

에틸렌/공기 역 확산화염에서의 나노 매연 입자 생성

이의주[†] · 신현준^{*} · 오광철^{**} · 신현동^{***}
(2004년 4월 19일 접수, 2004년 7월 16일 심사완료)

Nano-Soot Particle Formation in Ethene/Air Inverse Diffusion Flame

Eui Ju Lee, Hyun Joon Shin, Kwang Chul Oh and Hyun Dong Shin

Key Words: Inverse Diffusion Flames(역확산화염), Incipient Soot(초기 매연입자), Residence Time(체재시간)

Abstract

Experimental measurements of flame structure and soot characteristics were performed for ethene inverse diffusion flames (IDF). IDF has been considered as the excellent flow field to study the incipient soot because soot particle do not experience the oxidation process. In this study, LIF image clarified the reaction zone of IDF with OH signal and PAH distribution. laser light scattering technique also identified the being of soot particle. To address the degree of soot maturing, C/H ratio and morphology of soot sample were investigated. From these measurements, the effect of flow residence time and temperature on soot inception could be suggested, and more details on soot characteristic in the IDF was determined according to fuel dilution and flame condition. The fuel dilution results in a decrease of temperature and enhancement of residence time, but the critical dilution mole fraction is existed for temperature not to effect on soot growth. Also, the soot inception evolved on the specific temperature and its morphology are independent of the fuel dilution ratio of fuel.

1. 서 론

화석연료를 에너지원으로 사용하는 경우에 매연의 생성은 필수불가결한 부산물일 뿐 아니라, 화재의 발생에서는 화염의 특성이 폭발과 같은 점화상태를 제외하고는 대부분의 경우에 주로 확산화염 상태의 연소과정을 겪으므로 매연은 피할 수 없는 생성물이다. 화재의 통계에 의하면 인명피해의 약 70%가 일산화탄소나 매연에 의해 발생되므로, 효율적 그리고 친환경적인 연소기의

설계에서 뿐 아니라 화재에서의 인명피해를 줄이기 위해서도 매연의 저감 노력이 지속적으로 집중되고 있다. 하지만, 연료로부터 매연의 초기입자 생성, 성장, 그리고 산화의 과정을 겪는 매연입자의 물리 화학적 발달은 최근의 많은 실험적, 수치적 연구로 규명되고 있지만, 아직 정확한 화학반응식 등의 생성 경로는 더 연구하여야 할 분야이다. 특히 열분해된 연료로부터 생성된 매연 생성의 중간 생성물인 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)로부터 초기 매연 입자가 만들어지는 단계에 대한 정보는 충분하지 않으므로, 본 연구는 초기 매연(incipient soot) 입자에 관해 초점을 맞추어 연구하였다.

초기 매연 입자 생성에 관한 연구는 지난 20여년간 실험적 또는 수치적 연구에 의해 활발히 수행되고 있지만, 전체적인 매연 연구에 비해 상대적으로 초기 매연에 관한 연구의 수는 제한적이다.^(1,2) PAH로부터 매연 입자의 생성에 관한 연구는 WSR를 이용하여 수행되었고, 탄화수소연료부

[†] 책임저자, 회원, 건설기술연구원 화재 및 설비 연구부

E-mail : ejlee@kict.re.kr

TEL : (031)9100-383 FAX : (031)9100-381

^{*} 한국건설기술연구원 화재 및 설비 연구부

^{**} 한국과학기술원 기계공학과

^{***} 회원, 한국과학기술원 기계공학과

터 PAH의 생성, 그리고 매연생성 전 단계까지의 PAH의 성장에 대한 경로와 반응을 등을 광범위하게 조사하였다.⁽³⁾ 확산화염에서의 매연발생은 많은 연구가 일반적인 정상 확산화염에서 이루어져 왔다. 특히 초기 매연 입자의 존재 및 성장에 대해서 다양한 방법으로 Santoro,⁽⁴⁾ Dobbins⁽⁵⁻⁸⁾ 등에 의해 밝혀졌고 특성들이 조사되었다. 하지만, 이러한 NDF (Normal Diffusion Flame)에서의 연구는 초기 매연입자의 물리적 그리고 화학적 특성을 분석하기 위한 충분한 양의 샘플을 얻을 수 없기 때문에, 광학적 방법을 이용한 매연의 체적을 변화에 관한 연구나 TEM에 의한 형상학적 연구들로 수행되어왔으나 제한적이다. 최근에 이러한 단점을 보완할 수 있도록 IDF(Inverse Diffusion Flames)을 대상화염으로 하여 연구되어 지고 있다. 비록 IDF은 기존의 NDF의 underventilated 조건의 화염으로서 연구되어 왔지만,⁽⁹⁾ 최근의 매연 연구에서는 매연의 산화과정이 생략된 형태로 초기 매연 입자연구에 대한 수단으로서 다루어지고 있다.⁽¹⁰⁾ 즉, NDF의 일반적 매연 성장 경로인 PAH 생성과 초기 매연입자의 생성, 성장 그리고 화염 선단에서의 산화의 과정이 순차적 혹은 동시에 일어나는데 반하여, IDF은 화염 선단에 의한 산화의 영향이 없고 초기 매연입자를 화염선단의 간섭 없이 포집할 수 있기 때문에 매연 초기입자에 대한 연구를 보다 쉽고 정밀하게 수행할 수 있다.

IDF의 연구는 Wu와 Essenhigh⁽¹¹⁾에 의하여 매탄화염의 구조와 특성으로 화염종류를 구분하였고 NDF과의 유사성에 대하여 조사하였다. 또 화염의 첨단에서 산화되지 않은 CO와 H₂의 영역(pool)을 발견하였다. 또, Sidebotham과 Glassman⁽¹²⁾은 CO가 화염대의 바깥쪽인 연료과잉 지역에서 생성되고 화염대를 통과하지 않는다고 보고하였고, Kang 등⁽¹³⁾은 대향류화염의 IDF과의 유사성을 조사하였다. 그리고, Kaplan과 Kailasanath⁽¹⁴⁾는 IDF의 유동장 효과를 조사하여 IDF에서는 매연이 생성된 이후 입자의 표면반응이 미약해서 산화반응이 거의 없다는 것을 수치적 연구에서 보고하였다. 이런 일련의 연구들은 IDF에서의 다량의 초기매연입자 생성을 예측하는 단서들을 제공하였고, Blevin 등⁽¹⁰⁾의 연구에서 가능한 화학적 물리적 측정방법을 도입하여 IDF에서 발생하는 매연은 초기매연 입자와 유사하다는 결론적 논문은

발표하였다. 이 논문에서는 TEM 이미지와 유기 화합물(organic) 함유량, 그리고 C/H 비로부터 IDF에서 발생한 매연은 초기매연(precursor)과 유사한 특성을 보이고 있으며, GC/MS의 분석을 통해 252-276-300amu의 안정한 PAH triad를 나타내고 있는 점 또한 입자의 유사성을 입증하고 있다.

본 연구에서는 연료로서 에틸렌(ethene)을 사용하여 산화제와 연료의 유속에 대한 IDF의 구조를 OH 농도로부터 조사하였고, LIF와 LLS를 이용하여 매연과 PAH의 분포를 정성적으로 고찰하였다. 또, 매연입자의 성장 정도를 파악하기위해 C/H비로서 매연의 상태를 결정하였다. 또, 연료를 희석하여 온도를 바꾸어 IDF에서의 초기 매연입자의 생성에 대한 온도효과를 알아보았고, TEM을 이용하여 고온 유동장에서 체제시간(residence time)에 대한 매연 성장을 morphology를 통해 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 매연의 생성과 성장의 과정을 고찰하기위해 연료와 산화제 위치가 바뀌서 화염면이 매연 생성영역의 안쪽에 존재하여 매연의 초기의 생성과 성장의 과정을 살펴보기에 용이한 IDF을 형성하였고 개략적인 실험장치를 Fig. 1에 도시하였다.

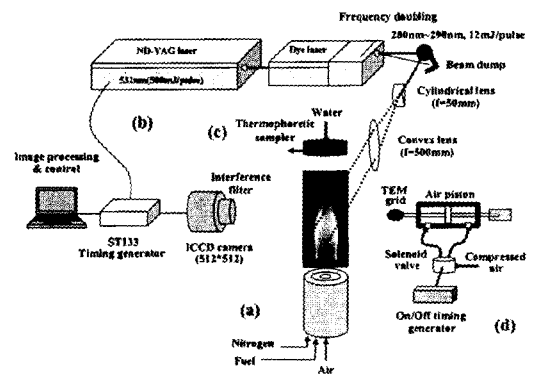


Fig. 1 Schematic diagram of the experiments: (a) IDF burner, (b) laser system diagnostics, (c) thermophoretic sampler, and (d) TEM grid system

Fig. 1(a)과 같이 버너는 7.5mm, 20mm, 30mm의 내경의 3중관 실린더형 (tri-axial)으로 제작하였고, 중앙에서부터 바깥쪽으로 공기, 연료, 질소를 공급하고 유량은 MFC로서 제어하였다. 공기 노즐 팁을 테이퍼 가공하였고, 연료측 노즐 내부에는 메쉬(mesh)와 쇠구슬로서 속도변동을 줄였다. 주위 공기와의 반응을 차단하고, 안정한 화염을 만들기 위해 가장 바깥쪽의 contraction 형상의 노즐에서 분사되는 질소는 모든 실험영역에서 10 l/min으로 고정하였다. 이 유량은 이전의 연구⁽¹⁰⁾와 비교하여 보다 큰 유속을 사용하였는데, 이는 본 버너의 N₂ 노즐의 단면적이 작기 때문에 안정한 화염을 형성하기 위해서는 보다 큰 유속이 필요하기 때문이다. 본 실험에서는 산화제로 공기를 사용하였고 연료는 질소로 희석된 에틸렌(C₂H₄)을 사용하였다.

화염의 매연 분포특성을 살펴보기 위해 3가지 레이저 계측을 수행하였다. 매연의 생성은 고온부에서의 지체 시간뿐 만 아니라 매연의 전구물질로 여겨지는 PAH의 농도에 의해서도 영향을 받는다. 따라서 OH LIF를 통하여 화염의 길이의 변화와 반응대의 위치를 관찰하고 PAH LIF로서 PAH들의 분포를 파악하였다. 그리고 산란(scattering) 방법을 사용하여 매연 입자의 위치를 구하였다. Fig. 1(b)에서 알 수 있듯이 펌프광(pumping laser)으로 532nm의 second harmonic ND-YAG 레이저(500mJ, max)를 사용하고 염료 레이저(Dye laser)와 주파수 증배기에 의해 OH의 Q16 라인(A2Σ+←X2Π+, λ=283.01nm)으로 입사 레이저의 파장을 조정하였다. 이렇게 조정된 레이저는 원통형 렌즈(cylindrical lens, f=50mm)와 볼록렌즈(convex lens, f=500mm)를 사용하여 시험부에 40mm의 평행인 레이저 면(laser sheet)을 만들고, LIF 신호는 각 신호에 맞는 간섭 필터를 거친 후 512 x 512 ICCD 카메라(100ns gate)를 이용하여 50회 평균한 값을 얻었다. PAH LIF 신호는 UV영역의 넓은 부분에서 여기가 가능하기 때문에 OH 여기 파장근처에서 OH-LIF신호의 세기가 약해진 부분의 파장(λ=283.05nm)을 여기 파장으로 사용하였다. 그리고 이렇게 여기된 PAH LIF 신호는 비교적 넓은 파장범위를 가지는데 본 실험에서는 UG-11(250~350nm band pass filter)과 WG-305(305nm long wave pass filter) 필터들을 이용하여 300-350nm의 범위에서 신호를 얻었다. 이

과장 대역에서는 나프탈렌(C₁₀H₈), 1,2-메틸-나프탈렌(C₁₁H₁₀), Phenanthrene(C₁₄H₁₀)등 2-3개의 방향고리(aromatic ring)를 갖는 PAH의 LIF신호를 얻을 수 있다고 알려져 있다.^(15,16) 그리고 매연 입자의 산란 신호를 PAH 여기 파장에서 필터 없이 얻었다. 따라서 매연의 입자의 산란 신호와 PAH LIF신호를 동시에 얻을 수 있다.

화염에서 생성되는 매연의 형상학적 특징(morphological property)을 분석하기 위해 TEM 그리드를 이용하여 매연의 생성위치에 따라서 매연을 포집하였고 매연의 탄소화(carbonization)의 차이를 분석하기 위해 차가운 면을 이용하여 화염 하류에서 매연을 포집하였다. Fig. 1(C)에서 보는 것처럼 TEM 그리드에 의한 포집은 공압 피스톤과 타이머를 이용하여 설정위치에서 일정시간(100ms) 동안 포집을 할 수 있는 시스템을 구성하였다. 이렇게 얻어진 샘플은 STEM (Scanning Electron Microscope, Philips Tecnal F20)을 이용하여 매연의 결정 특성과 형상학적 성질을 분석하였다. TEM 포집과는 달리 성분 분석을 위한 시료는 최소 1mg 이상이 필요하므로 각 위치에 따른 분석은 불가능하여 화염의 후류, 즉 노즐로부터 110mm인 위치에서 열영동(thermophoretic) 특성을 이용하여 포집을 수행했다. 물을 순환시켜 포집 면의 온도를 일정하게 유지하고 포집 시간은 10분으로 고정하였고 원소분석기(EA1110-Fisons)를 이용하여 C와 H 성분의 양을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 에틸렌/공기 IDF의 구조 및 매연 형성

에틸렌(ethylene)을 연료로 사용한 경우에 화염 안정성과 각 특징별 화염분류를 Fig. 2에 도시하였다. 화염의 형상변화는 연료와 산화제의 유량을 바꾸어 가며 육안으로 구분하였고, 화염의 후류에 He-Ne 레이저를 설치하여 산란된 빛을 관찰함으로써 매연의 생성여부를 판단하였다. 먼저 화염 안정화 영역과 불안정 영역은 연료의 속도가 3-4cm/s를 기준으로 구분되고, 보다 높은 연료의 유속에서는 화염이 안정화되고 작은 유속에서는 불안정한 화염을 관찰할 수 있다. 화염의 불안정성은 IDF의 휘염으로 판단하였는데, 불안정한 영역의 화염에서도 상류 청염은 안정한데 반해 휘염은 좌우 또는 상하로 움직인다.

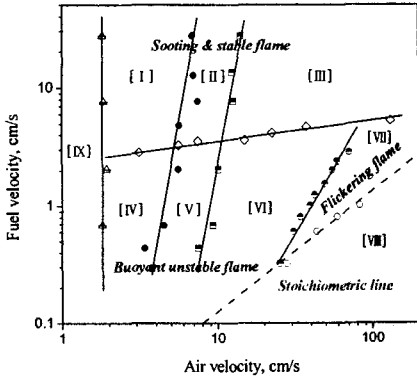


Fig. 2 Map of flame types of ethene/air IDF. Type I-III are stable and Type IV-VIII are unstable flames

보다 세분화된 화염의 형상을 살펴보면 크게 6가지의 유형으로 나눌 수 있다. 먼저 Type I(IV)은 산화제의 유량이 작은 경우로 전체적으로 청염이 큰(cone)모양의 분젠(bunsen)화염처럼 형성되어 있고, 중앙의 첨단(tip) 부근에 좁은 매연영역이 희미하게 관찰된다. 매연의 성장의 구간이 짧기 때문에 화염 후류에서 He-Ne 레이저에 의한 매연 입자의 산란이 관찰되지 않으므로 열영동 샘플링으로는 충분한 매연 입자의 포집이 불가능하다. Type II(V)의 화염은 산화제 유속의 증가에 따라 청염 화염길이가 증가하고 팁 부근의 수팅 영역이 청염폭의 절반 크기로 보다 넓어지고 명확한 황색(yellow)을 보이고 있다. 이 때, 시선방향으로 적분된 사진에서 휘염과 청염의 구분이 명확하고, He-Ne 레이저에 의한 산란을 목측할 수 있다. Type III(VI)은 강한 휘염과 더불어 청염과의 경계가 모호해지고, 이 영역에서는 연료를 증가시켜도 화염의 형상은 변하지 않는다. 또, 불안정 영역중 Type VII는 휘염지역이 제트 축방향 상하로 떨리고(flickering), Type VIII는 청염의 길이가 휘염보다 길게 되어 관찰되어 있는 모습을 가지고 있고 청염과 휘염 모두 길이가 바뀐다. 특히 이 영역의 경계는 당량비 1인 라인과 거의 일치한다. 마지막으로, Type IX는 휘염이 존재하지 않고 청염만 노즐 팁 안쪽에 위치한다. 이런 IDF의 안정화 선도는 메탄(methane) 화염에 대해 Wu 와 Essenhigh에 의해 조사되었다.⁽¹¹⁾ 메탄화염의 결과와 비교하면 전체적으로 유사한 모습을 보이지만 안정, 불안정 영역을 구분하는 연료의

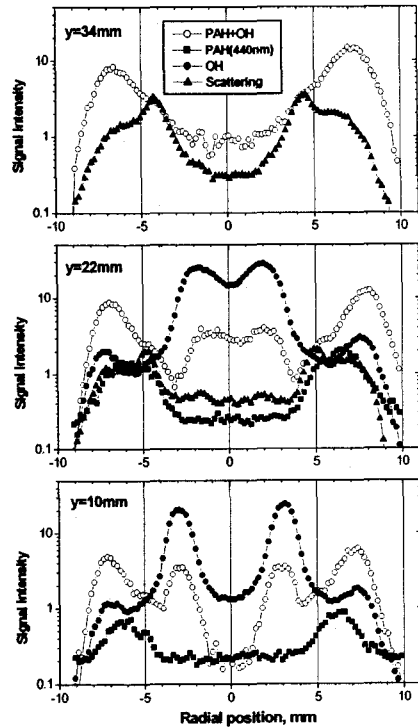
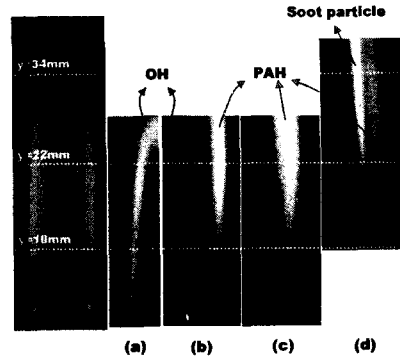


Fig. 3 A direct IDF picture, and corresponding (a) OH, (b) OH+PAH, (c) PAH by LIF, and (d) scattering images and signals at three different locations

유속이 공기유량의 증가에 대해 단조 증가하는 차이를 보인다. 또, He-Ne 레이저를 이용한 매연 입자의 산란 신호를 기준으로 매연의 포집 가능한 영역을 세분화하여 샘플링을 통한 매연의 화학적 연구에 대한 기초 자료로서 제공할 수 있다.

Fig. 3은 본 실험에 사용된 IDF의 전형적인 구조로서 (a), (b) 그리고 (d)는 각각 OH 라디칼의 분포, PAH(2-3 aromatic rings)의 분포 그리고 매연입자의 산란 신호를 나타낸다. 직접 사진만으로 반응대의 길이, 즉 고온에서의 체제시간을 판단할 수 없기 때문에 매연 영역 내부의 반응대의 위치와 길이를 구하기 위해 OH 라디칼의 신호를 얻었다. 처음의 직접사진을 보면 yellow 화염은 버너에서의 높이(HAB)가 4 mm 정도에서 나타나기 시작하고 매연의 전구물질인 PAH신호(Fig. 3(b))는 OH 라디칼 영역보다 바깥쪽에 노즐 초기부터 보이기 시작한다. 그리고 Fig. 3(c)의 3 rings 이상의 PAH를 측정하기 위해 여기 파장을 고정시키고 측정파장을 440 nm의 간섭 필터를 사용했을 때에는 (b)에서 보다 안쪽으로 최대값이 존재하고 이 최대값 근처에서 매연의 산란 신호가 보이기 시작한다($y=22\text{mm}$). HAB가 증가함에 따라 각 그림에서 신호의 발생 순서를 보면 OH 라디칼, PAH, 그리고 매연이 발생이 된다는 것을 알 수 있고, 이 정상상태의 발생순서는 주어진 온도장에서 열분해 생성물이 작은 PAH로의 반응과 매연생성 직전의 큰 PAH로의 성장 그리고 큰 PAH에서 매연의 생성에 필요한 체제 시간에 기인한다고 볼 수 있고 그 중에서도 PAH의 성장 과정이 매연 생성에서 제일 긴 시간이 걸림을 예상할 수 있는데, 이는 Zelepouga 등⁽¹⁷⁾의 결과와 잘 일치한다. Fig. 3에는 또한 3개의 HAB에서 각각의 반경(radial) 방향으로의 신호크기를 나타내었다. 반경 방향으로는 노즐안쪽에서부터 바깥쪽으로 OH 라디칼, PAH 그리고 매연의 순서로 존재하고 있으며 3 ring 이상의 큰 PAH 신호는 2-3 ring을 갖는 PAH와 매연선 사이에 존재한다. 이상의 결과로서 고온장에서 매연의 생성이 연료의 열분해에 의한 PAH 생성과 큰분자로의 PAH 성장, 그리고 PAH로부터 매연입자의 생성에 관하여 보다 고온이 요구된다는 정성적인 일반적 경향성을 IDF에도 관찰할 수 있다.

에틸렌(ethylene)을 연료로 사용한 IDF의 여러 조건에서 화학적 특성을 살펴보기 위해 샘플의 C/H ratio를 조사하였고 그 결과를 Table 1에 도시하였다. C/H ratio는 매연의 성장정도를 정성적으로 파악할 수 있다. 분석을 위한 매연 샘플은 105°C의 오븐에서 약 3시간 동안 보존(cure)시켜, 포집과정에서의 포함된 수분이나 주위공기로부터

Table 1 C/H ratio under various flame conditions of ethene/air IDF

Case	V_{ethane} cm/s	V_{air} cm/s	Flame length by OH, mm	C/H ratio	Remarks
1	6.9	34.9	9.3	2.03	Reference
2	10.3	34.9	9.3	1.91	High fuel velocity
3	6.9	51.7	14.1	2.11	High air velocity
4	6.9	51.7	14.1	2.20	Removal of water
5	6.9	34.9	9.3	1.99	High sampling position

응축된 수분을 제거한 후 C/H 원소분석기로 분석하였다. 수분제거의 영향은 기준이 되는 case 3과 case 4를 비교해보면 수분제거 후 약 5%의 C/H 증가가 보인다. 안정화된 화염에서 연료를 증가시켰을 때 Fig. 2의 화염분류에서 설명한 것처럼 겉보기 화염의 형상이나 OH 분포 또한 변하지 않는다. 그러나 이 때의 C/H ratio의 변화는 case 2와 같이 연료의 유속이 증가되었을 때 약간 감소한다. 이는 연료의 유속의 증가가 매연이 위치하는 고온영역에서의 매연의 체제시간(residence time)의 감소를 유발하여 매연의 성장을 지연시키는 효과로서 판단할 수 있다. 또한 case 3은 공기의 유속을 증가시킨 경우로서 화염이 신장되고 C/H ratio는 증가한다. 이 또한 화염신장으로부터 고온에서의 체제시간이 증가하므로 보다 성숙(mature)된 매연의 경향을 보인다. 이로부터 매연의 C/H ratio는 비록 정성적이지만 매연의 성장정도에 대한 정보를 제공하는 훌륭한 표시자(indicator)로서 사용할 수 있다. 마지막으로 먼저 포집방법에 대한 검증을 위하여 열영동 포집의 위치를 바꾸어 가며 C/H ratio를 조사한 것이 case 5이다. case 1과 비교하여 보면 거의 변화가 없음을 알 수 있었고 이로부터 화염을 지나서는 매연의 성장이 상당히 둔화됨을 알 수 있었다.

이러한 포집위치별 매연의 특성을 보다 자세히 관찰하기 위해 Table 1의 case 3 화염의 매연라인을 따라 그리드로서 포집하였고, Fig. 4에 TEM 이미지를 제시하였다. 매연라인은 먼저 산란 신호의 이미지로 대략 파악하고 열전대 비드 표면에 덮히는 매연의 양과 LII를 이용하여 라인을 보다 정밀히 얻을 수 있었다. TEM 이미지를 보면 매연라인의 초기부근인 Fig. 4(a)와 고온에서 OH 라인의 최종부근인 Fig. 4(b)와는 상당한 차이가 있지만, Fig. 4(c)와 (d)에서 보듯이 반응영역을 벗어난 하류에서는 Fig. 4(b)와 거의 유사하다.

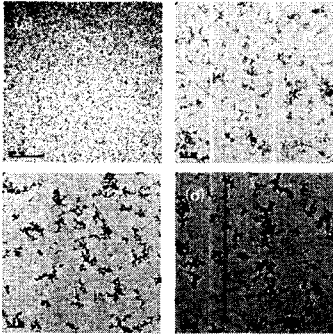


Fig. 4 TEM micrographs of soot particles along the sooting line at (a) flame base (HAB=2.5mm, Radius=4.5mm), (b) tip of OH radical (HAB=15mm, Radius=4.1mm), and far downstream ((c) HAB=25mm, Radius=3.4mm, (d) HAB=45mm, Radius= 2.8mm)

위의 결과는 C/H ratio의 결과를 입증할 뿐 아니라, IDF의 하류에서 매연포집이 초기매연(incipient soot)가 될 수 있다는 Blevin 등의 연구⁽¹⁰⁾에 대한 타당성을 보여주고 있다.

3.2 질소로 희석된 IDF에서의 매연입자 성장

앞 절에서는 IDF의 매연 생성에 관한 화염구조와 연료와 산화제의 속도 등에 관한 영향을 고온 유동장에서의 반응장 길이 즉, 매연생성에 관련된 PAH와 같은 화학종의 체제시간의 효과에 대하여 알아보았다. 이러한 나노 매연입자의 생성과 성장을 보다 체계적으로(systematic) 확인하기 위하여 온도장의 효과와 농도를 함께 조정하기 위하여 연료측에 질소로 희석하여 결과를 관찰하였다. 이 연구에서는 안정된 화염 영역에서 실험하기 위하여 연료 측 속도를 6.9 cm/s 로 고정시켰고, 연료측에 질소의 비율을 달리하여 희석하였다. 공간적 해상도를 높이기 위하여 실험영역 중 화염길이가 비교적 큰 산화제의 속도인 60.4 cm/s 에서 연구를 수행하였다.

Fig. 5은 LIF 이미지로부터 얻은 연료측 물분율에 따른 OH 라디칼 분포의 축 방향 최대값의 높이를 Burke-Shumann 이론해⁽¹⁸⁾와 함께 도시하였다. BS의 해를 얻기 위해서 확산계수는 0.12 cm²/s (C₂H₄-Air binary diffusion coefficient)를 사용하였고, NDF 해석에서 경계조건만을 바꾸었다.

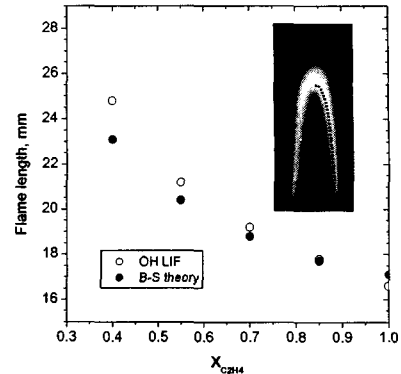


Fig. 5 Flame heights measured from OH LIF images and calculated from Burk- Shumann theory in the diluted ethene IDF. The inset illustrates OH image with predicted flame shape for X_{C₂H₄} =0.7

모든 경우에 산화제 측의 질소 물분율이 증가하면서 화염의 길이가 증가하고, 직접사진의 결과에서도 수팅 지역을 포함한 길이 또한 질소분율과 함께 증가함을 알 수 있었다. IDF의 OH 라디칼의 최대값을 기준으로한 화염길이와 BS의 해는 정성적으로 같은 경향으로 예측되고 있고, 화염 모양 또한 Burke-Shumann 이론해와 거의 유사한 형상을 보인다.

연료 희석에 의한 화염온도의 변화를 조사하기 위해 3가지의 에틸렌 물분율, X_{C₂H₄}=1.0, 0.7, 0.4에 대해 100 μm R-type 열전대를 이용하여 급속 삽입법에 의해 온도를 측정하였다. Fig. 6은 각 조건에서 초기 매연이 발생하는 부분과 화염끝의 포집위치 에서 반경방향의 온도를 나타낸다. 각 경우에서 매연입자가 처음 검출되는 지점과 화염 선단의 위치가 달라지는 것은 당량비에 따라 화염의 모양과 검출되는 지점이 변하기 때문이다. HAB에 따른 전체적인 축방향 온도분포는 OH 라디칼이 존재하는 부근에서 극대점을 가지지만 OH 반응기 높이 이후의 하류에서는 중앙에서 온도의 최고치를 가지고 있다. 또, 연료측의 질소 물분율이 증가함에 따라 정량적인 온도 변화는 감소하는 경향을 보이지만, 전체적인 온도의 반경방향 분포의 형태는 유사하여 상사성을 보인다. 먼저 매연 생성(soot inception)영역의 온도와 위치가 Fig. 6(a)에 도시되었다. X_{C₂H₄}이 감소하여

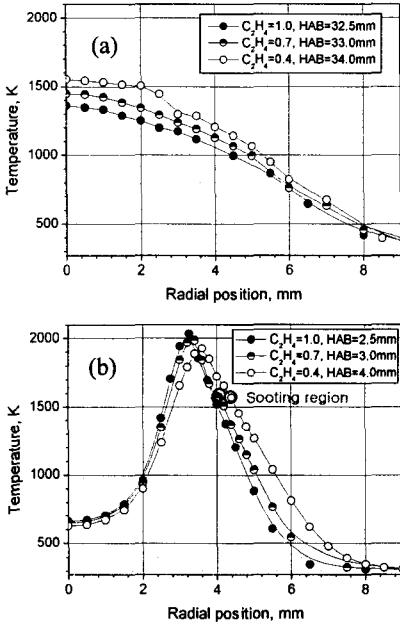


Fig. 6 Temperature profiles of IDF operated at three different ethene concentrations: (a) top of flames, and (b) soot inception zone

매연 발생지역이 바깥쪽으로 이동하고, 온도는 1470K에서 1500K 사이로 반응존의 최고온도에 비해 온도차가 심하지 않다. IDF 화염 선단 지점의 선택은 고온의 영역에서 같은 지체시간을 갖고 반응 영역 이후의 온도특성을 파악하기 위해 초기의 매연 생성 지점에서 30mm 떨어진 곳의 온도를 측정하였다. Fig. 6(b)를 보면 연료의 물분율이 0.4인 경우에 1.0인 경우 보다 200K정도 높은 온도를 유지하고 있다. 이는 화염 길이의 영향으로 유추될 수 있고, 매연이 거쳐 가는 고온 영역이 희석율이 증가함에 따라 길다는 것을 의미한다. 그리고 0.4일 때 화염 길이만큼을 고려했을 때 축방향의 온도 분포 또한 1.0일 때와 유사한 경향을 보였다.

연료의 희석 분율에 따른 위의 두 위치, 초기 매연 입자 발생지역(soot inception)과 화염 선단에서 TEM 이미지를 얻어 Fig. 7에 도시하였다. 이 경우 일반적인 희석의 결과 경향과 상이한 그림을 볼 수 있다. 먼저 매연 생성 지역의 사진을 살펴보면, 연료측의 질소 물분율에 상관없이 5-10nm 정도의 단일입자로서 비슷한 매연의 형상

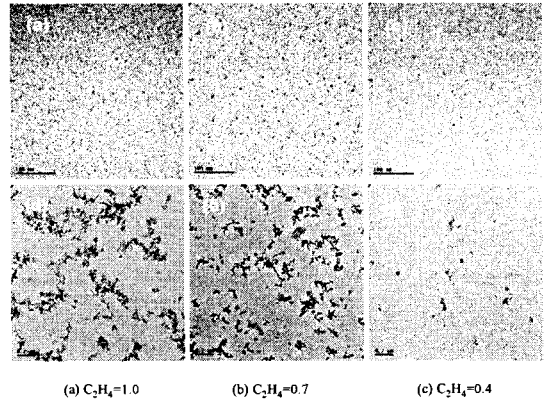


Fig. 7 TEM images of soot sampled from base of yellow flame (a-c) and from exhaust of IDF (d-f) according to fuel dilution ratios

(morphology)을 보이고 있다.⁽¹⁹⁾ 이로부터 초기 매연 생성은 일정 온도 이상에서 발생하며 연료의 희석에는 무관하다는 결과를 얻을 수 있다. 현재의 실험결과에서는 Fig. 6에서 보듯이 매연입자 생성온도는 약 1500K로서 기존의 NDF의 결과들^(6,8)과 유사한 값을 가지고 있다. 그러나 화염 끝(HAB=75mm)에서의 TEM 이미지를 보면 희석의 영향이 $X_{C_2H_4}=0.7$ 과 $X_{C_2H_4}=0.4$ 에서 상이한 결과를 나타낸다. 연료의 물분율이 0.4일 때는 희석에 의한 화염온도의 감소와 매연의 분율의 감소로 1.0에 비해 매연입자군(soot aggregate)의 크기가 작고 탄소화의 진행이 늦어서 전자광의 투과성이 좋은 모습을 보인다. 그러나 $X_{C_2H_4}=0.7$ 에서는 입자군의 모습은 1.0과 비슷하지만 입자의 전자광의 투과성이 1.0일 때보다 작아진다. 이는 비록 질소 물분율의 증가가 화염온도를 낮게 만들지만 Fig. 6과 같이 화염의 길이, 즉 매연 성장에 관한 체제시간을 증가시켜줌으로 보다 탄소화가 진행된 매연을 생성한다고 할 수 있다. 보다 자세한 결과는 다음의 C/H ratio 그림에서 설명되었다. 그리고 크게 희석된 $X_{C_2H_4}=0.4$ 인 경우의 매연 입자는 역시 투과성이 좋은 매연입자의 형상을 보여주고 있으며, 비록 체제시간은 증가하였지만 희석에 의해 온도와 표면반응과 같은 매연성장 반응기 농도의 감소⁽¹⁴⁾를 가져와서 보다 초기매연(early soot)에 가까운 입자의 형성을 관찰할 수 있었다.

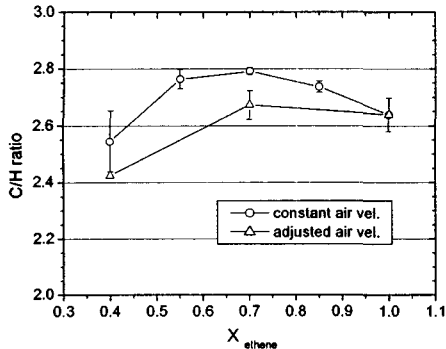


Fig. 8 Carbon to hydrogen molar ratios with different ethene concentrations in the fuel stream. One is measured in constant air velocity, but the other is collected in the adjusted air velocity to produce a flame height as same as that of $X_{C_2H_4} = 1.0$

앞의 TEM 결과를 보다 심층적으로 확인하고 분석하기 위해 연료의 희석율에 따른 IDF 선단에서 매연을 포집하여 C/H ratio를 조사하여 Fig. 8에 나타내었다. 이전 Table 1과 Fig. 4의 결과에서 보듯이 현재의 실험에서는 포집위치가 반응대(OH 라디칼기준)보다 큰 경우에는 위치의 변화가 매연의 성장 정도에 거의 무관하므로 포집위치의 역할은 무시할 수 있다. Fig. 8의 희석된 연료에서의 C/H ratio의 변화는 TEM의 결과에서 예측되었던 것처럼 0.7인 경우에 보다 높은 값을 갖고 있다. 또한 Fig. 8에는 희석한 경우에 산화제의 속도를 변화시켜 화염의 길이를 희석되지 않은 경우와 같게 만든 후 얻은 C/H ratio 또한 도시하였다. $X_{C_2H_4} = 0.7$ 인 경우에 $X_{C_2H_4} = 1.0$ 과 같은 화염 길이 즉, 같은 체제시간을 갖는 조건의 화염에서는 서로 같은 C/H 비를 보인다. 이는 크게 희석(dilution)하지 않은 경우에는 현재의 IDF 유동장 형태에서의 온도 차이(약 50°C)와 희석의 효과가 매연의 성장에는 거의 영향을 미치지 못하고, 주로 매연 입자의 고온 영역에서의 체제시간에 의해 오직 지배됨을 알 수 있었다. 그러나 $X_{C_2H_4} = 0.4$ 의 많이 희석된 연료에서는 비록 체제시간은 증가하지만 희석에 의한 온도의 감소로 매연 입자 성장에 관한 반응기의 감소로 응집(aggregation)이 지연되고 보다 초기입자(precursor soot)에 가까운 C/H ratio를 보이고 있다. 그러므로

IDF에서는 체제시간과 온도에 의한 반응기들의 농도와 반응률 간의 지배영역이 희석된 양에 따라 존재하며 본 연구에서는 $X_{C_2H_4} = 0.7$ 부근에서 이러한 영역이 나뉘어 짐을 알 수 있었다.

4. 결론

넓은 범위의 연료/산화제 속도에 따른 에틸렌 IDF의 지도를 작성하여 전체적 화염모양의 구분하였고 OH PLIF로서 반응대를 관찰하였다. 또, IDF에서 LIF와 LLS 기법을 이용하여 PAH로부터 매연입자의 생성 그리고 성장의 전체 과정을 가시화하고 조사하였다. 반응대로부터 매연입자와 큰 분자크기의 PAH로부터 작은 크기의 PAH 분포를 반경방향으로 얻어 기존의 매연 생성(evolution) 메커니즘을 IDF에서 확인하였으며 축방향 신호의 변화로부터 공간적 매연과 PAH의 성장을 정성적으로 확인하였다.

체제시간과 화염온도에 의한 영향을 관찰하기 위해서 연료를 질소로 희석하여 IDF을 생성하고 C/H ratio와 TEM 이미지로부터 물리, 화학적 변화를 조사하였다. 먼저 매연이 처음 생성되는 지역의 TEM 이미지로부터 연료의 희석에 관한 효과는 거의 미미하고, 특정 매연생성온도에 도달되면 생성되는 초기 매연의 형상은 동일하였다. 하지만 화염선단에서의 TEM 사진과 C/H ratio 결과로부터 본 연구에서는 $X_{C_2H_4} = 0.7$ 에서 가장 성장된 매연입자를 얻을 수 있었다. 일반적으로 체제시간과 온도의 경쟁으로 설명되어 질 수 있는 매연 성장과정에서 특정 연료 희석 물분율까지는 온도의 효과가 거의 없으며 오직 체제시간에 지배된다는 결과를 얻을 수 있었으며 그 이후에는 희석에 의한 온도감소의 효과가 매연 성장에 보다 지배적인 결과를 얻었다.

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., 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*, Springer 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) Leonard, S., Mulholland, G. W., Puri, R. and Santoro, R. J., 1994, "Generation of CO and Smoke During Underventilated Combustion," *Combust. Flame*, Vol. 98, pp. 20~34.
- (10) Blevins, L. G., Fletcher, R. A., Benner, B. A., Steel E. B. and Mulholland, G. W., 2002, "The Existence of Young Soot in the Exhaust of Inverse Diffusion Flames," *Proc. Comb. Inst.*, Vol. 29, pp. 2325~2333.
- (11) Wu, K. T. and Essenhigh, R. H., 1984, "Mapping and Structure of Inverse Diffusion Flames of Methane," *Proc. Comb. Inst.*, Vol. 20, pp. 1925~1932.
- (12) Sidebotham, G. W. and Glassman, I., 1992, "Flame Temperature, Fuel Structure, and Fuel Concentration Effects on Soot Foemationin Inverse Diffusion Flames," *Combust. Flame*, Vol. 90, pp. 269~283.
- (13) Kang, K. T., Hwang, J. Y. and Chung, S. H., 1997, "Soot Zone Structure and Sooting Limit in Diffusion Flames: Comparison of Counterflow and Co-Flow Flames," *Combust. Flame*, Vol. 109, pp. 266~281.
- (14) Kaplan, C. R. and Kailasanath, K., 2001, "Flow-Field Effects on Soot Formation in Normal and Inverse Methane-Air Diffusion Flames," *Combust. Flame*, Vol. 124, pp. 275~294.
- (15) Hart, S. J., Hall, G. J. and Kenny, J. E., 2002, "A Laser-Induced Fluorescence Dual-Fiber Optic Array Detector Applied to the Rapid HPLC Separation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon," *Anal. Bioanal Chem.*, Vol. 372, pp. 205~215.
- (16) Kazuhiro, H., Kenji, A., Taku, M., Keiji, S. and Masataka, A., 2002, "PAH Measurement in a Propane Diffusion Flame by Using a LIF," *Proc. Japanese Combustion Symposium*, Vol. 40, pp. 393~394.
- (17) Zelepouga, S. A., Saveliev, A. V., Kennedy, L. A. and Fridman, A. A., 2000, "Relative Effect of Acetylene and PAHs Addition on Soot Formation in Laminar Diffusion Flames of Methane with Oxygen and Oxygen-Enriched Air," *Combust. Flame*, Vol. 122, pp. 76~89.
- (18) Burke, S. P. and Shumann, T. E. W., 1928, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 20, pp. 998~1004.
- (19) 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.