광학적 과밀 상태에서의 일산화탄소 정밀 농도 분석 연구

유미연*, †

1. 서 론

일산화탄소(CO)는 연소 과정에서 불완전 연소 시 발생하는 독성 기체이며, 다양한 산업, 환경 및 생활 모든 영역에서 필수적으로 관리해야 하는 물질이다. CO 가스는 무색, 무취, 무미의 기체이며 공기 밀도와 비슷하여 실내에서 쉽게 확산하므로 사람이 직접적으로 감지하기 어렵다. 따라서 연소 시스템의 성능 및 안전을 위해서는 CO 농도를 실시간으로 측정하는 다양한 방법이 연구되어 왔다. 대부분의 측정 방식은 전기화학식(Electrochemical, E/C) 센서로 측정하고자 하는 공간에 접촉하여 측정하는 방식으로 프로브가 노출되어 내부 오염으로 인한 장기적인 측정에 어려움이 있다. 이를 해결하는 방법으로 In-situ 측정 방식인 파장가변형 다이오드 레이저 흡수 분광법(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)이 주목을 받고 있다. TDLAS는 비접촉식 측정으로 반영구적으로 사용할 수 있으며, 빠른 분석이 가능하다. 또한 대상 가스의 파장만을 선택하여 분석할 수 있으므로 높은 선택성과 정밀도를 가진다. 하지만 이 방법에서도 측정 범위의 한계가 존재한다. 가스마다 특정 파장에서 측정 범위가 결정되며, 만약 저농도 측정 기준으로 파장을 선정할 시, 고농도 상태에서는 그림 1과 같이 나타나게 된다.

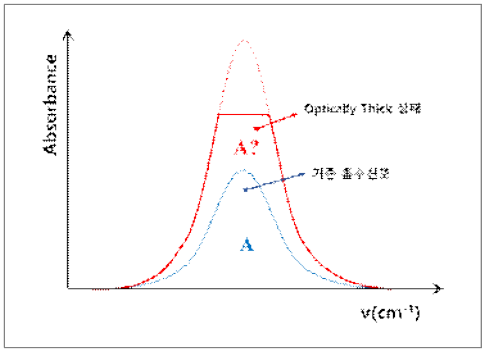


그림 1. 광학적 과밀 상태 예시

이는 측정 대상 환경의 높은 농도, 측정 거리, 온도 및 압력 등 다양한 원인에 의해 발생하며, 이를 광학적 과밀 상태(Optically thick condition)라 한다. 온전하게 면적이 도출할 수 있는 기존 흡수 신호와 달리 불완전한 면적을 가진 광학적 과밀 상태에서는 해당 면적을 통해 농도 도출이 불가능하다. TDLAS를 이용한 가스 농도 분석은 높은 선택성과 민감도로 인해 다양한 산업 분야에서 활용되고 있으나 광학적 과밀 상태에 도달할 경우 파장의 재선정이 필요하다. 해당 경우 기존 시스템의 파장 재선정으로 인한 레이저 교체 혹은 추가적인 시스템 도입으로 경제적 부담이 발생할 수 있다. 이에 본 연구에서는 광학적 과밀 상태에서의 흡수 신호 재구성을 통해 가스 농도를 산출하는 분석 방법을 제안하고, 그 유효성을 실험적으로 검증하고자 한다.

* 한국생산기술연구원 지속가능기술연구소 지역산업혁신부문(배출저감) / 수석연구원(보) / myyoo@kitech.re.kr / 교신저자

2. 본 론

2.1. 파장가변형흡수분광법(TDLAS)

TDLAS 분석 방법 중 직접 흡수 분광법(direct absorption spectroscopy, DAS)은 투과된 빛의 흡수량을 이용한 Beer-Lamber's law를 기반으로 한다. 특정 파수(wavenumber, cm^{-1})에서 빛이 균일한 가스 매질을 통과할 때 아래의 식과 같이 초기 강도(I_0)와 투과 강도(I)의 비로 나타낼 수 있다.

$$T_v \equiv \left(\frac{I}{I_0}\right)_v = \exp(-k_v \bullet L)$$

일반적인 환경에서 각각의 분자들은 상호작용을 통해 다양한 선형함수 메커니즘을 형성한다. 첫째는 압력 조건에 큰 영향을 받으며 분자들 간의 충돌로 발생하는 pressure-broadened와 밀접한 관계 있는 Lorentzian 선형함수가 있고, 둘째는 온도에 지배적인 분자들 간의 열적 운동을 통해 형성되는 Doppler broadening에 해당하는 Gaussian 선형함수가 있다.

그러나 실제 환경에서는 가스 분자 측정 시 온도와 압력의 두 가지 영향을 동시에 고려해야 하므로 둘 중 하나의 선형함수로 표현하기에는 제한적이다. 그러한 이유로 일반적인 두 함수의 혼합 형태인 voigt 선형함수를 적용하였다. Voigt 선형함수는 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다. 본 논문에서는 해당 이론을 기반으로 voigt 선형함수를 통해 광학적 과밀상태를 재구성하였다.

$$\Phi_v(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_D(u)\Phi_C\, du(v-u)$$

2.2. 농도 도출을 위한 신호 재구성 방안

광학적 과밀 상태의 광 흡수 신호에서 농도 도출을 위한 방법으로 앞서 이론에서 언급한 voigt 선형함수를 이용하여 신호 재구성을 할 수 있다. 광학적 과밀 상태에서의 신호 재구성 알고리즘은 그림 2와 같이 표현할 수 있다.

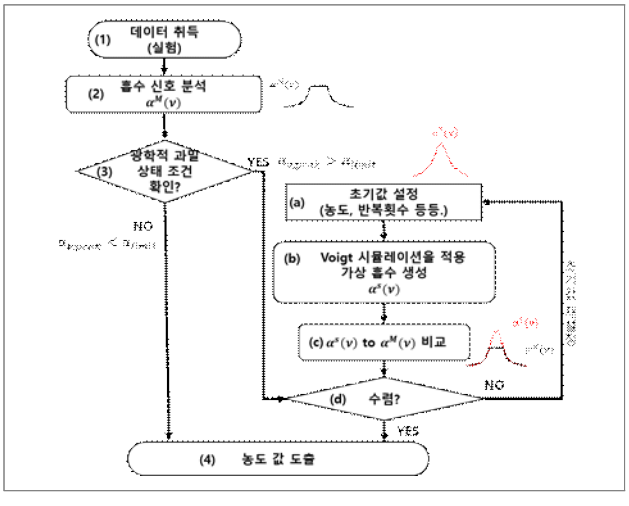


그림 2. 광학적 과밀 상태에서의 신호 재구성 알고리즘

2.3. 실험 결과

그림 3에서 확인할 수 있듯이, 광학적 과밀 상태에서는 흡수 신호의 피크 값이 과포화되어 온전한 선형 흡수선 형태를 유지하지 못하며, 이로 인해 기존의 피크 기반 분석 방식으로는 정확한 농도 산출이 어려워진다. 본 연구의 목적은 이러한 광학적 과밀 상태의 흡수 신호를 분석하여 단일 레이저만으로도 TDLAS 측정 가능 농도 범위를 확장하는 데 있다.

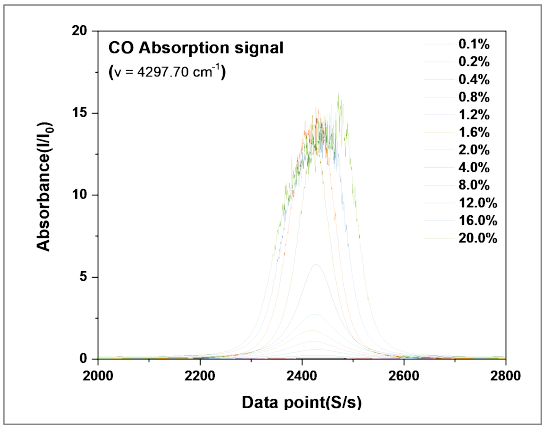


그림 3. CO 흡수 신호

이에 따라 CO 농도 8.0% 이상에서 나타나는 광학적 과밀 상태의 흡수 신호에 대해 앞서 제시한 신호 재구성 알고리즘을 적용하여 농도를 산출하였으며, 그 결과를 아래 표 1에 나타내었다. 도출된 농도 값의 비교 검증을 위해 전기화학식 (E/C) CO 센서의 측정 결과와 비교하였다. 표 2에 나타난 결과를 살펴보면, 전기화학식 센서는 약 8.0% 농도까지는 측정이 가능한 것으로 나타났으나, 그 이상의 농도 영역에서는 측정 범위를 초과하여 농도가 증가할수록 오차율이 증가하는 경향을 보였다. 반면, 광학적 과밀 상태의 흡수 신호를 재구성하여 농도를 산출한 TDLAS 분석 결과는 최대 20%까지의 CO 농도 측정이 가능하였으며, 표준 농도 대비 평균 0.13%의 낮은 오차율을 나타내었다. 이러한 결과를 통해 광학적 과밀 상태에서 측정된 흡수 신호에 대해서도 제안한 신호 재구성 기법을 적용함으로써 신뢰성 있는 농도 분석이 가능함을 확인하였다.

표 1. CO 가스 농도 분석 결과

ref. gas(%)	TDLAS analysis(%) (4297.70 cm^{-1})	E/C sensor(%)
0.1	0.09	0.10
0.2	0.19	0.20
0.4	0.39	0.40
0.8	0.79	0.79
1.2	1.18	1.19
1.6	1.54	1.60
2.0	1.90	2.04
4.0	3.85	4.01
	Reconstruction analysis	
8.0	8.00	8.05
12.0	12.03	11.83
16.0	16.03	14.92
20.0	19.98	17.50

표 2. E/C 센서와의 오차율 비교

ref. gas(%)	TDLAS analysis(%)	Difference Error(%)	E/C sensor(%)	Difference Error(%)
8.0	8.00	0	8.05	0.6
12.0	12.03	0.25	11.83	1.4
16.0	16.03	0.18	14.92	6.7
20.0	19.98	0.1	17.50	12.5

3. 결 론

본 연구에서는 CO 가스를 대상으로 광학적 과밀 상태에서의 흡수 신호를 측정하고, Voigt 선형함수 기반의 수치 해석적 신호 재구성 알고리즘을 적용하여 온전한 광 흡수 분포를 복원하였다. 재구성된 흡수 신호의 적분 면적을 이용해 농도를 산출한 결과, 광학적 과밀도가 8.0% 이상인 조건에서도 표준가스 대비 평균 0.13%의 오차율을 확인하였다. 이는 기존 TDLAS 분석이 한계로 여겨졌던 광학적 과밀 영역에서도 정량적 농도 분석이 가능함을 실험적으로 입증한 결과이다.

본 연구의 결과를 통해 기존 TDLAS 분석에서 적용이 제한적이었던 고농도 또는 광학적 과밀 영역에 대해 농도 분석 가능성을 제시한다는 점에서 의의가 있다. 또한 복수의 파장 선택이나 추가적인 계측 장치 없이, 신호 처리 및 수치해석 기법을 통해 분석 범위를 확장할 수 있다는 점에서 실용적인 측면에서도 의미가 있다. 다만 본 연구는 특정 가스 종과 실험 조건에 한정되어 수행되었으므로, 향후에는 다양한 분자 종 및 환경 조건(압력, 온도)에 대한 적용성 검증과 함께 실시간 분석을 위한 연산 효율 개선에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] Pogány, A., Werhahn, O., Ebert, V., and Wagner, S., 2015, “Development and Metrological Characterization of a Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) Spectrometer for Simultaneous, Absolute Measurement of Carbon Dioxide and Water Vapor”, Applied Spectrosc., 69(2), 257-268

[2] Buchholz, B., Böse, N., and Ebert, V., 2014, “Absolute validation of a diode laser hygrometer via intercomparison with the German national primary water vapor standard”, Appl. Phys. B, 116(4), 883-899.

[3] Liu, X., Jeffries, J. B., and Hanson, R. K., 2007, “Measurements of spectral parameters of water-vapour transitions near 1388 and 1345 nm for accurate simulation of high-pressure absorption spectra”, Meas. Sci. Technol., 18(5), 1185-1192.

[4] Gamache, R.R., Kennedy, S., Hawkins, R., and Rothman, L.S., 2000, “Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere”, J. Mol. Struct., 517-518, 407-425.

[5] Gupta, A., Singh, P. J., and Udupa, D. V., 2022, “Polynomial expression for calculating “Total Internal Partition Sums” for portable gas sensors”, Indian Jounal of Physics, 96(8), 2243-2261.

[6] Zhou, X., 2005, “Diode laser absorption sensors for combustion control”, Ph.D. thesis, Stanford University, USA.

[7] Hanson, R. K., Spearrin, R. M., and Goldenstein, C. S., 2016, “Spectroscopy and Optical Diagnostics for Gases”, Springer International Publishing AG, Cham(Switzerland).

[8] Finn, G. D., and Mugglestone, D., 1965, “Tables of the Line Broadening Function H(a,υ)”, Mon. Not. R. Astron. Soc., 129(2), 221-235.

[9] Vincenti, W. G., and Kruger, C. H., 1965, “Introduction to Physical Gas Dynamics”, Wiley, Hoboken and New Jersey (USA).