

RDG 산란 이론을 이용한 그을음 탄소 입자의 형상 분석

서형석¹, 김기범^{2*}

¹중소조선연구원 해양IT융복합소재연구본부, ²충북대학교 기계공학부

Analysis of Soot Particle Morphology Using Rayleigh Debye Gans Scattering Theory

Hyoungeock Seo¹, Kibum Kim^{2*}

¹Ocean ICT & Advanced Materials Technology Research Division, RIMS

²Department of Mechanical Engineering, Chungbuk National University

요약 화석 연료의 연소 과정에서 발생하는 그을음 입자의 형상은 작은 구형입자들이 군집체를 이루고 있는 프랙탈 형상을 하고 있기에 기존 Rayleigh나 Mie 탄성 광 산란 이론으로 분석하는 것에는 한계가 있다. 본 논문에서는 Rayleigh-Debye Gans (RDG) 산란 이론을 적용하여 프랙탈 차원을 가지는 미세 입자의 형상을 효과적으로 해석할 수 있는 과정을 자세히 묘사하였다. 이소옥탄 확산 화염에서 발생하는 그을음 입자를 열 영동 채취법을 이용하여 채집한 후, 투과전자현미경을 이용하여 그을음 입자의 형상을 관찰하였다. RDG 산란 이론을 적용하여, 그을음 입자의 프랙탈 형상을 조사 하였고, 그을음 개별 입자의 직경, 입자 수밀도 및 부피 분율을 산출하였다. 이러한 결과들은 그을음의 성장 과정에서는 뚜렷한 증감 경향을 보이지 않았으나, 그을음 산화 과정에선 전부 뚜렷하게 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서 RDG 산란 이론을 이용하여 도출한 그을음 군집체의 프랙탈 차원은 약 1.82로 이는 기존의 유사연구 결과와 동일하며, 화석연료의 종류에 상관없이 생성된 모든 그을음 입자에 동일한 값을 갖는 것으로 사료된다.

Abstract Soot particles generated by fossil fuel combustion normally have fractal morphology with aggregates consisting of small spherical particles. Thus, Rayleigh or Mie elastic light scattering theory is not feasible for determining the fractal properties of soot aggregates. This paper describes a detailed process for applying Rayleigh-Debye Gans (RDG) scattering theory to effectively extract the morphological properties of any nano-scale particles. The fractal geometry of soot aggregates produced from an isooctane diffusion flame was observed using ex situ transmission electron microscopy (TEM) after thermophoretic sampling. RDG scattering theory was then used to analyze their fractal morphology, and various properties were calculated, such as the diameter of individual soot particles, number density, and volume fraction. The results show indiscernible changes during the soot growth process, but a distinct decreasing trend was observed in the soot oxidation process. The fractal dimension of the soot aggregates was determined to be around 1.82, which is in good agreement with that produced for other types of fuel. Thus, it can be concluded that the value of the fractal dimension is independent of the fuel type.

Keywords : Rayleigh-Debye-Gans scattering theory, Soot aggregate, Fractal dimension

이 논문은 2015학년도 충북대학교 연구년제 지원과 한국연구재단 일반연구자 지원사업(2012R1A1A1002577)의 지원에 의하여 연구되었음.

*Corresponding Author : Kibum Kim (Chungbuk National Univ.)

Tel: +82-43-261-2446 email: kimkb11@chungbuk.ac.kr

Received July 7, 2016

Revised August 10, 2016

Accepted September 9, 2016

Published September 30, 2016

–Nomenclature–

- D_f : Mass fractal dimension
- d_{par} : Primary particle diameter, m^2
- f_v : Volume fraction
- k_f : Fractal prefactor
- $K'_{VV,agg}$: Differential scattering coefficient, $cm^{-1}sr^{-1}$
- L : Maximum projected length of an aggregate, m
- N_{agg} : Number density of aggregate in the scattering volume, $particles/cm^3$
- N_{par} : Number of primary particles per aggregate
- N_{total} : Total number density of soot in the scattering volume, $particles/cm^3$
- R_g : Radius of gyration of a soot aggregate, m
- V_{agg} : Volume of particles per unit volume
- W : Maximum projected width normal to maximum length of an aggregate, m
- σ'_{agg} : Differential scattering cross section of an aggregate, cm^2/sr

1. 서론

최근 대기 중 미세 먼지의 심각성이 대두되면서 미세 먼지 배출원에 대한 관심이 고조되고 있다. 이 미세 먼지는 주로 화석연료의 연소과정을 통해 생성되기 때문에 산업공정 및 화력발전소의 연소가스가 주범이다. 또한, 수송 분야에서 배출하는 매연 또한 총 매연 배출량의 30%이상을 차지하는 것으로 알려져 있다. 이러한 미세 먼지는 대기 중에 스모그 현상을 야기하여 시야저하를 일으키며, 만성 호흡기 및 심폐 질환뿐만 아니라 발암성 물질로도 잘 알려져 있다. 미소 입자들은 먼 거리를 이동할 수 있어 넓은 범위에 악영향을 미친다. 최근 연구 결과에 따르면, 그을음은 극지방의 눈이나 얼음에 쌓여 태양광의 반사를 막고, 오히려 이를 흡수하여 지구 온난화에 기여지수가 이산화탄소 대비 2배나 높다고 한다[1].

이러한 매연의 발생량을 줄이기 위해서는 화석연료의 연소과정 중 그을음 입자의 형성과정을 이해하는 것이 매우 중요하다. 그을음은 일종의 탄소입자로서, 수소와 탄소의 비율은 1:8에서 1:10사이이다. 그을음 입자들은 대체로 개별 입자들이 군집체인 프랙탈(차원 분열형) 형상이며, 전형적으로 크기가 500 나노미터 이하이다. 높

은 온도에서 오렌지 영역의 파장을 분출하므로 그을음 입자가 많이 생성되는 확산 화염은 오렌지색깔을 띤다. 화석 연료의 연소과정 중 그을음 입자의 형성과정은 연료의 PAH(polycyclic aromatic hydrocarbons)형성, 초기 입자의 형성, 입자의 성장, 입자들끼리 결합으로 인한 군집체화, 그리고 입자의 산화과정으로 분류한다[2].

화염에서 그을음과 같은 미세 입자를 비파괴적인 방법으로 측정하기 위하여 레이저 광 산란 기술과 레이저 유도 백열광(Laser-induced incandescence) 기술 등이 많이 사용되었다[3]. 이러한 기술들은 화염 안의 그을음 입자들을 직접 비 파괴적이고, 비 간섭적으로 분석할 수 있는 방법이다. 탄성 산란 이론 중 하나인 Mie 산란 이론이 나노입자의 크기나 수밀도 등을 추론하기 위하여 많이 사용되는데, 입자의 크기 제한 없이 구형 입자에 적용이 가능하다. 하지만, 그을음 입자와 같은 차원 분열형 입자의 광학적물성치를 산출하기 위해선 Mie 산란 이론만으로 부족하다. 이를 보완하기 위하여 Rayleigh-Debye-Gans (RDG) 산란 이론을 사용해 화염에서 발생하는 매연 입자의 크기 및 형상을 좀 더 정확하게 규명할 수 있다. Faeth *et al.*,은 다양한 종류의 연료 및 화염에서 그을음 입자의 형상을 RDG 산란 이론을 이용하여 조사하였다[4]. 하지만, 이소옥탄 확산 화염에서 발생하는 그을음 입자에 대한 연구는 아직 수행된 적이 없다. 따라서 본 연구에서는 자동차 가솔린 연료와 이론적으로 가장 유사한 이소옥탄 층류화염에서 그을음의 생성 및 산화 과정동안 채집한 그을음 입자의 크기 및 수밀도, 부피 분율을 RDG 산란 이론을 이용하여 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 확산 화염 용 버너이다. 가스 상태로 증발된 이소옥탄(0.0015 LPM)과 질소(0.8 LPM)는 버너의 내관을 통하여 공급하고, 내관 외각의 9개의 구멍을 통하여 산소(2.6 LPM)를 공급하였다. 이 버너를 이용하여 만든 확산 화염에서 생성된 매연 입자의 미분 산란 계수를 광 산란 기술을 이용하여 측정하고, 화염의 다른 높이에서 매연 입자를 열 영동 샘플링(Thermophoretic sampling)을 이용하여 채집하였다.

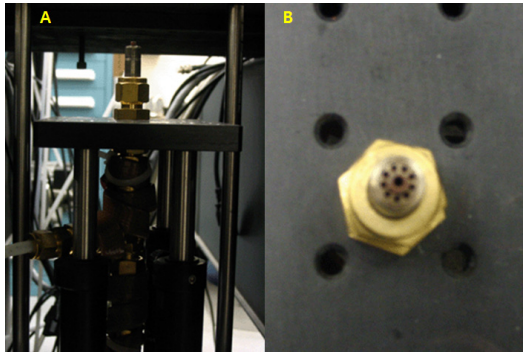


Fig. 1. Pictures of concentric diffusion burner. A) Side view. B) Top view.

이 버너에서 생성된 확산 화염의 높이는 대략 30 cm이며, Froude수가 약 11.8로 부력보다는 모멘트에 의해 제어되는 제트 화염이다. 또한, Reynolds 수가 약 761.3으로 층류화염이므로 화염의 상하좌우 요동이 심하지 않다. 연료-산소 당량비는 약 1.08정도로 공급 연료에 비해 공급 산소량이 희박하여 실험에 적합한 양의 매연이 생성되도록 하였다. 본 연구에 사용된 확산 화염의 사진을 Fig. 2에서 보여준다.

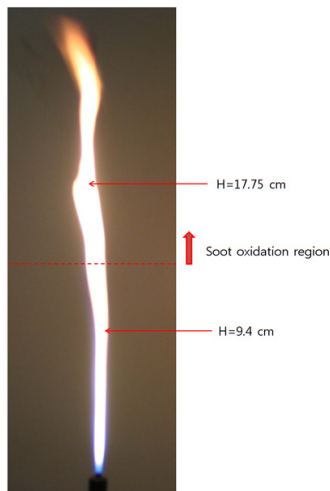


Fig. 2. Data measurement heights.

버너 입구에서 높이가 약 9.4 cm인 부분부터 약 2 cm 가격으로 화염의 높이에 따라 그을음 입자 계측 지점을 나누어 12개의 지점에서 그을음 입자의 특성을 조사하였다. 이 높이 아래로는 그을음이 생성되는 영역이고, 화염의 높이가 14 cm인 지점까지가 그을음 입자의 생성

및 성장 영역이며, 이 후 화염의 끝단까지가 입자의 산화 영역이 된다. 화염 속의 그을음 입자는 열 영동 샘플링을 이용하여 화염으로부터 직접 채집한 후, 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope) 이미지를 가지고 입자의 크기와 형상을 분석하였다. Fig. 3은 화염에서 열 영동 샘플링을 이용하여 그을음 입자를 채집하는 실험 장치를 보여준다. Fig. 3(B)에서 보여주는 것처럼 그을음 입자들을 폼바 탄소가 코팅된 150 메쉬 구리 TEM 그리드(Transmission Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA, Part No. FCF150-CU50)를 이용하여 채집하였다. 이 그리드는 홀더에 부착되어 있는 트위저를 이용해 입자 채집 면이 버너 입구 방향으로 향하도록 고정하였다. 이 그리드를 화염 밖에서 준비한 후에 화염을 통해 지나가도록 하여, 그을음 균집체가 그리드 면에 부착되도록 하였다. 같은 방법으로 그을음 입자를 12개의 다른 높이에서 채집하였다. 채집한 매연 입자들은 해상도가 0.19 nm인 투과 전자 현미경(JEOL 2010F)을 이용하여 분석하였다.

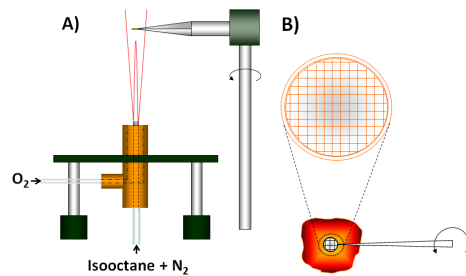


Fig. 3. A setup of thermophoretic sampling and grid. A) Side view. B) Formvar carbon-supported 150 mesh copper grid.

또한, 화염에서 매연 입자들의 미분 산란 계수를 산출하기 위해 광 산란 법을 사용하였다. 입사광은 진동수 더블 큐 스위치 532 nm ND:YAG 펄스레이저를 광원으로 하였고, 화염 안의 매연 입자에 의해 산란된 광은 포토멀티플라이어 튜브를 이용하여 계측하였다[5].

3. 연구결과 및 분석

Fig. 4는 이소옥탄 확산화염에서 TEM용 그리드를 이용하여 채집한 그을음 입자를 TEM을 이용하여 관찰한 이미지이다.

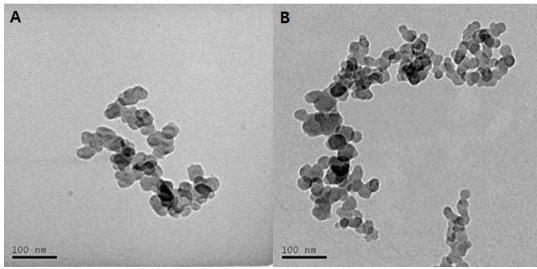


Fig. 4. Transmission electron micrographs of soot particles at different axial positions. A) H=9.4 cm, soot growth region B) H=17.75 cm, soot oxidation region

그을음 입자가 성장하는 과정에서 개별 입자가 서로 붙어 포도송이와 같은 군집체의 모양을 하고 있는데, 이것이 대표적인 프랙탈 형상이다. 이러한 형상의 크기와 개별 입자의 수밀도는 이미지 처리기법을 이용하여 산출하고, 입자의 프랙탈 차원 및 부피 분율은 RDG 산란 이론을 통하여 도출하였다. 식(1)과 같이 그을음 군집체의 형태학적 프랙탈 특성은 하나의 그을음 입자(군집체) 당 총 개별 입자수와 TEM 이미지에 투사된 군집체의 넓이 사이의 파워 관계식으로 묘사될 수 있다.

$$N_{par} = k_f \left(R_g / d_{par} \right)^{D_f} \quad (1)$$

여기서 그을음의 군집체를 완벽하게 묘사할 수 있는 중요한 매개 변수는 프랙탈 차원(D_f)과 프랙탈 전인자(k_f)이다. TEM 이미지에서 그을음 군집체 당 개별 입자의 개수(N_{par})는 이미지에서 직접 도출하였고, 개별 입자의 직경(d_{par})은 포토샵 이미지 소프트웨어의 측정 도구를 이용하여 측정하였다. TEM 이미지의 입자 직경과 스케일 바의 길이를 픽셀 수로 측정 후, 입자 직경의 화소 값을 스케일 바의 길이를 이용하여 변환하였다. 동일한 방법으로, 2차원 그을음 군집체의 최대 길이(L)와 수직 방향으로의 폭(W)을 측정하여 그 집합체의 관성 반경(R_g)을 식(2)를 이용하여 계산하였다.

$$(LW)^{1/2} / (2R_g) = 1.17 \quad (2)$$

각 위치 당 25개의 샘플을 이용하여 N_{par} , d_{par} , R_g 의 평균값을 산출하였으며, 산출한 데이터를 가지고 최소 제곱법 및 선형 회귀법을 이용하여 나머지 주요 매개 변수인 D_f 와 k_f 를 도출하였다. Fig. 5는 그을음 개별 입자의 개수(N_{par})를 R_g/d_{par} 의 함수로 나타낸 것이다. 선형 회귀법을 이용하여 도출해 낸 식은 Fig. 5에 도시된 25개 데이터와 잘 일치(97.5% 신뢰수준)하는 것을 알 수 있다.

도출한 계급 선형식으로부터, 그을음의 프랙탈 차원과 프랙탈 전인자를 구할 수 있는데, 이는 각각 1.82와 4.3이다.

이 매개 변수들은 무차원양으로, 프랙탈 전인자보다 프랙탈 차원이 산란 매개변수들에게 더 직접적으로 영향을 준다. 동일한 방법으로, 화염의 모든 높이(12지점)에서 각 위치 당 25개의 그을음 입자 샘플을 이용하여 프랙탈 차원을 도출하였다. 이 값은 다양한 그을음 입자의 형상으로 약간씩 차이가 있을 수 있으나, 실제로 위치에 독립적인 매개 변수이므로 총 300 샘플의 양상별 평균값으로 간주하는 것이 더 적절하다. 프랙탈 차원의 통계적 평균값은 1.82였고, 표준편차는 0.11이었다. 이것이 모든 위치에서 그을음 입자의 더 정확한 프랙탈 차원 값으로 간주될 수 있다. 다양한 화염 조건과 연료를 이용하여 수행된 기존 유사 연구들에서 그을음 군집체의 프랙탈 차원은 실험적 불확실성(95% 신뢰수준)을 고려할 때 1.7-1.9사이의 값을 가진다[4]. 따라서, 본 연구에서 산출한 값은 다른 유사 연구들에서 얻은 값과 잘 일치하며, 이는 실험 조건이나 연료가 프랙탈 차원에 영향을 미치지 않는다는 결론을 얻을 수 있다.

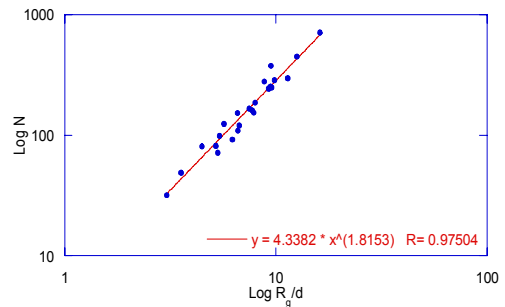


Fig. 5. Number density of the total soot particle generated in isoctane diffusion flame.

각 위치 별로 25개의 그을음 입자 샘플을 무작위로 선택하여, 그을음 개별 입자의 직경을 측정하고 통계적 평균값을 도출하였다. Fig. 6은 화염 높이에 따른 그을음 개별 입자의 직경을 보여준다. 화염의 높이 14 cm를 기준으로 개별 입자의 크기가 큰 변화 없이 유지되다가 그 이후 산화영역으로 들어가면서 직경이 뚜렷이 줄어드는 경향을 보인다. 화염의 높이가 낮은 영역, 즉 그을음 입자의 성장 영역(14 cm 아래)에서는 그을음 개별 입자의 직경이 다소 요동치는 것을 알 수 있는데, 이는 실험적

오차 때문인 것으로 사료된다. 이 영역에서 그을음 입자의 성장은 개별 입자간의 결합으로 군집체를 이루어 가는 과정이며, 개별 입자의 성장이 이루어지는 과정은 아니다. 실험적 오차를 줄이기 위해서 다항식 곡선 일치법을 사용해 좀 더 정확하고 일관성 있는 개별 입자의 직경을 도출하였다. 후에 그을음 입자의 부피 분율은 고정된 입자 직경 데이터를 이용하여 계산하였다.

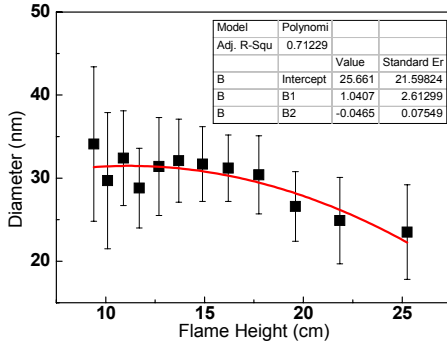


Fig. 6. Diameters of the primary soot particle as a function of the flame height. A polynomial curve fit was used for extracting more accurate values of d_{par} .

또한, 화염의 높이에 따른 하나의 그을음 군집체 당 개별 입자의 개수(N_{par})를 Fig. 7에 나타내었다. 그을음 개별 입자의 직경을 구한 것과 유사한 방법으로 지수 함수 곡선 일치법을 이용하여 더 합리적인 N_{par} 의 값을 산출하였다. 하나의 그을음 군집체 당 개별 입자수는 오히려 증가하는 경향을 보인다. 이것은 그을음이 성장하는 과정에서 그을음의 군집화 현상으로 하나의 그을음 입자 당 개별 입자의 수가 증가하며, 그을음 입자의 산화는 개별 입자의 크기를 감소시킬 뿐 개별 입자의 개수가 줄어들거나 사라지는 것보다 조금만 형태로 남아 있음을 보여준다.

산출한 개별 입자의 개수를 이용하여 계측한 산란 부피 내의 총 개별 그을음 입자의 수밀도(N_{Total})를 다음과 같은 계산과정을 통하여 산출하였다.

$$N_{Total} = N_{agg} N_{par} \quad (3)$$

여기서 산란 볼륨 안의 그을음 군집체의 수밀도(N_{agg})는 다음과 같이 정의 된다.

$$N_{agg} = K'_{VV,agg} / \sigma'_{agg} \quad (4)$$

$K'_{VV,agg} / \sigma'_{agg}$ 산란 부피 내의 미분 산란 계수 대 미분 산

란 면적비로 광 산란 실험을 통하여 산란광을 계측한 후 신호보정과정을 거쳐 산출하였다[5].

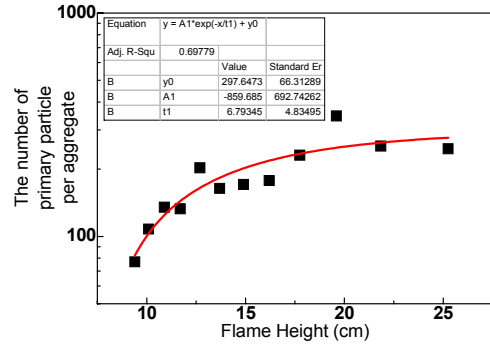


Fig. 7. The number of primary soot particle as a function of the flame height. A exponential curve fit was used for extracting more accurate values of N_{par}

Fig. 8은 화염의 높이에 따른 N_{Total} 의 값을 보여준다. 총 그을음 입자의 수밀도는 산화 영역에서 줄어드는 것을 알 수 있는데, 이는 산화 영역에서 그을음 군집체의 수밀도가 꾸준히 감소하기 때문이다.

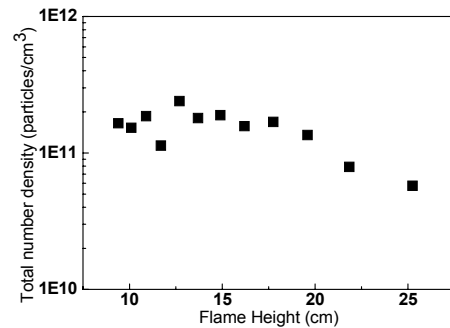


Fig. 8. Number density of the total soot particle as a function of the flame height.

그을음 군집체 개별 입자의 직경과 군집체의 수밀도를 이용하여, 총 부피 분율은 식(5)를 이용하여 산출하였다.

$$f_v = V_{agg} \cdot N_{agg} \quad (5)$$

여기서 그을음 군집체의 부피, V_{agg} 는 아래와 같이 계산 된다.

$$V_{agg} = \frac{\pi}{6} d_{par}^3 N_{par} \quad (6)$$

마지막으로 이 부피 분율은 총 그을음 양을 의미하는데, 화염의 높이에 따른 부피 분율을 Fig.9에 나타내었다.

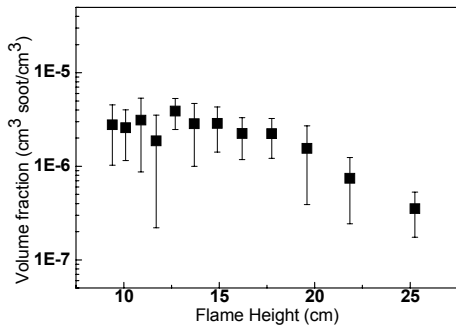


Fig. 9. The volume fraction as a function of flame height. The error bar represents one standard deviation.

5. 결론

본 연구에서는 열 영동 채집법을 이용하여 이소옥탄 확산화염에서 발생하는 그을음 입자를 화염의 높이에 따라 다른 위치에서 채집하고, RDG 산란 이론을 이용하여 12지점에서 그을음 입자의 프랙탈 형상, 직경, 수밀도 및 부피 분율을 조사하였다. 본 연구에서 얻은 주요 결과는 다음과 같다.

1. 그을음 입자 성장 영역에서는 부피 분율과 하나의 군집체를 구성하는 개별 입자들의 수밀도가 꾸준히 증가하여, 군집체의 크기가 증가한다.
2. 그을음 입자의 산화 영역에서는 그을음 군집체 당 개별 입자 개수가 증가하더라도, 개별 입자들의 크기는 줄어드는데, 이는 그을음 입자의 산화 때문이다.
3. 화염의 끝부분인 산화 영역에서 모든 데이터들은 줄어드는 경향을 동일하게 보였다.
4. 기존의 광 산란 이론만으론 정밀한 해석이 불가능한 그을음 입자의 프랙탈 형상을 RDG 이론을 이용하여 프랙탈 차원을 정의하였는데, 약 1.82의 값을 얻었다.

References

[1] National Academy of Sciences, Soot Worse for Global Warming than Thought. Proceedings of the National

Academy of Sciences, 2003, Available From: <http://www.newscientist.com/article.ns?id=dn4508> (accessed May, 26, 2016)

- [2] Bockhorn H. (ed.). Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models. Springer-Verlag, Berlin 1994.
- [3] Yoder GD, Diwakar PK, Hahn DW. Assessment of soot particle vaporization effects during laser-induced incandescence using time-resolved light scattering, Applied Optics, 44, pp. 4211-4219, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/AO.44.004211>
- [4] Farias TL, Carvalho MG, Köylü ÜÖ, Faeth GM, Computational Evaluation of Approximate Rayleigh-Debye-Gans/Fractal-Aggregate Theory for the Absorption and Scattering Properties of Soot, J. Heat Transfer. 117, pp. 152-159, 1995. DOI: <http://dx.doi.org/10.1115/1.2822296>
- [5] Seo HS, Kim KB, Analysis of Effect of Fuel Additive on Soot Suppression Using Laser Scattering Technique, KAIS, vol. 17, no.7, pp. 204-210, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2016.17.7.204>

서형석(Hyoungseock Seo)

[정회원]



- 2008년 9월 : University of California at Los Angeles, 기계공학과 (공학박사)
- 2010년 10월 : 삼성중공업, 책임연구원
- 2012년 3월 ~ 현재 : 중소조선연구원, 책임연구원

<관심분야>

구조해석, 복합소재, 그린선박(Green Ship)

김기범(Ki-Bum Kim)

[정회원]



- 2003년 8월 : University of Florida, 기계공학과 (공학석사)
- 2006년 8월 : University of Florida, 기계공학과 (공학박사)
- 2011년 3월 ~ 현재 : 충북대학교, 기계공학부, 부교수

<관심분야>

친환경 에너지 시스템