 발생하는 수트를 모델링하기 위해서는 수트 발생 메커니즘을 밝히는 일이 선행되어야 하지만 PAH로부터 초기수트입자의 발생을 설명하고 기술할 수 있는 모델링 작업은 초기 수트입자의 생성 복잡성 때문에 현재에도 활발히 연구가 진행되고 있다. 실제적으로 초기 수트입자에 대한 고찰을 위해서는 물리적 특성 뿐 아니라 PAH의 종류와 분포등의 화학적 특성 또한 중요하므로 일반적으로는 이 두 가지 해석을 병행하여 수행하고 있다. 본 논문에서는 수트입자의 물리적 특성에 관점을 가지고 현재 사용되는 측정방법들을 소개하였고 간략한 결과들을 살펴보았다. 먼저 가장 많이 사용되고 있는 레이저를 이용한 계측에서는 TIRE-LII 와 LIIM 방법을 통하여 수트의 농도, 입자크기 등을 직접적으로 얻을 수 있었지만 신호의 정량화를 위한 보정(calibration) 작업과 10 nm 이하의 작은 입자크기에 대한 정확성 판단은 가장 어렵고 중요한 부분이다. 에어로졸 분야에서 사용되어 지는 DMA에서는 최근의 개발된 Nano-DMA로부터 수 나노미터의 입자 분포를 쉽게 얻을 수 있지만 포집 과정에서 높은 증기압의 다른 탄화수소 화합물들의 응축등이 발생되지 않도록하는 샘플링 방법의 개선이 정확성을 높이는 열쇠라고 할 수 있다. 또한 직접 눈으로 확인할 수 있는 TEM 이미지등은 초기 수트연구에 좋은 정보를 제공할 수 있다. 이러한 측정방법들을 발전시키면 궁극적으로 PAH로부터 생성되는 초기 수트입자의 특성을 명확히 할 수 있어 수트생성 모델링 작업을 완성시킬 수 있을 것으로 기대된다.

### 참고문헌

- 1) Glassman, I., 1988, "Soot Formation in Combustion Process," Proc. Comb. Inst., Vol. 22, pp. 295-311.
- 2) Kennedy, I.M., 1997, "Models of Soot Formation and Oxidization," Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 23, pp. 95-132.
- 3) Richter, H. and Howard, J.B., 2000, "Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Growth to Soot-A Review of Chemical Reaction pathways," Proc. Comb. Inst., Vol. 26, pp. 565-608.
- 4) Santoro, R.J., Yeh, T.T., Horvath, J.J. and Semerjian, H.G., 1987, "The Transport and Growth of Soot Particles in Laminar Diffusion Flames," Combust. Sci. and Tech., Vol. 53, pp. 89-115.
- 5) Dobbins R.A. and Fletcher R.A. and Lu, W., 1995, "Laser Microprobe Analysis of Soot Precursor Particles and Carbonaceous Soot," Combust. Flame, Vol. 100, pp. 301-309.
- 6) Bockhorn, H., 1994, Soot formation in Combustion, Mechanism and Models, Spring Verlag, Berlin.
- 7) Dobbins, R.A., Fletcher R.A. and Chang, H.C., 1998, "The Evolution of Soot Precursor Particles in a Diffusion Flame," Combust. Flame, Vol. 115, pp. 285-298.
- 8) Dobbins, R.A., 2002, "Soot Inception Temperature and the Carbonization Rate of Precursor Particles," Combust. Flame, Vol. 130, pp. 204-214.
- 9) Smyth, K.C. and Mallard, W.G., 1981, "Laser-Induced Ionization and Mobility Measurements of Very Small Particles in Premixed Flames at the Sooting Limit," Comb. Sci. and Tech., Vol. 26, pp. 35-41.
- 10) Will, S., Schraml, S., Bader, S.K., and Leipertz, A., 1998, "Performance Characteristics of Soot Primary Particle Size Measurements by Time-Resolved Laser-Induced Incandescence," Appl. Opt. Vol. 37, pp. 5647.
- 11) Oh, K.C. and Shin, H.D., 2003, "The Effect of Oxygen and Carbon Dioxide Concentration on Soot Formation in Nonpremixed Flames," Fuel, submitted.
- 12) Lee, E.J., Manzello, S.M., Smyth, K.C. and Mulholland, G.W., 2003, "Development of Laser-Induced Ion Mobility (LIIM) for Soot Inception," The Fourth Asian Pacific Conference on Combustion, NanJing, China.

- 13) Revercomb, H.E. and Mason, E.A., 1975, "Theory of Plasma Chromatography/Gaseous Electrophoresis-A Review," *Anal. Chem.*, Vol. 47, pp. 970-983.
- 14) Hinds, W.C., 1999, *Aerosol Technology*, John Wiley & Sons, New York.
- 15) Blevins, L.G. and Lee, E.J., 2003, "Soot Inception in a Well-Stirred Reactor," The third U.S. Joint Meeting on Combustion, Chicago, U.S.
- 16) Lee, E.J., Oh, K.C. and Shin, H.D., 2004, "Soot Formation in Inverse Diffusion Flames of Diluted Ethene," *Fuel*, submitted.
- 17) Oh, K.C., Lee, E.D., Shin, H.D. and Lee, E.J., 2004, "The Evolution of Incipient Soot Particles in Ethylene Inverse Diffusion Flames," *Combust. Flame*, submitted.