

## 레이저 유도 형광법(LIF)을 이용한 버너 화염의 NO 농도측정에 관한 연구

### A Study on Measurement of NO Concentrations in Burner Flames by LIF

박 경 석\*, 김 성 옥\*\*  
K. S. Park, S. W. Kim

#### Abstract

In this study, quantitative measurement of nitric oxide concentration distributions were investigated in the laminar CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> premixed flame by laser-induced fluorescence (LIF). The NO A-X (0,0) vibrational band around 226nm was excited using a XeCl excimer-pumped dye laser. Selecting an appropriate NO transition minimizes interference from Rayleigh scattering and O<sub>2</sub> fluorescence.

The measurements were taken in CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> premixed flame with equivalence ratios varying from 1.0~1.6, and a fixed flowrate of 5slpm. NO was found to produce primarily between an inner premixed and an outer nonpremixed flame front, and total NO concentration is raised when equivalence ratios increase. These results suggest that prompt NO is likely to contribute to NO formation in CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> premixed flame. Furthermore, this trend was well matched with previous works.

주요기술용어 : LIF(레이저유도형광), Laminar Premixed Flame(층류예혼합화염)

#### 1. 서론

버너 연소의 NO의 배출량을 줄이기 위해서는 NO의 생성과 관련한 메커니즘의 규명이 필요한데, 이를 위해서는 연소과정에서 생성되는 NO의 순간적인 분포를 직접적으로(*in situ*) 측정하는 것이 필요하다. NO 농도의 측정은 샘플링 프로브(probe)와 같은 물리적 측정법과 레이저 유도 형광(laser-induced fluorescence, LIF)법과<sup>(1)</sup> 같은 광학적

기술을 사용하여 얻을 수 있다. 샘플링 프로브는 레이저를 이용한 방법에 비해 사용하기 쉽고 경제적이거나, 연소과정에서 유동장에 방해물을 주어 라디칼(radical)의 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 연소과정에서 생성되는 NO의 농도를 측정하는데 널리 사용된다. 레이저를 이용한 다른 연소 진단기법과 비교하여 LIF법은 검출된 신호가 비교적 강하며, 원자, 분자나 라디칼 같은 특정한 화학종을 선택하여 ppm이나 혹은 sub-ppm 수준까지 측정할 수 있다. 이

\*회원, 경희대학교 기계·산업시스템  
공학부

\*\*회원, 경희대학교 대학원

러한 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<sup>(2)</sup>, 임인건 등이 193nm 파장 가변형 ArF 엑시머 레이저를 이용하여 프로판 버너 화염과 정적 연소실에서 NO의 평면 분포를 정량적으로 측정한 예가<sup>(3)</sup> 있다.

본 연구에서는 226nm의 XeCl 엑시머 pumped 다이 레이저를 사용하여 증류 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염에서 NO 측정을 위한 적절한 여기라인을 선정하였다. 또한 LIF를 사용하여 NO의 정량적 농도 측정과 화염내 위치에 따라 측정하였다.

2. LIF법에 의한 농도 측정

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

라디칼의 농도는 형광 신호로부터 얻을 수 있고 그에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$I_{fl} = A_{nm} \cdot h \cdot \nu_{nm} \cdot (\Omega/4\pi) \cdot V \cdot N_m$$

여기서, n, m : quantum state

I<sub>fl</sub> : 형광 신호 세기

N<sub>m</sub> : 여기 상태의 밀도

A<sub>nm</sub> : 임의방출시Einstein coefficient

h : Planck's 상수

ν<sub>nm</sub> : 방출된 빛의 주파수

Ω : solid angle

V : 측정 부피

LIF 신호의 정량적 측정을 위해서는 실험에 관한 요인과 분광학적 요인을 정확하게 검토해야만 한다. LIF 실험에

있어서 고려해야 할 실험적 요인으로는 측정 부피, solid angle, 필터의 측정 효율, monochromator, PMT(Photo Multiplier Tube) 및 camera의 측정 효율, 레이저의 파워 밀도, 분광학적 형태, 펄스 존재 시간 등이 있고 분광학적 요인으로는 천이 확률, 흡수 형태, 형광 신호 생산량 등이 있다.

LIF를 이용하여 NO 여기에 사용되는 여러 전이(transition)를 Fig. 2.1에 나타내었다. NO의 LIF 연구에 가장 광범위하게 사용된 NO 전이는 A-X (0, 0)<sup>(4)</sup>, D-X (0, 1)<sup>(5)</sup>, A-X (0, 2)<sup>(6)</sup> 밴드이다. A-X (0, 0) 밴드는 226nm 파장을 내도록 다이 레이저(dye laser)를 사용하여 여기시키는 반면, D-X (0, 1), A-X (0, 2)는 각각 193nm에서 ArF 파 248nm에서 KrF 엑시머 레이저를 여기원으로 사용할 수 있다.

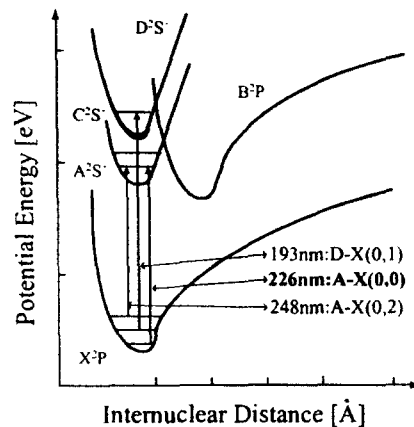


Fig. 1 Potential energy diagram of NO

위 그림에서 NO의 기저 전자 준위(ground electronic state)는 X로 표시하고 여기 전자 준위는 Fig. ?과 같이 A, B, C, D, a, b, ... 등의 기호로 표시한다<sup>(7)</sup>. 이 중에서 LIF 측정에 주로 쓰이는 전이(transition)는 X에서 A 또는

X에서 D로의 여기이다. 이러한 전자 준위간의 전이를 '밴드 시스템(band system)' 또는 간단히 '시스템(system)'이라 한다. 그 중에서 본 실험에 사용된 NO A-X (0, 0) 밴드에 대한 흡수과정의 회전-진동 전이 에너지(vibronic transition energy)나 아인슈타인 계수에 대해서는 수식으로 해석되어 있다<sup>(8)</sup>.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1 버너실험장치

실험에 사용된 버너는 Fig. 2에 나타낸 것 같은 Coflow 버너로서 메탄 예혼합 화염의 경우 중앙부의 직경 4.4mm의 노즐을 통하여, 메탄 예혼합기가 유출되며, 연소용 공기는 외부 유동의 교란을 줄이기 위하여, 유리 구슬(glass bead) 및 세라믹 허니컴(honeycomb)을 거쳐 공급된다. 또한, Fig. 3은 연소 실험을 위한 배관 구성도이다. 예혼합기가 분출되는 직경이 4.4mm 인 stainless steel 관이며, 나머지 배관은 1/4인치 테프론(Teflon)관을 사용하였다. 버너 실험에 쓰인 배관들은 내부 압력이 모두 대기압이므로 두께가 얇은 테프론관을 써도 무방하다. 버너 몸체는 황동 재질로 제작하였으며, 외경은 85mm, 내경은 75mm이다. 사용된 honeycomb은 자동차용 촉매 담체를 사용하였다. 측정하고자 하는 화염내의 위치와 레이저빔을 화염의 중앙에 통과하도록 맞추기 위하여 버너는 3축 이송대에 장착되어 전후 좌우 및 상하로 정밀하게 움직일 수 있도록 하였다.

#### 3.2 유량의 제어

유량은 습식 가스 미터로 보정된 MFC를 사용하여 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, Air, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

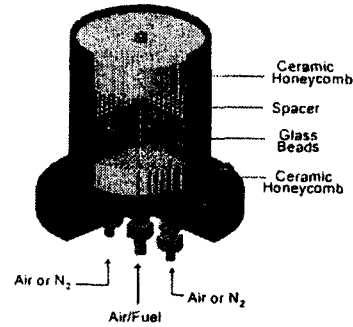


Fig. 2 Coflow Burner Configuration

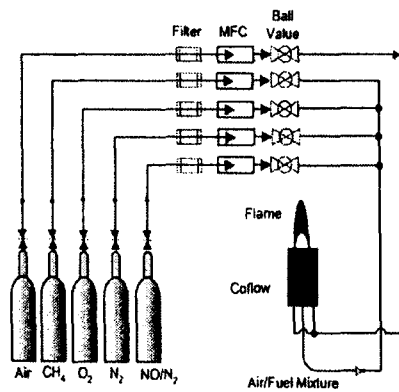


Fig. 3 Experimental Setup for the Burner

와 N<sub>2</sub>/NO 양을 각각 조절하였으며, 사용된 BROANKHOST사의 MFC는 100, 10, 5, 1slpm 이다. 메탄 예혼합 화염의 경우 전체 유량을 5slpm(standard liter per minute)로 일정하게 유지하였다. MFC의 사양은 다음의 Table 1과 같다.

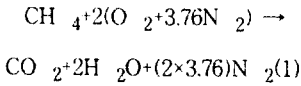
Table 1 Specification of MFC

MFC	Max Flow Rate	Premixed Flame
BROANKHOST	100slpm	N <sub>2</sub>
	10slpm	O <sub>2</sub>
	5slpm	CH <sub>4</sub>
	1slpm	N <sub>2</sub> /NO

#### 3.3 당량비의 조절

예혼합기의 당량비  $\phi$ 를 맞추기 위하여 이론 당량비일 때의 메탄/공기 화학

반응식을 고려하였다<sup>(9)</sup>.



이 반응식에 의하면  $\phi$ 에 따른 메탄과 공기( $\text{N}_2/\text{O}_2=3.76$ )의 몰 분율  $X_M$ ,  $X_A$ 는 각각 다음과 같다.

$$X_M = \frac{\phi}{\phi + 9.52} \quad (2)$$

$$X_A = \frac{9.52}{\phi + 9.52} \quad (3)$$

이상 기체식으로부터 같은 온도, 압력 조건에서는 몰 분율의 비  $X_M:X_A$ 가 유량의 비  $Q_M:Q_A$ 와 같다. 따라서 전체 유량  $Q_T = Q_M + Q_A$ 를 일정하게 하고  $Q_M$ 와  $Q_A$ 를 모두 변화시키면서 당량비  $\phi$ 를 조절하였다. 이때  $Q_T$ 의 오차는 통상 MFC의 제어 오차 이내이다. Table 2는 메탄과 공기의 유량 값으로 본 실험에서는 전체유량( $Q_T$ )을 5.0 slpm으로 일정하게 유지하였다.

Table 2 Flow Rate of CH<sub>4</sub>/Air (slpm)

Q <sub>T</sub>		ϕ			
		1.0	1.2	1.4	1.6
4.0	CH <sub>4</sub>	0.38	0.45	0.51	0.57
	Air	3.62	3.55	3.49	3.43
5.0	CH <sub>4</sub>	0.47	0.56	0.64	0.72
	Air	4.53	4.44	4.36	4.28
6.0	CH <sub>4</sub>	0.57	0.67	0.77	0.86
	Air	5.43	5.33	5.23	5.14

#### 4. 보정기법

Fig. 4는 On-Resonance signal과 Off-Resonance signal 여기 파장에 각각 NO를 0, 67, 105, 143, 181 ppm씩 첨가하여 얻은 곡선이다. 여기서 on-line 여기 파장에서의 형광 신호를  $S_{on}$ , off-line에서의 형광 신호를  $S_{off}$ 라 하면,

$m_{on}$ 과  $m_{off}$ 는 그때의 기울기를 각각 나타낸다. 또한 레이저광에 의한 배경 신호를  $C_b$ , 자연 생성된(undoped) NO 농도를  $X_{NO_u}$ , 첨가된(doped) NO 농도를  $X_{NO_d}$ , 총 NO 농도를  $X_{NO}$ 라 하면 다음과 같은 관계가 성립한다

$$S_{on} = m_{on} X_{NO} + C_b \quad (4)$$

$$S_{off} = m_{off} X_{NO} + C_b \quad (5)$$

여기서  $X_{NO}$ 는 첨가(doped)와 자연 생성된(undoped) NO의 총 농도( $X_{NO} = X_{NO_u} + X_{NO_d}$ )이다. 식 (4)와 (5)에서 자연 생성된 경우 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$S_{on_u} = m_{on} X_{NO_u} + C_b \quad (6)$$

$$S_{off_u} = m_{off} X_{NO_u} + C_b \quad (7)$$

두식을 정리해 보면 최종적으로 생성된 NO 농도를 구할 수 있다.

$$X_{NO_u} = \frac{S_{on_u} - S_{off_u}}{m_{on} - m_{off}} \quad (8)$$

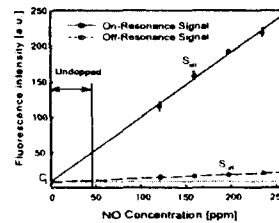


Fig. 4 Sample Calibration Curve for LIF Measurements of NO

#### 5. 결과 및 고찰

5.1 NO A-X(0,0) 밴드내 여기 라인 선정 NO의 LIF 측정에서 여기 라인을 선정할 때는 앞서 언급하였듯이 반드시 고려해야할 점들이 있다.

Schumann-Runge O<sub>2</sub> 밴드가 NO의 A-X (0, 0) 밴드에 걸쳐 나타난다는

것이다. 이것은 NO의 A-X (0, 0) 밴드의 여기를 어렵게 만든다<sup>(10)</sup>. 그러므로 NO 여기라인 선정은 O<sub>2</sub>와 다른 간섭 등을 최소화 할 수 있도록 주의 깊게 선택해야 한다. 게다가 여기 전이는 다른 라인들과 분리되어 있고 볼츠만 분포에 따라 온도에 상대적으로 덜 민감해야 하며, 전이는 충분한 신호 강도 (S/N비)를 나타낼 수 있어야 한다.

본 실험에서 XeCl 엑시머-pumped 다 레이저로 여기 시킬 파장을 선정하기 위하여 NO와 O<sub>2</sub>의 여기 스펙트럼을 동시에 측정하였는데, 이때 NO의 형광 신호는 A-X (0, 2) 밴드를 포함하는 248nm 파장대, O<sub>2</sub>는 278nm 파장대에서의 값을 사용하였다. 여기라인 선정과 관련하여 Fig. 5에서 NO 여기라인으로 Q<sub>1</sub>(14.5) 전이가 가장 적절하나, 엄밀하게 말해서 P<sub>21</sub>+Q<sub>1</sub>(14.5)/R<sub>12</sub>+Q<sub>2</sub>(20.5)/P<sub>1</sub>(23.5)와 같이 세 전이가 중첩되어 있다. 또한 본 실험에서 선정한 라인은 Battle 등<sup>(11)</sup>에 의해 제안한 라인과 일치한다. 또한 O<sub>2</sub>에 의한 간섭이 NO 신호와 비교해 작음을 알 수 있다. 그러므로 대기압에서 LIF 신호에 대한 이들 간섭의 영향도 마찬가지로 작을 것이다.

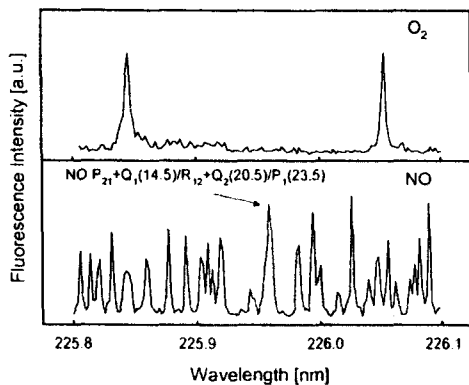


Fig. 5 Excitation Spectrum of NO and O<sub>2</sub> in Premixed CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Flame for Equivalence Ratios of 0.9

### 5.2 Off-Line 선정

적절한 off-line 여기 파장의 선택은 다른 배경신호의 보정을 위해서 필수적이다. 그와 같은 라인을 선정하기 위하여 여기파장내 on-line 파장과 같은 배경신호를 갖는 off-line 지역을 찾는 것이다. 이를 위해 첫째, 대기압 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염에서 여기 라인 스캔 (Scan)을 하였다. 둘째, 적절한 off-line 지역을 선택하여, NO 스펙트럼에서의 골(Valley)에 해당하는 곳을 선정한다. 본 실험에서 NO 스펙트럼에서 가장 작은 강도를 나타내는 225.975nm로 정하였다. Fig. 6에 225.94~225.96nm 범위의 스펙트럼을 표시하였다.

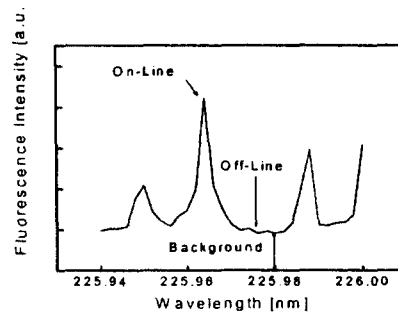


Fig. 6 Method for Subtracting off Background Signal by Tuning away from the NO Peak Wavelength

### 5.3 종류 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 예혼합화염의 NO 농도 분포

Fig. 7은 레이저를 조사시키지 않은 상태에서 종류 CH<sub>4</sub> 예혼합화염에서 발생하는 자발광(self luminescence)을 당량비에 따라 측정한 것이며, 화염내 측정 높이를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 일정유량에서 CH<sub>4</sub> 증가에 의한 당량비 증가로 화염내 inner cone의 형

상이 변화하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8과 Fig. 9는 화염내 높이(z=4, 8, 12, 16, 20mm)에 따른 반경방향의 NO 농도를 당량비에 따라 화염 자발광 사진과 비교하여 함께 표시하였다. 당량비가 증가함에 따라 NO의 농도도 증가함을 알 수 있으며, 각각의 경우 화염면(flame front) 부근에서 NO 농도가 급속히 생성되기 시작하여, 기연 영역으로 갈수록 NO 농도가 서서히 증가하다 감소하는 것을 알 수 있다. 각각의 높이에서 중앙 부근에 NO 농도의 큰 감소를 보이는 것은 화염구조의 변화 때문으로 고려된다<sup>(12)</sup>. 평형계산등을 통하여 당량비 변화에 따른 NO 농도를 비교해 보면 위의 결과와 반대로 당량비 1.0일 때 NO가 더 많이 발생하는 것으로 나타나게 되나, 본 연구에서 사용한 동축류 버너에서는 과농 화염에서 후류에 확산화염이 재 생성되어 이 화염의 영향으로 화염의 온도가 당량비 1.0인 경우에 비해 크게 감소하지는 않는 것으로 판단된다. 따라서 과농한 화염에서는 thermal NO 외에 prompt NO에 의한 영향이 크게 작용한다. 이와 같은 경향은 다른 기존 연구결과와도 잘 일치한다<sup>(2),(12),(13)</sup>.

본 실험에서는 8-bit의 분해능(256 gray levels)을 가진 카메라를 사용하였다. 실험상 카메라의 배경신호에 대한 오차(fluctuation)는 ±1ppm 정도였으며, 16-bit ICCD 카메라를 사용하면 좀더 나은 정확도를 확보할 수 있을 것이다.

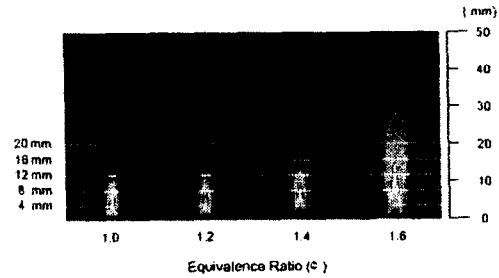
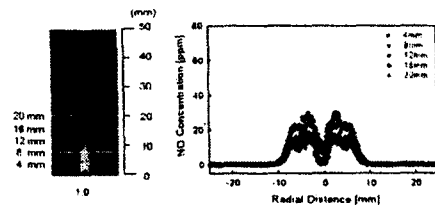
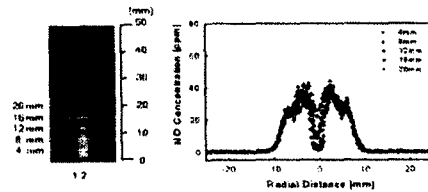


Fig. 7 Self Luminescence Images of Premixed CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Flame

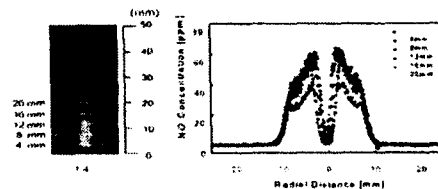


(a) Equivalence Ratio  $\phi=1.0$



(b) Equivalence Ratio  $\phi=1.2$

Fig. 8 NO Concentration Profiles of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Premixed flames with Different Equivalence Ratios and Axial Distance (l)



(a) Equivalence Ratio  $\phi=1.4$

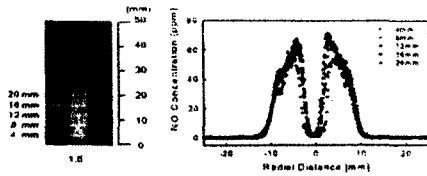
(b) Equivalence Ratio  $\Phi=1.6$ 

Fig. 9 NO Concentration Profiles of  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  Premixed flames with Different Equivalence Ratios and Axial Distance (II)

## 6. 결론

본 실험에서는 XeCl 엑시머 pumped 다 레이저와 두 개의 ICCD 카메라를 이용하여 A-X (0, 0)에 226nm에서 LIF법을 사용하였다. NO 농도를 정량적으로 구하기 위하여  $\text{O}_2$  와 같은 다른 간섭신호를 최소화하기 시킬 수 있는 적절한 여기라인을 선정하였으며, 측정된 NO의 형광 신호로부터 보정기법을 사용하여 농도 분포를 얻을 수 있었다. 또한 이를 통하여 대기압 층류  $\text{CH}_4$  예혼합화염에서 정량적인 NO농도를 레이저 유도 형광법(LIF)에 의하여 측정하였다.

이상의 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- NO의 정량적 측정을 위한 여기라인 선정을 위하여 NO와  $\text{O}_2$ 의 여기 스펙트럼을 동시에 측정하였으며,  $P_{21}+Q_1(14.5)/R_{12}+Q_2(20.5)/P_1(23.5)$  전이를 여기 라인으로 사용하였으며, 다른 간섭으로 인한 영향을 최소화시켰다.
- 층류  $\text{CH}_4$  예혼합화염에서 NO의 농도 분포를 당량비와 노즐에서의 수직거리에 따라 측정하였으며, 각각의 경우에서 NO 농도는 화염면(flame front) 부근에서 급속히 생성되기 시작하여, 기연 영역으로

갈수록 NO 농도가 서서히 증가하다 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 농후한 화염의 경우, 생성되는 NO는 대부분 prompt NO에 의한 영향임을 알 수 있었다.

## 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  $\text{NH}_3/\text{O}_2$  and  $\text{CH}_4/\text{Air}$  Flames, Journal of Chemical Physics, Vol.78, No. 10, 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. Drake, M. C. and Ratcliffe, J. W., 1993, High Temperature Quenching Cross Sections for Nitric Oxide Laser

- Induced Fluorescence Measurements, Journal of Chemical Physics, Vol.98, No.5, pp.3850~3865.
8. Reisel, J. R., Carter, C. D. and Laurendeau, N. M., 1992, Einstein Coefficients for Rotational Lines of the (0, 0) Band of the NO  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  System, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol.47, No.1, pp.43~54.
9. Turns, S. R., 1996, An Introduction to Combustion, McGraw-Hill.
10. Wysong, I. J., Jeffries, J. B. and Crosley, D. R., 1989, Laser-Induced Fluorescence of O( $3p^3P$ ), O<sub>2</sub>, and NO near 226nm : Photolytic Interferences and Simultaneous Excitation in Flames, Optics Letters, Vol.14 No.15, pp.767~769.
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.
12. Kim, T. K., Alder, B. J., Laurendeau, N. M. and Gore, J. P., 1995, Exhaust and In-situ Measurements of Nitric Oxide for Laminar Partially Premixed C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Air Flames : Effect of Premixing Level at Constant Fuel Flowrate, Combustion Science & Technology, Vol.110, pp.361~378.
13. Reisel, J. R. and Laurendeau, N. M., 1995, Quantitative LIF Measurements and Modeling of Nitric Oxide in High-Pressure C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Flames, Combustion and Flame, Vol.101, pp.141~152.