

## 에틸렌 열분해에 의한 Soot 생성특성에 관한 연구

피준현, 김동현, 류시옥, 이태진  
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구소

## A Shock-Tube Study of Soot Formation in Ethylene Pyrolysis

Jun Hyun Pi, Dong Hyun Kim, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee  
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,  
 Yeungnam University

## 서론

환경문제를 유발하는 여러 가지 공해물질 중에서 매연은 가정용 보일러로부터, 산업용으로, 항공기, 자동차, 가스터빈 등에 이르기까지 여러 연소장치로부터 배출되고 있으며 환경 오염의 주된 원인중의 하나이면서, 연소장치들의 효율을 저하시킴과 동시에 유지 및 보수하는 데도 적잖은 문제를 발생시킨다. 뿐만 아니라 연소과정에서 생성되는 soot(즉, 카본블랙 입자)과 같은 미립자들은 PM10(직경이 10 $\mu$ m보다 작은 미립자물질)의 주요 공급원 중의 하나로서 인체에 직·간접적으로 유해한 영향을 미친다.<sup>1</sup> 실제의 연소기관에서의 soot 생성은 사용하는 연료의 종류, 산화제와의 혼합비, 온도 그리고 압력의 조건에 따라 다르다.<sup>2,3</sup>

일반적으로 soot의 형성은 아세틸렌과 에틸렌의 생성과 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다.<sup>4,8</sup> 즉, 아세틸렌은 soot의 중요한 전구체이며 에틸렌은 탄화수소연료의 중요한 분해물로서 탄화수소연료의 연소에 있어서 중요한 중간체이기 때문이다. 에틸렌은 n-알킬라디칼의 분해에 의하여 직접적으로 생성되거나 혹은 메틸라디칼의 재결합 및 에틸라디칼 혹은 에탄의 분해에 의하여 간접적으로 생성되며, 결국에는 에틸렌으로부터 수소분자가 열분해 되어 나감으로서 soot의 전구체인 아세틸렌을 생성시킨다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 충격관과 레이저 흡수분광법을 사용하여 에틸렌의 열분해를 통한 soot의 생성특성에 대한 속도론적 연구를 수행하였다. 충격관을 이용한 실험방법은 실제 연소조건과 유사한 온도, 압력, 탄소농도의 조건에서 soot 생성에 대한 연구를 가능하게 한다. 본 연구는 연소장치로부터 발생하는 soot을 저감하는 방법을 개발하기 위해 먼저 여러 연소 조건에서 soot의 생성특성을 보다 자세히 이해하고 이를 바탕으로 soot의 생성을 최소화하는 방법을 찾고자 하는 것이 목표이다. 매연을 생성하는 연소과정은 매우 복잡한 운전 조건에 의존하므로 실험은 광범위한 연료조성 및 온도와 압력조건 하에서 이루어졌다. Soot 형성에 대한 온도와 압력의 영향은 632.8 nm의 He-Ne 레이저 광선을 이용하여 soot의 형성 유발시간, 생성속도, 생성율 등을 측정하여 soot의 생성과 관련된 특성을 규명하고자 하였으며, soot의 제어방법에 대한 연구를 수행하였다.

## 실험

본 연구를 위한 실험은 스테인리스 스틸로 만들어진 충격관을 이용하여 반사 충격파 조건 하에서 수행하였다. 실험에 사용된 충격관은 내경이 3 inch이고 시료기체가 채워지는 낮은 압력 부분의 길이는 6 m, 추진기체가 채워지는 높은 압력 부분의 길이는 3 m로 구성되어 있다. 낮은 압력 부분과 높은 압력 부분을 구분하는 막은 0.1~0.2 mm의 알루미늄

미늄 판을 충격관 외경에 맞게 제작하여 사용하였으며, 이 알루미늄 판을 스테인레스 재질의 십자모양의 칼날을 이용하여 기계적으로 파열시킴으로써 충격파를 얻을 수 있었다. 충격파의 속도 측정은 4개의 압력변환기(PCB 113A21) 및 timer/counter(PM6666)를 이용하여 보다 정밀하게 측정할 수 있었으며, 이로부터 충격파의 속도를 구할 수 있었다. 반사충격파의 제원과 반사충격파 이후의 시료 기체의 열역학적 상태 등은 NASA 열역학데이터 및 측정된 입사충격파의 속도를 이용하여 표준방법에 의하여 계산하였으며, 충격파와 경계층과의 상호작용은 Michael과 Sutherland<sup>9</sup>가 행한 방법으로 보정하였다. 측정된 실험데이터들을 전산으로 분석하는 데에는 CHEMKIN(V. 3.6) 상용화 전산프로그램이 사용되었다.

632.8nm 파장의 He-Ne laser(Lasos, LGK 7665P)를 이용하여 빛의 세기가 감쇠되는 정도를 측정함으로써 에틸렌 시료기체가 열분해 되어 soot을 형성하는 과정을 관찰하였으며, 본 충격관 시스템의 time resolution은 0.13  $\mu$ s이고 S/N 비는 40 이었다. 충격관의 끝 부분으로부터 1.27cm 떨어진 곳에 설치된 창을 통하여 laser 광선이 감쇠되는 정도를 광전자 증배관(EMI 9924QB)을 사용하여 측정하였으며, 광전자 증배관의 포화현상을 방지하기 위해 laser 빛은 0.1 W로 고정하고 power supply의 전압을 soot의 농도측정에 적당한 세기로 조절하였다. 충격관에 의해 온도가 높아진 시료기체로부터 방출되는 빛을 차단하기 위해 광전자 증배관과 창 사이에 폭 1 mm 정도의 slit을 사용하였으며, 광전자 증배관을 1.5 m 이상 멀리 위치시켜 측정하였다. 그리고 창으로부터 광전자 증배관까지 레이저 광선이 통과하는 통로를 모두 검은 상자로 둘러싸 외부의 빛을 차단하였다. 광전자 증배관으로 측정된 전기적 신호는 신호증폭기(SRS SR445)로 증폭시켜 디지털 오실로스코프(LeCroy 9314A)로 관찰하였다.

본 연구에 사용한 시료기체로는 에틸렌(99.9%) 및 아르곤(99.9993%)을 사용하였으며, 에틸렌 기체는 더 이상의 정제를 거치지 않고 사용하였다. 에틸렌 10%의 혼합 시료 기체는 Druck 압력계이지(DPI 260)를 이용하여 만들었으며, 48시간동안 기다린 후 완전히 섞여진 기체를 이용해 실험을 수행하였다.

### 결과 및 고찰

Soot의 유발시간  $\tau$ 는 반사충격파가 통과한 시점부터 흡수시그널의 변곡점에서의 접선과 시간축과 만나는 점까지의 시간으로 정의하였다. Fig.1은 에틸렌 10% 혼합가스의 soot 형성에 걸린 유발시간을 나타내고 있다. A-1, A-2는 각각 압력이 3.0, 1.5 atm인 에틸렌 10% 혼합가스를 나타낸다. 같은 온도에 대한 온도의 의존성은 온도가 증가함에 따라 증가하다가, 최대점에 도달한 후에는 온도에 따라 다시 감소하는 경향을 보였다. Fig.2는 에틸렌 10% 혼합가스들의 soot 생성속도를 보여준다. 유발시간과 마찬가지로 특정온도까지는 온도가 증가함에 따라 soot 성장속도가 증가하며, 속도가 최대가 되는 지점을 지나서부터 다시 감소함을 발견할 수 있다. Soot 생성속도가 최대가 되는 온도는 압력에 따라 약간의 차이가 있지만 약 2000 K 이었다. Fig.2에서 A-1과 A-2의 생성속도를 비교해보면 온도와 압력에 따라서 매연 성장 속도가 달라짐을 알 수 있다. 같은 온도범위에서 압력이 높아질수록 그 속도가 더 빠르고, 종모양의 매연성장속도곡선이 온도가 낮은 쪽으로 약간 이동함을 볼 수 있다. 그러나 soot의 생성속도에 대한 농도의 의존도는 실험결과에서는 확인할 수 없었다. 매연의 생성율은 632.8nm에서 압력이 높을수록 유발시간이 짧아지는 것을 그림으로부터 분명히 확인할 수 있으며, 유발시간과 파장의 15mW He-Ne laser beam의 감쇠 시그널을 측정함으로써 해서 구하였으며, Beer의 법칙을 이용하여 Graham 등에 의해 제안된 식에 의해서 계산하였다. Fig.3에서 A-2는 별다른 경향은 보이지 않고 단지 온도가 높아짐에 따라서 수율이 계속 증가하지만, A-1의 경우에는 약 2500 K~2600 K 범위에서 수율이 최대값을 가지는 종 모양의 개형을 보여주고 있다.

Soot 생성율이 압력에 의한 영향을 받음을 알 수 있다. 시간에 따른 soot 생성율의 변화를 자세히 알아보기 위해서 A-1의 시간에 따른 생성율을 Fig.4에 나타내었다. 약 2500~2600 K 정도의 온도에서 생성율이 최대가 되었다. Fig.5는 A-1에서와 마찬가지로 A-2의 soot 생성율을 나타낸 그림이다. soot 생성율은 압력에 의해서도 영향을 받기 때문에 저압(A-2)에서는 종 모양의 개형을 볼 수 없지만, 그보다 높은 압력(A-1)에서는 최대값을 가지는 것을 뚜렷하게 볼 수 있다.

### 결론

본 연구를 통하여 현재까지 얻은 실험 데이터들을 분석한 결과, 에틸렌 10% 혼합가스의 실험에서는 같은 온도에서는 압력이 높을수록 유발시간이 짧아지며, 온도의 의존성은 온도가 증가함에 따라 증가하다가, 최대점(약 2500~2600 K)에 도달한 후에는 온도에 따라 다시 감소하는 경향을 보였다. Soot의 생성속도는 유발시간과 마찬가지로 일정온도까지는 온도가 올라감에 따라 증가하다가, 최대점을 지나서부터 다시 감소하였다. Soot 생성속도가 최대가 되는 온도는 압력에 따라 약간의 차이가 있지만 약 2500~2600 K 이었다. 또한 같은 온도범위에서는 압력이 높아질수록 그 속도가 더 빠르고, 종 모양의 매연 성장속도곡선이 온도가 낮은 쪽으로 약간 이동함을 볼 수 있다.

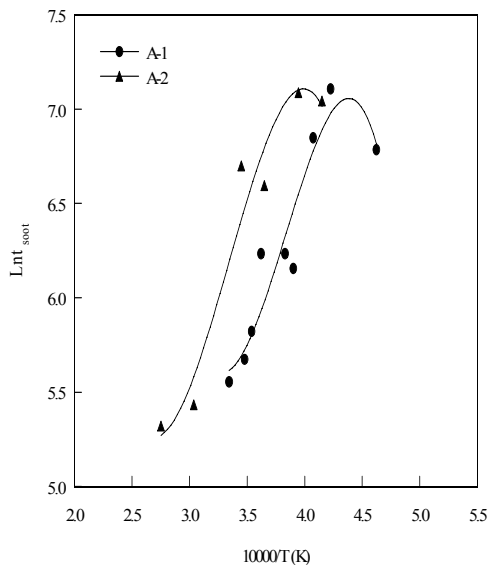


Fig.1. Induction time of soot formation

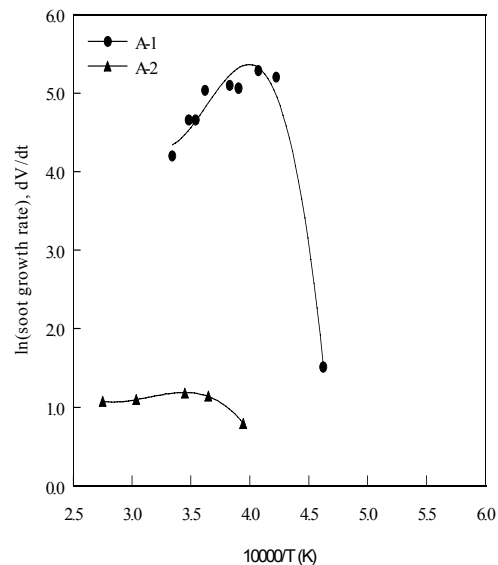


Fig.2. Soot Growth Rate

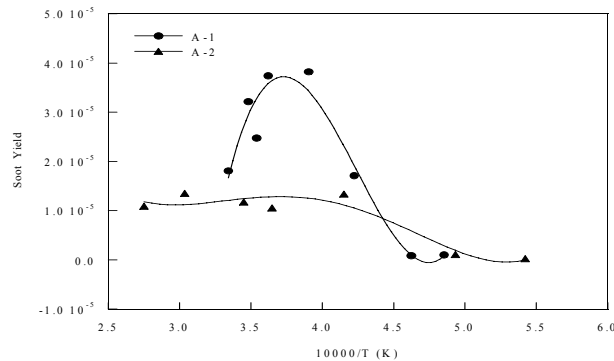


Fig.3. Soot yield vs T ;(Observation time is 2.0 ms).

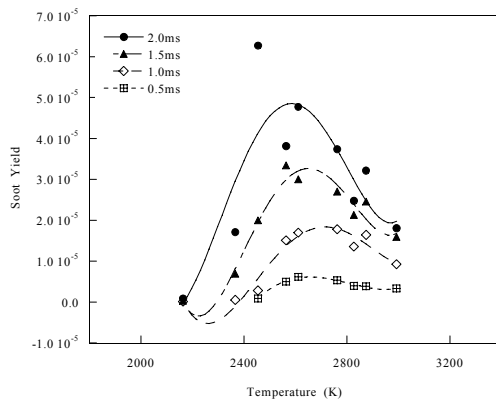


Fig.4. Soot yields vs T:(3.0 atm).

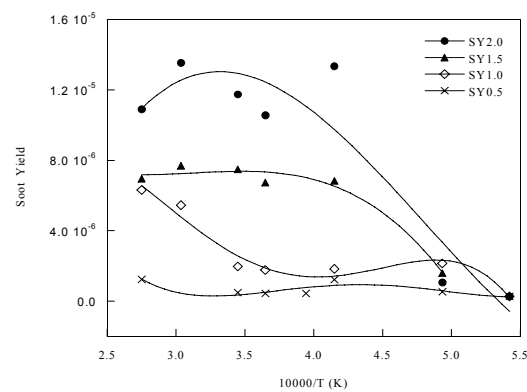


Fig.5. Soot yields vs T:(1.5 atm).

### 참고문헌

1. Schwartz, J.: *Environ. Rev.*, 64, 36 (1994).
2. Calcote, H. F.: *Combust. Flame*, 42, 215 (1981).
3. Glassman, I.: *22nd Symposium (International) on Combustion*, (The Combustion Institute), 295, Pittsburgh(1988).
4. Knorre, V. G., Tanke, D., Thienel, Th., and Wagner, H. Gg.: *26th Symposium (International) on Combustion*, (The Combustion Institute), 2303, Pittsburgh(1996).
5. Frenklach, M. and Warnatz, J.: *Combust. Sci. Technol.*, 51, 265 (1987).
6. Violi, A., D'Anna, A., and D'Alessio, A.: *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3433 (1999).
7. Krestinin, A. V.: *Combust. Flame*, 121, 513 (2000).
8. Frenklach, M. Taki, S., Durgaprasad, M. B., and Matula, R. A.: *Combust. Flame*, 54, 81 (1983).
9. Sutherland, J. W., Michael, J. V., Pirraglia, A. N. and Klemm, R. B.: *21st Symposium (International) on Combustion* (The Combustion Institute), 929, Pittsburgh(1986).