

<論 文>

엔진 배기가스 성분 측정을 위한 Gas Chromatograph의 이용

김 승 수* · 정 영 교**

(1985년 8월 9일 접수)

The Use of Gas Chromatograph for the Measurement of Engine Exhaust Gas Composition

Sung Soo Kim and Young Kyo Chung

Key Words: Exhaust Gas Composition(배기가스 성분), Standard Gas(표준가스), Stationary Phase(고정상), Mobile Phase(이동상), Column(분리관), Carrier Gas(운반가스), Sampling System(채집장치), Air Fuel Ratio(공기연료비)

Abstract

In this study the usefulness of Gas Chromatograph for the measurement of engine exhaust gas composition was confirmed. It was found that the composition of standard gas which was used for the calibration of Gas Chromatograph should not be greatly different from that of exhaust gas. Although self-evident, it cannot be overemphasized that utmost attention should be paid to prevent even a miunte amount of air being mixed into the gas throughout the sampling process.

1. 서 론

현대 도시나 인구조밀지역 대기오염의 주 원인이 되고 있는 자동차 배기가스의 정확한 성분 측정은 내연기관의 연구에 있어서 가장 기본적이며 필수적인 항목 중의 하나이다.

대표적인 배기가스 성분측정 방법으로는 NDIRA(Nondispersive Infrared Analyzer), FID(Flame Ioniz-

ation Detector)를 동시에 사용하는 방법과 Gas Chromatograph를 이용하는 방법이 있다(두 경우 모두 NO_x 농도 측정을 위하여 Chemiluminescence Detector를 사용하는 것이 통상적이다).

NDIRA와 FID를 동시에 사용하는 방법은 현재 국내의 자동차 엔진 생산업체에서 많이 사용하고 있는 방법으로 배기가스 성분을 연속적으로 측정할 수 있고, 정확하고, 분석시간이 짧다는 장점이 있다. 그러나 측정 가능한 가스의 종류가 CO, CO₂, THC(Total Hydrocarbon)로 제한되고, 장비 구입 및 유지에 필요한 비용이 많다는 단점이 있다. 이러한 점을 고려해 볼 때, 연구기관이나 학계에서의 배기가스 성분 분석

* 정회원, 한국과학기술원 기계공학과

** 한국과학기술원

에는 Batch System으로 분석에 소요되는 시간은 비교적 길지만, 거의 모든 배기가스 성분을 정확히 측정할 수 있고, 구입 및 유지비용이 비교적 저렴한 Gas Chromatograph를 사용하는 것이 바람직하다고 본다.

본 연구에서는 Gas Chromatograph를 사용하여 1,500cc급 국산 소형 승용차 엔진의 배기가스 성분을 분석하였다. 그리고 이를 통하여 배기가스 성분 분석에 Gas Chromatograph를 사용할 경우 아래와 같은 점에 유의한다면 배기가스 성분을 비교적 정확하게 측정할 수 있다는 것을 확인하였다.

(1) Gas Chromatograph는 Batch System이므로 배기가스를 채집용기에 채집한후에 Gas Chromatograph에서 분석하는데, 채집과정에서 배기가스에 공기가 유입되지 않도록, 세심한 주의가 요구된다.

(2) 농도계산은 Chromatogram에서의 가스 종류별 면적과 농도가 비례한다는 가정에 의해하게 된다. 그런데 배기가스중 Chromatogram에 나타나는 면적과 농도와의 비선형도가 큰 가스가 있으므로 검정용 표준가스로는 실제 배기가스와 비슷한 성분의 것을 선택해야 한다.

2. Gas Chromatograph의 원리 및 농도 계산 방법

Chromatograph는 기체 및 액체를 분리하는 방법의

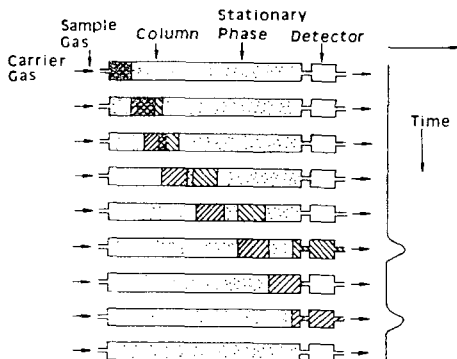


Fig. 1 The principle of gas chromatograph

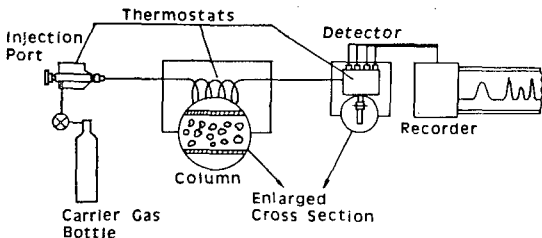


Fig. 2 Schematic drawing of a gas chromatograph system

종칭으로, 고정상(Stationary Phase)과 이동상(Mobile Phase)으로 구성된다. 분석하려는 시료는 이동상에 포함되며, 이 이동상이 고정상을 통과할 때, 고정상으로의 용해, 흡착, 그리고 분자 확산에 의하여 종류별로 분리되어 진다. 그 원리를 모형적으로 나타낸 것이 Fig. 1이다. 그리고 Fig. 2에 Gas Chromatograph의 개략적인 장치를 나타낸다. 운반가스(Carrier Gas)와 주입구(Injection Port)로 부터의 시료가스가 혼합되어 이동상을 형성한다. 분리관(Column)내에서 가스 종류별로 분리되어 배출될 가스는 검출부에서 정량적인 신호로 바뀐다^{(1),(2)}.

Gas Chromatograph의 검출부로는 TCD (Thermal Conductivity Detector)와 FID (Flame Ionization Detector)(이 FID는 측정장치 FID와 다른 것임)가 사용된다. 본 연구에서는 분리관으로 Carbosives S를 사용하여, TCD는 H₂, O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂의 측정에, FID는 비교적 미량인 Hydrocarbon의 측정에 사용되었다. 그리고 운반가스로는 TCD의 경우 He을, FID의 경우 N₂를 사용하였다. 검출부는 Integrator에 연결되어 가스 종류별로, 정량적인 신호가 면적으로 표시된다. 이 면적으로 부터 시료가스의 농도를 계산하기 위하여 이미 농도를 알고 있는 검정용 표준가스의 가스 종류별 신호의 면적을 구한다. 그리고 농도와 면적과의 선형관계를 이용하여 아래의 식으로 부터 시료가스의 농도를 계산한다. 검정용 표준가스의 한에는 Table 1과 같다.

$$\text{농도}(\%) = \frac{\text{시료가스 신호의 면적}}{\text{표준가스 신호의 면적}} \times \text{표준가스의 농도}(\%)$$

Table 1 Standard gas composition for calbratiion

| Standard gas for T.C.D. | | Standard gas for F.I.D. | |
|-------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| Gas | Concentration (%) | Gas | Concentration (%) |
| H ₂ | 4.99 | CH ₄ | 6.32 |
| N ₂ | Balance | C ₂ H ₂ | 1.05 |
| CO | 4.80 | C ₂ H ₄ | 1.23 |
| CH ₄ | 5.01 | C ₂ H ₆ | 1.08 |
| CO ₂ | 5.04 | C ₃ H ₈ | 3.07 |
| | | N ₂ | Balance |

3. Gas Chromatograph를 이용한 엔진 배기가스 성분 측정

Gas Chromatograph는 Batch System이므로 먼저

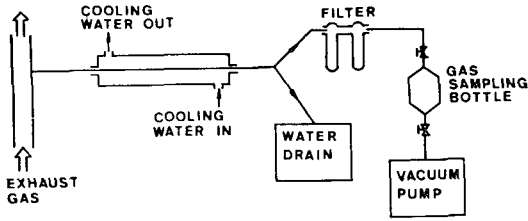


Fig. 3 Exhaust gas sampling system

배기가스를 채집한 후에, 채집된 배기가스를 Gas Chromatograph에 주입시켜 배기가스 성분을 측정하였다.

3.1 엔진 배기가스 채집 장치

먼저 부피 1/정도의 채집용기를 만들었다. 부피를 1/정도로 한 것은, Gas Chromatograph의 채집루우프(Sampling Loop)를 완전히 진공으로 한 후 채집한 배기가스를 채집루우프에 채울 경우 배기가스의 압력이 크게 떨어지는 것을 방지하기 위함이다.

이 채집용기를 Fig. 3에서와 같이 진공 펌프와 배기 파이프 사이에 위치시킨후, 진공 펌프와 채집용기 전후의 콧을 이용하여 배기가스를 채집하였다. 배기가스 분석을 Dry-Basis로 하기 위하여 배기가스 냉각 장치를 설치하였고, 이곳에서 거의 모든 수증기는 응축되도록 하였다. 그리고 필터를 설치하여 매연등이 채집되지 않도록 하였다.

위와같이 배기가스 냉각장치를 사용하게 되면 미연탄화수소(Hydro-Carbon)도 수증기와 함께 응축되기 때문에 미연탄화수소 농도 측정을 위하여 위의 채집장치 외에 배기가스를 약 190°C정도로 유지시켜줄 수 있는 채집장치를 추가로 설치해야 한다. 본 연구에서는 배기가스를 약 190°C정도로 유지시켜 줄 수 있는 채집장치는 설치하지 않았다.

3.2 채집한 배기가스의 Gas Chromatograph 분리관으로의 주입

채집용기를 Fig. 4에서와 같이 Gas Chromatograph

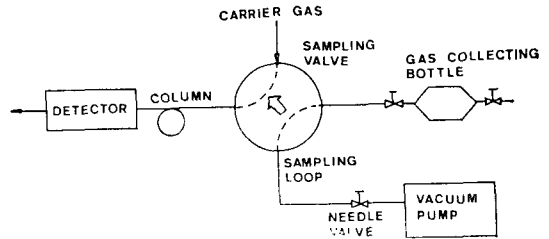


Fig. 4 Schematic exhaust gas injection system

의 채집루우프에 연결시키고 진공 펌프로 채집루우프를 진공으로 한 후 루우프내로 배기가스를 채운다. 이때 루우프의 압력은 대기압보다 약간 낮게 된다.

그리고 채집밸브(Sampling Valve)를 작동시키면 채집밸브내에 있던 배기가스는 운반가스(He 또는 N₂)가 흐르고 있는 분리관 내로 주입된다. 그러면 종류별로 분리된 가스가 검출부에 의해 검출되어 배기가스 성분을 측정할 수 있다.

3.3 예비실험과 이의 실험 결과

전부하의 1,000rpm, 1,500rpm, 2,000rpm, 2,500rpm, 그리고 3,000rpm의 운전 조건에 대하여 배기가스를 채집하여 성분을 분석한 결과는 Table 2와 같았다. 전부하 조건을 이 예비 실험에서 선택한 것은 이때의 공기연료비(AF)가 10~12로 배기가스에 포함될 수 있는 거의 모든 종류의 가스가 존재하기 때문이다(Fig. 12 참조).

Table 2에서 H₂, O₂, N₂, CO, CO₂는 TCD로 측정된 결과이고, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₈은 FID로 측정된 결과이다. 여기서 미연탄화수소 중 CH₄를 제외한 C₂H₂, C₂H₄, C₃H₈은 모두 0.1%이하 이었다.

실험 결과를 보면 CO, CO₂, H₂, N₂, O₂ 등의 농도는 일반적인 S.I. 엔진의 경우와 비슷하나 미연탄화수소의 농도는 Table 3에서와 같이 일반적인 S.I. 엔진의 경우와 크게 다르다는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 일반적인 S.I. 엔진에 대해 Obert가 공기연료비에 따른 미연탄화수소의 농도를 나타낸 것이다. 이때 Table

Table 2 Gas concentration of preliminary test

| Condition | | AF | Gas concentration (%) | | | | | | | | |
|-----------|------|-------|-----------------------|----------------|----------------|------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| Load | rpm | | H ₂ | O ₂ | N ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₂ | C ₂ H ₄ | C ₃ H ₈ × 10 ⁻³ |
| Full | 1000 | 12.12 | 1.56 | 2.40 | 79.7 | 3.38 | 12.8 | 0.152 | 0.0119 | 0.0124 | 2.39 |
| Full | 1500 | 11.41 | 2.38 | 1.33 | 79.2 | 5.49 | 11.4 | 0.234 | 0.0143 | 0.0156 | 3.38 |
| Full | 2000 | 10.43 | 3.57 | 1.32 | 76.9 | 7.97 | 9.93 | 0.299 | 0.0170 | 0.0162 | 3.06 |
| Full | 2500 | 10.23 | 3.67 | 1.16 | 76.7 | 8.46 | 9.67 | 0.331 | 0.0191 | 0.0182 | 5.59 |
| Full | 3000 | 9.33 | 4.73 | 1.31 | 73.9 | 10.8 | 8.69 | 0.499 | 0.0264 | 0.0308 | 4.16 |

Table 3 HC of preliminary test and probable HC from Fig. 5

| AF | Tested HC (%) | HC from Fig. 5 (%) |
|-------|---------------|--------------------|
| 11.12 | 0.179 | 0.52 |
| 11.41 | 0.267 | 0.57 |
| 10.43 | 0.335 | 0.69 |
| 10.23 | 0.374 | 0.72 |
| 9.33 | 0.560 | 0.9 |

3에 표시한 농도는 Fig. 5의 Without Air-Pollution Controls Line에서 읽은 값들이다(이 Line을 선택한 이유는 본 실험엔진의 경우 Air-Pollution Control 장치가 없기 때문이다)⁽³⁾.

미연탄화수소의 측정 농도가 일반적인 경우보다 작게 나타나는 큰 이유중의 하나는 앞에서 언급한 바와 같이 배기가스 채집시 배기가스가 냉각장치를 통과할 때 미연화수소가 수증기와 함께 응축되었기 때문이라고 추정된다.

본 연구에서는 미연화수소 측정을 위해 별도의 채집 장치를 설치하지 않았다. 뒤에 배기가스 분석 결과로부터, 공기연료비를 계산할 때는 Fig. 5의 Obert의 데이터인 평균 미연탄화수소, CH₃를 사용하였다.

3.4 본 실험의 배기가스 성분 분석 결과

D'Alleva and Lovell에 따르면 배기가스의 성분은 주로 흡입되는 공기와 연료의 질량비인 공기연료비(AF)에 따라 변한다고 한다⁽⁴⁾.

본 연구에서도 성분분석 결과를 공기연료비의 변화에 따라 표시하였는데, 그 결과 실험 엔진에 대하여 Fig. 6과 같은 다소 산만한 결과를 얻었다. 이와함께

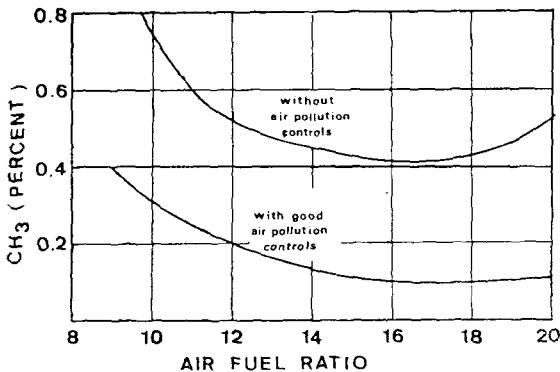


Fig. 5 Probable unburned hydrocarbon (CH₃) concentration in exhaust gas from S.I. engine by Obert

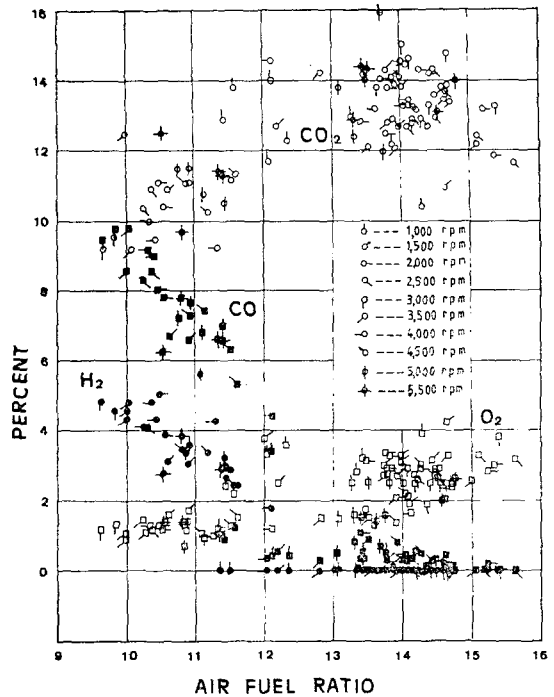


Fig. 6 Exhaust gas composition vs. measured air-fuel ratio (Before correction of gas sampling system)

배기가스 성분분석 결과로부터 공기연료비를 계산하였고, 이 결과를 공기 및 연료 유량 측정에 의한 공기연료비와 비교하였다.

공기 유량은 종류유량계를 사용하여 측정하였는데, 이 유량계의 검정 곡선은 Fig. 7과 같다. 같은 그림에 표시된 Tested Flowrate는 검정곡선의 유효성을 확인하기 위하여 종류유량계 출구의 속도 분포를 피토우관으로 측정한 후 적분에 의해 유량을 계산한 결과로서 검정 곡선의 유효성을 말해주고 있다.

연료유량은 Fig. 8과 같이 천평과 분동을 이용하여 분동 무게에 해당하는 연료가 소모되는데 걸리는 시간으로부터 측정되었다.

배기가스 성분 분석 결과로부터 공기연료비를 계산하는 대표적인 방법은

- (1) Carbon Balance
- (2) Hydrogen Balance
- (3) Carbon-Hydrogen Balance
- (4) Oxidized Exhaust Method

의 4가지가 있다⁽⁵⁾. 본 연구에서는 계산 과정에서 연료의 탄소, 수소 구성비도 알 수 있는 Carbon-Hydrogen

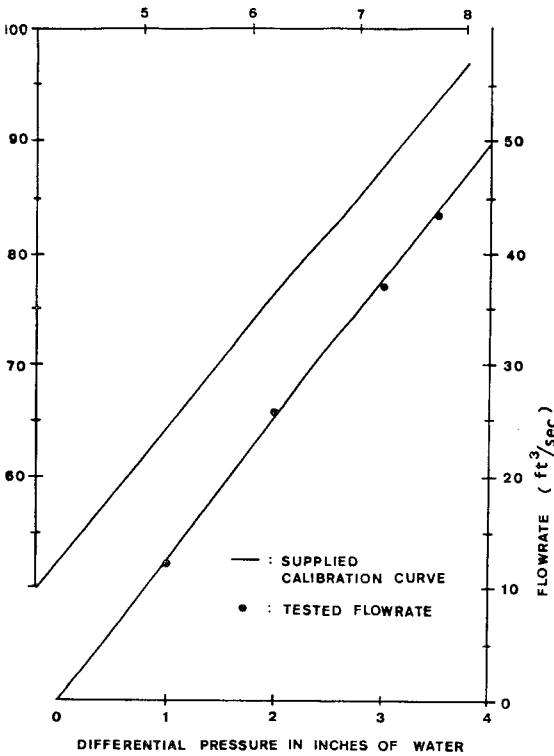


Fig. 7 Calibration curve of laminar flowmeter and tested flowrate

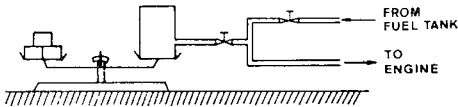


Fig. 8 Fuel flowrate measuring device

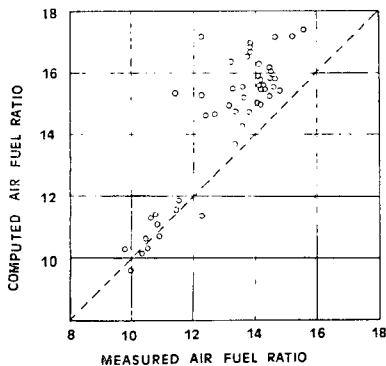


Fig. 9 Comparison of measured and computed air-fuel ratios (Before correction of gas sampling system)

Measured air-fuel ratios obtained experimentally by metering the air and fuel flowrate. Computed air-fuel ratios computed directly from analysis of exhaust gas.

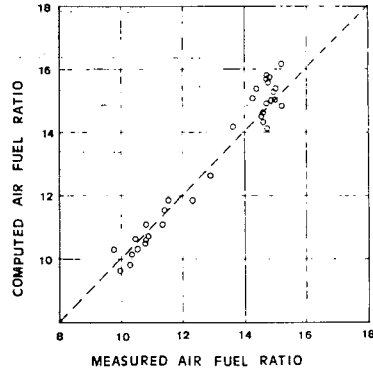


Fig. 10 Comparison of measured and computed air-fuel ratios (After correction to prevent air inflow to gas sampling system was taken and when only one type of standard gas was used)

Balance 방법을 사용하였다.

공기 및 연료 유량 측정에 의한 공기연료비와 배기가스 분석에 의해 계산된 공기연료비를 Fig. 9에서 비교 하였는데 공기연료비가 11보다 큰 값에서 두 공기연료비 간의 차이가 심한 것으로 나타났다.

본 연구에서 배기가스 채집시 진공 펌프를 사용하게 되는데, 이때 채집과정에서 배기 파이프와 채집용기 사이의 압력이 대기압보다 낮게되어 공기가 새어 들어올 우려가 있는 것을 발견하였다. 따라서 이후부터는 채집용기와 필터 사이에 니이틀밸브와 H₂O 마노미터를 설치하여, 채집시 가스가 항상 대기압보다 높은 상태를 유지하면서 채집되도록 하였다.

이와같이 하여 채집한 배기가스를 분석하여 공기연료비를 계산할 결과를 Fig. 10에 표시하였다. 이 그림은 채집방법을 바꾸기 전보다 유량 측정에 의한 공기연료비와 배기가스 성분분석 결과로부터 계산된 공기연료비가 접근하고 있는 것을 보여준다. 그러나 이역시 공기연료비가 13보다 큰 영역에서는 두 공기연료비간의 오차가 다소 있는 것을 알 수 있다. 이때의 최대 오차는 8%이었다.

D'Allea and Lovell의 결과에 의하면 (Fig. 12의 점선) 공기연료비 13~14 이전과 이후에서의 배기가스 성분은 크게 다르다는 것을 알 수 있다⁽⁴⁾. Table 4에서 보여주는 바와 같이 이 데이터와 실험에 사용된 검정용 표준가스의 성분을 비교해 보면, O₂를 제외하면 공기연료비 11에서의 성분은 표준가스의 성분과 개략적으로 근사하다고 볼 수 있지만 공기연료비 15에서의 성분은 표준가스의 성분과 크게 다르다는 것을 알 수

Table 4 Data from Fig. 12 and composition of standard gas

| Data | Data from Fig. 12 (%) | | Standard gas (%) |
|-----------------|-----------------------|------------|------------------|
| | When AF=11 | When AF=15 | |
| H ₂ | 3.5 | 0 | 4.99 |
| O ₂ | 0.2 | 1.1 | 21 |
| CO | 8.4 | 0 | 4.80 |
| CO ₂ | 9.2 | 13 | 5.04 |

Table 5 Composition of other standard gas

| Gas | Concentration (%) |
|-----------------|-------------------|
| H ₂ | 1.03 |
| O ₂ | 0.91 |
| N ₂ | Balance |
| CH ₄ | 0.47 |
| CO ₂ | 14 |
| CO | 0.48 |

있다(표준가스에 O₂가 포함되어 있지 않아 폐기중의 O₂를 표준가스로 이용하였다). 따라서 농도와 정량적인 신호의 면적의 비선형도가 큰 H₂와 같은 가스의 농도 측정에는 공기연료비가 13보다 큰 영역에서 정확하게 되었다고 볼 수 없다. 이에 따라 공기연료비가 13보다 큰 영역에서는 Table 5와 같은 성분의 검정용 표준가스를 추가로 사용하여 배기가스를 분석하였다. 그 결과 Fig. 11에서와 같이 배기가스 성분 분석에 의한 공기연료비와 유량 측정에 의한 공기연료비의 최대오차가 6%로 축소되어 두 공기연료비에 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 이로부터 우리는 Gas Chromatograph를 이용하여 정량 분석한 배기가스 성분 데이터의 신

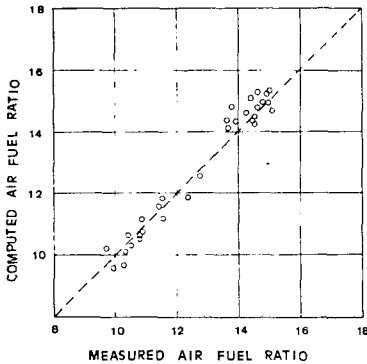


Fig. 11 Comparison of measured and computed air-fuel ratios (When two standard gases were used).

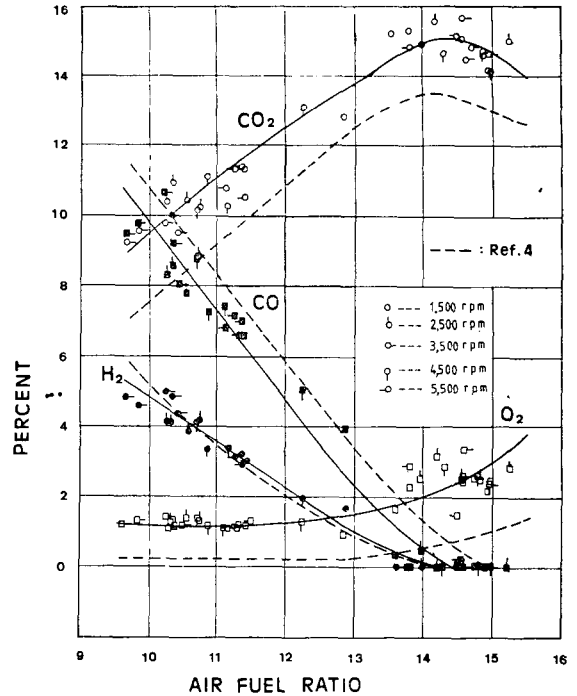


Fig. 12 Exhaust gas composition vs. measured air-fuel ratio (When gas sampling system was corrected and two standard gases were used)

빙성을 입증하였다고 생각한다. 배기가스의 성분별 농도를 공기연료비의 변화에 따라 표시한 것은 Fig. 12에 표시되어 있는데, 이는 D'Alleva and Lovell의 결과와 비슷한 경향을 나타내고 있다.

그리고, 배기가스 성분분석 결과로부터 공기연료비를 계산할 때 함께 계산된 연료의 탄소, 수소 구성비는 C₈H_{8.5}~C₈H₁₄로서, 원소분석기를 사용하여 직접탄소, 수소 구성비를 측정했을 때의 C₈H_{11.7}과 다소 다른 결과를 나타낸다. 이는 본 실험에서 미연탄화 수소 농도 측정이 완전하지 못했기 때문이라고 추정된다.

4. 결 론

연구결과 Gas Chromatograph를 이용한 엔진 배기가스 성분 측정시 다음과 같은 점에 유의 한다면 정확한 결과를 얻을 수 있다는 것을 알았다.

(1) 배기가스 성분을 측정할 때 공기 및 연료유량 측정에 의한 공기연료비를 자주 측정하여, 배기가스 성분 분석에 의해 계산된 공기연료비와의 상대적 오차를 계산하고, 배기가스 성분 측정의 정확성을 검토하는

것이 대단히 바람직하다.

(2) 엔진 배기 파이프에서 배기가스를 채집할 때 아주 미량의 공기라도 유입되지 않도록 세심한 주의가 요구된다. 이를 위하여 배기가스 채집 라인이 항상 대기압 보다 높은 상태에서 배기가스가 채집되도록 시스템을 작동하여야겠다.

(3) 배기가스 중에는 농도와 Chromatogram에 나타나는 면적의 비선형도가 큰 가스가 있을 수 있으므로 (예를 들면 H_2) 검정용 표준가스로는 성분이 실제배기가스의 성분과 비슷한 것을 이용해야 한다.

참 고 문 헌

- (1) 신현동, 윤재건, 한국자동차공학회 학술강연 초록, p. 1, 1983~10.
- (2) H.M. McNair and E.J. Bonelli, Basic Gas Chromatography, Fifth Edition, Varian aeroGRAPH.
- (3) Edward F. Obert, Internal Combustion Engine and Air Pollution, Third Edition, Intext Educational Publishers.
- (4) B.A. D'Alleva and W.G. Lovell, Relation of Exhaust Gas Composition to Air-Fuel Ratio, SAE, J. Vol. 38, No. 3, March 1936.