

# 화염에서의 속도, 온도 및 농도 계측

정석호 · 한재원

## Velocity, Temperature and Concentration Measurements in Flames

Suk-Ho Chung · Jae-Won Hahn



- 정석호(서울대학교 기계공학과)
- 1954년생.
- 연소공학을 전공하였으며, 화염의 구조, 레이저 응용연소진단, 연소기기 등에 관심을 가지고 있다.



- 한재원(한국표준과학연구원 온도연구실)
- 1958년생.
- 레이저분광학을 전공하였으며, 레이저 응용연소진단, 복사온도 등 고온 측정에 관심을 가지고 있다.

### 1. 머리말

화염의 진단을 위하여는 연소장의 속도, 온도 및 농도장의 계측이 필요하며 현재 까지 계측기술에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다. 화염의 계측에 있어서 가장 문제가 되는 점은 예혼합화염의 경우에 화염의 특성두께가 1mm 정도이며, 화학반응이 일어나는 지역은 약 0.1mm 정도이므로, 화염의 구조적 특성을 파악하기 위하여는 적어도 이러한 길이 이하의 해상도를 가져야 하고 계측을 위한 탐침의 삽입에 의해 유동장, 농도장, 온도장 등이 영향을 받지 않아야 하는데 있다.

또한 연소장은 300~2000 K 정도의 온도변화가 화염두께 내에서 나타나므로 접촉식 탐침의 경우에는 열복사의 영향을 무시할 수 없으며, 화염의 특성상 탐침에 의한 화염면의 왜곡현상을 배제할 수 없다. 속도측정에 있어서 유체공학 연구에 널리 이용되는 열선 유속계(hot wire anemometer)는 탐침으로

인하여 화염에 영향을 줄 뿐만 아니라 연소장의 경우 온도의 변화폭이 너무 크기 때문에 이용할 수 없다. 따라서 속도장의 계측에 있어 비접촉 광학 방식의 레이저 유속계(laser doppler velocimeter)가 널리 사용되고 있다.

온도장의 경우에는 일반적으로 R-혹은 S-형의 백금-로듐 열전대를 이용하여 왔다. 화염의 구조를 파악하기 위하여 측정부위에서는  $\phi 25 \mu\text{m}$  정도를 이용하며 대부분의 경우 열복사효과는 고려하지 않은 상태로 논문에 보고되고 있으며 열전대의 촉매작용을 방지하기 위하여  $\text{SiO}_2$  피막을 입히는 경우도 있다. 최근에 들어 이러한 열전대 측정의 문제점을 보완하고 정확한 계측을 위하여 비접촉식(nonintrusive) 측정방법으로서 코히런트 반-스톡스 라만 분광학(CARS: coherent anti-Stokes Raman spectroscopy)을 이용한 온도측정법이 이용되고 있다.

농도장의 경우에는 주로 가스크로마토그래프(GC: gas chromatograph)를 이용하여 안정된 화학종에 대한 계측이 수행되어 왔으며

이는 탐침이 삽입되는 측정법이다. 최근에 들어 레이저 유도 형광법(LIF : laser induced fluorescence) 및 CARS를 이용하여 라디칼 및 안정성분의 측정이 시도되고 있으나 측정가능한 화학종의 수에는 한계가 있어 GC 측정과 병행하여 이용되고 있다.

이 글에서는 화염의 계측에 있어 LDV의 적용, GC의 이용시의 문제점을 고찰하고 최근 국내에서 시도되고 있는 CARS를 이용한 온도 및 성분 측정방법에 관하여 살펴본다. 이를 위하여 2장에서는 화염계측의 적용대상으로서 연소계측에 널리 이용되는 대향류 유동장에 대하여 살펴본다, 3장에서는 레이저 유속계측, 4장에서는 CARS를 이용한 온도 계측, 5장에서는 GC 및 CARS를 이용한 성분계측 방법을 설명한다.

## 2. 연소장치

난류화염 전파의 층류 소화염(laminar flamelet) 개념을 개발하고 응용하기 위해서 스트레치(stretch)를 받은 그림 1과 같은 대향류 유동장에서 형성된 층류 예혼합화염의 구조에 관한 연구가 널리 시도되고 있다.<sup>(1~8)</sup> 이를 위한 실험 장치는 크게 대향류 버너 시스템과 예혼합기체 공급장치, 속도 측정장치, 농도 측정장치 등으로 구성되어 있다.

실험에 사용한 대향류 버너는 그림 2와 같은 단면적비가 320 : 1인 수축 노즐( $\phi = 7.1 \text{ mm}$ )을 상하 대칭으로 위치시켜 대향류를 형성하였다. 노즐 주위에는 동심의 노즐( $\phi = 11 \text{ mm}$ )을 장치하여 그 틈새로 질소를 분출시켜 외부 공기의 영향을 차단하였으며 과열을 방지하기 위해서 노즐 주위에 냉각수 채널을 두었다.

공기, 메탄 및 질소는 압축탱크로부터 공급되었고 각각 독립적인 로터미터를 사용하여 유량을 조절하였으며 유량계의 보정은 습-테스트 가스 미터(wet-test gas meter)를 이용하였다.

대향류 유동장은 수학적으로는 상사해가 존재하여 반경방향의 축방향속도가 일정하고 반경방향으로의 스트레치가 일정한 특성을 갖기 때문에 현상적으로 2차원 평면화염을 형성시킬 수 있다. 응용면에서는 화염의 상호작용이나 화염에 영향을 미치는 스트레치의 효과 등을 쉽게 구현할 수 있고 소염에

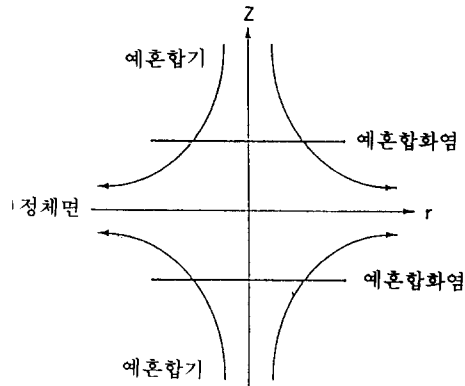


그림 1 대향류 버너의 개략도

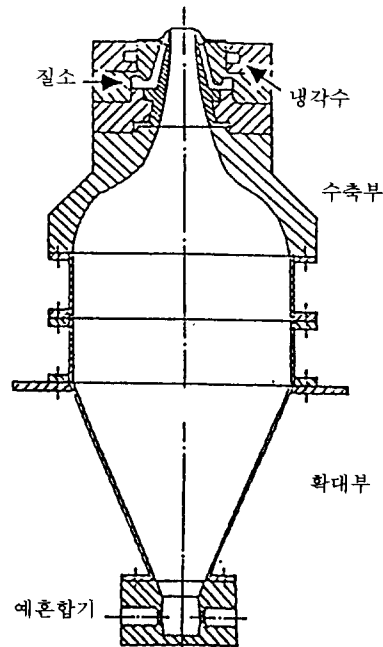


그림 2 수축 노즐의 개략도

미치는 입자들의 측정이 용이하게 된다. 또한 평면화염으로 인하여 속도장 및 농도장의 측정이 용이한 장점이 있다.

### 3. 속도측정

연소장의 속도측정은 사진을 통한 입자추적 기법 등이 이용되어 왔으나 근래에 들어 레이저유속계가 주로 이용되고 있다. 속도측정을 위한 레이저 유속계시스템은 레이저원, 광학계, 신호처리부로 구성된다.<sup>(9~11)</sup>

레이저원은 주로 He-Ne 레이저(파장 $\lambda=632.8$  nm) 혹은 Argon-ion 레이저(514.5, 488.0, 476.5 nm)를 이용하는데 이를 광분리기를 통해 두 줄기의 빛으로 만들어 한점에서 초점이 맺히도록 하면 광학적인 특성에 의하여 간섭무늬가 형성된다. 이 간섭무늬의 간격  $d_f$ 는  $\lambda/2\sin\phi$ 로 표시되며 여기서  $2\phi$ 는 두 빔 사이의 각도이다. 특성적으로 아르곤 레이저의 경우  $\lambda=514.5$  nm,  $\phi=4.088^\circ$ 에서  $d_f=3.7$   $\mu\text{m}$ 이며 측정체적은 타원체의 장경 2 mm 단경 0.15 mm이다. 초점거리가 짧은 광학계를 이용하면 측정체적을 줄일 수 있다.

입자로부터의 Mie산란 신호의 주파수  $\nu$ 는 간섭무늬에 수직한 속도성분을  $U_n$ 이라 할 때  $U_n/d_f$ 이므로  $U_n=O(1\sim 100$  m/s)에서  $O(0.3\sim 30$  MHz)이다.

입자로부터 산란된 광의 수광법으로는 전방(forward) 및 후방산란법(back scattering)이 있는데 레이저 광이 약한 경우에는 전방산란광을 이용하며 강한 경우에는 후방산란광을 이용한다. 연소시스템의 경우에는 화염의 발광 및 극심한 온도변화에 따른 빛의 굴절 등의 이유로 주로 고출력 레이저가 이용된다.

신호처리는 주로 카운터 형식이 이용되며, 최근에 burst spectrum analyzer(DISA)로 FFT를 구하여 속도를 측정하는 방법이 개발되었는데 정확도가 높고 S/N비가 양호한

장점이 있다. 산란입자는 주로 1  $\mu\text{m}$  크기의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{TiO}_2$  등을 이용하며, 화염전후의 속도증가에 따라 화염 전과 후의 속도특성을 구분하여 측정하는 conditional sampling을 위하여는 silicon oil, DOP(Dioctyl phthalate) 등의 액체입자를 이용하거나  $\text{SiCl}_4$  등의 증기를 이용하여 화염 이후에 입자가 형성되도록 하여 측정하고 있다.

대향류의 유동장을 측정하기 위하여 본 측정에서 사용한 레이저 시스템은 후방산란 방식으로 4-beam, 2-성분 LDV시스템(TSI)을 사용하였으며, 최대 출력 4W의 아르곤-이온 레이저, 색분리기(color separator), 주파수 변조기(frequency shifter), 광증폭관, 신호처리기, 오실로스코프, 데이터 처리용 컴퓨터 등으로 구성되어 있다. 이들 광학 장치는 광섬유(optical fiber)로 연결되어 있다. 이 시스템으로 514.5(녹색)와 488.0 nm(푸른색)의 2색 레이저를 써서 직교하는 두 방향 속도를 측정할 수 있다.

LDV 측정을 위해 양쪽 유동 모두에 산란 입자가 섞여 들어가도록 입자 공급장치를 제작하였는데 유량이 작기 때문에 회전 날개로 입자를 부유시켜 입자가 유동을 타고 따라가도록 되어 있다. 입자는 직경 0.3  $\mu\text{m}$ 의 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Buehler, micropolish II)을 사용하였다.

속도의 부호를 판정하고 도플러 신호와 피데스탈 잡음을 분리하기 위하여 40 MHz의 Bragg cell을 이용하였으며, 주파수 변조기를 사용하여 한쪽 빛의 주파수를 500 kHz만큼 변조하였다. 신호처리기는 잡음을 제거하기 위한 하이(high) 및 로패스필터(low pass filter)를 가지고 있다. 또한 광증폭관으로부터 신호처리를 거친 신호를 검증하기 위하여 오실로스코프를 사용하였다.

오실로스코프와 컴퓨터 화면을 보면서 적당한 데이터 율을 얻을 수 있도록 광증폭관의 전압 공급과 카운터의 이득(gain)을 조정하였는데, 본 실험에서는 100~500 Hz의 데

이터 율을 얻었다. 그림 3은 대항류 비연소 유동장에서 중심축에 따른 축방향 속도의 변화와, 축방향으로 z에 위치한 평면에서의 반경방향 속도분포를 나타낸다. 상하 노즐 출구 부근의 축방향 속도의 기울기가 0이 아니고, 또한 전체적인 축방향 속도가 단일한 속도를 갖지도 않는 사실로 미루어 전체적인 대항류 유동장은 플러그 유동장(plug flow)과 포텐셜 유동장(potential flow)의 혼합된 형태임을 알 수 있다.

그림 4에는 화염이 형성된 대항류 유동장에서 중심축을 따른 축방향 속도분포를 나타내었다. 양쪽의 미반응 지역의 속도는 정체점을 향하여 선형적으로 감소하다가 화염 지역으로부터의 열전달에 의한 부피팽창으로 증가하여 극대치(또는 극소치)를 가진다. 이

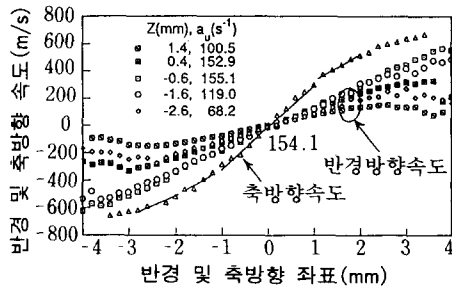


그림 3 버너 중심선에서의, 축방향 속도분포와 여러 축방향 위치에서의 반경 방향 속도분포.

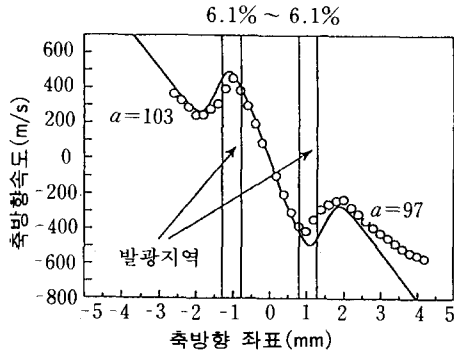


그림 4 실험과 수치해석에서의 대항류 화염에 대한 속도분포의 비교

이후의 유동은 다시 선형적으로 속도 0으로 감속되어 정체점에 이른다. 화염 전파 속도는 속도가 감소하다 증가하기 시작하는 지점의 속도로 이 경우 약 21 cm/s이다. 카세토미터로부터 측정된 가시화염 영역과 화염 전파속도를 측정하는 지점 사이는 예열지역으로 두께는 약 1 mm이다.

#### 4. CARS를 이용한 온도 측정

최근에 들어 광학계측을 통한 연소진단법(combustion diagnostics)이 연소연구에 널리 이용되고 있는데 주로 레이저 진단법이 이용된다. 이는 비접촉식 방법으로, 측정이 신속하며, 고온측정이 가능하고, 공간분해능이 좋다는 장점이 있으며, 광학접근통로가 마련되어야 하며, 고가의 장비를 갖추어야 하고, 신호강도가 낮으며, 빛의 간섭효과가 발생할 수 있는 등의 단점이 있다.

여러 종류의 레이저 진단법 중에서 CARS는 비탄성적인 라만 산란을 이용하는데 이중 반-스톡스(anti-Stokes) 신호를 이용한 온도 및 농도계측이 수행되어 오고 있다. CARS의 장점으로는 신호가 강하고 코히런트하여 수광효율이 높으며 데이터 율이 20 Hz 정도로 양호하다. 단점으로는 위상접합이 필요하며, 스펙트럼이 복잡하고, 장치구성이 복잡하며, 굴절민감도를 갖고 있는 등의 특성이 있다.

CARS를 이용한 온도측정은 스펙트럼을 이용하기 때문에  $\pm 3\%$  정도의 펄스변동에 대하여 시간평균값은  $\pm 1\%$  정도의 오차를 갖는 것으로 알려져 있으며, 농도계측은 신호강도를 이용하는 관계로  $\pm 3\%$  정도의 오차를 갖는다. 온도를 측정하기 위한 CARS의 기본 이론과 원리<sup>(12~14)</sup>는 다음과 같다.

##### 4.1 라만 효과

빛이 어떤 매질을 진행하면 그 매질과 작용하여 산란이 일어난다. 이때 대부분의 산

산란광은 진행하는 빛과 같은 파장을 가지고 있고 이 경우를 레일리(Rayleigh)산란이라 한다. 그런데 산란광을 자세히 관찰하여 보면 파장이 약간 길거나 짧은 파장의 빛이 섞여 있다. 이렇게 산란된 빛의 파장이 진행하는 빛의 파장보다 길거나 짧은 경우를 라만 산란이라 하며 파장이 긴 경우를 스톡스 라만, 파장이 짧은 경우를 반-스톡스 라만이라 부른다. 이러한 라만 산란현상을 물리적으로 살펴보면 아래와 같다.

빛이 어떤 매질을 통과하면 그 매질과 작용하여 분자에 유도 전기 쌍극자(induced electric dipole)가 발생하게 되는데 이는 입사된 빛과 동일한 진동수로 진동하여 레일리 산란을 일으킨다. 그런데 분자는 고유의 진동 및 회전운동을 하고 있으므로 빛에 의해 유도되어 진동하는 전기쌍극자가 이러한 분자의 고유운동과 결합하여 입사된 빛의 진동수에서 분자의 진동이나 회전운동과 관련된 진동수를 더하거나 뺀 진동수로 진동하기 때문에 스톡스 혹은 반스톡스 산란광이 발생한다.

라만 분광의 고전적인 형태는 광펌핑을 위해 가스방전등(수은등)을 광원으로 사용하고, 분광기를 이용하여 측정하고자 하는 매질 내에서 나오는 라만 분광을 분리하여, 그 신호를 측정하는 3단계로 이루어져 있다.  $h\omega_1$ 이 펌핑 광의 광자에너지이고,  $h\Omega_R$ 이 라만 모드의 에너지인 경우, 실험에서 관찰되는 라만 분광의 광자에너지는  $h\omega_1 - h\Omega_R$ 이 된다. 일반적으로 고전적인 라만분광 장치에 사용하는 광원은 매질내의 비선형 광학 현상을 일으키기에는 그 세기가 너무 약하며 발생하는 신호는 주로 스톡스파만 관측되고 자발 방출(spontaneous emission)에 의한 산란광으로 코히런트 하지 않다.

#### 4.2 CARS

그림 5는 CARS시스템에 대한 개략도를 나타내는데, CARS는 세 개의 레이저가 초

점이 맺히는 곳에서 측정매질과 레이저가 상호작용하여 발생한다. 주파수가  $\omega_1$ 인 두 개의 펌프레이저광과 주파수가  $\omega_2$ 인 스톡스 레이저를 측정하고자 하는 가스분자의 고유한 활성라만모드의 진동 주파수  $\omega_v$ 가  $(\omega_1 - \omega_2)$ 와 일치하는 가스에 넣어주면 CARS가 발생한다. 예를 들어 질소의 CARS 신호를 발생시키고자 하면  $(\omega_1 - \omega_2) = 2300\text{cm}^{-1}$ 이어야 한다. 이때 발생하는 CARS 신호는 두 레이저에 중첩된 단색광으로 파장은  $\omega_1 + (\omega_1 - \omega_2)$ 이며, 신호강도는 식 (1)과 같다.

$$I_3 \propto |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2 \quad (1)$$

여기서,  $I_1$ 은 펌프레이저의 강도,  $I_2$ 은 스톡스 레이저의 강도이고  $\chi^{(3)}$ 는 3차 비선형 감수율(third order nonlinear susceptibility)로 온도에 관한 정보를 포함하고 있다. CARS는  $\omega_2$ 의 선폭에 따라 주사식(scanning)과 광대역(broadband) CARS로 나눌 수 있다. 주사식 CARS는 스톡스광의 선폭을 매우 좁게 하고  $\omega_2$ 를 변화시키며 나오는 신호를 측정하는 방식으로 분자의 회전 및 진동 에너지 준위에 대응되는 폭이 좁은 피크들이 스펙트

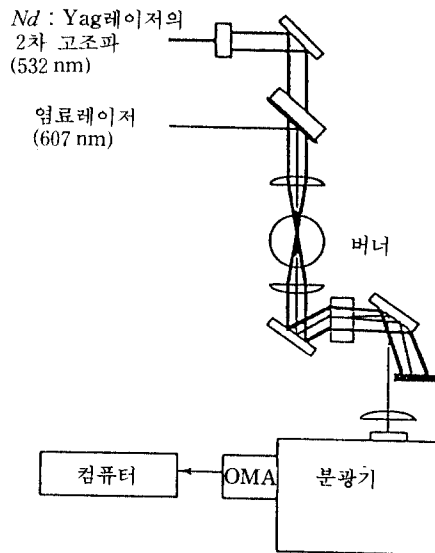


그림 5 CARS 장치의 개략도

럼 상에 나타나는 데 주사에 상당한 시간이 소요되므로 안정된 정상상태의 화염에만 적용할 수 있다. 광대역 CARS는 넓은 선폭의  $\omega_2$ 를 이용하여 동시에 여러 회전 및 진동특성을 파악할 수 있으며 스펙트럼은 사용한 레이저 광의 선폭과 수광부 장치의 슬릿함수에 의한 콘볼루션효과를 갖는다. 이러한 스펙트럼은 측정매질이 평형상태에서 온도에 따라 상이한 진동, 회전 관련 양자번호 (quantum number) 분포를 갖고 있으므로 스펙트럼 분석을 통해 온도를 구할 수 있다.

그림 6은 온도의 변화에 따라 이론적으로 계산한 광대역 CARS의 강도의 제곱근값을 나타낸다. 이론에서 사용된 펌프레이저의 선폭은  $1\text{cm}^{-1}$ , 수광부 장치의 슬릿함수 (slit function)는 가우스 함수 분포로 가정하였다. 여기에서 보면 낮은 온도에서는 band-

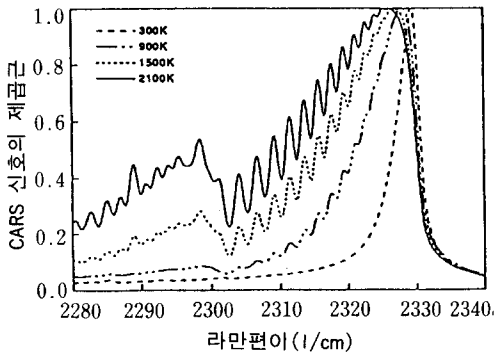


그림 6 N<sub>2</sub> CARS 스펙트럼의 온도에 따른 변화

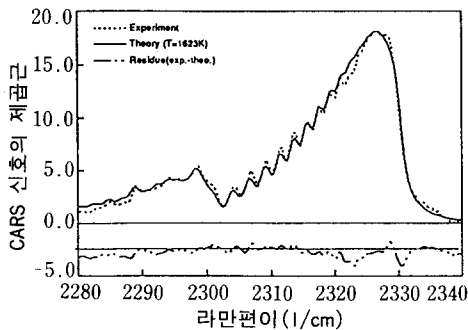


그림 7 이론 스펙트럼과 실험 스펙트럼의 비교

head 쪽에만 신호가 있고 각각의 분자 회전 운동수  $J$ 에 따른 파장에서의  $\nu=0 \leftrightarrow 1$ 의  $Q$ -가지 천이 신호들이 콘볼루션효과 때문에 구분되지 않고 있다. 900 K 이상에서는  $\nu=1 \leftrightarrow 2$ 의 hot band가 관측된다.

실험으로 구한 CARS 스펙트럼은 이론적으로 계산한 CARS 스펙트럼으로 곡선맞춤하여 온도를 구하게 되는데 그림 7은 대향류 버너에서 얻은 CARS 스펙트럼과 이론을 비교한 예시로서 온도는 1623 K이다.

### 4.3 CARS의 공간 분해능

펌핑광과 탐사광을 같은 경로로 보내는 동축(collinear) CARS의 공간 분해능은 수 mm에서 수 cm에 이른다. 더욱 미세한 공간분해능을 위해서 만들어진 BOXCARS의 경우에는 초점 거리가 10cm인 볼록렌즈를 이용하면 공간 분해능이 1 mm 이하이다.

본 연구에서 사용된 광대역 CARS광학계는 초점거리 25cm인 렌즈를 사용하는 BOXCARS 위상접합조건을 사용하였다. 펌프레이저로는 Nd:Yag 레이저 (Quantel 660-10)의 2차 고조파(second harmonic)를 사용하였는데 10 Hz의 펄스로 구동되며 펄스 시간폭은 6~7 ns이고 각 펄스의 에너지는 300 mJ이다. 스톡스 레이저의 색소는 Kiton Red 620  $7.5 \times 10^{-5}$  몰에 R640  $5 \times 10^{-5}$  몰을 섞어서 사용하였고 에너지는 13 mJ이며 중심 파장은 607 nm이다. CARS신호는 분광기 (Jovin Yvon U100)로 분산시켜서 OMA (Princeton Instrument Co. ST120)로 측정하였다. OMA는 1,024개의 화소(pixel)로 이루어져 있고 분광기에 설치되어 있을 때 화소간의 파장 간격은 0.1 Å이다. 본 실험에서 사용된 CARS시스템의 온도정확도는 전기로에서 실험한 결과 1,300 K의 범위에서  $\pm 30$  K 이내로 확인되었다.

그림 8은 대향류 유동장에서 측정된 온도, 속도와 수치계산 결과를 나타낸다. 실험조건 의 연료부피비는 아랫 노즐의 경우 5.8%이

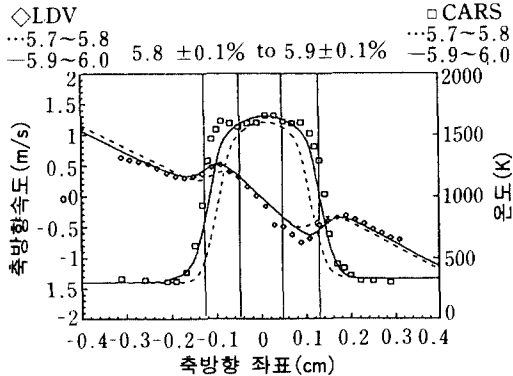


그림 8 Smooke 반응 메카니즘으로 계산한 온도 분포와 측정된 온도분포의 비교

고 윗 노즐의 경우 5.9%이다. 이때 측정된 속도 및 온도장은 수치해석 결과인 화염면의 위치, 화염온도, 화염전파속도 등이 서로 잘 일치함을 알 수 있다.

### 5. 농도측정

#### 5.1 GC를 이용한 농도 측정<sup>(15,16)</sup>

크로마토그래피는 복합성분의 시료가 컬럼의 고정상(stationary phase)과 이동상(mobile phase)과의 상호 물리적, 화학적인 작용에 의하여 각각의 단일 성분으로 분리시켜 분석하는 방법이다.

가스 크로마토그래프는 분석하고자 하는 시료의 공급을 위한 주입구, 주입된 시료를 운반하는 운반기체, 운반기체의 유동을 조절하기 위한 유량조절기와 압력조절기, 시료를 분리하는 컬럼, 분리된 시료 또는 운반기체의 흐름으로부터 신호를 발생시키는 검출기, 검출기의 신호를 기록하는 레코더 신호처리부로 구성되어 있다.

시료의 주입구는 분석하고자 하는 시료를 기화시켜 컬럼으로 보내기 위한 부분으로 컬럼과 연결된다. 사용되는 컬럼의 종류에 따라 충전 컬럼(packed column) 주입구, 분할/미분할 모세관(split/splitless capillary)

주입구로 구분된다. 컬럼은 구리, 스테인레스, 알루미늄, 유리 등으로 만든 관으로서 혼합물이 단일성분으로 분리되는 곳이다. 일반적으로 길이가 길수록 분해능은 좋아지나 압력강하가 크다. 일반적인 충전컬럼과, 분해능 향상을 위해 가늘고 긴 모세관컬럼(직경 0.53 mm 이하)으로 구분된다. 컬럼내부에는 고체지지체, 고정상, 흡착제 등이 들어 있다. 고체지지체는 얇은 막의 액체층을 지지하는 것으로 표면적이 넓고(120 m<sup>2</sup>/g)균일하며 반응성이 없는 표면을 가지고 있다. 많이 사용되는 고체지지체는 chromosorb G(극성혼합물 분리), chromosorb P(탄화수소계 및 비극성 화합물 분석), chromosorb T(물, 극성이 크고 반응성이 강한 화합물 분리), chromosorb W, chromosorb A(대량 분리가 용이) 등이 있다. 시료성분을 녹일 수 있는 용매인 액상은 비휘발성이어야 하고 온도에 따라 안정되어야 한다. 흡착제(adsorbent)는 무기가스나 낮은 분자량의 탄화수소를 흡착한다. 흡착제로는 molecular sieve(입자구조와 분자크기에 따라 물질을 분리하는데, 극성이나 극성화할 수 있는 분자를 흡착), activated charcoal(탄화수소계, 가벼운 기체 등을 흡착), tenax(아민, 알코올, 알데히드계를 흡착), porous polymers(chromosorb, porapak스 계열들) 등이 주로 사용된다.

연소현상 계측에서 주로 사용되는 검출기는 성분을 검출하는 방법에 따라 크게 TCD(thermal conductivity detector)와 FID(flame ionization detector)등으로 구분된다. TCD는 검출기로 운반기체가 흘러 들어올 때와 컬럼용출물(운반기체+시료성분)이 흘러들어올 때의 열전도도 차이를 이용한다. 감도는 일반 검출기중 가장 낮으나, 어떤 화합물이나 검출이 가능하다. 일반적인 최소 검출 정도는 400 pg/ml이고 주로 He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>등을 운반기체로 사용한다. FID는 수소/공기에 의해 형성된 화염에서 시료가 탈 때 발

생하는 전하의 농도 즉 전류를 이용한다. 불꽃에 타서 이온을 발생하는 화합물을 검출할 수 있으나, 불활성기체, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, CCl<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> 등은 검출할 수 없다. 일반적으로 5 pg/s까지 검출할 수 있고, 운반기체로는 N<sub>2</sub>, He 등을 주로 사용한다.

기록된 신호를 크로마토그램이라 하고, 이 크로마토그램에서 시료의 주입부터 기록된 신호의 최고점이 나타나는 데 걸리는 시간을 retention time이라 한다. 이는 GC가 운전되는 조건과 컬럼의 종류, 분석된 성분과 관계되는 특성치로서의 성분을 구분하는데 사용된다. 또한 크로마토그램의 기준선으로부터의 각각의 피크의 면적비는 분석된 성분의 성분비로 환산할 수 있다.

본 대향류 유동장 실험에서 연속적인 농도 측정을 위하여 6/10 port 밸브와 미세프로브를 사용하였다. 농도 측정을 위한 시스템과 프로브에 대한 개략도가 그림 9에 나타나 있다. 프로브의 최소 내경은 약 10 μm 정도이며 뒤에서 90 μm로 확대된다. 입구의 바깥

지름은 약 0.15 mm 정도이다.

화염대에서 연속적인 샘플을 채집하기 위하여 유동장에 프로브를 삽입하게 되므로 유동장에 교란을 주게 된다. 따라서 측정하는 지점에 대한 교란을 최소로 하고 정확한 샘플링을 하기 위해서 프로브를 유동의 후류에 위치시키고 프로브의 입구면이 유동에 수직이 되도록 프로브를 U자형으로 꺾어 사용하였다.

샘플링 프로브의 재료로는 고온에 견디는 석영을 사용하였으며, 3차원 이송장치에 고정하여 카세토미터(해상도 0.01 mm)를 이용하여 흡입 위치를 측정하였다. 프로브는 진공 펌프에 연결되어 샘플을 흡입하였다. 흡입라인 중간 압력은 230 mmHg로 유지하였다. 육안으로는 프로브로 인한 화염의 일그러짐을 관찰할 수 없었다. 프로브는 샘플링 라인을 통하여 GC로 연결하였고 샘플링 라인 내에서 물의 응축을 방지하기 위하여 라인을 88°C로 가열하였다.

사용한 GC는 1cm<sup>3</sup>의 샘플 루프, 직렬 연결 또는 우회할 수 있는 2개의 컬럼, TCD, FID를 장착한 HP 5890 Series II이다. 운반기체로는 헬륨을 사용하였으며, 운반기체의 양은 60 ml/min, 디텍터의 온도는 150°C로 유지하였다. 컬럼은 Porapak Q 6ft와 molecular Sieve 13×10ft를 6-10포트 밸브와 연결하여 경우에 따라 molecular Sieve로 흐르는 유체를 단속하였다.

오븐의 온도는 물의 응축을 방지함과 동시에 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO의 분리를 원활하게 하기 위하여 분석 중에 오븐의 온도를 변화시키는 프로그램을 하였다. 물의 응축을 방지함과 동시에 물이 Proapak Q 컬럼에서 빨리 빠져 나오게 하기 위하여 분석 시작 후 5.8분 동안 오븐의 온도를 90°C로 유지하다가 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>를 분리하는 온도인 65°C로 온도를 낮추었다.

그림 10과 그림 11은 양쪽메탄의 농도가 6.1%, 스트레인을 100s<sup>-1</sup>인 대칭 화염인

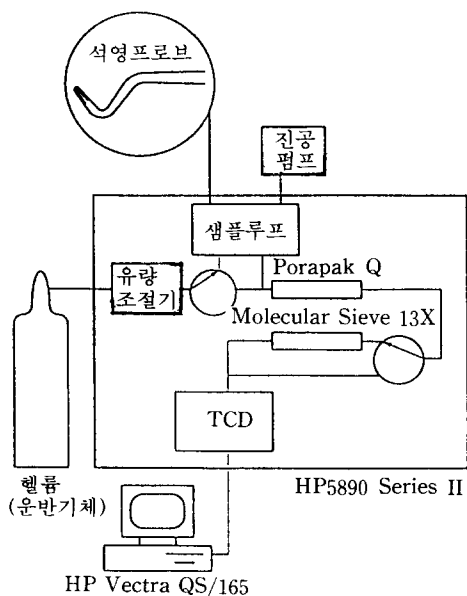


그림 9 G. C.와 미소탐침의 개략도



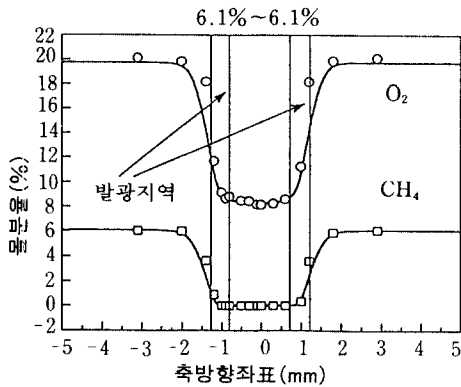


그림 10 대칭화염에 대한 CH<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>의 농도분포. (원: 실험, 선: 수치해석)

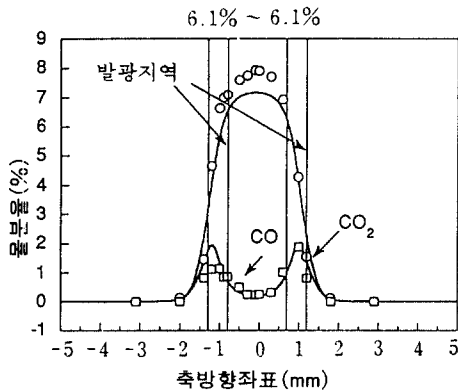


그림 11 대칭화염에 대한 CO<sub>2</sub>와 CO의 농도분포. (원: 실험, 선: 수치해석)

경우의 반응물(메탄, 산소), 중간 생성물(일산화탄소), 최종 생성물(이산화탄소)의 농도 분포를 나타낸다. 노즐에서 분사된 메탄의 농도는 가시 화염으로 가면서 급격히 줄어 들고 가시화염의 중심부 부근에서 완전히 소모된다. 산소도 역시 급격히 줄어드나 회박 화염이므로 두 가시 화염 사이에서의 농도는 0이 아니다. 중간 생성물인 일산화탄소의 농도 분포는 메탄이 소모되는 것과 동시에 서서히 증가하기 시작하여 메탄이 완전히 소모되는 위치 부근에서 최대치를 보이고 정체점으로 가면서 다시 줄어든다.

GC를 사용한 농도 측정 실험에서 한 점의 농도측정에 요하는 시간은 약 10분 정도로 농도의 변동성분 측정에는 부적합하다.

### 5.2 CARS를 이용한 농도 측정<sup>(17~25)</sup>

CARS를 사용하여 농도를 측정하는 방법은 주로 CARS스펙트럼의 적분, 또는 스펙트럼의 모양을 이용하여 왔다. 만약 CARS의 공명(resonant) 신호가 배경 비공명(background nonresonant) 신호보다 매우 크면 CARS 스펙트럼의 적분값은 화학종의 농도의 제곱에 선형적으로 비례한다. 실제로 이방법은 주 화학종의 농도측정에 이용되고 있다. 그러나 측정하고자 하는 화학종의 농도분율이 몇 퍼센트 정도가 되면 배경 비공명신호가 CARS의 공명신호와 비슷한 크기가 되어 공명신호에 간섭을 일으킨다. 그런 경우 CARS스펙트럼의 적분은 농도측정에 큰 오차를 유발한다. 배경 비공명향과 공명향의 실수항은 농도, 온도, 가스샘플의 비공명 감수율 등에 민감한 modulation dip을 스펙트럼에 만든다.

낮은 농도에서 CARS신호에 비례하는 삼차 비선형 감수율은 식 (2)와 같이 표현된다.

$$|\chi^{(3)}|^2 \cong \chi_{nr}^2 + 2\chi' \chi_{nr} \quad (2)$$

여기서,  $\chi_{nr}$ 는 비공명 감수율이고  $\chi'$ 는 공명 감수율의 실수부인데 비공명 배경신호를 modulation시킨다. 그림 12에서 (a)는 1기압 Ar 속에 0.78%의 CO가 있는 경우의 CARS스펙트럼이고 (b)는 1기압 Ar의 비공명 스펙트럼이고 (c)는 규격화된 (normalized)스펙트럼이다. 그림 12(a)에서 CO cold band Q-가지 스펙트럼의 공명신호는 Ar의 비공명신호에 중첩되어 modulation dip을 만들었다. 스펙트럼(a)를 비공명신호(b)로 규격화하면 그림 12(c)와 같은 modulation dip이 명확히 나타난다. 여기서, modulation dip,  $I_M$ 은 공명분자의 밀도에 선

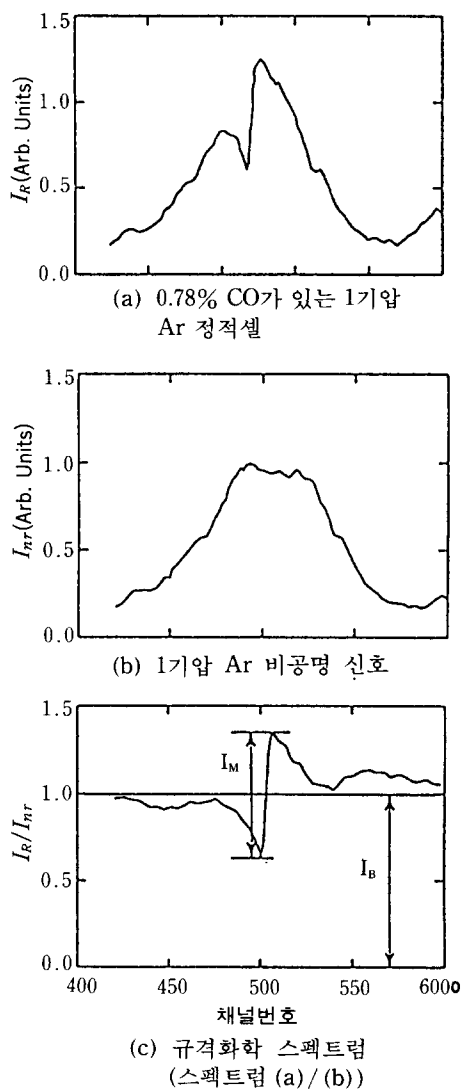


그림 12 광대역 CARS 스펙트럼의 예

형적으로 비례하고 온도나 가스샘플의 조성, 사용된 레이저의 선폭, 수광부의 슬릿함수 등 여러 요인의 영향을 받는다. 배경 비공명 향에 대한 modulation dip의 비 즉,  $I_M/I_B$  ( $=R$ )은 실험조건에 따라 유일하다. CARSFIT 코드(Sandia National Laboratory, PC version 05-06-92)를 이용하여 농도와 온도에 따른  $I_M/I_B$ 를 계산하여 함수의 형태로 만들면 식 (3)과 같다.

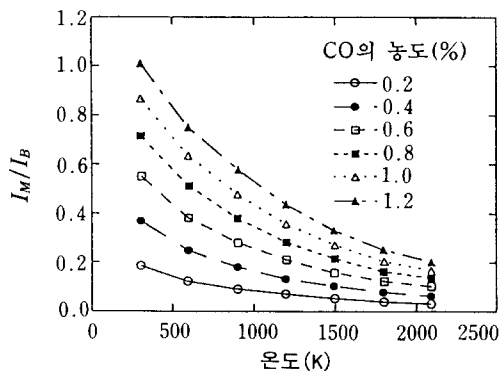


그림 13 온도와 CO의 함수인 비공명 배경신호에 대한 모델레이션 dip의 비 여기서 실선은  $a(r+br^2) \exp(cT)$ 로 최소자승법의 결과다. ( $a=1.15$ ,  $b=-2.61 \times 10^{-2}$ ,  $C=-9.55 \times 10^{-4}$ )

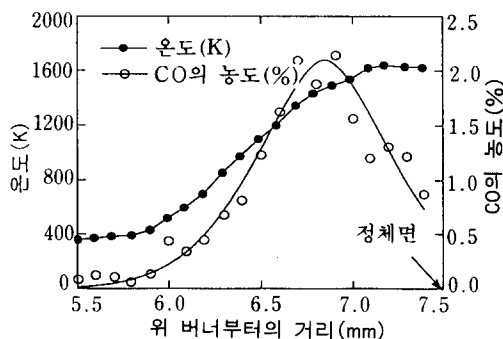


그림 14 대향류 버너에서 측정된 온도와 CO농도의 측방향분포. 여기서, 실선은 실험값의 부드러운 연결선이다.

$$I_M I_B = R = a(\gamma + b\gamma^2) \exp(cT) \quad (3)$$

여기서,  $\gamma$ 는  $\gamma = \delta / (1 - \delta)$ 이고  $\delta$ 는 CO의 농도이고  $T$ 는 온도이다. 곡선맞춤에 의해 구한 상수  $a$ ,  $b$ ,  $c$ 와 그 결과는 그림 13에 나타내었다.

본 대향류 유동장에서 CARS를 사용하여 CO 농도를 측정하기 위하여는 온도의 정보가 필수적이므로  $N_2$  CARS를 이용하여 온도를 측정하였다. 측정된 온도장은 그림 14에 표시되어 있다. 비공명감수율은  $CH_4/air$ 화

염의 미연지역에서 기연지역으로 변함에 따라 14% 정도 변하는 것으로 알려져 있다. (2.7) 실험에서 R을 도출하고 상대적인 비선형 감수율을 고려하여  $\gamma$ 를 계산하였다. CH<sub>4</sub>/air 혼합기의 비공명감수율<sup>(2.11)</sup> ( $9.5 \times 10^{-18}$  cm<sup>3</sup>/erg·amagat)과 Ar의 비공명감수율( $9.6 \times 10^{-18}$  cm<sup>3</sup>/erg·amagat)이 아주 비슷하기 때문에 그림 13에서 구한 상수들을 그대로 사용하였다. 측정된 화염의 반응지역에서의 CO농도장은 그림 14에 표시되어 있다. 정성적 분포와 CO의 최대값은 상세한 화학반응을 고려한 수치해석<sup>(26)</sup> 결과와 잘 일치한다.

## 6. 맺음말

화염의 연소 계측에 이용되는 LDV, GC 등에 관하여 고찰하고, 최근에 국내에서 시도 되고 있는 CARS를 사용한 온도 및 CO 농도의 측정에 관하여 고찰하였다.

대향류 유동장에서 LDV를 사용한 속도 측정, GC를 사용한 농도 측정, CARS시스템을 사용한 온도 및 CO 농도 측정결과 신뢰성이 있는 결과를 얻었으며, 수치해석 결과와도 잘 일치함을 확인하였다.

## 후 기

본 소고를 위하여 SHC는 터보동력기계연구센터로부터 지원을 받았으며, 자료정리를 위해 노력한 강경태에게 감사드린다.

## 참고문헌

- (1) Tsuji, H. and Yamaoka, I., 1982, Nineteenth Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1533.
- (2) Yamaoka, I., Tsuji, H. and Harigaya, Y., 1986, Twenty-First Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1837.
- (3) Yamaoka, I. and Tsuji, H., 1988, Twenty-Second Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1565.
- (4) Smooke, M. D., Seshadri, K., Puri, I. K., 1988, Twenty-Second Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1555.
- (5) Kee, R. J., Miller, J. A., Evans, G. H. and Dixon-Lewis, G., 1988, Twenty-Second Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1479.
- (6) Sohrab, S. H., Ye, Z. Y. and Law, C. K., 1984, Twentieth Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1957.
- (7) Chung, S. H., Kim, J. S. and Law, C. K., 1986, Twenty-First Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1845.
- (8) Smooke, M. D., Crump, J., Seshadri, K. and Giovangigli, V., 1990, Twenty-Third Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 463.
- (9) Durst, F., Melling, A. and Withelaw, J. H., 1981, "Principles and Practice of Laser Doppler Anemometry," Academic Press.
- (10) Watrasiewicz, B. M. and Rudd, M. J., 1976, "Laser Doppler Measurement," Butterworth.
- (11) Drain, L. E., 1980, "The Laser Doppler Technique," John Wiley and Sons.
- (12) Hall, R. J. and Eckbreth, A. C., 1984, in Laser Applications, Ready, J. F. and Erf, R.K.(Eds.), Academic Press, Orlando, Vol. 5, p. 213.
- (13) Eckbreth, A. C., 1988, Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species, Abacus Press, Tunbridge Wells,

- Chap. 6, p. 220.
- (14) Sick, V., Arnold, A. and Diesel, E., Dreier, T., Ketterle, W., Lange, B., Wolfrum, J., Thiele, K. U., Behrendt, F. and J. Warnatz 1990, Twenty-third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 495~501.
- (15) McNair, H. M. and Bonelli, E. J., 1969, Basic Gas Chromatography, 5th ed., Varian.
- (16) HP 5890 Series Reference, 1991.
- (17) Regnier, R. E. and Taran, J. P. E., 1973, Appl. Phys. Lett. 23 : 240.
- (18) Schirley, J. A., Hall, R. J. and Eckbreth, A. C., 1980, Opt. Lett. 5 : 380.
- (19) Tolles, W. M., Ninler, J. W., McDonald, J. R. and Harvey, A. B., 1977, Appl. Spectro. 31 : 253.
- (20) Aron, K., Harris, L. E. and Fendell, J., 1983, Appl. Opt. 22 : 3604.
- (21) Farrow, R. L., Lucht, R. P., Clark, G. L. and Palmer, R. E., 1985, Appl. Opt. 24 : 2441.
- (22) Rahn, L. A., Zych, L. J. and Mattern, P. L., 1979, Opt. Commun. 30 : 249.
- (23) Oudar, J. L, Smith, R. W. and Shen, Y. R., 1979, Appl. Phys. Lett. 34 : 758.
- (24) Eckbreth, A. C. and Hall, R. J., 1981, Combust. Sci. Tech., 25 : 175.
- (25) Farrow, R. L. and Rahn, L. A., 1985, J. Opt. Soc. Am. B 2 : 903.
- (26) Lee, S. D., 1993, MS Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea. ■