

# 산화제 결핍 상태의 프로판 층류 확산화염에서 LIF 이미지와 SiC 필라멘트 부착물의 형태 비교

심성훈\* · 유창종\*\* · 신현동\*\*\*

## Comparison of Morphology of Deposits on SiC Filaments with LIF Image in Propane/Air Laminar Diffusion Flames in an Oxidizer Deficient Environment

Sung Hoon Shim, Chang Jong Yoo, Hyun Dong Shin

### ABSTRACT

The morphology of deposits on 15- $\mu$ m thin SiC filaments has been investigated with SEM and compared with UV-excited laser induced broadband fluorescences in co-flowing, propane laminar diffusion flames in a reduced oxidizer environment. The homogeneous morphology of droplet-like deposits inner flame zone and the agglomeration of condensed-phase deposits and the transition to soots from grown up droplet-like precursors with approaching the flame surface can be observed in a barely sooting flame. The average size of the mature soots deposited in the luminous flame edge is scarcely dependent on their axial position in a confined flame under reduced oxidizer condition. A double structure of PAH fluorescence is observed in near-extinction flames with further decreasing of oxidizer. A comparison of the PAH fluorescence with the morphologies of deposits indicates that appearance of the "dark" hollow zone is caused by a decreased number density of developed liquid-phase large molecules and the outer weak fluorescence zone is caused by the diffusion of gas-phase small molecules.

**Key Words** : Deposits, SiC filament, Diffusion flame, LIF(Laser Induced Fluorescence), SEM(Scanning Electron Microscope), PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

### 1. 서론

산화화염에서 매연의 전구물질(soot precursor)로 알려진 PAH 분자의 생성과 분포, 전구물질에서의 매연입자 형성과 성장, 산화에 대한 많은 연구들이 수행되어 왔다[1-10]. 본 연구는 1991년 Saito 등[11]의 전자현미경(SEM)에 의한 매연의 형태학적 분석과 1997년 Vander Wal. 등[12]이 LIF(Laser Induced Fluorescence)와

LII(Laser Induced Incandescence)를 동시에 적용하여 확산화염의 PAH와 매연의 분포영역 사이에 수밀도(number density)의 감소로 PAH의 형광신호와 매연의 백열신호가 모두 약한 암흑영역(dark zone)이 존재한다고 발표한 연구에서 착안되었다. PAH의 측면에서 볼 때, 형광신호가 약해지는 부분이 매연이 나타나기 시작하는 부분임을 감안하면 PAH와 같은 전구물질만 존재하고 매연이 아직 생성되지 않은 화염에서도 마찬가지로 전구물질이 성장함에 따라 수밀도가 낮아지는 영역이 존재할 것이라 예상 가능하다.

본 연구에서는 이러한 화염을 산소결핍 분위기의 확산화염에서 구현하고 LIF를 이용하여 자외선 영역에서 여기시켜 획득한 PAH 분포와 SiC

\* 한국기계연구원 환경기계기술연구부

† 연락저자, 연락처 shshim@kimm.re.kr

\*\* 한국기계연구원 재료기술연구소 표면연구부

\*\*\* 한국과학기술원 기계공학과

필라멘트 표면에 부착된 물질의 형태를 SEM으로 분석하여 그 상관관계를 찾아보고자 하였다. 자외선 영역에서 여기시키면 보다 작은 PAH 분자에서부터 광범위하게 그 분포를 계측할 수 있는 것으로 알려져 있다[13,14].

또한, 본 연구에서는 화염을 교란시키거나, 정확한 위치정보를 얻기 어려운 기존의 석영 유리침, 금속 스크린, 열영동(thermophoretic) 방식을 이용한 매연 포집 방식[11,15,16] 대신, 산화제가 충분한 경우의 전형적인 확산화염에서 생성된 매연을 부착시켜 분석한 이전의 연구[17]에서와 같이 SiC 필라멘트를 이용하였다. 이 연구에서 설명한 바와 같이 SiC 필라멘트는 직경이 15 $\mu$ m로 화염 중에 삼입하여도 화염을 교란시키지 않고 열전도도가 매우 낮아 매연과 그 전구물질의 부착에 의한 포집에 용이하게 사용될 수 있다. 본래 이 SiC 필라멘트는 화염의 온도를 측정하기 위한 목적으로 1988년 Vilimpoc와 Goss가 제안한 이후로 많은 연구에 적용되고 있다[18-20]. 또한, SiC 필라멘트는 산화 분위기에서 비활성이며, 직경이 작아 자체내의 에너지 저장이나 축방향 진도에 비해 대류나 복사에 의한 열전달이 훨씬 작게 되므로 부착된 매연이 전도된 열이나 축매작용에 의하여 그 형태가 변하지 않는 장점을 가진다. 또한, 이미지판독으로 2차원 위치정보를 보다 정확히 얻을 수 있으므로 LIF 계측 결과와 비교가 용이하다. 본 연구에서는 주어진 조건의 화염에서 SiC 필라멘트에 부착된 모든 물질을 SEM을 통해 형태학적으로 분석하고 이를 동일 조건에서의 LIF 이미지와 비교하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치

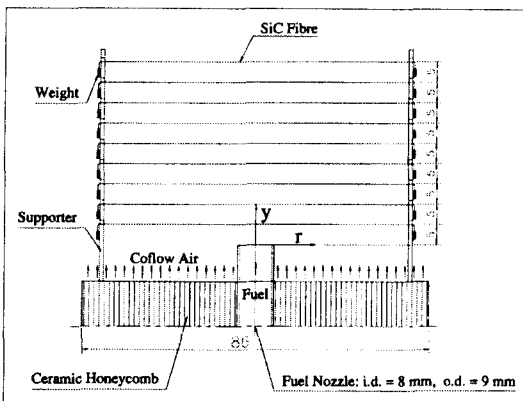


Fig. 1 Schematic of experimental setup

연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같은 버너를 석영유리의 창(window)이 있는 연소실내에 설치한 것이다. 동축류로 공급되는 공기의 유동균일화를 위해 하부에서부터 스크린과 세라믹 볼 및 세라믹 하니컴(honeycomb)을 배치하였고, 그 중앙에 황동제의 연료 노즐을 설치하였다. 연료와 공기는 질량유량조절기(MFC, Mass Flow Controller)를 이용해 공급하였다.

노즐은 내경 8mm, 외경 9mm의 것파 내경 4mm, 외경 5mm의 2종을 사용하였다. 화염에서 생성되는 물질의 부착을 위해 9개의 SiC 필라멘트를 양쪽 끝에 무게를 달아 장력을 유지할 수 있도록 하여 노즐 출구부에서부터 5mm 간격으로 노즐의 중앙을 지나도록 설치하였다.

### 2.2 실험방법

연료는 99.5% 순도의 프로판을 사용하였으며, 공급 유량은 내경 8mm의 노즐에 대하여  $Q_{fuel}=94.5\text{cm}^3/\text{min}$  (노즐출구 평균유속  $V_{inj}=3.13\text{cm/s}$ ,  $Re_f=70$ )으로 고정하였다. 이 연료 조건에서 산화제 결핍상태의 확산화염을 형성하기 위하여 동축류로 공급되는 공기 유량( $Q_{air}$ )을 이론공기량( $Q_{sto.}$ )에 대하여  $Q_{air}/Q_{sto.}=0.98, 0.80, 0.71$ 로 변화시켰다. 비교를 위해 사용한 내경 4mm의 노즐에 대하여는  $Q_{fuel}=81.2\text{cm}^3/\text{min}$  (노즐출구 평균유속  $V_{inj}=10.77\text{cm/s}$ ,  $Re_f=120$ )으로 하였으며  $Q_{air}/Q_{sto.}=0.83$ 으로 하였다.

화염과 함께 화염에서 생성되는 매연이 SiC 필라멘트에 부착되는 형태를 촬영하고, 부착된 물질들은 그 크기에 비해 아주 미세한 백금 입자 코팅 과정을 거쳐 전자현미경(SEM)으로 분석하였다. 한번 SiC 필라멘트에 부착된 매연이나 전구물질들은 공기중에 장기간 방치하여도 그 형태가 변하지 않았다. 이는 기존 연구자들에 의해서도 보고된 바 있다[11]. 사용된 전자현미경은 JEOL 사의 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, 모델명 JSM-6700F)로서 해상도는 15kV에서 1.0nm이며, 최대 650,000배의 확대 성능을 가진다.

매연의 부착형태는 다시 Fig. 2와 같이 2차원 LIF(Laser Induced Fluorescence)로 계측한 PAH 분포와 비교하였다. LIF는 활성기의 여기(excitation)를 위해 OPO(Optical Parametric Oscillator, MOPO 730, Spectra Physics)를 펌핑하는 600mJ의 Nd : Yag 레이저 (GCR-200, Spectra Physics)를 사용하였다. 화염에서 발생하는 형광과 산란 신호는 적절한 필터를 거쳐 레이저 광에 직각으로 설치된 ICCD 카메라(Intensified Charge Coupled Device, 576 $\times$ 384 pixels, Princeton Instruments)로 촬영하였다. 카메라는 레이저 펄스와 동기시켜 150ns로 게이

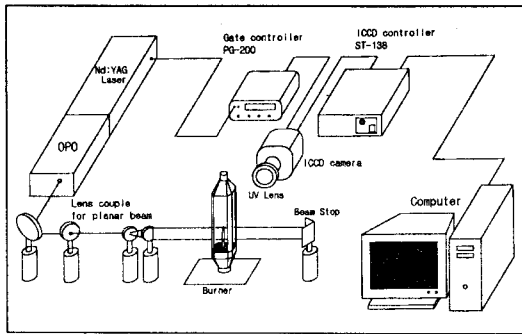


Fig. 2 Schematic of PLIF setup

팅(gating)되게 하였다.

PAH의 형광신호는 보다 작은 분자까지 계속할 수 있도록 자외선 영역 즉, 본 연구에서는 OH radical의 여기 영역을 비껴난 282.98nm의 영역에서 여기시켰으며 이보다 긴 파장대에서 넓은 범위(broad band)의 형광신호를 포착(detection)할 수 있도록 레이저 영역을 차단하는 광학필터(WG-305)와 화염자발광 차단용의 광학필터(SPF-450)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 화염 형태 및 매연의 부착

Fig. 3은 동축류 확산화염에서 동축류로 공급되는 공기의 양을 감소시킨 경우의 화염과 SiC 필라멘트의 발광형태 및 발생한 매연이 SiC 필라멘트에 부착되는 형태를 보여주고 있다. 각 화염은 노출시간 1/3초로 촬영한 것이며, (b)의 매연 부착형태는 (a)의 화염 조건에 대하여 착화후 15분 경과시에 소멸하여 촬영한 것이다. 공기의 공급량은 각각 이론공기량에 대하여 (a) 0.98, (c) 0.80, (d) 0.71이다. (d)의 경우보다 산화제의 공급이 감소하면 화염은 불안정이 심해지면서 소멸된다. 그림에서 보는 바와 같이 화염은 산화제의 감소에 따라, 유리된 탄소에 의해 발광하는 영역(soot luminous flame zone)이 감소하며 소멸 직전의 화염인 (c)에서는 거의 청염만이 남는다. SiC 필라멘트의 발광형태에서도 탄소에 의한 발광영역의 바깥쪽에 존재하는 청염의 고온대가 산화제가 충분한 경우의 확산화염[17]에 비해 반경 방향으로 그 폭이 넓어진 것을 확인할 수 있다.

주목할 것은 (b)에서 보이는 바와 같은 매연이 부착된 형태와 양이다. 여기서는 15분이라는 긴 시간에 걸쳐 부착된 양임에도 전형적인 확산화염에서의 생성량[17]보다 매우 적다. 산화제가 더 감소하여 (c)나 (d)의 조건이 되면 부착물을 육

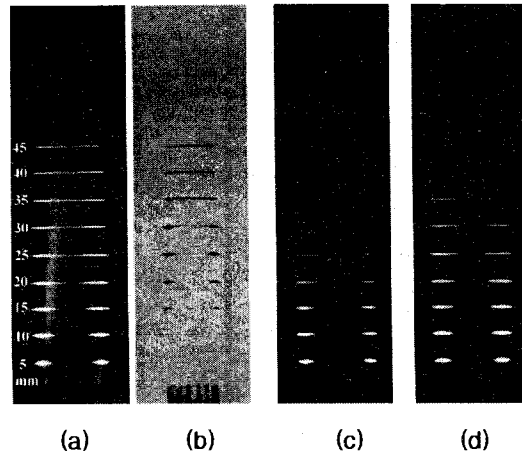


Fig. 3 Direct photographs of the flame and the SiC filaments luminosity (a), (c), and soot deposition (b) of a confined propane diffusion flame in an oxidizer-deficient environment. Nozzle ID = 8mm,  $Q_{fuel} = 94.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{air}/Q_{sto.} =$  (a) 0.98, (c) 0.80, and (d) 0.71, (b) image of the soot of flame (a) deposited after 15min, Exposure time of (a), (c), and (d) = 1/3s.

안으로는 관찰할 수 없게 된다. 그림 (b)에서 매연은 화염 (a)의 탄소에 의한 발광영역과 그 바깥쪽 청염대의 경계부분에서 두껍게 부착되고 있다. 25mm 이상의 하류부에서 반경 방향으로 중앙부에도 부착되는 것이 보이기 시작한다. 축방향으로는 하류로 가면서 그 부착범위가 매우 광범위해진다는 것을 알 수 있다. 여기서 흥미있는 부분은 25mm 이상 하류부에 설치된 SiC 필라멘트에 부착된 매연의 형태에서 화염대 부분과 화염의 중앙부분이 어떤 경계를 가지고 있다는 것이다. 따라서, 후의 SEM 분석에서도 이 부분을 유의하여 관찰하였다.

#### 3.2 화염대의 매연입자

Fig. 4에는 Fig. 3(b)의 부착된 매연에 대하여 가장 두꺼운 부분 즉, 전형적인 확산화염에서 나타나는 완전히 성장한 매연(mature soot)으로 추정되는 부분에 대하여 축방향 15, 25, 35, 45mm 위치에서 SEM을 이용하여 40,000배의 배율로 분석하였다.

기존의 연구들에서는 완전히 전형적인 확산화염에서 완전히 성장한 매연입자의 입경은 평균 50nm의 부근에 있으며, 화염의 하류에서는 산화가 이루어지면서 그 크기가 감소하는 것으로 보고되고 있다[21]. 그러나, 그림에서와 같이 산화제가 충분하지 못한 이 경우의 화염에서는 화염의 축방향 위치에 따라 뚜렷한 변화 경향이 관

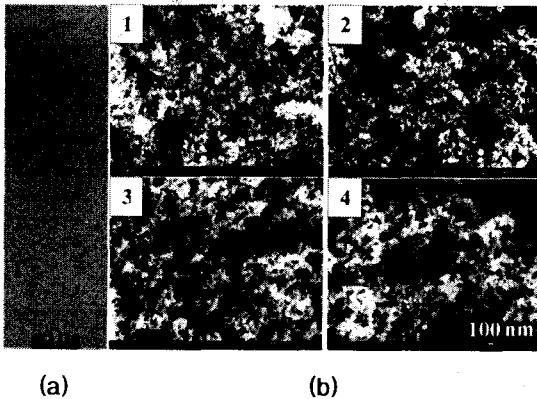


Fig. 4 Soots photographed at 40,000 $\times$  by SEM, sampled in the thickest part of the outermost sooting zone at the axial positions 1, 2, 3, 4 in a confined propane diffusion flamae under oxidizer-deficient condition. Nozzle ID = 8mm,  $Q_{fuel} = 94.5\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{air}/Q_{sto.} = 0.98$ , (a) image of the soot deposited after 15min,  $y = (1) 15, (2) 25, (3) 35 (4) 45\text{mm}$ .

찰되지 않는다. 즉, 산화제가 부족한 상태에서는 화염의 하류부에서 매연입자가 산화되지 못하거나 부분적으로 불균일하게 산화되는 때문인 것으로 판단된다. 매연입자의 입경은 20~70nm의 범위에 분포한다.

### 3.3 천이와 매연 생성

Fig. 5는 앞의 그림 Fig. 4에서 3의 위치 즉, 노즐 위 35mm의 위치에 설치한 SiC 필라멘트에 부착된 매연을 맨 위의 그림에 표시한 바와 같이 화염대의 안쪽부분에 대하여 각각 300배, 200배와 40,000배로 확대하여 촬영한 것이다. 300배의 그림은 화살표가 있는 경계부분만을 나타낸 그림이며, 200배의 그림은 부분별로 촬영한 여러 장을 조합한 것이다. 그림의 7위치에서부터 역으로 1까지의 위치에서는 산화제가 충분한 경우의 화염에서와 마찬가지로 화염대로 접근함에 따라 매연 입자가 액적상의 전구물질로부터 천이되는 형태를 보여주고 있다[17]. 그림의 7 위치에서 매연입자에 비해 매우 크고 매끈한 표면을 가지는 직경 1.5~2 $\mu\text{m}$ 의 액적과 같은 형태로부터 6에서와 같이 표면에 돌기가 형성되고 이 돌기들이 성장하여 5 및 4에서의 양배추와 같은 형태를 보이면서 분화된다. 이 돌기들이 다시 입자로 천이되는 과정은 전형적인 일반 확산 화염에서와 다를 바 없다. 이 천이는 화염대에 근접하여 불과 반경방향으로 600 $\mu\text{m}$  정도의 좁은 영역에서 일어난다.

이 조건의 화염에서 나타난 새로운 특징은 300배 및 200배의 그림에서 화살표로 나타낸 부분을 경계로 좌우의 부착 형태가 구분되어 진다. 200배의 그림 바로 상부에 삽입한 300배로 확대한 그림을 보면 화살표를 경계로 왼쪽은 돌기형태로 거친 표면을 보여주는 반면 우측은 부드러운 표면의 특징을 가진다. 다시 40,000배로 확대한 그림을 다시 보면 비록 7, 6, 5의 위치에서 천이가 시작되고는 있지만 비 부분은 아직까지 액적의 물리적 특성을 더 많이 가지고 있는 것으로 관찰된다. 즉, 7, 6, 5의 위치로 가면서 바탕이 되는 액적 덩어리는 더욱 크게 성장하고 있는 것이다.

보다 특이한 것은 8의 위치에서부터 화염안쪽을 거쳐 반대쪽 같은 위치까지는 40,000배로 확대한 그림에서 보는 바와 같이 거의 균일한 크기와 모양을 가지는 액적들이 광범위하게 분포되어 있는 것이다. 그 크기는 7의 위치에서 보다 작아 1.0~1.5 $\mu\text{m}$  범위의 직경을 가지며 훨씬 구형에 가깝다. 즉, 이 부분의 부착물은 산화제가 부족한 상태의 확산화염에서 화염대의 안쪽에 형성된 응축상(condensed phase)의 전구물질이 부착된 것으로 판단된다. 물론 이전 연구자들에서 PAH와 같은 전구물질의 크기는 0.5 nm 정도로 아주 작은 것으로 보고되어 있으나[8], 본 연구에서는 SiC 필라멘트에 부착되는 과정에서 응축 액상이 뭉치면서(agglomerated) 형성된 것으로 판단된다. 즉, 산화제가 부족한 상태의 확산화염의 내부는 초기 연소반응 즉, 열분해(pyrolysis)에 의해 생성된 전구물질이 균질하게 분포된 영역으로 사료된다.

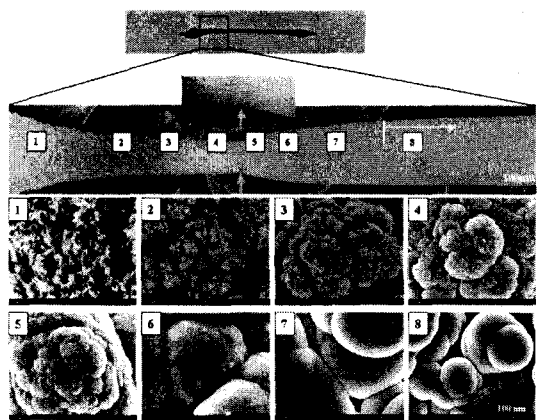


Fig. 5 Transition morphologies of deposits photographed at 300 $\times$ , 200 $\times$  and 40,000 $\times$  by SEM, deposited on the inner flame region shown as the uppermost picture. Nozzle ID = 8mm,  $Q_{fuel} = 94.5\text{cc}/\text{min}$ ,  $Q_{air}/Q_{sto.} = 0.98$ ,  $y = 35\text{mm}$ .

### 3.4 PAH 분포의 이중구조

다음은 동축류 확산화염에서 산화제의 공급을 감소시키면서 소멸되기 직전의 화염에 대하여 매연의 전구물질인 PAH의 분포를 확인하였다. 산화제량이 감소하면서 PAH의 형광신호가 점차 약해지기 때문에 관별을 용이하게 하기 위하여 10개의 순간 이미지를 겹쳐서 나타낸 그림을 Fig. 6에 게재하였다. 그림에서 보는 바와 같이 산화제인 공기의 공급량이 이론 공기량에 근접하면서 PAH의 농도는 국부적인 강도(intensity)가 약해지고 그 분포범위가 넓어지고 있다. 화염의 직접 관찰에서 산화제가 (d) 및 (e)의 조건까지 감소하면 매연의 꼬리가 화염의 하류로 길게 발생되는데 반해 더 이상 감소하는 (f) 이하에서는 매연의 꼬리가 더 이상 나타나지 않고 점차 청염이 지배적으로 되어간다. 즉, (f)와 (g)의 조건에서는 매연의 전구물질인 PAH가 더 이상 매연으로 전이되지 못하고 그대로 남아있게 되는 것이다.

그런데, 여기서 아주 흥미있는 현상이 나타나는데 바로 (f)와 (g)에서 보는 바와 같은 PAH 분포의 이중구조이다. PAH의 분포가 화염대 근방에서 사라졌다가 화염대의 바깥쪽에서 다시 나타나는 것이다. 이러한 현상은 연소실의 출구 형태로 인한 유동의 재순환에 의한 현상은 아닌 것으로, 사용된 내경 8mm의 노즐에서는 재현성이 확인되었다. 이 현상을 규명하기 위해 우선 Fig. 7과 같이 직접 화염에 대하여 그 발광강도의 분포와 PAH의 분포를 서로 비교하여 보았다. 이 그림의 (b)에서 화염은 2초동안 노출시켜 포착하였는데 육안으로 관찰되는 화염과 아주 유사하였다. 그림의 (a)와 비교할 때 PAH 분포의 암흑영역(dark zone)은 그림 (b)의 오렌지색 탄소

발광 화염대 내부에 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉 바깥쪽의 또 다른 PAH 영역은 청염대 영역에 존재하고 있는 것이다. 또한, 그림 (c)의 발광 강도 그래프에서 보는 바와 같이 분 오렌지색의 화염 바깥쪽에 존재하는 청염대가 반경방향으로 2.8mm로 대단히 확장되어 나타나고 있다. 이는 여기에 나타내지는 않았지만 산화제가 충분한 경우의 확산화염에서의 1.7mm에 비해 상대적으로 매우 크다. 이 노즐에서 연료의 평균 분출 속도는 3.13cm/s 인데, 이 조건에서 청염대가 크게 확장되는 것으로 볼 때, 축방향 유동에 비해 상대적으로 반경방향 확산효과가 크게 나타나는 것으로 생각된다.

이 PAH의 이중구조의 출현을 비교하기 위해 내경이 4mm인 노즐에서 평균 분출 유속을 10.77cm/s (가스유량 81.2cm<sup>3</sup>/min)로 하여 PAH 분포와 화염을 비교하였다. Fig. 8의 결과에서 보는 바와 같이 이 노즐에서 소멸 직전의 조건인 이론공기량에 대한 공급공기비 0.83에서도 PAH의 이중구조는 나타나지 않았고, 청염대의 확장도 크게 나타나지 않았다. 즉, 반경방향의 확산효과가 축방향 유동에 비해 상대적으로 강하게 나타나지 못했다는 것으로 유추할 수 있다. 이에 대한 정확한 평가는 추후 보다 면밀한 정량적 분석이 이루어져야 가능할 것이다.

### 3.5 부착물의 형태학적 분석

SiC 필라멘트상에 육안으로는 부착물을 식별할 수 없는 상태에서도 SEM 분석을 해 보면 부착물질의 형태가 명확히 나타난다. 따라서, 본 연구에서는 PAH의 이중구조가 나타난 소멸직전의 산화제 결핍조건에서 형성된 화염에서 SiC 필라멘트에 부착된 물질을 SEM으로 분석하여 보았

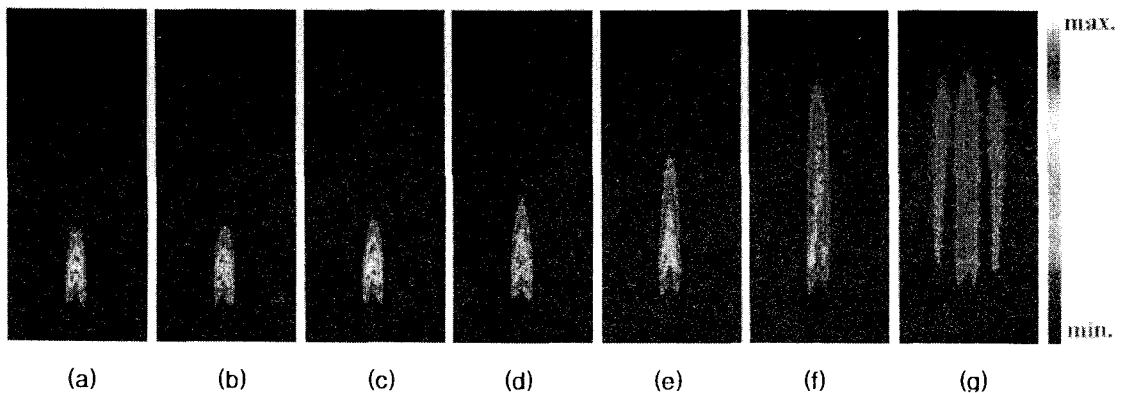


Fig. 6 Several images of PAH fluorescences with variation of co-flowing air flow rate. Nozzle ID = 8mm,  $Q_{fuel} = 94.5\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{air}/Q_{sto.} =$  (a) 13.3, (b) 3.56, (c) 1.33, (d) 1.11, (e) 0.98, (f) 0.80, (g) 0.71.

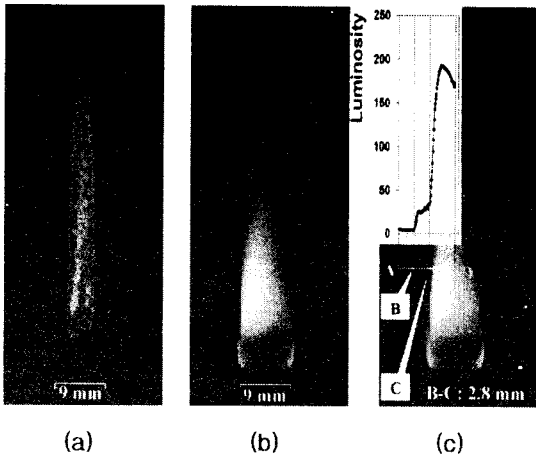


Fig. 7 PAH fluorescence (a), direct photograph of the flame (b), and greyscale of the flame luminosity profiles (c). Nozzle ID = 8mm,  $Q_{fuel} = 94.5\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{air}/Q_{sto.} = 0.80$ , Gating time = (a) 150ns, (b) 2s.

다. 공급 공기비 0.71의 소염직전 화염은 불안정한 관계로 필라멘트상의 부착물질의 정확한 화염 내 위치를 판별할 수 없기 때문에 PAH 이중구조가 나타나면서도 안정된 화염을 유지하는 공급 공기비 0.80의 조건에 대하여 부착물에 대한 SEM 분석을 실시하였다.

Fig. 9는 SiC 표면 부착물을 2,000배로 확대 분석한 결과로 두께의 비교를 통해 위치에 따른 SiC 필라멘트상에 부착된 물질들의 양을 추정할 수 있다. 그림에서 바깥쪽 PAH형광이 나타나는 부분의 최외곽 1 위치의 부착물을 보면 입자의 크기도 작고 부착된 두께도 매우 얇다. 그러나, 2 및 3의 위치로 가면서 부착물의 크기와 두께가 동시에 증가한다. 부착량이 가장 많은 3의 위치는 외부 PAH 분포에서 반경방향으로 안쪽부분에 해당하며 오렌지색 화염의 최외곽 부분이다. 부착물은 4의 위치에서 입자의 크기 차이는 식별하기 곤란하지만 부착된 두께는 매우 얇아지고 있다. 다시 안쪽 PAH 분포의 외곽부분인 5의 위치에서는 부착물의 입경은 감소하면서 부착 두께는 증가한다. 이 부착형태는 화염의 중앙부인 6에서는 1의 위치에서와 같이 부착물이 감소하여 SiC 필라멘트 소선의 두께와 거의 같다. 이 결과에서 필라멘트에 부착된 양은 바깥쪽에 나타난 PAH형광의 안쪽, 즉, 탄소 발광 화염대에서 가장 많고, 그 다음으로 안쪽 PAH형광이 나타나는 부분의 외곽부분에서 많다는 것을 알 수 있다.

이를 다시 40,000배로 확대하여 게재한 Fig. 10을 보면 입자의 형태를 알 수 있다. 우선 1에서 8까지의 전 반경방향 위치에서 Fig. 5의 1 또는

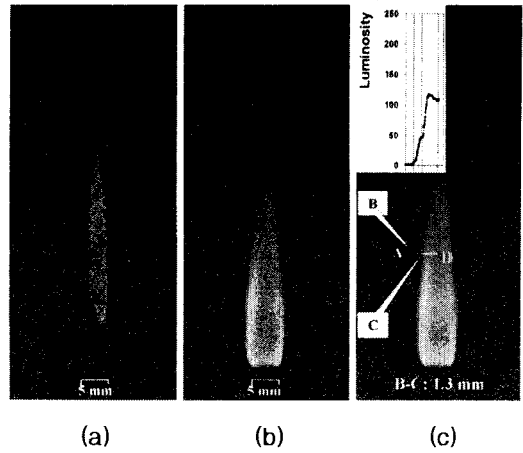


Fig. 8 PAH fluorescence (a), direct photograph of the flame (b), and greyscale of the flame luminosity profiles (c). Nozzle ID = 4mm,  $Q_{fuel} = 81.2\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{air}/Q_{sto.} = 0.83$ , Gating time = (a) 150ns, (b) 2s.

2와 같은 성장한 매연 입자의 형태는 보이지 않으며 모두 액적과 같은 응축상이거나 천이의 중간단계에 있는 형태를 가진다. 가장 큰 응축상의 액적의 형태를 보이는 4의 위치는 PAH 형광이 나타나지 않는 암흑영역의 중간부분으로 오렌지색의 화염대 안쪽이다. 즉, 이 부분에서 보이는 큰 액적의 형태는 PAH와 같은 전구물질이 매연으로 천이되기 전에 응집된 형태로 볼 때 그 수밀도(number density)가 매우 낮아졌다고 볼 수 있다. 이 수밀도의 감소로 인하여 레이저에 의한 유도형광의 발생이 미약해져 암흑영역이 생긴 것으로 설명할 수 있는 것이다. 천이의 초기단계를 보이는 3의 위치에서도 마찬가지로 설명할 수 있다.

이는 산화제가 충분한 상태의 확산화염에서도 화염대에 근접하면서 PAH 유도형광이 감소하는 현상이 보고된 바 있으며 역시 PAH 분자의 성장으로 인한 수밀도의 감소로 인한 현상으로 설명한 바 있다[12]. 5의 위치에서는 Fig. 5의 8에서와 같은 화염 내부의 균질한 액적 형태를 나타내고 있으나 여기서는 내부 중앙으로 가면서 균질한 상태를 유지하지 않고 작아진다. 이 중앙부분에서는 부착물의 양은 적으나 PAH의 유도형광은 강하게 나타난다. 즉, 이 화염조건에서는 내부가 모두 응축상으로 되지 못하고 가스상의 작은 전구물질들이 분포하는 것으로 유추할 수 있다.

바깥쪽의 PAH 유도형광이 나타나는 부분인 1의 위치에서도 작은 입자가 소량 부착된다. 이 위치 역시 가스상의 작은 PAH 분자가 확산에

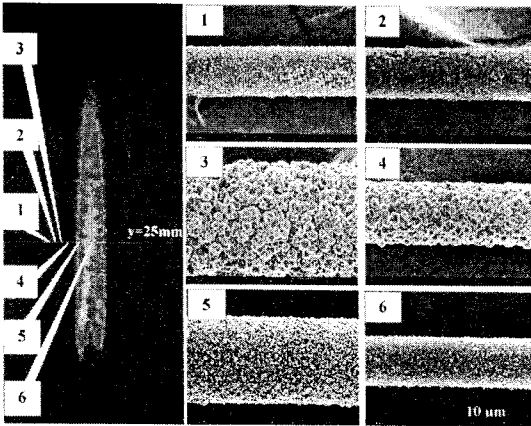


Fig. 9 Morphologies of deposits photographed at 2,000× by SEM at the positions shown in the PAH fluorescence image, in a confined propane diffusion flame under oxidizer-deficient conditions. Nozzle ID = 8mm,  $Q_{fuel} = 94.5\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{air}/Q_{sto.} = 0.80$ ,  $y=25\text{mm}$ .

의하여 나타나는 것으로 보인다. 즉, 화염의 전반적으로는 대류 유동이 지배적이지만, 이 조건에서는 상대적으로 반경방향의 확산효과가 PAH의 형광을 계속할 수 있을 정도로 증가한 것으로 볼 수 있는 것이다. 여기에 대해서는 보다 정량적인 분석이 필요할 것이다. 응축상 입자의 표면에 가스 유동에 의해 운반되어 온 작은 입자들이 부분적으로 관찰된다.

#### 4. 결론

본 연구에서 연소실내의 동축류 프로판 확산화염에 대하여 산화제를 감소시키면서 화염내에 설치된 15μm 직경의 SiC 필라멘트상 부착물을 SEM으로 분석하고 자외선 영역의 레이저로 여기시킨 PAH 유도형광을 비교 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공급 산화제의 비율이 이론공기량에 대하여 0.98로 감소하면 SiC 필라멘트에 부착되는 매연의 양이 현저하게 감소하며 부착 범위가 넓어진다. 이 이하로 감소하면 육안으로는 부착물이 식별되지 않는다.

2) 공급공기비 0.98의 화염의 화염대에서 SiC 필라멘트에 부착된 성장한 매연입자는 축방향 위치에 따라 입경에 뚜렷한 변화가 없다. 이는 매연입자가 산화되지 않거나 불균일하게 산화되는 때문으로 보인다. 매연입자의 입경은 20~70 nm의 범위에 분포한다.

3) 역시 공급공기비 0.98의 경우 반경방향으로

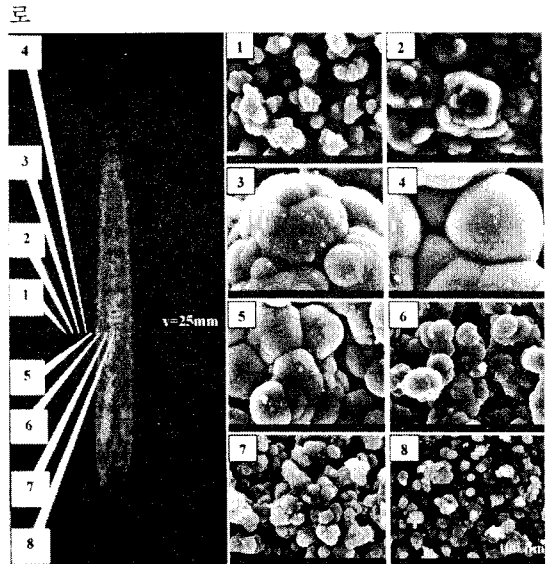


Fig. 10 Morphologies of deposits photographed at 40,000× by SEM at the positions shown in the PAH fluorescence image, in a confined propane diffusion flame under oxidizer-deficient conditions. Nozzle ID = 8mm,  $Q_{fuel} = 94.5\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{air}/Q_{sto.} = 0.80$ ,  $y=25\text{mm}$ .

화염 내부에서 화염대에 근접함에 따라 부착물이 1.5~2μm 직경의 큰 액적 형태의 응축상에서 천이되어 매연의 입자가 형성되는 것은 산화제가 충분한 경우의 화염에서와 같으나 이보다 안쪽부분에 1~1.5μm 직경 범위의 균질한 응축상의 액적형태가 존재한다. 즉, 산화제가 부족한 상태의 확산화염의 내부는 초기 연소반응에 의해 생성된 전구물질이 균질하게 분포된 영역으로 판단된다. 다만, 이와 같은 액상의 경우 부착과정에서 SiC 필라멘트 표면과의 물리적인 반응으로 인해 어느 정도의 형태 변화가 나타나는 지에 대한 조사가 필요할 것이다.

4) LIF 계측 결과 내경 8mm의 노즐에서 산화제의 양이 이론공기량의 80% 이하로 감소하면 어두운 오렌지색 화염대 근처에 PAH 유도형광이 나타나지 않는 암흑 영역이 생기며 이 바깥쪽에 다시 PAH가 분포하는 이중구조가 나타난다. 이 이중구조를 부착물의 SEM 분석과 비교한 결과, 암흑 영역은 큰 액적 형태의 응축상 전구물질 형성으로 인한 수밀도의 저하로 인해 나타나는 것으로 판단된다. 외부의 PAH 출현은 가스상의 작은 전구물질이 확산된 때문으로 보이며 화염전체에 걸쳐 완전히 성장한 매연입자는 관찰되지 않는다. 화염의 중앙부분에서는 작은 기체상의 PAH분자가 주로 존재하는 것으로 사료된다.

## 후 기

본 연구는 연소기술연구센터(CERC)의 도움으로 진행되었으며 관계자 여러분께 감사 드립니다.

## 참고문헌

- [1] Frenklach, M., Taki, S., Durgaprasad, M. B. and Matula, R. A., "Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene, Allene, and 1,3-Butadiene," *Combust. Flame*, Vol. 54, 1983, pp. 81-101.
- [2] Frenklach, M., Clary, D. W., Gardiner, Jr., W. C. and Stein, S. E., "Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene," *Twentieth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984, pp. 887-901.
- [3] Saito, K., Williams, F. A. and Gordon A. S., "Effect of Oxygen on Soot Formation in Methane Diffusion Flames," *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 47, 1986, pp. 117-138.
- [4] Glassman, I., "Soot Formation in Combustion Processes," *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988, pp. 295-311.
- [5] Miller, J. H., "The Kinetics of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Agglomeration in Flames," *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990, pp. 91-98.
- [6] Puri, R., Moser, M., Santoro, R. J. and Smyth, K. C., "Laser Induced Fluorescence Measurements of OH Concentrations in the Oxidation Region of Laminar, Hydrocarbon Diffusion Flames," *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992, pp. 1015-1022.
- [7] 황준영, 강경태, 정석호, 이원남, "동축류 확산화염에서의 매연 생성 특성에 관한 실험적 연구," 제12회 KOSCO Symposium 논문집, 1994, pp. 9-17.
- [8] Richter, H. and Howard, J. B., "Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Growth to Soot - A Review of Chemical Reaction Pathways," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 26, 2000, pp. 565-608.
- [9] Smyth, K. C., Miller, J. H., Dorfman, R. C., Mallard, W. G. and Santoro, R. J., "Soot Inception in a Methane/Air Diffusion Flames as Characterized by Detailed Species Profiles," *Combust. Flame*, Vol. 62, 1985, pp. 157-181.
- [10] Santoro, R. J., Yeh, T. T., Horvath, J. J. and Semerjian, H. G., "The Transport and Growth of Soot Particles in Laminar Diffusion Flames," *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 53, 1987, pp. 89-115.
- [11] Saito, K., Gordon, A. S., Williams, F. A. and Stickle, W. F., "A Study of the History of Soot Formation in Various Hydrocarbon Diffusion Flames," *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 80, 1991, pp. 103-119.
- [12] Vander Wal, R. L., Jensen, K. A. and Choi, M. Y., "Simultaneous Laser-Induced Emission of Soot and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons within a Gas-Jet Diffusion Flame," *Combust. Flame*, Vol. 109, 1997, pp. 399-414.
- [13] Di Lorenzo, A., D'Alessio, A., Cincotti, V., Masi, S., Menna, P. and Venitozzi, C., "UV Absorption, Laser Excited Fluorescence and Direct Sampling in the Study of the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rich CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Flames," *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1981, pp. 485-491.
- [14] Smyth, K. C., Shaddix, C. R. and Everest, D. A., "Aspects of Soot Dynamics as Revealed by Measurements of Broadband Fluorescence and Flame Luminosity in Flickering Diffusion Flames," *Combust. Flame*, Vol. 111, 1997, pp. 185-207.
- [15] Dobbins, R. A., Fletcher, R. A. and Chang, H. C., "The Evolution of Soot Precursor Particles in a Diffusion Flame," *Combust. Flame*, Vol. 115, 1998, pp. 285-298.
- [16] Lee, K. O., Megaridis, C. M., Zelepouga, S., Saveliev, A. V., Kennedy, L. A., Charon, O. and Ammouri, F., "Soot Formation Effects of Oxygen Concentration in the Oxidizer Stream of Laminar Coannular Nonpremixed Methane/ Air Flames,"



*Combust. Flame*, Vol. 121, 2000, pp. 323-333.

[17] 심성훈, 유창종, 신현동, "프로판 층류 확산 화염의 그을음 천이에 대한 형태학적 연구," *한국연소학회지*, Vol. 7, No. 2, 2002, pp. 24-33.

[18] Vilimpoc, V. and Goss, L. P., "SiC-Based Thin Filament Pyrometry: Theory and Thermal Properties," *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988, pp. 1907-1914.

[19] Pitts, W. M., Smyth, K. C. and Everest, D. A., "Effect of Finite Time Response and Soot Deposition on Thin Filament Pyrometry Measurements in Time-Varying Diffusion Flame," *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, pp. 563-569.

[20] Blevins, L. G., Renfro, M. W., Lyle, K. H., Laurendeau, N. M. and Gore, J. P., "Experimental Study of Temperature and CH Radical Location in Partially Premixed CH<sub>4</sub>/Air Coflow Flames," *Combust. Flame*, Vol. 118, 1999, pp. 684-696.

[21] Megaridis, C. M. and Dobbins, R. A., "Soot Aerosol Dynamics in a Laminar Ethylene Diffusion Flame," *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, pp. 353-362.