

自由基的化学发光特性在火焰光谱诊断的应用综述

周莹¹, 白永辉¹, 宋旭东^{1*}, 姚敏³, 王焦飞¹, 苏曙光¹, 于广锁^{1,2*}

1. 宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021
2. 华东理工大学洁净煤技术研究所, 上海 200237
3. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司, 宁夏 银川 750011

摘要 火焰诊断技术是指运用光谱、图像、噪声等传感手段, 获得火焰状态的信息, 通过所获取的信息分析火焰的燃烧和气化状态。发展燃烧过程诊断和优化火焰诊断方法是燃烧工业面临的挑战之一, 燃烧诊断技术的提升可以更好地监测不同燃料的效率、可靠性和灵活性。火焰光谱诊断可以确定火焰的位置、当量比等宏观性质, 也可以探究火焰自身的特征, 如瞬间产生的物质等。通过光谱诊断的方法可以更加全面地了解燃烧的过程。由于激光诊断方法具有系统复杂、环境要求严格等缺点, 基于火焰自发化学发光的检测方法越来越受到人们的重视。阐述火焰光谱诊断技术的研究进展和发展趋势, 主要介绍了化学发光信号的产生机理, 光谱诊断燃烧中间产物(OH^{*}, CH^{*}和C₂^{*})的化学发光反应机理模型和主要产生路径。总结了火焰光谱诊断技术在对燃烧中间产物研究中的应用进展, 包括采用化学发光表征热释放速率、化学发光峰值强度与当量比的关系、化学发光强度峰值位置对火焰温度峰值位置的表征、用化学发光图像确定射流火焰的推举高度和基于光谱图像处理的火焰结构表征。探讨了实际应用中化学发光作为诊断工具在包含额外背景辐射的火焰中受到影响, CH^{*}化学发光的测量被环境中碳烟的黑体辐射遮蔽的问题。进一步展望了火焰光谱诊断技术在未来的应用前景。未来光谱诊断的发展将会呈现使用更详细的燃烧机理来提升火焰光谱诊断的准确性、减小湍流对局部燃烧的影响、减小不均匀的碳烟对火焰图像准确性造成的影响、提升摄像机和光谱仪的精度等发展趋势。化学发光光谱和图像在线测量方法及技术对于推动与燃烧和流动相关领域研究具有重要的科学发展意义和广阔的工程指导意义。

关键词 光谱诊断; 自由基辐射; 化学发光; 燃烧中间产物

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3358-07

引言

烃类燃料是当前最为常见的一类燃料, 是内燃机、航空发动机、火箭发动机等设备的主要动力来源。因此, 为了更好地监测烃类燃料燃烧效率, 监控烃类燃料燃烧对环境的污染, 燃烧诊断技术的提高十分重要。

发展燃烧过程诊断和优化诊断方法是燃烧工业面临的挑战之一, 燃烧诊断技术的提升可以更好地监测不同燃料的燃烧效率、可靠性和灵活性。由于烃类燃料应用广泛, 科学家针对碳氢的燃烧过程和中间产物进行了详细的化学动力学研究, 并认为烃类化合物的燃烧过程极为复杂, 尤其是碳氢在高温下发生的化学反应, 其燃烧过程的成分不断变化。以甲

烷(CH₄)的燃烧过程为例, 其燃烧过程中存在 53 种组分、352 种基元反应, 而且每种组分的产生及浓度变化都与燃烧时间以及该时刻的燃烧条件相关。烃类燃烧诊断方法包括傅立叶红外光谱(FTIR)、激光诱导荧光技术(LIF)、相干反斯托克斯拉曼光谱(CARS)和可调谐激光吸收光谱(TLAS)技术等。由于激光诊断方法具有系统复杂、环境要求严格等特点, 以上测量方法不能适应恶劣的燃烧环境^[1], 基于化学发光的检测方法越来越受到人们的重视。基于化学发光的检测方法主要包括光纤光谱仪系统、高光谱成像技术等。光纤光谱仪系统能够实现不同部位点的全光谱实时分析, 实现火焰不同工况的实时监测。高光谱成像技术可以提供包含空间信息和光谱信息的测量图像。高光谱系统在对火焰的空间成像时, 将每个空间像元经色散形成数百个窄波段, 以实现连续

收稿日期: 2019-11-21, 修订日期: 2020-03-19

基金项目: 宁夏回族自治区重大项目(2019BCH01001), 国家自然科学基金项目(21968024)资助

作者简介: 周莹, 女, 1996年生, 宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室硕士研究生

e-mail: zhouyingzorya@sohu.com * 通讯联系人 e-mail: gsyu@nxu.edu.cn; xdsong@nxu.edu.cn

的光谱覆盖, 并且提升了图像的空间分辨率。

火焰辐射光谱包含紫外、可见光和红外波段。自由基辐射发光是火焰中反应产生的自由基非稳态电子跃迁并发出特定波长光的现象, 是一种自发辐射现象, 也叫做化学发光, 主要出现在紫外-可见光波段(UV-VIS)。火焰温度足够高时, 金属原子产生热激发辐射和火焰中固体颗粒位于可见光-近红外波段(VIS-IR)。化学发光出现在火焰反应区附近, 它与当量比、速度和压力等密切相关。因此, 燃烧过程中火焰的自发辐射可以用来描述火焰的结构和反应特性。化学发光的检测方法具有瞬时性、廉价性、非侵入性、适用于恶劣环境等优点, 被认为是工业火焰监控的一种很好的替代方法。

化学发光中, 通过化学激发途径产生的激发态自由基的自发辐射测量已被普遍用于评价火焰特性。但是化学发光作为诊断工具会受到背景辐射的影响, 特别是包含碳烟的火焰。目前, 在对烃类燃烧过程的测量中已检测到多种中间产物, 其中自由基主要为: OH^* , CH^* 和 C_2^* 等。对于碳氢化合物的燃烧, 激发态自由基主要是 OH^* 和 CH^* 的化学发光在以甲烷为燃料的火焰中量最大, 辐射波长为 308 nm, CH^* 的辐射波长为 431 nm。De Leo 等研究了以甲烷为燃料的燃烧器中 OH^* 和 CH^* 自由基的化学发光, 认为这两种自由基在烃类火焰中的数量最多。

近几十年国内外的学者研究了火焰燃烧过程中自由基 OH^* , CH^* 和 C_2^* 等形成的详细化学机制, 以及不同条件对自由基产生带来的影响, 并提出了许多基于化学发光的燃烧诊断方法和技术。本文通过介绍光谱诊断技术中燃烧中间产物的研究进展、化学发光原理、自由基辐射的火焰成像等方面的相关技术, 对 OH^* , CH^* 和 C_2^* 在火焰表征产生机理、工业中应用的异同等特征进行对比说明。结合当前国际上火焰诊断技术的发展, 配合火焰稳定性诊断、温度场测量等热点问题, 提出燃烧诊断的前景趋势和需要重点研究的难点问题, 展望未来火焰光谱诊断技术应用发展方向。

表 1 CH^* , OH^* , C_2^* 和 CO_2^* 形成的化学发光反应机理模型

Table 1 Chemiluminescence reaction mechanism to model CH^* , OH^* , C_2^* , CO_2^* formation

Radical	Wavelength/nm		Reaction	Ref.
CH^*	431	$(A^2 \rightarrow X^2 \Pi \Delta)$	R1 $\text{C}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}^* + \text{CO}$	[4]
	390	$(B^2 \Sigma^- \rightarrow X^2 \Pi)$	R2 $\text{C}_2\text{H} + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}^* + \text{CO}$	
			R3 $\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}^* + \text{CO}_2$	
OH^*	306.4	$(A^2 \Sigma \rightarrow X^2 \Pi)$	R4 $\text{CH} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{OH}^*$	[5]
			R5 $\text{H} + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{OH}^* + \text{M}$	[5]
C_2^*	516	$(d^3 \Pi_g \rightarrow a^3 \Pi_u)$	R6 $\text{CH}_2 + \text{C} \leftrightarrow \text{C}_2^* + \text{H}_2$	[6]
			R7 $\text{O} + \text{C}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2^*$	[7]
			R8 $\text{C}_2^* + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2^* + \text{M}$	[7]
			R9 $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2^* + \text{M}$	[8]
CO_2^*	458	—	R10 $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2^* + \text{H} + \text{H}$	[8]
	415	—	R11 $\text{H} + \text{H} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2^*$	[8]
			R12 $\text{HCO} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2^* + \text{H}$	[8]

1 化学发光反应机理

在烃类火焰的光谱辐射谱线中, 可发现多种激发态自由基辐射谱线, 如 OH^* , CH^* , C_2^* 和 CO_2^* 等自由基以及 Na^* 和 K^* 等碱金属原子辐射。其中 OH^* , CH^* 和 C_2^* 等自由基主要存在于均相火焰中。图 1 表示预混甲烷/空气火焰的发射光谱中 OH^* , CH^* 和 C_2^* 三个光谱的波段 ($\Phi=1.1$)。不同燃烧状态下自由基跃迁可提供关于燃烧反应的信息。

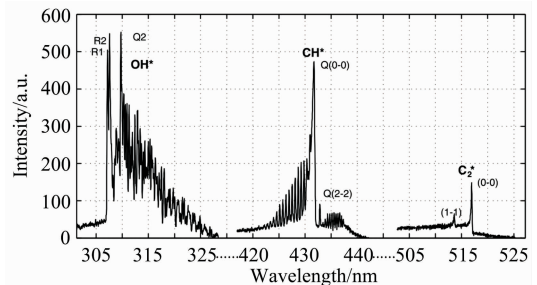


图 1 预混甲烷空气火焰的 OH^* , CH^* 和 C_2^* 激发态自由基发射光谱^[2]

Fig. 1 Excited radicals OH^* , CH^* , C_2^* emission spectra for premixed methane-air flame^[2]

CH^* 自由基产生于火焰反应区的第一次急剧升温区域。较短的寿命和低浓度的化学发光反应动力学使 CH^* 自由基的研究成为一个活跃的研究领域, CH^* 主要分布在可见光波段, CH^* 是 C_2H 与原子或分子氧反应的产物, 反应产生 CH^* 自由基以及 CO 或 CO_2 分子。有研究认为 R1 是产生 CH^* 的主要方式, 但是这一论点被有些研究者质疑。实验表明, CH^* 由基态乙炔基 (C_2H) 与 O 原子的反应形成。而甲烷-氢混合物进行的后续研究支持反应 R1 和 R2 作为 1 200~2 300 K 和 0.6~2.2 atm 条件下 CH^* 形成路径(见表 1)。图 2(a, b) 分别显示了典型的甲烷和丙烷空气火焰中 CH^* 的主要产生/消失的路径^[3]。

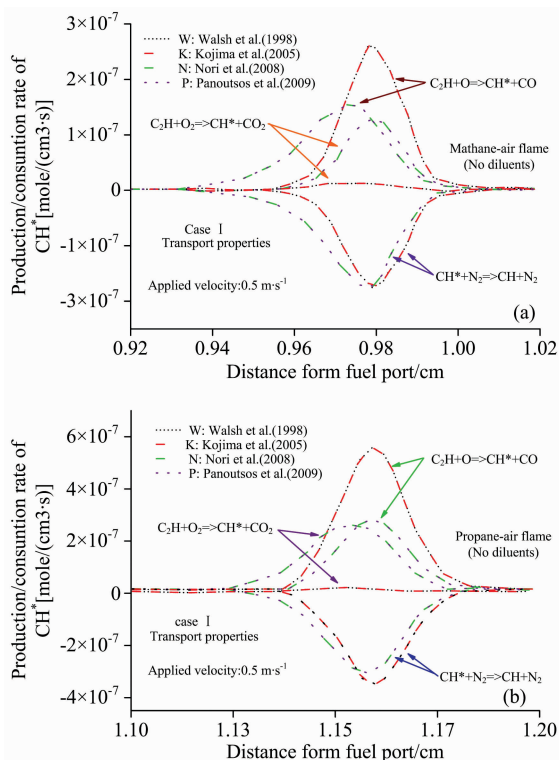


图 2 CH^* 的主要反应速率分布^[3]

(a): 甲烷-空气火焰; (b): 丙烷-空气火焰

Fig. 2 The major reactions for the production/consumption rate of CH^* [3]

(a): Methane-air flames; (b): Propane-air flames

OH^* 主要分布在可见光波段, OH^* 化学发光机制包含 22 个反应, Dandy 和 Vosen 假设激发态 OH^* 自由基的产生主要是通过 R6(见表 1)。 O_2 与 CH 反应生成 OH^* 自由基和 CO 分子, Dandy 和 Vosen 第一次模拟 OH^* 化学发光的形成。实验结果与贫氧预混甲烷空气火焰实验结果吻合较好, 但未考虑 CH^* 化学发光。Walsh 等提出了一种既考虑 OH^* 同时考虑 CH^* 化学发光的机理, 其计算结果表明, 对于轴对称的非预混火焰, 计算值与所测得的 OH^* 摩尔分数吻合较好。而通过测定 CH_4 火焰的 OH^* 化学发光强度随当量比和压力的变化, 发现其与当量比成正比, 与压力成反比。

有研究指出反应 R9 是 C_2^* 的主要产生方式(见表 1)。 C_2^* 自由基发射的强度较弱, 因此在实际应用中不太常见。R12 是一个三体反应, 涉及基态的 CO 和 O , 导致电子激发 CO_2^* 。

2 火焰光谱诊断技术的应用

多项研究工作证实, 火焰中激发的化学自由基所发出的化学发光可应用于马达发动机、内燃机、燃烧弹、燃烧器、涡轮机和其他设施的燃烧诊断^[9]。

研究人员使用自由基化学发光来研究燃烧特征。并采用确定热释放速率和当量比。这些自由基存在于高温反应区, 可以确定火焰的宏观性质, 如火焰位置、火焰速度、当量比

和热释放速率波动。在层流甲烷-空气预混火焰中, 这三种自由基的化学发光被广泛研究。

化学发光可提供与燃烧室性能、污染物形成有关的信息。例如, 化学发光被用于气体和液体燃料系统中的当量比的预测, 以及在火焰前沿位置和燃烧动力学研究中的时间和空间热释放波动特征的预测。火焰中自由基的强度峰值均在燃烧器出口附近发生, 这说明与 OH^* , CH^* 和 C_2^* 自由基跃迁有关的大部分化学反应都发生在燃烧器出口附近。

2.1 对热释放速率的表征

热释放速率是指单位时间和单位体积反应释放的热量(单位 $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$), 在可以预测火焰的相关参数中, 热释放速率十分关键, 因为它与燃烧行为的不稳定预测有关。热释放速率取决于火焰当量比、燃料质量流量、温度、压力、局部火焰应变率和燃料种类等参数。特别是在湍流情况下, 燃烧系统十分复杂, 相关参数的空间分布难以确定, 从化学发光中提取有用信息将变得很有价值。为此, 研究人员将化学发光作为火焰总释放速率和局部热释放速率的有效标志。许多研究集中在 OH^* , CH^* 和 CO_2^* 自由基对预混火焰热释放速率表征的能力。Hardalupas 等^[10] 研究利用平面激光诱导荧光(PLIF)中 OH 和 CH_2O 自由基的产物和 OH -PLIF 作为反应区的位置, 运用传感器和激光反应速率成像同时测量化学发光。 OH^* 和 CH^* 化学发光可以作为热释放速率的标记, 特别是 OH^* , 因为热释放速率剖面上的峰值与该物种发射的最大强度之间的距离小于大多数用于测量火焰中化学发光的光学器件的空间分辨率。图 3 为计算出的热释放速率与 OH^* 等自由基产物的摩尔分数分布的关系。Hardalupas 等^[10] 的结果与 Panoutsos 等^[11] 在逆流火焰中的观测结果一致。Panoutsos 等^[11] 开展了关于非预混应变火焰的研究, 结果表明 OH^* 和 CH^* 具有用作热释放速率标记物的潜力。

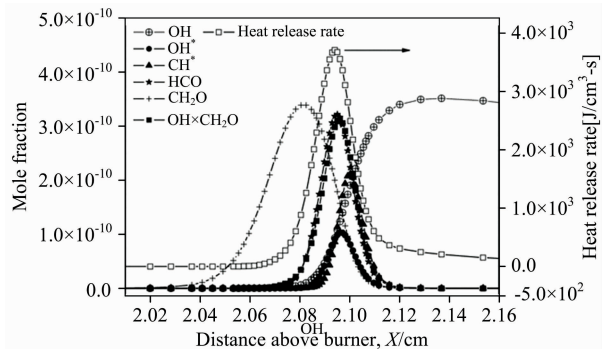


图 3 预混 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 火焰 OH , OH^* , CH^* , HCO , CH_2O , $\text{OH} \times \text{CH}_2\text{O}$ 的摩尔比分布及放热速率^[10]

Fig. 3 OH , OH^* , CH^* , HCO , CH_2O , $\text{OH} \times \text{CH}_2\text{O}$ mole fraction profiles and heat-release rate for premixed $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ flame^[10]

有研究发现, OH^* 可以指示丙烷、异辛烷、乙醇和甲醇火焰中的热释放速率, 而 CH^* 只是丙烷和异辛烷火焰中的一个有效标志。对甲烷和丙烷-空气预混火焰中 CO_2^* 的化学发光进行了广泛的数值研究, 发现 CO_2^* 的化学发光与放热速率之间存在着定量的相关性。Hardalupas 和 Orain 在对

天然气-空气预混火焰的实验研究中发现, CO_2^* 的局部化学发光强度可以被认为是衡量局部热释放速率一个很好的指标, 而 C_2^* 的局部化学发光强度则不行。Kathrotia 等研究了热释放速率峰值位置与自由基化学发光峰值之间的距离。图 4 表示了 Panoutsos 等^[11] 实验中激发物种的峰值与热释放峰值位置之间的距离随当量比的变化。结果表明 OH^* 和 CH^* 的峰值与热释放峰值位置之间的距离低于 C_2^* 与热释放峰值位置之间的距离, OH^* 和 CH^* 可以作为热释放速率的重要标志, 但 C_2^* 对于放热位置预测的估计不佳。

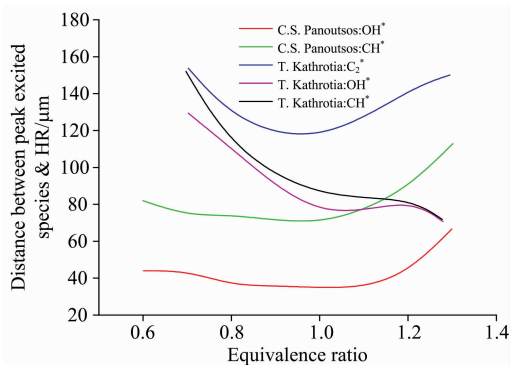


图 4 激发物种的峰值与热释放峰值位置之间的距离随当量比的变化^[11]

Fig. 4 Distance between peak excited species and the peak heat release location plotted against equivalence ratio^[11]

2.2 对当量比的表征

当量比是燃烧系统中关键的参数之一。对于预混火焰, 氧气和燃料通常在火焰前端部分预混^[12]。在燃烧室内测量空气与燃料的预混度能够判定反应位置。化学发光和当量比之间的关系不可忽略, 这与温度或成分等局部火焰特性的变化有关。所选择的化学发光参数与当量比相关的标定曲线可用于在线火焰化学计量传感器的研制, 当量比对化学发光辐射的影响很大, 当量比值变小, 自由基化学发光的峰值减小^[13]。

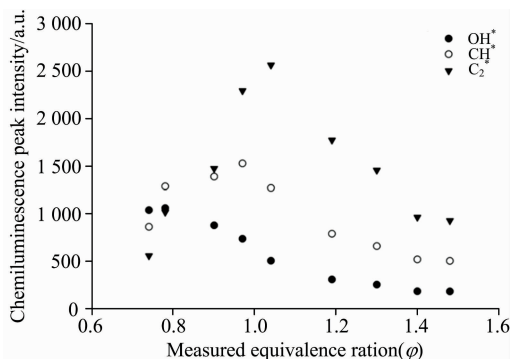


图 5 OH^* , CH^* 和 C_2^* 化学发光峰强度随当量比的变化^[14]

Fig. 5 Variation of chemiluminescence peak intensities for OH^* , CH^* , and C_2^* with measured equivalence ratio^[14]

强度随当量比的增加而变化, 由图 5 中可知, 当量比高时, OH^* 峰值强度低于 CH^* 和 C_2^* , 而当量比低时, OH^* 峰值强度明显高于 CH^* 和 C_2^* 。与 OH^* 和 CH^* 强度相比, C_2^* 随当量比的变化更大。

2.3 对温度的表征

温度是火焰最重要的物理参数之一, 火焰温度场对相关行业具有重要的指导意义。在火电厂和炼钢厂中, 准确的温度场是节能减排和安全运行的基本因素之一^[18]。在使用化学发光测量火焰温度的过程中, 由于火焰物理机制的复杂性和火焰的随机性, 燃烧火焰的建模和温度场的重建成为一个难以解决的难题。有研究将非绝热多孔燃烧器上的甲烷/空气预混层流火焰的 OH^* 和 CH^* 化学发光信号与绝热锥形火焰的化学发光信号进行了比较, 并对反应物温度的影响进行了表征, 发现 OH^* 和 CH^* 化学发光强度与绝热火焰和非绝热火焰的燃烧温度有关。

Marchese 等分别运用实验和模拟的方法确定火焰位置并进一步解构微重力液滴火焰。模型和实验结果表明, 在正庚烷和甲醇火焰之间 OH^* 的生成途径有差异。对于正庚烷, OH^* 主要生成途径是 $\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}^*$, 而甲醇火焰产生的 CH^* 很少, OH^* 的生成主要是火焰内部热激发的结果, 而不是特定的化学发光反应的结果。 OH^* 化学发光强度峰值位置非常接近火焰温度峰值位置, 表明 OH^* 成像可以很好地表征火焰高温区域。

2.4 对推举高度的表征

火焰的推举行为有助于避免喷嘴出口处承受高温, 有助于提升喷嘴的工程价值。Kolb 等研究了射流火焰的当量比 (0.58 ~ 0.82)、预热温度 (288 ~ 673 K)、流动火焰温度 (1 634 ~ 1 821 K) 和动量比 (6 ~ 210) 对推举火焰的影响, 并运用 OH^* 化学发光图像确定了射流火焰的推举高度。化学发光图像可以测量火焰的推举高度及压力对湍流非预混甲烷射流火焰推举行为和稳定性的影响。从化学发光的图像中测量推举高度, 并利用 PLIF- OH^* /PIV 联合成像技术提取稳定机理信息。结果表明, 推举高度一般随压力的增加而增大, 但压力的影响取决于伴流速度的大小。通过测量甲烷-氧气火焰在氧化剂 O_2/CO_2 比值和燃料雷诺数在一定范围内的影响表明, 反应器尺寸、壁面温度和辐射传递对甲烷-氧气火焰的火焰长度和推举特性有一定的影响。

2.5 基于图像处理的火焰结构表征

实现基于图像处理的火焰结构表征对于揭示火焰燃烧过程的规律有着重要的意义。火焰光谱诊断图像处理技术的进步可以更加准确地表征不同工况下的火焰结构和反应区。通过化学发光处理火焰图像的方法主要包括: 使用光电倍增管、光电二极管或光谱仪等进行图像信息收集以及采用卡塞格伦光学成像技术、CCD 相机和层析技术等更复杂的手段进行空间分辨解析。光谱成像是图像处理研究领域一种新的成像技术, 其中光电倍增管是将光强度转化为电信号进行直观检测, 以往的研究利用光电倍增管收集图像信息不常见, 大多集中在温度重建或层析技术。

Lyra 等提出了一种基于数字图像的火焰发射光谱定量分析方法。此外, 有报道对测定的预混 CH_4 -空气和 C_2H_4 -空

Tripathi 等^[14] 研究了 OH^* , CH^* 和 C_2^* 化学发光峰值

气火焰化学发光进行了数字彩色图像处理。近几年发展了许多关于三维温度场重建研究。目前开发了一种多光谱成像系统,用于碳烟温度和体积分数分布的三维重建,所提出的重建系统能够同时适用于轴对称火焰和非对称火焰。此外,还提出了一种用于聚焦摄像机跟踪火焰辐射光线和重建火焰三维温度分布的新几何标定法。Ishino 和 Ohiwa 对湍流丙烷-空气富氧预混火焰化学发光的瞬时分布进行了三维重建,采用逐片重建技术:使用一个装有 40 个小透镜的多镜头照相机为每个记录数据提供 40 种视图。Gilaber 等还介绍了一种

用于燃烧火焰光度分布重建的三维成像系统的设计、实现和评价方法。其中,采集系统由三套相同的红-绿-蓝 CCD 相机组成,能够从六个等角方向捕捉火焰图像。有研究^[15]进行了在拱式锅炉中三维温度场重建研究和非均匀辐射特性分布的实验。从火焰图像中提取了两个独立的单色辐射强度,通过迭代求解温度和辐射特性,CCD 火焰图像检测器结构示意图如图 6 所示。图像采集系统将二十个独立信号转换为一个视频信号,最终转换为计算机中的图像。图 7 为三维温度重建结果,图中显示了炉膛内不同截面的温度。

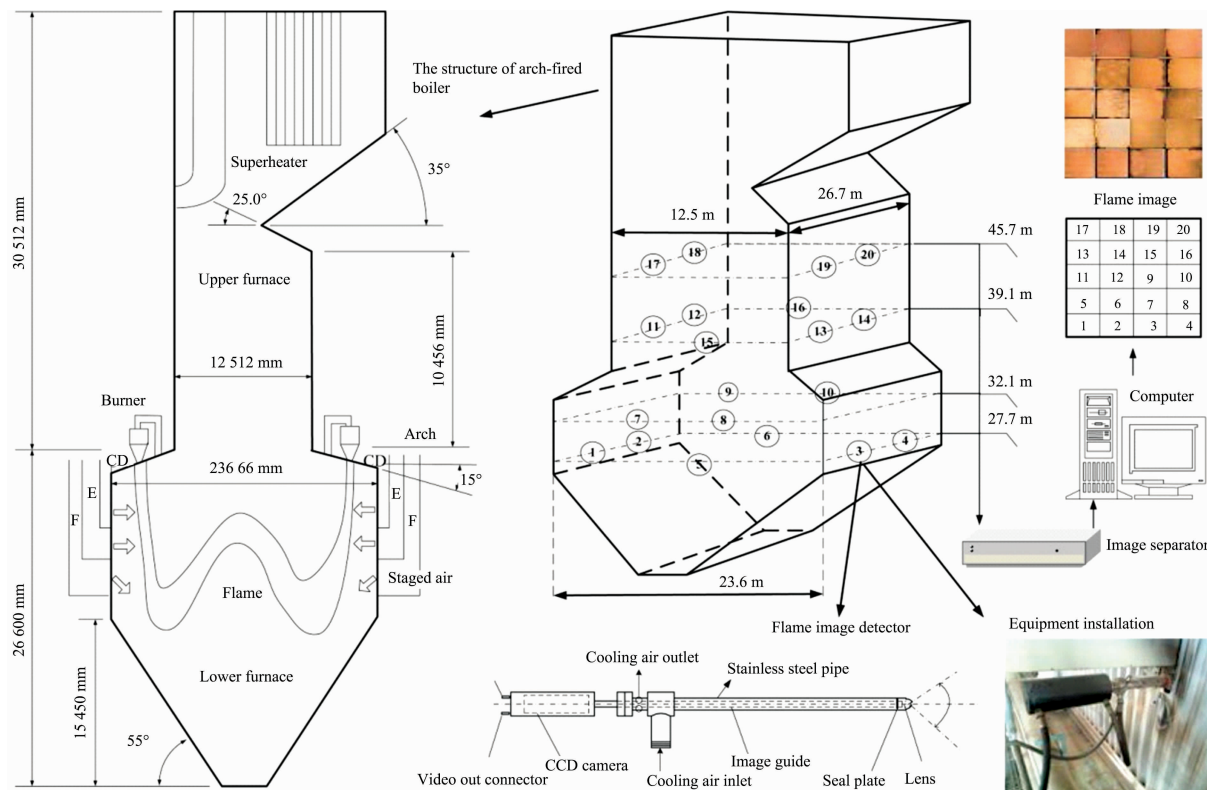


图 6 拱式锅炉的温度可视化系统^[15]

Fig. 6 The temperature visualization system in the arch-fired boiler^[15]

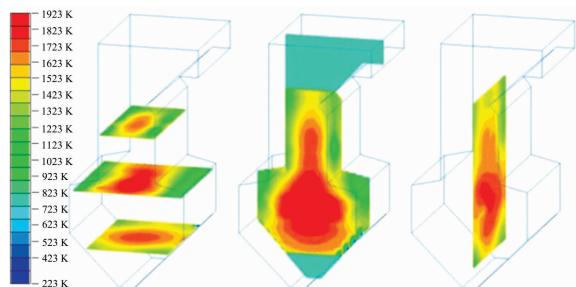


图 7 三维温度重建结果^[15]

Fig. 7 Three-dimensional temperature reconstruction results^[15]

近来基于火焰图像层析技术的研究逐渐增多。例如,采用光学测量方法研究了轴对称层流扩散火焰,测定了 CH^* 和 OH^* 自由基的整体发射。发射强度测量采用视线积分法,通过 Abel 反演法重建二维平面化学发光强度分布。有研究提出了一种适用于轴对称和非轴对称火焰的可靠重建技术。

结合数据预处理过程,提出了一种基于最大熵(Ment)概念的计算方法。该方法用于燃烧器轴对称丙烷-空气火焰中 OH^* , CH^* 和 C_2^* 自由基化学发光的重建。利用 3~36 等距视野对两个非轴对称层流预混丙烷-空气火焰的不稳定可见化学发光进行了层析重建,给出了测量火焰表面积、火焰曲率、火焰厚度以及火焰传播速度的法向量(表面速度)的算法。综上所述,层析技术可以实现非接触测量火焰相关参数。火焰结构无损并且具有稳定、实时测量的特点。火焰温度三维重建技术的进步突破了燃烧温度场的二维平面检测的局限性,更加立体直观地探究燃烧现象。

3 现存问题分析和展望

近年来的科研实验和实际运用中,火焰光谱诊断的应用范围变得更加广泛。在实际应用中,根据测量的要求,通过光学诊断可以发现自由基辐射的火焰成像等方面中存在一些

不足：第一，化学发光会受到背景辐射的影响。即使在使用窄带干涉滤光片时，对 CH^* 化学发光的测量也会被环境中碳烟的黑体辐射遮蔽，从而影响自由基化学发光强度数值的准确性。第二，高光谱相机系统在拍摄过程中需要一定拍摄时间，无法反映实时火焰工况。

随着对光谱诊断的研究逐步深入，对数据的准确性和精度需求越来越高，针对这一需求和当前存在的不足，未来光谱诊断的发展将会呈现以下趋势：首先，需要更详细的燃烧机理来提升火焰光谱诊断的准确性。第二，对于湍流火焰的关注较少，湍流燃烧系统十分复杂，相关参数的空间分布难以确定，因此湍流对局部燃烧的影响仍是一个尚未完全解决的问题。第三，非均相燃烧中，局部区域仍存在不均匀的碳烟对火焰图像的准确性造成影响。第四，状态观测和性能评估是燃烧诊断的核心，探测系统必须在拥有足够精度的同时，可以抵抗外界环境的干扰，提升摄像机和光谱仪的精度

是未来发展方向之一。

4 结 论

在近几年的科研和工业应用中，火焰光谱诊断的应用范围变得更加广泛。本文综述了火焰光谱诊断技术的研究进展和发展趋势；主要介绍了化学发光信号的产生机理、光谱诊断燃烧中间产物应用的发展现状、基于自由基辐射的火焰成像，探讨了自由基辐射的火焰成像等方面中存在一些不足，最后总结了未来光谱诊断的发展趋势。

光谱在线监测分析和图像在线测量分析方法因其非接触、快速、高时空分辨率、测量设备简单等特点，在燃烧和流场在线测量诊断研究中具有明显的优势，化学发光光谱和图像在线测量方法及技术对于推动与燃烧和流动相关领域研究具有重要的科学发展意义和广阔的工程应用前景。

References

- [1] Guo Biao C, Jian D, Yang Z, et al. *Acta Astronautica*, 2016, 123: 246.
- [2] Docquier N, Candel S. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2002, 28(2): 107.
- [3] Hossain A, Nakamura Y. *Combustion and Flame*, 2014, 161(1): 162.
- [4] Smith G P, Park C, Luque J. *Combustion and Flame*, 2005, 140(4): 385.
- [5] Nori V N, Seitzman J M. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(1): 895.
- [6] Higgins B, McQuay M Q, Lacas F, et al. *Fuel*, 2001, 80(1): 67.
- [7] Smith G P, Park C, Schneiderman J, et al. *Combustion and Flame*, 2005, 141(1-2): 66.
- [8] Kopp M, Brower M, Mathieu O, et al. *Applied Physics B*, 2012, 107(3): 529.
- [9] Ikeda Y, Kojima J, Nakajima T, et al. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, 28(1): 343.
- [10] Hardalupas Y, Panoutsos C S, Taylor A. *Experiments in Fluids*, 2010, 49(4): 883.
- [11] Panoutsos C S, Hardalupas Y, Taylor A. *Combustion and Flame*, 2009, 156(2): 273.
- [12] Candel S. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, 29(1): 1.
- [13] García-Armingol T, Ballester J, Smolarz A. *Measurement*, 2013, 46(9): 3084.
- [14] Tripathi M M, Krishnan S R, Srinivasan K K, et al. *Fuel*, 2012, 93: 684.
- [15] Xiangyu Z, Shu Z, Huaichun Z, et al. *International Journal of Thermal Sciences*, 2016, 107: 121.

Application of Chemiluminescence in Spectral Diagnosis: A Review

ZHOU Ying¹, BAI Yong-hui¹, SONG Xu-dong^{1*}, YAO Min³, WANG Jiao-fei¹, SU Wei-guang¹, YU Guang-suo^{1,2*}

1. State Key Laboratory of High-Efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China
2. Institute of Clean Coal Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China
3. Energy Ningxia Coal Industry Co., Ltd., Yinchuan 750011, China

Abstract Flame diagnosis technology refers to the use of spectrum, image, noise and other sensing means to obtain flame state and other information, through the obtained information to analyze the combustion and gasification state of flame. The development of combustion process diagnosis and optimizing diagnosis methods is one of the challenges facing the combustion industry. The improvement of combustion diagnosis technology can enhance the monitoring of efficiency, reliability and flexibility of different fuels. The flame spectrum diagnosis can determine the position of the flame and the equivalence ratio etc. Flame spectral diagnosis can also explore the characteristics of flame, such as instantaneous species etc. A comprehensive understanding of the combustion process can be achieved by means of spectral diagnosis. Due to the laser diagnosis method has the characteristics of a complex system and strict environmental requirements, chemiluminescence-based detection methods are getting more and more attention. The purpose of this paper is to describe the research progress and development trend of chemiluminescence. It mainly introduced the generation mechanism of chemiluminescence, Chemiluminescence reaction mechanism model and main production rate of intermediate combustion products (OH^* , CH^* and C_2^*). Meanwhile, it summarized the application of flame spectrum diagnosis technology in the research of intermediate combustion products. Chemiluminescence can be used to reflect the heat release rate. Chemiluminescence peak intensities can be used to indicate the peak position of temperature. The relationship between the peak intensity of chemiluminescence and the equivalent ratio is briefly reviewed. Chemiluminescence can be used to indicate the height of lift-off flame, and the flame structure characterization based on the image processing is reviewed. The application of chemiluminescence as a diagnostic tool is affected in flames containing additional background radiation and the measurement of CH^* chemiluminescence will also be obscured by the black body radiation are also discussed. The application prospect of flame spectrum diagnosis technology in the future has further prospected. More detailed combustion reaction mechanisms are needed to be revealed. The effect of turbulence on combustion needs to be reduced. Soot affects the accuracy of the flame image is needed to be reduced and the accuracy of cameras and spectrometers are needed to be improved in the future. The on-line measurement methods of image and techniques of chemiluminescence spectroscopy have important scientific development significance and broad engineering guidance significance for promoting the research in the fields related to combustion and flow.

Keywords Spectral diagnostics; Radical emission; Chemiluminescence; Combustion intermediates

(Received Nov. 21, 2019; accepted Mar. 19, 2020)

* Corresponding authors