



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위 청구논문

동축류 에틸렌 확산화염내의 수소 첨가에
따른 매연입자 생성 특성에 관한 연구

A Study on the Characteristics of Soot Particle Formation by
Hydrogen Addition in Co-flow Ethylene Diffusion Flame



2019年 2月

한국해양대학교 해사산업대학원
기관시스템공학과
임 대 원

본 논문을 임대원의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장 이 원 주 (인)

위 원 윤 성 환 (인)

위 원 최 재 혁 (인)

2018년 12월 20일

한국해양대학교 해사산업대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vi

1. 서 론

1.1 연구의 배경 및 목적	1
1.2 매연의 생성	5
1.3 매연의 산화	9

2. 실험장치 및 연구법

2.1 실험장치	10
2.1.1 동축류 버너 (CO-FLOW BURNER)	10
2.1.2 주변장치	12
2.2 실험 방법	14
2.3 수치해석 방법	15

3. 실험결과 및 고찰

3.1 화염 특성	16
3.1.1 수치해석 결과	16
3.1.2 수소 첨가 화염의 특성	26
3.2 화염의 미세 구조	31
3.2.1 TEM 결과	31
3.2.2 라만분광법	37

4. 결론

참고 문헌	44
감사의 글	48



List of Tables

Table 1	Contents of regulations on SOx emission by sea	3
Table 2	NOx emission regulation for disel engines	4
Table 3	Contents of regulations on NOx emission by sea	4
Table 4	Simulation condition for the effect of fuel mixture in C ₂ H ₄ & H ₂ diffusion flames	19
Table 5	Experimental condition for the effect of fuel mixture in C ₂ H ₄ & H ₂ diffusion flames	39



List of Figures

Fig. 1 Process of soot evolution	7
Fig. 2 HACA mechanism for PAH growth	8
Fig. 3 Design of Co-flow burner	11
Fig. 4 Experimental setup for Flame Synthesis	13
Fig. 5 Calculated OH & Temperature distributions with increasing the hydrogen addition	20
Fig. 6 Calculated C ₂ H ₂ distributions with increasing the hydrogen addition	21
Fig. 7 Calculated C ₃ H ₃ distributions with increasing the hydrogen addition	22
Fig. 8 Calculated CH ₃ distributions with increasing the hydrogen addition	23
Fig. 9 Calculated C ₆ H ₆ distributions with increasing the hydrogen addition	24
Fig. 10 Calculated CO ₂ distributions with increasing the hydrogen addition	25
Fig. 11 Flame Photographs by Case 1 ~ 7	28
Fig. 12 Adjusted light intensity at flames by Case 1 ~ 7	29
Fig. 13 Measured luminous intensity distributions with increasing the hydrogen addition	30
Fig. 14 TEM Phootographs of CASE 1 (C ₂ H ₄ 100%, H ₂ 0%)	33
Fig. 15 TEM Phootographs of CASE 3 (C ₂ H ₄ 90%, H ₂ 10%)	34
Fig. 16 TEM Phootographs of CASE 5 (C ₂ H ₄ 80%, H ₂ 20%)	35
Fig. 17 TEM Phootographs of CASE 7 (C ₂ H ₄ 70%, H ₂ 30%)	36
Fig. 18 Raman spectra of soot by case 1 ~ 7	40
Fig. 19 Raman spectra of GD band & G/D ratio with increasing the hydrogen	41

동축류 에틸렌 확산화염내의 수소 첨가에 따른 매연입자 생성 특성에 관한 연구

임 대 원

한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과

요 지

매연은 기기의 효율과 내구성 저감을 가져올 뿐만 아니라 산성비와 스모그와 같은 대기 오염의 주원인이며 발암물질로 인체에도 악영향을 미친다. 하지만 확산화염에서 발생하는 매연은 피할 수 없는 부분 이기에 매연의 생성 및 산화 메커니즘을 토대로 매연 입자의 미세구조 특성을 이해하는 연구는 반드시 필요하다.

따라서 본 연구에서는 동축류 에틸렌 확산화염에 수소를 단계적으로 첨가하여 미세 매연입자 특성을 이해하기 위한 연구를 수행하였다. 동축류 에틸렌 확산화염의 노즐에는 에틸렌과 수소를 섞어서 일정한 유속으로 공급하였으며 산화제는 질소와 산소를 일정하게 섞어서 화염 주위에 공급하였다. 수집된 매연은 고해상도전자현미경과 라만분광법을 통하여 매연의 미세 구조를 파악하였으며 확산화염에서 발생하는 화학종의 물분율을 확인을 위해 수치해석을 수행하였다.

수치해석 결과 수소를 5%씩 단계적으로 첨가량을 증가시켰을 때 매연 C_2 - 화학종과 C_3 - 화학종의 물분율이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 PAH 발생률에 영향을 주므로 매연 발생량이 증가함을 예측할 수 있었으며, OH라디칼의 경우에는 물분율이 증가한 이후 급격히 감소하였다. OH라디칼은 매연 산화에 중요한 역할을 한 것으로 판단된다.

에틸렌 확산화염을 육안으로 확인하였을 때는 수소 첨가량이 증가할수록 화염의 길이와 화염 상부의 적노색부가 감소하는 것을 확인하였다. 이는 OH 라디칼의 물분을 증가로 산화작용과 희석효과로 인한 것으로 생각된다.

매연입자의 형상과 미세구조를 TEM과 라만분광법을 통하여 분석하였다. TEM 결과 수소 첨가량이 증가하였을 때 단일입자 원형의 경계가 무너졌으며 형태의 불분명함이 관찰되었고 매연단일입자의 크기도 상대적으로 작아진 것을 확인하였다. 라만분광법 결과 Graphite 정도를 나타내는 대표적 지표인 G/D ratio 값이 수소 첨가량이 증가할수록 감소함을 확인하였다. 또한 D피크의 값도 감소함을 확인하였는데 이는 수소 첨가량이 증가하면 Graphite 한 구조가 점차 사라질 뿐만 아니라 입자의 결손부도 감소함을 의미한다.

KEY WORDS: 에틸렌 확산화염, 수소첨가, 매연미세구조, 다중고리 방향족 화합물(PAH)



A Study on the Characteristics of Soot Particle Formation by Hydrogen Addition in Co-flow Ethylene Diffusion Flame

Im Dae-won

Department of Marine System Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

In this study, the study was carried out to understand the characteristics of micro-soot particles by the stepwise addition of hydrogen to co-flow ethylene diffusion flame. The nozzle of the co-flow were mixed with ethylene and hydrogen at a constant flow rate. The oxidant was mixed around the flame with a constant mixture of nitrogen and oxygen. The collected soot was analyzed by high resolution electron microscope and Raman spectroscopy. Also Numerical analysis was carried out to confirm the mole fraction of various species in the diffusion flame.

The numerical analysis confirmed that the mole fraction of the C_2 - and C_3 - chemicals increases when hydrogen is added. This affected PAH incidence, so it was possible to predict an increase in smoke emission, and in the case of OH, the mole fraction decreased rapidly after an increase in the mole fraction. It is believed that OH radicals was an important role in the oxidation of smoke.

When the ethylene diffusion flame was visually checked, it was confirmed that the length of the flame and the reddish coloring on the flame decreased as the hydrogen addition amount increased. This is thought to be due to oxidation and dilution effects due to the increase of the mole fraction of the OH radical.

Shape and microstructure of the soot particles were analyzed through TEM and Raman spectroscopy. As a result of TEM, the boundaries of a single particle circle were collapsed when the hydrogen additive was increased, and the shape was observed to be unclear, and the size of the single particle was also found to be relatively small. As a result of the Raman spectroscopy, the G/D ratio, a representative indicator of the degree of graphite, decreased with the addition of hydrogen. It was also confirmed that the value of the D peak decreased, meaning that as the addition of hydrogen increases, not only does the Graphite structure fade away but also the particle's defects.

KEY WORDS: Ethylene diffusion flame, Hydrogen addition,
Soot microstructure, Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH),

제 1 장 서 론

1.1 연구의 배경 및 목적

19세기 후반부터 모습을 드러내기 시작한 내연기관은 산업을 이끌며 우리 삶의 판도를 바꾸었다. 하지만 내연기관의 연소 후에 반드시 발생하는 매연(Soot)은 산성비와 스모그와 같은 각종 대기 오염의 주원인일 뿐만 아니라 기기의 연소효율 및 내구성 저감을 가져온다. 그뿐만 아니라 매연의 입자군 형성 전 발생하는 다중고리 방향족 화합물(Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)은 대표적인 대기 오염 물질이자 돌연 변이(Mutation)의 원인이 되며 발암물질(Carcinogenic)로서도 인체에 큰 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다. [1,2]

사회에선 이 같은 심각성을 인식하고 매연을 줄이기 위한 각종 관련 규제가 쏟아져 나오고 있으며 이는 더욱 엄격해질 예정이다. Table 1 ~ 3에서 볼 수 있듯이 선박의 경우 국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)의 MARPOL 73/78 부속서 VI 규약(Regulation 14)에 따르면 황산화물(SOx) 배출 규제는 2020.01.01 부로 현재 3.5%에서 0.5%로 기존 대비 90% 수준 감축을 강제화하였고, 질소화합물(NOx)의 경우 2015년 이후부터 Tier. I ~ III로 나누어 규제 강화 후 현재는 Tier. III로 규제하여 기존 대비 80% 수준으로 감축을 시행하는 등 배출규제 수위는 강화되고 더욱 엄격하게 규제될 예정이다.

하지만 황산화염에서 발생하는 매연은 피할 수 없는 부분이고 매연의 생성 과정에 대하여 명확히 규명되지 않으면 대책 마련이 불가능하다. 이 같은 이유로 연소 과정 중 발생하는 매연생성과 산화 과정에 관한 메커니즘을 이해하기 위해서 범세계적으로 각 분야에서 관련된 다양한

연구와 실험이 활발하게 진행 중이다. 매연발생의 저감에 대한 연구는 인류의 존치 문제에 대한 근본적인 해결 방안일 뿐만 아니라 한정된 자원을 효율적으로 사용하는 측면에서도 중대한 사항이기에 반드시 수행되어야 한다.

현재 여러 실험실에서는 현재 화염 온도의 영향, 산화제에 다양한 연료 혼합 등을 통한 매연 생성률 변화를 통한 매연 생성 및 산화 메커니즘을 이해하기 위한 실험이 연구되고 있다. 하지만 이 연료 혼합을 통해 발생된 매연입자의 미세구조 특성을 확인한 실험은 부족하다.

따라서 본 연구에서는 직관력이 뛰어난 동축류 버너 (Co-flow burner)에 수소와 에틸렌의 농도 변화를 통하여 수소의 농도가 동축류 에틸렌 확산화염에서 발생한 매연 입자의 미세구조 특성에 어떠한 영향을 미치는지 실험적으로 알아보았다.



Table 1 Contents of regulations on SOx emission by sea

구분	2012년		2015년	2020년	비고
	1/1~	8/1~	1/1~	1/1~	
일반해역	3.5			0.5	
발틱해/ 북해	1.0		0.1		MEPC 58/23/Add.1 Annex 13
북미해역		1.0	0.1		MEPC60차 의결사항
캘리포 니아주	MDO(0.5) MGO(1.5)	0.1			CCR, Title 13, Section 2299.2
EU	0.1				EU Directive 2005/33/EC

MEPC 58차회의(2008.10.); MEPC 60차 회의; California Code of Regulations(CCR), Title 13, Section 2299.2; EU Directive 2005/33/EC

Table 2 NOx emission regulation for diesel engines

구분	Tier I	Tier II	Tier III
$n \leq 130rpm$	17.0 g/kWh	14.4 g/kWh	3.4 g/kWh
$130 < n \leq 2,000rpm$	$45 \cdot n^{(-0.2)}$ g/kWh	$44 \cdot n^{(-0.23)}$ g/kWh	$9 \cdot n^{(-0.2)}$ g/kWh
$n > 2,000rpm$	9.8 g/kWh	7.7 g/kWh	2.0 g/kWh

MEPC 58/23/Add.1 ANNEX 13.

Table 3 Contents of regulations on NOx emission by sea

구분	선박 건조 시기		
	2000.1.1.~	2011.1.1.~	2016.1.1.~
일반해역	Tier I	Tier II	Tier II
배출통제해역 (ECA)	Tier I	Tier II	Tier III

MEPC 58/23/Add.1 ANNEX 13.

1.2 매연의 생성

매연생성에 관한 과정은 복잡하고 영향 받는 요소가 다양해서 아직까지 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않고 있다. Fig. 1에 매연생성 과정을 개략적으로 도시화 하였다. 현재까지 알려진 매연생성 과정으로는 먼저, 열분해(Pyrolysis)에 의하여 여러 화학종으로 분해되며 재배열을 통하여 전구체(Precursor)를 형성한다. 이후 PAH와 아세틸렌의 화학종 등이 결합하는 표면성장(Surface Growth) 과정을 통하여 체적분률 증가 및 입자 간의 응축(Condensation), 응고(Coagulation), 응집(Agglomeration)을 통한 크기가 증가하며, 마지막으로 산화정도에 따라 매연의 생성(Formation)과 산화(Oxidation)라는 과정을 통해 화염 밖으로 매연으로 배출되기도 하고 화염 내에서 완전 산화가 이루어지기도 한다. [3][4]

이러한 과정을 통해 발생된 매연은 PAH의 양에 크게 영향을 받는다고 알려져 왔다. [5] PAH는 Frenklash와 Wang에 [6-9]가 H-Abstraction-C₂H₂ Addition(HACA, Fig. 2) 반응을 통하여 C₂-C₄ 화학종의 벤젠고리 형성에 기인하는 것으로 보여주었다. 하지만 에틸렌/프로판 대향류 확산화염 실험[10]에서 PAH가 성장하면 상승효과 폭이 줄어들어 하나 혼합비에 따라 매연의 상승효과가 증가하는 모습이 보이면서 HACA 반응이 매연생성 메커니즘에 지배적이기는 하나 전체를 지배한다고 볼 수 없다는 것이 밝혀졌다.

Axelbaum 와 Gulder등 [11,12]은 연료 희석과 화염온도의 변화에 따른 매연 생성물에 대하여 비교하였다. Axelbaum등은 대향류 확산화염에서 불활성 기체가 미치는 영향을 희석효과(Dilution effect)와 온도효과(Thermal effect)로 나누어 연구하였으며, Gulder등은 화염온도를 고정시킨 채 여러 연료에 산소 농도가 매연생성에 어떤 영향을 미치는지 확인 하였다. 최근에는 연료에 산소를 첨가하여 초기 단계의 벤젠 고리와 PAH 농도 증가를 통한 매연 생성률 증가 메커니즘을 제시하였다. [13]

Zelepouga 등 [14]은 메탄화산화염 주위에 산소 농도와 공기 온도를 조절하여 화산화염의 매연 특성을 연구하였다. 산소 농도 및 온도가 증가할수록 화염의 길이가 짧아지고 매연의 농도가 줄어듦을 확인하였으며 또한, C_2H_2 (Acetylene), $C_{12}H_{10}$ (Acenaphthen), $C_{14}H_{10}$ (Phenanthrene), $C_{16}H_{10}$ (Pyrene)을 고온 상태로 첨가하여 PAH 영향을 살펴 본 결과 C_2H_2 를 첨가할 경우 PAH 생성 및 매연 생성이 증가함을 확인하였다. 이를 토대로 산소 농도를 조절한 화산화염의 매연 특성과 비교 결과 PAH가 매연 생성에 중요한 인자임을 제시하였다.

또한, 동축류 화산화염 및 역전된 동축류 화산화염(Inverse diffusion flame, IDF)을 통하여 벤젠고리의 형성은 C_2 화학종과 C_4 화학종에 의한다고 알려졌으나[9] 최근 연구 결과 C_3 화학종의 재결합을 통한 벤젠고리 형성도 매연 발생에 영향을 끼친다는 것이 밝혀졌다. [15]

국내에서도 최재혁 등은 에틸렌 대향류 화산화염을 대상으로 DME를 일정량 혼합하여 매연의 생성 특성을 규명하였다. 실험 결과 DME를 혼합하였을 때 소량의 혼합 비율에서 순수 연료에서 보다 다환 방향족 탄화수소 및 매연의 발생이 오히려 증가함을 확인하였는데, 이는 아세틸렌의 농도도 매연 생성의 중요 요소이긴 하나 프로파일이 더 매연 생성에 결정적인 역할을 함을 밝혀내었다. [16]

이처럼 현재 매연과 관련된 다양한 실험 · 연구 결과를 토대로 살펴보면 매연의 발생과정은 단순히 몇 가지 요소에 의해 매연 입자 생성 및 성장하는 것이 아니라 연료에 첨가된 희석제, 화염온도 및 산화제 등 다양한 요소에 영향을 받는 것으로 확인되었다.

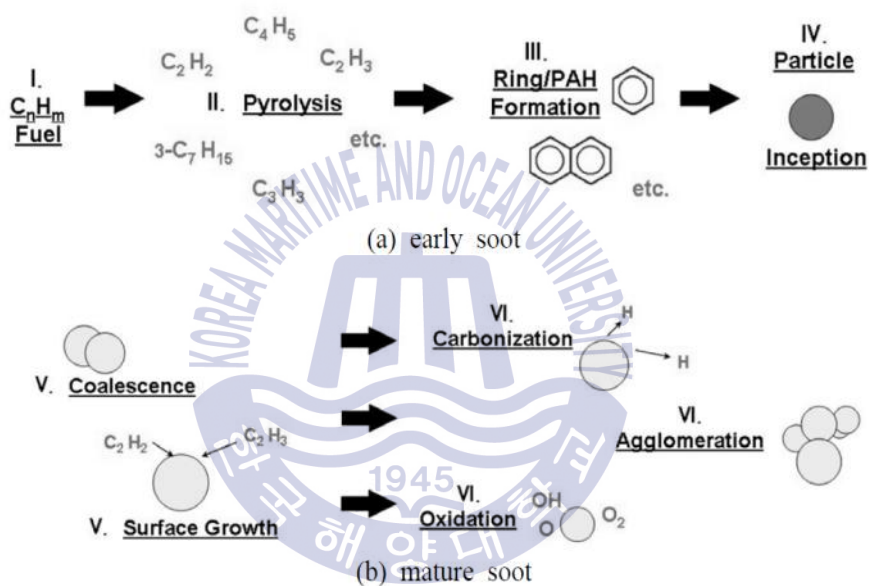


Fig. 1 Process of soot evolution [17]

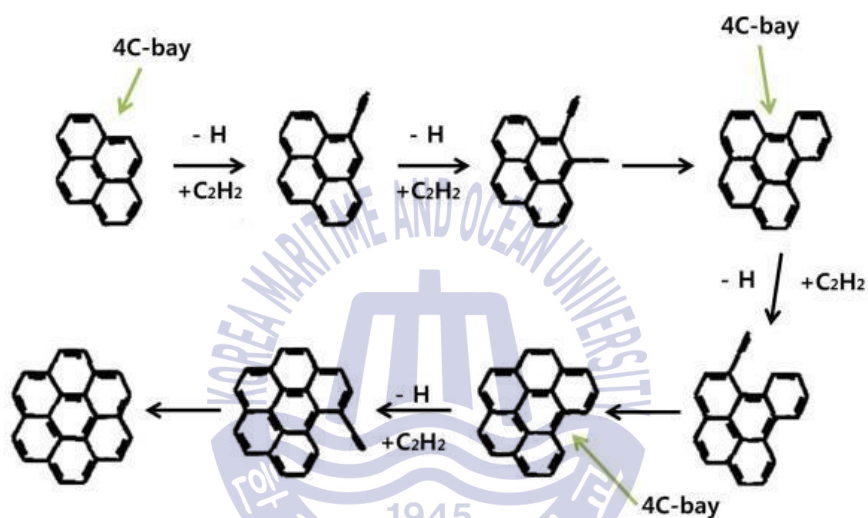


Fig. 2 HACA mechanism for PAH growth [18]

1.3 매연의 산화

매연 입자는 열분해 후 재배열 및 표면 성장 과정을 통하여 체적분률 증가 및 입자 간의 응집을 통하여 크기가 증가한다. 이후 화염의 고온 부에서 산화 정도에 따라 매연생성 및 소멸이 결정된다. 일반적으로 매연 입자의 산화는 1300k 이상의 온도에서 OH라디칼과 O_2 에 의해 주로 발생한다. [18,19]

Echavarria등은 매연 입자를 예혼합 조건에서 산화시키는 실험연구를 하였다. 그 결과 연료 희박 조건에서 매연 입자가 산화가 발생하면서 OH라디칼이 O_2 보다 매연의 산화에 영향력이 큰 것으로 밝혀졌다. [20] 이원남 등은 매연입자의 산화 관련 실험에 따르면 OH라디칼이 화염 높이 증가에 따라 라디칼의 농도가 감소하였다. 또한 연료의 종류에 따라 OH라디칼의 분포 변화 및 산화 특성이 달라짐을 제시하였다. [21]



제 2 장 실험장치의 구성 및 방법

2.1 실험 장치

2.1.1 동축류 버너(CO-FLOW BURNER)

축대칭 층류 확산 화염 형성을 위해 사용된 동축류 버너는 Santoro 등에 의해 매연 입자(Soot Particle) 측정을 위해서 최초로 개발된 버너이다. 구조가 단순하고 직관적 이어서 화염 연구 관련 다양한 연구에서 활용되고 있다.

Fig.5은 이 실험을 위해 제작된 동축류 버너의 설계 도면이다. 중심에 내경 6.0mm 외경 8.0mm의 황동 노즐에 에틸렌과 수소를 공급하였으며 연료 유량은 3.0cm/sec으로 일정하게 유지하였다. 확산화염의 안정성과 변형을 방지하기 위하여 황동 노즐 주위에 내경 80mm 동축관에 산소 21%, 질소 79%를 혼합한 산화제(Oxidizer)를 공급하였다. 이때 공급되는 산화제는 황동스크린과 직경 2.0m의 유리구슬 및 세라믹 허니콤을 통과하게 설계하여 균질의 기체를 화염에 공급하였다. 동축류 버너 하단에는 검증된 질량 흐름 제어기 (Mass Flow Controller, MFC)를 통과한 후 역류방지밸브(Non-return check v/v)를 설치하여 실험의 안정성에 기인하였으며 각 기체를 공급하는 파이프는 Flexible type으로 구성·설치하여 실험의 용이성과 호환성을 높였다.

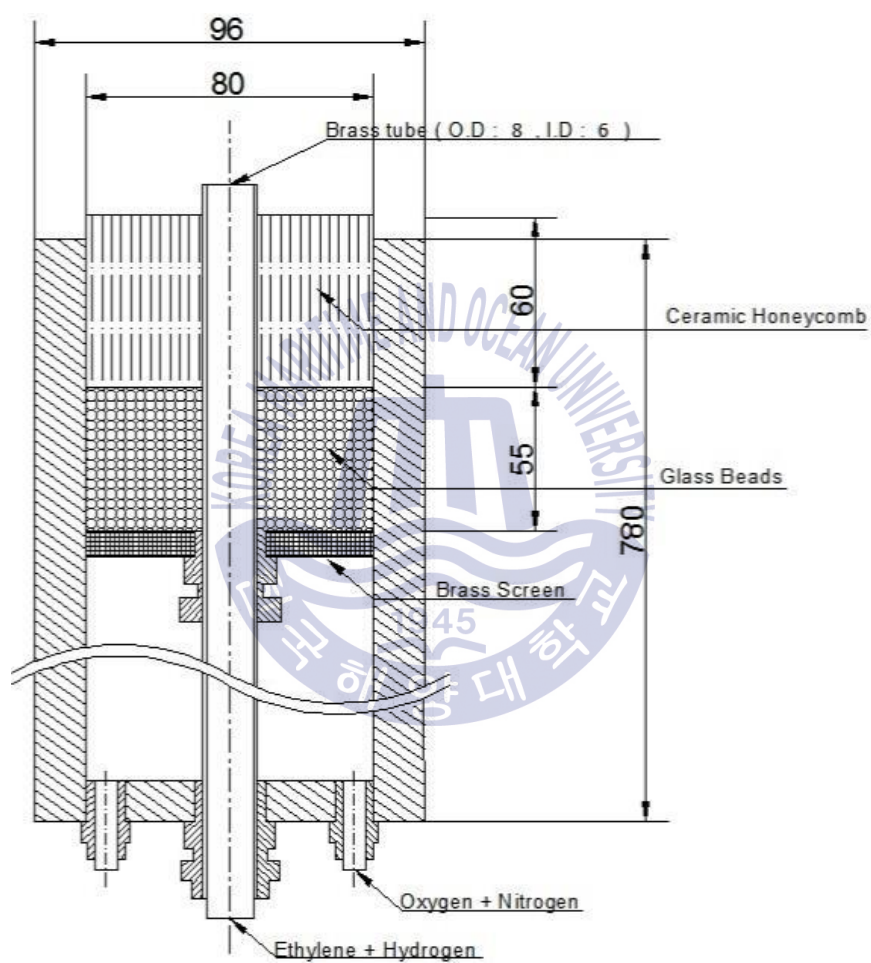


Fig. 3 Design of Co-flow burner

2.1.2 주변장치

황동 노즐에 공급되는 연료는 C. P 등급의 에틸렌(순도 99.5%)과 수소(순도 99.5%)를 사용하였으며 산화제는 산소(순도 99.5%)와 질소(순도 99.5%)를 각각 21%, 79%로 균일하게 혼합하여 공급하였다. 각 기체 공급 용기에는 안정성과 필요 압력을 형성하기 위하여 압력조절기 (Pressure Regulator : CHIYODA SEIKI, 2001)와 역류방지밸브 통과하여 공급되게 설치하였다. 실험의 정확도를 높이기 위하여 질량흐름제어기 (Mass Flow Controller : MKS, 1179A0075C818V-K)는 습식가스미터 (Wet Gas Meter : TOKYO SINAGAWA CORP, 2L/REV)로 검증을 한 후 실험을 실시하였다. 이렇게 검증된 MFC를 이용하여 에틸렌과 수소의 비율을 변화시켰으며 이러한 실험 장치 구성은 Fig. 6 에서 보여주고 있다.



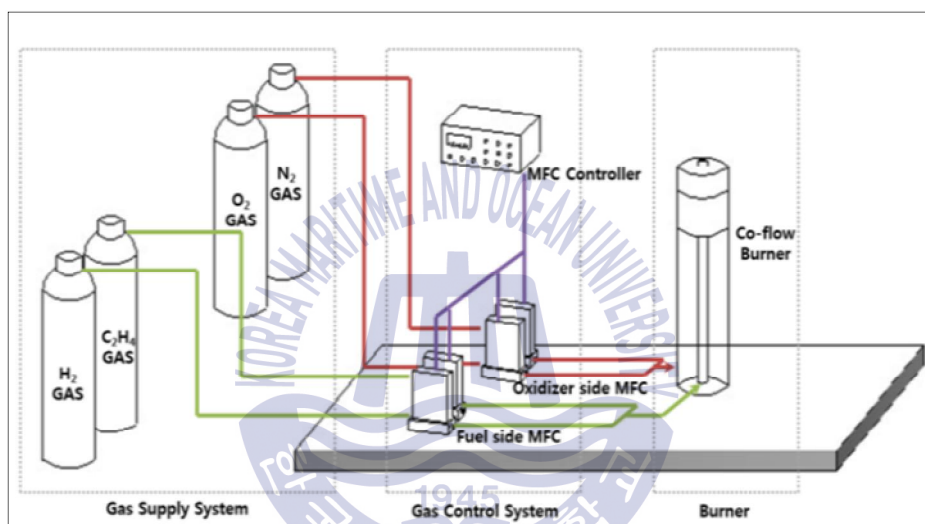


Fig. 4 Experimental setup for Flame Synthesis

2.2 실험 방법

연료에 첨가되는 수소 비율을 단계적으로 변화시키면 동축류 에틸렌 확산화염에서 발생한 매연의 미세구조에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위하여 디지털 카메라(Canon EOS 750D)로 ISO 100, 55mm, Shutter Speed 1/40sec 조건으로 화염을 촬영하였다. 또한, 수소 첨가가 매연 미세구조에 어떠한 영향을 끼치는지 확인을 위해 동축류 버너 화염 상부 5cm에 구리로 된 TEM Grid를 사용하여 발생하는 매연 샘플을 포집하였다. 포집된 시편은 100,000배 이상의 확대 가능한 고해상도 전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscope, TEM)을 이용하여 15,000배, 50,000 배율로 매연의 미세입자를 분석하였으며 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 통하여 실험으로 발생한 매연의 미세 구조 특성을 파악하였다.



2.3 수치해석 방법

단열환경에서 이론적으로 계산 · 발생하는 동축류 버너의 축 방향 기준으로 발생하는 화학종의 물분을 확인을 위하여 USC Mech ver 2.0 [22]을 기반으로 한 ANSYS Chemkin 17.0 15151 프로그램을 활용하였다. 하지만 Chemkin 프로그램 반응모델에 동축류 확산화염을 수치해석 가능한 모델이 없기 때문에 대신 대향류 확산화염(Counterflow Diffusion Flame) 모델을 사용하였다. 실험 조건과 동일하게 하기 위해서 대향류 확산화염의 연료(Fuel)에는 에틸렌에 수소를 5%씩 단계적 증가시켜 나갔으며 산화제(Oxidizer)부에는 질소와 산소를 79%, 21%로 혼합하여 분사시킴으로 설정하였다.

동축류 확산화염 대신 대향류 확산화염을 사용하였고, 프로그램 특성상 연소실 내의 압력, 온도 및 연료의 농도는 균일하다고 가정하므로 실제 실험 조건과 동일하다고 볼 수는 없지만, 그 경향을 파악하는 데는 크게 문제가 없으리라 판단되어 수치해석을 진행하였다.

제 3 장 실험결과 및 고찰

3.1 화염의 특성

에틸렌(C_2H_4)을 주 연료로 하고 수소(H_2)를 0%에서 30%까지 5%씩 단계적으로 증가시켜 에틸렌 확산화염에서 발생하는 매연의 미세 입자의 특성을 알아보기 위하여 수치해석 및 실험을 수행하였다.

3.1.1 수치해석

USC Mech ver. 2.0을 기반으로 한 OPPDIF Chemkin 13.0 을 이용하여 에틸렌에 수소를 단계적으로 증가시킬 때 매연의 생성과 산화에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다.

수치해석 입력 조건은 가스의 압력 1.0 atm, 온도 298.0 K로 일정하게 하였고 화염의 높이는 실제 동축류 에틸렌 확산화염에서 발생된 화염의 높이와 비슷하게 4cm로 결정하였다. Table. 4 에서 볼 수 있듯이 동축류 확산화염을 실험했던 조건과 동일하게 대향류 확산화염의 연료제(Fuel)부에는 에틸렌에 수소를 5%씩 단계적 증가시켰으며 산화제(Oxidizer)부에는 질소(N_2)와 산소(O_2)를 79%, 21%로 혼합하여 분사시킴으로 설정하였다. 여러 연구에서 실험된 결과를 토대로 매연생성과 산화 메커니즘에 영향을 미치는 주요한 인자들을 중심으로 수치해석 결과를 해석하여 보았다.

Fig. 5~10 는 수소의 첨가량을 단계적으로 증가시켰을 때의 시뮬레이션 한 결과를 보여준다. Fig. 9를 보면 수소 첨가량이 증가할수록 벤젠(Benzene, C_6H_6)의 몰분율이 감소하는 것을 알 수 있다. 매연생성 메커니즘에서 벤젠고리는 초기 고리 생성에 중요한 인자이다. Wu 등[23]은

프로파길 (Propargyl, C_3H_3) 재결합 및 알렌 (Allene, C_3H_4)에 의한 C_6H_6 생성의 메커니즘의 중요성을 제시하였고, Cole 등[24]은 1,3 부타디에닐 (1,3-Butadienyl, C_4H_5)에서 C_6H_6 으로 반응식을 통하여 지방족(Aliphatic) 연료에서 방향족(Aromatic) 고리형성 주요 과정으로 설명했다.

매연의 성장에 크게 영향을 주는 것으로 알려진 C_2 - 화학종, C_3 - 화학종을 먼저 확인해보았다. 두 인자 모두 PAH 발달에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있으며 생성 후기로 갈수록 C_2 - 화학종 농도에 민감해지면서 중요도는 더욱 커지는 것으로 밝혀졌다. [16] Fig. 6 에서는 C_2 - 화학종인 C_2H_2 의 몰분율이 수소 함유량이 작을수록 더 커지는 것을 알 수 있다. Fig. 7에서는 확산화염에서 발생하는 C_3H_3 의 몰분율을 보여주고 있다. C_3 - 화학종 같은 경우에는 매연의 주 발생 인자로서 C_3 -의 재결합 과정을 통하여 PAH가 많이 발생된다고 알려져 있다. Fig. 6 과 Fig. 7 에서 확인 가능하듯이 수소의 첨가 비율이 낮아질수록 연소 과정 중 발생하는 C_2H_2 와 C_3H_3 의 몰분율이 증가함을 확인할 수 있으며 이는 곧 에틸렌에 수소 함유량이 적어지면 매연의 발생량은 증가함이 예측가능하다.

매연의 산화의 경우에 OH 라디칼과 산소(O_2)의 분포가 영향이 크다고 알려져 있다. [25,26] 하지만 산소의 경우에는 화염온도를 상승시키고 연료 희석 효과 등 여러 영향을 복합적으로 발생시키므로 영향력 평가가 어렵다. [27] 또한, 연료에 첨가된 산소는 연료의 종류에 따라 매연 산화율에 대한 영향력이 달라짐이 밝혀졌기 때문에 산소는 수치해석의 의미가 부족하다고 할 수 있다. 그래서 OH 라디칼의 발생을 중점적으로 확인하여보았다. Fig. 5 를 보면 알 수 있듯이 수소 첨가량이 증가할수록 OH 몰분율이 증가함을 알 수 있었다. 또한 OH 몰분율이 최고점 이후에 급격하게 감소하는 것으로 보아 OH 라디칼이 매연 입자의 산화 과정에 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다. 온도의 경우에는 수소 첨가비가 증가 할수록 상승하는 경향을 보이긴 하나 250K 이내 범위에서 소폭 증가하였다. Fig. 5과 8을 비교해 보면 연료희박상태를 시작으로

OH물분율이 증가함을 알 수 있다. 이는 반응속도가 빠른 H-라디칼과 완전산화 되지 못한 산소와 결합하는 것으로 이해되며, 에틸렌에 수소 첨가량을 증가시키면 매연의 산화 과정이 활발해질 것으로 추측가능하다. 이로 인하여 매연 발생률은 감소할 것으로 예상된다. 또한 이 매연의 산화 과정을 통해 미세입자의 형태에도 크게 영향을 미칠 것으로 생각된다.



Table 4 Simulation condition for the effect of fuel mixture in Counterflow C_2H_4 & H_2 diffusion flames

No.	C_2H_4	H_2
CASE 1	100%	0%
CASE 2	95%	5%
CASE 3	90%	10%
CASE 4	85%	15%
CASE 5	80%	20%
CASE 6	75%	25%
CASE 7	70%	30%

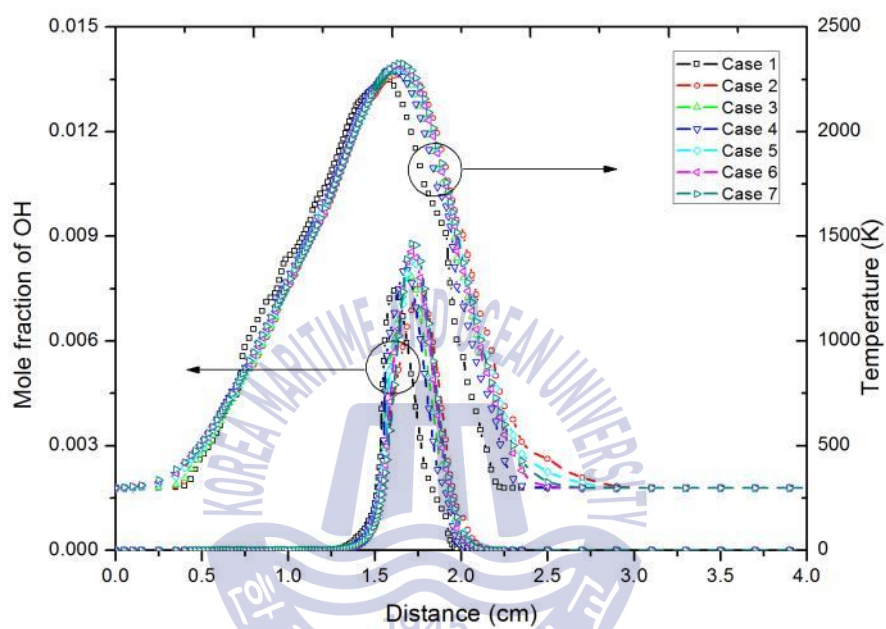


Fig. 5 Calculated OH & Temperature distributions with increasing the hydrogen addition

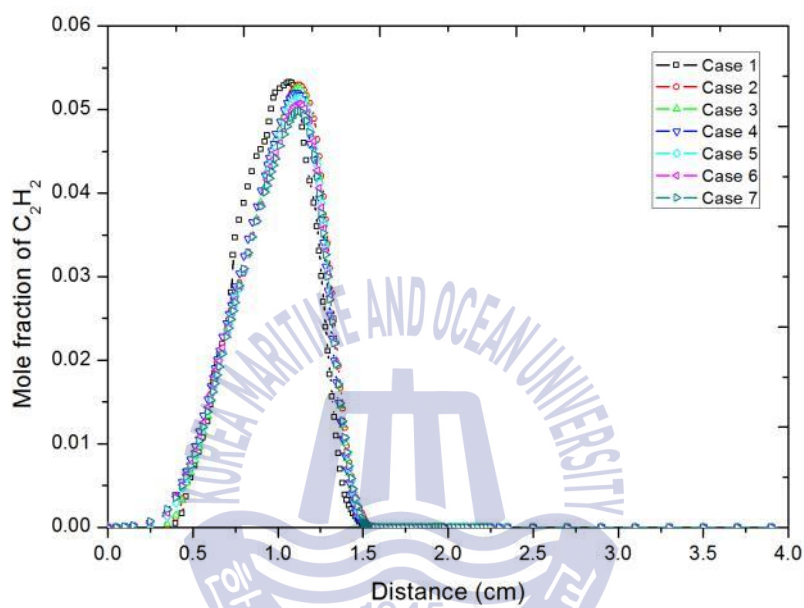


Fig. 6 Calculated C_2H_2 distributions with increasing the hydrogen addition

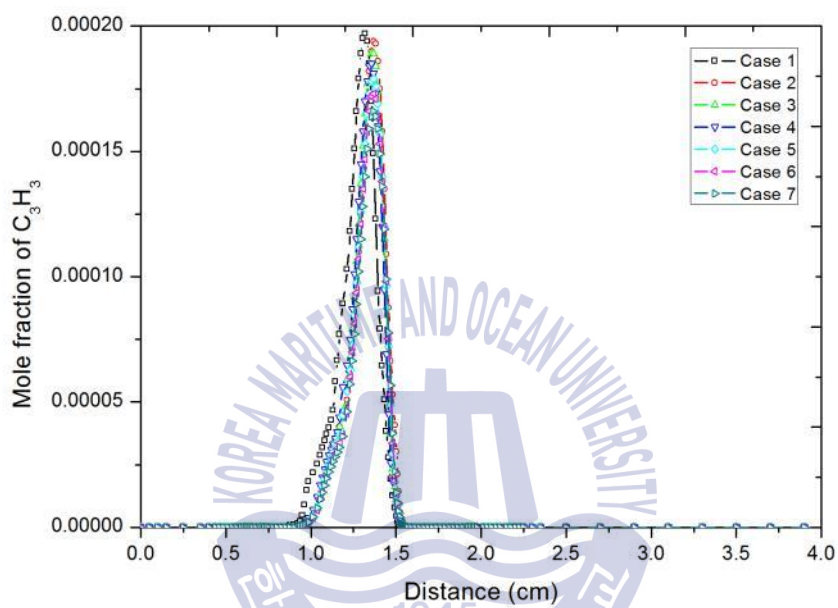


Fig. 7 Calculated C_3H_3 distributions with increasing the hydrogen addition

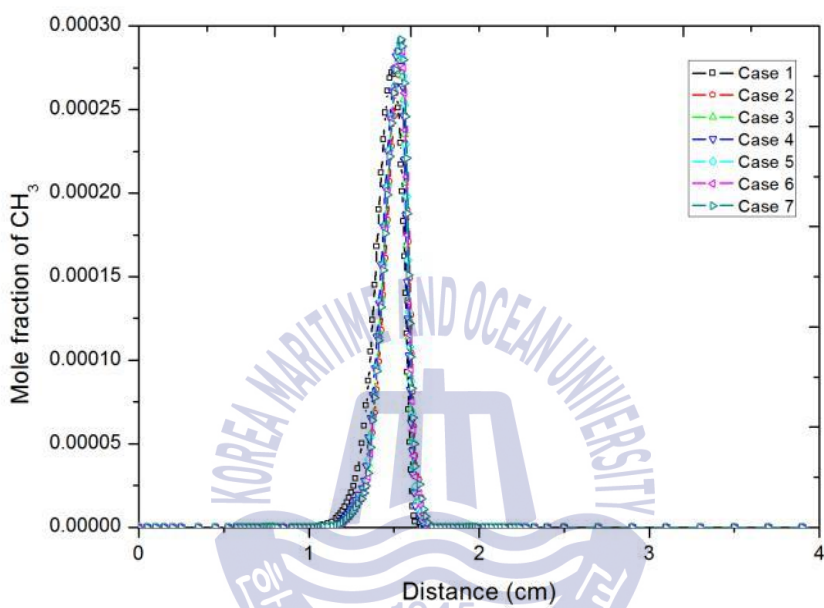


Fig. 8 Calculated CH₃ distributions with increasing the hydrogen addition

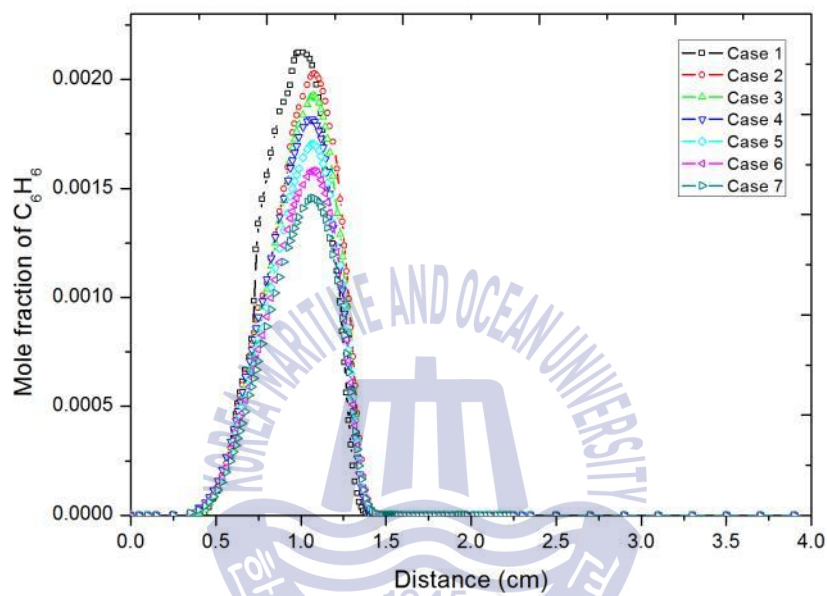


Fig. 9 Calculated C_6H_6 distributions with increasing the hydrogen addition

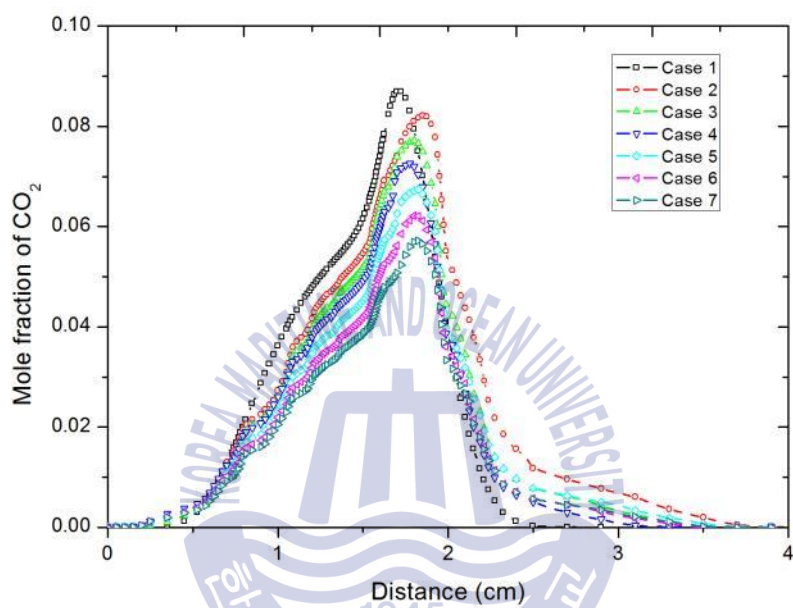


Fig. 10 Calculated CO₂ distributions with increasing the hydrogen addition

3.1.2 수소를 첨가한 화염 특성

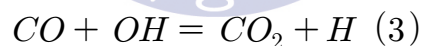
에틸렌 확산화염 내부의 연료노즐에서 분사시키는 에틸렌에 수소 비율을 0% 에서 30%까지 5% 씩 단계적으로 혼합시키면서 화염의 형태를 관찰하였다. 검증된 MFC를 통하여 에틸렌의 유량을 일정 비율로 감소시키고 수소의 비율은 단계적으로 증가함에 따라 변하는 화염의 직접사진은 디지털카메라로 촬영하여 Fig. 10에 나타내었다. 연료 노즐에 분사되는 에틸렌과 수소 조건은 Table 4 에 나타나 있다.

Fig. 10을 살펴보면 Table 4 를 토대로 CASE 1에서 CASE 7로 가면서 대체적으로 광도는 큰 차이를 보이지 않으나, 화염의 길이가 감소하고 화염의 상부 적노색부 범위가 점차 감소하는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 11에서는 화염 사진의 명암비를 변화시켜 CASE별 화염의 적노색부를 육안으로 더 쉽게 확인할 수 있게 하였다. Fig. 12는 Astro ImageJ 3.2.0을 이용하여 사진의 광도(luminous intensity)를 수치로 변경하여 작성한 그래프이다. 실험실 주변 광도라는 변수를 제거하기 위하여 Y축은 촬영 당시의 주변 광도 평균값으로 나누어 변수를 상쇄시켰다. Fig. 11을 통하여 화염의 특성을 확인하면 수소 첨가량이 증가 할수록 화염 자체의 최고 광도는 거의 비슷하나 적노색부 범위가 감소함을 수치적으로도 확인할 수 있었다. 화염의 적노색부 범위가 점차 감소하는 원인은 공급되는 수소에 의해 희석 효과 및 OH 라디칼의 물분율 증가로 인한 산화작용의 영향으로 매연이 감소되는 것으로 생각된다.

화염의 길이를 비교하여 볼 때 수소 함유량이 증가할수록 길이가 감소하는 것을 발견할 수 있다. 이는 아래 식(1)과 같이 화염의 길이 (L_f)에 대한 에틸렌과 수소의 질량유량($\dot{m}_F$)의 차이로 설명할 있다.[28]

$$L_f \approx \frac{3}{8\pi} \frac{1}{Y_{F,stoic}} \frac{\dot{m}_F}{\mu_{ref}} \frac{p_\infty}{p_{ref}} \frac{1}{I(p_\infty/p_f)} \quad (1)$$

질량유량은 밀도(ρ)와 유량($A \cdot V$)에 비례하기 때문에 유량이 일정하면 밀도에 비례한다. 즉 연료의 수소 비율을 증가시키면 밀도의 감소를 가져오므로 질량유량이 감소한다. 위 (1)식에 따르면 화염의 길이가 작아지는 것은 수소 비율 증가로 인한 질량 유량 감소가 원인이라 할 수 있다. 하지만 CASE 2의 경우 화염의 길이가 전체적 감소 추세와 달리 화염 길이가 증가 한 것을 확인 할 수 있었다. 해당 CASE 실험 중에는 화염이 불안정하였으며 발생하는 매연의 양이 육안으로 확인 가능할 정도로 증가하였다. 이러한 현상은 다른 실험연구에서도 비슷한 현상이 발견됐는데 [29] 이는 OH라디칼 소비반응 중 소비율 역전 현상으로 인한 매연의 상승효과가 원인으로 보인다. 반응 초기에 OH라디칼이 CO보다 반응속도가 빠른 반응식(2)의 H_2 와 반응이 일어나지만 H_2 의 함유량이 작기 때문에 OH라디칼이 반응식(3)에 의해 소비되기 때문에 화염의 길이 증가와 함께 매연의 생성량이 증가하게 된다. 수치해석을 통하여 CO_2 물분율을 Fig. 10에서와 같이 확인한 결과 CASE 2의 경우에 다른 CASE의 추세와 달리 CO_2 발생량이 상대적으로 많은 것이 발견되었다.



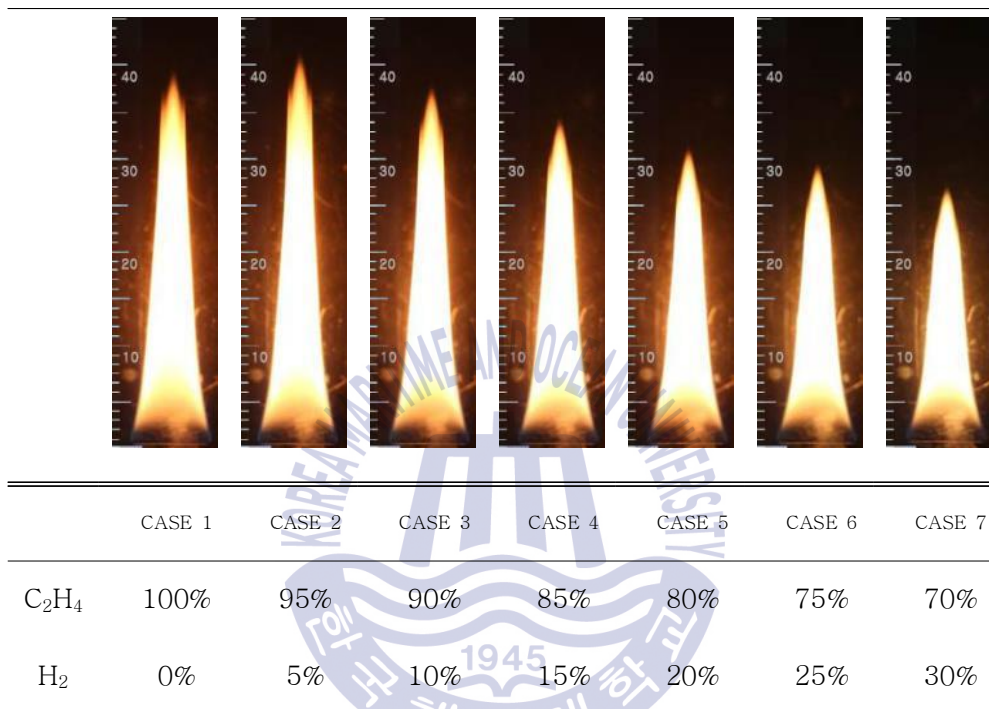


Fig.11 Flame Photographs by Case 1 ~ 7

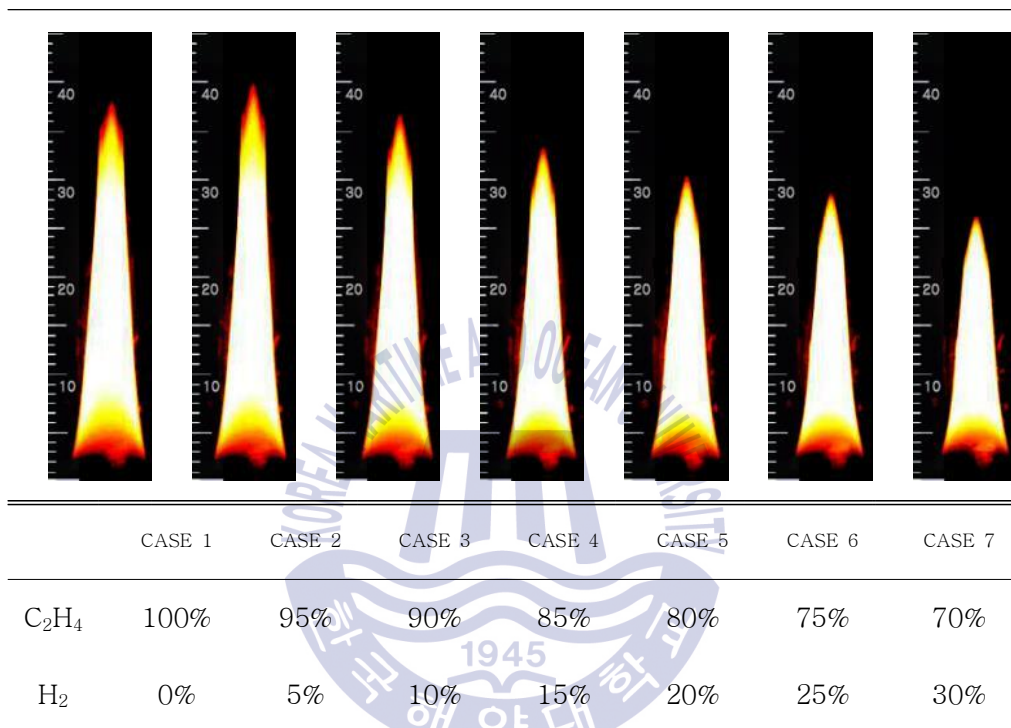


Fig.12 Adjusted light intensity at flames by Case 1 ~ 7

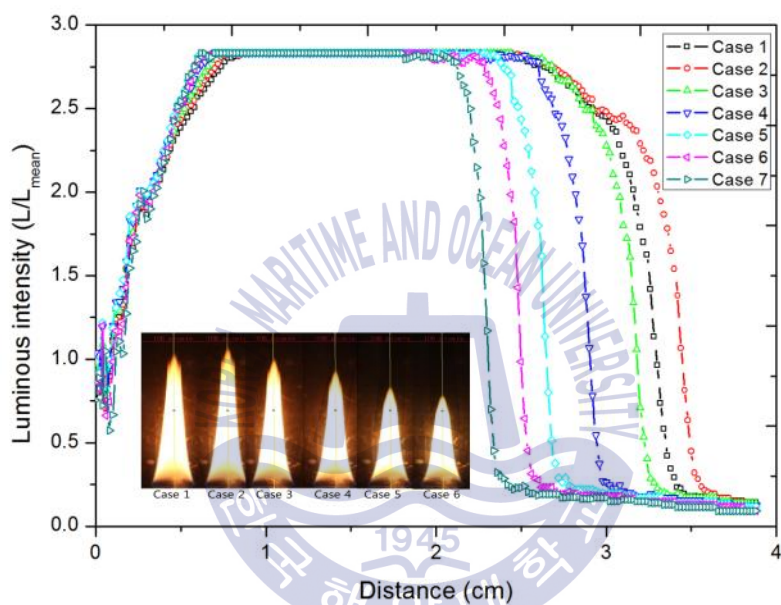


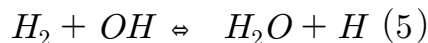
Fig. 13 Measured luminous intensity distributions with increasing the hydrogen addition

3.2 화염의 미세 구조

3.2.1 TEM 촬영

Table 4 조건에 따라 발생하는 매연을 동축류 에틸렌 확산화염 상부 5cm에서 CASE 별로 매연 샘플을 포집하였다. 발생한 매연은 구리로된 TEM GRID로 포집하였으며 Fig. 14 ~ Fig. 17 는 고해상도전자현미경 (High Resolution Transmission Electron Microscope, TEM)을 통해 15,000와 50,000 배율로 확대 촬영한 매연입자 이미지이다.

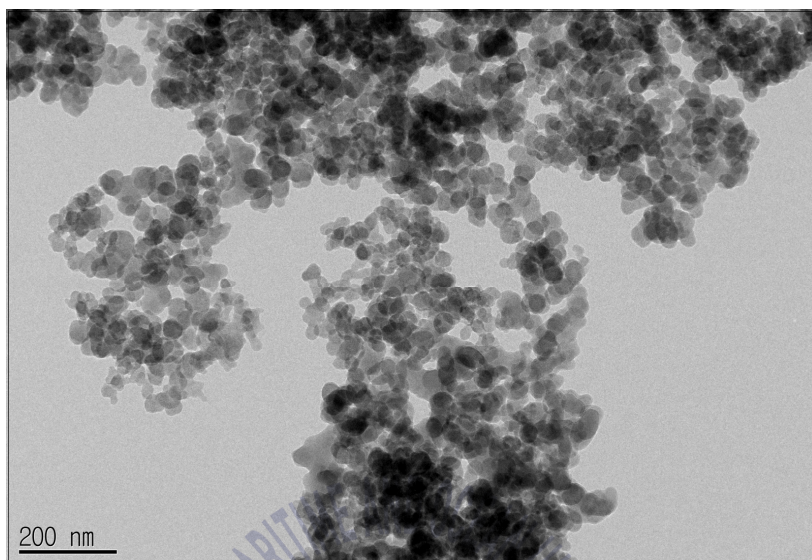
TEM으로 촬영한 매연입자 이미지(Fig. 14 ~ Fig. 17)를 통하여 매연의 미세구조를 확인하였다. 직경이 서로 다른 매연 입자군이 엉켜 있는 것을 확인 할 수 있는데 이는 입자간 충돌로 발생된 CCA(Cluster-cluster aggregation)의 형태로 파악할 수 있다. 또한 CASE 1 (Fig. 14)의 경우 단일입자(Primary particle)가 더 완벽한 원형에 가깝고 CASE 7 (Fig. 17)로 갈수록 서로 엉켜서 원형의 경계가 무너져서 형태의 불분명함이 관찰되며 매연단일입자 (Soot primary particle)의 크기도 상대적으로 작은 것을 확인 할 수 있다. 이는 수소 첨가 비율의 증가로 인하여 OH라디칼의 분포가 증가로 인한 것으로 보이는 데 확산 화염에서 OH 라디칼의 생성에 영향이 큰 반응은 다음과 같다. [30]



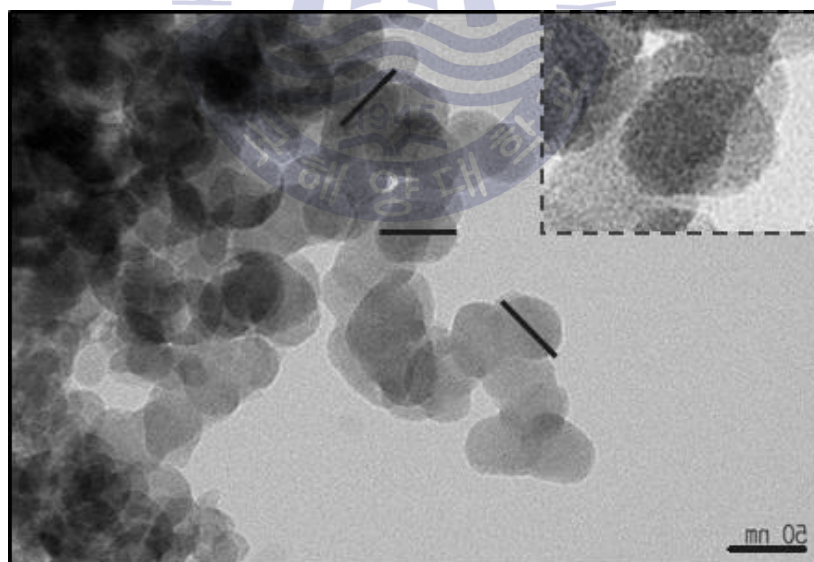
확산화염에서 화염의 온도가 증가하면 온도에 민감한 (4)의 순반응과 (5)의 역반응이 활성화 되며 OH 라디칼 생성이 증가하게 된다.

수소 첨가 비율이 증가하게 되면 (4),(5) 의 반응이 더 활발하게 진행
이 되고 곧 OH라디칼의 생성량이 증가하게 된다. 이는 곧 매연의 산
화로 이어진 것으로 보인다.



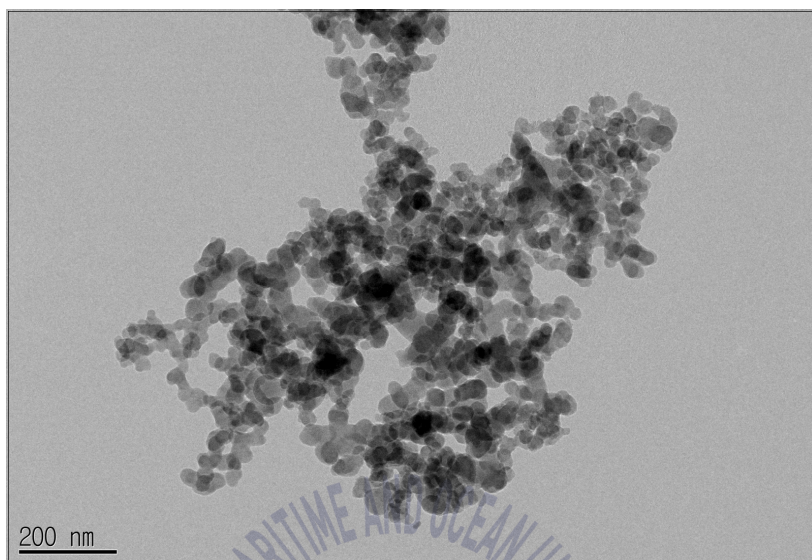


X 15,000

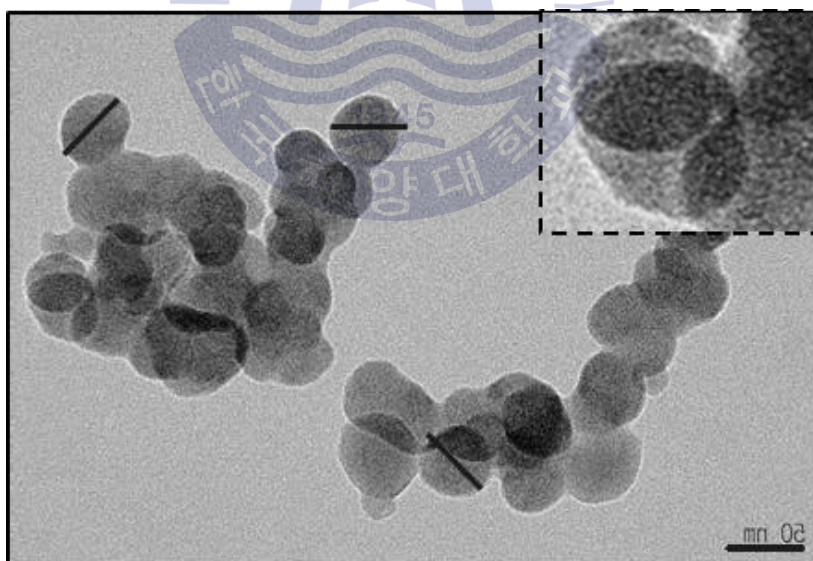


X 50,000

Fig. 14 TEM Photographs of CASE 1 (C_2H_4 100%, H_2 0%)

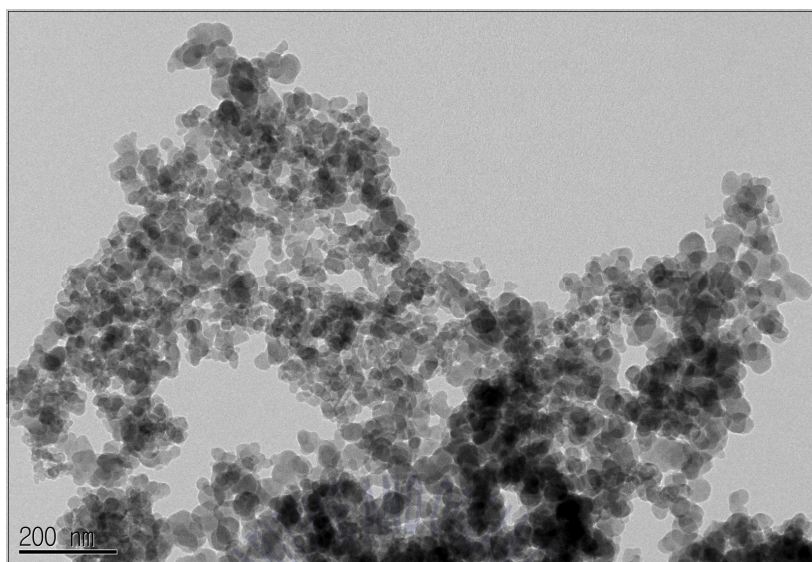


X 15,000

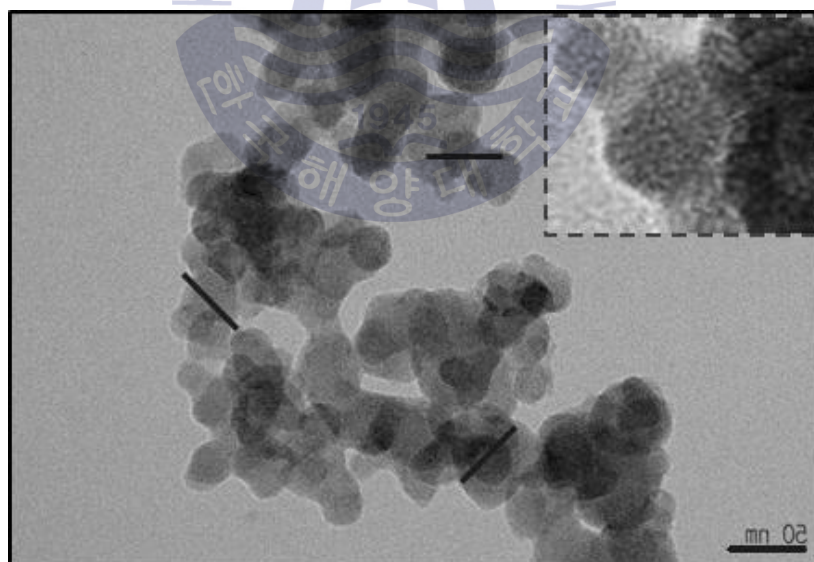


X 50,000

Fig. 15 TEM Photographs of CASE 3 (C_2H_4 90%, H_2 10%)

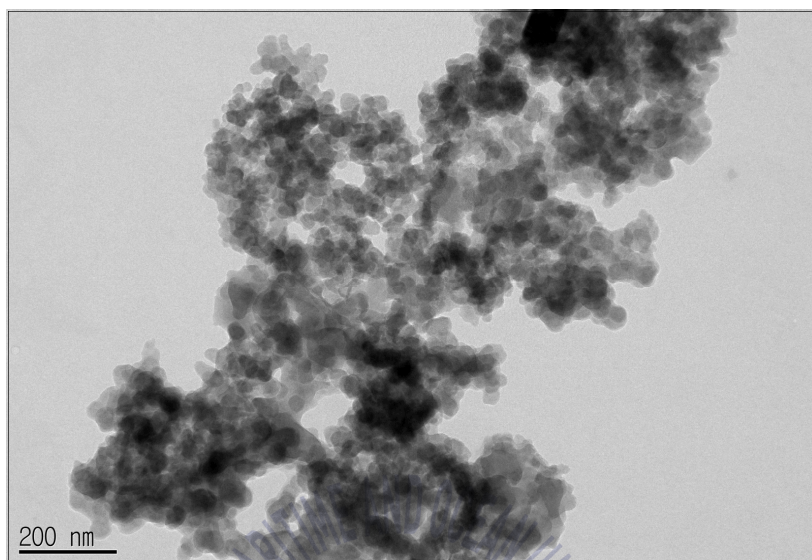


X 15,000

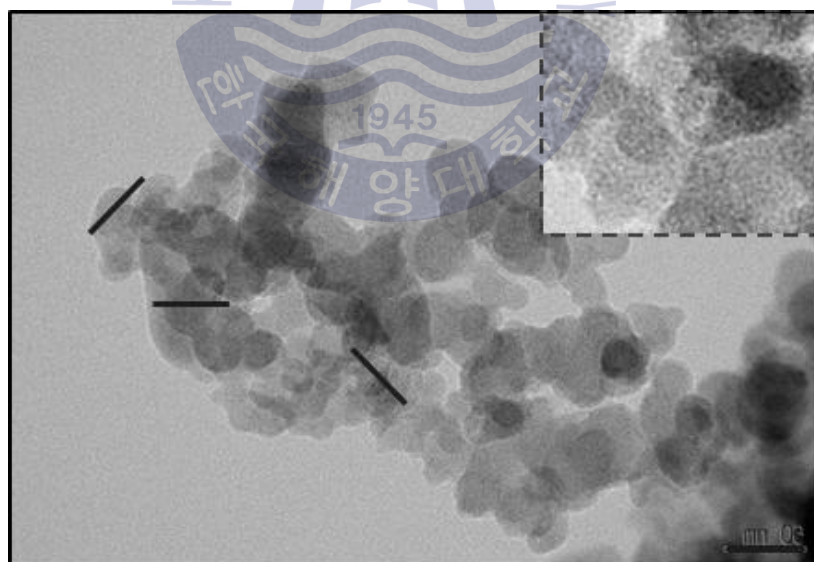


X 50,000

Fig. 16 TEM Photographs of CASE 5 (C_2H_4 80%, H_2 20%)



X 15,000



X 50,000

Fig. 17 TEM Photographs of CASE 7 (C_2H_4 70%, H_2 30%)

3.3.2 라만분광법

TEM 촬영을 통한 이미지 분석법은 매우 작은 부분만을 확대하여 해석하기 때문에 매연 입자의 구조 정보를 확인하기 어렵다. 또한 매연 전체를 일일이 측정하는 것은 매우 번거롭고 시간이 오래 걸리는 작업이기 때문에 매연 입자 구조 분석에 라만분광법(Raman spectroscopy)을 사용하였다.

라만 분광법은 인도의 과학자 Sir C. V. Raman이 발견한 라만 효과를 따서 명칭 되었다. [31] 분자가 단색광을 받았을 때 포논(Phonon)에너지만큼 차이가 있는 에너지를 방출하는데, 이때 측정된 방출광은 물질마다 차이가 있어 분자의 구조나 특색을 파악하는데 효과적이다. 그 중 그래핀(Graphene)은 탄소원자 하나의 두께를 갖기 때문에 너무 얇아 다른 분석법으로는 구조 파악이 어려우나 라만 분광법으로는 가능하기 때문에 그래핀의 결손, 측면 모양, 층수 등의 특성 파악에 많은 기여를 하고 있다.

매연 입자의 경우 탄소의 육각형 격자를 기본 구성으로 하므로 그래핀과 라만 스펙트럼도 유사하게 나타난다. 그래핀의 라만 스펙트럼 중 G, D, 2D 피크가 두드러지게 나타나는데 흑연(Graphite)의 앞 글자 G 피크라 불리는 밴드(Band)는 1580cm^{-1} 부근 피크는 흑연 관련 물질의 특성이며 1350cm^{-1} 부근 피크는 결손(Defect)의 앞 글자 D를 따서 D라 표현한다. 또한, D피크의 산란이 2번 발생하는 곳을 2D 피크라고 하는데 이는 D피크 1350cm^{-1} 의 두배인 2700cm^{-1} 부근에서 확인 가능하다.[32,33]

Fig.20 은 매연을 동축류 에틸렌 확산화염 상부 5cm에서 Table 4 조건대로 포집한 샘플을 라만분광법을 통한 분석 결과이다. 탄소 원자로 구성된 물질은 sp^2 결합구조를 기본 구성으로 하기 때문에 매연도 다른

sp^2 결합구조를 가진 물질과 라만 스펙트럼이 상당부 비슷하다. [34,35]

Fig. 18을 보면 동축류 에틸렌 확산화염에서 포집한 CASE 전부 $1580cm^{-1}$ 부분에 위치한 G 밴드(Band)와 $1350cm^{-1}$ 에 위치한 D 밴드에 강한 피크가 확인된다.

라만 분광법을 통한 분석법 중 탄소 원자로 구성된 물질의 경우 G 피크와 D 피크는 미세 구조 파악에 많은 도움을 준다. Graphite한 정도를 나타내는 대표적인 지표인 G/D peak ratio(Table 5 , Fig. 19)를 확인하면 수소 첨가량이 증가할수록 G/D ratio 값이 작아지는 것을 확인하였다. 이는 수소의 첨가로 인하여 매연의 Graphite한 구조에 무너졌음을 의미한다. D피크를 분석하여보면 수소 첨가량이 늘어날수록 D피크의 강도가 점차 줄어들고 있다. 그래핀의 겹쳐진 정도가 많을수록 상대적 결함 발생 확률이 높기 때문에 D피크가 커지는 경향을 갖는다. 수소 첨가량이 늘어나면 Graphite한 구조가 무너지고 이로 인하여 상대적 결함 발생 확률이 낮아지기 때문에 수소의 첨가가 증가하면 결손부가 점차 사라지는 것으로 볼 수 있다. 또한, 수소 첨가로 인하여 OH라디칼 분포가 증가하고 매연 미세입자 가장자리에서 OH라디칼로 인한 매연의 산화가 발생되면서 결손부가 사라진 것으로 유추된다.

Table 5 Intensity and Raman shift of G & D peak and G/D ratio
by case

No.	G peak		D peak		G/D ratio
	Raman shift (cm ⁻¹)	Intensity (cps)	Raman shift (cm ⁻¹)	Intensity (cps)	
CASE 1	1607.466	11.967	1363.515	9.333	1.2884
CASE 2	1613.252	10.288	1352.909	8.056	1.2770
CASE 3	1590.110	9.426	1358.694	7.911	1.1915
CASE 4	1604.574	8.158	1363.515	7.295	1.1183
CASE 6	1588.182	5.089	1376.050	4.852	1.0489

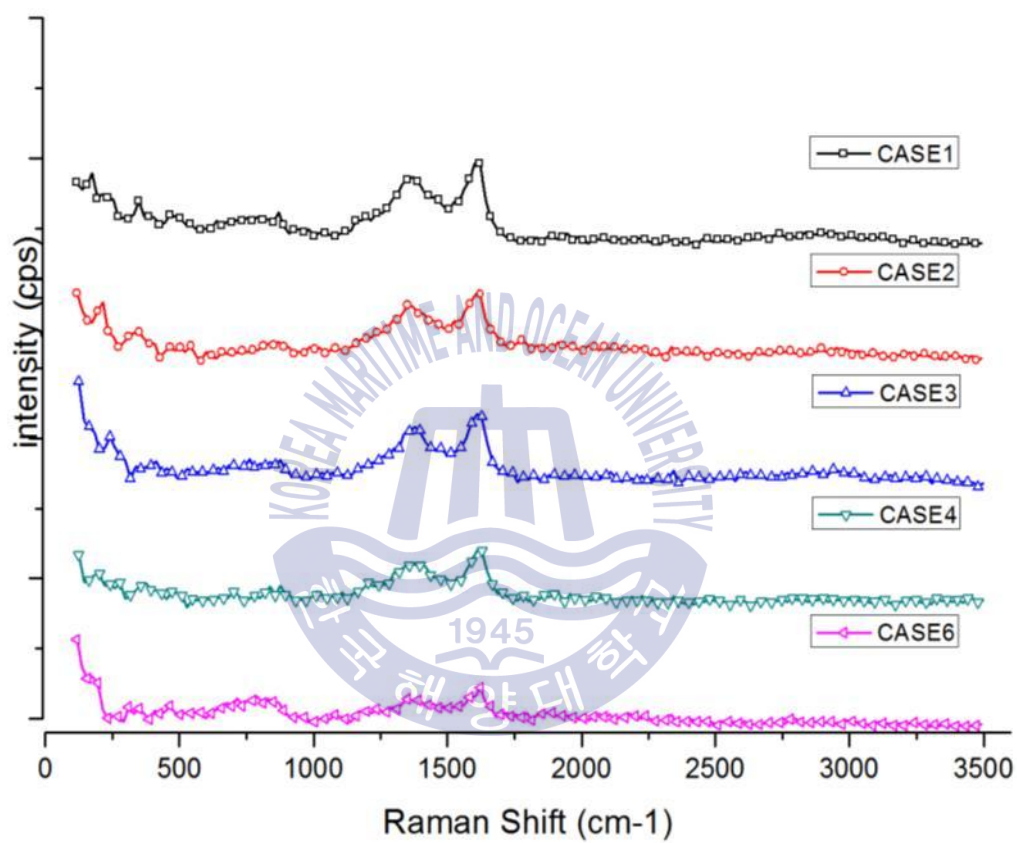


Fig.18 Raman spectra of soot by case 1 ~ 7

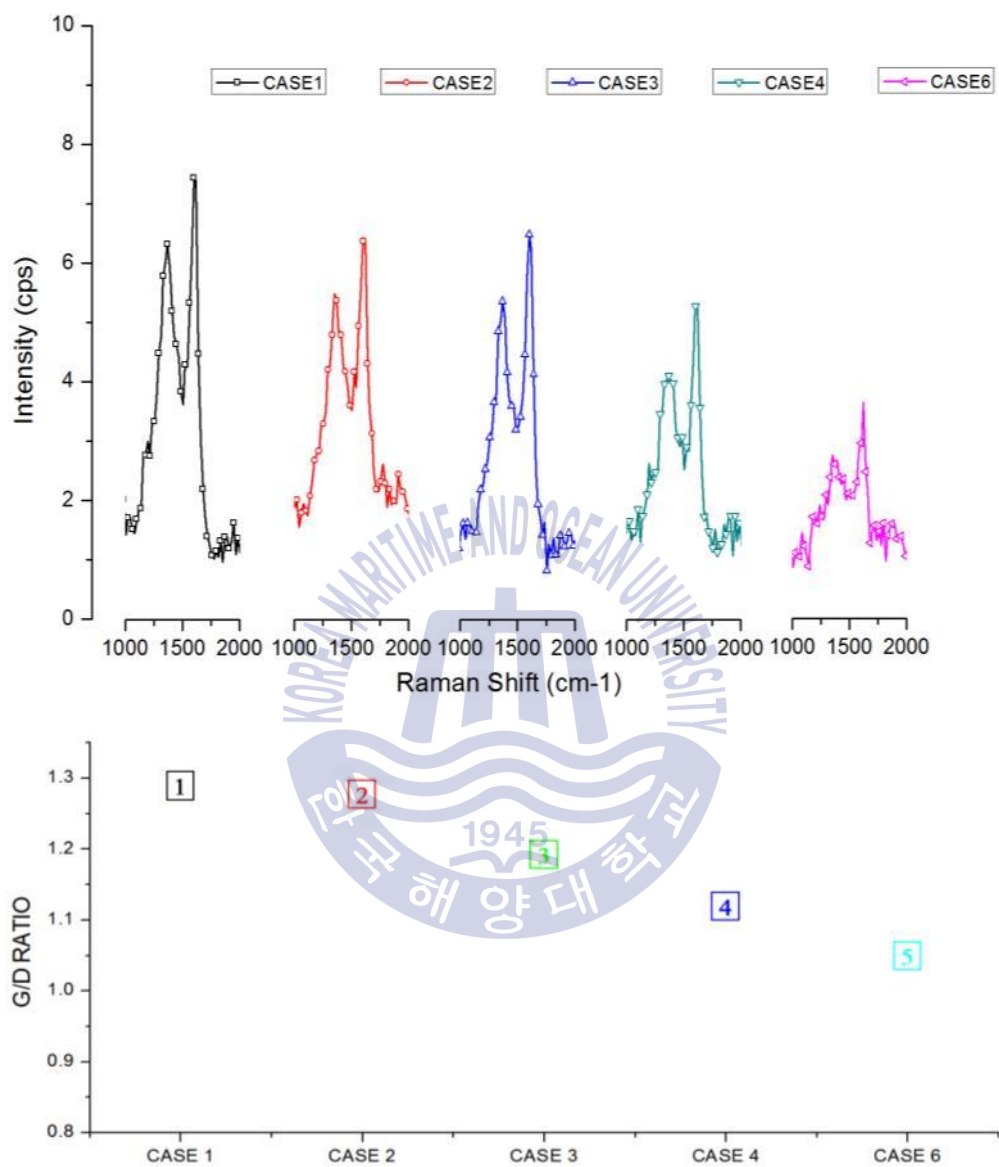


Fig.19 Raman spectra of GD band & G/D ratio with increasing the hydrogen

제 4 장 결론

동축류 에틸렌 확산화염에 수소를 연료에 단계적으로 첨가한 실험을 통하여 매연의 미세입자 특성을 실험과 수치해석을 통하여 알아보고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 에틸렌 확산화염을 육안으로 확인한 결과 수소 첨가량이 많아지면 화염의 길이가 줄어들고 화염상부의 적노색부가 줄어들음을 확인하였다. 하지만 특정 CASE에서 화염이 길이가 증가하고 매연 발생량이 많아졌는데 이는 OH라디칼의 소비율 역전 현상으로 인한 것으로 보인다.
- (2) 에틸렌에 수소 혼합은 매연의 발생량과 미세구조의 특성에 영향을 주는 것을 확인하였다. 실험 결과 수소 첨가량을 늘렸을 때 매연의 발생량이 감소하였는데 이는 매연의 산화과정에 영향력이 큰 OH라디칼의 증가가 원인으로 보인다.
- (3) 또한 고해상도 전자현미경을 통한 매연의 미세단일입자의 형상을 확인 결과 단일입자의 크기가 상대적으로 감소하였으며 입자의 경계가 무너져서 형태가 불분명해짐을 확인할 수 있었다. 이도 역시 OH라디칼의 산화 작용이 활발해짐에 따라 매연단일입자에 영향을 미친 것으로 생각된다.

- (4) 수소가 매연 미세입자의 매연 구조에는 영향을 미침을 확인하였다. 라만분광법으로 매연의 구조를 확인한 결과 Graphite 정도를 나타내는 대표적 지표인 G/D ratio 값이 수소 첨가량이 증가할수록 감소함을 확인하였다. 또한 D피크의 값도 감소함을 확인하였는데 이는 수소 첨가량이 증가하면 Graphite한 구조가 점차 사라질 뿐만 아니라 입자의 결손부도 감소함을 의미한다.
- (5) 수치해석을 통한 에틸렌 확산화염에 수소의 영향력을 확인한 결과 수소 첨가량이 증가하면 매연에 C_2- 와 C_3- 화학종의 물분을 감소하는 경향을 확인 하였다. 매연 생성의 주인자인 PAH는 C_2- 와 C_3- 화학종은 결합과 재결합을 통하여 발생하므로 수소를 첨가하면 매연량이 줄어듦을 알 수 있다.



참고문헌

- [1] Hemminki K. Environmental carcinogens. "Chemical carcinogenesis and mutagenesis". vol I. New York, Raven Press p.33-62 (1990)
- [2] International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to human. "Polynuclear aromatic compounds", part 1, vol 32. Lyon: IARC; (1983)
- [3] Santoro, R. J., Yeh, T. T., Horvath, J. J. And Semerjian, H. G., , "The Transport And Growth Of Soot Particles In Laminar Diffusion Flames", Combustion Sci. Tech., Vol. 53, Pp. 89 ~ 115. (1987)
- [4] Haynes, B. S. And Wagner, H. G., , "Soot Formation Progress In Energy And Combustion Science" Vol. 7, No. 4, Pp. 229 ~ 273. (1981)
- [5] Smedley, J. M., Williams, A. And Bartle, K. D., , "A Mechanism For The Formation Of Soot Particles And Soot Deposit," "Combust. Flame" Vol. 91 Pp. 71-82, (1992)
- [6] Wang, H., And Frenklach, M., , "Combust. Flame" 110:173~221. (1997)
- [7] Frenklach, M., And Wang, H., , "Twenty-Third Symposium (International) On Combustion", The Combustion Institute, Pp. 1559 ~ 1566. (1990)
- [8] Frenklach, M., , "Twenty Sixth Symposium (International) On Combustion", The Combustion Institute, Pp. 2285~2293. (1996)
- [9] Frenklach, M., And Wang, H., , "Soot Formation In Combustion" (H. Boeom Eds.), Springer·Verlag, Berlin, Pp. 165~ 189. (1994)
- [10] 윤승식, 이상민, 황준영, 정석호 , "에틸렌/프로판 대향류 확산화염에서 PAH와 매연의 생성특성" 대한기계학회논문집 B권, 제26권 제6호 Pp.

817-822, (2002)

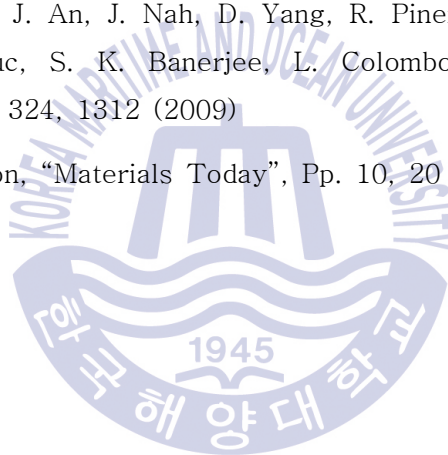
- [11] Axelbaurn, R.L., And Law, C.K , “Soot Formation And Inert Addition In Diffusion Flames”, Twenty-Third Symposium (International) On Combustion The Combustion Institute, Pittsburgh Pp. 1517-1523 (1997)
- [12] Gulder O. L. , “Soot Formation In Laminar Diffusion Flames At Elevated Temperatures”, Combustion And Flame, Pp. 88, 74-82. (1992)
- [13] Hwang, J. Y., Chung, S. H. And Lee W. , “Effects Of Oxygen And Propane Addition On Soot Formation In Counterflow Ethylene Flames And The Role Of C₃ Chemistry”, Twenty-Seventh Symposium (International) On Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh. (1998)
- [14] Zelepouga, S. A., Savelicv, A V., Kennedy, L. A and Fridman, A A., “Relative Effect of Acetylene and PAHs Addition on Soot formation in Laminar Diffusion Flames of Methane with Oxygen and Oxygen-Enriched Air”, Combustion and Flame, Vol. 122, Pp. 76 ~ 89. (2000)
- [15] Wu. C. H., Kern, R. D., J. “Phys. Chem”., Pp.6291-6296 (1987)
- [16] 최재혁, 김만웅, 이경우 “대향류 순수 에틸렌 확산 화염 내 매연 생성에 대한 DME 혼합의 영향”, 대한기계학회 춘계학술대회 Pp. 359 ~ 362. (2009)
- [17] 정태희, 이의주 “WSR에서 고온 혼합기의 매연 생성에 관한 수치적 연구” 한국안전학회지 VOL. 28 , no. 8 Pp. 1-6 (2013)
- [18] Frenklach, M., And Wang, H., , “Soot Fornnation In Combustion” (H. Bockhorn Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Pp. 165-189. (1994)
- [19] Xu, F., El-Leathy, A. M., Kim, C. H. and Faeth, G. M., “Soot surface oxidation in hydrocarbon/air diffusion flames at atmospheric

pressure,” Combustion and flame, Vol. 132, Pp. 43- (2003)

- [20] Carlos A. Echavarria, Isabel C. Jaramillo, Adel F. Sarofim, JoAnn S. Lighty., “Studies of soot oxidation and fragmentation in a two-stage burner under fuel-lean and fuel-rich conditions” Proceedings of the Combustion Institute Volume 33, Issue 1, Pp. 659-666 (2011)
- [21] 이원남, 송영훈, 차민석 “동축류 확산화염의 OH라디칼 분포 및 매연특성”, 제 15차 kosco symposium 논문집 Pp. 1-11, (1997)
- [22] Hai Wang, Xiaoqing You, Ameya V. Joshi, Scott G. Davis, Alexander Laskin, Fokion Egolfopoulos, And Chung K. Law, USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model Of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds. [Http://Ignis.Usc.Edu/USC_Mech_II.Htm](http://Ignis.Usc.Edu/USC_Mech_II.Htm), May (2007)
- [23] Cole, J. A., Bittner, H. J., Stabel, U., Ber Bunsenges “Phys Chem”. Pp. 1036-1039 (1983)
- [24] Wu. C. H., Kern, R. D., J. “Phys. Chem”., Pp. 6291-6296 (1987)
- [25] Smyth, K.C., Tjossem, J. H., Hamins, A. And Miller, J.H., , “Concentration Measurement Of OH And Equilibrium Analysis In A Laminar Methane-Air Diffusion Flame”, Combust Flame, Pp. 79, 366-380 (1990)
- [26] Kennedy, I . M., Yam, C., Rapp, D. C. And Santoro, R. J., , “Modeling And Measurements Of Soot And Species In A Laminar Diffusion Flame.” Combust. Flame Pp. 107, 368-382 (1996)
- [27] 이원남 , “동축류 확산화염의 매연생성에 미치는 연료에 첨가된 산화제의 영향” 한국연소학회지/ Vol. 3, No. L, Pp. 11 ~ 19. (1998)
- [28] Fay, J.A., “The distributions of Concentration and Temperature in a Laminar jet Diffusion Flame”, Journal of Aeronautical Sciences, 21 Pp. 681-689 (1928)
- [29] 김슬기, 심근선, 이기만., “합성가스(H₂/CO) 예혼합 층돌 제트화염에서 조

성비에 따른 부상 화염구조에 관한 연구” 한국에너지기술평가원 Vol. 27, No. 2, Pp. 220~229, (2016)

- [30] Lee, S. R. And Chung, S. H., , “On The Structure Of Hydrogen Diffusion Flames With Reduced Kinetic Mechanism” Combustion Science Andv Technology, Vol. 96, Pp. 247~277. (1994)
- [31] Dr. Derek J. Gardiner, Dr. Pierre R. Graves, , “Practical Raman Spectroscopy”. Springer-Verlag. (2013)
- [32] A. C. Ferrari Et Al., Phys. Rev. Lett. 97, 187401 (2006).
- [33] F. Tuinstra, And J. Koenig, J. Chem. Phys. Pp. 53, 1126 (1970).
- [34] X. Li, W. Cai, J. An, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, And R. S. Ruoff, “Science”, Pp. 324, 1312 (2009)
- [35] M. I. Katsnelson, “Materials Today”, Pp. 10, 20 (2007)



감사의 글

한국해양대학교 해사산업대학원에 입학하기 전 고민이 많았습니다. 부족한 저이기에 스스로 ‘할 수 있을까?’라는 걱정을 했었고, 걸어가야 할 길에 대한 의문과 불안감에 흔들렸습니다. 이렇게 한없이 부족했던 저에게, 칠흑 같은 어둠 속을 헤매고 있던 저에게, 동굴 속 촛불처럼 저를 이끌어주시고, 필요할 때는 진심 어린 충고를 해주시며, 털썩 주저앉고 싶을 때에는 조용히 저의 어깨를 두드려 주신 인생의 가장 큰 스승님이신 최재혁 교수님께 진심으로 감사드립니다.

또한, 저에게 열정의 의미를 알려주신 이원주 교수님, 용기를 주시고 독려해주신 윤성환 교수님께도 감사드립니다. 저에게 아낌없는 지원을 해주신 윤귀호 선생님, 가슴속 진심으로 조언을 해주신 정진아 기관장님 및 선박운항과 정은석 교수님, 이진욱 교수님, 이윤석 교수님, 조익순 교수님과 대학원 과정에서 무한한 가르침을 주신 김유택 교수님, 강호근 교수님께도 감사드립니다. 그리고 대학원에 들어와 하나부터 열까지 부족한 저를 챙겨준 이기사 김문수와 실습선 한바다호 식구들에게도 진심으로 감사드립니다.

마지막으로 저를 세상에서 가장 믿어주시고 세상에서 가장 사랑해주는 저희 부모님과 묵묵히 응원해준 형에게도 감사드립니다. 저의 사랑하는 가족과 늘 고마운 모든 분께 이 논문을 바칩니다. 사랑합니다.

2019년 1월 임 대 원