

로켓 플룸 내부 OH 라디칼 공간분포 계측을 위한 발광 분광 기법에 관한 연구

한기욱* · 한재원*†

Study on optical emission spectroscopic method for measuring OH radical distribution in rocket plume

Kiwook Han* · Jae W. Hahn*†

ABSTRACT

Spatial distribution of chemical species in flame is a important indicator understanding the flame structure and combustion characteristics, and optical emission spectroscopy has been widely used for the measurement because of its simple and non-intrusive methodology. In this study, we suggest the feasibility of the measurement of chemical species (OH radical) distribution in rocket plume using optical emission spectrometer which was developed for the spatially resolved measurement along the line-of-sight. In order to predict the ground state concentration of species from the measured emission intensity by optical emission spectrometer, we consider thermal and chemical excitation mechanisms in flame, and assume thermodynamic equilibrium for the thermally excited species. We also present the spatial resolution and the correction of collection characteristics of the optical emission spectrometer depending on object distance.

초 록

화염 내 화학종의 공간적 분포는 화염의 구조 및 연소 특성을 이해하는데 중요한 지표가 되며, 그 계측을 위해 발광분광법 (Optical emission spectroscopy)은 간단하고 비침투적인 진단 방식으로 인해 널리 활용되고 있다. 본 연구에서는 측정 line-of-sight 방향의 공간 분해 계측 목적으로 개발된 발광분광기를 이용한 로켓 플룸 내 화학종 (OH radical) 분포 계측의 가능성을 제시하였다. 발광분광기의 측정 신호로부터 바닥 상태의 화학종 농도를 예측하기 위해 화염 내 열적 여기와 화학적 여기 기작을 고려하였으며, 열적으로 여기된 종에 대해서 열적 평형 상태를 가정하였다. 또한 발광분광기의 공간 분해 성능 및 공간에 따른 수광 특성을 보정하기 위한 방법론을 제시하였다.

Key Words: Rocket plume (로켓 플룸), Optical emission spectroscopy (발광분광법), Radical distribution (라디칼 분포)

* 연세대학교 기계공학부

† 교신저자, E-mail: jaewhahn@yonsei.ac.kr

연소 시 로켓 플룸 및 다양한 화염에서 생성되는 화학종들은 연소 반응 내 연쇄 반응의 중간 매개체 역할을 한다. 이들의 농도 분포는 화염의 구조뿐 아니라 연소 당량비, 열 발생량, 연소 효율 등의 연소 특성을 나타내는 중요한 지표가 되며, 이러한 관계는 화학종의 발광에 대한 비침투 방식의 측정을 통해 밝혀지고 있다 [1]. 기존의 측정 방법으로는 레이저 유도 형광법 (Laser-induced fluorescence), 공동광자감쇠 분광법 (Cavity ring-down spectroscopy), 레이저 유도 플라즈마 분광분석법 (Laser-induced plasma spectroscopy) 등이 있다. 이들은 높은 정확도와 민감도를 가지고 있으나, 레이저가 포함된 복잡한 시스템을 요하거나, 농도 측정을 위해 별도의 보정 절차가 필요하다는 단점이 있다. 이에 비하여 발광분광법 (Optical emission spectroscopy)은 화염 내에서 자연적으로 여기된 화학종의 자발광을 측정하기에 비교적 간단한 실험 구성으로 효율적인 측정이 가능하다. 그러나 발광분광법을 통해 측정된 신호는 바닥 상태의 화학종 농도뿐 아니라 온도에 따라 다양한 충돌 및 화학 반응에 의해 여기된 종에서 기인하기 때문에, 측정 신호로부터 바닥 상태의 화학종 농도를 예측하는 것은 어려운 일이다. 기존에는 화학적 여기에 의한 화학 발광 (Chemiluminescence)을 고려하여 신호 모델링이 이루어졌으나, 수소 및 탄화수소 계열의 화염에서 고온으로 갈수록 열적 충돌에 의한 열적 여기가 우세해짐이 보고됨에 따라, 로켓 플룸 등의 고온의 화염에서는 농도를 예측하기 위해 화학적 여기뿐 아니라 열적 여기도 고려해주어야 함을 알 수 있다 [2,3]. 또한 기존의 발광분광법은 line-of-sight 방향의 총 광량 측정을 바탕으로 이루어지기 때문에, 공간 분해 계측이 어렵다. 이 때문에 기존 방법은 Abel's inversion 등 수학적 재구성 방법에 의존하여 공간적인 분포를 예측하였다 [4]. 본 연구에서는 공간 분해 계측 목적으로 개발된 발광분광기를 이용한 로켓 플룸의 공간 분해 계측에 대한 가능성을 제시하였다 [5]. 먼저 측정된 신호로부터 바닥 상태의 화학종 농도 (OH 라디칼)를 예측하는 방법론을 제시하며, 이를 위해 화염 내 열적

여기 및 화학적 여기 기작을 고려하였다. 열적으로 여기된 종의 경우 열적 평형 상태를 가정하여 온도에 대한 보정을 통해 바닥 상태의 농도를 예측하는 방법을 제시하였다. 또한 발광분광기의 공간 분해 성능을 계산하고, 실제 측정 시 공간에 따른 장비의 수광 특성을 보정하는 방법론을 제시하였다.

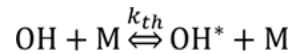
2. 이론 및 실험 장치

2.1 화염 내 여기 기작을 고려한 농도 예측

발광분광법을 통해 측정되는 화염 내 화학종 (OH radical)의 발광 신호는 다음과 같이 표현된다.

$$I_{OH} = [OH^*]hA_{OH^*}\nu_{OH^*}G\Delta t$$

[OH*]는 여기된 OH ($X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$)의 농도이며, A , ν 는 각 천이에 대한 Einstein coefficient of spontaneous emission과 frequency, G 는 공간에 따른 SROES의 수광 특성, Δt 는 시간 간격을 의미한다. Fig. 1에서 표현된 바와 같이, 화염 내에서 화학종을 여기시키는 기작은 크게 열적 충돌에 의한 여기와 화학 반응에 의한 여기로 나누어지며, 이 중 열적 여기는 다음과 같이 OH radical과 다른 분자와의 충돌 반응에 의해 이루어진다.



여기서 k_{th} 는 reaction rate coefficient이며, 이의 역반응은 quenching 반응 (k_q)이다. 여기된 OH radical의 농도는 다음과 같이 평형 조건에 따라 표현된다.

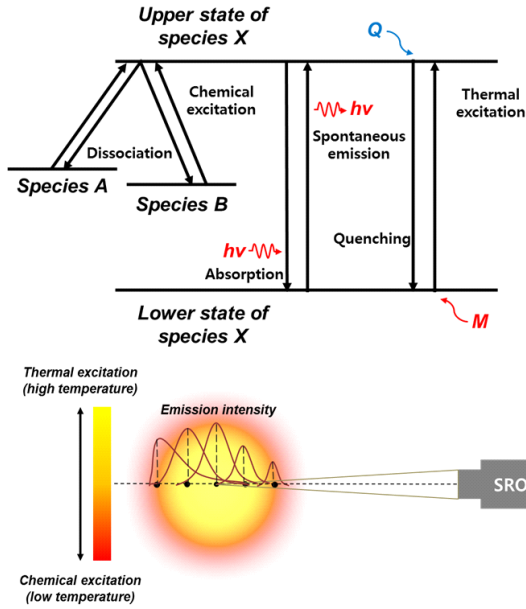
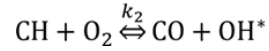
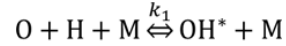


Fig. 1 Principal transition mechanisms between two energy levels of chemical species (top) and spatially resolved measurement of emission intensity from a flame using optical emission spectrometer (bottom).

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}_{th}^*] &= \frac{k_{th}[\text{OH}][\text{M}]}{k_Q[\text{M}]} = \frac{k_{th}}{k_Q}[\text{OH}] = K[\text{OH}] \\
 &= \exp\left(\frac{-\Delta g^\circ}{R_u T}\right)[\text{OH}] = \frac{g_{\text{OH}^*}}{g_{\text{OH}}}\exp\left(-\frac{E_{\text{OH}^*}}{kT}\right)[\text{OH}]
 \end{aligned}$$

K 는 평형상수, Δg° 는 standard state enthalpy의 변화량, g 는 각 에너지 준위의 degeneracy, E_{OH^*} 는 여기된 준위의 에너지를 의미한다. 위 식과 같이 열적으로 여기된 종에 대해서 열적 평형을 가정하면 농도는 바닥 상태의 농도에 대해 Maxwell-Boltzmann 분포를 가지게 된다 [2]. 이러한 분포는 로켓 플룸 등의 고온의 화염일수록 잘 적용된다.

화학적인 여기는 화학 반응에 의해 이루어지며, 탄화수소 계열의 화염에서는 다음의 두 반응이 OH^* 를 생성하는 주반응으로 알려져 있다 [6].



따라서 화학적으로 여기된 종의 농도는 다음과 같이 생성 반응과, quenching 및 spontaneous emission 비율의 평형 조건에 따라 표현된다.

$$[\text{OH}_{ch}^*] = \frac{k_1[\text{O}][\text{H}][\text{M}] + k_2[\text{CH}][\text{O}_2]}{\sum_i k_{Q,i}[Q_i] + A_{\text{OH}^*}}$$

OH^* 와 관련된 quenching 및 열적 여기 반응은 잘 알려져 있다 [3]. 전체 여기된 종은 다음과 같이 열적으로 여기된 종과 화학적으로 여기된 종의 합으로 구성된다.

$$[\text{OH}_{tot}^*] = [\text{OH}_{th}^*] + [\text{OH}_{ch}^*]$$

연소 시뮬레이션을 통하여 OH^* 를 생성하는 각 기작뿐 아니라 바닥 상태의 OH 또한 계산할 수 있으나, 실제 발광분광기를 통해 측정되는 신호는 첫 번째 식과 같이 $[\text{OH}^*]$ 에 임의의 상수배가 곱해진 형태일 것이기에, 본 연구에서는 먼저 각 조건에서 열적 여기와 화학적 여기의 비율이 결정되면, 측정된 신호에 이 비율을 적용해 주어 열적 여기된 양을 획득하고, 여기에서 Maxwell-Boltzmann 분포를 가정하여 온도에 의한 영향을 보정하여 바닥 상태의 농도를 얻는 방법을 제시하고자 한다.

2.2 공간 분해 계측 기술

본 연구에서 로켓 플룸의 공간 분해 계측을 위해 사용한 장비는 본 연구진에서 반도체 및 디스플레이 생산 공정에서 플라즈마의 균일도 측정을 위해 개발된 장비로, 기존 발광분광기와 다르게 Fig. 2와 같이 대물 렌즈 부분과, spatial filter 역할을 하는 pinhole, 그리고 relay optics로 구성되어 부피를 가지는 광원을 측정 시 focusing된 위치의 신호만을 주도적으로 수광할

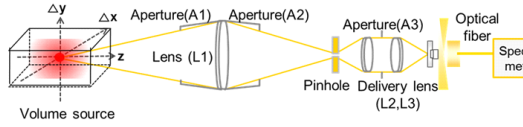


Fig. 2 Schematic diagram of optical emission spectrometer which is capable of spatially resolved measurement.

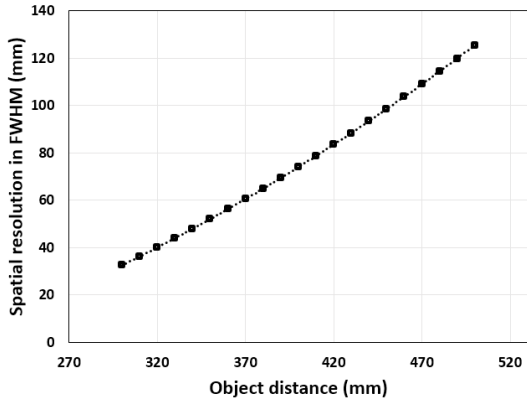


Fig. 3 Spatial resolution of optical emission spectrometer depending on object distance.

수 있다 [5]. 대물 렌즈와 relay lens의 초점 거리는 각각 100 mm, 12 mm이며, pinhole의 직경은 400 μm 이다. 장비의 측방향의 공간 분해능은 특정 위치에 focusing되어 있을 때의 신호와 주변 광원의 신호에 대한 반치폭 (Full width at half maximum)으로 정의된다. 공간 분해능은 pinhole을 포함한 광학계뿐 아니라 측정 거리에 따라 달라지게 된다.

3. 계산 결과

3.1 공간 분해능 및 공간 수광 특성의 보정

광학 설계 소프트웨어인 CODE-V를 이용하여 고정된 광학계에 대해 측정 거리에 따른 공간 분해능을 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 이렇듯 공간에 따라 장비의 수광 특성이 달라지기 때문에, 실제 측정 시 이를 예측하고 보정해주어야

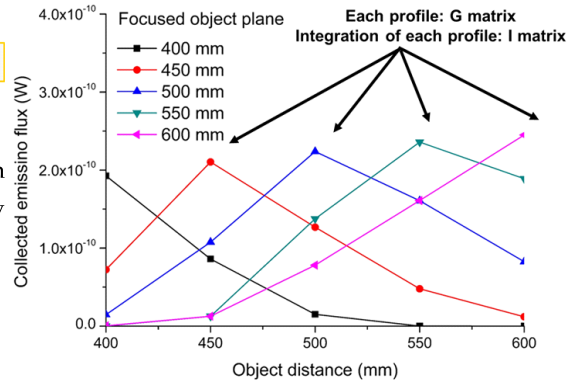


Fig. 4 Spatial characteristics of optical emission spectrometer response for the 400 ~ 600 mm range of object distance.

한다. Fig. 4는 시뮬레이션을 통하여 측정 거리가 달라짐에 따라 focusing된 위치 및 주변에 대한 수광 특성을 나타낸 그림이다. 이를 다음과 같이 행렬의 형태로 표현하면 실제 신호는 측정된 신호로부터 inversion 과정을 통해 획득할 수 있게 된다.

$$\begin{bmatrix} I_{Obj1} \\ \vdots \\ I_{Objm} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{Obj11} & \cdots & G_{Obj1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{Objm1} & \cdots & G_{Objmn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ \vdots \\ E_2 \end{bmatrix}$$

아래 첨자 $obj(m)$ 는 각 측정 위치를 의미하며, n 은 광원의 위치를 의미한다. I 는 측정되는 수광량을, E 는 각 지점의 실제 emission을 의미한다. 각 profile은 G 행렬을 구성하게 되며, 각 profile을 적분한 값이 실제 장비의 수광량이 된다. 따라서 실제 측정된 신호로부터 이를 보정한 후 2.1에서 설명한 여기 기작에 대한 고려 및 온도 보정을 통해 바닥 상태의 OH의 농도를 결정하게 된다.

4. 결론 및 향후 계획

공간 분해 계측이 가능한 발광분광기를 이용하여 로켓 플룸 내 화학종 (OH 라디칼)의 분포 측정에 대한 가능성을 제시하였다. 측정된

emission intensity로부터 바닥 상태의 종의 농도를 예측하기 위해 화염 내 열적 여기와 화학적 여기 기작을 고려하였고, 열적 여기와 화학적 여기의 비율이 결정되었을 때 측정 신호로부터 열적 여기된 종의 비율을 계산하고, 열적 평형에 의한 Maxwell-Boltzmann 분포를 가정하여 온도에 의한 영향을 보정하는 방법을 제안하였다. 향후 연소 시뮬레이션을 통해 계산된 바닥 상태의 농도와, 제안된 방법을 통해 얻은 결과를 비교함으로써 방법의 타당성을 검증할 계획이다. 또한 발광분광기의 공간분해능을 계산하고, 공간에 따른 수광 특성을 보정하여 실제 신호를 예측하는 방법을 제시하였다. 향후 실제 실험적인 수광 특성을 획득하여 시뮬레이션 결과와 비교 및 inversion 과정의 정확도를 분석할 계획이다. 공간 분해능을 고려한 대상 로켓 플룸의 선정 또한 필요할 것으로 사료된다. 본 연구에서 제안한 계측 방법은 비침투 방식 및 간단한 구성과 공간 분해능의 장점을 갖는 발광분광기를 이용한 화염 계측을 통해 향후 추진체 및 다양한 연소 진단에 활용될 수 있을 것이라 전망한다.

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소가 지원하는 국방 피탐지 감소기술 특화연구센터 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Jeong, Y.K. et al., "Evaluation of the equivalence ratio of the reacting mixture using intensity ratio of chemiluminescence in laminar partially premixed CH₄-air flames," *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 30, pp. 663-673, 2006.
2. Fiala, T and Sattelmayer, T., "Assessment of existing and new modeling strategies for the simulation of OH* radiation in high-temperature flames," *CEAS Space Journal*, Vol. 8, pp. 47-58, 2016.
3. M.D. Leo et al., "OH and CH luminescence in opposed flow methane oxy-flames," *Combustion and Flame*, Vol. 149, pp. 435-447, 2007.
4. Luque, J. et al., "Excited state density distributions of H, C, C₂, and CH by spatially resolved optical emission in a diamond depositing dc-arcjet reactor," *Journal of Vacuum Science & Technology*, Vol. 16, No. 2, pp. 397-408, 1998.
5. Oh, C et al., "Spatially resolvable optical emission spectrometer for analyzing density uniformity of semiconductor process plasma," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 81, No. 103109, pp. 1-3, 2010.
6. Nori, V.N. and Seitzmann, J.M., "Chemiluminescence measurements and modeling in syngas, methane and Jet-A fueled combustors," *45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reno, N.V., U.S.A., AIAA 8-11, Jan. 2007.