

## 에틸렌 확산화염 내 질소 혼합이 매연 생성 특성에 미치는 영향

김준수\*†

\* 한국해양수산연수원 교관

Effect of N<sub>2</sub> Diluent on Soot Formation Characteristics in Ethylene Diffusion Flames

Jun-Soo Kim\*†

\* Instructor, Korea Institute of Maritime and Fisheries Technology, Busan 49111, Korea

**요 약** : 기후 변화에 따른 위험성은 전 세계적으로 오랜 기간 강조되고 있으며, 이를 극복하기 위한 노력은 해운분야에서도 국제해사기구를 중심으로 이어지고 있다. 연소과정에서 발생한 매연을 제어하기 위하여 매연 생성 특성에 관한 연구는 필수적이다. 본 연구에서는 에틸렌 가스를 기반으로 한 대향류 확산화염에서 불활성 기체인 질소를 혼합하여 화염온도, 화염형태, 매연 생성 관련된 화학종의 상태변화를 확인하기 위해 광소멸법과 화학반응 수치해석을 수행하였다. 연구 결과, 질소의 혼합비율이 증가함에 따라 화염온도 감소와 매연체적분율 감소로 이루어졌다. 매연 입자가 분포하는 구간도 감소하였으며, 30% 이상 혼합비율이 높아지면 체적분율 감소율이 감소하였다. 매연 성장에 관여하는 화학종들의 몰분율도 감소하였다. HACA 반응 관련 화학종은 탄화수소 연료 비율에 따라 영향을 받으나, 홀수탄소 경로 관련 화학종은 탄화수소 연료 비율뿐만 아니라 화염온도 영향을 받는 것을 확인하였다.

**핵심용어** : 대향류 확산화염, 질소, 광소멸, 화염온도, 매연생성

**Abstract** : The risk of climate change has been long acknowledged, and ongoing efforts to overcome this issue, within the shipping sector, with the international maritime organization playing a central role. Conducting research on characteristics of soot formation is crucial to control its occurrence within the combustion process. In this study, the laser extinction method and chemical reaction numerical analysis were employed to examine the alterations in the state of chemical species associated with flame temperature, flame visual, and soot formation by mixing nitrogen, an inert gas, in the counterflow diffusion flame based on ethylene gas. The findings of the study suggest that as the mixing ratio of nitrogen increased, both the flame temperature and soot volume fraction decreased. Additionally, the area in which soot particles were distributed also decreased, and the volume fraction decrease rate declined when the mixing ratio increased by more than 30%. The mole fraction of the chemical species involved in soot growth also decreased. the chemical species associated with the HACA reaction were affected by variations in the hydrocarbon fuel ratio, and the chemical species related to the odd carbon path were confirmed to be affected by the flame temperature as well as the hydrocarbon fuel ratio.

**Key Words** : Counter-flow diffusion flame, Nitrogen, Laser extinction method, Flame temperature, Soot formation

## 1. 서론

기후 변화에 따른 위험성은 전 세계적으로 오랜 기간 강조되고 있으며, 이를 극복하기 위한 노력은 1992년 기후변화협약, 1997년 교토의정서, 2015년 파리협정 등과 같이 국가간 상호 협력 관계를 통해 이어가고 있다(Berrang-Ford et al., 2011).

해운 분야에서도 국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)를 중심으로 1997년 MARPOL Annex VI을 수립하여 대기오염물질에 대해 규제하기 시작하였다. 해양환경보호위원회(Marine Environment Protection Committee, MEPC) 62차 회의에서는 입자상물질의 일부인 BC(Black Carbon)가 국제항행 선박에 의한 배출로 인해 극지방에 미치는 영향에 대해 논의하였고, 2020년 제4차 IMO 온실가스 연구에서는 입자상물질(Particulate Matter, PM)을 포함하는 BC의 배출계수 산정을 통하여 온실가스(Green House Gas, GHG) 배출량을

\* First Author : jskim@seaman.or.kr, 051-620-5774

† Corresponding Author : jskim@seaman.or.kr, 051-620-5774

계산하였다(Bilgili, 2021).

연소과정에서 사용되는 연료는 주로 탄화수소로 이루어진다. 이 연료의 연소과정에서 발생하는 배기가스는 대기오염을 유발하고 인체에 유해한 영향을 미치는 매연 입자를 포함하고 있다(Peterson and Saxon, 1996). 현대사회에서 탄화수소 계열의 연료가 연소하는 과정에서 배출되는 입자상물질은 대기오염을 유발하고 인체에 유해한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Ali et al., 2021). 이에 따라 디젤 기관이나 산업용 가스터빈 등과 같은 연소 기관에서 발생하는 입자상물질이 대기로 배출되는 것에 대해서 선진국을 중심으로 강력한 규제를 시행하고 있다. 선박은 전 세계를 돌아다니면서 입자상물질을 배출하기 때문에 선박에서 사용되는 연소기의 매연 배출을 억제하기 위한 노력은 매우 중요하다(Eyring et al., 2010).

매연 배출을 억제하는 방법은 매연 생성 과정 및 연소과정에서 매연을 최소화하는 선처리 방식과 매연 생성 후 DPF(Diesel Particulate Filter) 등을 통해 처리하는 후처리 방식으로 나눌 수 있다.

매연 생성 과정 연구는 80년대부터 기초연구들이 행해지고 있다. 매연 생성 과정은 매우 복잡한 관계로 이루어져 있어 명확하게 밝혀지고 있지 않으나, 현재까지 매연의 생성과 산화 특성에 미치는 주요 요인으로는 압력, 당량비, 연료 특성, 온도, 체류시간 등등 다양하게 알려져 있다. 이중 온도와 관련하여 Wey et al.(1984)는 프로판 확산화염에서 화염온도 변화에 따라 매연 응집 입자의 크기와 수밀도 변화가 있다고 보고하였으며, Glassman(1989)는 화염 특성에 따른 화염온도가 매연 생성에 미치는 영향을 연구하였고, 확산화염에서 화염온도가 낮아질수록 매연을 감소시킨다고 보고하였다.

선박 연소기뿐만 아니라 일상적인 연소과정은 주로 난류 연소로써 이는 상호 연관 관계가 복잡하여 특정 요인에 따른 원인을 분석하기가 어렵다. 이에 기초연구를 위해서 주로 층류화염을 채택하여 실험을 수행한다. 대표적인 불활성 기체로 잘 알려진 질소는 이원화 상태에서 독성이 없고 인화성이 없으므로 산업 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 특히 낮은 반응성과 높은 비열과 같은 특징에 따라 촉매, 소화제 등의 목적으로 지속적인 연구가 이루어지고 있다. 질소는 연소 중 주 연료의 화학반응 관여를 최소화하고 화염 온도를 제어하기 위해 적합하다(Negoescu et al., 2017).

따라서 본 연구에서는 에틸렌 가스를 기반으로 대향류 확산화염에서 질소를 혼합하여 매연 생성 특성을 확인하였다. 질소 혼합에 따른 매연 생성 관련 기초데이터를 제공함으로써 환경규제 대응을 위한 친환경 기술 개발 등 다양한 산업 현장 및 실험 연구에 적절히 활용될 것으로 기대한다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 실험 구성

Fig. 1은 유체 공급장치의 구성이다. 정확한 유량을 제어하기 위해 MFC를 통해 각 가스를 공급하였으며 보정계를 사용하여 실제 유량 흐름을 측정하여 오차를 최소화하였다.

Fig. 2는 본 실험의 대향류 버너의 구성도이다. 연료와 산화제 노즐 내경은 10 mm, 버너 간 간극은 10 mm로 고정하고 20 cm/s의 속도로 균일하게 분사하였다. 노즐 주위에는 외부 대기 가스의 영향을 최소화하기 위하여 질소를 40 cm/s 속도로 분사하였다.

계측 위치를 자유롭게 이동할 수 있도록 X-Y 축 전자식 스테이지 위에 대향류 버너를 장착하였고 이동 속도를 0.461 mm/min으로 고정하여 오차를 최소화하였다.

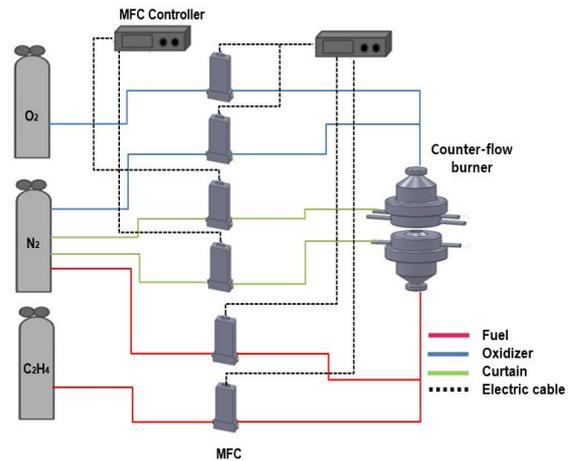


Fig. 1. Experimental setup of gas supply.

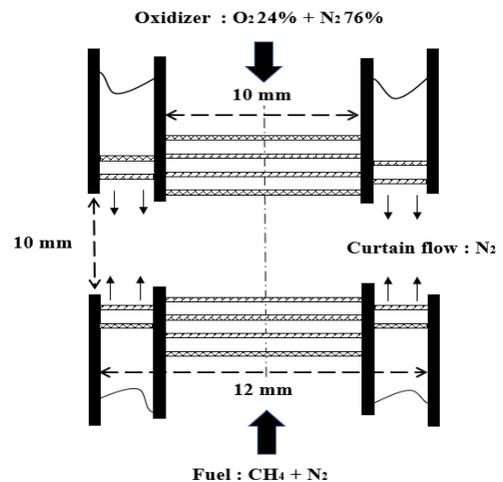


Fig. 2. Experimental setup of counter-flow burner.

본 연구에서는 대항류 확산화염에서 발생하는 매연체적분율을 측정하기 위하여 레이저를 이용한 광소멸법(Laser Extinction Method, LEM)을 활용하였으며 구성은 Fig. 3과 같다. 아르곤레이저(Laser physics, reliant 1000m)의 514.5 nm 파장을 출력 0.5 W로 일정하게 조사하였고 광학장비를 통해 버너 중앙기준으로 입사 레이저광의 직경을 0.3 mm로 조정하였다. 다음은 식(1)~(4)를 통해 광소멸계수와 매연체적분율을 계산하였다.

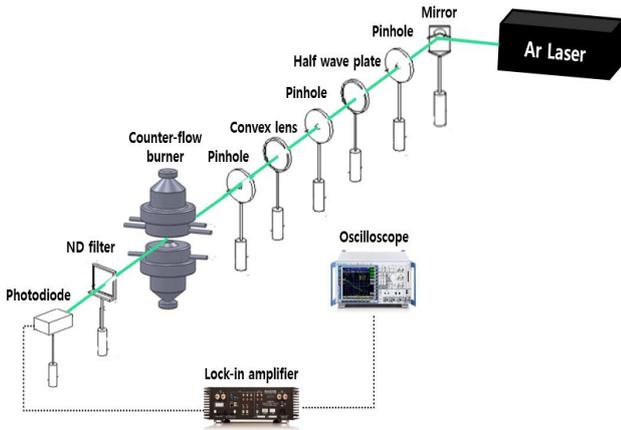


Fig. 3. Experimental setup of LEM.

$$K_{ext} = -\Delta X^{-1} \log W_e / W_i = -\Delta X^{-1} \log I_e / I_i \quad (1)$$

$$E(m) = \text{Im} \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] \quad (2)$$

$$F(m) = \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (3)$$

$$f_v = \frac{\lambda K_{ext}}{6\pi E(m)} \quad (4)$$

- $K_{ext}$  : extinction coefficient
- $\Delta X$  : width of the testsection
- $I_i$  : initial laser signal
- $I_e$  : laser signal after extinction
- $\lambda$  : laser wavelength
- $m$  : refractive index

화염온도 계측을 위하여 R타입 열전대(Pt-Pt+13% Rd)를 사용하였다. 최대 1,700°C까지 계측할 수 있으며 화염 범위를 세밀하게 계측하고 급격한 온도 변화에 민감하게 따라가기 위하여 0.3 mm의 세선을 사용하였다.

Table 1과 같이 순수 에틸렌 화염에 10% 간격으로 질소를 혼합하여 총 5가지 조건으로 실험을 수행하였다. 연료와 산화제의 물분율은 각 1로 일정하게 유지하였다.

Table 1. Experimental condition

Case	Fuel mole fraction	Oxidizer mole fraction
1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 100%	
2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 90% + N <sub>2</sub> 10%	N <sub>2</sub> 76%
3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 60% + N <sub>2</sub> 20%	+
4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 70% + N <sub>2</sub> 30%	O <sub>2</sub> 24%
5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 60% + N <sub>2</sub> 40%	

## 2.2 화학반응 수치해석

본 연구에서는 연소 분야 연구에서 많이 사용되는 열화학반응 프로그램인 CHEMKIN 17.0을 활용하여 수치해석을 수행하였다. 해석 코드는 USC-II mechanism으로, 784개의 반응과 111개의 종을 포함하고 있으며, C1~C4 탄화수소 관련 연소 화학반응 수치해석에 적용할 수 있도록 최적화된 메커니즘으로 알려져 있다(Hai et al., 2007). 실제 노즐 간격인 1 cm 내 Y축 방향으로 10개의 균일한 격자를 두었으며 주위 온도는 298 K, 주위 압력은 대기압으로 설정하였다. 매연 성장 경로는 HACA(Hydrogen-Abstraction-Carbon-Addition) 반응과 홀수 탄소원자경로(Odd-carbon atom pathways)가 대표적으로 알려져 있다(Singh and Sung, 2016). 이에 전통적인 매연의 전구체인 다중고리 방향족 화합물(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)의 주요 생성 경로 물질로 알려진 벤젠(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)과 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 홀수탄소원자로 이루어진 메틸(CH<sub>3</sub>)과 프로파길(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)에 대해 계산을 수행하였다. 마지막으로 첨가제로 사용된 질소의 화학반응 여부를 확인하기 위해 대표적인 질소 산화물인 일산화질소와 이산화질소에 대해 분석하였다(Yoon et al., 2002).

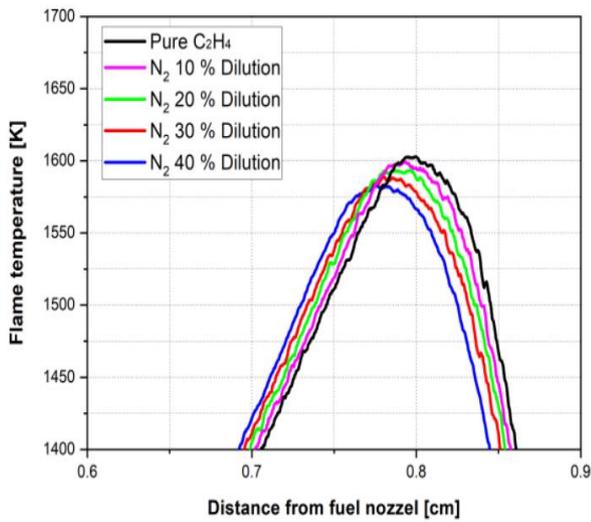
## 3. 결 과

### 3.1 화염온도

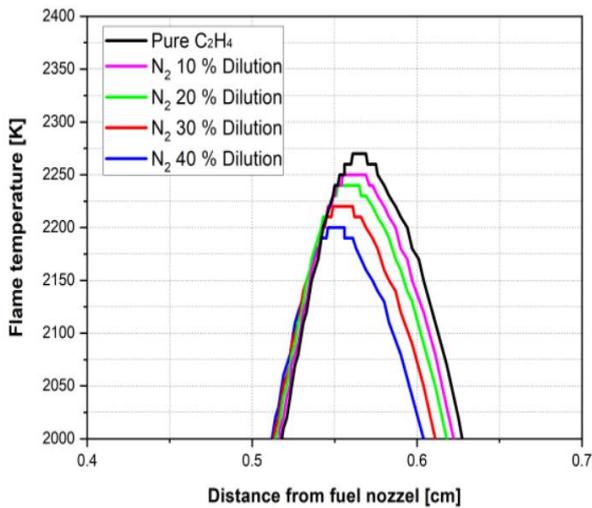
Fig. 4는 (a) 실험과 (b) 시뮬레이션을 통해 측정된 화염온도를 나타낸다. 혼합비율이 감소할수록 화염 반응층이 더 넓게 분포하며, 화염의 최대 온도가 산화제 측에 가깝게 형성됨을 확인하였다. 질소의 분자량과의 화학량은 약 28로 거의 일정하고 본 실험에서는 연료 물분율이 1로 일정하여 혼합비에 따른 영향은 상대적으로 미비하다고 할 수 있다. 이는 활성 기체인 에틸렌 비율이 높을수록 산화반응을 위해

## 에틸렌 확산화염 내 질소 혼합이 매연 생성 특성에 미치는 영향

산화제 측으로 더 넓게 이동하며, 화염온도 상승에 따라 분자 운동이 활발해져 더 넓은 범위로 확산되는 것으로 설명할 수 있다. 이는 Fig. 5의 화염형상을 통해서도 확인할 수 있다. 질소 혼합이 높아질수록 매연 생성이 이뤄지는 혼연층이 더 적게 분포하는 것을 확인할 수 있다. 또한 질소 비율이 높아질수록 최대 온도가 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 질소는 높은 비열을 가진 기체로 화염에서 방출하는 열을 흡수하여 최대 온도가 낮아지게 된다.



(a) Experimental result



(b) Simulation result

Fig. 4. Flame temperature comparison by experiment and simulation.



(a) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 100%



(b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 90% + N<sub>2</sub> 10%



(c) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 80% + N<sub>2</sub> 20%



(d) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 70% + N<sub>2</sub> 30%



(e) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 60% + N<sub>2</sub> 40%

Fig. 5. Still image of flame at various dilution ratio of N<sub>2</sub>.

### 3.2 매연체적분율

본 연구에서는 대향류 화염 내 매연 생성 영역 내 매연 입자에 의한 광소멸을 계측하여 매연체적분율을 계산하였다. 매연 입자는 정체면을 통해 밖으로 흘러 나가며 이에 매연체적분율의 최댓값을 정체면으로 볼 수 있다.

Fig. 6은 그 결과이다. 질소 혼합비율이 증가함에 따라 매연체적분율이 감소하는 것으로 나타났다. 100% 에틸렌 화염에 비해 질소 40% 혼합 화염은 약 78% 매연체적분율이 감소하는 것으로 나타났으며, 질소 혼합비율 증가율과 등가비율로 감소하지 않고 질소 비율이 높아질수록 체적분율 감소

율은 상대적으로 감소하는 것으로 나타났다.

이는 비활성기체인 질소가 매연 생성을 억제하나, 일정 이상 비율이 높아지면 그 효과가 작아짐을 알 수 있다. 또한 질소 혼합률 증가에 따라 매연 입자가 분포하는 구간이 산화제 노즐 측으로 좁아지는 것으로 나타났다. 이는 화염은도와 화염 형상과 동일한 결과이다.

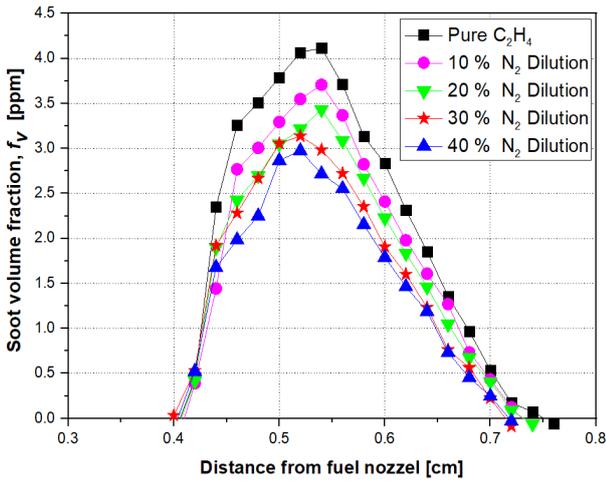


Fig. 6. Soot volume fraction according to N<sub>2</sub> dilution ratio.

### 3.3 수치해석 결과

본 연구에서는 순수 에틸렌 대향류 화염에서 질소 혼합에 따른 매연 생성 관련 화학종의 몰분율 변화를 확인하기 위해 각 화염 조건에 따른 수치해석을 수행하였다.

Fig. 7~8은 벤젠과 아세틸렌의 농도분포를 나타낸다. 질소의 혼합률이 증가함에 따라 농도는 감소하며, 그 감소 간격도 일정하게 비례한다. 최대 농도는 화염 반응영역보다 연료 노즐 측에 가깝게 생성되며, 최댓값을 중심으로 좌우로 고르게 농도가 분포됨을 확인하였다.

Fig. 9~10은 프로파길과 메틸의 농도분포이다. 벤젠과 아세틸렌과 동일하게 질소의 혼합률이 증가하면 농도가 감소한다. 최대 농도는 화염 반응영역 내에서 생성되는 것으로 나타났으며, 농도 최댓값을 기준으로 산화제 측으로 넓게 농도가 분포됨을 확인하였다. 이는 아세틸렌과 벤젠은 질소 혼합으로 탄화수소 연료 비율에 영향을 받고, 프로파길과 메틸은 질소 혼합에 따른 탄화수소 연료 비율뿐만 아니라 화염은도 변화에 영향을 받는 것을 알 수 있다.

질소 혼합비율의 증가는 매연 및 PAH 성장 경로를 대표하는 화학물질의 감소로 이어지므로 질소 혼합은 매연 생성을 억제할 것으로 예상된다.

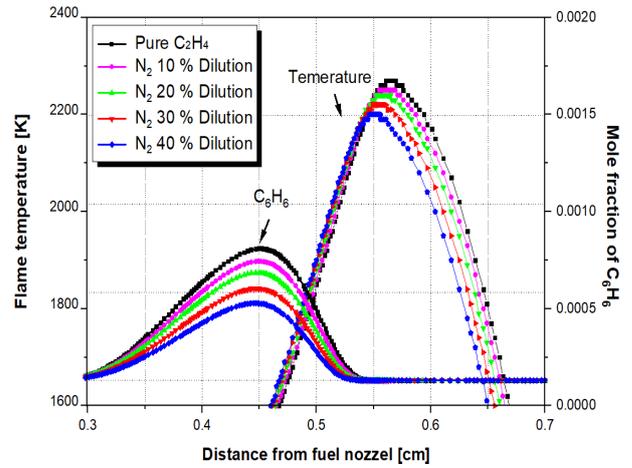


Fig. 7. Mole fraction of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> according to N<sub>2</sub> dilution ratio.

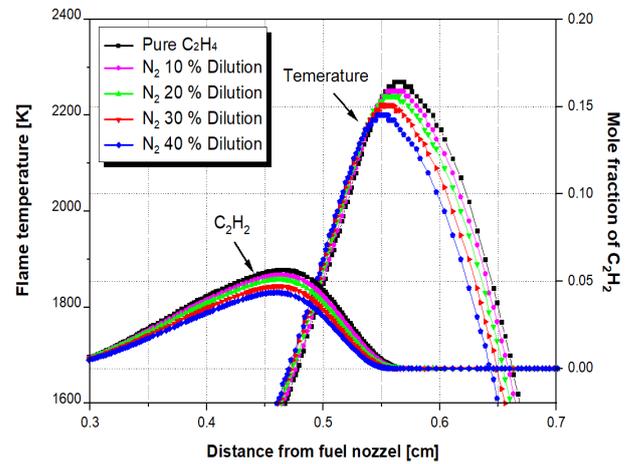


Fig. 8. Mole fraction of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> according to N<sub>2</sub> dilution ratio.

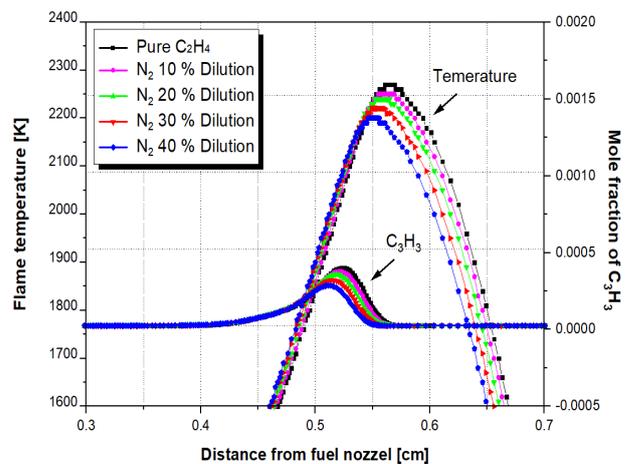


Fig. 9. Mole fraction of C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> according to N<sub>2</sub> dilution ratio.

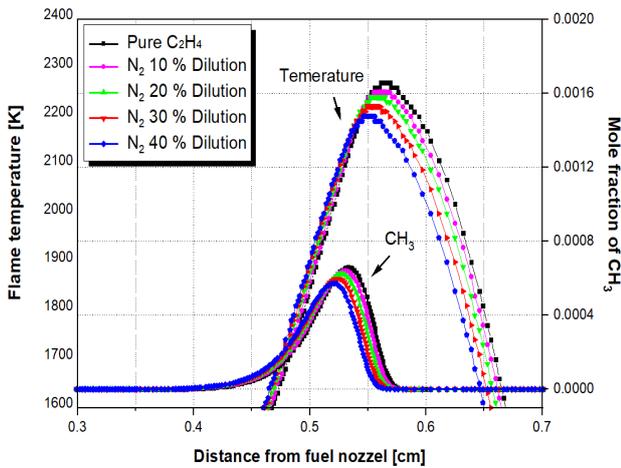


Fig. 10. Mole fraction of CH<sub>3</sub> according to N<sub>2</sub> dilution ratio.

Fig. 11은 에틸렌 화염에서 질소 첨가 시 이원화 형태의 질소가 타 화학종과의 화학반응을 통해 대표적인 유해 물질인 질소산화물 생성에 영향을 미치는지를 확인한 결과이다. 순수 에틸렌 화염에서 NO가 가장 높은 농도를 나타내고 질소 혼합에 따라 농도가 일정하게 감소하는 것을 알 수 있다.

NO의 물분율 그래프와 화염온도 그래프의 변곡점이 유사하며, 이는 질소 혼합에 의한 화염온도 변화는 Zel'dovich가 제시한 Thermal NO<sub>x</sub> 메커니즘으로 인해 NO 생성에 영향을 미친 것으로 판단된다(Fuse et al., 2002). NO<sub>2</sub>는 질소 혼합과 무관하게 에틸렌 화염에서 농도가 0에 수렴하여 영향이 미미함을 확인하였다.

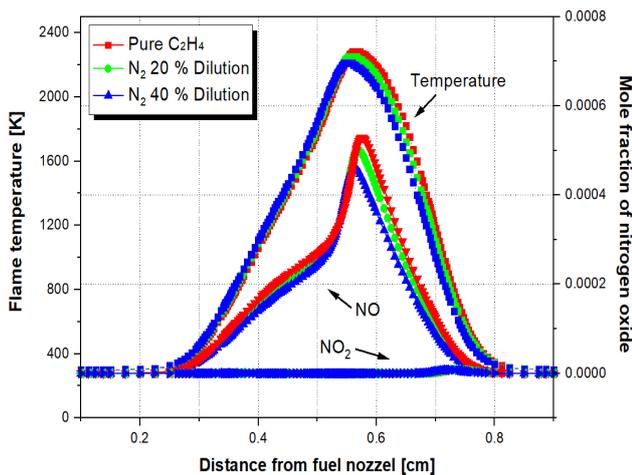


Fig. 11. Effect of N<sub>2</sub> dilution on nitrogen oxide formation.

## 4. 결 론

본 연구에서는 에틸렌 대향류 화염에서 질소 혼합에 따른 매연 생성 특성 변화를 확인하였다. 그 결과는 아래와 같다. 질소 혼합비율 증가는 질소의 비열로 인해 최대 화염온도가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 활성 기체의 감소와 분자 운동 감소로 인해 화염반응층이 감소하는 것을 확인하였다. 매연체적분율은 질소 혼합비율 증가에 따라 감소하나 30% 이상 비율이 높아지면 체적분율 감소율이 감소하였다. 또한 매연 입자가 분포하는 구간은 질소 혼합비율 감소에 따라 산화제 노즐 측으로 점차 넓게 분포하였다.

매연 성장 경로에 관여하는 화학종으로 알려진 아세틸렌, 벤젠, 프로파길과 메틸은 질소 혼합 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 아세틸렌과 벤젠은 질소 혼합으로 탄화수소 연료 비율에 영향을 받고, 프로파길과 메틸은 질소 혼합에 따른 탄화수소 연료 비율뿐만 아니라 화염온도 변화에 영향을 받는 것을 확인하였다.

일산화질소는 2,200 K~2,270 K 온도 구간에서 Thermal NO<sub>x</sub> 메커니즘에 의해 일산화질소가 발생하였으며 질소 혼합비율과 같은 경향을 나타냈다. 이산화질소는 질소 혼합과 무관하게 0에 수렴하여 질소 혼합 영향이 미미한 것으로 나타났다.

질소는 대기 중 약 80%를 차지하므로 생산이 수월하고 별도의 이송 과정이 필요가 없어 효율적이며 타 비활성 기체에 비해 경제성이 높다고 알려져 있다(Barker et al., 1990). 선박의 공간적·운항 특성을 고려할 때 질소를 더욱 폭넓게 활용할 필요가 있다. 이 연구 결과는 화염온도 제어를 위한 촉매제로 질소를 활용하여 선박에 설치된 연소기에서 발생하는 NO<sub>x</sub> 및 매연 등 환경규제 대기오염물질을 억제하는 기술 개발의 기초연구자료로 활용되길 기대한다.

추후 질소 혼합이 매연 생성 감소에 미치는 구체적인 요인 분석연구가 필요하며, 더 나아가 질소뿐만 아니라 다양한 비활성기체가 매연 생성에 미치는 영향에 대한 비교 연구가 필요하다.

## References

- [1] Ali, M. U., L. Siyi, B. Yousaf, Q. Abbas, R. Hameed, C. Zheng, and M. H. Wong(2021), Emission sources and full spectrum of health impacts of black carbon associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban environment: A review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol. 51, No. 9, pp. 857-896.
- [2] Barker, A., K. Knapp, A. Barker, and K. Knapp(1990),

- Nitrogen, Work Out Chemistry GCSE, pp. 105-112.
- [3] Berrang-Ford, L., J. D. Ford, and J. Paterson(2011), Are we adapting to climate change?, Global environmental change, Vol. 21, No. 1, pp. 25-33.
- [4] Bilgili, L.(2021), Life cycle comparison of marine fuels for IMO 2020 Sulphur Cap, Science of the total Environment, Vol. 774, 145719.
- [5] Eyring, V., I. S. Isaksen, T. Berntsen, W. J. Collins, J. J. Corbett, O. Endresen, and D. S. Stevenson(2010), Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping, Atmospheric Environment, Vol. 44, No. 37, pp. 4735-4771.
- [6] Fuse, R., H. Kobayashi, Y. Ju, K. Maruta, and T. Niioka (2002), NOx emission from high-temperature air/methane counterflow diffusion flame, International Journal of Thermal Sciences, Vol. 41, No. 7, pp. 693-698.
- [7] Glassman, I.(1989), Soot formation in combustion processes, In Symposium (international) on combustion, Vol. 22, No. 1, pp. 295-311.
- [8] Hai, W., Y. Xiaoqing, V. Joshi Ameya, G. Davis Scott, and E. C. Fokion(2007), High-Temperature Combustion Reaction Model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Compounds.
- [9] Negoescu, C. C., Y. Li, B. Al-Duri, and Y. Ding(2017), Heat transfer behaviour of supercritical nitrogen in the large specific heat region flowing in a vertical tube, Energy, Vol. 134, pp. 1096-1106.
- [10] Peterson, B. and A. Saxon(1996), Global increases in allergic respiratory disease: the possible role of diesel exhaust particles, Annals of Allergy, Asthma & Immunology, Vol. 77, No. 4, pp. 263-270.
- [11] Singh, P. and C. -J. Sung(2016), PAH formation in counterflow non-premixed flames of butane and butanol isomers, Combustion and Flame, Vol. 170, pp. 91-110.
- [12] Wey, C., E. A. Powell, and J. I. Jagoda(1984), The effect of temperature on the sooting behavior of laminar diffusion flames, Combustion Science and Technology, Vol. 41, No. 3-4, pp. 173-190.
- [13] Yoon, S. S., S. M. Lee, J. Y. Hwang, and S. H. Chung(2002), Soot and PAH Formation in Counterflow Diffusion Flames of Ethylene-Propane, Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B, Vol. 26, No. 6, pp. 817-822.

---

Received : 2023. 06. 05.

Revised : 2023. 06. 20.

Accepted : 2023. 06. 27.