

# 레이저 유도 형광법(LIF)을 이용한 층류 비예혼합 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염에서의 NO 농도 측정에 관한 연구

김성욱\* · 진성호\* · 김경수\* · 박경석\*\*

## A Study on Measurement of NO Concentrations in Laminar Nonpremixed H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Flame by LIF

Sunwook Kim, Seongho Jin, Gyungsoo Kim and Kyoungsook Park

**Key Words:** LIF (레이저 유도 형광), Nitric Oxide (일산화 질소), Laminar Nonpremixed Flame (층류 비예혼합 화염)

### Abstract

In this study, quantitative nitric oxide concentration distributions are investigated in the laminar nonpremixed H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flames by laser-induced fluorescence (LIF). The measurements are taken in flames for different N<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub> premixed flame. Overall, NO concentration was rapidly decreased with N<sub>2</sub> addition and we could not measure the concentration any longer for N<sub>2</sub> dilution above 80%.

### 1. 서 론

환경 오염 문제가 전세계적으로 대두되면서 보일러, 발전 설비, 엔진 등으로부터의 대기오염 물질의 방출은 심각한 사회문제로 확장되고 있다. 연소 관련 설비가 대기오염의 주원인임을 실감하면서 연소 관련 설비의 최적 설계는 연료

의 고 효율화와 더불어 배기가스의 최소화라는 상반된 명제를 해결해야 하는 시점에 이르게 되었다. 그중에서도 NO (nitric oxide)는 주요한 공해 배출물로서 연소과정에서 생성되는 NO의 양을 최소화 하기 위해서는 NO의 생성과 관련하여 순간적인 분포를 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

\* 한국생산기술연구원

\*\* 경희대학교 기계산업시스템공학부

이용한 방법에 비해 사용하기 쉽고 경제적이거나, 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. 이러한 LIF를 이용한 정량적인 NO의 측정이 해외의 경우 이미 많은 연구가 이루어진 반면, 국내에서는 아직 미흡한 단계로 차민석 등<sup>(2)</sup>이 Nd:YAG 레이저와 OPP를 사용하여 226nm 파장으로 메탄 버너 화염에서 NO의 평면분포를 정성적으로 측정하였으며, 임인건 등<sup>(3)</sup>이 193nm 파장 가변형 ArF 엑시머 레이저를 이용하여 프로판 버너 화염과 정적 연소실에서 NO의 평면 분포를 정량적으로 측정한 예가 있다. 그리고 저자 등<sup>(4)</sup>은 XeCl 엑시머-pumped 다이 레이저를 사용하여 226nm 파장으로 메탄 예혼합 화염에서 NO의 정량적인 분포를 측정하는 바 있다.

본 연구에서는 층류 비예혼합 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염에서 NO의 정량적 농도를 화염내 위치에 따라 측정하였으며, 이를 통하여 NO 저감과 관련하여 희석제의 첨가에 의한 NO의 농도분포에 관한 기초 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 기본이론

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), D-X (0,1), A-X (0,2) 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.

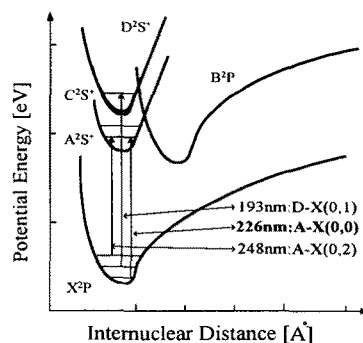


Fig. 1 Potential energy diagram of NO

본 실험에서 사용한 여기(excitation) 라인은 226 nm로서 NO 분자의  $r(0,0)$  밴드 내 특정한 회전-진동 전이에 의해 일어난다. A-X(0,0) 밴드내의 Rayleigh 산란(scattering)을 피하기 위하여 더 높은 준위로부터 형광을 검출한다. 그러나 Rayleigh 산란을 피해도 Schumann-Runge O<sub>2</sub> 밴드와 같은 다른 간섭이 NO의 A-X(0,0) 밴드에 걸쳐 나타나기 때문에 NO의 여기를 어렵게 한다<sup>(5)</sup>. 그러므로, NO 여기는 O<sub>2</sub> 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<sup>(6)</sup>. 또한 정량적인 NO를 측정하기 위해서는 보정기법도 중요한데 본 실험에서는 Thomsen 등

이 제안한 보정기법을 사용하여 자연생선된(undoped) NO의 양을 구하였다<sup>(7)</sup>.

### 3. 실험장치

실험장치의 개략적인 구성을 Fig. 2에 나타냈다. LIF 측정에 이용되는 대부분의 레이저 시스템은 ND:YAG-pumped, 엑시머-pumped, Flashlamp-pumped 다이 레이저 등이다.

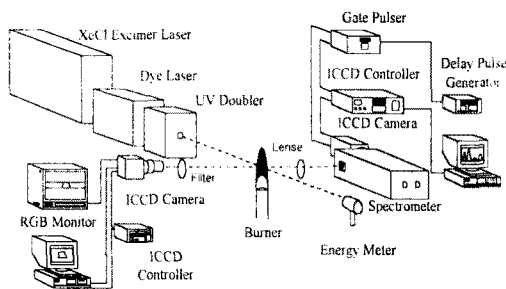


Fig. 2 Schematic diagram of experimental set-up

NO의 여기(excitation)를 위하여 A-X (0,0)에  $P_{21}+Q_1(14.5)/R_{12}+Q_2(20.5)/P_1(23.5)$  라인을 적용하였다. 이라인은 기존 매탄 예혼합 화염 실험<sup>(4)</sup>에서 사용한 라인으로 볼츠만 분포가 온도변화에 대해 상대적으로 덜 민감하고, O<sub>2</sub>와 같은 라디칼에 의한 간섭을 피할 수 있기 때문이다.

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. 이 빔을 Courmarin 2 와 BBO(Beta Barium Borate)를 통하여 226nm의 빔으로 전환시켰다. 빔은 버너 중앙에 평행하게 지나가도록 하였으며 225.9nm에서 1.5mJ/pulse의 강도를 갖는다.

형광 신호는 두 개의 ICCD 카메라에 초점을 맞추었다. 한쪽은 spherical 렌즈 (f=100mm)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 실제 화염내 농도분포를 측정하기 위하여, f#1.2 lens를 사용한 PI사의 ICCD 카메라(16-bit)를 사용하였으며, CCD의 화소수는 576× 384이다. 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.

Table 1은 본 실험에 사용된 유량이다. 버너는 동축 버너로서 중앙의 직경이 4.4mm의 관에서 H<sub>2</sub>가스가 나오며, 화염 안정화를 위해 공기를 유리구슬과 honeycomb을 통하여 나오게 하였다. 이때 희석을 위하여 질소가스 첨가를 실험 조건에 따라서 중앙의 관에 흐르는 수소 가스에 첨가하였다. 실험조건은 일정량의 수소에 대하여 질소가스를 첨가(20,40,60%) 시켰다.

Table 1 Flow Rate of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (slpm)

Gas	Dilution(%)			
	20	40	60	80
H <sub>2</sub>	1	1	1	1
N <sub>2</sub>	0.25	0.67	1.5	4
Total	1.25	1.67	2.5	5

### 4. 보정기법

본 실험에서는 LIF에 의한 정량적인 NO를 측정하기 위하여 Thomsen 등이 사

용한 보정기법을 적용하였다<sup>(7)</sup>. 실험에서는 N<sub>2</sub>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. 3에서 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, 65, 102, 145, 185 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.

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

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

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

$$S_{on_u} = m_{on} X_{NO_u} + C_b \quad (3)$$

$$S_{off_u} = m_{off} X_{NO_u} + C_b \quad (4)$$

두식을 정리해 보면 최종적으로 생성된 NO 농도를 구할 수 있다.

$$X_{NO_u} = \frac{S_{on_u} - S_{off_u}}{m_{on} - m_{off}} \quad (5)$$

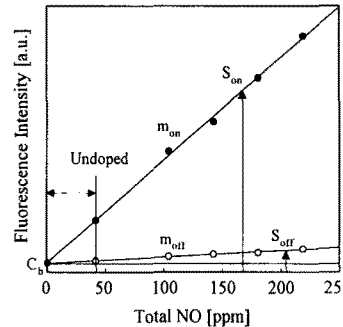
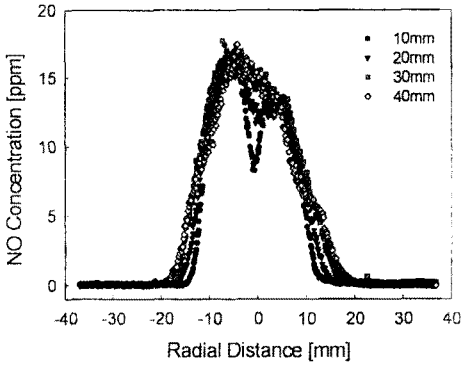


Fig. 3 Sample calibration curve for LIF measurements of NO

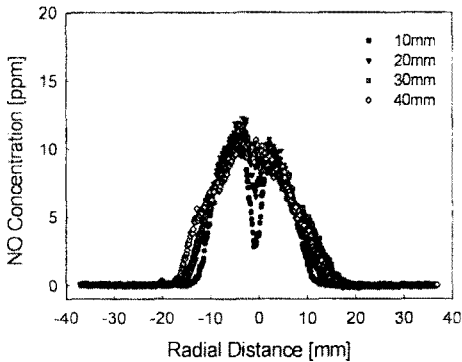
## 5. 결과 및 고찰

Fig. 4는 증류 수소 확산화염에 대하여 회석에 의한 NO의 농도분포를 측정하기 위하여 일정량의 N<sub>2</sub> 가스를 첨가하여, 노즐 선단으로부터 측방향으로 높이 ( $z=10, 20, 30, 40\text{mm}$ )에 따라 측정된 NO의 농도 분포를 비교하여 나타낸 것이다. 전체적으로 낮은 농도분포를 보이고 있으며, Fig. 4에서 NO 농도가 좌측 부분이 좀더 높게 나타나는데 이것은 불균일한 농도분포의 결과이기보다는 레이저 진행 방향에 따른 에너지 흡수에 의한 결과로 사료된다. 메탄 예혼합화염과 달리 수소 확산화염에서는 prompt NO에 의한 영향을 무시할 수 있는데 이것은 prompt NO가 탄화수소 연료의 연소화학과 밀접하게 연결되어 있기 때문이다. Thermal NO만이 중요한 경우 N<sub>2</sub> 회석에 의한 온도감소 효과에 의하여 NO 생성량은 크게 감소하여, 80%의 회석에 경우 본 실험에서는 더 이상 측정할 수 없었

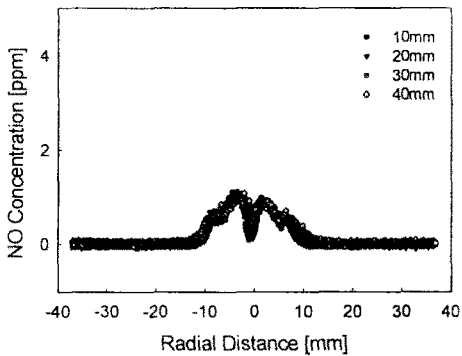
다. Fig. 5은 화염내 반경방향 4mm의 동  
일지점에서 회석에 따른 높이별 NO의  
농도를 나타낸 것이다.



(a) N<sub>2</sub> Dilution : 20%



(b) N<sub>2</sub> Dilution : 40%



(c) N<sub>2</sub> Dilution : 60%

Fig. 4 NO concentration profiles with different N<sub>2</sub> dilution and axial distance in nonpremixed H<sub>2</sub> flames

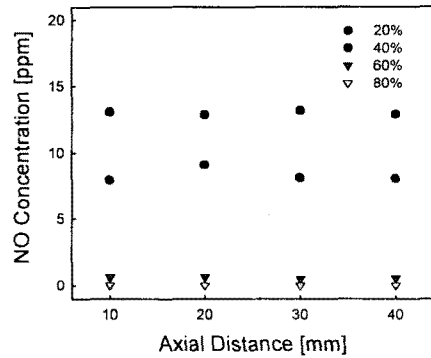


Fig. 5 Measured axial NO concentration profiles for N<sub>2</sub> dilution rate (20, 40, 60,80%) in nonpremixed H<sub>2</sub> flames

## 6. 결론

본 실험에서는 XeCl 엑시머 pumped 다이레이저와 두 개의 ICCD 카메라를 이용하여 A-X (0, 0)에 226 nm에서 LIF 법을 사용하였다. NO 농도를 정량적으로 구하기 위하여 기존에 적용한 여기라인을 사용하였으며, 측정된 NO의 형광신호로부터 보정기법을 사용하여 종류 H<sub>2</sub> 확산화염에서 정량적인 NO농도를 측정할 수 있었다.

희석효과에 의한 NO 저감을 측정하기 위해 첨가한 N<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 NO의 생성도 급격히 감소하였으며, 80% 희석에서는 더 이상 생성된 NO의 양을 측정할 수 없었다.

## 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, 김응서, 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) 김성욱, 진성호, 김정수, 박경석,  
2000, 레이저 유도 형광법을 이용한  
층류 메탄 예혼합 화염내 NO  
농도측정에 관한 연구,  
대한기계학회 추계학술대회논문집,  
Vol.2, pp.156~161.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) 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