

TDLAS 시스템을 이용한 유해 배기가스의 농도 측정

차학주[†] · 김민수 · 신명철 · 김세원* · 전광민**

The Concentration Measurements of Toxic Exhaust Gas by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy System

Hak-Joo Cha, Min-Soo Kim, Myung-Chul Shin, Se-Won Kim
and Kwang-Min Chun

Key Words: Diode Laser(다이오드 레이저), Direct Absorption(직접 흡수), Wavelength Modulation Spectroscopy(파장 변조 분광학), Combustion Diagnostics(연소 진단)

Abstract

Recent advances in room-temperature, visible and near-IR diode laser sources for telecommunication, optical data storage applications are enabling combustion diagnostics system based on diode laser absorption spectroscopy. In contrast to some traditional sampling-based gas-sensing instruments, tunable diode laser absorption spectroscopy system is advantageous because of their non-invasive nature, high sensitivity, fast response time and real-time measurement capability. So, combined with fiber-optics and high sensitive detection strategies, compact and portable sensor system are now appearing for a variety of applications. The objective of this research is to take advantage of distributed feed-back diode laser and measure the CO_2 concentration (by using direct absorption and wavelength modulation spectroscopy methods). In addition to survey spectra of CO_2 bands and spectroscopic parameters between 1565 and 1579 nm were computed at temperatures between 296 and 1200 K (by using HITRAN 2000 database). It experimentally found out that the features of direct absorption and wavelength modulation spectroscopy methods.

기호설명

I_T : 투과 신호강도

I_0 : 기준 신호강도

$S_i(T)$: 흡수 전이의 선길이 함수 [$cm^{-2}atm^{-1}$]

Φ : 흡수 전이의 선형태 함수 [cm]

P : 전체 압력 [atm]

x_j : 대상 성분의 몰 분율

L : 광학 흡수 길이 [cm]

$Q(T)$: 분할 함수

E_i : 저 전이 상태의 에너지

h : Planck 상수 (6.63×10^{-27} [erg · s])

c : 광속 (3×10^{10} [cm/sec])

k : Boltzmann 상수 (1.38054×10^{-16} [erg/K])

ν : FWHM(full width at half maximum)일 때 선평

[†] 연세대학교 대학원

E-mail : zeon@yonsei.ac.kr

TEL : (041)589-8533 FAX : (041)589-8548

* 한국생산기술연구원

** 연세대학교 기계공학과

1. 서론

현재 연소 시스템에서 발생하는 유해 배기가스의 농도 측정 방식에 있어, 기존의 액체 및 기체를 매질로 하는 레이저나 전형적인 추출 방식의

Table 1 The Wavelength Distribution of Exhaust Gas

Species	Wavelength[nm]	Band Cneter [cm^{-1}]
NO_2	670	14925
O_2	760	13157
CO	1560	6410
CO_2	1570	6369
NO	1790	5586

가스 분석기와 비교 시, 광 흡수법에 기초한 다이오드 레이저 시스템은 소형이고, 내구성이 우수할 뿐만 아니라, 응답 시간이 빠르며, 광섬유와 함께 사용되므로 설치 및 유지보수가 쉬운 장점을 가지고 있다. 또한 연소 생성물을 동시에 실시간으로 관측할 수 있으므로, 연소 시스템의 모니터링에 유용하게 쓰일 수 있다.

연소 시스템에서 발생하는 다양한 종류의 배기 가스는 각각 고유의 흡수 파장 영역을 가지고 있다. 이를 기반으로, 다이오드 레이저 광계측 시스템은 계측하고자 하는 대상 가스의 고유 흡수 파장을 가지는 레이저를 조사하고 이 중 흡수되는 양을 측정하는 비교적 간단한 비접촉식 광계측 기법을 이용하여 일반 계측기로는 계측이 불가능한 중간 생성물 및 회귀 가스의 계측까지 가능할 뿐만 아니라, 수 천 ppm에서 수 ppb까지의 정밀 계측이 가능하다. 그리고, 가시광(UV) 영역에서 적외선(IR) 영역까지 광범위한 파장 영역대를 변화할 수 있으며, 규칙적이고 안정한 출력값을 얻을 수가 있다.

본 연구에서는 DFB(Distributed Feed-Back) 방식의 파장 가변형 다이오드 레이저 광계측 시스템을 이용하여 지구 온난화 현상을 유발하는 주요 물질중의 하나인 이산화탄소를 대상으로 정성적인 농도 계측 실험을 하였으며, 직접 흡수기법과 파장 변조기법을 적용하여 계측 정밀도를 높이고, 다양한 유해 물질 계측의 가능성을 검토하였다. 또한, 수치 해석 프로그램을 이용하여 각 가스 성분들의 분광학적 변수 산출 및 실험 결과치와의 비교, 분석을 통하여 정량적 계측의 토대를 구축하였다.

2. 이론적 배경

2.1 Direct Absorption Spectroscopy

2.1.1 Beer-Lambert Law

다이오드 레이저를 이용한 광계측 시스템은 대상 가스가 분포하는 측정 거리에 따라 전파하는 광원의 파장 가변된 레이저 강도의 흡수 변화에 기반을 둔다. 일반적으로 연소 및 유동 진단에 이용되는 LIF (Laser-Induced Fluorescence)나 coherent scattering 및 기타 다른 기술과 비교할 때, 상대적으로 용이하게 대상 물질의 농도를 정성, 정량적으로 계측할 수 있다. 대상 물질의 흡수 강도는 다음과 같이 Beer-Lambert 식에 의해 나타낼 수 있다.

$$T(\nu) = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-S_i \phi P x_j L) \quad (1)$$

$S_i[\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1}]$ 는 온도에 의존하는 함수이고, ϕ 는 온도와 압력에 따라 변화하는 함수이다. S_i 의 온도 의존성은 흡수되는 성분의 내부 에너지 준위 분포에 따른 Boltzmann 분포 통계에 근거한다. 작은 분자의 적외선 영역대(IR) 전이(transition)는 가장 보편적으로 광범위하게 사용되는 HITRAN을 이용하여 산출한다. 어떤 임의의 온도에서 특정한 전이 i 일 때, linestrength $S_i(T)$ 는 기준 온도에서의 $S_i(T_0)$ 와 다음 관계식에 의해 나타낼 수 있다.

$$S_i(T) = S_i(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \left(\frac{T_0}{T}\right) \times \exp\left[\frac{-hcE_i'}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \\ \times [1 - \exp\left(\frac{-hc\nu_{0,i}}{kT}\right)] [1 - \exp\left(\frac{-hc\nu_{0,i}}{kT_0}\right)]^{-1} \quad (2)$$

분할 함수(partition function) $Q(T)$ 는 nuclear, rotation, vibration 분할 함수인 Q_{nuc} , Q_{rot} , Q_{vib} 의 결과로 묘사될 수 있으며, 다음 관계식과 같이 간략하게 계수 a, b, c, d에 대한 3차 다항식으로 나타낼 수 있다.

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3)$$

Lineshape 함수 ϕ 는 thermal motion에 의한 Doppler broadening과 분자간의 충돌에 의한 collisional broadening으로 묘사될 수 있다. Doppler broadening은 Doppler 한계 내에서 흡수 라인의 FWHM(full width at half maximum)인 Doppler 폭 $\Delta\nu_D$ 으로 정량화되어 진다.

$$\Delta\nu_D = \nu_0(7.1623 \times 10^{-7})\left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (4)$$

충돌에 의해 선평이 넓어지는 효과는 다음과 같이 Lorentzian 분포로 나타낼 수 있다.

$$\Phi_C(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\nu_C}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_C}{2}\right)^2} \quad (5)$$

여기서, 주어진 온도에서의 충돌폭은 직접적으로 압력에 비례하게 된다.

$$\Delta\nu_C = P \sum_A X_A 2\gamma_A \quad (6)$$

그리고, broadening 계수의 온도 변화에 대한 관계식은 다음과 같이 모델되어진다.

$$2\gamma(T) = 2\gamma(T_0)\left(\frac{T}{T_0}\right)^N \quad (7)$$

온도 계수인 N은 일반적으로 1보다 작기 때문에 collisional broadening은 온도가 증가함에 따라 감소하게 된다. 적당한 압력에서 (500 Torr) 실제 lineshape 함수는 Doppler와 충돌에 의한 Gaussian과 Lorentzian lineshape를 절충한 Voigt profile를 사용한다. 여기서, Voigt 변수 a 는 Doppler와 충돌의 의한 폭과 관련하여 다음 식으로 나타낼 수 있으며, Lineshape가 Lorentzian에 더 가까울 수록 a 값은 증가한다. Fig. 1은 동일한 line-strength와 HWHM(half width and half maximum)을 가지는 Lorentzian, Gaussian profile 및 이를 절충한 $\Delta\nu_D = \Delta\nu_C$ 일 때의 Voigt profile을 나타낸다.

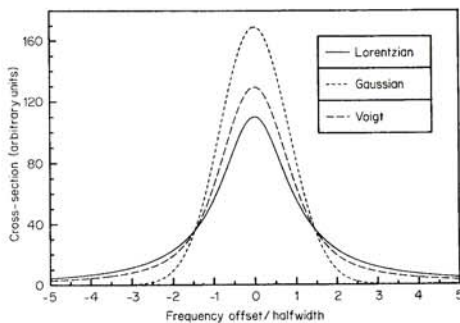


Fig. 1 Lorentzian, Gaussian, and Voigt line-shapes($\Delta\nu_D = \Delta\nu_C$)

2.2 Wavelength Modulation Spectroscopy

WMS(wavelength modulation spectroscopy)는 다이오드 레이저 광원에 100Hz 램프파와 30kHz의 사인파를 합성한 변조 주파수를 걸어 주어 수광부에서 증폭된 first(1f) 또는 second(2f) 조화 신호를 통해 대상 물질의 농도 및 온도 변수값들을 도출해내는 광계측 기법으로서, 직접 흡수기법에 비해 좁은 선평을 가지고, 높은 SNR(signal to noise)값을 얻을 수 있으며, 상대적으로 감도(sensitivity)를 높일 수 있어 계측 정밀도를 증대시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 대상 물질의 측정 영역을 통과한 신호에서 얻은 dc 성분 중 추출한 2f 신호를 통해 noise를 효과적으로 제거할 수 있고, 광원의 동요에 의한 효과를 보정할 수가 있다. WMS 기법과 관련한 이론 및 수식을 나타내면 다음과 같다.

2.1.1 WMS 관련식

레이저 주파수 ν 를 변조 크기가 m 인 주파수 Ω 로 변조시켰을 때, 대상 물질의 측정 영역을 통과한 흡수 강도(I_T)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_T(\nu) = I_T(\nu + m\sin\Omega t) \quad (8)$$

이 식을 Taylor 급수로 전개하면,

$$I_T(\nu + m\sin\Omega t) = I_T(\nu) + (m\sin\Omega t) \frac{dI_T}{d\nu} + \left(\frac{m^2\sin^2\Omega t}{2!}\right) \frac{d^2I_T}{d\nu^2} + \left(\frac{m^3\sin^3\Omega t}{3!}\right) \frac{d^3I_T}{d\nu^3} + \dots \quad (9)$$

이고, 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$I_T(\nu + m\sin\Omega t) = \left[I_T(\nu) + \frac{m^2}{4} \frac{d^2I_T}{d\nu^2} + \dots \right] + \sin\Omega t \left[m \frac{dI_T}{d\nu} + \frac{m^3}{8} \frac{d^3I_T}{d\nu^3} + \dots \right] + \cos 2\Omega t \left[-\frac{m^2}{4} \frac{d^2I_T}{d\nu^2} + \dots \right] + \dots \quad (10)$$

이 식에서 볼 수 있듯이, I_T 는 DC 성분, 1f, 2f 등 조화 신호들의 합으로 나타낼 수 있다.

Lock-in amplifier를 이용하여 $\cos 2\Omega t$ 성분을 추출하였을 경우, m 이 작다고 가정하면 이 신호는 흡수 강도의 m 증폭된 2차 도함수(second derivative)를 의미하며, 이 신호를 통해 농도 및 온도 변수값들을 유출해낼 수 있다.

2.1.2 CO₂ 농도 관계식

WMS를 통한 CO₂의 농도 계측에서 분자의 전이 주파수가 충돌에 의해 넓어진다고 가정하면 Lorentzian absorption line-shape에 의한 분자의 column density(XL)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$XL \propto \frac{P_{2f}\Delta\nu}{I_0S} \left[\frac{2}{m^2} \left(\frac{2+m^2}{(1+m^2)^{1/2}} - 2 \right) \right]^{-1} \quad (11)$$

대상 가스의 물분율 x_j 는 S_i , L , P , 및 lineshape의 적분된 흡수 영역에 대한 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$x_j = \frac{Area}{S_i PL} \quad (12)$$

하지만, lineshape에 대한 정보를 안다면, 대상 가스의 농도는 전이의 최대 높이를 통해 흡수율 α_ν 에 따른 동일 주파수 일 때의 lineshape Φ_ν 에 의한 다음 관계식을 통해 추론해 낼 수 있다.

$$x_j = \frac{\alpha_\nu}{S_i \Phi_\nu PL} \quad (13)$$

3. 실험 장치 및 방법

3.1 TDLAS 시스템

TDLAS 광계측 시스템은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 크게 레이저 발진부, 광섬유 연결부, 검출부의 3부분으로 구성된다. 발진부는 다시 다이오드 레이저 컨트롤러와 마운트, 임의 파형 발생기 및 레이저 element(source)로 구분되어진다. 다이오드 레이저 컨트롤러는 조사되는 레이저의 파장을 변화시켜 주기 위해 가장 보편적으로 사용되는 DFB 방식을 채택하였으며, 이는 광원에 정밀하고 일정한 주입 전류와 온도를 유지, 변화시켜준다. 마운트는 10 k Ω thermistor가 부착되어 다이오드 레이저 source의 온도를 feedback하고, 내부

의 양단에 TEC (thermo-electric cooler)가 부착되어 있어 필요한 온도로 조절되어진다. 임의 파형 발생기는 WMS 기법을 적용하기 위해 주파수 변조에 필요한 100 Hz 레벨의 램프파와 30 kHz 레벨의 사인파를 합성한 주파수 파형을 컨트롤러에 걸어주기 위해 사용되었다. 광원으로는 이산화탄소의 고유 흡수 파장인 1.57 μm 에 적합한 근적외선 영역대 20 mW, 1565 nm의 출력과 파장을 가지는 SM(single mode) type의 14-pin butterfly 다이오드 레이저 source를 사용하였으며, 광학 장치들의 정렬(alignment)을 위해 가시광 영역대 5 mW, 635 nm의 출력과 파장을 가지는 pigtailed type의 element를 적용하였다.

광섬유 연결부는 광 부품 정렬의 편리성 및 현장 적용에 용이한 광섬유(optical fiber) 방식을 채택하였으며, 이는 isolator, collimator, coupler, connector로 구성되고, FC/APC type으로 이루어진다. Isolator는 최초 다이오드 레이저 source로부터 연결되어, 광원의 역 반사(back-reflection)에 취약한 element를 보호하기 위해 사용하였다. Coupler는 isolator에서 나온 빔을 기준 신호와 투과 신호로 50:50 비율로 분기시켜 주기 위해 사용되었다. Collimator는 빔의 직진성을 유지시켜 주기 위한 collimating lens와 커넥터로 구성되어 있으며, cell 양단에 빔을 발진하고 검출하기 위해 사용되었고, 광원을 집광시키는 역할도 수행한다. 여기서, collimating lens는 마이크로미터가 부착된 translation stage를 이용하여 X, Y, Z의 3축 방향으로 위치를 조절하고, goniometer를 통해 상하, 좌우 방향의 각도 변화를 주어 정렬시킨다.

검출부는 auto-balanced photo-detector, dual phase lock-in amplifier, oscilloscope, spectrum analyzer, DAQ 시스템으로 구성된다. Detector는 기준 신호와 cell을 지난 통과 신호를 동시에 받아들이며, 내부의 PD (photo-diode)를 통해 빔을 검출하기 위하여 사용되었다. 여기서, 검출된 신호는 증폭되어지며, 직접 흡수기법에서는 이 증폭된 신호가 DAQ 시스템으로 보내져 신호 분석을 한다. WMS 기법의 경우, detector에서 나온 신호가 dual phase lock-in amplifier로 들어가 1f 나 2f 조화 신호로 추출되어 증폭되어진다. Fig. 3은 TDLAS 시스템의 장치 개념도를 나타낸다.



Fig. 2 Picture of TDLAS System

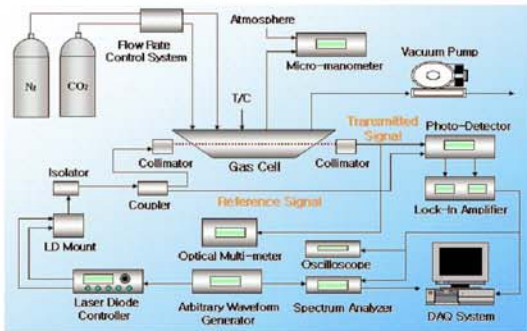


Fig. 3 Schematic Diagram of TDLAS

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 흡수 라인 선정

CO_2 와 같은 선형적인 분자들은 일반적으로 그것들의 관성 모멘트와 관련한 2원자로서 취급되어 질 수 있다 ($^{12}C^{16}O_2$ 기준). 이것은 선형적이고 대칭적이기 때문에 불변의 쌍극자 모멘트를 가지지는 않는다. 게다가, CO_2 는 단지 쌍극자가 bending 또는 비대칭 stretching에 의해 유도될 때 IR 영역에서 분광학적으로 활동적이다.

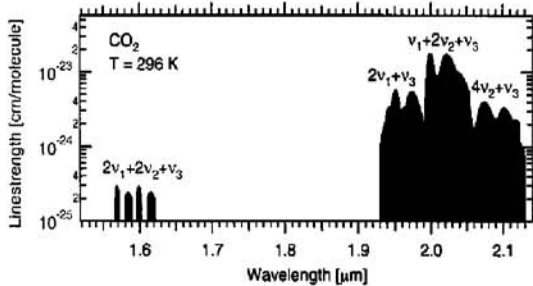


Fig. 4 CO_2 's Spectra with Absorption Bands using Herzberg Notation

Table 2 Fundamental Features of CO_2

Vibration	Frequency [cm^{-1}]	Description
ν_1	1333	symmetric stretch
ν_2	667	bending(degenerate)
ν_3	2349	asymmetric stretch

Table 3 The Spectroscopic Parameters at 1.5-2 μm by Herzberg, HITRAN schemes

Band Center [nm(cm^{-1})]	Herzberg	HITRAN
1575(6349)	$2\nu_1+2\nu_2+\nu_3$	30011←00001
1957(5109)	$2\nu_1+\nu_3$	20011←00001
2006(4984)	$\nu_1+2\nu_2+\nu_3$	20012←00001
2057(4861)	$4\nu_2+\nu_3$	20013←00001

실험은 H_2O 에 의해 간섭을 받지 않는 1575 nm 부근의 $2\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ 파장을 대표값으로 선정하였고, CO_2 분자의 특성 및 각 bands에 대해 Table 6, 7에 나타내었다. Fig. 4, 5는 근 적외선 영역에서 1 atm 기준일 때, 296(K), 1200(K)에서의 CO_2 의 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. 이 조건에서의 온도에 따른 분할 함수의 계수값을 나타내면 다음 표와 같다.

Table 4 The Coefficients of the Polynomial Expression for Q(T) for CO_2

계수	70<T<500K	500<T<1500K	1500<T<3000K
a	-1.3617	-5.0925e2	-3.4938e4
b	9.4899e-1	3.2766	66.965
c	-6.9259e-4	-4.0601e-3	-4.4010e-2
d	2.5974e-6	4.0907e-6	1.2662e-5

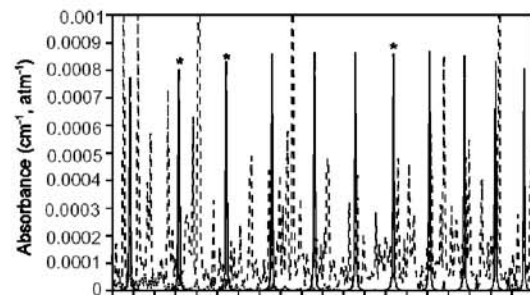


Fig. 5 Survey Spectra of CO_2 at Combustion Conditions (P=1atm, T=1200K)

4.2 직접 흡수기법과 WMS 기법을 통한 이산화탄소 농도계측

CO₂의 농도 계측을 위해 차압계를 이용하여 gas cell에 N₂:CO₂ 조성 비율을 변화시켜 실험을 수행하였다. 그리고, 0.3V 크기의 변조 주파수를 통한 145 - 175 mA 범위의 주입 전류변화와 TEC를 통한 50.5 ℃ 온도 제어를 통해 전체 파장 영역 1573 - 1576 nm 중 1575 nm 부근에서 흡수 신호를 나타냄을 알 수 있었고, 수치해석 결과와 거의 동일함을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 상대값을 통한 정량적 수치를 도출해내기 위하여 CO₂ 100%를 기준으로 296K, 1 atm 일 때의 직접 흡수기법을 이용한 흡수 신호를 나타내고 있다. 여기서, CO₂ 농도를 나타내는 peak 신호가 농도가 감소함에 따라 점차 크기가 줄어듦을 확인할 수 있었다. 실험적 수치와 수치 해석 프로그램을 이용한 결과치를 비교, 분석하여 흡수 신호크기에 따른 농도치를 계산할 수 있다. WMS 기법을 적용한 실험에서는 흡수가 발생하는 전체 파장대를 확인하기 위한 100 Hz 레벨의 램프파와 흡수 신호 분석을 위한 30 kHz 레벨의 사인파를 합성한 변조 주파수를 사용하였다. Fig. 7은 기준 신호와 cell을 투과한 통과 신호를 photo-detector로 주입하여 그 광량 차이를 나타내는 흡수 신호와 이 신호를 lock-in amplifier를 통해 추출하여 증폭된 2f 신호를 100회 sweep하여 평균한 값을 나타내고 있다. Fig. 8은 직접 흡수기법과 WMS 기법을 적용하였을 경우의 peak 신호와 2f 조화 신호를 나타내는 것으로, 그림에서 보듯이 2f 신호가 상대적으로 신호 세기는 약하지만, 잡음이 제거되어 높은 감도를 얻을 수 있음을 보여주고 있다. 여기서, 변조 주파수를 동기화하여 peak 신호의 흡수폭에 맞추어 적분하는 방식의 데이터 처리를 통해, 실제 신호보다 정밀한 신호 크기값을 유도해낼 수 있었다.



Fig. 6 Measured Absorption Signal using Direct Absorption Method

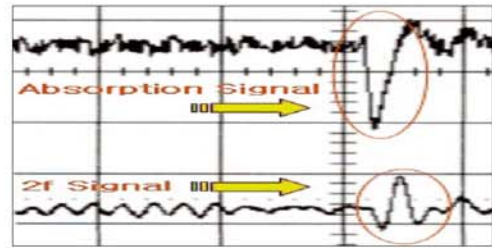


Fig. 7 Measured Absorption Signal and 2f Signal using WMS

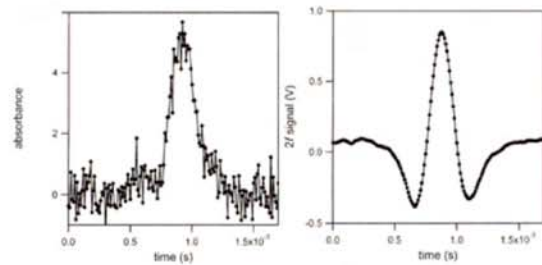


Fig. 8 Comparison of Absorption Signal and 2f Signal

그리고, 수치 해석 프로그램을 이용한 분광학적 변수와 결과치를 실험 데이터와의 line fitting 및 분석을 통하여 직접 흡수기법에 비해 WMS 기법이 더욱 정밀한 수치를 나타냄을 확인하였다.

참고문헌

- (1) Mihalcea, R. M., Baer, D. S., and Hanson, R. K., 1997, "Diode Laser Sensor for Measurements of CO, CO₂, and CH₄ in Combustion Flows," *App. Opt.* 36, pp. 8745-8752.
- (2) B. L. Upschulte, D. M. Sonnenfroh, M. G. Allen, and M.F. Miller, 1998, "In-situ, Multi-Species Combustion Sensor Using a Multi-Section Diode Laser," *AIAA*, pp. 98-102.
- (3) E. R. Furlong, D. S. Baer, and R. K. Hanson, 1996, "Combustion control using a Multiplexed Diode Laser Sensor System," *Twenty-Sixth Symposium(Int.) on Combustion, The Combustion Institute*, pp. 2851-2858.
- (4) R. M. Mihalcea, D. S. Baer, and R. K. Hanson, 1998, "A Diode Laser Absorption Sensor Systems for Combustion Emission Measurements," *Meas. Sci. Technol.* 9, pp. 327-338.