

TDLAS를 이용한 LPG/공기 화염 연소가스의 실시간 CO 농도 측정에 관한 연구

소성현^{1,2}, 박대근¹, 박지연^{1,4}, 송아란^{1,2}, 정낙원^{1,2}, 유미연^{1,3}, 황정호², 이창엽^{1,*}

¹한국생산기술연구원 고온에너지시스템그룹
31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

²연세대학교 기계공학과

03722 서울특별시 서대문구 연세로 50

³충북대학교 물리학과

28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1

⁴성균관대학교 기계공학과

16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066

(2019년 10월 4일 접수; 2019년 11월 21일 수정본 접수; 2019년 11월 21일 채택)

An Experimental Study on Real Time CO Concentration Measurement of Combustion Gas in LPG/Air Flame Using TDLAS

Sunghyun So^{1,2}, Daegeun Park¹, Jiyeon Park^{1,4}, Aran Song^{1,2}, Nakwon Jeong^{1,2}, Miyeon Yoo^{1,3},
Jungho Hwang², and Changyeop Lee^{1,*}

¹Thermochemical Energy System Group, Korea Institute of Industrial Technology
89, Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do
31056 Republic of Korea

²Department of Mechanical Engineering, Yonsei University
50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722 Republic of Korea

³Department of Physics, Chungbuk National University
1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do 28644 Republic of Korea

⁴Department of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University
2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419 Republic of Korea

(Received for review October 4, 2019; Revision received November 21, 2019; Accepted November 21, 2019)

요 약

대기 오염 물질 저감과 연소 효율 증가를 위해서 연소 환경 내 일산화탄소를 정밀하게 측정하는 것은 필수적인 요소이다. 일산화탄소(carbon monoxide, CO)는 불완전 연소 때 급격히 증가하며 질소산화물(nitrogen oxide, NOx)과 Trade-off 관계로 오염 물질 배출량과 불완전 연소 반응에 기여하는 중요한 가스종이다. 특히, 대형 연소 시스템 중 열처리로의 경우, 강판 표면 위 산화층 형성을 억제하기 위해 과잉 연료 조건에서 환원 분위기로 운전이 진행된다. 이는 많은 양의 미연분 일산화탄소가 배출되는 원인이기도 하다. 하지만 연소 환경 내에서 일산화탄소 농도는 불균일한 연소 반응과 열악한 측정 환경으로 인하여 실시간 측정이 어렵다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 광학적 측정 방식인 파장 가변형 다이오드 레이저 흡수 분광법(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)이 각광을 받고 있다. TDLAS 기법은 열악한 현장 측정, 빠른 응답성, 비접촉식 방식으로 연소 환경 내 특정 가스종 농도 측정에 적합하다. 본 연구는 과잉 연료 조건에서 당량비 제어를 위한 연소 시스템을 제작하였으며 연소 배기가스 생성을 위해 LPG/공기 화염을 이용하였다. 당량비 변화에 따른 CO 농도 측정은 TDLAS와 Voigt 함수 기반 시뮬레이션으로 분석하였다. 또한 연소 생성물로부터 간섭이 없는 CO 광 흡수 영역 확보를 위해 근적외선 영역의 4300.6 cm^{-1} 을 선택하여 실험을 진행하였다.

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cylee@kitech.re.kr; Tel: +82-41-589-8414; Fax: +82-41-589-8323

doi: 10.7464/ksct.2019.25.4.314 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

주제어 : 파장 가변형 다이오드 레이저 흡수분광법, 일산화탄소, 오염 물질, 근적외선, 불완전 연소

Abstract : In order to enhance combustion efficiency and reduce atmosphere pollutants, it is essential to measure carbon monoxide (CO) concentration precisely in combustion exhaust. CO is the important gas species regarding pollutant emission and incomplete combustion because it can trade off with NO_x and increase rapidly when incomplete combustion occurs. In the case of a steel annealing system, CO is generated intentionally to maintain the deoxidation atmosphere. However, it is difficult to measure the CO concentration in a combustion environment in real-time, because of unsteady combustion reactions and harsh environment. Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS), which is an optical measurement method, is highly attractive for measuring the concentration of certain gas species, temperature, velocity, and pressure in a combustion environment. TDLAS has several advantages such as sensitive, non-invasive, and fast response, and *in-situ* measurement capability. In this study, a combustion system is designed to control the equivalence ratio. Also, the combustion exhaust gases are produced in a Liquefied Petroleum Gas (LPG)/air flame. Measurement of CO concentration according to the change of equivalence ratio is confirmed through TDLAS method and compared with the simulation based on Voigt function. In order to measure the CO concentration without interference from other combustion products, a near-infrared laser at 4300.6 cm⁻¹ was selected.

Keywords : TDLAS, Carbon monoxide, Pollutant, Near-Infrared, Incomplete combustion

1. 서론

최근 탄화수소계열 연료 연소 시 발생하는 유해물질이 대기오염에 심각한 문제를 야기하면서 고효율 연소 기법 개발 촉진과 동시에 배출물에 대한 규제가 강화되고 있다. 유해물질 중 질소산화물(nitrogen oxide, NO_x)과 황산화물(sulfur oxides, SO_x)이 미세먼지 전구물질로 지목됨에 따라서 연소과정에서 전구물질 발생을 억제하여 대기 오염을 줄이는 청정연소기술과 연소 효율을 증가시키기 위한 고효율 연소기법의 개발이 활발히 진행되고 있다.

탄화수소계열 연료 연소 시 발생하는 생성물 중 일산화탄소(carbon monoxide, CO)는 무색, 무취의 유독성 가스로 불완전 연소에서 농도가 증가하고 연소 효율에 직접적인 영향을 끼치는 요소이다. 또한 질소산화물과 Trade-off 관계로 완전 연소 시 일산화탄소 농도는 줄어들지만 화염 온도 상승으로 인하여 Thermal NO_x는 증가한다고 알려져 있다[1-2].

대표적으로 CO 농도 측정이 필요한 연소 환경의 예로 강판 열처리로 시스템이 있다. 열처리로 내 무산화 가열로 영역(non-oxidation furnace, NOF zone)은 강판 표면 위 고온 산화를 막기 위해 과잉 당량비 조건에서 연소하면서 환원분위기를 유지하기 때문에 CO가 다량으로 생성된다. 이러한 공정에서는 시스템 효율 증가, 대기규제대응 및 생산품질유지를 위해서 실시간 CO 농도 측정 기반 연속적 모니터링을 통한 연소 제어가 필수 요구 기술로 대두되고 있다.

일반적으로 CO 농도 측정 장치로는 접촉식 전기화학 방식이 대부분 차지하고 있지만, 샘플링 타입으로 대형 연소 시스템 내 전체적인 내부 반응을 파악하기엔 역부족이며, 내구성 과 신뢰성 문제가 발생되고 있다. 이러한 이유로 연소 환경 내 비접촉식 방법인 광학식 측정기법들이 각광을 받고 있다.

대표적인 광학식 측정 방식으로는 좁은 선포를 통한 높은 선택성, 고내구성, 그리고 빠른 응답성으로 파장 가변형 다이오드 레이저 흡수분광법(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)이 주목받고 있다[3-4].

TDLAS를 이용하여 CO 농도를 측정하는 선행 연구들을 살펴보면, 1990년대부터 2000년 초반에는 근적외선 파수 범위

인 6410 cm⁻¹에서 CO 농도를 측정하여 석탄화력발전소 내 연소 반응 현상을 이해하고자 하는 노력들이 있어 왔으며[5], 최근 들어 중적외선에 가까운 근적외선 파수 범위인 4300 cm⁻¹와 중적외선 파수 범위인 2173 cm⁻¹에서 다양한 연소 환경 조건에서의 CO 농도 측정을 시도해왔다[6-7].

기존 연구들을 자세히 살펴보면, Chao et al. [6]는 중적외선에 가까운 근적외선 파수 영역을 활용하여 에탄올/공기 화염의 CO 농도를 측정 하였지만 측정 환경에 따른 분해능 범위가 한정적인 것을 알 수 있었다. Mihalcea et al. [5]은 에탄올 메탄/공기 화염에서 근적외선 파수 영역을 이용하여 CO, CO₂, 그리고 CH₄를 측정하였지만 광 측정 거리를 증가시켜 분해능을 확보하였다. 또한 Spearrin et al. [7]은 중적외선 파수 영역을 위해 QCL-TDLAS (quantum cascade laser)를 이용하여 스크램제트 연소실에서 CO, CO₂, 온도를 측정하였다.

파장 가변형 다이오드 레이저 흡수 분광법을 이용해 CO 농도 측정에 대한 연구를 정리해보면, 근적외선 파수 영역인 6410 cm⁻¹와 4300 cm⁻¹에서 측정을 하였으며 중적외선 파수 범위는 2173 cm⁻¹에서 CO 농도 측정이 시도되고 있다. 중적외선 영역의 경우, 높은 분해능을 가지지만, QCL-TDLAS 시스템 특성상 냉각 유지를 위해 시스템이 커지는 단점을 가진다. 반면에 근적외선 파수 영역인 6410 cm⁻¹는 H₂O 간섭으로 인한 분해능 저하가 단점으로 도출되었다. 마지막으로 중적외선 영역에 가까운 근적외선 4300 cm⁻¹ 영역은 냉각 유지 및 H₂O 간섭이 없는 장점이 있지만, 저농도 CO 농도 분해능에 집중되어 있어 다량의 CO 배출 환경에 대한 적용은 시도된 바가 없다. 따라서 본 연구는 기존 연구와 달리 LPG/공기 화염에서의 CO 농도 측정을 위하여 근적외선 파수 영역인 4300 cm⁻¹를 선택하였으며 다양한 공연비 및 측정 온도 범위에서 고농도 정밀 CO 농도 측정을 수행하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1. 직접 흡수 분광법(direct absorption spectroscopy)

파장 가변형 다이오드 레이저 흡수 분광법 중 직접 흡수 분광법(direct absorption spectroscopy, DAS)의 기초적인 이론

은 Beer Lambert 법칙에 기반한다. 즉, 특정 파수(wavenumber, cm^{-1})를 가지는 좁은 선폭(narrow linewidth)의 빛이 균일한 가스 매질을 통과할 때 Equation (1)과 같이 초기 강도 $I_0(\nu)$ 와 투과 강도 $I(\nu)$ 의 비로 나타낼 수 있다[8].

$$\tau(\nu) = \left(\frac{I}{I_0} \right)_{\nu} = \exp[-S(T) \cdot P \cdot x_i \cdot L \cdot \phi_{\nu}] \quad (1)$$

여기서, x_i 는 측정 구간 내 가스 분자의 몰분율, $P(\text{atm})$ 는 측정 구간 내 압력, $L(\text{cm})$ 은 측정 구간 내 광 경로(optical path-length)이며 $S(T)$, $\phi(\nu, T, P)$ 는 흡수 매질의 분광학적 파라미터로 온도, 압력 그리고 흡수 파수(ν)에 의존한다. $S(T)(\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1})$ 는 선강도(line-strength)로 가스 분자의 고유 운동 특성과 온도에 밀접한 광학적 속성이며 Equation (2)로 표현할 수 있다[9].

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \left(\frac{T_0}{T} \right) \exp \left[-\frac{hcE^{\nu}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2)$$

$$\times \left[1 - \exp \left(-\frac{hc\nu_0}{kT} \right) \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{hc\nu_0}{kT_0} \right) \right]^{-1}$$

여기서 $\nu_0(\text{cm}^{-1})$ 는 중심주 파수, $T_0(\text{K})$ 는 초기 온도 296 K, $h(\text{Js})$ 는 플랑크 상수, $c(\text{cm s}^{-1})$ 는 빛의 속도, $k(\text{JK}^{-1})$ 는 볼츠만 상수이며 $Q(T)$ 는 흡수 분자의 분배함수(partition function)이다[10]. $\phi(\nu, T, P)$ 는 선 형상 함수(line shape function)로 $\int \phi_{\nu} d\nu = 1$ 로 정규화할 수 있다. 마지막으로 무차원의 곱인 $\alpha_{\nu} = S(T)Px_i\phi L$ 는 흡광도(absorbance)로 정의할 수 있다. 따라서 흡수 적분 면적(integrated area) A 는 Equation (3)으로 표현될 수 있다[11].

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{\nu} d\nu \quad (3)$$

$$= x_i \times P \times L \times S(T)$$

Equation (4)는 Equation (3)을 농도 분석을 위해 정리한 식이며, 농도는 흡수 적분 면적에 비례하고 측정 구간 내 압력, 광 경로, 선강도에 반비례함을 알 수 있다[11].

$$x_i = \frac{A}{P \times L \times S(T)} \quad (4)$$

2.2. 선 형상 함수(line shape function)

연소 환경 내 연소 생성물들은 분자 단위에서 빛과 상호작용으로 다양한 선 형상 함수 메카니즘을 형성한다. 첫 번째는 압력 조건 하에서 가스 분자들 간의 충돌로 Pressure-broadened와 밀접한 관련이 있는 Lorentzian 선 형상 함수가 있으며, 두 번째는 가스 분자들 간의 열적 운동으로 Doppler broadened에 해당하는 Gaussian 선 형상 함수가 있다. 그러나 실제 연소 환경 내 원하는 가스 분자 측정 시 온도와 압력의 두 가지 영향을 동시에 받기 때문에 하나의 선 형상 함수로 표현되기

는 어려우며, 일반적으로 혼합적 형태인 Voigt 선 형상 함수를 사용함이 적절하다[12].

측정 공간 내 다양한 온도 범위에서 여기상태의 가스 분자들은 무작위 열적 운동이 일어나며 Gaussian 함수 형태로 나타낼 수 있다[13].

$$\varnothing_D(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right)^2 \right] \quad (5)$$

Equation (5)는 Doppler broadening을 Gaussian 함수 형태로 나타낸 식이다. $\Delta\nu_D(\text{cm}^{-1})$ 는 흡수 면적의 반치전폭(full width at half maximum, FWHM)으로 Equation (6)으로 나타낼 수 있다[13].

$$\Delta\nu_D = 7.1623 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (6)$$

$M(\text{g mol}^{-1})$ 은 흡수 종의 물질량(molar mass)을 나타낸다. Pressure-broadening은 흡수 종들의 충돌과 측정 공간 내 압력에 지배되며 Lorentzian 함수 형태로 Equation (7)으로 나타낸다[13].

$$\varnothing_C(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_C/2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_C/2)^2} \quad (7)$$

$\Delta\nu_c$ 는 흡수 종의 충돌로 흡수 면적 선 형상 반치전폭을 나타내며 Equation (8)로 나타낼 수 있다[13].

$$\Delta\nu_c = P \sum_j x_i 2\gamma_j \quad (8)$$

여기서 $\gamma_j(\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1})$ 는 흡수 종들끼리의 충돌이나 흡수 종들과 교란흡수 종과의 충돌로 인한 Broadening 계수를 나타낸다. Equation (9)는 Gaussian과 Lorentzian식을 합성곱(convolution) 하여 나타낸 Voigt 함수 형태이다[13].

$$\varnothing_V(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varnothing_D \varnothing_C(\nu - u) du \quad (9)$$

Voigt 선 형상 함수는 분석해(analytic solution)을 구할 수 없음으로 수치적 해석을 통한 근사해(numerical solution)를 도출하여 사용된다. 이는 직접 흡수 분광법을 통해 측정된 실험 결과와 비교 분석된다[14].

3. 실험장치 및 방법

3.1. CO 단일 광 흡수 파수 영역 선정

본 연구의 실험은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫 번째는 기본 CO 측정 데이터 확보를 위해 실험실 가스셀 내에서 측정 환경 온도가 상온(296 K)일 때, 농도 별 CO 가스 측정이

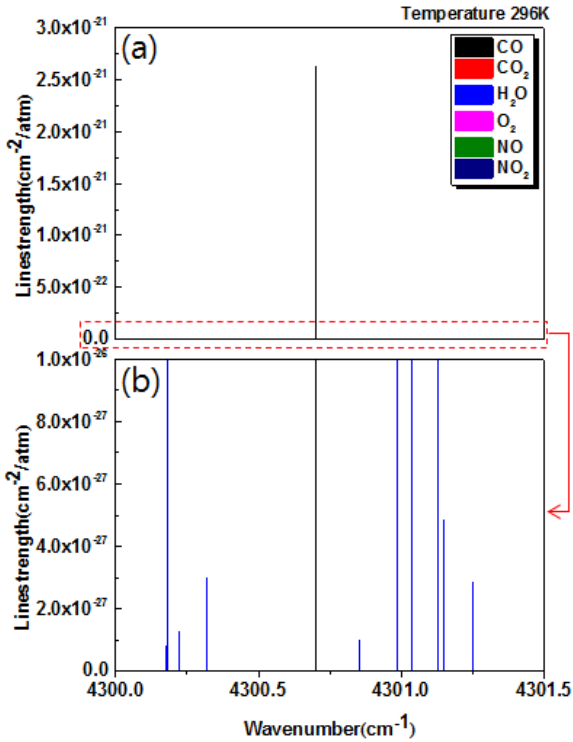


Figure 1. Linestrength at (a) $0 - 3.0 \times 10^{-21}$ scale and (b) $0 - 1.0 \times 10^{-26}$ scale of CO and combustion products in the 4300.0 to 4301.5 cm^{-1} spectral range at 296 K (from HITRAN database).

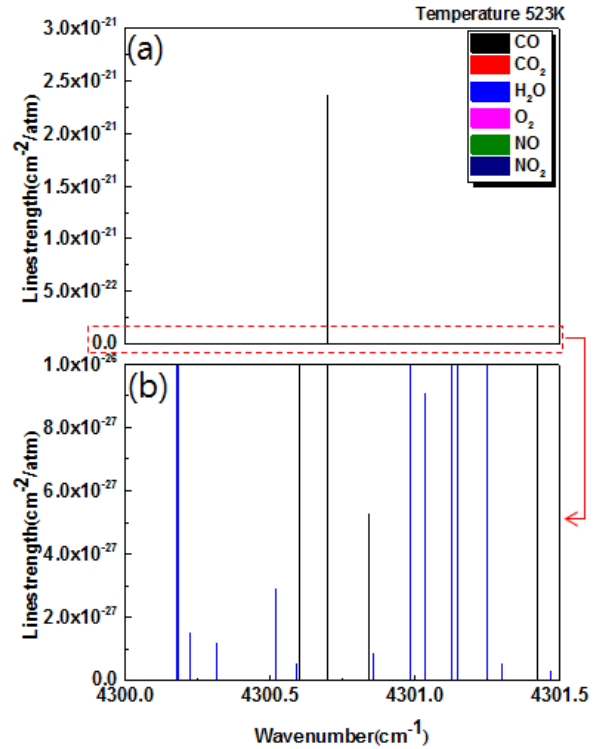


Figure 2. Linestrength at (a) $0 - 3.0 \times 10^{-21}$ scale and (b) $0 - 1.0 \times 10^{-26}$ scale of CO and combustion products in the 4300.0 to 4301.5 cm^{-1} spectral range at 523 K (from HITRAN database).

며, 두 번째는 연소 환경 내 당량비 1.0 이상 조건에서 평균 배기가스 온도(523 K)에 존재하는 CO 가스 농도 측정이다. 실험 진행에 앞서 CO 농도 측정을 위해서는 연소 생성물들의 간섭이 없는 단일 CO 광 흡수 파수 영역을 선정해야 한다. HITRAN database를 통하여 타 연소생성물의 간섭을 파악할 수 있다[15]. Figure 1(a)는 상온에서 CO 가스 분자 선강도와 타 연소 생성물들의 선강도를 비교한 것이다.

일반적으로 연소 생성물 중 CO_2 와 H_2O 는 CO 보다 많이 생성되기 때문에 높은 농도로 생성되는 가스 분자들은 낮은 스케일의 선강도로 비교해야 한다. Figure 1(b)는 Figure 1(a)의 그래프 Y축 선강도를 확대하여 본 그래프이다. Figure 1(a)에서 CO 가스 분자 선강도가 단일로 존재하는 것으로 확인되었으며, Figure 1(b) 그래프는 H_2O 선강도가 CO 선강도에 영향을 미치지 않는 범위임을 확인하였다.

Figure 2(a)는 연소 배기가스 온도에서 CO 가스 분자 선강도와 타 연소 생성물들의 선강도를 비교한 것이다. Figure 1(b) 그래프와 Figure 2(b) 그래프를 비교 했을 때 Y축 선강도를 확대해 보면 온도가 상승함에 따라 더 많은 H_2O 선강도가 관찰된다. 하지만 CO 광 흡수 파수 영역에는 간섭이 일어나지 않는 것을 확인하였다. 본 연구는 상온에서 연소 배기가스 온도에 걸쳐 타 연소 생성물들의 간섭에 영향을 받지 않는 4300.6 cm^{-1} 를 선정하였으며, 다양한 CO 농도 조건에서 실험을 진행하였다. 또한 과잉 당량비 연소 조건에서 CO 배출 농도 거동을 분석하였다.

3.2. 기초 실험 장치

본 연구의 첫 번째 실험 목적은 CO 측정 데이터 확보를 위한 기초 실험으로서 상온에서 농도 별 CO 측정을 통해 Reference 가스 농도와 비교하는 것이다. Figure 3은 전체적인 기초 실험장치 구성을 보여준다. 서론에서 CO 농도 측정 연소 환경으로 열처리로 무산화 영역을 제시 한 것처럼 실험에 주입된 Reference 가스는 %단위의 CO 농도 측정에 초점을 두고 있기 때문에 10%의 CO/N_2 Reference 가스를 MFC (mass flow controller)를 사용하여 다양한 농도 범위를 선정하였다. 가스가 주입되는 가스셀은 111 cm 로 설계되었으며 레이저 시스템의 경우, 크게 발신부와 수신부로 나타내었다. 발신부는 선정한 광 흡수 파수 영역을 발신시키기 위해 레이저 컨트롤러(ILX Lightwave, LDC-3908)를 이용하여 일정한 전류와 온도를 레이저에 인가한다. 전류와 온도를 인가하면 레이저에서 광원이 조사되는데 이때 광원은 가스셀에 직접 조사되어 CO 가스 농도를 측정하게 된다. 우측 수신부는 광원을 검출하는 광검출기와 데이터 취득 및 분석을 위한 DAQ (data acquisition) 시스템으로 구성되며, 가스셀을 지난 광원은 광검출기(photodetector)에 집광된다. 여기서 광 검출기1은 초기 강도의 Reference 신호를 받기 위함이며 광 검출기2는 가스셀을 지나 투과된 CO 흡수 신호를 분석하기 위해 사용된다.

3.3. 연소 실험 장치

본 연구에서는 화염에서 생성된 CO 농도 특성을 알아보기

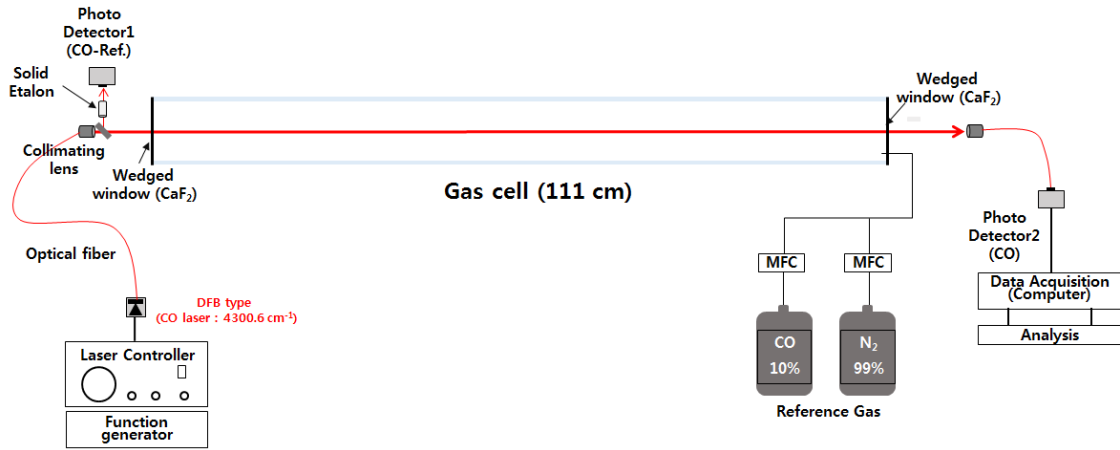


Figure 3. Schematic diagram of the preliminary experimental setup.

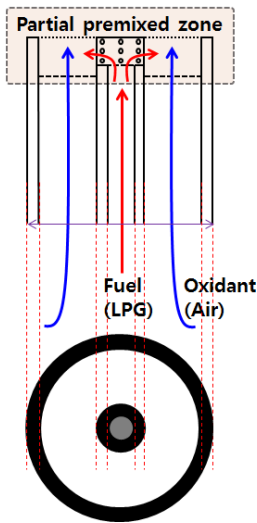


Figure 4. Schematics of burner design.

위해 동축류 버너를 설계하여 실험을 수행하였다. Figure 4는 화염 형성을 위한 동축류 버너의 구상도이다. 버너의 전체 용량은 4000 kcal h^{-1} 이며 이때, 연료는 LPG로 버너 노즐 중심으로 공급되며 산화제는 일반 압축공기로 노즐 중심 외각으로 공급된다.

Figure 5는 연소 배기가스 측정 시스템의 구상도이다. 우측 하부는 연소실(combustor)로 Figure 4의 부분예혼합 화염 형성할 수 있는 버너를 설치하였고, 배기가스는 상단에 배기관을 통해 이동시켰다. 레이저 광과 window 사이에서 일어나는 반사 광이 신호 왜곡을 발생시키기 때문에 배기관 양쪽 측면에는 Wedged window (CaF_2)를 설치하여 반사 광을 다른 방향으로 유도하여 왜곡을 제거하였다. 배기관의 전체 길이는 Wedged window 사이 길이인 190 cm 로 설계되었다. 기초 실험과 비교했을 때 연소 환경 실험 측정거리를 다르게 선정하는 이유는 실제 연소 측정 환경의 경우 측정 거리가 다양하기

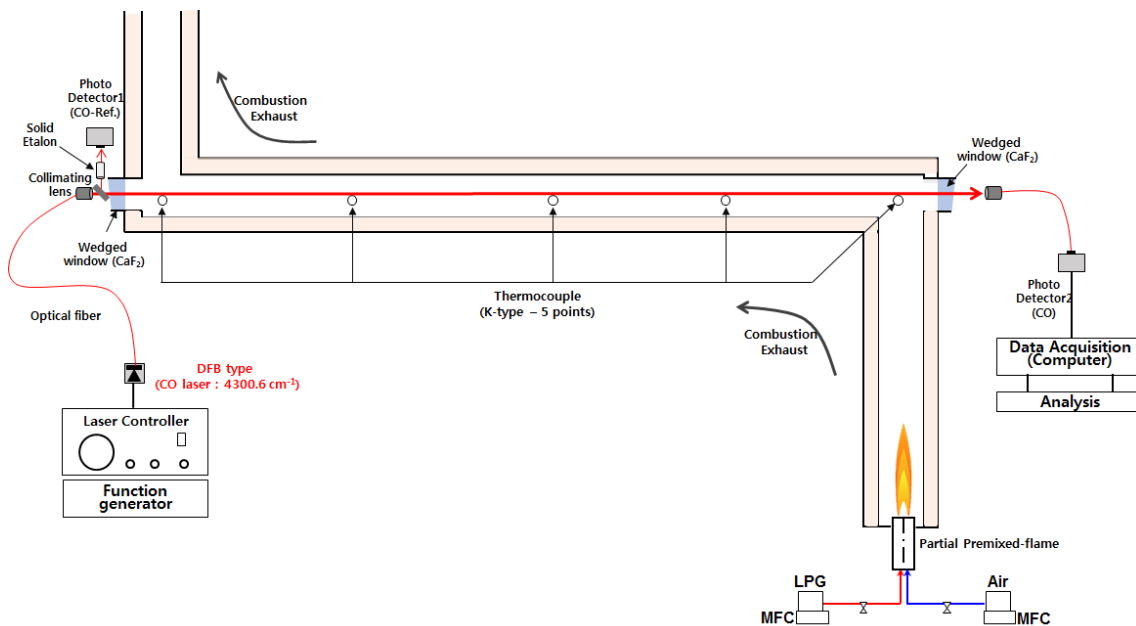


Figure 5. Schematic diagram of the optical experimental setup in combustion system.

Table 1. Experimental conditions for equivalence ratio

Equivalence ratio (ϕ)	Fuel (L min ⁻¹)	Air (L min ⁻¹)	Total (L min ⁻¹)
1.0	1.9	44.1	46.0
1.2	2.2	43.8	46.0
1.4	2.5	43.5	46.0

*Equivalence ratio (당량비) : 연료와 공기가 완전히 연소할 경우의 연료와 공기의 비(화학이론비)로, 실제의 연소 상태에 있어서의 연료와 공기의 공급량의 비를 나눈값을 당량비라 함(1보다 클 경우에는 연료과농이며, 1보다 작을 경우는 연료희박)

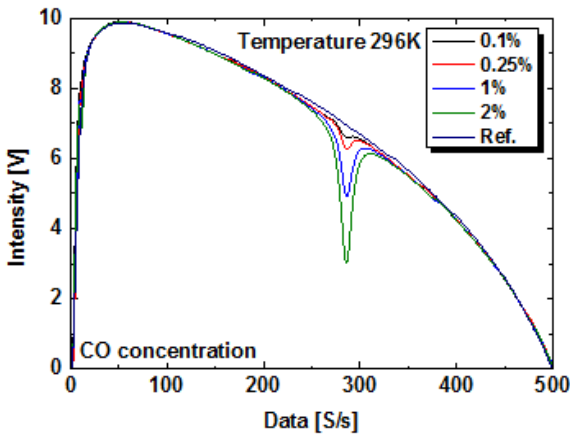


Figure 6. CO optical absorption signals at 296 K.

때문이며 실스케일의 연소 환경에 적합하도록 측정 거리를 길게 설계하였다. 화염 형성을 위한 공기-연료 유량은 MFC로 제어하며 배기가스 라인 내 가스 온도 측정은 K-type 열전대(thermocouple, T/C)가 사용되었다. 선행 실험과 흡사하게 좌측은 레이저 발신부를 나타내며 우측은 광원 분석을 위한 수신부 시스템을 배치하였다. 발신부에서 조사된 레이저 광원은 배기가스 흐름과 역방향으로 조사되어 광 검출기에 집광된다. Table 1은 당량비에 따른 공기-연료 유량 조건으로 1.0에서부터 1.6까지 미연분의 CO 농도 생성을 위해 농후한 조건을 선정하였다. 이때 전체 유량은 46.0 L min⁻¹으로 설정하였다.

4. 실험 결과

본 연구의 초점은 상온에서 농도 별 CO 측정과 과잉 당량비 조건에서 연소 반응 후 배기가스 내 CO 농도를 측정하는 것이다. 첫 번째로 Figure 6은 상온에서 CO 농도 0.1%, 0.25%, 1%, 2%를 측정하여 나타낸 광 흡수 신호 결과이다. Ref. 신호는 CO 농도가 없는 광 흡수 신호로 분석에 활용된다. 광 흡수 신호는 Equation (3)에 의하여 농도가 증가하면 광 흡수 신호면적이 증가하는 경향성을 잘 반영하고 있다.

Figure 7는 상온에서 농도 별 CO를 TDLAS를 통해 분석한 결과와 Reference 가스의 농도 값을 비교 한 것이다. 전체적인 CO 농도 별 측정값은 TDLAS로 측정된 농도 값과 Reference CO 농도 값이 동일한 것을 확인하였다. Figure 6의 경우 상온

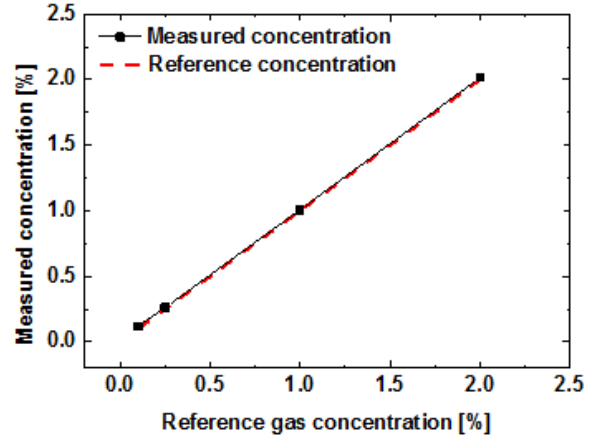


Figure 7. Comparison between measured CO concentration and reference CO concentration at 296 K.

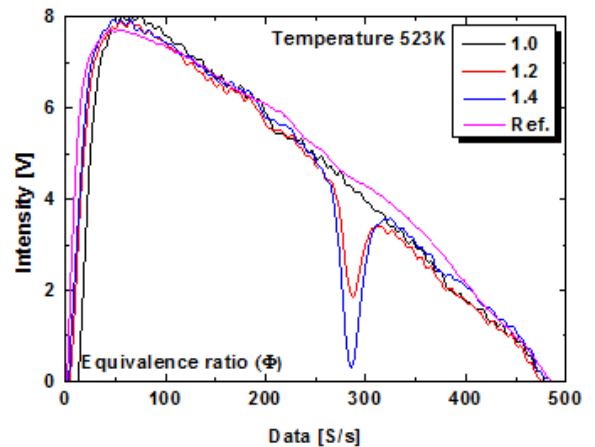


Figure 8. CO optical absorption signals at 523 K.

에서 측정된 결과이기 때문에 Equation (2)을 이용하여 상온에 해당하는 선강도 값을 Equation (4)에 적용하여 도출하였다. 하지만 이는 실제 측정 환경 내 온도는 분석 농도 값의 오차를 야기할 수 있는 것으로 판단되기 때문에 연소 환경 내 정밀한 온도 파악이 중요한 것으로 사료된다.

실험실의 상온 환경에서 CO 농도 별 측정 결과를 기반으로 연소 후 생성되는 배기가스 내 CO 농도를 과잉 당량비 조건에 따라서 실험을 진행하였다. Figure 8은 당량비 1.0에서 1.4까지 0.2 간격으로 실험한 것으로 당량비가 1.0에서 증가함에 따라 CO 광 흡수 신호가 증가하였다. 연소 반응에서 당량비 1.0 이후에는 연료량을 증가시키기 때문에 미연분의 CO가 생성되므로 일반적인 경향성에 부합한다고 판단된다. 또한 온도 변화에 따른 오차를 줄이기 위해 정상 상태 영역에서 실험을 진행하였다. 분석 결과를 자세히 보면 당량비 1.0에서는 완전 연소로 인하여 CO 광 흡수 신호가 생성되지 않았으며 당량비 1.4에서 가장 큰 CO 광 흡수 신호를 확인하였다.

Figure 9는 연소 후 생성되는 배기가스 내 CO 농도 분석 값과 Voigt 선 형상 함수를 이용한 시뮬레이션을 통해 도출되는 이론값을 비교한 것이다.

Equation (3)과 Equation (9)를 이용하여 당량비에 따른 광

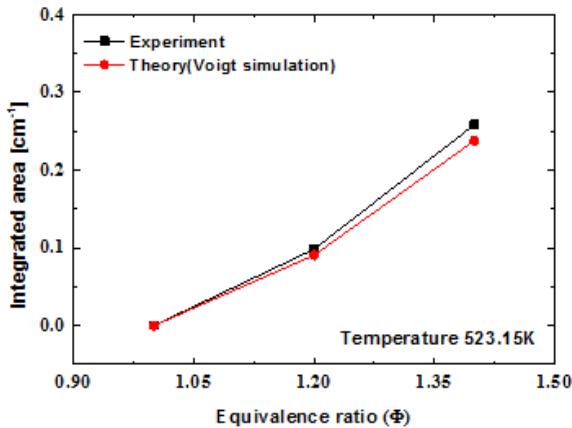


Figure 9. Comparison between measured CO integrated absorption signal and calculated Voigt CO integrated absorption signal in combustion environment at 523 K.

흡수 면적을 도출하였다. 당량비 1.0에서는 Figure 9에서 확인하였듯이 CO 광 흡수 신호가 존재하지 않으며 1.2에서부터 CO 광 흡수 신호가 생성되었다. 당량비 1.2과 1.4에서 CO 광 흡수 면적 분석 값과 Voigt 시뮬레이션 광 흡수 면적 분석 값이 비슷한 경향성을 보였다.

Table 2는 연소 환경 내에서 CO 농도를 도출하기 위해 필요한 선강도, 배기가스 온도이다. 배기가스 온도(523.15 K)는 내부가 정상상태(steady-state)에 도달한 온도 값으로 Equation (2)에 대입하여 선강도를 계산할 수 있다. Table 2의 온도를 통해 도출된 선강도, 측정거리, 흡수 면적, 그리고 상압 조건을 Equation (4)를 활용하면 당량비 별 CO 농도를 도출할 수 있다. 실험 결과는 당량비 1.2에서 CO 농도 1.53%이며 당량비 1.4에서는 CO 농도 4.08%로 측정되었다. 실험실 상온 환경에서 측정된 결과 Figure 6과 연소 환경에서 측정된 Figure 8을 비교해 보면, 광학적 측정 거리가 79 cm 가량 차이 나더라도 상온 환경 내 CO 농도 1%와 2%의 광 흡수 크기와 Table 2 결과 기반 연소 환경 내 당량비 1.2에서 CO 농도 1.53%의 광 흡수 크기는 크게 다른 것을 알 수 있다. 이는 상압 연소 환경 내 측정으로 압력 보다 온도 함수식에 지배적인 것을 알 수 있다. Equation (6)에서도 알 수 있듯이 온도가 증가함에 따라서 Doppler broadening 효과로 인해 광 흡수 반치전폭이 상온에 비해 넓어지는 경향성을 파악할 수 있었다. 또한 당량비 1.4의 CO 농도는 4.08%로 많은 양의 미연분 CO가 배출됨을 확인하였다.

5. 결론

본 연구는 대표적인 광학식 측정 방식인 TDLAS 기법을 이용하여 연소 시 생성되는 배기가스 내 CO 농도를 측정하기 위해 실험을 진행하였다. 우선 각 실험 측정 온도에서 CO를 제외한 타 연소 생성물들의 간섭을 HITRAN을 통해 확인하였으며, 기초 선행 실험으로 가스셀 내 주입된 0.1%, 0.25%, 1%, 2%의 CO 농도를 측정하였다. 상온 기준 가스셀 111 cm에서 측정된 CO 농도는 TDLAS와 Reference CO 농도 값이

Table 2. Calculated CO concentration for various equivalence ratio

Equivalence ratio (φ)	Linestrength (cm ⁻² atm ⁻¹)	Exhaust Temp. (K)	CO concentration (%)
1.0	2.532 × 10 ⁻²¹	523.15 K	-
1.2			1.53
1.4			4.08

동일한 경향성을 가지는 것을 확인하였다. 이후로 기초 선행 실험을 기반으로 연소 환경 내 CO 농도 측정은 당량비 1.0에서부터 1.4까지 변화하여 미연분의 CO 농도를 측정하였다. 당량비 1.0에서는 완전 연소로 인하여 CO 농도가 생성되지 않았고 1.2, 1.4의 과잉 당량비 조건에서는 불완전 연소로 인하여 미연분의 CO 농도가 증가함을 알 수 있었다. 기초 선행 실험과 연소 환경에서 측정된 광 흡수의 크기는 비슷한 농도에 비해서 광 흡수 크기가 크게 다른 것을 확인하였다. 이는 Doppler broadening 효과로 온도가 증가하면 광 흡수 반치전폭이 넓어지는 것으로 이론적인 경향성이 잘 반영되었다고 판단된다. 이러한 결론을 종합해보면 연소 측정 온도 환경에 따라서 광 흡수 반치전폭의 범위가 달라지기 때문에 측정 온도 및 측정 거리 조건에 따른 측정 한계 범위를 면밀히 분석해야 정밀 측정이 가능할 것으로 판단되며 대형 연소 시스템에 실시간 모니터링을 통하여 연소 내부 반응 제어에 큰 역할을 할 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 산업통상자원부 - 한국에너지기술평가원 에너지기술개발사업(20152010103630)의 지원에 의해 수행되었습니다.

약어

- NOF: Non-Oxidation Furnace
- TDLAS: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy
- QCL: Quantum Cascade Laser
- DAS: Direct Absorption Spectroscopy
- FWHM: Full Width Half Maximum
- DAQ: Data Acquisition

References

1. Van der Lans, R. P., Glarborg P., and Johansen K. D., "Influence of Process Parameters on Nitrogen Oxide Formation in Pulverized Coal Burners," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **23**, 349-377 (1997).
2. Christopher, A. P., and Andre, L. B., "Comparison of CO and NO Emissions from Propane, n-Butane, and Dimethyl Ether Premixed Flames," *Energy Fuels.*, **13**, 650-654 (1999).
3. Upschulte, B. L., Sonnenfroh, D. M., and Allen, M. G., "Measurements of CO, CO₂, OH, and H₂O in

- Room-Temperature and Combustion Gases by Use of a Broadly Current-Tuned Multisection InGaAsP Diode Laser,” *Appl. Opt.*, **38**(9), 1506-1512 (1999).
4. Teichert, H., Fernholz, T., and Ebert, V., “Simultaneous in situ Measurement of CO, H₂O and Gas Temperatures in a Full-Sized Coal-Fired Power Plant by Near-Infrared Diode Lasers,” *Appl. Opt.*, **42**(12), 2043-2051 (2003).
 5. Mihalcea, R. M., Baer, D. S., and Hanson, R. K., “Diode Laser Sensor for Measurements of CO, CO₂ and CH₄ in Combustion Flows,” *Appl. Opt.*, **36**(33), 8745-8752 (1997).
 6. Chao, X., Jeffries, J. B., and Hanson, R. K., “Absorption Sensor for CO in Combustion Gases using 2.3 um Tunable Diode Lasers,” *Meas. Sci. Technol.*, **20**, 115201-115209 (2009).
 7. Spearrin, R. M., Goldenstein C. S., Schultz, I. A., Jeffries, J. B., and Hanson, R. K., “Simultaneous Sensing of Temperature, CO, and CO₂ in a Scramjet Combustor using Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy,” *Appl. Phys. B*, **117**, 689-698 (2014).
 8. Nagali, V., Chou, S. I., Baer, D. S., Hanson, R. K., and Segall, J., “Tunable Diode Laser Absorption Measurement of Methane at Elevated Temperatures,” *Appl. Opt.*, **35**(21), 4026-4032 (1996).
 9. Zhou, X., Liu, X., Jeffries, J. B., and Hanson, R. K., “Development of a Sensor for Temperature and Water Concentration in Combustion Gases using a Single Tunable Diode Laser,” *Meas. Sci. Technol.*, **14**, 1459-1468 (2003).
 10. Gamache, R. P., Kennedy, S., Hawkins, R., and Rothman, L. S., “Total Internal Partition Sums for Molecules in the Terrestrial Atmosphere,” *J. Mol. Struct.*, **517**, 407-425 (2000).
 11. Wang, F., Wu, Q., Huang, Z., Zhang, H., Yan, J., and Cen, K., “Simultaneous Measurement of 2-Dimensional H₂O Concentration and Temperature Distribution in Premixed Methane/air Flame using TDLAS Based Tomography Technology,” *Opt. Commun.*, **346**, 53-63 (2015).
 12. Puerta, J., and Martin, P., “Three and Four Generalized Lorentzian Approximations for the Voigt Line Shape,” *Appl. Opt.*, **20**(22), 3923-3928 (1981).
 13. Liu, X., Jeffries J. B., and Hanson, R. K., “Measurement of Spectral Parameters of Water-Vapour Transitions near 1388 and 1345 nm for Accurate Simulation of High-Pressure Absorption Spectra,” *Meas. Sci. Technol.*, **18**, 1185-1194 (2007).
 14. McLean, A., Mitchell, C., and Swanston, D., “Implementation of an Efficient Analytical Approximation to the Voigt for Photoemission Lineshape Analysis,” *J. Electron Spectrosc.*, **69**(2), 125-132 (1994).
 15. Rothman, L. S., Gordon, I. E., Babikov, Y., Barbe, A., Chris, B. D., Bernath, P. F., Brik, M., Bizzocchi, L., Boudon, V., Brown, L. R., Campargue, A., Chance, K., Cohen, E. A., Coudert, L. H., Devi, V. M., Drouin, B. J., Fayt, A., Flaud, J. M., Gamache, R. R., Harrison, J. J., Hartmann, J. M., Hill, C., Hodges, J. T., Jacquemart, D., Jolly, A., Lamouroux, J., Le Roy, R. J., Li, G., Long, D. A., Lyulin, O. M., Mackie, C. J., Massie, S. T., Mikhailenko, S., Muller, H. S. P., Naumenko, O. V., Nikitin, A. V., Orphal, J., Perevalov, V., Perrin, A., Polovtseva, E. R., Richard, C., Smith, M. A. H., Starikova, E., Sung, K., Tashkun, S., Tennyson, J., Toon, G. C., Tyuterev, V. I., and Wagner, G., “The HITRAN2012 Molecular Spectroscopic Database,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **130**, 4-50 (2013).