

레이저 유도 형광법(LIF)을 이용한 층류 비예혼합 수소/질소 화염에서의 NO 농도 측정에 관한 연구

진성호*, 김성욱**, 박경석**, 김경수***

*서울대학교 기계항공공학부

**경희대학교 기계산업시스템공학부

***한국생산기술연구원 청정생산기술센터

A Study on Measurement of NO Concentrations in Laminar Non-premixed H₂/N₂ Flame Using LIF

Seong Ho Jin*, Sung Wook Kim**, Kyoung Suk Park**, and Gyung Soo Kim***

*School of Mechanical and Aerospace Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-744, Korea

**School of Mechanical & Nuclear Engineering, Kyunghee University Yongin-si, Kyunggi-do, 449-701, Korea

***Cleaner Production Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology Chonan-si, Chungnam, 330-825, Korea

ABSTRACT

In this study, quantitative nitric oxide concentration distributions are investigated in the laminar non-premixed H₂/N₂ flames by laser-induced fluorescence (LIF). The measurements are taken in flames for different N₂ dilution ratios varying from 20~80%, and fuel flow rate is fixed as 1slpm. The NO A-X (0,0) vibrational band around 226 nm is excited using a XeCl excimer-pumped dye laser. We applied same excitation line used in CH₄ premixed flame. Overall, NO concentration was rapidly decreased with N₂ addition and we could not measure the concentration any longer for N₂ dilution above 80%.

주요기술용어 : LIF (레이저 유도 형광), Nitric Oxide (일산화 질소), Laminar non-premixed flame (층류 비예혼합 화염)

1. 서 론

환경 오염 문제가 전세계적으로 대두되면서 보일러, 발전 설비, 엔진 등으로부터의 대기 오염 물

질의 방출은 심각한 사회 문제로 확장되고 있다. 연소 관련 설비가 대기 오염의 주원인임을 실감하면서 연소 관련 설비의 최적 설계는 연료의 고 효율화와 더불어 배기 가스의 최소화라는 상반된

문제를 해결해야 하는 시점에 이르게 되었다. 그 중에서도 NO (nitric oxide)는 주요한 공해 배출물로서 연소 과정에서 생성되는 NO의 양을 최소화하기 위해서는 NO의 생성과 관련하여 순간적인 농도 분포를 측정하는 것이 필요하다.

NO 농도의 측정은 샘플링 프로브 (probe)와 같은 물리적 측정법과 레이저 유도 형광법 (Laser Induced Fluorescence: LIF)¹⁾과 같은 광학적 기술을 사용하여 얻을 수 있다. 샘플링 프로브는 레이저를 이용한 방법에 비해 사용하기 쉽고 경제적이다, 연소 과정에서 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 연소 중 생성되는 NO의 농도를 측정하는데 널리 사용되고 있다. 이러한 LIF를 이용한 정량적인 NO의 측정이 해외의 경우 이미 많은 연구가 이루어진 반면, 국내에서는 아직 미흡한 단계로 차민석 등이²⁾ Nd:YAG 레이저와 OPP를 사용하여 226nm 파장으로 메탄 버너 화염에서 NO의 평면 분포를 정성적으로 측정하였으며, 임인건 등이³⁾ 193nm 파장 가변형 ArF 엑시머 레이저를 이용하여 프로판 버너 화염과 정적 연소실에서 NO의 평면 분포를 정량적으로 측정한 예가 있다.

그리고 저자 등은⁴⁾ XeCl 엑시머-pumped 다이레이저를 사용하여 226nm 파장으로 메탄 예혼합 화염에서 NO의 정량적인 분포를 측정하는 바 있다.

본 연구에서는 층류 비예혼합 수소/질소 화염에서 NO의 정량적 농도를 화염내 위치에 따라 측정하였으며, 이를 통하여 희석제의 첨가에 따른 NO 저감 효과에 관한 기본적인 데이터를 얻었다.

2. 기본 이론

LIF는 특정 에너지에 해당하는 레이저 파장으로 측정하고자 하는 원자나 분자들을 여기시킨 후 나타나는 자발 방출 (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), D-X (0,1), A-X (0,2) 밴드이다. A-X (0,0) 밴드는 226nm 파장을 내도록 다이레이저 (dye laser)를 사용하여 여기시키는 반면, D-X (0,1), A-X (0,2)는 각각 193nm의 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저와 248nm의 파장을 갖는 KrF 엑시머 레이저를 여기 광원으로 사용할 수 있다.

본 실험에서 사용한 여기 (excitation) 라인은 226nm로서 NO 분자의 γ (0,0) 밴드내 특정한 회전-진동 전이에 의해 일어난다. 측정은 A-X (0,0) 밴드내의 Rayleigh 산란 (scattering)을 피하기 위하여 더 높은 준위로부터 방출되는 형광을 검출한다. 그러나 Rayleigh 산란을 피해도 Schumann-Runge O₂ 밴드와 같은 다른 간섭이 NO의 A-X (0,0) 밴드에 중첩되어 나타나기 때문에 NO만의 측정을 어렵게 한다⁵⁾. 그러므로,

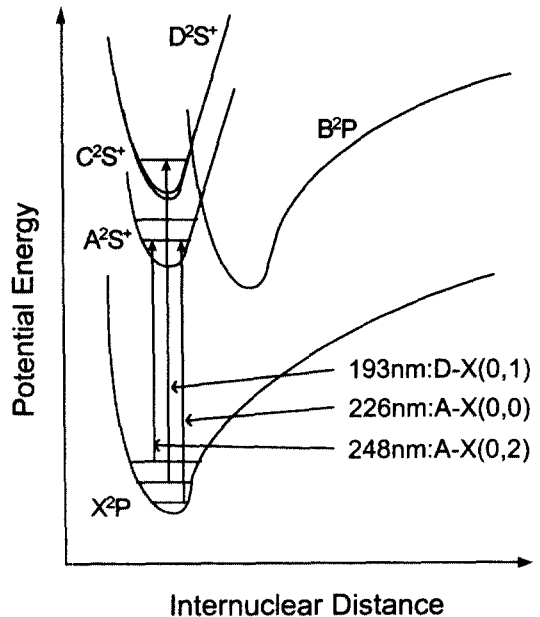


Fig. 1. Potential energy diagram of NO.

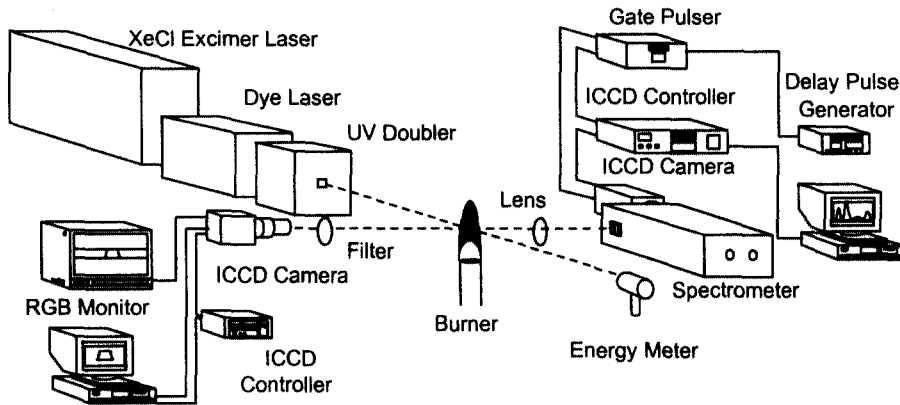


Fig. 2. Schematic of experimental set-up.

NO 여기는 O₂나 다른 간섭 등을 최소화하기 위하여 주의 깊게 선택하여야 한다. 또한, 여기 전이는 가능한 다른 전이와 분리되고 볼츠만 분포에 따라 온도에 대하여 상대적으로 덜 민감하여야 한다. 또한 전이는 충분한 신호 강도 (S/N 비)를 나타낼 수 있어야 한다⁶⁾. 따라서 정량적인 NO를 측정하기 위해서는 보정 기법도 중요한데 본 실험에서는 Thomsen 등이 제안한 보정 기법을 사용하여 화염내에서 자연 생성된 (undoped) NO의 양을 구하였다⁷⁾.

3. 실험 장치

실험 장치의 개략적인 구성을 Fig. 2에 나타내었다. LIF 측정에 이용되는 대부분의 레이저 시스템은 ND:YAG-pumped, 엑시머-pumped, 또는 flashlamp-pumped 다이 레이저 등이다.

NO의 여기 (excitation)를 위하여 A-X (0,0) 밴드에 P₂₁+Q₁(14.5) / R₁₂+Q₂(20.5) / P₁(23.5) 라인을 적용하였다. 이 라인은 기존 메탄 예혼합 화염 실험⁴⁾에서 사용한 라인으로 볼츠만 분포가 온도 변화에 대해 상대적으로 덜 민감하고, O₂와 같은 라디칼에 의한 간섭을 최소화할 수 있다.

사용된 여기 광원은 XeCl 엑시머-pumped 다이 레이저 (COMPex 205 and SCANmate 2E,

Lambda Physik)이다. 엑시머 레이저의 에너지는 200mJ 정도로 일정하게 유지하도록 하였으며, 펄스 간극은 308nm에서 20ns 이다. 이 빔을 Courmarin 2가 충전된 다이 셀과 BBO (Beta Barium Borate)를 통하여 226nm의 빔으로 전환시켰다. 방사된 레이저빔은 spherical 렌즈 조합을 통하여 크기를 최소화하였고 버너 노즐 중앙으로 평행하게 지나가도록 하였으며 225.9nm에서 1.5mJ/pulse의 강도를 갖도록 하였다.

형광 신호 측정을 위하여 두 대의 ICCD 카메라를 사용하였다. 한쪽은 300 grooves/mm의 회절 격자와 ICCD 카메라 (ITEA/CCD-1152EK, Princeton Instruments, Inc.)가 장착된 영상 분광기 (SpectroPro-500i, Acton)로서 230~310nm에서 방출되는 형광 신호의 스펙트럼을 기록하였다. 또한 실제 화염 내의 농도 분포를 측정

Table 1. Flow Rate of H₂/N₂ (slpm)

gas	dilution (%)			
	20	40	60	80
H ₂	1	1	1	1
N ₂	0.25	0.67	1.5	4
Total	1.25	1.67	2.5	5

하기 위하여, f/# 1.2 lens가 부착된 ICCD 카메라 (576RG/RB-E, Princeton Instruments, Inc.)를 사용하였으며, CCD의 화소수는 576×384이고 분해능은 16-bit이다. 카메라 게이트 폭은 300ns로 설정하였다.

광학 필터로는, NO로부터의 형광 신호만을 측정하기 위하여 UG-5 Schott glass 필터 (두께 2mm)를 사용하였다. 모든 LIF 신호 측정은 20번 누적하였으며, 레이저와 ICCD 카메라의 신호 동기용 장치로는 디지털 펄스 생성기 (DG-535, SRS)를 사용하였다.

Table 1은 본 실험에 사용된 유량이다. 버너는 동축류 버너로서 중앙에 직경이 4.4mm인 관에서 수소/질소 가스가 나오며, 화염 안정화를 위해 주위 동축류로부터 공기를 유리 구슬과 honeycomb을 통하여 나오게 하였다. 또한, 회석을 위하여 질소 가스를 실험 조건에 따라서 중앙의 관에 흐르는 수소 가스에 각각 20, 40, 60, 80% 첨가하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

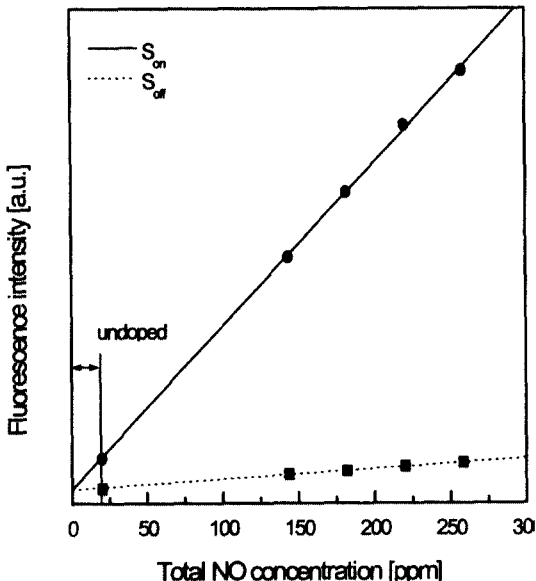


Fig. 3. Calibration curve for measurements of NO.

본 실험에서는 LIF에 의한 정량적인 NO를 측정하기 위하여 Thomsen 등이 사용한 보정 기법을 적용하였다⁷⁾. 실험에서는 N₂에 NO가 1909 ppm 밸런스된 가스를 사용하였다. 자연 생성된 (undoped) NO의 양은 이들 첨가에 의한 상대적인 비에 따라 결정된다. 이를 위하여 몇 가지 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 배경 신호 (background signal)는 일정해야 한다는 것이다.

NO의 정량적 측정을 위해서는 화염에 알고 있는 양의 NO를 몇 단계로 첨가해야 한다. 첨가된 NO와 측정된 LIF 신호 강도로부터 NO 농도에 따른 LIF 신호를 나타내는 보정 기울기를 얻을 수 있다. 우선 on-line 과 off-line의 여기 파장을 사용하여 화염에 NO의 양을 몇 단계로 첨가시켜 보정 곡선을 얻었다. 두 여기 파장에서 배경 신호가 같다면 두 선은 y 축에서 서로 교차하게 된다. 그 점에서의 신호가 배경 신호 (background signal) 이다.

Fig. 3에서 배경 신호 값은 NO 측정에서 제거할 수 있으며, on-line, off-line 보정 곡선의 기울기는 화염에서 NO의 양을 결정하는데 사용된다. Fig. 3은 on-line과 off-line 여기 파장에 각각 NO를 0, 125, 162, 205, 245 ppm씩 첨가하여 얻은 곡선이다. 만약 두 개의 보정 곡선의 기울기 m_{on} 과 m_{off} 를 알면 첨가한 곡선에서의 on-line, off-line 신호 강도는 다음과 같이 표시된다.

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

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

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

$$S_{on_n} = m_{on} \cdot X_{NO_n} + C_b \quad (3)$$

$$S_{off_n} = m_{off} \cdot X_{NO_n} + C_b \quad (4)$$

두 식을 정리해 보면 최종적으로 생성된 NO 농도를 구할 수 있다.

$$X_{NO_n} = \frac{S_{on_n} - S_{off_n}}{m_{on} - m_{off}} \quad (5)$$

앞에서 언급한 바와 같이 NO의 LIF 측정에서

여기 라인을 선정할 때는 고려해야할 점들이 있다. Schumann-Runge O₂ band가 NO의 A-X (0,0) band에 중첩하여 나타나기 때문이다. 이것은 NO의 정량적인 측정을 어렵게 만든다. 그러므로 NO 여기 라인 선정은 O₂와 다른 간섭 등을 최소화할 수 있도록 주의 깊게 선택해야 한다. 또한, 여기 전이 (transition)는 다른 라인들과 분리되어 있고 볼츠만 분포에 따라 온도에 상대적으로 덜 민감해야 하며, 전이는 충분한 신호 강도 (S/N 비)를 나타낼 수 있어야 한다.

Fig. 4는 종류 비예혼합 수소/질소 화염에서의

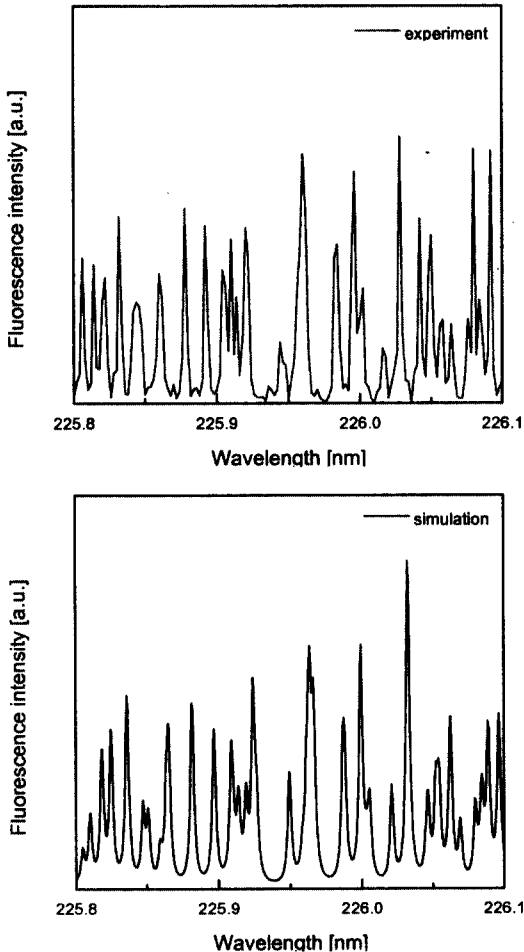


Fig. 4. Excitation spectrum of NO.

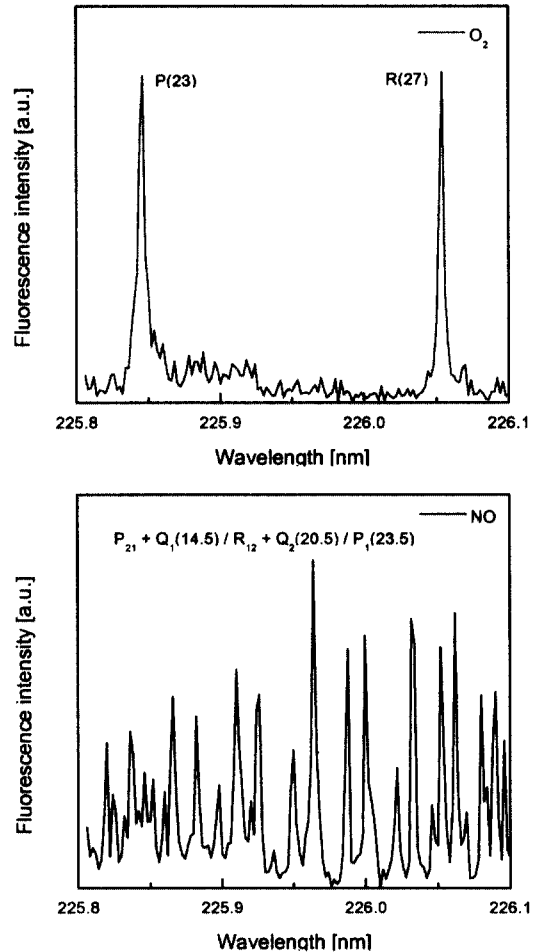


Fig. 5. Excitation spectrum of O₂ and NO.

NO의 여기 스펙트럼을 나타내고 있다. 측정을 위하여 8nm 대역의 영상 분광기를 235nm 중심 파장에 고정시켰으며 20번의 측정 평균값을 나타내었다. 또한, Luque 등의⁸⁾ LIF 계산 프로그램 (LIFBASE version 1.6)을 사용하여 모사된 시뮬레이션 결과와 비교하였다. 실험과 시뮬레이션 결과가 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6에 최적의 NO 여기 라인으로 $P_{21}+Q_1(14.5) / R_{12}+Q_2(20.5) / P_1(23.5)$ 을 선정하여 나타내었으며, 이 라인은 Battles 등에 의해 제안된 라인과 일치한다⁹⁾. 또한, O₂에 의한 간섭이 선정된 NO 여기 신호와 비교해 작음을 알 수 있다. 따라서 대기압 화염내에서 NO LIF 신호에 대한 이들 간섭의 영향이 최소화되리라 사료된다.

Fig. 6은 층류 수소 확산 화염에 대하여 회석에 의한 NO의 농도 분포를 측정하기 위하여 일정량의 N₂ 가스를 첨가하여, 노즐 선단으로부터 측방향으로 높이 (z=10, 20, 30, 40mm)에 따라 측정된 NO의 농도 분포를 비교하여 나타낸 것이다. 전체적으로 질소 가스 첨가에 따라 낮은 농도 분포를 보이고 있으며, 그림에서 NO 농도가 좌측 부분이 좀더 높게 나타나는데 이것은 불균일한 농도 분포의 결과이기보다는 레이저 진행 방향에 따른 에너지 흡수에 의한 결과로 사료된다. 또한, 각각의 높이에서 중앙 부분에 NO 농도가 큰 감소를 나타내는 것은 화염 구조의 변화 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 7은 회석에 따른 화염내 높이별 최대 NO의 농도를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 높이에서 질소 회석에 따라 최대 NO 농도는 거의 선형적으로 감소하고 있음을 보이고 있다. 탄화 수소계 화염과 달리 수소 확산 화염에서는 prompt NO에 의한 영향을 무시할 수 있는데, 이것은 prompt NO가 탄화 수소 연료의 연소 화학 반응과 밀접하게 연결되어 있기 때문이다. Thermal NO만이 중요한 경우, 질소 가스 회석에 의한 온도 감소 효과에 의하여 NO 생성량은 크게 감소하였으며, 80%의 회석에 경

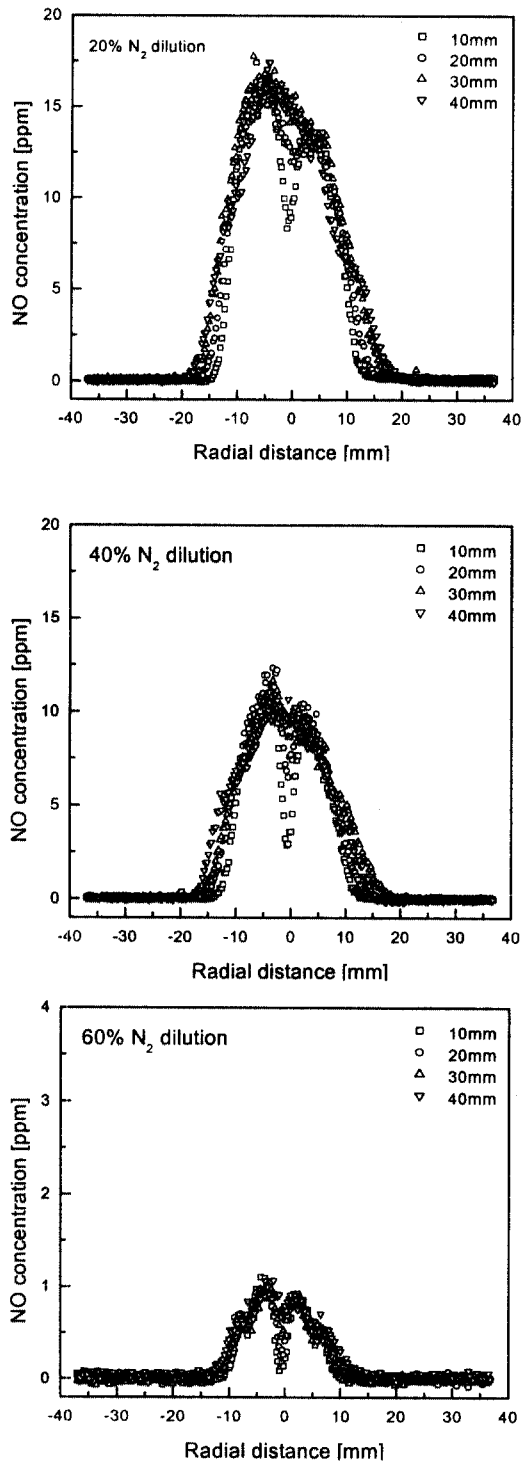


Fig. 6. NO concentration profiles for different N₂ dilution axial distance.

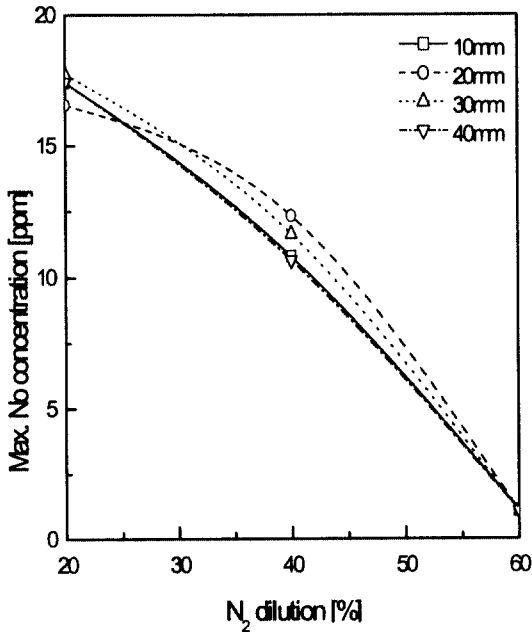


Fig. 7. Maximum NO concentration for N₂ dilution.

우 본 실험에서는 더 이상 측정할 수 없었다.

NO 농도 계측의 정확도는 측정 시스템의 배경 잡음 변동 (fluctuation)에 따라 달라진다. 본 실험에서는 16-bit의 분해능 (65536 gray levels)을 가진 카메라를 사용하였으며 실험상 발생하는 배경 잡음 변동에 의한 NO 측정 오차는 ± 0.1 ppm 정도였다. 따라서, 측정 장치의 분해능 (resolution)을 극대화시키고 신호 대 잡음비를 향상시키면 ppb 레벨의 NO 농도 측정도 가능할 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 실험에서는 XeCl 엑시머 레이저 pumped 다이 레이저와 두 대의 ICCD 카메라를 사용하였고 비접촉식, 광학적 방법인 레이저 유도 형광 기법을 적용하여 증류 비예혼합 수소/질소 화염내 존재하는 NO의 농도를 측정하였다.

NO 농도를 정량적으로 측정하기 위하여 기존 연구에서 적용한 여기 라인을 사용하였으며, 측

정된 NO의 형광 신호로부터 보정 기법을 사용하여 질소 희석된 증류 수소 확산 화염에서 정량적인 NO 농도를 측정할 수 있었다. 또한 적용된 여기 라인과 다른 간섭 신호 등을 비교하여 그 타당성을 확인하였다.

희석량의 증가에 따라 즉, 첨가한 질소 가스의 양이 증가함에 따라, 화염의 온도 감소 효과에 의하여 NO의 생성도 급격히 감소하였으며, 80% 희석에서는 더 이상 생성된 NO의 양을 측정할 수 없었다.

참 고 문 헌

- 1) A. C. Eckbreth : "Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species", Abacus-press, Kent, UK, 1996, pp. 381-465.
- 2) 차민석, 이원남, 송영훈, 정석호 : "평균 레이저 유도 형광법을 이용한 메탄 예혼합 화염의 NO 및 OH 분포에 관한 실험적 연구", 한국자동차공학회 추계학술대회논문집, Vol. 1, 1997, pp. 122-127.
- 3) 임인건, 이기철, 김용서, 남기중, 이성풍 : "평균 LIF법을 이용한 증류 예혼합 프로판/공기 화염 내 NO 농도 분포의 정량적 측정", 한국자동차공학회 추계학술대회논문집, Vol. 1, 1998, pp. 172-179.
- 4) 김성욱, 진성호, 김경수, 박경석 : "레이저 유도 형광법을 이용한 증류 메탄 예혼합 화염내 NO 농도측정에 관한 연구", 대한기계학회 추계학술대회논문집, Vol. 2, 2000, pp. 156-161.
- 5) I. J. Wysong, J. B. Jeffries, and D. R. Crosley : "Laser-Induced Fluorescence of O(³p³P), O₂, and NO near 226nm: Photolytic Interferences and Simultaneous Excitation in Flames, Optics Letters, Vol. 14 No. 15, 1989, pp. 767-769.
- 6) J. R. Reisel and N. M. Laurendeau : "Quantitative LIF Measurements and

Modeling of Nitric Oxide in High-Pressure $C_2H_2/O_2/N_2$ Flames", Combustion and Flame, Vol. 101, 1995, pp. 141-152.

- 7) D. D. Thomsen, F. F. Kuligowski, and N. M. Laurendeau : "Background Corrections for Laser-Induced Fluorescence Measurement of Nitric Oxide in Lean High-Pressure, Premixed Methane Flames", Applied Optics, Vol. 36, No. 15, 1997, pp. 3244-3252.
- 8) J. Luque and D. R. Crosley : "LIFBASE: Database and Simulation Program", version

1.6, SRI International report MP99-009, 1999.

- 9) B. E. Battles and R. K. Hanson : "Laser-Induced Fluorescence Measurements of NO and OH Mole Fraction in Fuel-Lean, High-Pressure (1-10 atm) Methane Flames: Fluorescence Modeling and Experimental Validation", Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 54, 1995, pp. 521-537.