

利用拉曼散射测量燃烧场的组分浓度及温度*

刘建胜 刘晶儒 张振荣 黄梅生 关小伟
(西北核技术研究所, 西安 710024)

摘 要 介绍了利用拉曼散射测量燃烧流场温度及组分浓度的物理方法和实验测量结果。利用可调谐的 KrF 准分子激光激发振动拉曼散射(VRS)测量了甲烷-空气燃烧火焰内不同空间的主要组分分子(CH₄、N₂、O₂、H₂O 等)浓度及温度,测量误差小于 10%;另外用 N₂ 的拉曼谱拟合测量了火焰的温度,测量精度高于 5%。在实验中采用了偏振技术及波长调谐提高了信噪比和测量精度。
关键词 自发振动拉曼散射, KrF 准分子激光, 拉曼谱拟合。

基于激光的光学测量方法如激光诱导荧光(LIF)、激光诱导预解离荧光(LIPF)、瑞利散射、拉曼散射以及米氏散射^[1~4]等可以对燃烧场的温度、组分浓度、压力、流速等状态参数进行非接触性、时空分辨的在线测量。这些参数的测量对于研究化学反应流体动力学(如燃剂燃烧过程中的温度、有效推力以及汽车等发动机的燃烧效率)有着非常重要的价值。本文介绍了利用拉曼散射测量甲烷-空气燃烧场的温度及组分浓度的测量技术和实验结果。由于激光的脉宽为 20 ns, 可以进行时间高分辨的测量, 因此能够对固体燃剂及超音速氢气-空气燃烧条件下的高速流场进行诊断。另外本实验诊断系统能够比较容易地结合瑞利散射、荧光(LIF、LIPF)及米氏散射等多种测量手段对燃烧各组分(如 CO、NO 等有害成分及颗粒和液滴)进行时空分辨的实时测量。

1 基本原理

假定气体分子处于热平衡状态, 服从玻尔兹曼(Boltzman)统计分布, 采用 Placzek's 极化理论^[5]可以分析对应于振转能级为 ν 、 J 的分子, 激光产生的 Q 支斯托克斯拉曼散射强度 $S(\nu, J)$ 与 ν 、 J 和温度 T 、分子浓度 n 及激光能量 E 有如下关系

$$S(\nu, J) \propto nE \frac{g(2J+1)(\nu+1)v_s^4 A_{\nu J, J}}{Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}}} \exp\left\{\frac{[-G_0(\nu) - F_v(J)]hc}{kT}\right\}, \quad (1)$$

其中 Q_{vib} 、 Q_{rot} 分别为振动、转动能级分子的配分函数, g 为分子的核自旋权重系数, v_s 为斯托克斯拉曼光频, $G_0(\nu)$ 、 $F_v(J)$ 分别为振动和转动能级光谱项, $A_{\nu J, J}$ 是与初始和末态转动能级有关的散射系数。从上式可以看出拉曼散射强度与激光频率的 4 次方成正比, 因此利用紫外 KrF 准分子激光产生拉曼散射有很大的优点, 可以大大提高拉曼散射信号的强度。总的拉曼

* 国家科委 863 高科技(416 主题)资助项目。

散射强度可以通过对分子的所有振动转动能级 ν'' 、 J'' 求和得到。

另外(1)式也可以利用分子的拉曼散射截面 σ_s 以一种较为简单近似的方法表示

$$S = \eta n_i P \sigma_s V, \quad (2)$$

其中 η 为测量系统的接收效率, n_i 为分子的浓度, P 是激光能量密度, 散射截面 σ_s 与分子种类有关, 可以在室温条件下通过实验获得。虽然散射截面会随温度升高略有增加, 但是增加幅度较小, 摄氏温度每升高 1000 度而散射截面的增加却不到 3%^[6], 因而可以忽略。

(1) 式给出了激光照射气体分子产生的斯托克斯拉曼散射光谱强度。由于分子的每一个振转能级 ν 、 J 产生的拉曼散射光谱波长略有差别, 其强度 $S(\nu, J)$ 与该振转能级分子的布居数成正比, 根据玻尔兹曼统计, 由于温度的升高, 较高振转能级的分子布居数增多, 因而对应的散射强度 $S(\nu, J)$ 增强, 引起拉曼谱的短波成分增加, 总的拉曼谱会由于温度的升高而展宽, 峰值波长会向短波方向移动。通过理论计算拟合测量的拉曼光谱曲线可求出温度。由于 N_2 是一种惰性气体, 不影响燃烧环境, 而且 N_2 的拉曼偏振效应较大, 退偏比小于 0.2, 因此实验中通常利用 N_2 的拉曼谱进行光谱拟合测量燃烧火焰的温度。拉曼光谱的形状受燃烧环境的影响较小, 与压力、浓度、激光能量(这些参量仅会影响拉曼信号的强度)几乎没有关系, 仅仅依赖于温度的变化, 因此利用拉曼光谱拟合测量温度有很高的测量精度。

2 实 验

2.1 实验系统

实验诊断系统如图1所示。COMPex 150T 型KrF可调谐准分子激光器(Lambda Physik 公司)由振荡级和放大级构成, 激光调谐

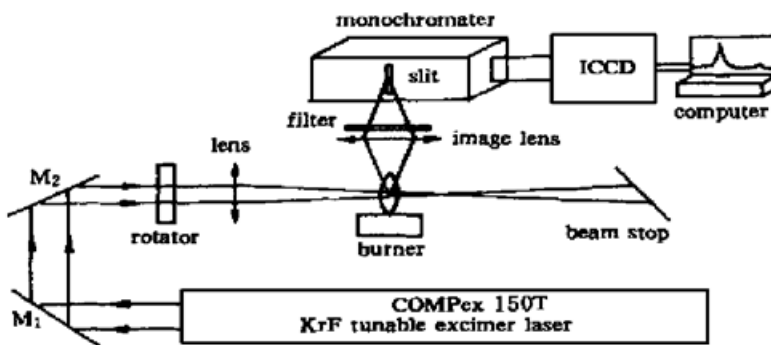


Fig. 1 Experimental set up

范围为 248.0 ~ 248.7 nm, 线宽为 0.003 nm, 脉冲宽度为 20 ns, 激光最大能量为 380 mJ, 激光为水平偏振。用焦距为 1 m 的透镜将激光聚成一束很细的光束穿过燃烧火焰, 为避免激光在火焰中产生击穿效应, 焦点放在火焰后约 10 cm 处。激光照射燃烧火焰产生的荧光、散射光在与激光光束垂直方向用

$f/1.5$ 的透镜成像系统收集进入单色仪的狭缝, 然后用 ICCD 接收。在实验中采用的单色仪为 Acton Spectrpro 500, 内含 3 个可以电动控制调节的光栅 150 l/mm、600 l/mm、2400 l/mm, 其中光栅 2400 l/mm 的光谱分辨率可以达到 0.05 nm。ICCD 像素点阵列为 576 × 384, 动态范围为 16 个 bits。由于拉曼散射的偏振效应, 可以通过改变激光的偏振方向提高拉曼散射信号的强度及消除荧光的干扰。因此在实验中, 在激光光束聚焦透镜前加一偏振旋转器使激光的偏振方向与散射接收面垂直以增强拉曼散射信号的强度。标定燃烧炉(德国 Lavision 公司生产)可以通过调节气体流量提供不同化学配比 ϕ 的甲烷-空气及氢气-空气的稳定燃烧火焰。

2.2 激光波长的选择

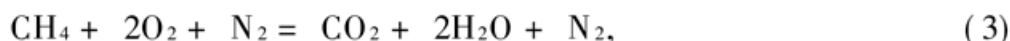
由于拉曼散射信号非常弱, 比瑞利信号、荧光小 3 个量级, 因此在产生拉曼散射信号的同时, 往往伴随荧光的产生, 特别是在高温、气体成分很多的情况下, 共振荧光及双光子吸

收产生的荧光往往会淹没拉曼散射信号, 给测量分析带来相当大的困难。采用紫外准分子激光虽然能够提高拉曼散射信号的强度, 但是由于激光光子的能量比较大, 更容易激发分子产生荧光。文献[3, 7, 8]讨论了拉曼散射测量中荧光的干扰问题。除了采用拉曼散射的偏振效应外, 另一个有效的办法是通过调谐准分子激光的波长以避免分子共振荧光的产生。在 248 ~ 249 nm 的调谐范围内, 能够激发产生共振荧光的有 O₂、OH、H₂O 等分子。从 OH、O₂ 的共振吸收谱线^[3]可以发现在激光波长为 248.404 nm 及 248.623 nm 处这两种分子的共振吸收都很弱, 产生的荧光也很小, 因此可以选择这两种波长来进行拉曼散射测量。

3 拉曼谱测量及数据分析

3.1 主要分子的浓度测量

甲烷与空气混合燃烧的化学反应方程式如下



燃烧过程中, 主要气体成分有 CH₄、O₂、N₂、H₂O、CO₂。这些分子的拉曼位移、拉曼谱波长及拉曼散射截面见表 1^[1](所用的激光波长为 248.4 nm):

Table 1. The Raman shift, wavelength of Stokes Raman spectra and cross section of different molecules

molecule	Raman shift/cm ⁻¹	wavelength/nm	cross section/(10 ⁻²⁹ cm ²)
CH ₄	2914	267.8	8.6
O ₂	1556	258.6	1.4
N ₂	2331	263.6	1.2
H ₂ O	3652	273.1	3.0
CO ₂	1388	257.5	1.5

在化学配比 $\phi = 0.5$ 的燃烧条件下, 在火焰内部不同高度 h (以离燃烧炉端面不同高度计算) 处分别进行了测量。激光波长调谐在 248.404 nm, 光谱仪光栅选为 600 l/mm, 使一次测量的光谱范围可以从 255 nm 扫描到 290 nm。激光器为外触发模式, 采用单次测量, ICCD 的曝光时间为 100 ns。图 2 是在高度为 20 mm 处拍摄到的 CH₄、N₂、O₂、CO₂、H₂O 的拉曼谱。根据探测到的拉曼散射谱, 可以计算每一种分子的拉曼谱强度, 然后除以该分子的拉曼散射截面, 就可以得到该分子的相对浓度 n_i 。

根据拍摄到的 CH₄、N₂、O₂、CO₂、H₂O 的拉曼谱, 计算了这几种主要分子的相对浓度随火焰高度的变化, 见图 3, 其中每一个计算点是两次测量的平均, N_{sum} 是总浓度。根据浓度及理想气体状态方程, 计算了火焰内部相应高度处的温度, 如图 4 所示(实线)。从图 3、图 4 可以看出, 随着火焰内部探测点高度的增加, 分子浓度(除 H₂O 分子外)在减少, 温度相应升高, 这是合乎道理的。通过对火焰内部不同空间分子浓度、温度的瞬时测量, 可以分析研究气体化学反应动力学及火焰的燃烧情况。我们用热电偶在火焰内部的几个探测点进行了直接测量, 测量结果如图 4

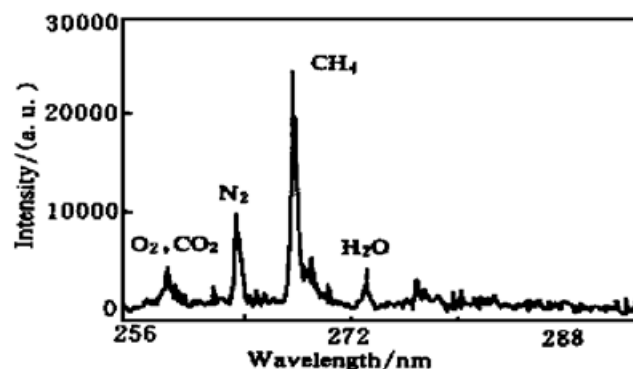


Fig. 2 The single-shot measurement of Raman spectra in CH₄-air flame at $\phi = 0.5$

中的虚线所示。从中可以看出两者给出的温度基本吻合, 在没有考虑激光能量起伏(小于 3%) 因素的情况下, 测量误差小于 10%。

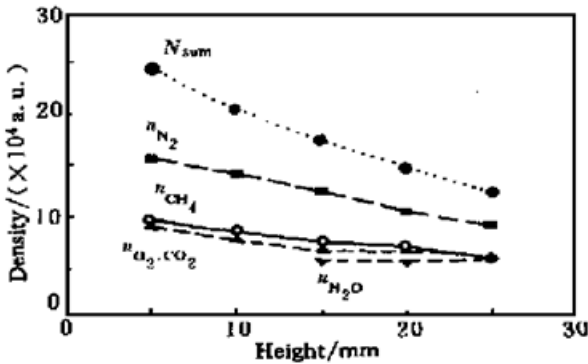


Fig.3 The density of multi-species at different height in CH₄-air flame at $\phi = 0.5$

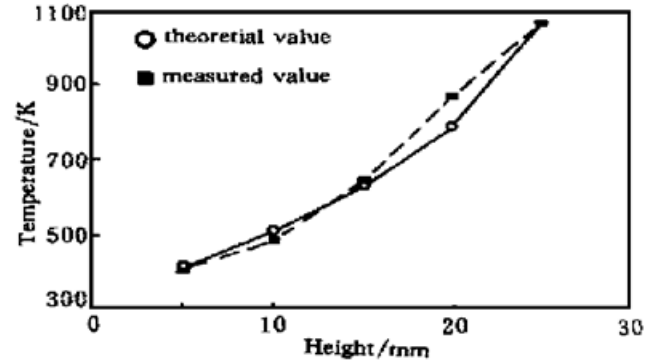


Fig.4 The Raman spectra and thermocouple measured temperature at different height in a lean CH₄-air flame ($\phi = 0.5$)

3.2 拉曼谱拟合测量温度

在化学配比 $\phi = 1$ 的情况下, 火焰燃烧比较充分, 火焰内部温度也会高一些。选择光栅 2400 l/mm 以提高光谱仪的分辨率, 在火焰高度 $h = 5$ mm 处测量了 N₂ 的拉曼散射谱, 图 5 (a) 为 75 次积累测量的结果; 采用前面分析的拉曼光谱拟合测温法, 在温度为 1500 K 附近每间隔 50 K 对 N₂ 的拉曼谱进行了拟合, 如图 5(b)、图 5(c)、图 5(d) 所示(实线为测量的拉曼谱, 虚线为 N₂ 的理论拟合拉曼谱)。可以发现在 $T = 1500$ K 时, 拟合误差非常小, 在 $T = (1500 \pm 50)$ K 处, 拟合误差明显增大, 因此可认为此方法对于测量温度来说是相当精确的,

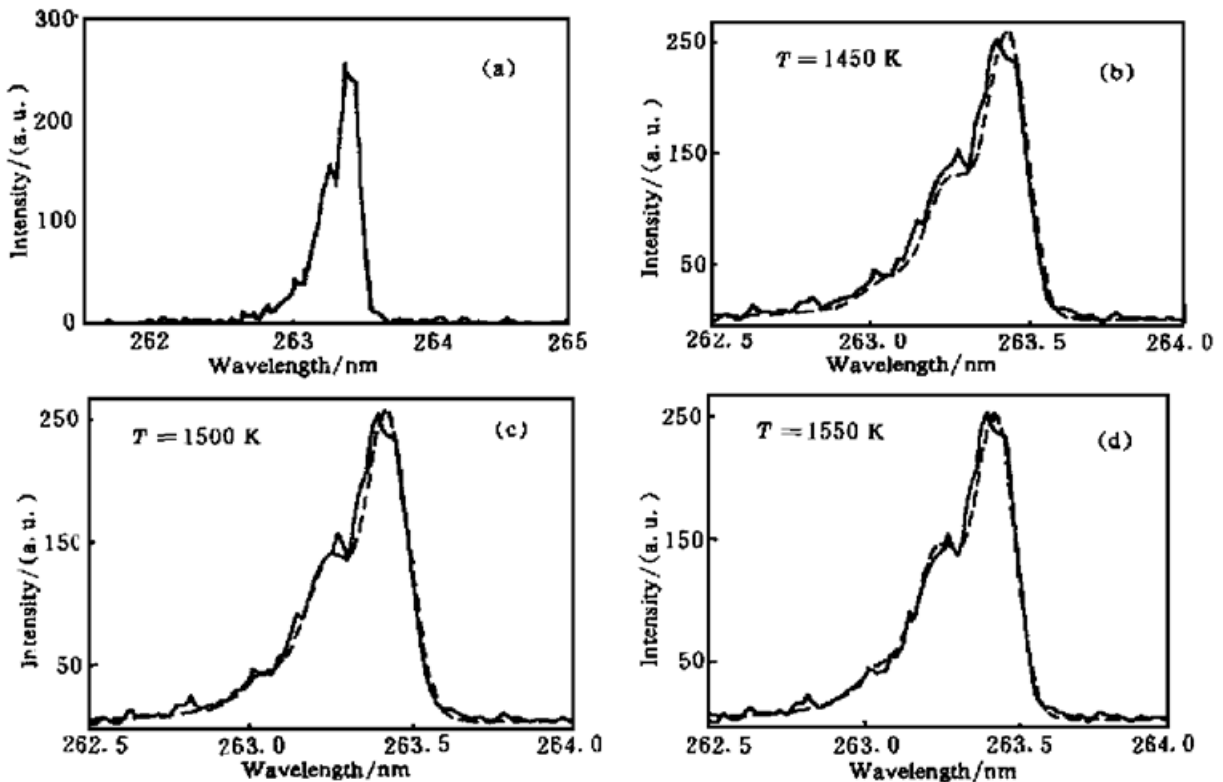


Fig.5 (a) The Stokes Raman spectrum of N₂ measured in a stoichiometric CH₄-air flame. (b), (c), (d) are calculated Raman-fit spectra (dash line) and measured spectra (solid line) of N₂ at the temperature of 1450 K, 1500 K and 1550 K respectively

测量误差范围在 ± 50 K 以内。在此处, 用 Pt-Rh 热电偶标定的结果为 1485 K, Pt-Rh 热电偶的标定精度高于 1%, 如果考虑热辐射的影响, 标定精度约为 3%, 因此光谱拟合与标定的结果非常吻合, 拟合精度高于 5%。由于该方法理论上不受限制, 可测量 3000 K 以上的高温。

结 论 实验测量和数据的分析处理表明, 利用可调谐 KrF 准分子激光拉曼散射可以对燃烧火焰的温度及主要分子的组分浓度进行单次测量, 通过一次测量就可以同时给出温度及浓度参数。另外, 利用 N₂ 的拉曼谱拟合测温是一个非常具有应用前景的测温方法。该方法不受激光能量起伏、压力等燃烧环境的影响, 有很高的测量精度。在本文介绍的实验中, 该方法的测量精度高于 5%。

参 考 文 献

- [1] Rothe E W, Andresen P. Application of tunable excimer lasers to combustion diagnostics: a review. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(18): 3971~ 4031
- [2] Pitz R W, Wehrmeyer J A, Bowling J M *et al.*. Single pulse vibrational Raman scattering by a broadband KrF excimer laser in a hydrogen-air flame. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(15): 2325~ 2332
- [3] Wehrmeyer J A, Cheng T S, Pitz R W. Raman scattering measurements in flames using a tunable KrF excimer laser. *Appl. Opt.*, 1992, **31**(10): 1495~ 1504
- [4] Grinefeld G, Beushausen V, Andresen P *et al.*. Spatially resolved Raman scattering for multi-species and temperature analysis in technically applied combustion systems: Spray flame and four-cylinder in-line engine. *Appl. Phys. (B)*, 1994, **58**(4): 333~ 342
- [5] Long D A. *Raman Spectroscopy*. New York: McGraw-Hill, 1977.
- [6] Luczak A, Eisenberg S, Schluter H *et al.*. 3-D density and temperature measurements in an oil-spray flame using UV-Raman scattering. *Proc. SPIE*, 1995, **2506**: 121~ 131
- [7] Diecke G H, Crosswhite H M. The UV bands of OH: fundamental data. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1962, **2**(1): 97~ 199
- [8] Barlow R S, Dibble R W, Lucht R P. Simultaneous measurement of Raman scattering and laser-induced OH fluorescence in nonpremixed turbulent jet flames. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(5): 263~ 265

Raman Scattering Measurements for Multi-Species and Temperature in Combustion

Liu Jiansheng Liu Jingru Zhang Zhenrong

Huang Meisheng Guan Xiaowei

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024)

(Received 15 January 1999; revised 21 June 1999)

Abstract Using a narrow-band tunable KrF excimer laser as a spontaneous vibrational Raman scattering (SVRS) source, spatially-resolved Raman scattering is used to measure the single shot concentrations of all major species (N₂, O₂, H₂O, CH₄) in methane-air flames. A simple polarization technique and optimal tuning of the narrow-band KrF excimer laser are used for the minimization of OH and O₂ fluorescence interference to improve the precision. Moreover a time-averaged temperature measurement technique is presented to fit the N₂ spectrum to theoretical spectrum, by considering the fact that the Stokes spectrum of N₂ will broaden and the peak wavelength will blue-shift when temperature increases. The spectral-fit precision is less than 5% at 1500 K.

Key words spontaneous vibrational Raman scattering, KrF excimer laser, spectral-fit.