

레이저 유도 형광법(LIF)을 이용한 층류 메탄 예혼합 화염내 NO 농도측정에 관한 연구

김성욱*·진성호**·김경수**·박경석***

A Study on Measurement of NO Concentrations in Laminar Premixed CH₄/O₂/N₂ Flames by LIF

Sunwook Kim, Seongho Jin, Gyungsoo Kim and Kyoungsook Park,

Key Words : Nitric Oxide (일산화 질소), LIF (레이저 유도 형광), Equivalence Ratio (당량비), Laminar Premixed Flame (층류예혼합화염)

Abstract

In this study, quantitative nitric oxide concentration distributions are investigated in the post-flame zone of laminar premixed CH₄/O₂/N₂ flames by laser-induced fluorescence (LIF). The measurements are taken in flames for different equivalence ratios varying from 0.8~1.4, and flow rate is fixed as 5slpm. The NO A-X (0,0) vibrational band around 226 nm is excited using a XeCl excimer-pumped dye laser. Selecting an appropriate NO transition minimizes interferences from Rayleigh scattering and O₂ fluorescence. NO concentration is rised when equivalence ratios increase at different vertical distances form nozzle tip. In any case, the maximum NO concentration reaches the maximum in reaction zone.

1. 서론

최근 강화되고 있는 환경규제로 보일러, 발전 설비, 엔진등과 같은 연소장치에 의해 발생하는 대기 오염은 세계적인 문제이다. 그중에서도 NO(nitric oxide)는 주요한 공해 배출물이다. 연소 과정에서 생성되는 NO의 양을 최소화 하기 위해서는 NO의 생성과 관련하여 순간적인 분포를 측정하는 것이 필요하다.

NO 농도의 정량적 측정은 샘플링 프로브(probe)와 같은 물리적 측정법과 레이저 유도 형광(laser-induced fluorescence, LIF)법과⁽¹⁾ 같은 광학적 기술을 사용하여 얻을 수 있다. 샘플링 프로브는 레이저를 이용한 방법에 비해 사용하기 쉽

고 경제적이다. 그러나 연소과정에서 유동장에 방해를 주어 라디칼의 농도를 변화시킨다. 이런 단점들은 우수한 공간 분해능과 시간 분해능을 가진 광학적 방법을 사용하여 해결할 수 있으며, 연소 현상의 다양한 정보의 실시간 측정이 가능하다. 특히 LIF법은 연소중 생성되는 NO의 농도를 측정하는데 널리 사용된다. 미소량의 LIF 측정은 특정한 회전-진동 전이(rovibronic transition)의 에너지에 해당하는 레이저 파장으로 분자나 라디칼을 여기시키는 것이다.

이러한 LIF를 이용한 정량적인 NO의 측정이 해외의 경우 이미 많은 연구가 이루어진 반면, 국내에서는 아직 미흡한 단계로 차민석 등이 Nd:YAG 레이저와 OPP를 사용하여 226nm 파장으로 메탄 버너 화염에서 NO의 평면분포를 정성적으로 측정하였으며⁽²⁾, 임인건 등이 193nm 파장가변형 ArF 엑시머 레이저를 이용하여 프로판 버너 화염과 정적 연소실에서 NO의 평면 분포를

* 회원, 경희대학교 대학원
 ** 회원, 한국생산기술연구원
 *** 회원, 경희대학교 기계산업시스템공학부

정량적으로 측정할 예가⁽³⁾ 있다.

본 연구에서는 226nm의 XeCl 엑시머 pumped 다이 레이저를 사용하여 종류 $CH_4/O_2/N_2$ 화염에서 NO 측정을 위한 적절한 여기라인을 선정하였다. 또한 LIF를 사용하여 NO의 정량적 농도를 당량비와 화염내 위치에 따라 측정하였다.

2. 기초이론

LIF는 특정 에너지에 해당하는 레이저 파장으로 원하는 원자나 분자들을 여기시킨후 나타나는 자발방출(spontaneous emission)을 검출하여 농도나 온도를 구하는 측정법이다.

NO 형광에 있어서 주로 사용되는 여러 전이를 Fig. 1에 나타내었다. NO의 LIF 연구에 가장 광범위하게 사용된 NO 전이(transition)는 $A-X(0,0)^{(4)}$, $D-X(0,1)^{(5)}$, $A-X(0,2)^{(6)}$ 밴드이다. $A-X(0,0)$ 밴드는 226 nm 파장을 내도록 다이 레이저(dye laser)를 사용하여 여기시키는 반면, $D-X(0,1)$, $A-X(0,2)$ 는 각각 193 nm에서 ArF 과 248 nm에서 KrF 엑시머 레이저를 여기원으로 사용할 수 있다.

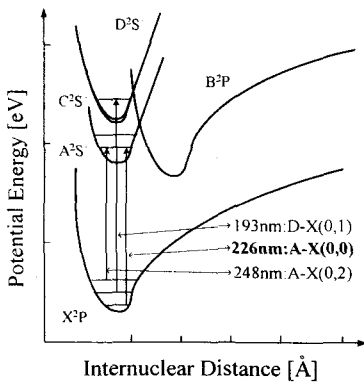


Fig. 1 Potential energy diagram of NO

본 실험에서 사용한 여기(excitation) 라인은 226 nm로서 NO 분자의 $r(0,0)$ 밴드내 특정한 회전-진동 전이에 의해 일어난다. $r(0,0)$ 밴드내의 Rayleigh 산란(scattering)을 피하기 위하여 더 높은 준위로부터 형광을 검출한다. 그러나 Rayleigh 산란을 피해도 Schumann-Runge O_2 밴드와 같은 다

른 간섭이 NO의 $A-X(0,0)$ 밴드에 걸쳐 나타나기 때문에 NO의 여기를 어렵게 한다⁽⁷⁾. 그러므로, NO 여기는 O_2 나 다른 간섭 등을 최소화하기 위하여 주의 깊게 선택하여야 한다. 게다가, 여기 전이는 가능한 다른 전이와 분리되고 볼츠만 분포에 따라 온도에 대하여 상대적으로 덜 민감하여야 한다. 또한 전이는 충분한 신호 강도(S/N비)를 나타낼 수 있어야 한다⁽⁸⁾. 또한 정량적인 NO를 측정하기 위해서는 보정기법도 중요한데 본 실험에서는 1997년 Thomsen 등이 제안한 보정기법을 사용하여 자연생성된(undoped) NO의 양을 구하였다⁽⁹⁾.

3. 실험장치

실험장치의 개략적인 구성을 Fig. 2에 나타냈다. LIF 측정에 이용되는 대부분의 레이저 시스템은 ND:YAG-pumped, 엑시머-pumped, Flashlamp-pumped 다이 레이저 등이다. 본 실험에서 사용된 여기 광원은 XeCl 엑시머-pumped 다이 레이저(Model No. COMpex 205, Lambda Physik)이며, 엑시머 레이저의 에너지를 200mJ 정도로 일정하게 유지하도록 하였으며, 펄스 간극은 308nm에서 20ns 이다. NO $A-X(0,0) P_{21}+Q_1(14.5) / R_{12}+Q_2(20.5)/P_1(23.5)$ 라인으로 여기시키기 위해 Courmarin 2 와 BBO(Beta Barium Borate)를 통하여 226nm의 빔으로 전환시켰다. 이빔은 버너 중앙에 평행하게 지나가도록 하였으며 225.9nm에서 1.5mJ/pulse의 강도를 갖는다.

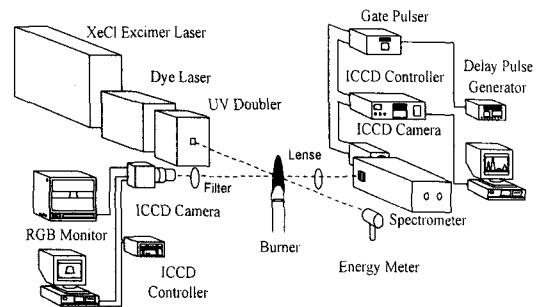


Fig. 2 Schematic diagram of experimental set-up for NO

형광 신호는 두 개의 ICCD 카메라에 초점을 맞추었다. 한쪽은 spherical 렌즈($f=100\text{mm}$)로 300 grooves/mm 그레이팅으로 작동하는 ICCD 카메라 (PI, ITEA/CCD-1152EK)가 장착된 이미징 스펙트로미터(Acton, SpectroPro-500i)에 맞추어 230~310nm에서 방출 스펙트럼을 기록하였다. 또한 같은 신호를 UV Nikon lens($f\#4.5$)를 사용한 ICCD 카메라(Lavision, Falcon 8-bit)로 측정하였다. 카메라 게이트 폭은 300ns로 설정하였다. 광학 필터로 UG-5 Schott Glass 필터(두께 2mm)를 사용하였다. 모든 LIF 라인은 20번 누적하였으며, 레이저와 ICCD 카메라의 신호 동기용 master로는 디지털 펄스 생성기(SRS, Model:DG-535)를 사용하였다.

사용된 버너는 동축 버너로서 중간의 직경이 4.4mm의 관에 증류 예혼합 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 가 나온다. 유량은 습식 가스 미터로 보정된 MFC(mass flow meter)를 사용하여 CH_4 , O_2 , N_2 , 와 N_2/NO 양을 각각 조절하였다. 주요변수로는 당량비와 노즐로부터의 수직 거리이며 전체 유량은 5slpm이다. Fig. 3은 예혼합 화염의 자발광 사진과 측정 위치를 나타낸 것이며, Table 1은 사용된 유량이다.

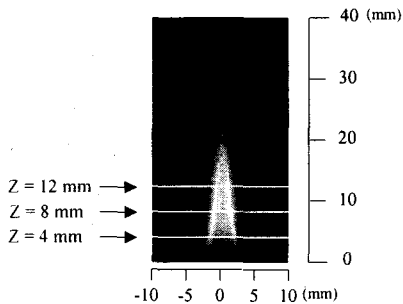


Fig. 3 Photograph of premixed $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ flame for equivalence ratios of 1.0

Table 1. Gas flow rates for $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ premixed flames

Parameter	Equivalence Ratio (ϕ)			
	0.8 (SLPM)	1.0 (SLPM)	1.2 (SLPM)	1.4 (SLPM)
CH_4	0.39	0.47	0.56	0.64
O_2	0.97	0.95	0.93	0.92
N_2	3.64	3.57	3.51	3.44

4. 보정기법

본 실험에서는 LIF에 의한 정량적인 NO를 측정하기 위하여 Thomsen 등이 사용한 보정기법을 적용하였다⁹⁾. 실험에서는 N_2 에 NO가 1909 ppm 밸런스된 가스를 사용하였다. 자연생성된 (undoped) NO의 양은 이들 첨가에 의한 상대적인 비에 따라 결정된다. 이를 위하여 몇가지 가정을 만족하여야 하는데 첫째, 첨가된 NO는 연소장에 영향을 미치지 않으며, 둘째, 첨가된 NO는 화염에서 분해되지 않는다는 것이다. 또한 셋째, 레이저에 의한 on-line, off-line의 배경신호(background signal)는 일정해야 한다.

NO의 정량적 측정을 위해서 화염에 알고 있는 양의 NO를 몇단계로 첨가하는 것이다. 첨가된 NO와 나타난 LIF 신호로부터 NO 농도에 따른 LIF 신호를 나타내는 보정 기울기를 얻을 수 있다. 우선 on-line 과 off-line의 여기 파장을 사용하여 화염에 NO의 양을 몇단계로 첨가시켜 보정 곡선을 얻는다. 만약 두 여기 파장에서 배경신호가 같다면 두 선은 y 축에서 만날 것이다. 그점에서의 신호가 배경신호(background signal)이다. Fig. 4에서 배경값은 다음의 NO측정에서 제거할 수 있으며, on-line, off-line 보정 곡선의 기울기는 화염에서 NO의 양을 결정하는데 사용된다. Fig. 4는 on-line과 off-line 여기 파장에 각각 NO를 0, 67, 105, 143, 181 ppm씩 첨가하여 얻은 곡선이다. 만약 두 개의 보정 곡선의 기울기 m_{on} 과 m_{off} 를 알면 첨가한 곡선에서의 on-line, off-line 신호는 다음과 같다.

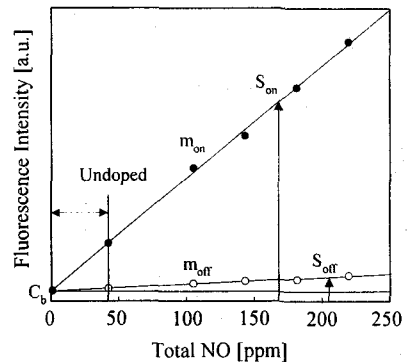


Fig. 4 Sample calibration curve for LIF measurements of NO

$$S_{on} = m_{on} X_{NO} + C_b \quad (1)$$

$$S_{off} = m_{off} X_{NO} + C_b \quad (2)$$

여기서 X_{NO} 는 첨가(doped) 와 자연생성된(undoped) NO의 총 농도이다. 식 (1)과 (2)에서 자연생성된 경우 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$S_{on_s} = m_{on} X_{NO_s} + C_b \quad (3)$$

$$S_{off_s} = m_{off} X_{NO_s} + C_b \quad (4)$$

두식을 정리해 보면 최종적으로 생성된 NO 농도를 구할 수 있다.

$$X_{NO_s} = \frac{S_{on_s} - S_{off_s}}{m_{on} - m_{off}} \quad (5)$$

5. 결과 및 고찰

5.1 NO 여기 라인 선정

NO의 LIF 측정에서 여기 라인을 선정할때는 고려해야할 점들이 있다. Schumann-Runge O₂ 밴드가 NO의 A-X (0,0) 밴드에 걸쳐 나타난다는 것이다. 이것은 NO의 A-X (0,0) 밴드의 여기를 어렵게 만든다. 그러므로 NO 여기라인 선정은 O₂ 와 다른 간섭등을 최소화 할 수 있도록 주의 깊게 선택해야 한다. 게다가 여기 전이(transition)는 다른 라인들과 분리되어 있고 볼츠만 분포에 따라 온도에 상대적으로 덜 민감해야 하며, 전이는 충분한 신호 강도 (S/N비)를 나타낼 수 있어야 한다.

Fig. 5는 당량비 0.9의 종류 CH₄/O₂/N₂ 버너화염에서 여기 스캔을 하였다. Luque의 LIF 계산 프로그램(LIFBASE V 1.6)을 사용하여 실험한 결과와 비교하였다⁽¹⁰⁾. Fig. 6에 적절한 NO 여기라인으로 P₂₁+Q₁(14.5)/R₁₂+Q₂(20.5)/P₁(23.5)을 선정하여 나타내었으며, 이라인은 Battle 등에 의해 제안된 라인과 일치한다⁽¹¹⁾. 또한 O₂에 의한 간섭이 첨두 NO 신호와 비교해 작음을 알 수 있다. 그러므로 대기압에서 LIF 신호에 대한 이들 간섭의 영향도 마찬가지로 작을 것이다.

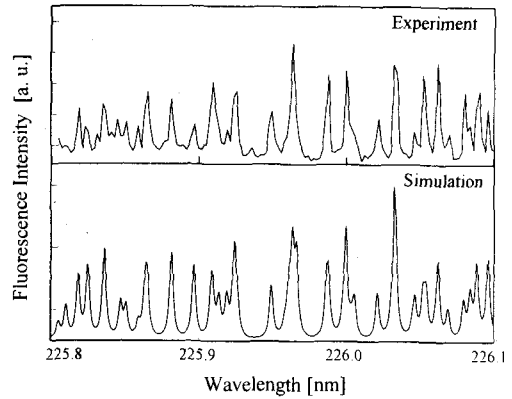


Fig. 5 NO excitation spectrum in atmospheric, premixed CH₄/O₂/N₂ flame for equivalence ratios of 0.9; top : experiment, bottom : simulation.

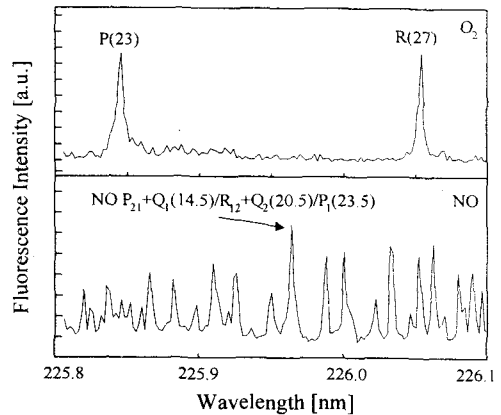


Fig. 6 Excitation spectrum of NO and O₂ in premixed CH₄/O₂/N₂ flame for equivalence ratios of 0.9

5.2 Off-Line 선정

적절한 off-line 여기 파장의 선택은 다른 배경 신호의 보정을 위해서 필수적이다. 그와 같은 라인을 선정하기 위하여 여기파장내 on-line 파장과 같은 배경신호를 갖는 off-line 지역을 찾는 것이다. 이를위해 첫째, 대기압 CH₄/O₂/N₂ 화염에서 여기 라인 스캔(Scan)을 하였다. 둘째, 적절한 off-line 지역을 선택하여, NO 스펙트럼에서의 골(Valley)에 해당하는 곳을 선정한다. 본실험에서

NO 스펙트럼에서 가장 작은 강도를 나타내는 225.975 nm로 정하였다. Fig. 7에 225.94~225.06 nm 범위에의 스펙트럼을 표시하였으며, 선택한 on-line과 off-line 여기에 의한 방출스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다.

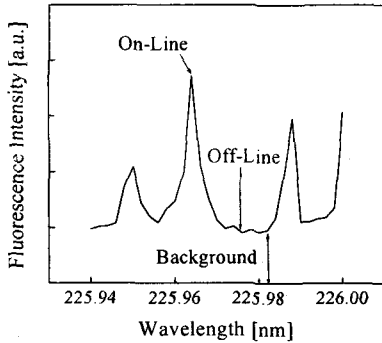


Fig. 7 Method for subtracting off background signal by tuning away from the NO peak wavelength

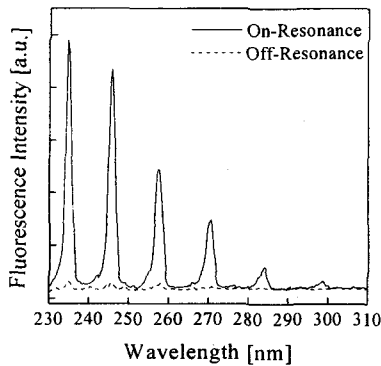
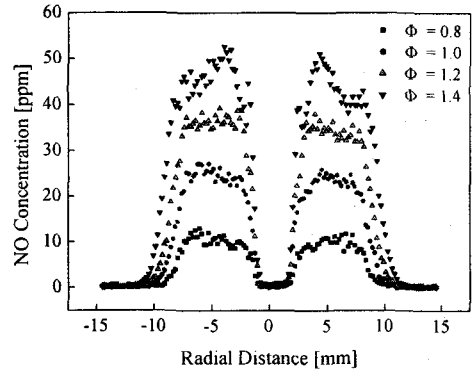


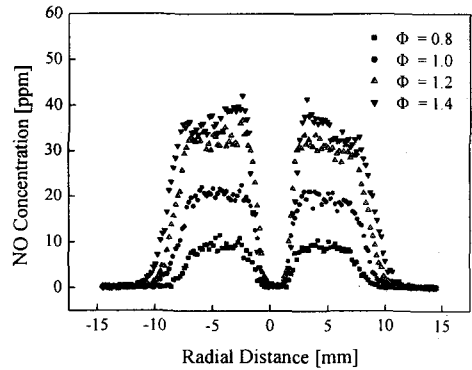
Fig. 8 Emission spectrum by the NO A-X (0,0) on and off-line excitation.

5.3 화염내 NO 분포

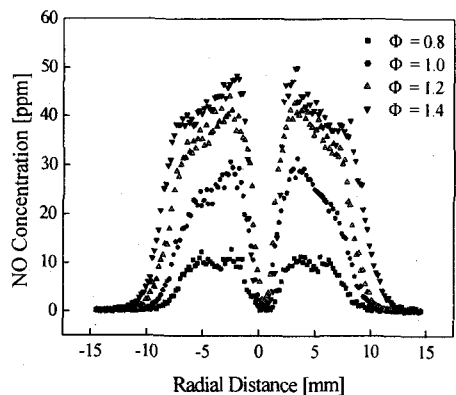
Fig. 2에서 나타낸 실험장치를 이용하여 당량비와 화염내 위치에 따른 NO 농도의 분포를 측정하였다. 보정기법을 적용하기 위해 NO 여기를 위한 on-line과 배경신호 여기를 위한 off-line을 사용하여, 정량적인 NO 농도를 측정할 수 있었다. Fig. 9는 화염내 3가지 높이(4, 8, 12mm)에 따른 반경방향의 NO 농도를 당량비에 따라 표시하



(a) 4 mm



(b) 8 mm



(c) 12 mm

Fig. 9 NO concentrations as a function of radial position and equivalence ratio at 4, 8, and 12 mm heights above the burner.

였다.

당량비가 증가함에 따라 농도도 증가함을 알 수 있으며, 각각의 경우 NO 농도가 가장 높게 나타나는 곳은 반경방향 $\pm 5\text{mm}$ 부근이며, 이곳

은 반응지역(reaction zone)에 위치한다. 각각의 높이에서 중앙 부근에 NO 농도의 큰 감소를 보이는 것은 화염구조의 변화 때문으로 고려된다.

NO 농도측정의 정확도는 ICCD 카메라에 번이(fluctuation)에 달려있다. 본 실험에서는 8-bit의 분해능(256 gray levels)을 가진 카메라를 사용하였다. 실험상 카메라의 배경신호에 대한 오차(fluctuation)는 $\pm 1\text{ppm}$ 정도였으며, 16-bit ICCD 카메라를 사용하면 좀더 나은 정확도를 확보할 수 있을 것이다

6. 결론

본 연구를 통하여 대기압 층류 예혼합 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 화염에서 정량적인 NO 농도를 얻을 수 있었다. XeCl 엑시머 pumped 다이레이저와 두 개의 ICCD 카메라를 사용하여 A-X (0,0)에 226 nm에서 LIF법을 사용하였다. O_2 여기와 다른 간섭신호를 최소화 하기 위하여 여기라인으로 $P_{21}+Q_1(14.5)/R_{12}+Q_2(20.5)/P_1(23.5)$ 을 선정하였다.

층류예혼합 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 화염에서 NO의 분포를 당량비와 노즐에서의 수직거리에 따라 측정하였으며, 각각의 경우에서 NO 농도는 반경방향 $\pm 5\text{mm}$ 주위에서 최대를 보이며, 당량비가 증가함에 따라 증가하였다.

후기

본 논문은 산업자원부에서 시행한 에너지·자원기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Eckbreth, A.C., 1996, Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species, Abacus Press, Kent, UK.
- (2) 차민석, 이원남, 송영훈, 정석호, 1997, 평면 레이저 유도 형광법을 이용한 메탄 예혼합 화염의 NO 및 OH 분포에 관한 실험적 연구, 한국자동차공학회 추계학술대회논문집, Vol.1, pp.122~127.
- (3) 임인건, 이기철, 김용서, 남기중, 이성풍, 1998, 평면 LIF법을 이용한 층류 예혼합 프로판/공기 화염 내 NO 농도 분포의 정량적 측정, 한국자동차공학회

추계학술대회논문집, Vol.1, pp.172~179

- (4) Chou, M., Dean, A.M. and Stern, D., 1983, Laser-Induced Fluorescence Measurements of NO in NH_3/O_2 and CH_4/Air Flames, Journal of Chemical Physics, Vol.78, pp.5962~5970.
- (5) Honig, R., Kappler, G., Andersen, P. and Brehm, N., 1994, Multi Species Detection in an Liquid Fueled Model Combustor using Tunable Excimer Lasers, Combustion Science and Technology, Vol.102, pp.255~272.
- (6) Wodtke, A.M., Huwel, L., Schluter, H., Meijer, G., Andersen, P. and Voges, H., 1988, High Sensitivity Detection of NO in a Flame Using a Tunable ArF Laser, Optics Letters, Vol.13, pp.910~912.
- (7) Wysong, I.J., Jeffries, J.B. and Crosley, D.R., 1989, Laser-Induced Fluorescence of $\text{O}(3p^3P)$, O_2 , and NO near 226nm : Photolytic Interferences and Simultaneous Excitation in Flames, Optics Letters, Vol.14 No.15, pp.767~769.
- (8) Reisel, J.R. and Laurendeau, N.M., 1995, Quantitative LIF Measurements and Modeling of Nitric Oxide in High-Pressure $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ Flames, Combustion and Flame, Vol.101, pp.141~152.
- (9) Thomsen, D.D., Kuligowski, F.F. and Laurendeau, N.M., 1997, Background Corrections for Laser-Induced Fluorescence Measurements of Nitric Oxide in Lean High-Pressure, Premixed Methane Flames, Applied Optics, Vol.36, No.15, pp.3244~3252.
- (10) Luque, J. and Crosley, D.R., 1999, LIFBASE : Database and Simulation Program (v. 1.6), SRI International Report MP 99-009
- (11) Battles, B.E. and Hanson, R.K., 1995, Laser-Induced Fluorescence Measurements of NO and OH Mole Fraction in Fuel-Lean, High-Pressure (1-10atm) Methane Flames : Fluorescence Modeling and Experimental Validation, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol.54, No.3, pp.521~537.