

# 自发喇曼散射技术对燃烧场的诊断\*

张振荣, 刘晶儒, 黄梅生, 胡志云, 关小伟, 叶锡生

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

**摘要:** 介绍了利用 Nd:YAG 激光的三倍频激发自发振动喇曼散射技术对燃烧场的诊断及相关的实验原理, 测量了不同配比条件下的 CH<sub>4</sub>-air 预混火焰内的主要组分(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>)及其相对浓度; 并分别用分子浓度测温法和斯托克斯谱与反斯托克斯谱强度比法测量了火焰的温度; 还对该技术测温、测浓度的不确定度进行了分析。将该技术应用到对复杂的固体燃剂燃烧场的诊断, 取得了燃烧场中几种主要燃烧组分(N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O)的喇曼光谱, 以及这些组分在燃烧过程中的变化信息。

**关键词:** 喇曼散射; 燃烧场; 浓度; 温度; Nd:YAG 激光; 固体燃剂; 化学配比

**中图分类号:** TN248 **文献标识码:** A

非接触法对燃烧场的诊断近年来发展很快, 特别是基于激光的光学诊断技术如自发振动喇曼散射、激光激发荧光(LIF)、相干反斯托克斯喇曼散射(CARS)等可以对燃烧场的温度、组分浓度等状态参数进行非接触性、时空分辨的在线测量<sup>[1~5]</sup>。这些参数的测量对于研究燃剂燃烧过程中的温度, 有效推力以及发动机的燃烧效率等有着非常重要的价值。利用自发振动喇曼散射(VRS)测量燃烧流场的参数是一个非常有效的测量方法<sup>[3~8]</sup>, 有许多优点: (1) 喇曼散射强度随激光波长的 4 次方成反比, 利用紫外激光可明显提高信号强度; (2) 可同时对燃烧场的主要组分浓度进行单脉冲测量并具有很高的空间分辨率, 因此, 在多组分及其浓度的测量方面, 喇曼散射有着明显的优势; (3) 在很多情况下, 喇曼散射测量几乎不受激光能量起伏等因素的影响。目前, 该技术所使用的激光光源大多为准分子激光, 本实验采用 Nd:YAG 激光器的三倍频输出作为激光光源<sup>[3~7]</sup>。与准分子激光器相比, YAG 激光器的维护相对比较容易, 光路调节也比较简单, 因此有利于实现该技术的实用化。

## 1 喇曼散射测量燃烧场温度、组分浓度原理

### 1.1 基本原理

激光与气体分子相互作用时将产生相应的弹性瑞利散射, 同时还会产生弱的非弹性散射, 即喇曼散射。假定气体分子处于热平衡状态, 服从波耳兹曼统计分布, 激光产生的 Q 支斯托克斯-喇曼散射强度 S(V, J) 可表示为<sup>[4]</sup>

$$S(V, J) \propto \frac{g(2J+1)(V+1)\nu^4}{Q_{\text{rot}}Q_{\text{vib}}} \exp\left[-\frac{hcG(V, J)}{kT}\right] \quad (1)$$

式中: V, J 分别表示振动和转动能级量子数; T 表示介质温度; Q<sub>vib</sub>, Q<sub>rot</sub> 分别为振动和转动能级分子的配分函数; g 是分子的核自旋权重系数; G(V, J) 为分子的振转能级光谱项。从(1)式可以看出喇曼散射强度与激光频率 ν 的 4 次方成正比, 因此利用紫外激光产生喇曼散射有很大的优越性, 可以大大提高喇曼散射信号的强度。(1)式表示每一支喇曼散射的光谱强度, 总的喇曼散射强度可以通过对分子的所有振动、转动能级求和得到。

### 1.2 斯托克斯谱与反斯托克斯谱强度比测温度

通过测量某种组分的斯托克斯谱线与反斯托克斯谱线光强之比可获得相应的温度值。对于斯托克斯-喇曼散射, 分子的所有振动能级都有贡献, 而对于反斯托克斯-喇曼散射, 只有上振动能级分子才有贡献, 因此斯托克斯与反斯托克斯-喇曼散射强度的不同, 可以反映出上下振动能级分子布居数的不同, 如果假定气体分子服从 Boltzmann 分布, 则温度可以表示为<sup>[4]</sup>

$$T = \frac{T_v}{[\ln(N_s/N_{As}) + 3\ln(\nu_{As}/\nu_s) + \ln(k)]} \quad (2)$$

\* 收稿日期: 2004-04-26; 修订日期: 2005-02-01

基金项目: 国家 863 计划项目资助课题

作者简介: 张振荣(1974—), 男, 助理研究员, 从事激光技术应用研究; 西安 69 信箱 26 分箱。

式中： $T_v$  为振动特征温度； $N_S, N_{AS}$  分别为探测到的斯托克斯和反斯托克斯-喇曼散射光子数； $\nu_S, \nu_{AS}$  分别为斯托克斯和反斯托克斯-喇曼光谱频率； $k$  为测量系统对  $\nu_S, \nu_{AS}$  的光响应效率比。实验中对系统标定可求得相应的  $k$  值，再通过测量燃烧场的喇曼光谱，求出某种组分的斯托克斯-喇曼光谱强度和反斯托克斯-喇曼光谱强度，代入(2)式即可得到燃烧场的温度值。

1.3 燃烧场组分浓度测量原理及分子浓度测温法

利用分子的喇曼散射截面  $\sigma_z$  可将(1)式用一种较为简单近似的方法表示为

$$S = \eta n_i P \sigma_z V \tag{3}$$

式中： $\eta$  为测量系统的接收效率，可通过标定求得； $n_i$  为分子的浓度； $P$  是激光的能量密度； $\sigma_z$  为组分的喇曼散射截面，它与分子的种类有关； $V$  为探测区的体积。如(3)式所示，每一种分子产生的斯托克斯-喇曼散射强度与其浓度  $n_i$  成正比。通过测量燃烧火焰中主要分子的喇曼散射强度，可以计算出每一种主要分子的浓度  $n_i$ ，则燃烧场探测区的气体总浓度为  $n = \sum n_i$ ，各组分的相对浓度为  $n_i/n$ 。另外，由于燃烧场处于热平衡状态，满足理想气体状态方程  $p = nRT$ ，并且假定压力  $p$  已知，即可通过与空气中的喇曼测量结果进行比较，求出探测点的温度。

2 实验诊断系统

实验诊断系统如图 1 所示。Nd:YAG 激光器的三倍频输出波长激光 355 nm，线宽  $1 \text{ cm}^{-1}$ ，脉冲宽度约 8 ns，重复频率 10 Hz，光斑直径 8 mm，水平偏振。实验中用焦距为 1 m 的透镜将激光聚成一束很细的光束穿过燃烧场。激光穿过燃烧火焰产生的散射光在与激光光束垂直方向用透镜成像系统收集进入单色仪的狭缝，并用 ICCD 接收。ICCD 像素点阵列  $576 \times 384$ ，动态范围 16 bits。实验中可通过增大狭缝的宽度来提高测量信号的强度，但是会降低探测系统的空间及光谱分辨率。由于荧光不受激光偏振方向的影响，而喇曼信号一般与激光的偏振态有关，所以实验光路中使用了半波片，用于改变激光的偏振方向，以提高信号强度，降低荧光干扰。

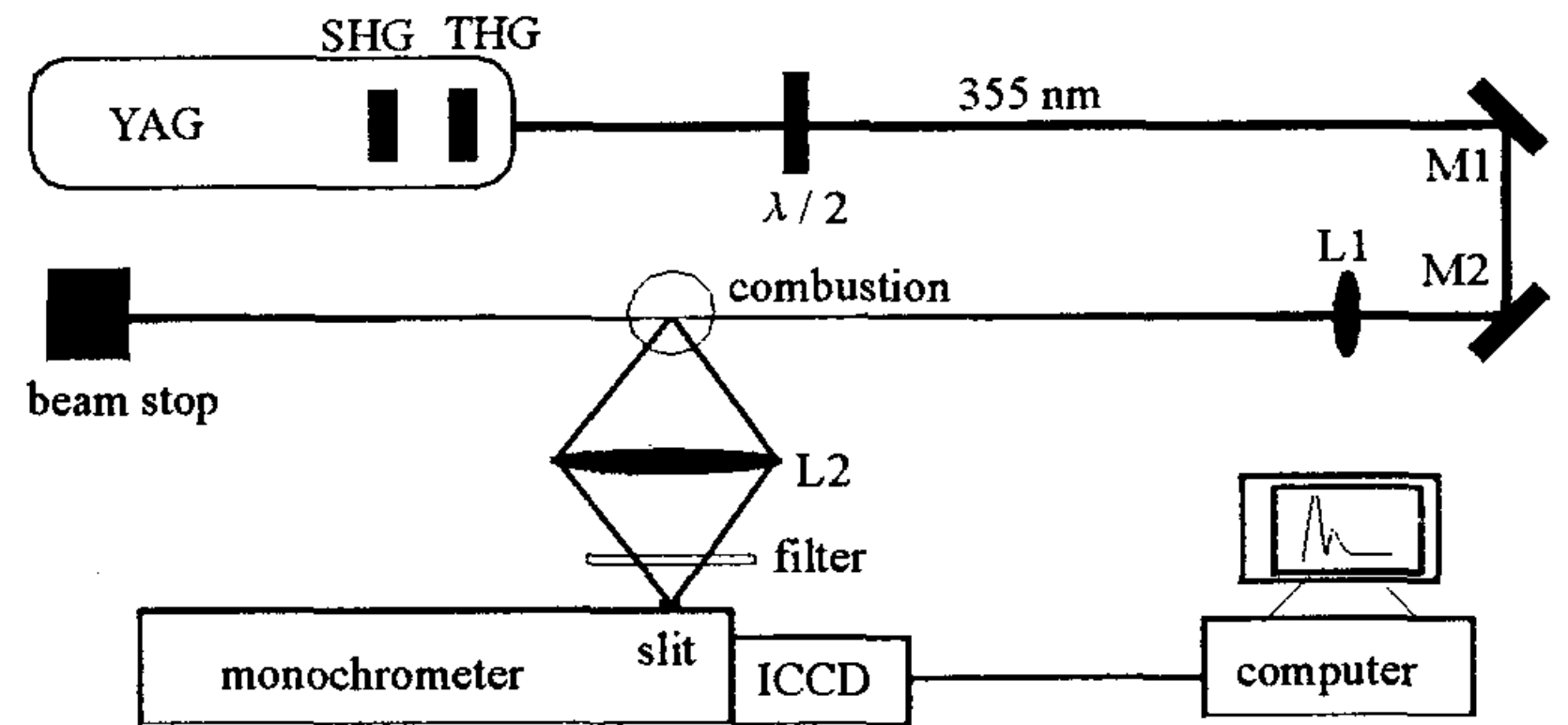


Fig. 1 Schematic of Raman scattering system

图 1 喇曼散射实验装置

实验中的测试对象有两种，一种是稳定燃烧场，即  $\text{CH}_4$ -air 预混火焰。用于产生稳定燃烧场的设备是标定燃烧炉，它可根据需要通过调节气体流量得到不同化学配比的  $\text{CH}_4$ -air 稳定燃烧火焰，具有很宽的温度范围，重复性好。另一种是固体燃剂瞬态燃烧场，固体燃剂燃烧是一个剧烈的发光发热的化学物理过程，由于温度高，流速快，颗粒浓度大，燃烧时间短等等，使诊断工作十分困难，因此需要很好的设计实验光路并尽量提高信号的收集效率、减少各种干扰等。

3 稳定燃烧场实验结果及数据分析

3.1 组分浓度的喇曼散射测量

$\text{CH}_4$ -air 火焰中的主要组分为  $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$ 。

图 2 所示为  $\text{CH}_4$ -air 燃烧场所测得的不同化学配比条件下的斯托克斯-喇曼光谱，测量点位于燃烧场中心距燃烧炉表面 5 mm 处。其中图 2(a) 对应化学配比  $\phi = 0.5$ ，在这种燃烧条件下，由于燃烧不充分，火焰会有内焰和外焰之分，与酒精灯的火焰类似。实验中测量点处于内焰中，该区域含有大量的未燃烧的  $\text{CH}_4$ ，这一点从所采集到的喇曼光谱可以明显看出来，所测得的组分主要有  $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CH}_4$ ，而没有燃烧产物，证明在这一区域燃烧基本尚未进行。在化学配比  $\phi = 1$ ，即充分燃烧情况下，几乎所有的  $\text{CH}_4$  已参与燃烧，或已分解，所测量的喇曼信号中不再出现相应的谱线。而且由于燃烧比较充分，燃烧最终产物含量相对较多，如  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$  等。测得的喇曼散射谱线如图 2(b) 所示。分别计算各组分的的光谱强度并代入(2)式即可计算出相应的  $n_i$ 。为了分析这种方法的测量不确定度，实验中在同样条件下进行了多次测量，结果如图 3 所示。实验结果表明，利用自发喇曼散射测量稳定燃烧场组分浓度具有较高的精度，主要组分浓度的相对不确定度小于 10%。在温度较高时，分子的喇曼光谱会出现展宽现象，部分喇曼频移差别不大的分子，如  $\text{O}_2, \text{CO}_2$  等，会出现谱线重叠现象，使得对光谱的判读较为困难，从而也增加了测量的误差。

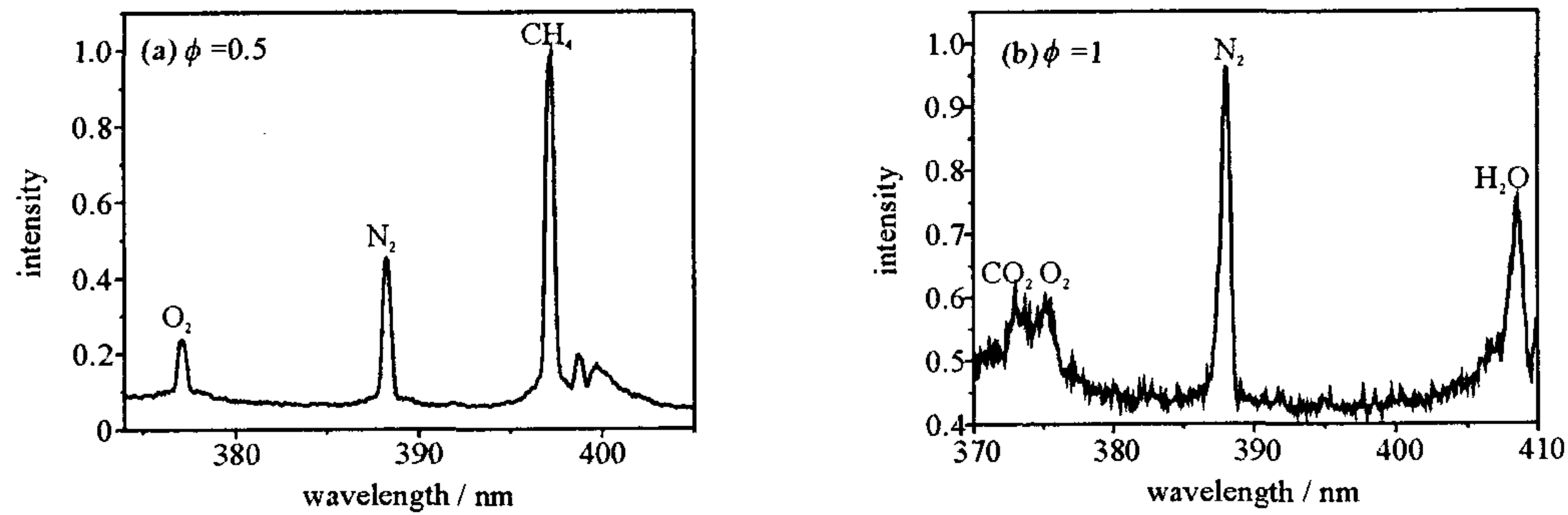
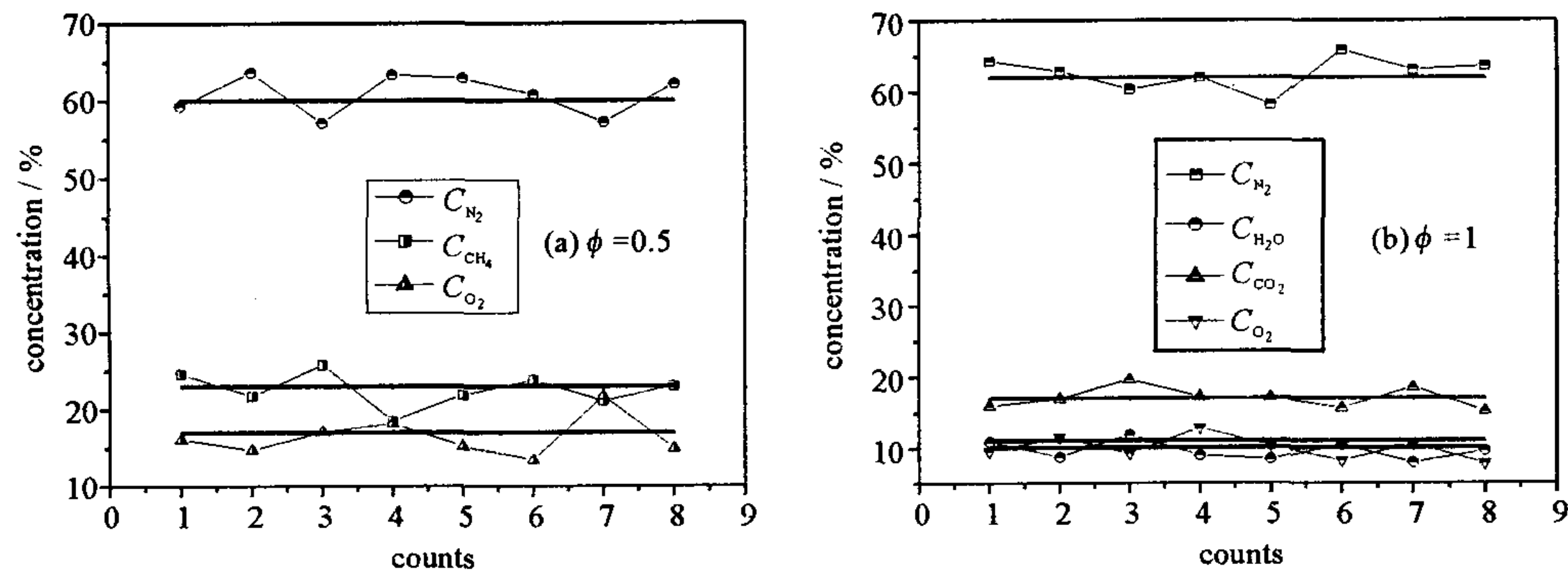
Fig. 2 Raman spectra of CH<sub>4</sub>-air flame图2 CH<sub>4</sub>-air火焰的喇曼光谱

Fig. 3 Uncertainty of concentration measurement by Raman scattering

图3 喇曼散射测量浓度的不确定性

### 3.2 温度测量

对火焰区探测点温度的计算采用了两种方法。一种是根据所测燃烧场主要组分的斯托克斯-喇曼光谱,由(3)式计算出各自的浓度及总的分子浓度,再根据理想气体状态方程计算出燃烧场的温度值。另一种是根据测得的燃烧场斯托克斯与反斯托克斯-喇曼光谱的强度比进行计算。

图4给出了在使用滤波片、所用光栅为150 g/mm的条件下,所采集到化学配比 $\phi=1$ 时火焰的斯托克斯与反斯托克斯-喇曼光谱,该实验数据可以避免激光能量不稳定、燃烧状态的改变等引起的实验误差,但在进行光谱强度计算时必须考虑滤波片在不同波段的通过率。通过计算各组分的谱线强度,并标定出测量系统对 $\nu_s$ , $\nu_{AS}$ 的光响应效率比 $k$ ,即可由(2)式计算出相应的温度。理论上可以采用任一种燃烧组分进行温度计算,但通过分析可知,实验的测量误差主要来源于对背景的判断,当信噪比较高时测量精度也高。所以,一般选用信号强、信噪比高的组分作为测温对象,并选择合适的背景以提高测量精度。

图5所示为利用该技术进行测温的不确定度研究以及测量结果与CARS技术测量结果的比较,通过分析可知,该技术测温的不确定度小于10%。

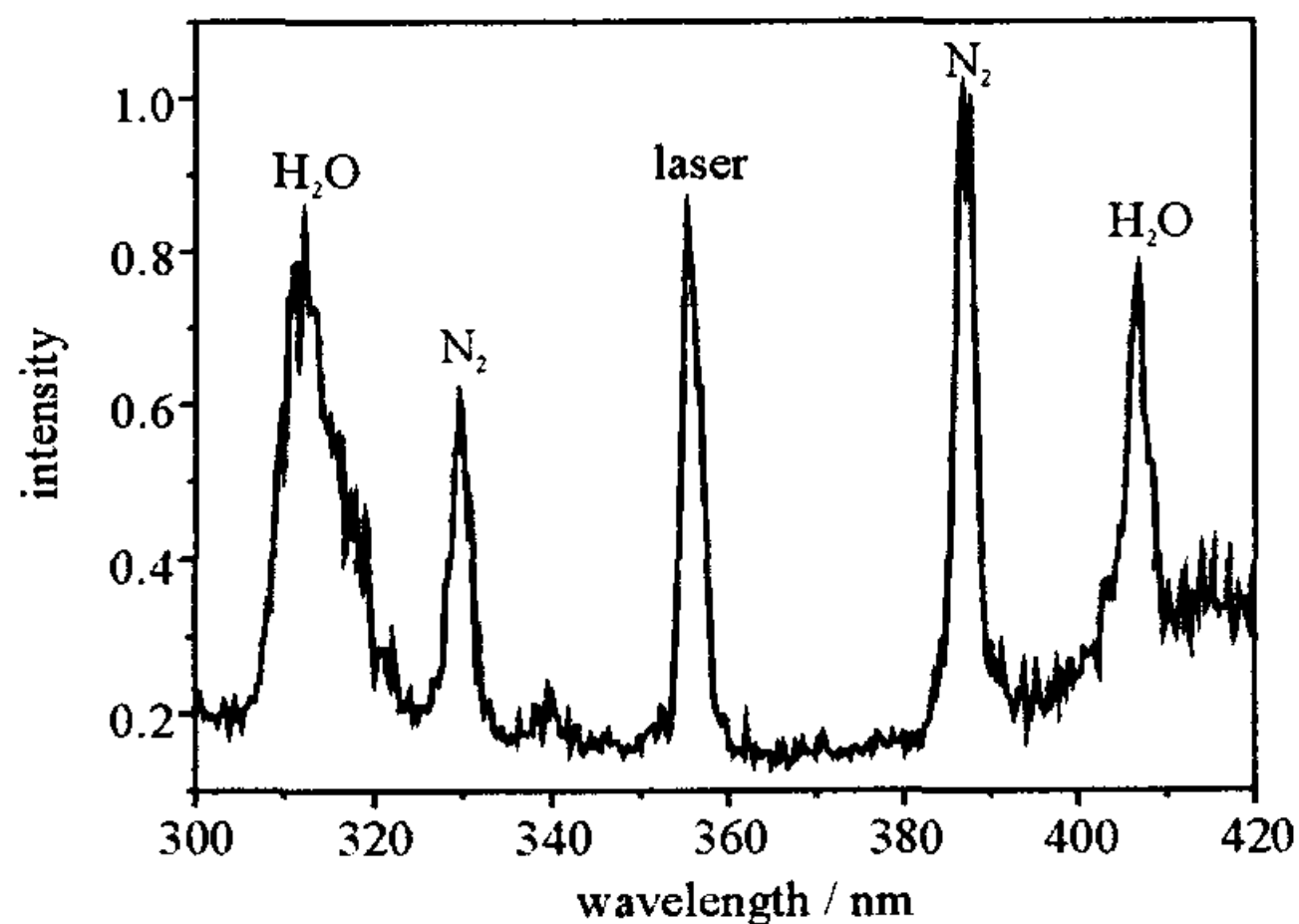
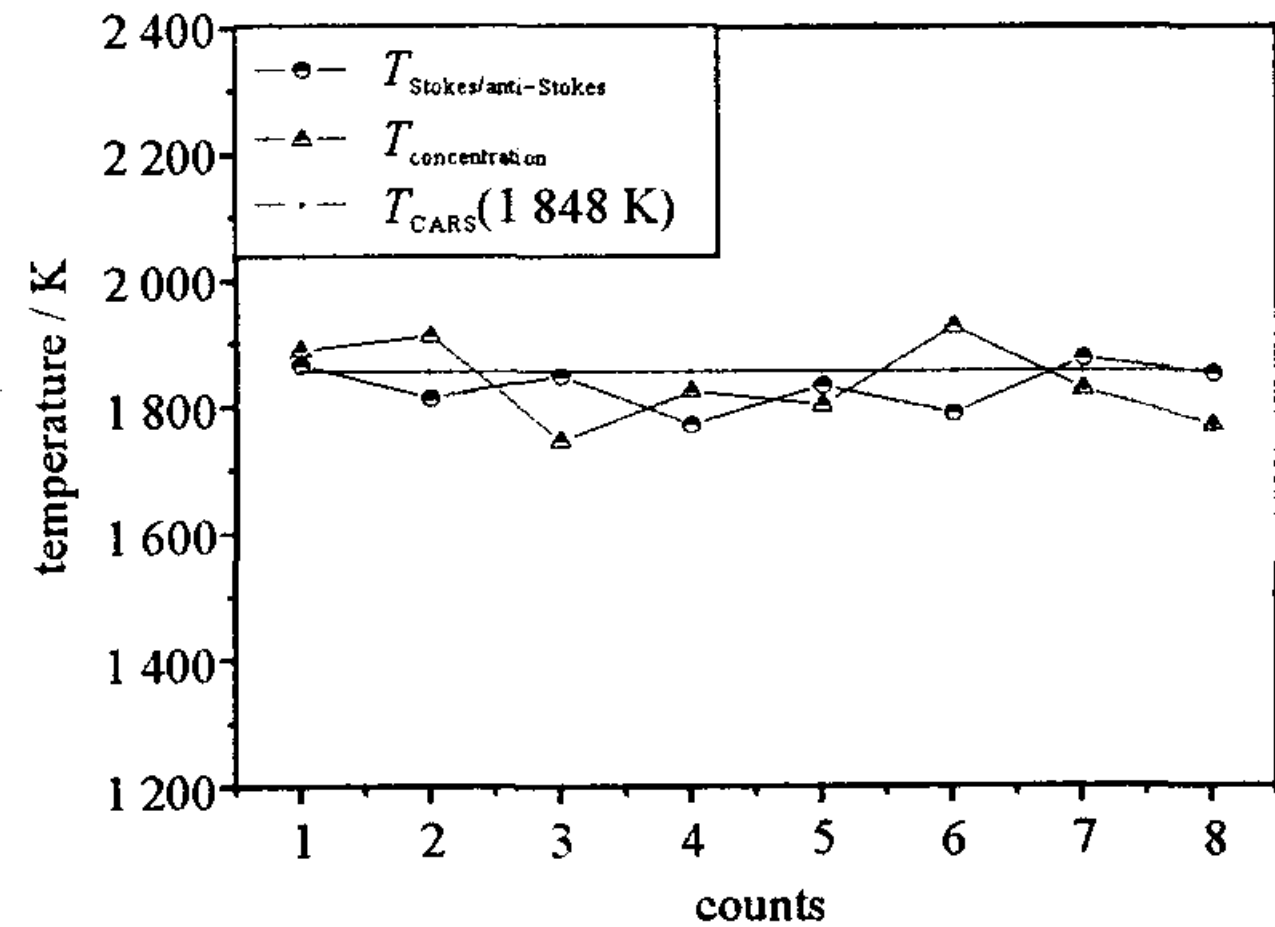
Fig. 4 Stokes and anti-Stokes Raman spectra of CH<sub>4</sub>-air flame at  $\phi=1$ 图4 CH<sub>4</sub>-air火焰的斯托克斯和反斯托克斯-喇曼光谱( $\phi=1$ )

Fig. 5 Uncertainty of temperature measurement by Raman scattering

图5 喇曼散射测量温度的不确定性

#### 4 固体燃剂瞬态燃烧场

固体燃剂燃烧是一个剧烈的发光发热的化学物理过程。燃烧组分是表征该燃烧场特征的主要参数之一, 测量燃烧过程中的组分及其随时间的变化规律对于研究燃剂的燃烧机理, 进而改进燃剂配方、提高燃剂性能都具有重要的意义。对燃烧场的多组分测量一般采用自发喇曼散射技术<sup>[6~8]</sup>, 它往往单脉冲测量即可获得燃烧场主要组分的喇曼信号。由于双基固体燃剂燃烧最终产物及中间产物很多, 且喇曼频移相差较大, 加之固体燃剂燃烧场十分复杂、对诊断的干扰比较严重, 用其它的方法探测燃烧组分比较困难, 而在解决信噪比、信号强度的条件下自发喇曼技术是比较理想的方法。

图6给出了双基固体燃剂燃烧场部分主要组分不同燃烧时刻的单脉冲喇曼散射光谱。分光所用的光栅为600 g/mm, 测量的光谱范围从380 nm到420 nm。3幅图从左至右按燃烧阶段排列, 从图中可以很明显的看到燃烧场过程中燃烧组分的变化规律。在燃烧初期, 中间产物(如  $H_2CO$ ,  $CH_4$ )较多, 相应的谱线较强, 如图6(a)所示; 随着燃烧的进行中间产物逐渐减少, 其喇曼光谱见图6(b); 在燃烧末期, 所得到的喇曼光谱已与在空气中得到的喇曼光谱相差不大, 只是由于燃烧场温度较高, 分子数密度较小, 相应的信号比较弱, 如图6(c)所示。对于这种情况可以通过在密闭容器中加压的方法解决。从所得的实验光谱及其分析结果可知, 利用自发喇曼散射技术可以较好地完成对复杂的瞬态燃烧场的组分及其动态变化过程的诊断。

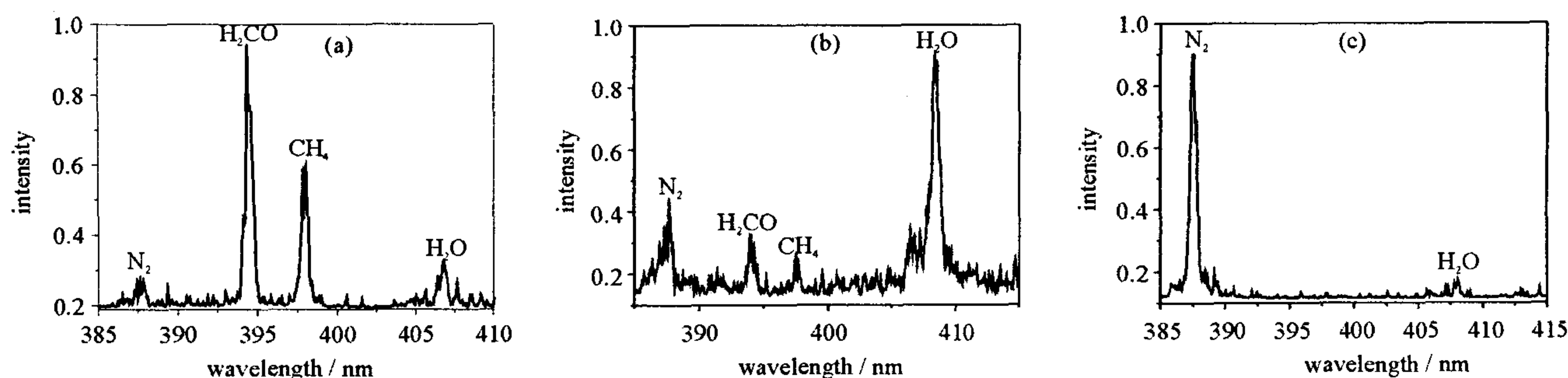


Fig. 6 Raman spectra of double-solid fuel combustion at different moments

图6 双基固体燃剂燃烧场不同燃烧阶段的喇曼光谱

#### 5 结论

本文讨论了自发振动喇曼散射对几种燃烧场的诊断。通过实验测量和数据的分析处理, 可以发现利用Nd:YAG激光的三倍频输出进行喇曼散射可以对稳定燃烧火焰的温度及主要分子的组分浓度进行测量, 通过一次测量就可以同时给出火焰温度及主要组分的浓度参数; 对于复杂的固体燃剂瞬态燃烧场, 利用该技术可取得燃烧场主要组分的喇曼散射信号, 其实验结果对于相应固体燃剂的燃烧机理研究有一定的参考价值。

#### 参考文献:

- [1] Rothe E W, Andresen P. Application of tunable excimer lasers to combustion diagnostics; a review[J]. *Appl Opt*, 1997, **36**(18):3971—4031.
- [2] 张振荣, 胡志云, 黄梅生, 等. BOXCARS测量燃烧场的温度[J]. *强激光与粒子束*, 2003, **15**(4):323—325. (Zhang Z R, Hu Z Y, Huang M S, et al. Measurement of temperature in a combustion field by BOXCARS. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(4):323—325)
- [3] 刘建胜, 刘晶儒, 张振荣, 等. 利用喇曼散射法测量燃烧场的温度及组分浓度[J]. *光学学报*, 2002, **20**(9):1263—1267. (Liu J S, Liu J R, Zhang Z R, et al. Raman scattering measurement for multi-species and temperature in combustion. *Acta Optica Sinica*, 2002, **20**(9):1263—1267)
- [4] 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[J]. *Appl Opt*, 1990, **29**(15):2325—2332.
- [5] Wehrmeyer J A, Cheng T S, Pitz R W. Raman scattering measurements in flames using a tunable KrF excimer laser[J]. *Appl Opt*, 1992, **31**(10):1495—1504.
- [6] 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[J]. *Appl Phys B*, 1994, **58**:333—342.
- [7] Cheng T S, Wehrmeyer J A, Pitz R W. Simultaneous temperature and multi-species measurement in a lifted hydrogen diffusion flame[J]. *Combustion and Flame*, 1992, **91**:323—345.

- [8] Gittins C M, Shenoy S U, Aldag H R, et al. Measurements of major species in a high pressure gas turbine combustion simulator using Raman scattering[R]. AIAA-00-0772.

## Spontaneous Raman scattering diagnostics of combustion

ZHANG Zhen-rong, LIU Jing-ru, HUANG Mei-sheng, HU Zhi-yun, GUAN Xiao-wei, YE Xi-sheng  
(Northwest Institute of Nuclear Technology, P. O. Box 69, Xian 710024, China)

**Abstract:** Nd:YAG laser is used as a spontaneous vibrational Raman scattering (SVRS) source in combustion diagnostics. Multiple species data are acquired from both methane-air combustion and solid fuel combustion. Spatially resolved Raman scattering spectra are used to measure concentrations of all major species ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ) in methane-air flames with different ratio of  $CH_4$  and air. Temperature of the flame is calculated by measuring the concentrations of all major species in flames, also by measuring the ratio of Stokes spectrum intensity and anti-Stokes spectrum intensity. Uncertainty of concentrations and temperature data is analysed, too. Moreover, the technique is used to diagnose solid fuel combustion with single-pulse. The Raman spectra of major species ( $N_2$ ,  $H_2CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ) at different moments during burning are acquired.

**Key words:** SVRS; Combustion; Concentration; Temperature; Nd:YAG laser; Solid fuel; Ratio