

ORIGINAL ARTICLE

Excimer 형광법을 이용한 연료증기 농도측정법에 대한 연구

황승민*

호서대학교 건축토목환경공학부 환경공학전공

Measurement of Fuel Vapor Concentration by Excimer Fluorescence Method

Seung-min Hwang *

Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan 31499, Korea

Abstract

Laser induced-excimer-fluorescence (EXCIMER) proposed by Melton is used to visualize fuel vapor in spray combustion. However, in the EXCIPLEX method based on TMPD/naphthalene system, the TMPD : naphthalene ratio is strictly restricted to 1 : 9. In addition, fluorescence intensity due to the vapor phase is extremely weak. To overcome these drawbacks, we propose a new laser-induced-excimer fluorescence (EXCIMER) method to visualize the liquid and vapor phases simultaneously. The spatial distributions of liquid and vapor in fuel spray suspended by ultrasonic waves are compared using the EXCIPLEX and EXCIMER methods. The correlation between fuel vapor concentration and fluorescence intensity is experimentally investigated by measuring the fluorescence intensity of saturated vapor formed over liquid fuel at a controlled temperature. These experimental results indicate that the EXCIMER method is effective for evaluating fuel vapor visualization in spray combustion. Furthermore, the quantitative distribution of fuel vapor concentration can be correctly estimated by the EXCIMER method.

Key words : Spray combustion, Fuel vapor, Excimer fluorescence, Excimer fluorescence

1. 서 론

한국의 1차 에너지 중 약 40%가 액체연료의 연소에 의해 만들어지고 있다(Korea Energy Economics Institute, 2014). 액체연료의 연소형태로는 고부하 연소가 가능하고 제어의 응답성이 좋다는 이유로 분무연소가 공업적으로 많이 이용되고 있다. 분무연소는 액체 연료를 수십 μm 정도로 미립화하여 연소시키는 방법으로, 그 용도는 로켓트, 항공기, 선박, 자동차 등

각종 엔진 및 용광로 등 다양하다. 그러나, 분무 연소는 연료의 미립화, 연료 액적의 기상으로 분산, 증발, 가연성 혼합기의 형성, 착화, 연소와 같은 소과정(elementary process)이 동시에 상호작용을 미치면서 진행되는 이상 난류(two-phase turbulence) 반응이며, 매우 복잡한 화염형태를 가지고 있기 때문에 그 상세한 연소 메커니즘은 불명한 점이 많다(Hwang, 2005; Hwang et al., 2009). 또한 이와 같은 화염구조의 복잡성은 CO, HC, NO_x 및 입자상 물질(particulate

Received 30 April, 2018; Revised 14 May, 2018;

Accepted 31 May, 2018

*Corresponding author: Seung-min Hwang, Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan 31499, Korea
Phone : +82-41-540-5704
E-mail : hwangsm@hoseo.edu

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

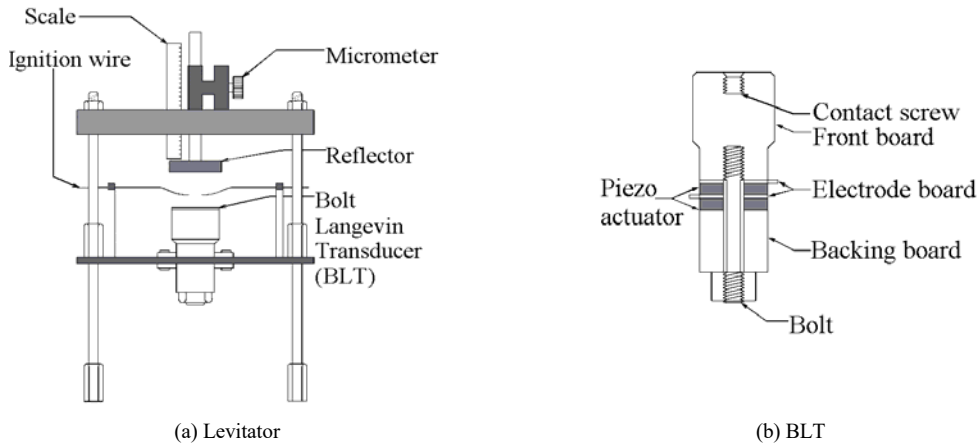


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic droplet levitator.

matter) 등과 같은 유해가스 생성에 크게 영향을 미치며, 따라서 효율적이고 친환경적인 연소기의 설계나 운전 을 위해서는 분무연소 구조를 정확히 예측할 필요가 있다(Hwang, 2009).

액체연료는 일부 예외를 제외하고 한 번 증발하여 기상이 된 후 산소와 반응하여 연소한다. 즉, 액체연료의 증발과정과 연소과정과는 밀접한 관계가 있으며, 주위 기체와 혼합에 의한 가연성 혼합기의 형성 과정에 대한 규명이 중요하다. 종래부터 행하여져 온 연료 증기의 관측법으로는 Melton 등에 의해 고안된 Exciplex 형광법이 있다(Melton, 1983; Melton and Verdick, 1984; Melton, 1993; Choi et al., 1999). 이 방법은 연료에 N, N, N', N'-테트라메틸(tetramethyl)-p-페닐렌디아민(phenylenediamine) (이하 TMPD : $C_{10}H_{16}N_2$)과 나프탈렌 (naphthalene, Np : $C_{10}H_8$)을 형광제로 첨가하여, 증발한 연료증기 중 액상으로부터 방사되는 Exciplex 형광과 기상으로부터 방사되는 Monomer 형광을 광학적으로 측정하여 액상과 기상의 상태를 동시에 가시화하는 방법이다. 분무 중 기상과 액상의 동시분리 측정은 Exciplex 형광법이 유일한 방법이다. 그러나, Exciplex 형광법에는 TMPD와 나프탈렌 2종류의 형광제가 필요하며, 그 첨가비율도 TMPD 1에 대하여 나프탈렌 9와 같이 엄격하게 규정되어 있다. 또한, 증기상에서 형광강도가 약하다는 단점이 존재한다.

Shimizu et al.(1992)은 DMA/나프탈렌을 첨가제로

개발하여 가솔린 기관에 적용하였으나 첨가제의 비등점이 연료보다 높아 액상과 기상을 정확히 구별하지 못하였다. 연료에 첨가제로 fluorobenzene/DEMA를 사용하여 증기상의 분포를 정성적으로 가시화한 선행 연구(Felton, 1993; Ghandhi et al., 1994; Park et al., 1997)도 있으나, 이들 모두 2종류의 형광제를 사용하였다.

따라서, 본 연구에서는 종래의 Exciplex 형광법의 단점들을 개선하기 위해 형광제를 1종류만 이용하여 분무 중 기상과 액상을 동시 분리하는 새로운 측정법인 Excimer 형광법을 고안하였다. 구체적으로 Excimer 형광법에 대한 형광제의 선정, Monomer/Excimer 형광 스펙트럼 특성 등 검토 결과를 바탕으로 분무 중 기상과 액상의 동시 분리 촬영을 실시하고, 종래의 Exciplex 형광법과 비교하면서 새로운 측정법인 Excimer 형광법에 대한 평가와 고찰을 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 장치

Fig. 1 (a)와 (b)에 각각 초음파 부양 장치와 BLT (Bolt-clamped Langevin type Transducer) 진동자의 개략도를 나타내었다. BLT라고 하는 진동자는 진동의 핵심이 되는 압전 세라믹(piezo actuator)을 2장으로 겹쳐 양측에서 볼트로 단단히 조인 후 전극판 (electrode board)을 진동자 외부에 돌출되도록 조립

하였다. 또한, 정재음파 형성을 위하여 진동자 위 초음파 발생면에 평행으로 원형의 반사판을 설치하였다. 진동자는 트레이버스(traverse)에 의해 0.1 mm 정밀도로 상하방향으로 이동 가능하며, 정재파의 마디 수를 조절할 수 있다. 본 실험에서 이용한 진동 주파수는 19.8 kHz이다.

Fig. 2에 알루미늄 판에 펠티에(peltier) 소자를 첨부한 가열 장치를 나타내었다. 가열장치는 액체 연료인 n-트리데칸(tridecane)을 일정 온도로 가열하기 위하여 중앙부에 직경 12 mm, 깊이 2 mm의 원추형으로 설치하였다. 가열된 연료의 액면 온도는 K 열전대와 온도자동 조절장치(thermostat)를 이용하여 측정하였다.

미량 주사기(micro syringe)에 의해 진동자 표면 중앙에 주입되어진 트리데칸(tridecane)은 최초 초음파 진동에 의해 미립화 되어 다수의 연료 액적으로 공간에 부양된다. 그러나, 시간이 경과함에 따라 액적(droplet)이 정재음파의 마디에 모여 연료 액적군이 형성되고, 점차적으로 충돌과 합체를 반복하면서 소수의 큰 연료 액적으로 성장한다.

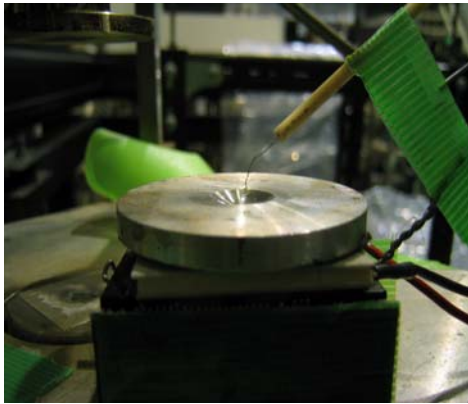


Fig. 2. Heating stage.

2.2. 연료증기의 농도측정 원리

여기분자 형광을 이용하여 연료 증기농도를 측정하는 원리는 기저상태에 있는 형광분자 M이 빛 에너지를 흡수하여 여기 되어 ($^1M^*$)이 되고, 그것이 다른 분자 N과 충돌에 의해 $^1M^*$, N 사이에서 여기 착합체 $^1(M\cdot N)^*$ 을 형성한다. 이것을 반응식으로 모식적으로 나타내면, 다음과 같다.



$^1(M\cdot N)^*$ 로 전이는 매우 빠른 피코초(pico second) 또는 피코초 이하에서 이루어진다. M과 N이 다른 분자의 경우를 여기 복합체(excited complex \equiv Exciplex), 같은 분자의 경우를 여기 이합체(excited dimer \equiv Excimer)라고 한다.

여기상태의 $^1M^*$ 및 $^1(M\cdot N)^*$ 는 각각 기저상태인 M 및 M + N으로 불활성화할 때 형광으로 에너지를 방출한다. 여기서 $^1(M\cdot N)^*$ 의 형광 방사파장은 $^1M^*$ 의 형광 방사파장에 대하여 장파장 측에 나타난다. 이것은 여기 착합체를 형성하기 위하여 에너지를 빼앗긴 데 따른 것이다. 분자간의 충돌확률이 매우 높은 액상 중에서는 분자 N의 농도를 조절함으로써 $^1(M\cdot N)^*$ 를 생성한다. $^1M^*$ 과 N과의 반응은 가역이며, $^1(M\cdot N)^*$ 을 주된 방사종으로 할 수 있다. 한편, 분자가 비교적 이산적으로 존재하는 기상 중에서는 Monomer이라 불리는 $^1M^*$ 이 지배적이다.

2.3. Exciplex 형광법의 광학계 및 형광화상 촬영시스템

Fig. 3에 본 실험에 이용한 광학계 및 형광화상 촬영시스템의 개략도를 나타내었다. 형광계의 여기 광원으로서 Nd:YAG 레이저의 제3고조파 (파장 355 nm)를 이용하였다. 레이저의 출력은 약 70 mJ/pulse이며, 발진 주파수는 10 Hz이다. 장치 내에 시트(sheet) 모양의 레이저를 입사시키기 위하여 1 장의 평오목 원통형 렌즈와 2 장의 평볼록 원통형 렌즈를 사용하였다.

레이저 광은 초점거리 $f=500$ mm와 $f=200$ mm의 원통형 렌즈에 의해 세로 방향으로 4배로 확대되어진 후, $f=700$ mm의 원통형 렌즈에 의해 두께 방향으로 집광시켜 측정부에서 높이 약 30 mm, 두께 약 0.2 mm의 시트 형상으로 하였다. 원통형 렌즈는 모두 석영제이며, 자외선 의 반사방지 코팅이 되어 있어 그 투과율은 99% 이상이기 때문에 레이저 광의 에너지 감쇠는 거의 없다.

형광화상 촬영시스템은 레이저 시트에 수직으로 배치되어 있으며, 기상 형광과 액상 형광 분리에는 다이크로익 밀러(Dichroic Mirror, D.M.)와 각 형광 파장용 밴드패스 필터(band-pass filter)를 병용하였다.

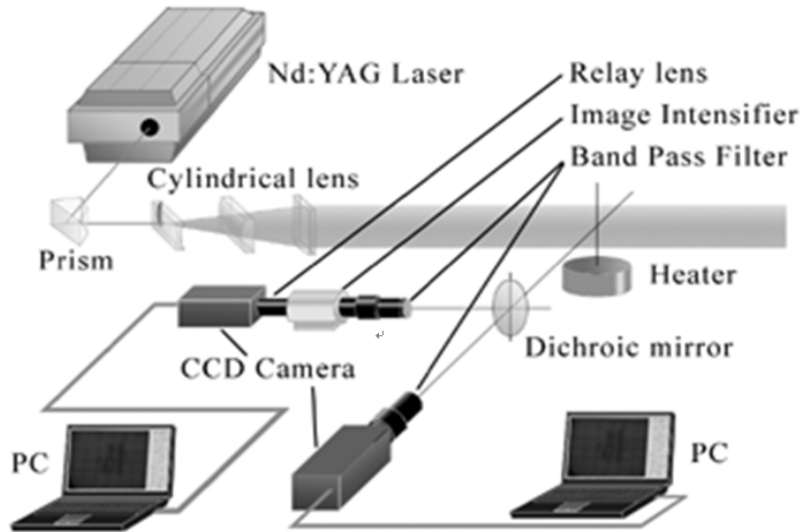


Fig. 3. Schematics of laser diagnostics.

기상의 형광은 미약하며 또한 형광이 자외선 영역에 있기 때문에 렌즈를 통과한 화상은 이미지 증강장치(Image Intensifier, I.I.)에 의해 휘도증강 및 파장변환을 실행하여 릴레이 렌즈(relay lens)를 통해 고속도 CCD 카메라에 결상된다. 한편, 액상의 형광강도는 충분하기 때문에 I.I.를 이용하지 않고 직접 고속도 CCD 카메라에 결상시켰다. 또한, Nd:YAG 레이저의 발진과 CCD 카메라의 화상 캡처 타이밍을 동기화시키기 위하여 펄스 딜레이 제너레이터(pulse delay generator)를 사용하였다.

초음파 부양 장치를 이용하여 공간에 유지되어 있는 연료분무를 대상으로 하여 상기의 화상 촬영시스템에 의해 촬영된 액상과 기상의 형광화상을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 기상부의 Monomer 형광 촬영에는 I.I.의 증폭도(gain) 눈금을 10으로 하고, CCD 카메라 노출 시간을 $28 \mu\text{s}$ 로 하였다. 프레임 속도(frame rate)는 Nd:YAG 레이저와 동기화되어 있기 때문에 10 frame/sec이다. 한편, 액상부의 Exciplex 형광 촬영에는 I.I.를 사용하지 않았으며, CCD 카메라의 노출 시간은 $77 \mu\text{s}$ 로 하였다. 얻어진 형광화상은 세로 30 mm \times 가로 60 mm (유효 화소수 256(V) \times 512(H))이며, 컴퓨터를 통하여 8 bit (256 계조(gradation))의 농담 화상으로 디지털 기록된다.

2.4. Excimer 형광법의 광학계 및 형광화상 촬영시스템

본 연구에 이용한 광학계 및 형광화상 촬영시스템은 Fig. 3의 Exciplex 형광법과 동일하며, 형광제의 여기 광원으로 제4고조파(파장 266 nm)를 이용하였다. 레이저 광의 출력은 약 50 mJ/pulse이며, 발진 주파수는 약 10 Hz이다. 또한, 피펫의 Monomer/Excimer 형광 중심파장은 앞선 Exciplex 시스템의 Monomer/Exciplex 형광의 경우와 동일하기 때문에 Exciplex 형광법과 같은 다이크로익 밀러(D.M.) 및 밴드패스 필터를 이용하였다. 기상의 Monomer 형광 촬영에는 I.I. 게인 눈금을 1로 하고 CCD 카메라의 노출 시간은 17 μs 로 하였다. 프레임 속도는 Nd:YAG 레이저와 동기화시키기 때문에 10 frame/sec이다. 한편, 액상의 Excimer 형광 촬영에는 I.I.를 사용하지 않고 CCD 카메라의 노출 시간은 77 μs 로 하였다. 얻어진 형광 화상은 세로 30 mm \times 가로 60 mm (유효 화소수 256(V) \times 512(H))이며, 컴퓨터를 통하여 8bit (256 계조)의 농담 화상으로 디지털 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Exciplex 형광법에 의한 기상·액상 동시측정

Fig. 4와 Fig. 5의 결과로부터 일반적인 것은 증발한

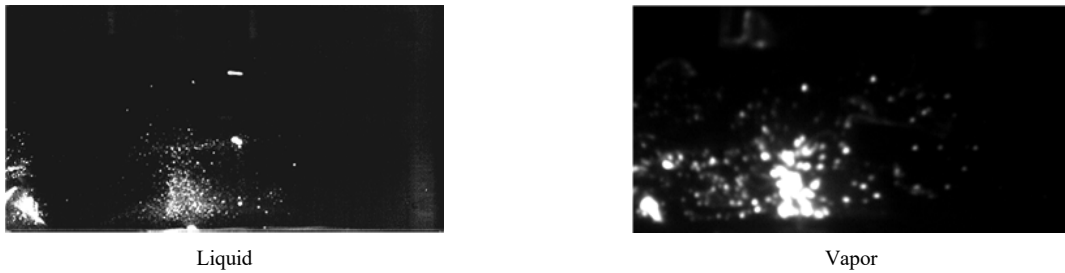


Fig. 4. Exciplex images in dense spray.



Fig. 5. Exciplex images in dilute spray.

연료 증기가 액적의 주변에 넓게 존재하고 있다는 것이다. 이것은 미립화시 미소 액적이 더 넓은 영역으로 분산하여 곧 바로 증발하는 것으로, 계속하여 액상표면으로부터 증발이 진행되고 있다고 생각된다. 액상화상은 액적이라고 생각되어지는 미립자가 독립하여 존재하는 한편, 기상화상은 각각 커다란 덩어리가 되어 존재하고 있다. 이러한 상태에서부터 생각해보면 기상화상의 덩어리는 기체분자의 집단인 것으로 사료된다.

Fig. 5는 액체연료가 다수의 미세액적으로 미립화된 후, 시간이 지남에 따라 합체하여 몇 개 안되는 커다란 액적만이 부양하고 있는 상태의 액상화상과 기상화상을 나타내고 있다. 이 화상의 중앙부에 커다란 단독 액적(single droplet)이 부양하고 있는 것을 볼 수 있지만, 기상화상 중에 그 단독 액적의 주위에서 증발하고 있는 연료증기는 볼 수 없다. 그러나, 액적이 존재하고 그 주위에서 증발이 일어나고 있지 않다고 판단하기는 어렵다(Hwang, 2009; Hwang et al., 2009).

단독 액적 주위에 연료증기 기상화상이 나타나지 않는 원인으로 생각할 수 있는 이유 중 첫 번째는 이용한 I.I.의 게인(gain)이 낮다는 것이다. 단독 액적의 주

위에 존재하는 증기는 미립화 직후 다수의 미소액적에서 증발하는 증발량에 비해 압도적으로 적은 것으로 사료된다. 즉, 형광강도가 매우 낮기 때문에 이용한 CCD 카메라의 최대감도로는 감지할 수 없을 가능성이 있다. 두 번째 이유로는 Exciplex 형광법으로 측정할 수 없을 가능성이 있다. 형광강도는 형광분자의 형광양자 수율 Φ_F 의 크고 작음에 따라 좌우된다. 즉, 기상화상에 사용된 TMPD의 Monomer 형광의 형광양자 수율이 낮기 때문에 분자의 밀집도가 낮은 경우, 다시 말해 기상농도가 낮은 경우의 연료증기를 관찰하는 것이 불가능하다고 사료된다.

3.2. Excimer 형광법의 형광제 선정 및 형광 특성

여기 착합체는 여기분자와 기저상태의 분자가 충돌하여 생성되는데, 크게 나누어 2종류로 다른 분자 사이에서 일어나는 경우를 Exciplex, 동일 분자 사이에서 일어나는 경우를 Excimer(여기 이합체)라고 한다. 즉, 사용하는 형광제가 1종류라 하더라도 Excimer를 형성하는 물질을 이용함으로써 Exciplex 형광법과 마찬가지로 Monomer 형광과 Excimer 형광을 분광하여 액상과 기상을 동시 분리 측정하는 것이 가능할

것이다. 분자가 밀집해 있고 충돌확률이 매우 높은 액상 중에서는 이 Excimer가 지배적이 되며, 분자가 비교적 이상적으로 존재하는 기상 중에서는 Exciplex 형광법과 마찬가지로 Monomer 형광이 지배적이 된다. 그러므로, Excimer 형광을 발생시킬 수 있다면 형광제는 1종류만으로도 충분하다. 그 경우에는 연료 혼합비율에 제한이 없어지며 액상 내에서 Excimer를 형성하는 정도의 농도만 있으면 얼마든지 가능하다고 할 수 있다.

다양한 물질에 대해 조사한 결과, 연료 중에 Excimer를 발생하는 형광제로서 형광강도가 강한 피렌(pyrene)을 선정하였으며, Fig. 6에 피렌의 흡수 스펙트럼을 나타내었다(Murov et al., 1993). 세로축 ϵ 는 몰흡광 계수, 가로축은 입사 레이저 파장이다. 또한, 실선은 등유에 피렌을 용해시켰을 경우, 파선은 에탄올에 용해시켰을 경우의 흡수 스펙트럼이다. 이 결과로부터 피렌은 355 nm와 266 nm 양측 레이저 광으로 여기 가능하다는 것을 알 수 있다.

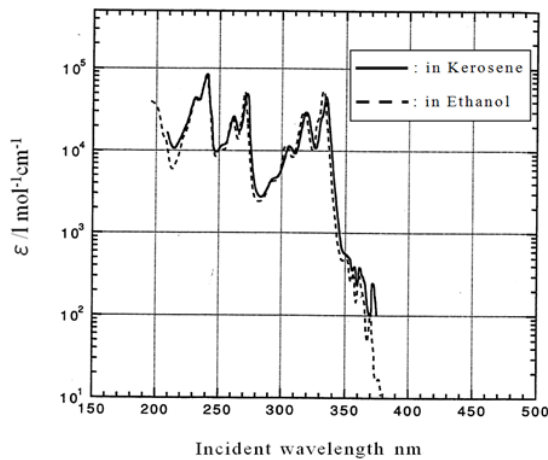


Fig. 6. Absorption spectra of pyrene.

광 흡수에 의해 생긴 여기 일중항은 주위의 매체에 열 에너지로 완화하는 무방사 과정, 형광방사 과정, 삼중항 상태로 향 사이에서 교차과정이 존재 한다(John, 1970). 이 때 각 과정의 반응속도 정수를 k_{dl} , k_F , k_{isc} 라 하면, 형광양자 흡수율 Φ_F 는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_{dl} + k_F + k_{isc}} = \frac{\text{Number of fluorescent molecules}}{\text{Number of absorbed molecules}} \quad (2)$$

여기서, 아인슈타인의 광화학 당량 법칙으로부터 하나의 분자는 일반적으로 하나의 광자를 흡수하여 반응하기 때문에 이 값이 크면 클수록 보다 형광을 방사하는 분자가 많으며, 즉 보다 강한 형광강도를 얻기 쉽다고 할 수 있다.

Fig. 7에 피렌을 형광제로 하는 시스템에 있어서 Monomer와 Excimer의 형광 스펙트럼을 나타내었다. 단, 세로축의 형광강도는 최대 강도에 의해 규격화하였다. 사용한 연료는 트리데칸(tridecane)이다. 그림 중 (a)는 여기파장 355 nm, (b)는 여기파장 266 nm의 경우이다. 이들 파장은 각각 Nd:YAG 레이저의 제3고조파와 제4고조파에 대응한다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 피렌에 대해서는 어느 여기파장에 대해서도 Monomer 형광의 중심파장이 390 nm, Excimer 형광의 중심파장이 480 nm이며, 이들 중심 파장 값은 Exciplex 시스템의 경우와 동일하다. 또한, Monomer 형광과 Excimer 형광 스펙트럼이 거의 겹치는 부분 없으며, 결국 기상에서의 Monomer 형광과 액상에서의 Excimer 형광이 겹치지 않는다는 것은 더 정확히 기상과 액상의 연료를 분리 측정할 수 있는 것을 의미하고 있다. 이것은 앞서 서술한 TMPD와 나프탈렌을 형광제로 한 Exciplex 시스템의 형광특성보다 우수한 점이다.

Fig. 8에 여기 파장을 연속적으로 변화시킬 때 피렌의 Monomer 형광과 Excimer 형광의 강도변화를 나타내었다. 단, 세로축의 형광강도는 최대 강도로 규격화하였다. 이 측정에는 Exciplex 형광법과 마찬가지로 형광분광 광도계를 사용하였다. 이 결과로부터 더 강한 Monomer 형광을 얻고 싶은 경우는 266 nm에서 여기하고, 더 강한 Excimer 형광을 얻고 싶은 경우는 355 nm에서 여기하면 적합하다는 것을 알 수 있다. 바꿔 말하면, 연료증기 농도측정과 같이 기상에서 Monomer 형광을 얻고 싶은 경우, 여기 파장은 Nd:YAG 레이저의 제4고조파 (파장 266 nm)가 적합하다.

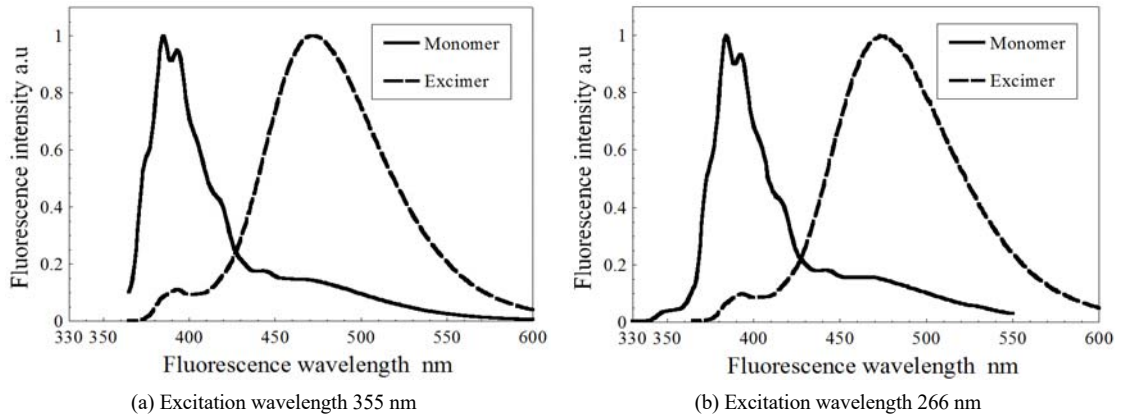


Fig. 7. Fluorescence spectra of Monomer and Excimer.

증발한 연료증기 중에 포함된 피렌이 레이저 광에 의해 여기 되어 Excimer 형광을 발하는 과정과 액상 중에 남은 피렌이 동일한 레이저 광에 의해 여기 되어 기상 중에서 Monomer 형광을 발할 때의 에너지 전이 과정을 Fig. 9에 모식적으로 나타내었다.

3.3. Excimer 형광법에 의한 기상·액상 동시측정

초음파 부양 장치를 이용하여 공간에 유지되어 있는 연료분무를 화상 촬영시스템으로 촬영한 화상결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. 기상(Monomer 형광)과 액상(Excimer 형광)의 어느 화상에서도 연료증기와 액적이 가시화 되었으며, 기상이 액적의 주위를 감싸는 것처럼 존재하고 있다. 즉, 첨가한 피렌도 액상표면에서 증발하여 Monomer 형광을 발하고 있는 것을 나타내고 있다. 이것은 형광제로 첨가한 피렌과 연료

인 트리데칸의 증발특성은 다르지만, 소량의 피렌이 증발하면서 Monomer 형광을 발하는 것을 나타내고 있다. 그러므로, 비록 형광제의 포화온도가 연료의 포화온도보다 훨씬 높다하더라도 연료의 증발시에 형광제가 전혀 증발하지 않는 것이 아니기 때문에, 첨가한 형광제의 포화온도가 연료의 포화온도와 일치하지 않더라도 Excimer 형광법의 첨가제로 사용하는 것이 가능하다고 할 수 있다.

Excimer 형광법에 의한 기상화상은 Fig. 4와 Fig. 5의 Exciplex 형광법에 의한 화상에 비해 형광강도의 강약분포가 관측되고 있다. 즉, 액상 주위에 휘도가 강한 Monomer 형광이 있으며, 그 형광들 사이에 휘도가 약한 Monomer 형광이 관측되고 있다. 한편, Fig. 4와 Fig. 5의 Exciplex 형광법에 의한 화상에는 기상에서의

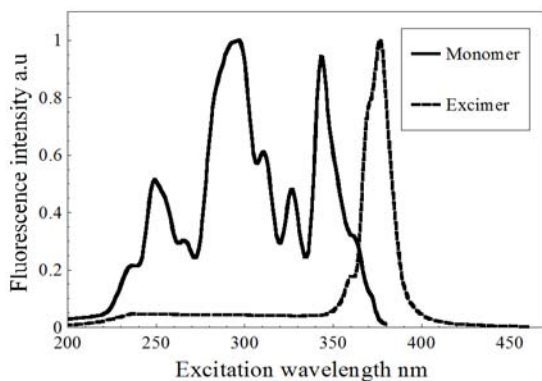


Fig. 8. Excitation spectra of Monomer and Excimer.

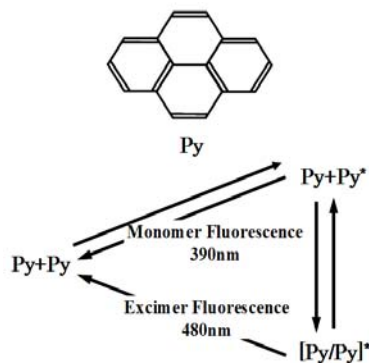


Fig. 9. Fluorescence of pyrene in Excimer system.

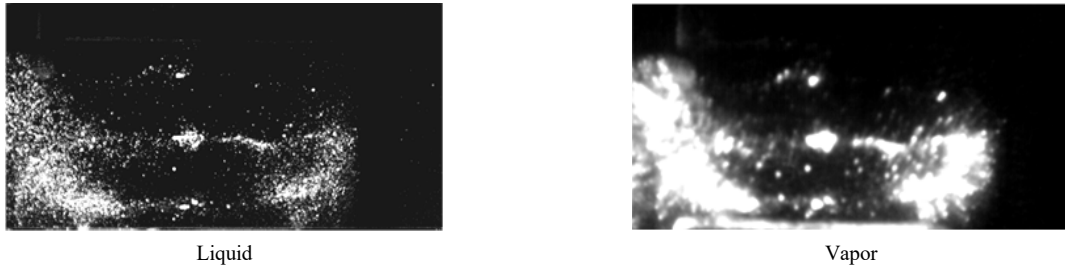


Fig. 10. Images by Excimer system in dense spray.



Fig. 11. Images by Excimer system in dilute spray.

형광은 전체적으로 하나의 덩어리로 가시화 되어 있으며, 형광강도에 그다지 강약이 보이지 않는다. 이 원인으로 생각할 수 있는 것은 촬영시스템에서 이용한 II.의 휘도 계인 차를 들 수 있다. 즉, Excimer 형광법에서는 II. 계인을 1로 설정하였으나, Exciplex 형광법에는 II. 계인을 10으로 설정하여 Excimer 형광법의 경우보다 10배나 높다는 것을 보여주고 있다. 다시 말해, Excimer 형광법과 Exciplex 형광법에서는 화상 상에 동일한 휘도값을 보였다하더라도 실제로는 Exciplex 형광화상이 10배 어두운 것으로, Exciplex 형광법에 이용한 TMPD 형광양자 수율이 작고 기상에서의 형광이 매우 약하다는 것을 보여주고 있다. 한편, Excimer 형광법에 이용한 형광제 피렌은 형광양자 수율이 크기 때문에 액적 부근의 휘도가 강한 부분과 액적에서 떨어진 휘도가 약한 부분과의 차가 명확히 관측되었다고 생각할 수 있다. 즉, Excimer 형광법이 더 정확히 연료증기 농도분포를 얻을 수 있다고 판단된다.

Fig. 10과 Fig. 11에 나타낸 Excimer 형광에 의한 액상화상은 Fig. 4와 Fig. 5의 Exciplex 형광법의 결과와 거의 같은 경향을 나타내고 있다. 즉, 액상에서는

연료 분자가 밀집해 있는 상태이며, 액적의 크기는 다양하더라도 Exciplex/Excimer을 형성하는 조건은 모든 액적에 관하여 거의 동일하기 때문인 것으로 사료된다. 게다가 부양한 단일 액적에 대하여 Exciplex 형광법에서는 액적 주위에 증기농도가 낮기 때문에 가시화가 어렵지만, Excimer 형광법에서는 동일한 조건 하에서도 형광양자 수율의 관계로부터 형광강도가 Exciplex 형광법 보다 강하기 때문에 단일 액적의 주위 연료증기가 가시화 될 수 있었다고 사료된다.

4. 결론

분무 중 연료액적 사이에 존재하는 증발된 연료증기 농도를 측정하기 위하여 새로운 Excimer 형광법을 개발하였다. 연료에 대하여 1종류의 형광제를 첨가하는 것만으로 기상과 액상의 연료를 분리 가시화가 가능한 Excimer 형광법은 기존의 Exciplex 형광법에 비하여 Monomer/Excimer 형광 스펙트럼, 형광강도, 여기 가능한 레이저 광의 파장 등 여러 면에 있어서 뛰어나다. 초음파에서 부양된 연료 액적군을 대상으로 Exciplex 형광법과 Excimer 형광법을 이용하여 기상과 액상의 동시 분리 가시화 관측을 실시하여, 각각의

특성을 비교 검토하였다. 본 연구에서 도출된 주요 결론은 다음과 같다.

1) Excimer 형광법에는 사용한 형광제가 1종류이기 때문에 Exciplex 형광법과는 달리 연료에 혼합하는 비율을 엄밀하게 결정할 필요가 없으며, 연료의 특성을 변화시키지 않는 범위에서 액상 내에 Excimer를 형성할 정도의 농도라면 임의의 농도로 사용할 수 있다.

2) Excimer 형광제에 피렌을 선정한 경우, Monomer 형광의 중심파장은 390 nm, Excimer 형광의 중심파장은 480 nm가 되며, 여기 레이저 광은 Nd:YAG 레이저 제4고조파 266 nm가 적합하다.

3) Monomer 형광과 Excimer 형광, 혹은 Monomer 형광과 Exciplex 형광 스펙트럼의 겹치는 방식을 비교해보면, 피렌을 이용한 Excimer 형광법의 방법이 Exciplex 형광법 보다 연료증기와 액상의 분리에 뛰어나며 농도측정에도 적합한 형광특성을 나타낸다.

4) 본 연구에서 제안한 Excimer 형광법은 분무연소에서 연료증기의 가시화를 평가하는데 매우 효과적이며, 연료증기의 정량적인 농도 분포를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

사용 기호

M : fluorescence molecule

(¹M*) : excited fluorescence molecule

¹(M·N)* : excited complex

k_{nl} : rate constant of nonradiative process

k_F : rate constant of fluorescence emission process

k_{isc} : rate constant of intersystem crossing to triplet state

Φ_F : fluorescence quantum yield

REFERENCES

Choi, D. S., Park, H. H., Kim, D. J., 1999, Measurement of distribution and concentration of vapor/liquid phases in gasoline direct injection spray using exciplex fluorescence method, KSME B, 23(4), 531-539.
Felton, P. G., Bracco, F. V., Bardsley, M. E. A., 1993, On

the quantitative application of exciplex fluorescence to engine sprays, SAE Technical paper, No. 930870.
Ghandhi, J. B., Felton, P. G., Gajdeczko, B. F., Bracco, F. V., 1994, Investigation of the fuel distribution in a two-stroke engine with an air-assisted injector, SAE Technical paper, No. 940394.
Hwang, S. M., 2005, A Study on flame structure of multi-phase combustion by optical measurement, Ph. D. Dissertation, Osaka University, Osaka, Japan.
Hwang, S. M., 2009, Evaluation of combustion mechanism of droplet cluster in premixed spray flame by simultaneous time-series measurement, J. Korean Soc. Environ. Eng., 31(6), 442-448.
Hwang, S. M., Kim, J. W., Chung, J. D., 2009, 2-Dimensional unsteady modeling of spray flame formed in laminar counterflow field, J. Korean Soc. Environ. Eng., 31(10), 933-940.
John, B. B., 1970, Photophysics of Aromatic Molecules, Wilky-Interscience, London, 34-42.
Korea Energy Economics Institute, 2014, YEARBOOK OF ENERGY STATISTICS, 4-21.
Melton, L. A., 1983, Spectrally separated fluorescence emissions for diesel fuel droplets and vapor, Applied Optics, 22(14), 2224-2226.
Melton, L. A., 1993, Exciplex-based vapor/liquid visualization systems appropriate for automotive gasoline, Applied Spectroscopy, 47(6), 782-786.
Melton, L. A., Verdick, J. F., 1984, Vapor/liquid visualization in fuel sprays, Twentieth symposium (International) on combustion, The combustion Institute, 1283-1290.
Murov, S. L., Carmichael, I., Hug, G. L., 1993, Handbook of photochemistry, 2nd ed., Revised and Expanded, M. Dekker, New York, 53-62.
Park, B. W., Choi, D. S., Char, K. J., Kim, D. J., 1997, Prediction of vaporized fuel distribution of direct-injection gasoline sprays, Proceedings of ILASS-Korea Annual Meeting '97, 104-110.
Shimizu, R., Matumoto, S., Furuno, S., Murayama, M., Kojima, S., 1992, Measurement of air-fuel mixture distribution on a gasoline engine using LIEF technique, SAE Technical paper, No.922356.