

Bestimmung verbrennungsrelevanter Größen in Flammen mit einem optimierten laseroptischen Messverfahren

Dipl.-Ing. **R. Stocker**, Dr.-Ing. **J. Karl**, Prof. Dr.-Ing. **D. Hein**, Garching

1. Einleitung

In der Flammenforschung wird der numerischen Beschreibung der Verbrennungsvorgänge und der Bildung von Schadstoffen, z.B. von Stickstoffoxiden, besondere Beachtung geschenkt. Um mathematisch-physikalische Modelle für die Simulation von Verbrennungsvorgängen entwickeln zu können, sind detaillierte Informationen aus Versuchen mit vorgebbaren Randbedingungen eine unverzichtbare Voraussetzung. Solche örtlich und zeitlich aufgelösten Messinformationen lassen sich mit Hilfe laseroptischer Verfahren gewinnen.

Die vorliegende Arbeit soll aufzeigen, welche verbrennungsrelevanten Größen und Spezies mit breitbandigen OPO-Lasersystemen durch die Nutzung eines im Vergleich zu konventionellen Lasersystemen wesentlich erweiterten Wellenlängenbereiches detektiert werden konnten. Mit dem optimierten OPO (Optical Parametric Oscillator, Typ II) Lasersystem wurde dazu die örtliche Verteilung der Größen in einer 210 kW Erdgasflamme gemessen. Dabei wurden folgende verbrennungsrelevanten Größen bestimmt: die mittlere Temperatur T_{mittel} sowie Temperaturschwankungen ΔT ; die Majoritätsspezies N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 und H_2O ; die Schadstoffe NO und CO ; die Radikale CH , OH , CN und C_2 .

2. Versuchsbrennkammer

Die verwendete Versuchsanlage ist für eine Brennerleistung von 220 kW ausgelegt; als Brennstoff dient Erdgas ($H_u = 36 \text{ MJ} / \text{m}_N^3$). Eingesetzt wird ein Stufenbrenner, die Flammenlänge beträgt ca. 2,0 m. Durch die stehende Anordnung der Brennkammer bleibt die Flamme rotationssymmetrisch ohne Ablenkung durch Auftrieb. Wandberührung der Flamme wird so auch bei den schlanken Abmessungen des Feuerraumes (Höhe 4,0 m, \varnothing 0,7 m) vermieden. In vertikalen Abständen von je 0,5 m sind optische Zugänge eingebaut, die eine Detektierung der Messsignale in verschiedenen Abschnitten der Flamme erlauben [8].

3. Laseroptisches Messsystem

Zur Bestimmung der Temperatur- und Speziesverteilung in der Erdgasflamme der Versuchsanlage werden neben herkömmlichen Sondenmessungen auch laseroptische Meßmethoden angewendet, wie z.B. Rayleigh- und Raman-Spektroskopie sowie Laser-induzierte Fluores-

zenz (LIF). Diese Verfahren ermöglichen eine berührungslose, also störungsfreie Bestimmung der Messgrößen direkt am untersuchten Messort in der Flamme ([1], [2], [3] und [4]). Bild 1 zeigt den experimentellen Aufbau zur Bestimmung von Speziesverteilungen in einer Erdgasflamme mittels Laser-induzierter Fluoreszenz. Die Moleküle oder Radikale in der Flamme werden mit einem durchstimmbaren gepulsten Lasersystem (Infinity-XPO Laser, Firma Coherent) angeregt. Die Laser-Einheit besteht im Wesentlichen aus einem DPSS Laser (Diode Pumped Solid State Laser, 1064 nm), einem Verstärker (zwei Nd:YAG Stäbe, 1064 nm, 500 mJ/Puls), einem SHG-Kristall (Second Harmonic Generator, Frequenzverdop-

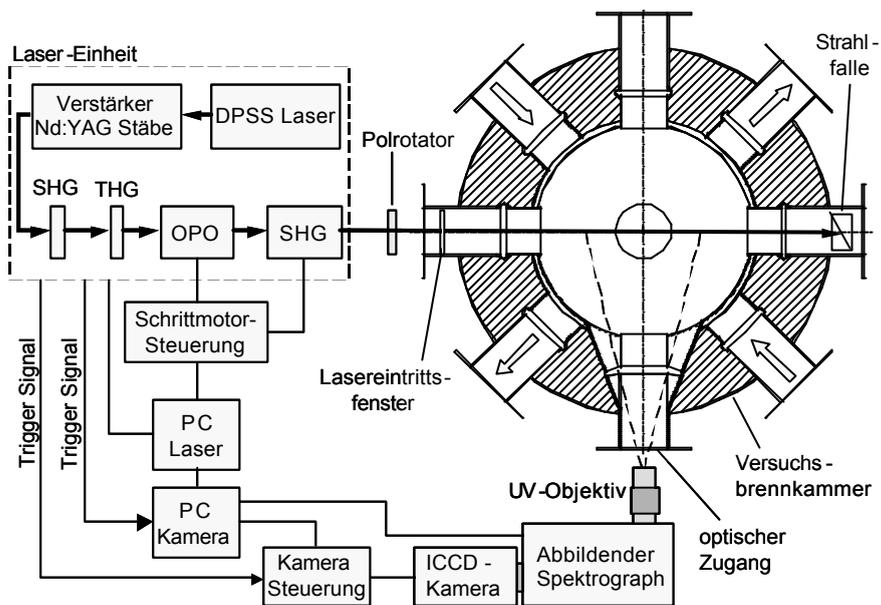


Bild 1: Experimenteller Aufbau für spektral aufgelöste laseroptische Messungen der LIF-Signale in der Versuchs-brennkammer

pelung zu 532 nm) und einem THG-Kristall (Third Harmonic Generator, 354,7 nm). In Abhängigkeit von der Winkelstellung des OPO-Kristalls (Optical Parametric Oscillator, Typ II) lässt sich die Wellenlänge des Lasers in einem Bereich von 710 nm bis 420 nm durchstimmen (max. Pulsenergie ca. 15 bis 25 mJ/Puls). Die anschließende SHG-Einheit ermöglicht eine Durchstimbarkeit des Systems im UV-Bereich von 325 nm bis 210 nm (max. Pulsenergie ca. 3 bis 5 mJ/Puls). Die Linienbreite des Lasers beträgt ca. 8 cm^{-1} bei 250 nm und der Durchmesser des Laserstrahls etwa 3,5 mm. Um das Rayleigh-Streulicht in Detektionsrichtung zu minimieren wird die Polarisationsrichtung des Laserstrahls mit einem Polrotator (MgF_2) in die Horizontale gedreht (nicht bei Rayleigh-Messungen).

Mit einem UV-Objektiv (Brennweite 35 mm, Blendenzahl 4,0) werden die Signale aus der Flamme auf den Spalt eines Spektrographen (250 mm, $f/4,0$) abgebildet. Das spektral zerlegte Licht trifft anschließend auf den Chip einer intensivierten CCD Kamera (ICCD). Dieser Versuchsaufbau ermöglicht eine eindimensionale örtliche Messung in der Versuchs-brennkammer. Bei einem Abstand der Hauptebene des Objektivs zum Laserstrahl von 800 mm

kann die Erdgasflamme auf einer Länge von 300 mm entlang des Laserstrahls abgebildet werden. Die gleichzeitige spektrale Auflösung der Photonen-Emissionen erlaubt die Trennung von Rayleigh-Streulicht, Raman-Streulicht und/oder Fluoreszenz-Signalen verschiedener Spezies. Ein wesentlicher Vorteil des OPO-Lasersystems ist der weite Bereich, in dem die Laserwellenlänge variiert werden kann, ohne Veränderungen am System vornehmen zu müssen. Dadurch wird es möglich die Verteilung der verschiedenen Spezies in der Flamme innerhalb kurzer Zeit (Minuten) zu messen.

4. Lineare Raman-Streuung für mittlere Temperaturen

Bei der linearen Raman-Streuung handelt es sich um eine inelastische Streuung des Laserlichts an den Molekülen im Messvolumen. Die Wellenlänge des an den Molekülen gestreuten Laserlichts ändert sich im Vergleich zur ursprünglichen Laserlicht-Wellenlänge. Befindet sich das Molekül nach dem Streuvorgang in einem energetisch höheren Zustand, so spricht man von Stokes, ansonsten von Anti-Stokes Streuung. Aus dem Verhältnis der Stokes und Anti-Stokes Signalintensität lässt sich die Temperatur im Messvolumen bestimmen [5]:

$$T = \frac{h \cdot c \cdot \Delta \tilde{n}_R}{k} \cdot \left(\ln \frac{I_{R,S}}{C \cdot I_{R,aS}} + 4 \cdot \ln \frac{\tilde{n}_0 + \Delta \tilde{n}_R}{\tilde{n}_0 - \Delta \tilde{n}_R} \right).$$

Darin ist h die Planck-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, $\Delta \tilde{n}_R$ die Raman-Frequenzverschiebung in Wellenzahlen, \tilde{n}_0 die Wellenzahl des einfallenden Laserlichts und k die Boltzmann-Konstante. $I_{R,S}$ und $I_{R,aS}$ sind die Signalintensitäten des Raman-Stokes und Anti-Stokes Signals. Die Konstante C berücksichtigt die unterschiedliche Quanteneffizienz der ICCD-Kamera und des Spektrographen.

Die mittleren Temperaturen der Erdgasflamme wurden aus den Stokes- und Anti-Stokes-Signalen des Stickstoffs bestimmt. Dazu wurde der Laserstrahl zwischen dem THG-Kristall und der OPO-Einheit ausgekoppelt, um die OPO-Einheit anschließend nicht neu kalibrieren zu müssen. Die Wellenlänge beträgt 354,7 nm bei einer Pulsenergie von 220 mJ/Puls und einer Pulsdauer von 4 ns.

5. Lineare Raman-Streuung zur Bestimmung der Majoritätsspezies

Bei der linearen Raman-Streuung ist die Änderung der Wellenlänge der Streulicht-Signale molekülspezifisch. Somit können die Raman-Signale der einzelnen Spezies mit dem Spektrographen getrennt werden. Die Signalintensität ist proportional zur Anzahl der Moleküle im Messvolumen und daher proportional zur Dichte der unterschiedlichen Teilchen. Mit der Temperatur aus den Raman-Stokes-/Anti-Stokes-Messungen und den gemessenen Raman-Querschnitten der einzelnen Komponenten konnten somit die Konzentrationen von CH₄, O₂, N₂, CO₂ und H₂O bestimmt werden.

6. Rayleigh-Streuung für mittlere Temperaturen und Temperaturschwankungen

Die Rayleigh-Streuung ist ein elastischer Streuprozess, d.h. die Wellenlänge des an den Molekülen gestreuten Lichts entspricht der einfallenden Laserwellenlänge. Die Streulichtintensität I_{Ray} im Messvolumen lässt sich aus der Gleichung

$$I_{Ray} = C^* \cdot \left(\frac{dS}{d\Omega} \right)_{eff} \cdot \Omega \cdot L \cdot N \cdot I_0$$

bestimmen. C^* beschreibt den Wirkungsgrad des Messaufbaus, $(d\sigma/d\Omega)_{eff}$ entspricht dem differentiellen Streuquerschnitt (Maß für die Stärke des Streuprozesses), der sich aus den Streuquerschnitten der einzelnen Mischungskomponenten zusammensetzt (siehe Tabelle 1). Ω ist der erfasste Raumwinkel, L die Länge des Messvolumens, N die Teilchendichte und I_0 die Intensität des einfallenden Laserlichts. Mit Hilfe einer Vergleichsmessung bei Umgebungsbedingungen und dem idealen Gasgesetz lässt sich die Temperatur im Messvolumen bestimmen. Die Flammentemperatur ist somit indirekt proportional zur Rayleigh-Streulichtintensität ([1] und [5]).

Tabelle 1: Gemessene relative Rayleighquerschnitte (bezogen auf N_2) für vertikal und horizontal polarisiertes Laserlicht bei Anregung mit 354,7 nm.

i	$\sigma_{Ray,vertikal,i}$	$\sigma_{Ray,horizontal,i}$	horizontal / vertikal
N_2	= 1	= 1	0,0133
O_2	0,88	3,07	0,0464
Synth. Luft (20 % O_2 , 80 % N_2)	0,97	1,44	0,0197
CH_4	2,14	0,16	0,0010
H_2	0,22	0,07	0,0044
H_2O	0,78	-	-
CO_2	2,37	11,90	0,0667

Aus den Einzelschussmessungen der Streulichtintensitäten (Laserwellenlänge: 354,7 nm) konnten die mittleren Temperaturen und die Temperaturschwankungen berechnet werden.

In der Praxis sind Temperaturmessungen nach dem Rayleigh-Streulichtverfahren nur unter bestimmten Umständen durchführbar. Die Verbrennungsluft und das Brenngas müssen zu einem hohen Grad staubfrei sein, da sich sonst die Rayleigh-Signale mit Streulicht der Staubpartikel (Mie-Streuung) überlagern und die Messung verfälschen. Dies wurde in den Versuchen durch Filterung mit Feinstfiltern erreicht. Auch Rußpartikel im Messvolumen führen zu falschen Ergebnissen. Mit dem Stufenbrenner konnte eine rußfreie Flamme erzeugt werden.

7. Nachweis der Moleküle mit Laser-induzierter Fluoreszenz (LIF)

Mit Hilfe der LIF-Technik können Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Endprodukte der Verbrennung, wie Atome, Moleküle oder Radikale selektiv detektiert werden. Die Photonen-

energie des Laserlichts entspricht genau dem Energieunterschied zwischen dem Ausgangsniveau und dem angeregten Niveau eines Moleküls. Da diese Energiedifferenzen diskrete Werte annehmen und molekülspezifisch sind, muss die Laserwellenlänge auf das zu untersuchende Molekül abgestimmt werden. Aufgrund der starken Signale eignet sich die LIF-Technik besonders für die Messung von Minoritätsspezies ([1], [4] und [5]).

Anhand von Vorversuchen in Laborflammen wurden geeignete Anregungswellenlängen für NO, CO, OH, CH, CN und C₂ bestimmt, um diese in der Versuchsbrennkammer mit dem OPO-Lasersystem selektiv nachzuweisen. Wichtig für die selektive Bestimmung der Spezies ist eine ausreichend hohe Signalintensität. Zum anderen muss die Anregungswellenlänge so gewählt werden, dass es zu keiner Überlagerung von Fluoreszenzsignalen verschiedener Moleküle kommt. Wegen der Linienbreite des Laserlichts von ca. 8 cm⁻¹ bei 240 nm treten Überlagerungen der Signale häufiger als bei sehr schmalbandigen Lasern auf.

7.1. Stickstoffmonoxid NO

Im Abstimmbereich des OPO-Lasersystems liegen die NO-LIF Übergänge der $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ Bande. Tabelle 2 zeigt die Wellenlängenbereiche, in denen die NO-Radikale in der Versuchsbrennkammer nachgewiesen werden können. Die Versuche haben gezeigt, dass in allen 4 Banden-Bereichen Wellenlängen (Energiedifferenzen) für eine selektive Anregung des Stickstoffmonoxids zu finden sind. Im Bereich 248,0 nm bis 244,0 nm sind die NO-LIF-Signalintensitäten der (0,2) Bande jedoch sehr gering. Außerdem kommt es hier in weiten Teilen zu Überlagerungen mit OH-LIF- und O₂-LIF-Signalen [6].

Tabelle 2: Übersicht der Wellenlängenbereiche zum Nachweis von Stickstoffmonoxid mit dem OPO-Lasersystem.

Übergang	Wellenlänge in [nm]	Bemerkung
$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,2) Bande	248,0 bis ca. 244,0	<ul style="list-style-type: none"> • geringe Signalintensität • teilweise Überlagerung mit OH-LIF u. O₂-LIF • geringe Laserstrahlabsorption
$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,1) Bande	237,2 bis ca. 232,8	<ul style="list-style-type: none"> • mäßige Signalintensität • teilweise Überlagerung mit O₂-LIF und LIF-Signalen kohlenstoffhaltiger Radikale • geringe Laserstrahlabsorption
$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) Bande	227,1 bis ca. 222,0	<ul style="list-style-type: none"> • hohe Signalintensität • teilweise Überlagerung mit O₂-LIF und LIF-Signalen kohlenstoffhaltiger Radikale • mäßige Laserstrahlabsorption
$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (1,0) Bande	215,6 bis ca. 210,4	<ul style="list-style-type: none"> • hohe Signalintensität • teilweise Überlagerung mit O₂-LIF und LIF-Signalen kohlenstoffhaltiger Radikale • stärkere Laserstrahlabsorption

Genügend hohe Signalintensitäten liegen in den Bereichen der (0,1), (0,0) und (1,0) Bande vor. Hier überlagern sich die NO-LIF-Signale teilweise mit den LIF-Signalen von heißen O₂-Molekülen der Schumann-Runge-Bänder und von kohlenstoffhaltigen Radikalen. Bei bestimmten Wellenlängen lassen sich die Messsignale mit Hilfe des Spektrographen trennen. Je kleiner die Wellenlänge, desto mehr macht sich die Absorption des Laserstrahls durch Wasserdampf in der Flamme bemerkbar.

Für die Messung der NO-Verteilung in der Versuchsbrennkammer eignet sich z.B. die Wellenlänge 226,2 nm innerhalb der (0,0) Bande. Bild 2 zeigt die mittlere Verteilung der NO-LIF-Signale über dem Radius in einer Höhe von 0,25 m oberhalb des Erdgasbrenners (Anregungswellenlänge 226,2 nm). Die Temperaturverteilung, die Besetzungsdichte und der Einfluss durch elektronische Löschvorgänge wurden noch nicht eingerechnet.

7.2. Kohlenmonoxid CO

Tabelle 3 enthält eine Übersicht über die Wellenlängenbereiche, in denen das Kohlenmonoxid in der Versuchsbrennkammer mit dem OPO-Lasersystem elektronisch angeregt und anschließend detektiert werden konnte.

Tabelle 3: Übersicht der Wellenlängenbereiche zum Nachweis von Kohlenmonoxid in einer Flamme mit dem OPO-Lasersystem.

Übergang	Wellenlänge in [nm]	Bemerkung
$B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (0,0) Bande	229,9 bis ca. 230,2	<ul style="list-style-type: none"> • ausreichende Signalintensität • teilweise Überlagerung mit C₂- und NO-LIF • mäßige Laserstrahlabsorption
$C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (0,0) Bande	217,4 bis ca. 217,7	<ul style="list-style-type: none"> • zu geringe Signalintensität • teilweise Überlagerung mit C₂-, NO- und O₂-LIF • stärkere Laserstrahlabsorption

In Bild 2 ist die Verteilung der CO-LIF-Signale über dem Brennkammerradius dargestellt (Anregungswellenlänge 230,16 nm).

7.3. OH-Radikal

Das OH-Radikal dient als Indikator für die Flammenfront und die Reaktionszone. Welche Wellenlängen für eine Messung der OH-Verteilung mit dem OPO-Lasersystem geeignet sind, wurde bereits ausführlich in [7] beschrieben. OH-LIF-Signale konnten in der Brennkammer in folgenden Wellenlängenbereichen gemessen werden: 321,0 nm bis 302,0 nm (OH A-X (0,0)-Bande); 291,0 nm bis 278,5 nm (OH A-X (1,0)-Bande); 271,0 nm bis 259,0 nm (OH A-X (2,0)-Bande) und 251,1 nm bis 242,1 nm (OH A-X (3,0)-Bande). Bild 2 zeigt die OH-Verteilung gemessen bei einer Laser-Anregungswellenlänge von 281,2 nm.

7.4. CH-, CN- und C₂-Radikal

CH-Radikale treten im Bereich chemischer Reaktionen bei hohen Temperaturen und leichtem Brennstoffüberschuss in nennenswerten Konzentrationen auf. Daher ist das CH-Radikal ein guter Marker für die Reaktionszonen in der Erdgasflamme. Bei der Bildung des prompten NO ist die Reaktion von CH-Radikalen mit molekularem Stickstoff zu HCN und Stickstoffatomen der einleitende Schritt.

Für eine Messung der CH-Radikale mit dem OPO-System eignen sich die Übergänge der $A^2\Delta-X^2\Pi$ (0,0) Bande im Wellenlängenbereich 439,3 nm bis 420,0 nm. Maximale LIF-Streulicht-Intensität erhält man bei der Anregung mit einer Laserlicht-Wellenlänge von 431,35 nm. In Bild 2 ist die CH-LIF-Signalintensität über dem Brennkammerradius dargestellt (Anregungswellenlänge 431,35 nm).

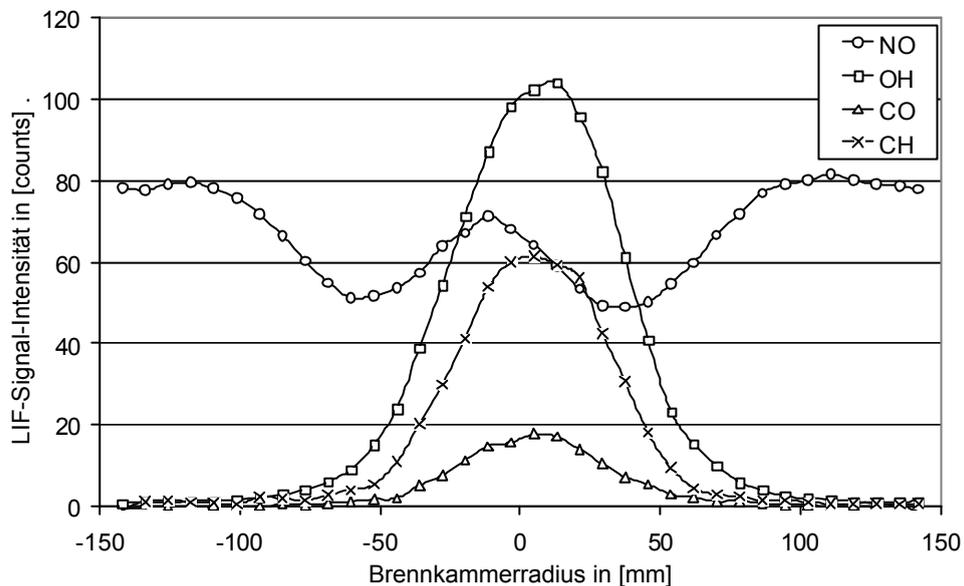


Bild 2: Verteilung der LIF-Signale über dem Brennkammerradius in einer Höhe von 0,25 m über dem Erdgasbrenner

Das CN-Radikal als Zwischenprodukt bei der Entstehung des prompten NO konnte in der Versuchsbrennkammer nicht nachgewiesen werden. Zwar liegt der $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ (0,1) Übergang des CN-Radikals bei 421,7 nm noch innerhalb des Abstimmbereichs des OPO-Lasers, jedoch war die CN-Konzentration in der Brennkammer für diesen (schwachen) Übergang unterhalb der Nachweisgrenze des Systems. In Laborflammen konnte die Verteilung der CN-Radikale gemessen werden.

C₂-Radikale treten in Methanflammen als Rußvorläufer auf. Die Anregungswellenlängen für das C₂-Radikal liegen in weiten Bereichen des Laser-Abstimmbereichs verteilt. Die maximalen LIF-Signale erhält man bei folgenden Wellenlängen: 620 nm bis 585 nm, 566 nm bis 530 nm, 519 nm bis 490 nm, 477 nm bis 455 nm und 440 nm bis 419 nm. Die C₂-Radikale wurden in diesen Wellenlängenbereichen in Laborflammen nachgewiesen. Aufgrund der

rußfreien Erdgasflamme in der Versuchsbrennkammer, konnten C_2 -Radikale dort nicht nachgewiesen werden.

8. Zusammenfassung

Mit dem OPO-Lasersystem kann eine Vielzahl verbrennungsrelevanter Größen bestimmt werden. Besonders der weite Abstimmbereich der Laserwellenlänge und die Möglichkeit, alle Wellenlängen innerhalb kurzer Zeit anzufahren, ist von Vorteil. Aufgrund der Linienbreite von ca. 8 cm^{-1} des Laserlichts kommt es zu Überlagerungen der verschiedenen Signale. Deshalb mussten geeignete Anregungswellenlängen bestimmt werden um die verschiedenen Spezies in der Flamme selektiv nachzuweisen. In der 210 kW Erdgasflamme konnten so die Temperatur, Temperaturschwankungen, Majoritätsspezies N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 und H_2O ; die Schadstoffe NO und CO; und die Radikale CH und OH bestimmt werden. CN und C_2 lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

9. Literatur

- [1] Eckbreth A. C.: Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species. Gordon and Breach Science Publishers SA, 1996.
- [2] Kohse-Höinghaus K.: Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems. Prog. Energy Combust. Sci. 20, 1994.
- [3] Rothe W., Andresen P.: Application of tunable excimer lasers to combustion diagnostics: a review. Applied Optics Vol. 36 No. 18, 1997.
- [4] Kohse-Höinghaus K., Jeffries J. B.: Applied Combustion Diagnostics. Combustion: An International Series, 2002.
- [5] Mayinger F.: Optical Measurements. Techniques and Applications. Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [6] Stocker R., Karl J., Hein D.: Fluorescence spectroscopic measurements in methane/air and hydrogen/oxygen atmospheric pressure flames in the excitation wavelength range of 303 nm to 240 nm. 10th Int. Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lissabon 2000.
- [7] Stocker R., Karl J., Hein D.: OH LIF in atmospheric pressure flames excited by a tunable OPO (Type II) laser system. Proceedings of PSFVIP-3, USA 2001.
- [8] Stocker R., Harlfinger J., Karl J., Hein D.: Laseroptische Messungen an Erdgasflammen bei variabler Wärmeabfuhr. 20. Deutscher Flammentag, Essen, 2001