

Technical Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2014.18.1.073>

## 화학발광을 활용한 연소계측 연구동향

서성현<sup>a</sup> · 문인상<sup>b,\*</sup>

### Recent Research Works on Chemiluminescence as Measures of Combustion Characteristics

Seonghyeon Seo<sup>a</sup> · Insang Moon<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Mechanical Engineering, Hanbat National University, Korea

<sup>b</sup>Engine Department, Korea Aerospace Research Institute, Korea

\*Corresponding author. E-mail: [insang@kari.re.kr](mailto:insang@kari.re.kr)

#### ABSTRACT

The present paper includes recent research works on the estimation of physical properties like equivalence ratio and heat release rate of flame through chemiluminescence measurement. Modern combustion devices require a precise control to increase combustion stability as well as to suppress pollutant emissions. The determination of combustion characteristics from chemiluminescence provides practical advantages over other techniques. However, the technique is dependent on equivalence ratio, combustion pressure, inlet temperature, turbulent intensity and fuel type. The intensity ratio of OH\* and CH\* has a strong relation with an equivalence ratio for methane/air premixed flames. The global measurement of chemiluminescence is accepted as a good indicator for a global heat release rate.

#### 초 록

본 논문에서는 화학발광 계측을 통한 연소화염의 당량비, 열방출율과 같은 물리량 판단에 대한 최신 연구결과를 정리 분석하였다. 현대의 연소장치는 연소의 동적 안정성 증대 및 공해물질 배출억제를 위해 세밀한 제어가 필요하다. 화학발광 세기 계측을 통한 물리량 파악은 그 적용에 있어서 많은 상대적 장점을 지니고 있다. 그러나 본 방법은 당량비, 연소압력, 입구온도, 난류세기, 연료 종류 등에 의해 많은 영향을 받는다. 연구결과를 종합하면, 메탄/공기 예혼합 화염에서 CH\*/OH\*가 연료 과농 조건을 제외하고 당량비와 밀접한 관계가 있다. 또한 넓은 공간에서 측정된 OH\*, CH\* 신호는 전체 열방출율과 비례관계를 갖는 것으로 판단된다.

**Key Words:** Chemiluminescence(화학발광), Equivalence Ratio(당량비), Heat Release Rate(열방출율), Measurement(계측), Optical Sensor(광학 센서)

Received 8 November 2013 / Revised 6 January 2014 / Accepted 14 January 2014

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548 / <http://journal.kspe.org>

## 1. 서 론

동력시스템을 구성하는 연소장치는 환경오염 물질 생성억제와 에너지 소모 절감을 위해, 열효율 증대를 목적으로 지속적으로 더 높은 압력 [1,2]과 터빈 입구 온도[3]에서 작동하도록 요구되고 있다. 이 같은 고성능, 고효율 연소장치가 설계 요구대로 장시간동안 안정적으로 작동할 수 있기 위해서는 무엇보다도 화염의 정확한 상태를 감시할 수 있는 기술이 필요하다[4]. 연소장치의 능동제어 및 감시 등을 목적으로 화염 상태를 실시간으로 파악할 수 있는 기술이 요구된다. 다양한 연소장치에서 형성되는 화염의 상태를 파악하기 위한 모니터링 기법의 필요성은 더욱 증가하고 있다. 환경악화에 따른 이산화탄소 저감을 위해서 연소 장치 성능 증대 시 발생하는 연소의 불안정을 감시하고 필요시에 능동적인 억제를 실시하기 위해서는 정확한 화염 감시기술이 필수적이다[5,6]. 예를 들어 희박 예혼합 화염 기술을 적용한 지상발전용 가스터빈 연소기에서 환경오염 가스 배출을 조절하기 위해서는 공연비 제어가 필수적이며, 고압 고온에서 작동하는 고에너지 밀도의 연소 환경을 갖는 액체로켓엔진 연소기에서 흔히 발생하는 고주파 연소불안정을 억제하기 위해 연소의 동적 특성을 파악하기 위한 계측 기술이 또한 필요하다.

연소의 물리적 특성 파악을 위한 계측 방법으로는 능동적인 방법과 수동적인 방법이 있을 수 있다. 능동적인 방법은 외부 또는 인위적인 에너지를 이용하여 연소의 물리 특성을 파악하는 것이며, 수동적인 방법은 연소 자체에서 방출되는 에너지를 감지하여 물리 특성을 파악하기 위한 노력을 기울이는 것이다. 열전대를 이용한 온도 계측이나 스트레인 게이지 방식을 이용한 압력 측정 또는 압전 현상을 이용한 압력 섭동 계측 등과 같이 상대적으로 적용이 용이한 계측 방법 외에도 광학적인 방법을 이용하여 연소 특성을 파악할 수 있다. 화염의 물리적 상태를 계측하기 위해서는 온도, 압력 등을 측정하는 방법 등이 있겠으나, 화염에 물리적 간섭을 일으키지 않는 비접촉식 방법이 선호된다. 비접촉식 계측 방법

으로는 레이저 등의 외부 광원을 이용한 방법과 화염 자체로부터 발생하는 자발광을 활용한 방법이 있다[7].

광학적 방법을 이용하는 경우에도 레이저나 할로겐램프 등을 외부 광원을 이용하여 온도, 압력, 가스 성분 등을 측정하는 방법과 화염에서 자체적으로 발생하는 광에너지 특성을 분석하여 물리적 성질을 파악하는 기법으로 나눌 수 있다. 연소 화염의 물리적 특성을 측정하기 위해서는 앞에서 언급한 두 가지 방법을 적용할 수 있는데, 기법의 특성상 외부의 광원을 적용하는 경우 계측 장치 또는 시스템이 복잡해질 수밖에 없는 단점이 있다. 따라서 압력 센서나 열전대와 같이 상대적으로 센서의 크기와 구성이 간단한 형태를 유지하기 위해서는 수동적인 계측 방법을 선택해야 한다[8].

위와 같은 이유로 연소장치 내부에서 발생하는 고온 화염의 화학반응으로 방출되는 열에너지에 의해 형성되는 화염의 자체발광, 즉 화학발광을 이용하여 연소가 지니고 있는 물리적 특성을 파악하거나 화염 유동을 가시화하고자 하는 노력은 오랜 기간 계속되어왔으며 그 연구 결과의 양도 방대하다[9-14]. 이와 같은 연구 및 개발 과정에서 주요 관심대상이 되는 화학발광 성분으로는  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$ ,  $\text{C}_2^*$ ,  $\text{CO}_2^*$ 가 있다.

본 논문의 목적은 방대한 연구가 진행된 화학발광과 관련된 화학 반응식 연구, 화학발광 물질의 생성 메커니즘 연구등과 같은 기초적인 연구에 대한 것이 아니며, 연소 화학발광 특성을 응용하여 현대 연소장치에서의 궁극적인 연소제어 및 감시에 활용하기 위해 어떠한 접근 방법이 적용되었는지에 대한 최신 연구 동향을 파악하고, 더 나아가 향후 연구를 어떻게 전개해나갈지 방향 설정과 주요 극복 과제에 대한 논의를 수행하였다.

## 2. 화학 발광

화학발광은 화학반응 즉 연소로부터 발생하는 열에너지에 의해 고에너지 상태(high energy

state)로 가진(excited)된 분자(molecules)들이 저 에너지 상태(low energy state)로 변환하면서 배출하는 빛(light)을 의미한다. 탄화수소 계열의 연료와 공기의 연소 과정에서 생성되어 화학발광을 야기하는 주요 분자들로는 CH\*, OH\*, C<sub>2</sub>\*, CO<sub>2</sub>\*등이 있다. 이러한 분자들(X\*)이 에너지 상태를 바꾸면서(X\* → X + hν) 자연 방출하는 빛(hν)은 각 분자마다 특정한 파장을 가지고 있으며 이를 화학발광이라 칭한다. 각 분자에 따른 화학발광 파장 값을 Table 1에 수록하였다. 일반적인 화염 스펙트럼을 기존 연구결과로부터 Fig. 1과 같이 인용하여 도시하였다.

탄화수소/공기 화염에서 화학발광을 일으키는 주요 래디칼(radical)의 생성메커니즘에 대해서는 여전히 연구가 진행되고 있는 상황이지만 현재까지 밝혀진 주요 메커니즘을 조사해서 정리하면 아래와 같으며, OH\*, CH\*, C<sub>2</sub>\*의 생성관계를 도식화하면 Fig. 2에서와 같다.

Table 1. Chemiluminescence radicals and their spontaneous emission wavelengths[4,8].

Species	Wavelength (nm)
OH*	282.9, 308.9
CH*	387.1, 431.4
C <sub>2</sub> *	513, 516.5
CO <sub>2</sub> *	350-500 (broadband)

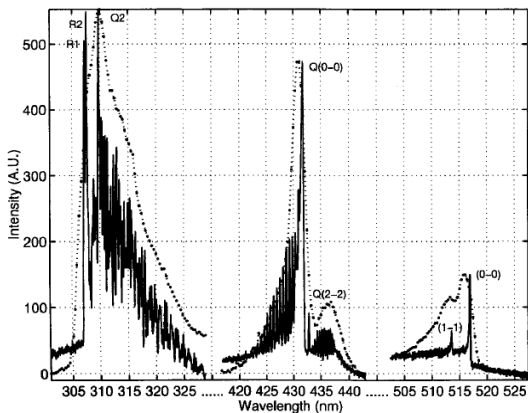
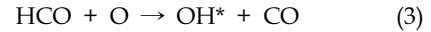
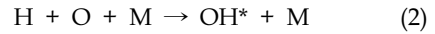
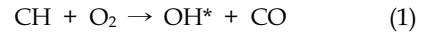


Fig. 1 Emission spectra for OH\*, CH\* and C<sub>2</sub>\* (left to right) of premixed methane/air flame[15].

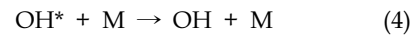
### 21 OH\* 생성 메커니즘

탄화수소 화염에서 OH\* 생성에 주로 기여하는 화학 반응식은 첫 번째에 나열한 Eq. 1과 같다[16-18].

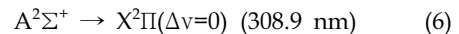
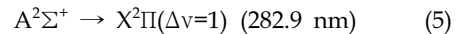


두 번째 반응식 Eq. 2를 통한 OH\* 생성은 수소/메탄 혼합기체 화염에서 이루어지는 것으로 보고되었다[19,20]. 위의 두 반응식 외에 HCO와 산소원자의 반응에 따른 일산화탄소와 OH\* 생성 메커니즘(Eq. 3)이 거론되기도 하나, 일반적인 경우로 받아들여지고 있지는 않다[21].

위와 같은 반응과정에 의해 생성된 OH\*가 자연방출로 광자를 배출하는 파장이 282.9, 308.9 nm에 해당한다. 또는 third body와의 충돌감쇄(collisional quenching)에 의해서도 Eq. 4에서와 같이 저전위상태가 되는데 이때는 화학발광이 발생하지 않는다. 충돌감쇄에 참여하는 분자(M)로는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>가 있다[22].

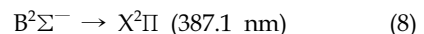
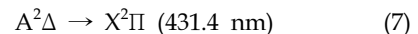


주요 화학발광을 방출하는 에너지 전위 변환은 다음과 같다[8].



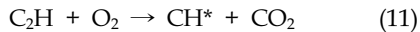
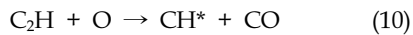
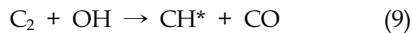
### 22 CH\* 생성 메커니즘

예혼합 화염에서 강하게 생성되는 CH\*에 대해 살펴보면 다음과 같다. CH\*는 자외선과 가시광선 파장대역에서 화학발광을 야기하는데, 주요 화학발광에 대한 에너지 전위 변환은 다음과 같다[8].



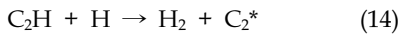
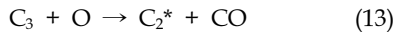
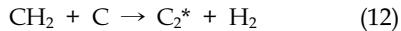
위에서 첫 번째 에너지 전위 변환이 주로 발

생하게 되는데 화염 스펙트럼에서 보듯이 431.4 nm 대역의 푸른색 빛에너지가 가장 강하게 발생한다. 두 번째 전위 변환(CH(B-X))은 전체 CH\* 화학발광의 약 20%를 차지한다[21]. 탄화수소 연료 연소과정에서 CH\* 형성에 관계하는 화학식은 다 수가 존재하지만 주로 영향을 미치는 화학식은 다음과 같은 세 가지(Eq. 9-11)라 볼 수 있다[18,19].



### 2.3 C<sub>2</sub>\* 생성 메커니즘

C<sub>2</sub>\* 생성 메커니즘에 대한 연구결과는 OH\*와 CH\*에 비해 상대적으로 많지 않으며, 더욱 명확히 규명된 것이 없다. 몇몇의 연구자에 의해 C<sub>2</sub>\* 생성 메커니즘이 아래와 같이 제시되었다[18].



위의 반응식 Eq. 12는 Gaydon[19]에 의해 제시되었고, Eq. 13은 Savadatti와 Broida[23]에 의해 제시되었다. 이외에도 C<sub>2</sub>H와 H간의 반응식(Eq. 14)도 제시되었으나[19], 단지 아세틸렌 화염에서 아주 적은 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다[24]. C<sub>2</sub>\*의 대표적인 화학발광 에너지 전위 변화는 swan band로 알려진 다음의 에너지 변화와 같다[8,19].

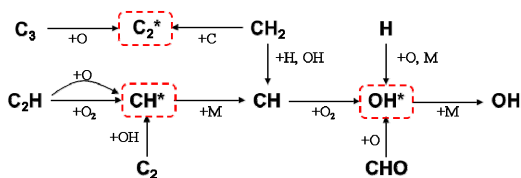
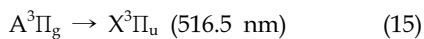


Fig. 2 Reaction paths leading to the creation of chemiluminescence radicals.

### 3. 연구 동향

#### 3.1 당량비(equivalence ratio) 계측

당량비 계측을 목적으로 화학발광 신호를 활용하기 위한 연구는 산화질소 저감을 위해 희박 예혼합 운전조건에서 천연가스를 연료로 하는 지상발전용 가스터빈 연소기에 적용을 목표로 진행되었다. 이 같은 이유로 예혼합 메탄 화염에 대한 연구가 주로 이루어졌다. 최근 주목할 만한 연구결과를 정리하면 다음과 같다.

Docquier 등[15]은 예혼합 메탄/공기 화염에서 연소 압력(1-10bar)과 당량비(0.6-1.1) 변화에 따른 OH\*, CH\*, C<sub>2</sub>\*를 포함한 화학발광의 특성 변화를 관찰하였다. 각각의 래디컬의 화학발광 특성은 서로 다른 경향을 보였는데, 래디컬에서 발생하는 화학신호는 압력과 밀접한 상관관계가 있으며, OH\*는 희박연소에서, 그리고 CH\*와 C<sub>2</sub>\*는 좀 더 농후한 연소에서 지시값(indicator)으로서 적당한 값을 보였다. 따라서 전체 당량비 범위를 포함하기 위해서는 두 개 또는 세 개의 래디컬 신호를 활용하는 것을 제시하였다. 압력 증가에 따라 OH\* 신호는 상대적으로 감소하여 10 bar일 시 1 bar 신호 대비 0.2 수준 이하가 되며, 압력에 따른 CH\*, C<sub>2</sub>\*의 신호 세기 변화가 OH\*보다 상대적으로 적은 것으로 보고하였다.

Kojima 등[22]은 이차원 층류 메탄/공기 화염에서 섹수차를 제거하고 공간적 분해능을 높이기 위해 Cassegrain 광학[25]을 적용하여, OH\*, CH\*, C<sub>2</sub>의 화학발광 세기를 측정하였으며, 그 결과로 당량비 1.35 이하 조건에서 OH\*/CH\* 신호값이 당량비와 강한 상관관계가 있음을 밝혔다. 비슷한 시기에 다른 연구그룹에 의해 수행된 결과도 CH\*/OH\* 신호 세기가 당량비 범위 0.6과 1.2사이에서 당량비에 따른 증가 추세를 보이는 것으로 보고하였다[26].

Nori와 Seitzman[27]은 CH\*/OH\* 신호세기가 희박 메탄 연소기에서 제한된 압력과 반응물 온도 조건에서 당량비 측정에 효과적이라고 하였다. Orain과 Hardalupas[28]는 예혼합 대향류(counterflow) 화염에서 프로판, 아이소옥탄, 에탄올, 메탄올 등의 다양한 연료를 적용하여

OH\*, CH\*, C<sub>2</sub>\*의 화학발광을 측정하였다. 화학발광세기 측정 결과로부터 화염으로부터 발생하는 열방출율(heat release rate)을 지시하는 것은 연료 종류와 밀접한 관계를 갖는 것으로 결론지었다. 프로판과 아이소옥탄의 경우, OH\*/CH\*의 세기가 당량비 증가에 따라 감소하는 결과를 도출하였다. 연료가 알케인(alkane) 계통인지 아니면 알코올 계통인지에 따라 화학발광의 세기 특성이 다르다고 보고하였다.

Tripathi 등[29]은 예혼합 메탄/공기 화염에서 당량비를 결정할 수 있는 다중 파장(multi-wavelength 또는 multivariate) 계측 방법 적용을 시도하였다. 희박 조건과 연료 과잉 조건에서 화염 스펙트럼으로부터의 CH\*, OH\*, C<sub>2</sub>\*, 그리고 CO<sub>2</sub>\*의 화학발광 신호의 최대 세기를 구했으며, OH\*/CH\* 화학발광 세기의 비를 구하였다. Hardalupas 등[30]이 내린 결론과 마찬가지로 특히 연료 농후조건에서 OH\*/CH\* 세기 비가 당량비 예측에 효과적이지 못하다고 결론을 지었다.

화학발광 신호의 실용적 활용을 위한 주요 연구 결과로는 유럽에서 FLAMESEEK이라고 명명된 가스터빈 연소기의 화염 화학발광을 이용한 센서 개발 연구가 있다[30]. Fig. 3에 도시한 본 센서 시스템은 NO<sub>x</sub> 발생이 주요 관심사인 희박 예혼합 연소기에서 화염의 위치와 연료와 공기의 혼합정도, 그리고 당량비를 계측하도록 개발되었다. 이들이 개발한 센서는 Kojima 등[22]의 연구에서와 같이 Cassegrain 광학을 기반으로 화염으로부터 발생하는 화학발광 신호를 수집하도록 고안되었다. 메탄/공기 그리고 메탄/물/공기 화염에서의 OH PLIF (planar laser induced fluorescence) 결과와 센서로부터 OH\* 화학발광 결과를 비교하였다. OH\*/CH\* 세기의 신호를 이용하여 당량비를 측정할 수 있는 센서 개발 가능성을 도출하였다. 이들이 개발한 센서의 문제점은 희박 조건과 완전 연소 조건에서는 높은 정확도로 당량비를 측정할 수 있었으나, 농후 연소 조건에서는 정확도가 낮아지는 것이었다.

이와 같은 연구결과를 종합해보면, CH\*, OH\*, C<sub>2</sub>\*, CO<sub>2</sub>\*등의 다양한 라디칼로부터 방출되는 화

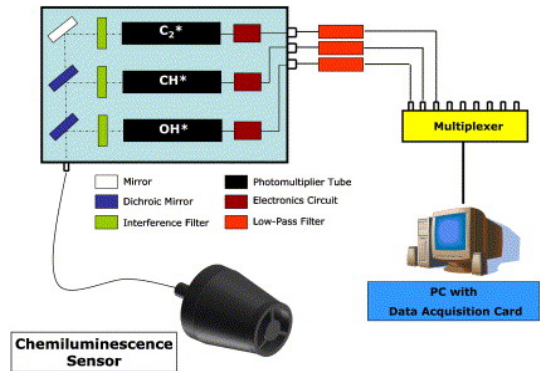


Fig. 3 The chemiluminescence sensor and the photo detector unit[30].

학발광 세기를 측정하여 당량비 계측 신호로 활용하고자 하는 시도가 이루어졌으며, 연구 조건에 따라 그 가능성을 발견하였다. 이들 신호와 당량비와의 관계는 화염 당량비, 연소 압력, 연료 등에 의해 영향을 받는 것으로 파악되었다. 단순하게 단일 성분으로부터 발생하는 화학발광 신호보다는 복수의 라디칼로부터 발생하는 신호를 조합하여 필요에 맞는 지시값을 도출하는 것이 타당한 것으로 판단된다. 또한 더불어 연료 종류에 의한 영향 특성을 살펴볼 필요가 있는 것으로 결론지을 수 있다.

### 3.2 열방출율 (heat release rate) 계측

화염의 열방출율은 단위 부피와 시간 당 반응으로부터 발생하는 열로서 정의되며, 그 단위는  $J/(m^3 \cdot s)$ 가 된다. 열방출율은 화염 당량비, 연료 유량, 온도, 압력, 그리고 국부위치에서의 화염 strain rate, 그리고 연료 종류에 영향을 받는다. 이전 연구 결과에 따르면, 화학발광 세기와 연료 유량 간에 선형적 비례 관계가 있음을 보고하였다.

Strain rate이 증가하면, 화염은 좀 더 강한 난류 특성을 가지며, 반응율이 증가하고 따라서 열방출율도 증가한다. 그러나 strain rate이 더욱 증가하면, 화염은 소멸이 시작되며, 감소되는 반응율로 인해 열방출율이 감소된다[32].

탄화수소 화염에서의 화학발광, 특히 OH\*와 CH\* 신호세기가 열 발생을 정성적으로 간접적

으로 지시하는 값으로 여겨져 왔다. 이 같은 이유로 OH\*, CH\* 이미징이나 신호 계측 기법을 활용하여 열방출율을 간접적으로 이해하는 방법이 널리 사용되었다.

Lawn[31]은 OH\* 화학발광 신호(307 nm)를 메탄/프로판 예혼합 난류화염에서 90도 각도를 두고 복수의 신호를 계측하여 cross-correlation 테크닉을 통해 이 신호 값의 곱셈값이 국부 화염에서 열 발생을 대표한다는 실험 결과를 발표하였다.

Hardalupas와 Orain[32]는 천연가스를 이용한 예혼합 대향류 버너에서 가스 출구 속도를 변경하여 strain rate을 변경하는 방법으로 OH\*, CH\*, CO<sub>2</sub>\*에서 방출되는 화학발광과 열방출율간의 관계를 파악하였다. C<sub>2</sub>\*를 제외하고 OH\*, CH\*, CO<sub>2</sub>\* 화학발광이 열방출율의 좋은 지시값이라고 하였다. OH\*/CH\*의 신호 세기가 화염 strain rate에 관련이 없다고 주장하였다.

Balachandran 등[33]은 에틸렌/공기 예혼합화염에서 동시에 OH, CH<sub>2</sub>O PLIF 계측을 실시하여 국부 열방출율을 도출하였다. OH PLIF로부터 산출한 화염면 밀도(flame surface density) 결과가 국부 열방출율과 잘 일치하는 사실로부터 OH PLIF 계측 데이터로부터 계산한 화염 면적 값이 열방출율을 예측하는데 충분하다고 하였다.

실제 화염에서 시간과 공간 분해능을 갖는 열 발생 값을 획득하기 위해서는 각 국부 위치에서 가스 밀도, 비열, 유속 그리고 온도 값이 필요하다. Lauer와 Sattelmayer[34]는 OH PLIF, PIV (particle imaging velocimetry), OH\*/CH\* 화학발광 계측을 통해 연소 반응율, 가스 유속, 당량비를 각각 계측하여 시간과 공간 분해능을 갖는 열방출율 값을 도출하였다. 동일 저자의 다른 연구에서는 전체 열방출율은 전체 OH\*나 CH\* 신호와 비례관계를 갖지만, 국부적인 공간에서 열방출율은 그렇지 못하다고 보고하였다[35].

Kathropia 등[36]은 예혼합 메탄 화염 조건에서 상세 화학반응식 계산에 의한 최대 열 발생 위치와 화학발광 분자 농도의 최대값 위치에 대한 연구 결과에 의하면 C<sub>2</sub>\*을 제외하고 OH\*와

CH\*가 열 발생 위치를 지시할 수 있다고 하였다.

Nori와 Seitzman[27] 또한 CH\* 화학발광의 세기와 열 방출간의 관계가 당량비, 압력, 온도, strain에 영향을 받지만, 고압에서는 당량비와 strain의 영향이 줄어들어, CH\* 세기를 고압연소기에서는 열 방출을 측정하는 신호로 사용할 수 있다고 하였다. 또한 반응물 온도 증가 또한 strain의 화학발광 신호에 대한 영향을 감소시켜준다고 하였다.

시기적으로 앞서서 위의 연구 결과들과 상반된 결과가 Najm 등[37]에 의해 발표되었다. 질소 희석 메탄/공기 화염에서 화학 반응식을 포함한 2차원 유동 계산과 HCO PLIF 실험 비교 결과에 의하면 여타 이전에 연구된 화학발광 데이터에 비해 HCO의 물분율이 특히 strain rate이 큰 유동조건에서 화염 열방출을 지시에 있어서 효과적이라고 보고하였다.

정리하면 화학발광을 계측하여 화염의 국부 열방출율을 계측하고자 하는 시도가 다수 있었으나 결론적으로 국부적인 공간에서 열방출율을 화학발광을 통해 계측하는 것은 적합한 방법이 아닌 것으로 보인다. 반면에 전체 열방출율은 넓은 공간에서 측정된 OH\*, CH\* 신호와 비례관계를 갖는 것으로 파악된다.

### 3.3 액체연료 연소 화학발광

상대적으로 메탄 화염에 비해 액체연료(특히 케로신) 화염에서 화학발광에 대한 기존 연구 결과는 많지 않다. 그러나 항공용 엔진과 우주발사체에 적용되는 로켓엔진 등은 케로신 계열의 액체연료를 사용하고 있어 이에 대한 이해가 필요하다.

Tsushima 등[38]은 케로신 분무 액적이 화염에서 어떻게 변하는지 살펴보고자 OH\*와 CH\* 화학발광, 그리고 레이저를 이용한 mie-scattering 신호를 동시에 측정하였다.

Muruganandam 등[26]은 n-heptane을 사용한 와류 연소기에서 CH\*, OH\*, C<sub>2</sub>\* 화학발광을 측정하는 실험을 실시하여, Fig. 4에 도시한 것과 같이 정상상태에서 열방출율을 지시하기 위해

OH\*, CH\*를 좁은 당량비 범위에서 활용할 수 있다고 보고 하였다.

Nori[39]는 케로신의 한 종류인 Jet-A 연소 화학발광에 대한 연구를 실시하였다. 대기압에서 실시된 Jet-A 연료의 층류 예혼합 화염에 대한 화학발광 실험 결과는 CH\*/OH\* 화학발광 세기가 당량비 대비 증가세에 있는 것으로 실험 결과를 도출하였다. 이와 같은 결과는 기존의 기체 연료를 사용한 결과와 유사하다. CH\* 화학발광의 경우, 연소압력이 상승하였을 때 당량비 의존도가 줄어든다. 반응물 온도 증가는 CH\* 화학발광의 세기를 증가시킨다. 본 연구결과에 의하면 정격화된(normalized) OH\*와 CH\* 신호세기는 대기압 조건에서 strain rate에 따라 증가하는데 고압 고온 입구조건에서는 strain rate 의존도가 사라진다.

Frenillot 등[40]은 항공기 엔진을 모의한 실험용 가스터빈 엔진에서 Jet A-1/공기 화염에서 CH\* 화학발광을 431 nm narrow band pass filter와 ICCD 카메라를 이용하여 측정하였다.

Nakamura 등[41]은 고압 연소실에서 케로신을 산소와 반응시켜 연소실험을 실시하였다. 케로신 분무와 기체산소간의 연소를 연소실에서 진행시켜 연소압력을 0.1에서 1.0 MPa까지 변화시켜 가면서 실험을 진행하였다. 화염의 emissions spectra를 계측하였는데, 연소 압력이 증가할수록 CH\*와 C<sub>2</sub>\*에서 발생하는 화학발광이 soot radiation에 묻혀서 spectra 상에서 나타나지 않는다고 보고하였다.

Khalil과 Gupta[42]는 케로신 화염에서 반응존(reaction zone)의 특성을 살펴보기 위해 OH\* 화학발광을 활용하였다. ICCD 카메라와 307 nm를 중심 파장으로 갖는 narrow band filter를 활용하여 OH\* 화학발광 이미지를 측정하였다.

많지 않은 탄화수소 액체연료 화염에서 화학발광 관련 기존 연구결과를 종합하면, 기체연료 화염에서와 같이 OH\*, CH\*로부터 발생하는 화학발광 신호세기와 열방출을 등과 같은 물리량간의 관계 파악이 있었으며 이차원적 화염 이미지 계측을 활용하고자 하는 노력이 있었다고 할 수 있다.

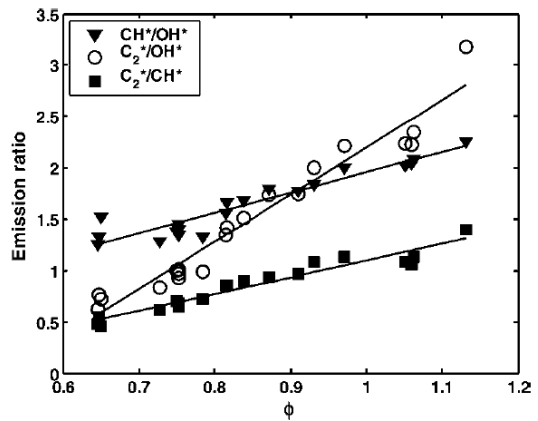


Fig. 4 Volume integrated emission ratios (n-heptane combustion). Emission ratio indicates the ratio of chemiluminescence intensities[26].

#### 4. 국내 관련연구

국내에서도 화학발광 현상과 관련된 연구가 다수 이루어졌는데 주요 연구결과를 살펴보면 다음과 같다.

다색분광기(spectrograph)를 이용해 축대칭 부분 예혼합 메탄 및 프로판 화염에서 발생하는 화학적 발광에 대한 실험을 통해 CH\* 및 C<sub>2</sub>\*에서 발생하는 화학적 자발광의 스펙트럼을 분석하여 래디컬의 반경방향 분포를 파악하는 기초 연구를 수행하였다. 그 결과로 반경방향으로 C<sub>2</sub>\*는 CH\* 분포와 거의 같은 위치에 존재하고 있음을 밝혔다[43]. 부분 예혼합 층류 화염에서 발생하는 화학적 자발광과 온도의 상관관계 파악을 위한 연구가 수행되었다. 다양한 래디컬에서 발생하는 화학적 자발광의 세기를 측정하기 위해 특정 bandpass를 갖는 광학필터와 ICCD 카메라를 이용해 이차원적 데이터를 획득하였다. 실험을 통한 이차원 이미지 결과에 따르면 CH\*/OH\* 세기비가 당량비와 비례함을 보였다 [44]. 가스터빈 연소기를 모의하는 와류가 존재하는 모형 덤프 연소기에서 실험인자들을 변화시켜 연소 특성이 변화하는 가운데 고속 ICCD를 이용한 이미지 계측을 수행하였다. 천연가스를 연료로 하는 화염의 화학발광 이미지를 통해

열방출율을 도출하였는데 이는 압력섭동과 동기 화됨을 관찰하였다[45]. 연소기에 적용할 수 있는 센서 구현을 위해 포토다이오드를 이용해 연소화염으로부터 발생하는 화학적 자발광을 측정 분석해 천연가스 가정용 보일러의 과잉공기비 증가에 따라 포토다이오드 신호세기가 감소하는 결과를 얻었다[46].

### 5. 맺음말

연소 화염에서 자체적으로 발생하는 자발광 특성을 활용하여 연소 화염의 당량비, 열방출율 등의 물리적 특성을 파악하고자 하는 시도는 지속적으로 있어왔다. 그중에서 화학반응열에 의해 가진된 라디칼의 에너지 전위 변환으로부터 발생하는 화염의 자발광 즉 화학발광을 활용한 당량비, 열방출율 계측에 대한 연구가 주로 이루어졌다. 고효율 연소장치의 동적인 안정성을 증대하고 공해물질 생성을 억제하기 위해 실시간으로 연소 특성을 파악하여 제어하는 기술의 필요성이 날로 증가하고 있다.

화학발광 계측을 통한 당량비 측정 연구의 경우, 대다수의 연구가 메탄/공기 예혼합 화염을 대상으로 이루어졌다. 다수의 연구자들이 당량비가 1.2 이하의 조건에서  $CH^*$ 와  $OH^*$ 의 화학발광 신호의 비율과 당량비 간에 밀접한 관계가 있음을 밝혔다. Cassegrain 광학을 이용하여 화염의 국부 당량비를 파악하고자 하는 시도가 있었으며, 연료 종류와 연소 압력 변화에 화학발광 신호가 영향 받고 있음을 확인하였다.

화염의 열방출율은 화염 당량비, 연료 유량, 온도, 압력, 그리고 국부 화염 strain rate, 그리고 연료 종류에 영향 받는다. 화학발광을 통해 화염의 국부 열방출율을 계측하고자 하는 시도가 있었다. 그러나 전체 열방출율은 넓은 공간에서 측정된  $OH^*$ ,  $CH^*$  신호와 비례관계를 갖지만, 국부적인 공간에서 열방출율은 그렇지 못한 것으로 보인다.

자외선 영역대의 화학발광 계측으로 연소를 제어하는 기술은 현재 예혼합 희박연소 가스터

빈 연소기에 적용이 되고 있다. 따라서 현재까지의 관련연구는 메탄/공기와 같이 상대적으로 광학적 두께가 얇은 화염에서 진행되었으나, 항공용 엔진, 로켓엔진 등에 사용되는 액체연료 화염에서의 연구는 부족한 편이라 할 수 있다. 또한 화학발광을 활용한 센서를 개발하기 위해서는 연료의 종류, 연료와 산화제의 온도, 난류의 세기, 연소 압력등과 같은 적용 조건에 대한 고려와 함께 광학 신호에 대한 수집과 분석 방법에 대한 연구가 필요한 것으로 사료된다. 화학발광 계측이 아닌 적극적 계측방법으로는 수동적인 접근 방법이 아닌 파장 가변용 다이오드 레이저 흡수 분광법(tunable diode-laser absorption spectroscopy, TDLAS)등을 적용할 수 있다.

### 후 기

본 연구는 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단(과제번호:2013R1A1A2005304)과 한국항공우주연구원 주요사업 위탁과제, “고성능 액체엔진 연소기에서 열 발생 섭동 계측을 위한 광학 프로브와 신호 분석 방법 개발”의 지원으로 수행되었음을 알립니다.

### References

1. Correa, S.M., "Power Generation and Aeropropulsion Gas Turbines: From Combustion Science to Combustion Technology," *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, pp. 1793-1807, 1998.
2. Smith, J.J., Schneider, G., Suslov, D., Oswald, M., and Haidn, O., "Steady-State High Pressure LOx/H<sub>2</sub> Rocket Engine Combustion," *Aerospace Science and Technology*, Vol. 11, pp. 39-47, 2007.
3. Lieuwen, T., Chang, M. and Amato, A., "Stationary Gas Turbine Combustion:



- Technology Needs and Policy Considerations," *Combustion and Flame*, Vol. 160, pp. 1311-1314, 2013.
4. Ballester, J. and García-Armingol, T., "Diagnostic Techniques for the Monitoring and Control of Practical Flames," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 36, pp. 375-411, 2010.
  5. Swell, J.B. and Sobieski, P.A., "Monitoring of Combustion Instabilities: Calpine's Experience," in *Combustion Instabilities in Gas Turbine Engines: Operational Experience, Fundamental Mechanisms, and Modeling*, eds. Lieuwen, T.C. and Yang, V., Vol. 210, Progress in Astronautics and Aeronautics, pp. 147-162, 2005.
  6. Goy, C.J., James, S.R., and Rea, S., "Monitoring Combustion Instabilities: E.ON UK's Experience," in *Combustion Instabilities in Gas Turbine Engines: Operational Experience, Fundamental Mechanisms, and Modeling*, eds. Lieuwen, T.C. and Yang, V., Vol. 210, Progress in Astronautics and Aeronautics, pp. 163-175, 2005.
  7. Eckbreth, A., *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Abacus Press, Cambridge MA, 1988.
  8. Docquier, N. and Candel, S., "Combustion Control and Sensors: a Review," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 28, pp. 107-150, 2002.
  9. Poinot, T.J., Trouve, A.C., Veynante, D.P., Candel, S.M., and Esposito, E.J., "Vortex-driven Acoustically Coupled Combustion Instabilities," *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 177, pp. 265-292, 1987.
  10. Yu, K.H., Trouve, A., and Daily, J.W., "Low-frequency Pressure Oscillations in a Model Ramjet Combustor," *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 232, pp. 47-72, 1991.
  11. Samaniego, J.M., Yip, B., Poinot, T., and Candel, S., "Low-Frequency Combustion Instability Mechanisms in a Side-Dump Combustor," *Combustion and Flame*, Vol. 94, pp. 363-380, 1993.
  12. Richards, G.A., Janus, M., and Robey, E.H., "Control of Flame Oscillations with Equivalence Ratio Modulation," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 15, pp. 232-240, 1998.
  13. Broda, J.C., Seo, S., Santoro, R.J., Shirhattikar, G., and Yang, V., "An Experimental Study of Combustion Dynamics of a Premixed Swirl Injector," *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, pp. 1849-1856, 1998.
  14. Lee, S.-Y., Seo, S., Broda, J.C., Pal, S., and Santoro, R.J., "An Experimental Estimation of Mean Reaction Rate and Flame Structure during Combustion Instability in a Lean Premixed Gas Turbine Combustor," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 28, pp. 775-782, 2000.
  15. Docquier, N., Belhafaoui, S., Lacas, F., Darabiha, N., and Rolon, C., "Experimental and Numerical Study of Chemiluminescence in Methane/Air High-Pressure Flames for Active Control Applications," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 28, pp. 1765-1774, 2000.
  16. Krishnamachari, S.L.N.G. and Broida, H.P., "Effect of Molecular Oxygen on the Emission Spectra of Atomic Oxygen-Acetylene Flames," *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 34, No. 5, pp. 1709-1711, 1961.
  17. Higgins, B., McQuay, M.Q., Lacas, F., Rolon, J.C., Darabiha, N., and Candel, S., "Systematic Measurements of OH Chemiluminescence for Fuel-Lean, High-Pressure, Premixed, Laminar Flames," *Fuel*, Vol. 80, pp. 67-74, 2001.

18. Kathrotia, T., *Reaction Kinetics Modeling of OH\*, CH\*, and C<sub>2</sub>\* Chemiluminescence*, Ph. D. Dissertation, Heidelberg University, May, 2011.
19. Gaydon, A.G., *The Spectroscopy of Flames*, Wiley, New York, 1974.
20. Yoo, S.W., Law, C.K., and Tse, S.D., "Chemiluminescent OH\* and CH\* Flame Structure and Aerodynamic Scaling of Weakly Buoyant, Nearly Spherical Diffusion Flames," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 29, pp. 1663-1670, 2002.
21. Smith, G.P., Luque, J., Park, C., Jeffries, J.B., and Crosley, D.R., "Low Pressure Flame Determinations of Rate Constants for OH(A) and CH(A) Chemiluminescence," *Combustion and Flame*, Vol. 131, pp. 59-69, 2002.
22. Kojima, J., Ikeda, Y., and Nakajima, T., "Basic Aspects of OH(A), CH(A), and C<sub>2</sub>(d) Chemiluminescence in the Reaction Zone of Laminar Methane-Air Premixed Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 140, pp. 34-45, 2005.
23. Savadatti M.I. and Broida H.P., "Spectral Study of Flames of Carbon Vapor at Low Pressure," *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 45, No. 7, pp. 2390-2396, 1966.
24. Ferguson, R.E., "On the Origin of the Electronically Excited C<sub>2</sub>\* Radical in Hydrocarbon Flames," *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 23, No. 11, pp. 2085-2089, 1955.
25. Akamatsu, F., Wakabayashi, T., Tsushima, S., Katsuki, M., Mizutani, Y., Ikeda, Y., Kawahara, N., and Nakajima, T., "The Development of a Light-Collecting Probe with High Spatial Resolution Applicable to Randomly Fluctuating Combustion Fields," *Measurement Science and Technology*, Vol. 10, pp. 1240-1246, 1999.
26. Muruganandam, T.M., Kim, B.-H., Morrell, M.R., Nori, V., Patel, M., Romig, B.W., and Seitzman, J.M., "Optical Equivalence Ratio Sensors for Gas Turbine Combustors," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 30, pp. 1601-1609, 2005.
27. Nori, V.N. and Seitzman, J.M., "CH\* Chemiluminescence Modeling for Combustion Diagnostics," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 32, pp. 895-903, 2009.
28. Orain, M. and Hardalupas, Y., "Effect of Fuel Type on Equivalence Ratio Measurements using Chemiluminescence in Premixed Flames," *Comptes Rendus Mecanique*, Vol. 338, pp. 241-254, 2010.
29. Tripathi, M.M., Krishnan, S.R., Srinivasan, K.K., Yueh, F.-Y., and Singh, J.P., "Chemiluminescence-based Multivariate Sensing of Local Equivalence Ratios in Premixed Atmospheric Methane-Air Flames," *Fuel*, Vol. 93, pp. 684-691, 2012.
30. Hardalupas, Y., Orain, M., Panoutsos, C.S., Taylor, A.M. K.P., Olofsson, J., Seyfried, H., Richter, M., Hult, J., Aldén, M., Hermann, F., and Klingmann, J., "Chemiluminescence Sensor for Local Equivalence Ratio of Reacting Mixtures of Fuel and Air (FLAMESEEK)," *Applied Thermal Engineering*, Vol. 24, pp. 1619-1632, 2004.
31. Lawn, C.J., "Distribution of Instantaneous Heat Release by the Cross-Correlation of Chemiluminescent Emissions," *Combustion and Flame*, Vol. 123, pp. 227-240, 2000.
32. Hardalupas, Y. and Orain, M., "Local Measurements of the Time-Dependent Heat Release Rate and Equivalence Ratio using Chemiluminescent Emission from a Flame," *Combustion and Flame*, Vol. 139, pp. 188-207, 2004.

33. Balachandran, R., Ayoola, B.O., Kaminski, C.F., Dowling, A.P., and Mastorakos, E., "Experimental Investigation of the Nonlinear Response of Turbulent Premixed Flames to Imposed Inlet Velocity Oscillations," *Combustion and Flame*, Vol. 143, pp. 37-55, 2005.
34. Lauer, M. and Sattelmayer, T., "Heat Release Calculation in a Turbulent Swirl Flame from Laser and Chemiluminescence Measurements," *14th International Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*, 2008.
35. Lauer, M. and Sattelmayer, T., "On the Adequacy of Chemiluminescence as a Measure for Heat Release in Turbulent Flames with Mixture Ratio," *Proceedings of ASME Turbo Expo 2009*, GT2009-59631, 2009.
36. Kathropia, T., Riedel, U., and Warnatz, J., "A Numerical Study on the Relation of OH\*, CH\*, and C<sub>2</sub>\* Chemiluminescence and Heat Release in Premixed Methane Flames," *Proceedings of the European Combustion Meeting 2009*, 2009.
37. Najm, H.N., Paul, P.H., Mueller, C.J., and Wyckoff, P.S., "On the Adequacy of Certain Experimental Observables as Measurements of Flame Burning Rate," *Combustion and Flame*, Vol. 113, pp. 312-332, 1998.
38. Tsushima, S., Saitoh, H., Akamatsu, F., and Katsuki, M., "Observation of Combustion Characteristics of Droplet Clusters in a Premixed-Spray Flame by Simultaneous Monitoring of Planar Spray Images and Local Chemiluminescence," *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 1967-1974, 1998.
39. Nori, V.N., *Modeling and Analysis of Chemiluminescence Sensing for Syngas, Methane and Jet-A Combustion*, Ph.D. Dissertation, Georgia Institute of Technology, August 2008.
40. Frenillot, J.P., Cabot, G., Cazalens, M., Renou, B., and Boukhalfa, M.A., "Impact of H<sub>2</sub> Addition on Flame Stability and Pollutant Emissions for an Atmospheric Kerosene/Air Swirled Flame of Laboratory Scaled Gas Turbine," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 3930-3944, 2009.
41. Nakamura, M., Nishioka, D., Hayashi, J., and Akamatsu, F., "Soot Formation, Spray Characteristics, and Structure of Jet Spray Flames under High Pressure," *Combustion and Flame*, Vol. 158, pp. 1615-1623, 2011.
42. Khalil, A.E.E. and Gupta, A.K., "Fuel Flexible Distributed Combustion for Efficient and Clean Gas Turbine Engines," *Applied Energy*, Vol. 109, pp. 267-274, 2013.
43. Ha, K. and Choi, S., "Tomographic Interpretations of Visible Emissions from the Axisymmetric Partially Premixed Flames," *KSME Journal B*, Vol. 24, No. 6, pp. 769-776, 2000.
44. Jeong, Y.K., Jeon, C.H., and Chang, Y.J., "Evaluation of the Equivalence Ratio of the Reacting Mixture using Intensity Ratio of Chemiluminescence in Laminar Partially Premixed CH<sub>4</sub>-Air Flames," *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 30, pp. 663-673, 2006.
45. Kim, M.-K., Yoon, J., Hwang, J., and Yoon, Y., "An Experimental Study on Combustion Instability Characteristics of Various Fuel-Air Mixing Section Geometry in a Model Dump Shape Combustor," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 16, No. 4, pp. 57-69, 2012.
46. Lee, J.K., Kwon, M.J., Lee, C.Y., Kim, S.-W., and Shin, M.C., "An Experiment of

Flame Chemiluminescence Measurement for  
Real Time Air/Fuel Ratio Control,"

*Proceeding of the 45th KOSCO SYMPOSIUM,*  
pp. 29-30, 2012.