

**Untersuchungen zur Chemie-Turbulenz-Wechselwirkung
an eingeschlossenen verdrallten Erdgas/Luft-
Diffusionsflammen**

**Laserspektroskopische Bestimmung der Temperatur- und
Speziesverteilungen mit Einzelpulsanregung**

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl. Phys. Olaf Keck

aus Osten an der Oste

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Manfred Aigner

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. Egon Hassel

Tag der mündlichen Prüfung: 12.Dezember 2001

Institut für Verbrennungstechnik
des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V.
Stuttgart

2002

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Verzeichnis der verwendeten Symbole	3
Zusammenfassung	5
Abstract	8
1. Einleitung	
1.1 Motivation	9
1.2 Zielsetzung der Arbeit	10
1.3 Stand der Messtechnik und Literaturüberblick	12
2. Messobjekt	
2.1 Aufbau der TECFLAM-Brennkammer und des Drallbrenners	17
2.2 Erdgas- und Luftzufuhr	19
2.3 Generelles Strömungsfeld von Drallflammen	20
3. Raman-Messtechnik	
3.1 Grundzüge der spontanen Raman-Streuung	22
3.2 Temperaturbestimmung	25
3.3 Bestimmung des Mischungsbruches	26
3.4 Aufbau der Raman-Apparatur	28
3.5 Kalibriermessungen	32
3.6 Raman-Messungen und Auswertung	38
3.7 Fehlerbetrachtungen zu den Messungen	43
4. Allgemeine Flammenstruktur der TECFLAM-Drallflamme	
4.1 PLIF an dotiertem NO als Brennstoffindikator	50
4.2 PLIF an OH	52
4.3 Zeitaufgelöste Messung der Flammenemissionen	54
4.4 Gemittelte und entabelte Flammenemissionen	56
4.5 Brennernahes Strömungsfeld der TECFLAM-Drallflamme	58

5. Ergebnisse der Raman-Messungen	
5.1 Radiale Profile der Temperatur, des Mischungsbruches und der Molenbrüche	60
5.2 2D-Darstellungen der Temperatur und des Mischungsbruches	67
5.3 Thermochemischer Zustand der Flamme	71
6. Einfluss der Drallzahl	
6.1 Chemilumineszenz-Untersuchungen an Flammen unterschiedlicher Drallzahl	95
6.2 Raman-Messungen an Flammen unterschiedlicher Drallzahl	98
7. Resümee	105
8. Anhang	107
9. Summary	111
10. Literaturverzeichnis	123

Nomenklatur

Verwendete Symbole (Einheiten gemäß SI-System):

D	Durchmesser
D_i	Innendurchmesser
D_a	Außendurchmesser
E	Energie
E_{aS}	Energie des gestreuten Lichtquants der anti-Stokes-Streuung
E_L	Energie des bei der Streuung anregenden Lichtquants
E_S	Energie des gestreuten Lichtquants der Stokes-Streuung
E_R	Energie des gestreuten Lichtquants der Rayleigh-Streuung
f	Mischungsbruch
$f_{\text{stöch}}$	Stöchiometrischer Mischungsbruch
f	Brennweite
f_{ij}	Funktion des Übersprechens
F_i	Bandwidth-Factor der molekularen Spezies i
G_i	Kalibrierfaktor der molekularen Spezies i
h	Axiale Messposition
I_i	Raman-Signal der molekularen Spezies i
I_i^*	Detektiertes Signal der molekularen Spezies i
J	Rotationsquantenzahl
k_i	Faktor aus Konstanten zur Kalibrierung der molekularen Spezies i
L	Länge des Messvolumens
m	Faktor der Bildvergrößerung
n	Gesamtteilchenzahldichte
N	Anzahl der Messungen
n_i	Teilchenzahldichte der molekularen Spezies i
p	Druck
P_i	Leistung des detektierten Streulichts der molekularen Spezies i
P_L	Laserleistung
q	Quantenausbeute des Detektors
r	Radiale Messposition
Re	Reynoldszahl
S	Drallzahl
T	Temperatur
v	Geschwindigkeit

ν	Vibrationsquantenzahl
W_i	Atommasse des Elements i
X_i	Molenbruch der Spezies i
Z_i	Elementmassenbruch der atomaren Spezies i
Φ	Stöchiometrie
ε	Effizienz des optischen Nachweissystems
$d\sigma_i/d\Omega$	Differentieller Streuquerschnitt
λ	Luftzahl
ν_i	Wellenzahl eines Vibrationsübergangs i
σ	Streuquerschnitt
σ	Standardabweichung
ξ	Verstellwinkel
Ω	Raumwinkel

Verwendete Konstanten:

c	Lichtgeschwindigkeit	$2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
k	Boltzmann-Konstante	$1,38 \cdot 10^{-28} \text{ JK}^{-1}$

Verwendete Abkürzungen:

CCD	Charge Coupled Device
CFD	Computational Fluid Dynamics
cw	Continues Wave
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
EBI	Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe
EKT	Energie und Kraftwerkstechnik der Technischen Universität Darmstadt
LDA	Laser-Doppler-Anemometrie
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PCI	Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
PDF	Probability Density Function
PLIF	Planare Laser-induzierte Fluoreszenz
RMS	Root Mean Squares
TECFLAM	Technische Flammen
TNF	Turbulent Nonpremixed Flames

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die detaillierte und quantitative Charakterisierung praxisrelevanter Drallflammen mit laserspektroskopischen Messmethoden. Die Hauptziele der Untersuchungen lagen in der Realisierung einer Brennkammer im halbtechnischen Maßstab zum Betrieb von genau definierten, eingeschlossenen Standard-Drallflammen und einer umfassenden experimentellen Analyse der Verbrennungsvorgänge. Die gemessenen Datensätze dienen zum einen dem verbesserten Verständnis der komplexen physikalischen und chemischen Abläufe in verdrallten Flammen und zum anderen als Datenbasis für den Vergleich mit Ergebnissen aus Simulationsrechnungen. Die Untersuchungen wurden an turbulenten, verdrallten Erdgas/Luft-Diffusionsflammen mit einer thermischen Leistung von 150kW durchgeführt, an denen innerhalb des TECFLAM-Projektes verschiedene Arbeitsgruppen einander ergänzende Messtechniken zur genauen Charakterisierung der Flammen einsetzten.

Die Aufgaben dieser Arbeit lagen einerseits in dem Aufbau und der Inbetriebnahme der Brennkammer und der Adaptierung der Messtechnik und andererseits in der Durchführung der Messungen und der anschließenden Analyse der Resultate. Die Ziele bestanden im Einzelnen in der Bestimmung der Flammenstruktur, des Mischverhaltens der Gase, der Temperatur- und Konzentrationsverläufe und insbesondere in der Auswirkung von Effekten der Chemie-Turbulenz-Wechselwirkung.

Untersuchungen mit planarer Laser-induzierter Fluoreszenz (PLIF) an OH und an NO, welches dem Erdgas als Brennstoffindikator hinzugefügt wurde, lieferten zusammen mit Chemilumineszenz-Aufnahmen wichtige Informationen über die Strukturen der Reaktionszonen, der Mischung und des allgemeinen Flammenverhaltens, die für die spätere Interpretation der Verbrennungsvorgänge von großer Bedeutung sind. Der Hauptteil der experimentellen Untersuchungen bestand aus Einzelpulsmessungen der spontanen Raman-Streuung, mit denen korrelierte Ergebnisse über die Temperatur, Konzentrationen der Hauptspezies und dem daraus abgeleiteten Mischungsbruch gewonnen werden konnten. Der Mischungsbruch ist dabei von fundamentaler Bedeutung, da er neben der grundlegenden Charakterisierung einer Flamme auch eine (ortsunabhängige) Betrachtung des thermochemischen Zustandes erlaubt und so für den Vergleich mit Modellrechnungen von großer Aussagekraft ist.

Zur Durchführung des Experimentes wurde eine Laser-Raman-Messanlage an die eingeschlossene Drallflamme adaptiert. Wichtigster Bestandteil dieses Systems war ein blitzlampengepumpter Farbstofflaser, der bei einer Wellenlänge von 489nm und Pulslängen von 2-3 μ s Pulsenergien bis zu 3J lieferte. Die Nachweiseite wurde hinsichtlich einer maximalen Effizienz modifiziert und die Auswerteprozeduren optimiert und erweitert, um eine möglichst hohe Genauigkeit der Messergebnisse zu erzielen.

Es wurden an drei Flammenkonfigurationen (gleicher globaler Luftzahl und thermischer Leistung und den Drallzahlen $S=0,9$, $1,4$ und $1,8$) an jeweils ca. 120 Messpositionen je 300 Einzelpulsmessungen durchgeführt. Aus den gemessenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDFs) der Temperatur, des Mischungsbruches und der Speziesverteilung konnten neben den Mittelwerten und Fluktuationen auch Korrelationen zwischen den unterschiedlichen Messgrößen abgeleitet werden. Diese Ergebnisse lieferten einen genauen Aufschluss über den thermochemischen Zustand der Flamme und deckten Effekte auf, die durch Mischprozesse, Chemie-Turbulenz-Wechselwirkung und Wärmeverluste hervorgerufen wurden.

Zur Betrachtung der globalen Zustände der Flammen wurden aus den punktförmig ermittelten Messwerten (Mittelwert und Fluktuation) der Temperatur und des Mischungsbruches durch Interpolation flächenhafte Verteilungen erzeugt. Aus diesen zweidimensionalen Darstellungen ließen sich die einzelnen Regionen der Flamme (Mischzonen und Rezirkulationszonen) lokalisieren und charakterisieren. Die innere Rezirkulationszone zeigte dabei nah-stöchiometrische bis leicht brennstoffreiche Gemische mit Temperaturen nahe des adiabatischen Gleichgewichtes. Diese Zone reicht stromaufwärts bis zum Brennermund und ist für die Stabilität der Flamme verantwortlich. In der äußeren Rezirkulationszone entsprach der gemessene Mischungsbruch in weiten Teilen dem der globalen Luftzahl, und es konnte eine Temperaturabsenkung der Gemische aufgrund von Wärmeverlusten durch Strahlung und Wandkontakt von bis zu 800K beobachtet werden. Die höchsten Gradienten und Fluktuationen der Temperatur befanden sich in der Scherschicht zwischen Erdgas und innerer Rezirkulationszone, die höchsten Mischungsbruchgradienten in der Scherschicht zwischen dem Erdgas- und dem außen liegenden Luftstrom. In dieser Scherschicht konnten außerdem durch Aufnahmen der Chemilumineszenz die Reaktionszonen lokalisiert werden. Ein wichtiges Ergebnis hierbei war, dass die Verbrennungsreaktionen aufgrund von Einflüssen des Strömungsfeldes bei der Drallzahl $S=0,9$ erst in einer Höhe von ca. 20mm über dem Brennermund einsetzten und dass die Verzögerung der Reaktionsprozesse mit der Drallzahl variierte. Die Messungen zeigten zudem, dass durch die Verdrallung des Luftstroms eine sehr schnelle Mischung von Erdgas und Luft erzielt wird und dass die Effizienz der Mischung mit zunehmender Drallzahl steigt. Mit Hilfe der Korrelationen der simultan detektierten Messgrößen konnte darüber hinaus der thermochemische Zustand innerhalb der einzelnen Zonen der Flamme analysiert werden. Die Gebiete der Mischung und Verbrennung sind sehr deutlich durch die Interaktion zwischen dem turbulenten Strömungsfeld und der chemischen Reaktion geprägt. Hier finden sich neben ausreagierten Gasen ebenso nicht-reagierte und teilweise-reagierte Gemische, die auf lokale Flammenlöschung und Zündverzug schließen lassen.

Die Messresultate bilden, zusammen mit Geschwindigkeitsfeldern, einen umfassenden und genauen Datensatz aus Standard-Drallflammen. Das Prinzip der Standard-Flammen spielt für das Verständnis dieser Art von Verbrennungssystemen und für die Weiterentwicklung von CFD-Codes eine wichtige Rolle. Die Verfügbarkeit der Datensätze im Internet [TEC. web] ermöglicht es allen interessierten Arbeitsgruppen, die Messdaten für den Vergleich mit Simulationsrechnungen zu nutzen.

Abstract

Swirling flows allow a fast and efficient mixing of fuel and oxidizer and are, thus, often applied in practical combustion systems. On the other hand, a number of problems arise in the numerical simulation of these flames and the improvement of Computational Fluid Dynamics (CFD) codes is a challenge in modern combustion research. The main goal of this work has been a qualitative and quantitative experimental characterisation of confined swirling natural gas/air diffusion flames (with a thermal load of 150kW) using different laser techniques in order to generate a database for the validation of CFD codes and for a better understanding of swirl stabilized flames.

In order to visualize the structure of the flames, qualitative two-dimensional laser-induced fluorescence (LIF) was used. The single-pulse 2D LIF images of OH show strong corrugations of different zones in the flames, i.e., an inner and outer recirculation zone and a mixing zone. The fuel distribution and fuel/air mixing were investigated by 2D LIF of NO, which was seeded to the natural gas.

The main part of the investigation concerned quantitative single-pulse laser measurements of spontaneous Raman scattering to determine simultaneously the temperature T , the mixture fraction f , and the species concentrations of CO_2 , O_2 , CO , N_2 , CH_4 , H_2O , and H_2 . The main problems in adapting the measuring technique to the flames and combustion chamber are described and solved in this work, i.e., the influence of the correction of signal background caused by laser-induced fluorescence from polycyclic hydrocarbons and the heat transfer to the surrounding optics. The results consist of the joint probability density functions (PDFs) of the measured quantities. The spatial distributions of the mean values and rms fluctuations reflect the flame behaviour in the different zones: the inner recirculation zone is characterized by hot, neat stoichiometric combustion products, the zone of mixing and reaction by strong turbulent fluctuations of T and f , and the outer recirculation zone by a homogeneous mixture of exhaust gas at chemical equilibrium but reduced temperature.

A deeper insight into the turbulence-chemistry interaction and the thermochemical state of the flames was gained from the correlations between various quantities. The scatterplots of temperature versus mixture fraction revealed, for instance, the coexistence of unreacted fuel and oxidizer, even for stoichiometric mixtures. Furthermore, the temperature reduction due to radiation, flame stretch, and wall contact could be quantified from these correlations.

1. Einleitung

1.1 Motivation

Die Verbrennung fossiler Brennstoffe deckt nach wie vor den Hauptanteil des Primärenergiebedarfs in der Bundesrepublik Deutschland. So wurde der Primärenergiebedarf 1995 in Deutschland zum überwiegenden Teil (40%) durch Mineralöle gedeckt. Stein- und Braunkohlen trugen mit ca. 27% und Naturgase mit ca. 20% zur Deckung des Energiebedarfs bei. Weitere 10% wurden durch den Einsatz von Kernenergie und 3% durch erneuerbare Energiequellen (Wasserkraft, Windenergie, Biomasse usw.) aufgebracht [Umw. web].

Die begrenzten Ressourcen der fossilen Brennstoffe sowie Sicherheitsaspekte und die in zunehmenden Maßen schädlichen Umwelteinflüsse erfordern ein detailliertes Verständnis der bei der Verbrennung ablaufenden Prozesse. Nur so können die Verbrennungsprozesse hinsichtlich des Wirkungsgrades, der Schadstoffbildung und der Sicherheitsaspekte optimiert und Brennräume weiterentwickelt werden.

Eine besondere Bedeutung in der industriellen Verbrennung haben verdrallte, nicht-vorgemischte Flammen, da mit ihnen u.a. eine gute Zündstabilität, weite Regelungsbereiche des Brennerbetriebes und kurze Ausbrandstrecken bei hohen thermischen Leistungen erreicht werden können [Leuckel97]. So werden Drallbrenner in industriellen Produktionsöfen, Kraftwerksskesseln und Industriedampferzeugern ebenso eingesetzt wie als Gebäudeheizungs-Brenner oder in Gasturbinen-Brennkammern. Die erzielten Wärmeumsätze reichen dabei von einigen kW (Kleinbrenner im gewerblichen oder im Gebäudeheizungs- und Wohnbereich) bis hin zu einigen 10MW in Kraftwerken oder Großgasturbinen. Es stehen Drallbrenner für alle Brennstoffkategorien (Brenngase, Flüssigbrennstoffe, Staubkohle) zur Verfügung und stellen das in der technischen Anwendung weitaus überwiegende Brenner-Funktionsprinzip dar.

Bisherige Forschungsvorhaben auf dem Gebiet der verdrallten Verbrennung beschränkten sich größtenteils auf empirische Vorgehensweisen, die unmittelbar auf anwendungstechnisch wichtige Flammen und Verbrennungseigenschaften gerichtet waren. Trotz zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet des Drallbrenners in den letzten 30 Jahren blieben Fragen über flammeninterne Wirkungsmechanismen und Einflüsse der Regelungsparameter auf Flammenlöschung und Schadstoffausstoß weitgehend ungeklärt. Tiefere experimentelle Untersuchungen der Verbrennungs- und Strömungsvorgänge können einen Beitrag zum besseren Verständnis dieser Aspekte leisten und somit bei der Auslegung neuer Brennräume ebenso helfen wie die numerische Simulation.

Leistungsfähigere Flammenmodelle und massiv gesteigerte Rechnerleistungen der jüngsten Vergangenheit haben zu verbesserten Vorhersagen in der technischen Verbrennung geführt. Allerdings beschreiben heutige Standard-Algorithmen die komplexe Strömung verdrallter Flammen nur unzureichend für die detaillierte Simulation und müssen weiterhin verbessert und durch experimentelle Ergebnisse an Labor- und halbtechnischen Flammen validiert werden. Aus diesem Grund kann auf experimentelle Ergebnisse zum Verständnis verdrallter Flammen und zur Weiterentwicklung der numerischen Simulation nicht verzichtet werden.

Die Laserspektroskopie bietet ein über die Grenzen der klassischen Messverfahren hinausgehendes Instrument für Untersuchungen an verdrallten und turbulenten Flammen. Mit ihr können berührungslose Messungen durchgeführt werden, bei denen komplexe Strömungsvorgänge und chemische Reaktionsabläufe ungestört bleiben. Mit ihrer hohen räumlichen und zeitlichen Auflösung kommen sie in Bereiche der Mikrostrukturen der turbulenten Strömung und können Effekte wie Flammenstreckung und Flammenlöschung aufzeigen.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Bereitstellung umfassender Datensätze für Konzentrationen und Temperaturen aus verdrallten Standardflammen bei Atmosphärendruck als Grundlage der Validierung von Flammenmodellen. Darüber hinaus sollte die Arbeit einen Beitrag für das allgemeine Verständnis verdrallter Flammen liefern und Aspekte der Chemie-Turbulenz-Wechselwirkung aufzeigen. Die Arbeit war Teil eines TECFLAM-Projektes (technische Flammen, [TEC. web]), dessen Ziel es war, die als Standardflammen definierten eingeschlossenen Erdgas/Luft-Diffusionsflammen möglichst genau zu charakterisieren. Dazu wurde der TECFLAM-Drallbrenner entwickelt und an 4 verschiedenen Instituten baugleich installiert. An diesen Instituten wurden mit unterschiedlichen, sich ergänzenden Messtechniken Untersuchungen an vorher genau definierten Flammen durchgeführt. Tabelle 1.1 stellt die Institute und die durchgeführten Messungen zusammen.

Messgrößen	Messmethoden	Institute
Geschwindigkeiten	Laser-Doppler-Anemometrie	EKT, EBI
Temperatur und Hauptspezieskonzentrationen	Spontane Raman-Streuung	DLR
Temperaturverteilungen	Rayleigh-Streuung	PCI
Temperatur	Thermoelemente	EBI
Spezieskonzentrationen	Probenentnahme	EBI
OH-, NO- und CH ₂ O-Verteilungen	Planare Laser-induzierte Fluoreszenz	PCI
2D-Strukturanalysen	Planare Laser-induzierte Fluoreszenz	DLR, PCI

Tab. 1.1 Durchgeführte Untersuchungen an der TECFLAM-Standardbrennkammer.

EBI: Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe

EKT: Energie- und Kraftwerkstechnik der Technischen Universität Darmstadt

DLR: Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart

PCI: Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

In dieser Arbeit sollten mit Hilfe der spontaner Raman-Streuung im Laser-Einzelpulsverfahren die Konzentrationen der Hauptspezies CO₂, O₂, CO, N₂, CH₄, H₂O und H₂ sowie die Temperatur in punktförmigen Messungen simultan bestimmt werden. Durch die gleichzeitige Detektion aller Hauptspezies ist außerdem die Bestimmung des Mischungsbruches möglich, eine Größe, die für die Charakterisierung der Flamme und den Vergleich mit Modellrechnungen von fundamentaler Bedeutung ist. Ein weiterer Vorteil der simultanen Detektion liegt in der Erfassung der Korrelationen zwischen den einzelnen Messgrößen, durch die der thermochemische Zustand (Temperatur und chemische Zusammensetzung) der reagierenden Gase charakterisiert werden kann. Die Kenntnis des thermochemischen Zustandes ist für die Beurteilung des Flammenverhaltens von zentraler Bedeutung und gibt Aufschluss über den Reaktionsfortschritt, lokale Flammenlöschung und andere Effekte der Chemie-Turbulenz-Wechselwirkung.

Es sollten die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDFs) der einzelnen Messgrößen ermittelt werden, die aus Serien von Einzelpulsmessungen bestimmt werden können. Die PDFs enthalten die Informationen über Mittelwerte, Fluktuationen, höhere statistische Momente und Korrelationen der Messgrößen. Diese Ergebnisse liefern einen Einblick in die globalen Zustände der Flammen und ergeben zusammen mit den gemessenen Geschwindigkeitsfeldern eine detaillierte Charakterisierung turbulenter, nicht vorgemischter Flammen und somit eine Basis zum Test und zur Entwicklung der Qualität und Leistungsfähigkeit moderner CFD-Codes (Computational Fluid Dynamics-Codes), wie sie zur Beschreibung von Verbrennungsprozessen verwendet werden.

Zusätzliche qualitative Messungen zwei-dimensionaler OH- und NO-Verteilungen mittels planarer Laser-induzierter Fluoreszenz (NO wurde dem Erdgas als Brennstoffindikator hinzugefügt) und Momentaufnahmen des Flammeneigenleuchtens (Chemilumineszenz) mit einer CCD-Kamera sollten Aufschluss auf räumliche Strukturen innerhalb der Flamme geben. So konnten die Bereiche der Brennstoffeinemischung und der Flammenfronten ebenso lokalisiert und räumlich aufgelöst werden wie die Bereiche hoher Temperaturgradienten und lokaler Flammenlöschung.

1.3 Stand der Messtechnik und Literaturüberblick

Die spontane Raman-Streuung ermöglicht als nicht-resonanter Prozess die simultane Erfassung verschiedener Messgrößen. Als Nachteil gegenüber den resonanten Verfahren, wie z.B. der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF), müssen allerdings geringe Signalintensitäten aufgrund kleiner Streuquerschnitte in Kauf genommen werden. Aus diesem Grund werden bei der spontanen Raman-Streuung hohe Energien des Laserlichts im Messvolumen benötigt, um ausreichend Signal für die Detektion zu generieren. Dabei erfordern zeitaufgelöste Untersuchungen in turbulenten Systemen den Einsatz gepulster Laser, bei denen mit jedem Laserpuls eine vollständige Messung (Einzelpulsmessung) durchgeführt wird. Die Pulsdauern, die je nach Lasersystem zwischen 5ns und 3 μ s variieren, sind dabei kurz gegenüber den Zeitskalen der turbulenten Prozesse, sodass mit jeder Einzelpulsmessung eine Momentanaufnahme der Flamme erzielt wird. Die hohen Pulsenergien des Lasers, die für eine ausreichende Signal-erzeugung notwendig sind, führen jedoch leicht zu Gasdurchbrüchen (Plasmabildung) bei der Fokussierung des Laserstrahls auf ein Messvolumendurchmesser von 0,5 bis 1mm.

Erst lange nach der Entdeckung des Raman-Effekts 1928 [Raman28] konnte mit der Entwicklung leistungsstarker Laser die Raman-Streuung erfolgreich an Verbrennungssystemen eingesetzt werden. In der Literatur werden verschiedene Ansätze für die Anwendung der spontanen Raman-Streuung in der Verbrennungsforschung mit ihren speziellen Vor- und Nachteilen beschrieben.

Erste Raman-Messungen wurden mit Hilfe eines blitzlampengepumpten Farbstofflasers mit $\lambda=488\text{nm}$ (1Hz Pulsfrequenz, ca. 1J Pulsenergie) an schwach turbulenten Wasserstoff/Luft-Freistrahlfammen durchgeführt [Drake81]. Diese Farbstofflaser ermöglichen durch ihre relativ langen Pulsdauern (im μ s-Bereich) hohe Energien in ein kleines Messvolumen zu fokussieren, ohne Gasdurchbrüche zu erzeugen. Drake et al. detektierten mit Photomultipliern das N_2 -Stokes und das N_2 -anti-Stokes Raman-Signal und ermittelten aus deren Verhältnis die Temperatur im Einzelpuls. Später wurden weitere Photomultiplier für den Nachweis von O_2 und für die Detektion des Rayleigh-Signals zur zusätzlichen Temperaturbestimmung hinzugefügt [Drake82].

Dibble et al. [Dibble84] erweiterten eine Rayleigh-Messanlage durch Hinzufügen der entsprechenden Photomultiplier zu einer Raman-Anlage und kombinierten sie erstmals mit einer weiteren Lasermesstechnik, der Laser-Doppler-Anemometrie (LDA), zur korrelierten Messung von Spezieskonzentrationen und Strömungsgeschwindigkeiten. Die Messungen wurden dabei an einer mit Argon verdünnten H_2 /Luft-Diffusionsflamme durchgeführt. Als Anregungsquelle diente wiederum ein blitzlampengepumpter Farbstofflaser, der bei einer Wellenlänge von $\lambda=532\text{nm}$ betrieben wurde (ca. 2J Pulsenergie). Weitere Beispiele für Raman-Messungen mit blitzlampengepumpten Farbstofflasern an turbulenten H_2 /Luft-Diffusionsflammen bestätigten die Leistungsfähigkeit derartiger Messanlagen [Pitz86, Magre88, Pruck.92 und Meier96/1].

Ein wichtiger Schritt bei der Weiterentwicklung der Messtechnik bestand in der Anwendung spontaner Raman-Streuung an Methan/Luft-gefeuerten Flammen, die gegenüber H_2 /Luft-Flammen eine wesentlich komplexere Chemie aufweisen und deutlich höhere Strahlungsemissionen zeigen. Verantwortlich hierfür sind die in den heißen brennstoffreichen Gebieten vorhandenen Rußvorläufer (polyzyklische Kohlenwasserstoffe, PAHs). Sie emittieren unter Einfluss von Laserlicht breitbandige Fluoreszenzstrahlung, die als Untergrund in den Raman-Signalen zum Teil erhebliche Korrekturen erforderlich macht. Nachdem die ersten Korrekturverfahren von Dibble et al. [Dibble87] erfolgreich angewandt wurden, sind zahlreiche Messungen von dieser Gruppe an Freistrahlfammen durchgeführt worden, die mit Methan oder Methanol betrieben wurden [z.B. Masri87, Masri88/1 und Masri88/2]. Diese Untersuchungen lieferten zum ersten Mal einen tieferen Einblick in die Wechselwirkung zwischen einem turbulenten Strömungsfeld und der Chemie kohlenstoffhaltiger Brennstoffe. Weitere Messungen an turbulenten CH_4 -Freistrahlfammen wurden danach auch in anderen Arbeitsgruppen durchgeführt [z.B. Bergm.98].

Neben den blitzlampengepumpten Farbstofflasern wurden auch im UV emittierende Excimer-Laser für Messungen der Raman-Streuung eingesetzt. Abgesehen von der großen Verfügbarkeit bieten sie den Vorteil erhöhter Signalintensitäten aufgrund der λ^{-4} -Abhängigkeit der Raman-Streuquerschnitte von der Anregungswellenlänge gegenüber den im sichtbaren Spektralbereich emittierenden Farbstofflasern. So wurden Raman-Messungen mit KrF-Excimer-Lasern bei $\lambda=248\text{nm}$ [Pitz90, Shirley90, Wehrm.92] und mit XeCl-Excimer-Lasern bei $\lambda=308\text{nm}$ an H_2 -Flammen [Lipp93] und an CH_4 -Flammen [Hassel93] durchgeführt. Allerdings erhöhte sich der experimentelle Aufwand in der Durchführung und Auswertung dieser Experimente. So wurde der Einsatz spezieller UV-Quarzoptiken notwendig, und es zeigte sich ein erhöhter Signaluntergrund, der durch Fluoreszenzanregungen, insbesondere der OH-Radikale, hervorgerufen wurde. Außerdem konnten die einzelnen Raman-Banden bei der Verwendung breitbandiger Excimer-Laser nur schlecht voneinander getrennt werden. Aus diesem Grund werden heute von den Excimer-Lasern, trotz der erhöhten Signalintensitäten, nur noch KrF-Laser in der schmalbandigen Version zur Raman-Streuung in Flammen eingesetzt.

Bei Pulslängen von ~ 20 ns und Pulsenergien von 200–400 mJ ergibt sich durch den Einsatz von Excimer-Lasern ein weiterer Nachteil. Bei starker Fokussierung erreichen die Energiedichten des Laserstrahls die Grenze für Gasdurchbrüche und können im Fall von eingeschlossenen Flammen sehr schnell zur Zerstörung von Fenstern führen.

Seit der Entwicklung leistungsstarker Nd:YAG-Laser wurde auch dieser Lasertyp mit seiner frequenzverdoppelten Strahlung bei $\lambda=532$ nm für die Laser-Raman-Streuung eingesetzt. Der Nachteil der kurzen Pulsdauern von ca. 6 ns (Gasdurchbrüche, siehe oben) kann dabei durch Pulsstrecke ausgeglichen werden [Nguyen96, Barlow98]. Dem Signalverlust durch die relativ lange Wellenlänge stehen hohe Pulsenergien (bis ca. 1 J/Puls) und eine einfache Handhabung des Lasersystems gegenüber.

Kombinierte Messungen mit Raman/Rayleigh-Streuung und Laser-induzierter Fluoreszenz am OH-Radikal wurden erstmals von Barlow et al. [Barlow89] durchgeführt. Der Vorteil dieser Kombination ist die Möglichkeit einer quantitativen Auswertung der OH-LIF-Signale unter Berücksichtigung der thermischen Besetzungsverteilung (Boltzmann-Faktor), des Quenchings (Fluoreszenzlöschung durch Molekülstöße) und der spektralen Linienverbreiterung, da die Raman-Rayleigh-Messungen die notwendigen Informationen über die Gaszusammensetzung und die Temperatur im Messvolumen liefern. Barlow et al. [Barlow90/1] führten diese Untersuchungen zunächst an mit Argon verdünnten H_2 /Luft-Diffusionsflammen, später auch an verdünnten Methan- und Propan/Luft-Diffusionsflammen durch [Barlow90/2, Barlow91 und Starner90]. Als Lasersystem für die Raman/Rayleigh-Streuung wurde ein blitzlampengepumpter Farbstofflaser bei einer Wellenlänge von 532 nm betrieben. Weitere Kombinationen umfassten simultane Messungen mit Raman/Rayleigh und CO-LIF [Barlow93, Barlow94], NO [Meier96/2, Neuber98, Carter94] oder die gleichzeitige Detektion Raman/Rayleigh und LIF an OH, NO und CO [Meier00/1, Nooren00]. Für einen Überblick der Raman-Messungen an turbulenten Flammen sei hier auf die Übersichtsartikel von Masri et al. und Hassel et al. verwiesen [Masri96, Hassel00].

Neuere Entwicklungen der Raman-Messtechnik führten zu eindimensionalen Messungen. So wurden bereits 1D-Raman/Rayleigh-Messungen mit Hilfe eines KrF-Lasersystems an H_2 /Luft-Freistrahlfammen [Nandula92, Nandula95, Brockh.95] und mit der frequenzverdreifachten Strahlung eines Nd:YAG-Laser bei 355 nm an laminaren, vorgemischten CH_4 -Flammen [Rabenst.98] durchgeführt. Chen et al. [Chen97] erweiterten diese eindimensionale Messtechnik mit OH-LIF und Ebersohl et al. [Ebers.98] verwendeten frequenzverdoppeltes Nd:YAG-Laserlicht zur Untersuchung von $CH_4/N_2/O_2$ -Flammen. Diese Messanordnungen haben den Vorteil, dass mit jedem einzelnen Laserpuls radiale Teilprofile gemessen werden und somit eine Komponente der räumlichen Struktur und der Gradienten der Messgrößen erfasst werden. Für diese Messungen müssen neben einer fehlerfreien Abbildungsoptik ein abbildender Spektrograph zur Wellenlängendispersion und eine CCD-Kamera als Detektor eingesetzt werden. Dieses ist meistens mit Einschränkungen des zu

erfassenden Raumwinkels der Detektion und einer Verringerung der spektralen Auflösung verbunden, so dass die Signalqualität im Vergleich zu punktförmigen Messungen etwas abnimmt.

Zweidimensionale Messungen wurden ebenfalls durchgeführt. Es konnten in Methan-Flammen die Temperaturen aus der Rayleigh-Streuung und die CH_4 -Dichte aus der Raman-Streuung zweidimensional ermittelt werden [Long85]. Dazu wurde das Laserlicht (200mJ bei 440nm) eines blitzlampengepumpten Farbstofflasers durch eine besondere Spiegelanordnung wiederholt in das Messvolumen reflektiert. Die reflektierten Strahlen bildeten eine Art Laser-Lichtband, dessen Pulsenergie um den Faktor 30 höher war als die entsprechende Pulsenergie eines Lichtbandes, das mit einer herkömmlichen Strahlaufweitung mit Hilfe von Zylinderlinsen erzeugt wurde. Der Mischungsbruch wurde in diesen Messungen mit einem vereinfachten chemischen Modellansatz berechnet. Um den Mischungsbruch genauer bestimmen zu können, nahmen Fielding et al. [Field.98] zu den Raman-Signalen des Brennstoffs zusätzlich das Raman-Signal von Stickstoff auf. Kelman et al. [Kelman97] erweiterten ihre 2D-Raman/Rayleigh-Apparatur (blitzlampengepumpter Farbstofflaser bei 532nm und 3J/Puls) mit einer OH-LIF Anordnung und konnten so die zweidimensionalen OH-Verteilungen anhand der Temperatur- und Mischungsbruchdaten quantifizieren. Mit der 2D-Raman-Messtechnik ist es nicht möglich, alle Hauptspezies simultan zu bestimmen, da die Trennung der jeweiligen Raman-Signale durch optische Filter erfolgen muss. Zudem sind die Signalintensitäten aufgrund der geringen Laserintensität pro Fläche deutlich schwächer als bei punktförmigen oder eindimensionalen Messungen, sodass diese Technik bisher nur an kleinen Laborflammen angewandt wurde.

Weniger zahlreich sind Anwendungen der Laser-Raman-Streuung in Flammen mit komplexeren Strömungsfeldern. Correa et al. [Correa94] setzten die Raman-Streuung z.B. an Staukörper-stabilisierten CH_4 -Flammen ein, und Dally et al. [Dally96] kombinierten die Raman-Streuung mit NO-LIF-Messungen ebenfalls an Staukörper-stabilisierten Flammen, die mit verschiedenen kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen betrieben wurden. Grünefeld et al. [Grünef.94] führten eindimensionale Raman-Messungen an Spray-Flammen durch und untersuchten wie auch Knapp et al. [Knapp96] die motorische Verbrennung an einem 4-Zylinder-Motor mit optischem Zugang. Bei diesen Messungen wurden KrF-Excimer-Laser (248nm) eingesetzt, deren Laserpulse einen starken Signaluntergrund durch Fluoreszenz-anregung von O_2 und Kohlenwasserstoffen bewirkten. Die Intensität des Fluoreszenz-Streulichts konnte dabei größer sein als das zu detektierende Raman-Streulicht. Um trotzdem Raman-Messungen durchführen zu können, wurden die Polarisations-eigenschaften der verschiedenen Streuprozesse ausgenutzt. Während bei der Fluoreszenzstrahlung die angeregten Moleküle unpolarisiertes Licht emittieren, ist das Licht durch die Raman-Streuung bei Einsatz polarisierter Laserstrahlung ebenfalls weitestgehend polarisiert. Zur Trennung des unpolarisierten Fluoreszenzuntergrundes von den polarisierten Raman-Signalen wurde in den

Messungen das gestreute Licht von zwei CCD-Kameras aufgezeichnet, die das Licht unterschiedlicher Polarisationsrichtungen detektierten. Eine Kamera zeichnete dabei das überlagerte Signal aus Raman-Streuung und Fluoreszenz auf, und eine zweite detektierte das dazu senkrecht polarisierte Signal, also Anteile der reinen Fluoreszenzstrahlung. Somit konnte der Signaluntergrund aus dem Raman-Signal subtrahiert und die bereinigten Messdaten ausgewertet werden.

Raman-Messungen an Brennkammern mit technischer Relevanz wurden u.a. von Yeralan et al. [Yeralan97] an einer Raketen-Modellbrennkammer (LOX/GH₂) bei einem Druck von ca. 10bar und von Gittins et al. [Gittins00] an verdrahten Methan-, Heptan-, und JetA-Brennstoff-Flammen in einer Gasturbinen-Modellbrennkammer bei bis zu 15bar durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde das Raman-Einzelpuls-Verfahren erstmals an einer eingeschlossenen, atmosphärischen Erdgas/Luft-Flamme mit einer thermischen Leistung von 150kW erfolgreich angewandt und damit demonstriert, dass die Laser-Raman-Streuung auch in halbtechnischen Flammen in Brennräumen quantitative Ergebnisse liefern kann.

In den zitierten Arbeiten konnten mit spontaner Raman-Streuung detaillierte Informationen über Mischungsvorgänge und Verbrennungsabläufe gewonnen werden. Insbesondere haben Raman-Messungen entscheidend dazu beigetragen, dass einige ausgesuchte Flammen als „Standard-Flammen“ genauestens charakterisiert und dokumentiert worden sind [TNF web] und für die Validierung und Weiterentwicklung von CFD-Codes eine zentrale Rolle spielen.

2. Messobjekt

2.1 Aufbau der TECFLAM-Brennkammer und des Drallbrenners

Die TECFLAM-Standardbrennkammer wurde innerhalb eines TECFLAM-Projektes zur Untersuchung eingeschlossener, turbulenter Erdgas/Luft-Diffusionsflammen im halbertechnischen Maßstab entwickelt. Das Strömungsfeld in der Kammer weist ähnliche Charakteristiken wie industrielle Brennkammern auf, sodass die gewonnenen Erkenntnisse unmittelbar auf anwendungsnahe Systeme übertragen werden können.

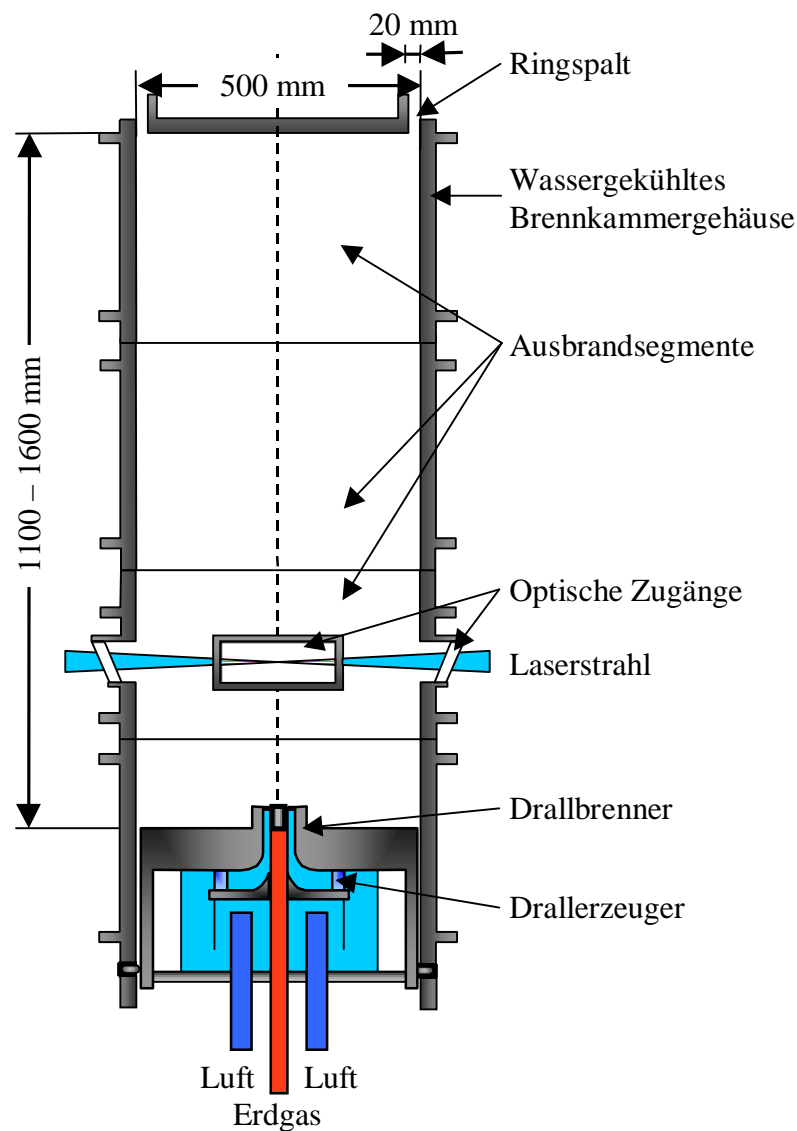


Abb. 2.1 Schematische Abbildung der Brennkammer.

Die in Abbildung 2.1 dargestellte Brennkammer besteht aus dem im Boden eingelassenen Drallbrenner, vier zylindrischen, übereinander angeordneten Wandsegmenten und einem mit einem Ringspalt versehenen Deckel. Der Drallbrenner (siehe Abb. 2.2) befindet sich im höhenverstellbaren Boden der Brennkammer und besitzt zwei Ringspaldüsen für die Brennstoff- und Luftzufuhr. Als Brennstoff wird Erdgas benutzt, das durch die innere Ringspaldüse, mit einem Innendurchmesser von $D_{\text{Erdgas}}^i=20\text{mm}$ und einem Außendurchmesser von $D_{\text{Erdgas}}^a=26\text{mm}$, in den Brennraum gelangt. Der Erdgasstrom ist von einem verdrehten Luftstrom umgeben, der durch den äußeren Ringspalt mit $D_{\text{Luft}}^i=30\text{mm}$ und $D_{\text{Luft}}^a=60\text{mm}$ in die Brennkammer eintritt.

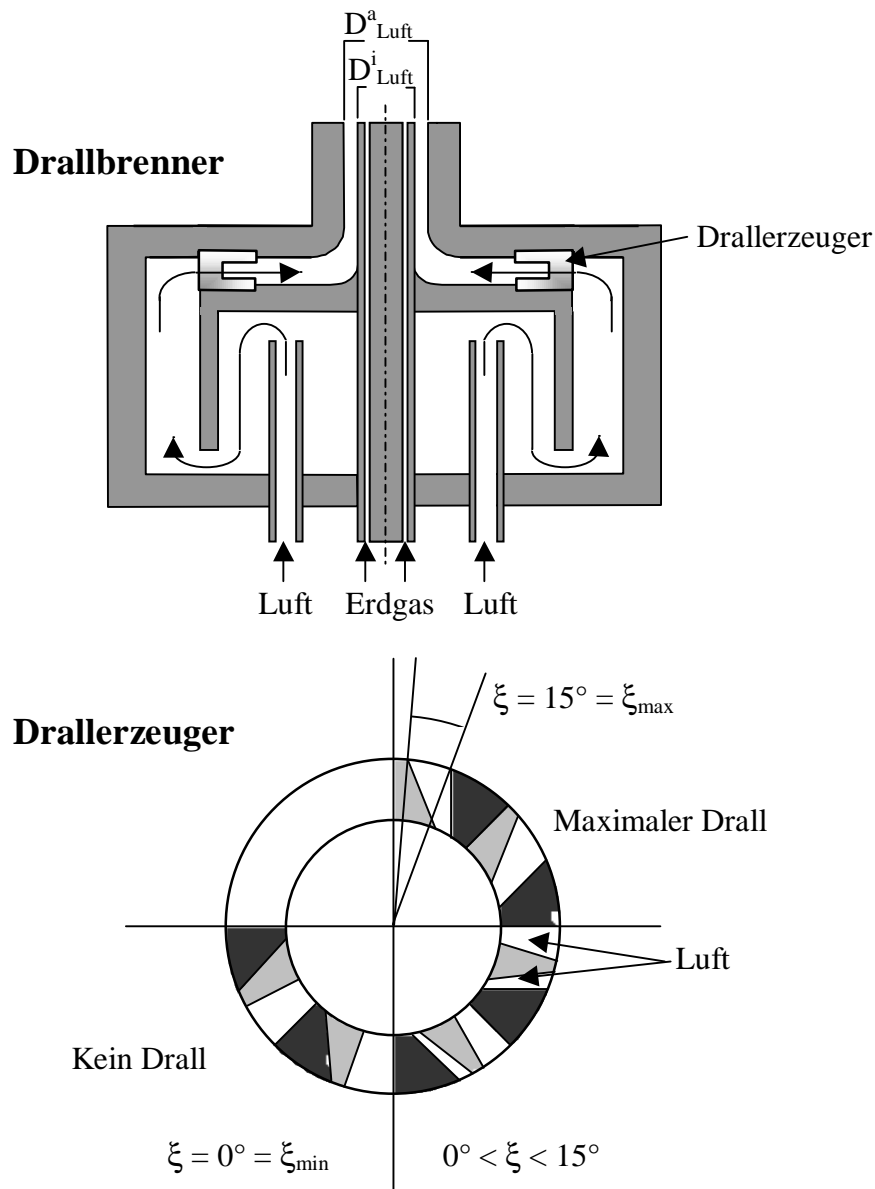


Abb. 2.2 TECFLAM-Drallbrenner und Drallerzeuger. Die hell schraffierten Segmente sind stufenlos gegenüber den dunkel schraffierten verschiebbar (Moveable-Block). Dadurch kann die Drallzahl variiert werden.

Die Drallzahl S charakterisiert die Drallstärke und ist durch das Verhältnis des Drehimpulsstromes zum Axialimpulsstrom definiert [Leuckel67]. Sie lässt sich stufenlos von $S=0$ bis $S=2,0$ am Drallerzeuger, einem sogenannten „Moveable-Block“, einstellen [Holzäpf.96]. Die variable Winkeleinstellung der Segmente zueinander verändert dabei die Flussrichtung und somit Impulsrichtung einzelner Teilströme der Luft und bestimmt so die Drallzahl. Der Drallerzeuger ist schematisch in der Draufsicht in der Abbildung 2.2 unten dargestellt.

Die Brennkammer hat einen Innendurchmesser von $D_i=500\text{mm}$, die Länge richtet sich nach der Position des Drallbrenners und beträgt zwischen 1100mm und 1600mm. Für den optischen Zugang sind vier antireflexbeschichtete Fenster in das zweite Brennkammersegment eingebaut worden. Es befinden sich jeweils zwei rechteckige Fenster mit einer Breite von 240mm und einer Höhe von 100mm und zwei runde Fenster mit einem Durchmesser von 100mm gegenüber. Im Deckel befindet sich ein 20mm breiter Ringspalt, durch den die Abgase die Brennkammer verlassen. Die Fläche des Spaltes wird mit einem aufgelegten Lochblech um 50% versperrt. Dadurch wird ein leichter Überdruck von 1mbar in der Kammer erzeugt, um ein Ansaugen von störender Außenluft zu verhindern.

Das komplette Brennkammergehäuse wird während des Betriebes mit Wasser gekühlt. Eine Temperaturregelung hält dabei das Kühlwasser auf einer Temperatur von 70-80°C. Damit werden rund 2/3 der freigesetzten Wärmeenergie von 150kW über das Kühlwasser abgeführt. Die Position des Brenners kann in vertikaler Richtung innerhalb der Brennkammer um ca. 500mm verschoben werden, in der Horizontalen ist die ganze Brennkammer um ca. 250mm senkrecht zum Laserstrahl verfahrbar, um bei gleichbleibender Justage der optischen Komponenten einen ausreichend großen räumlichen Bereich der Flammen mit der Messtechnik erfassen zu können. Eine elektronische Erfassung der Verschiebewege erlaubt dabei die genaue und reproduzierbare Positionierung des Brenners relativ zum Messort. Die Unsicherheit der Positionierung in axialer und radialer Richtung beträgt mit diesem System weniger als 0,5mm bzw. 0,1mm.

2.2 Erdgas- und Luftzufuhr

Um die Messergebnisse der verschiedenen Arbeitsgruppen zu einer Datenbasis vereinen zu können, die für die Validierung von Flammenmodellen verwendet werden kann, sind genau definierte „Standardflammen“ nötig, deren Betriebsparameter so exakt wie möglich einzuhalten sind. Damit ist es notwendig, sowohl die Zusammensetzung des benutzten Brenngases und der Luft zu kennen, als auch die Menge und Temperatur der Gase genau bestimmen und regeln zu können. Die von den Stadtwerken durchgeführten Analysen des Erdgases ergaben eine typische Zusammensetzung von 98,5% CH_4 , 0,7% N_2 , 0,2% CO_2 und

0,6% höheren Kohlenwasserstoffen. Ein auf Infrarot-Absorption basierender CH₄-Analysator der Firma Fisher-Rosemount (Typ Binos 100 IR) überwachte bei Betrieb des Brenners den Methangehalt des Erdgases, um bei eventuellen größeren Schwankungen des Methangehaltes während der Messungen eingreifen und die Messungen abbrechen zu können. Allerdings lagen die Schwankungen der Zusammensetzung des Erdgases unter 1%, sodass sie die Messungen nicht beeinflussten. Für den Betrieb des Brenners wurde Raumluft mit einem durchschnittlichen H₂O-Gehalt von 0,5% benutzt. Die Temperatur von Brenngas und Luft wurde durch eine Kühlvorrichtung nach der Kompression auf 25°C±3°C gehalten. Der Volumenstrom des Erdgases wurde einer thermischen Leistung des Brenners von 150kW angepasst. Für eine globale Luftzahl von λ=1,2 betragen die Volumenströme 15Nm³/h für das Erdgas und 171,4Nm³/h für die Luft. Das ergibt mittlere Austrittsgeschwindigkeiten von v_{Erdgas}=20,8m/s und v_{Luft}=24,2m/s bei T=25°C sowie Reynolds-Zahlen von Re_{Erdgas}=7900 für den Erdgasstrom und von Re_{Luft}=42900 für den verdrallten Luftstrom. Die Berechnungen der Reynoldszahlen beziehen sich dabei auf die jeweiligen hydraulischen, oder gleichwertigen Durchmesser $D_{hydr} = \sqrt{D_a^2 - D_i^2}$.

Die globale Luftzahl der Drallflammen, die sich aus dem Verhältnis der einströmenden Luft- und Erdgasmenge ergibt, wurde zusätzlich durch einen O₂-Abgasanalysator (Zirkonium-Sauerstoffanalysator BA 1000 der Firma Bühler Mess- und Regeltechnik GmbH) während des Betriebes überwacht und konnte mit einem Fehler von 2% geregelt werden.

In dieser Arbeit wurden drei Flammen untersucht, deren Betriebsparameter in der Tabelle 2.1 aufgelistet sind.

	Flamme 1	Flamme 2	Flamme 3
Drallzahl	0,9	1,4	1,8
Thermische Leistung	150kW	150kW	150kW
Globale Luftzahl	1,2	1,2	1,2

Tab. 2.1 Betriebsparameter der untersuchten Flammen.

2.3 Generelles Strömungsfeld von Drallflammen

Drallflammen zeichnen sich im Allgemeinen durch eine innere Rückstromzone im düsen nahen Bereich aus. Die der Drehbewegung des verdrallten Gasstromes entsprechenden Zentrifugalkräfte erzeugen einen radialen Druckgradienten mit einem statischen Unterdruck auf der Brennerachse. Der Unterdruck nimmt entsprechend der Strahlaufweitung stromabwärts ab, sodass sich ein in Strömungsrichtung positiver Druckgradient ausrichtet. Dieser kann bei ausreichender Drallzahl ein Ringwirbelgebiet mit Rezirkulation im achsennahen Gebiet

ausbilden [Leuckel94]. Das durch diesen Prozess zurückgeführte heiße Abgas wärmt die austretenden Frischgase auf und führt Radikale an die Flammenwurzel, was zur Stabilisierung der Flamme führt.

Drallflammen lassen sich entsprechend ihrer räumlichen Struktur in hauptsächlich zwei Flammentypen einteilen [Leuckel97]. TypI-Flammen (Abb. 2.3 links) sind durch eine langgestreckte, schlanke Form charakterisiert. Durch einen hohen axialen Impuls durchdringt der zugeführte Brenngasstrahl die innere Rezirkulationszone. Die Rückströmung bildet sich dadurch als eine den Strahl umschließende Ringzone aus. Die Flamme stabilisiert sich in der ringförmigen Rückstromzone. Reicht der axiale Brennstoffimpuls nicht aus, um die innere Rezirkulationszone zu durchstoßen, so spricht man von TypII-Flammen (Abb. 2.3 rechts). Sie sind im Gegensatz zu TypI-Flammen kürzer und zeichnen sich durch eine in Brennernähe negative Axialströmung (Rezirkulation) aus. Zurückströmende heiße Abgase führen dem Brennstoff/Luft-Gemisch Wärme und Radikale zu, die die Flammen in dem äußeren Bereich der Rezirkulationszone stabilisieren.

Bei der hier untersuchten TECFLAM-Drallflamme handelt es sich um eine eingeschlossene TypII-Drallflamme. Durch die Ummantelung (Brennkammergehäuse) tritt eine weitere Rückstromzone im äußeren Bereich der Flamme auf, das sogenannte äußere Rezirkulationsgebiet.

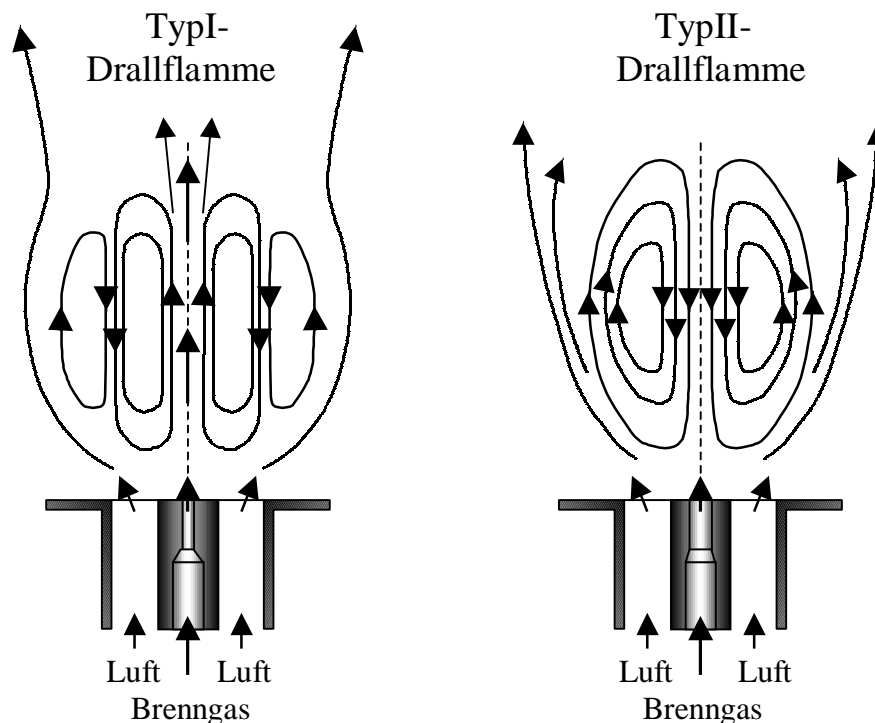


Abb. 2.3 Lokales brennernenahes Strömungsfeld einer TypI-, bzw. TypII-Drallflamme.

3. Raman-Messtechnik

3.1 Grundzüge der spontanen Raman-Streuung

Bei der spontanen Raman-Streuung handelt es sich um einen inelastischen Streuprozess von Photonen an Molekülen. Die Raman-Streuung tritt bei Raman-aktiven Molekülschwingungen oder -rotationen auf und wurde erstmals 1928 von Raman et al. beobachtet [Raman28]. Das gestreute Licht ist gegenüber dem einfallenden Licht in der Wellenlänge verschoben, die Energiedifferenz ΔE entspricht dabei der Energie eines Rotations- und/oder Vibrationsüberganges des streuenden Moleküls mit den Auswahlregeln $\Delta J=0,\pm 2$ und $\Delta v=0,\pm 1$ (mit J als Rotations- und v als Vibrationsquantenzahl). Als reine Rotations-Raman-Streuung, bei der sich ausschließlich der Rotationszustand des Moleküls ändert, bezeichnet man Übergänge mit $\Delta v=0$, $\Delta J=+2$ (Stokes-Übergang, S-Zweig) und $\Delta v=0$, $\Delta J=-2$ (anti-Stokes-Übergang, O-Zweig). Entsprechend wird die reine Vibrations-Raman-Streuung mit den Übergängen $\Delta v=+1$, $\Delta J=0$ (Stokes-Übergang, Q-Zweig) und $\Delta v=-1$, $\Delta J=0$ (anti-Stokes-Übergang, Q-Zweig) gekennzeichnet. Bei den Vibrations-Rotations-Übergängen ändert sich sowohl der Schwingungs- als auch der Rotationszustand. Bei $\Delta J=0$ und $\Delta v=0$ spricht man von Rayleigh-Streuung. Sie bezeichnet den mit der Raman-Streuung verwandten elastischen Streuprozess zwischen Photon und Molekül, wobei die Frequenz des gestreuten Lichtes der Frequenz der Anregung entspricht und daher speziesunabhängig ist.

Die Energie E_L des Lichtquants, die dem Molekül vorübergehend zugeführt wird, entspricht bei einem Raman-Streuprozess nicht wie bei der Absorption einem Übergang in einen resonanten Molekülzustand, sondern einem Übergang in einen virtuellen Zustand. Diese nicht-resonante Anregung erlaubt bei der Laser-Raman-Streuung prinzipiell den Gebrauch von Lasern jeglicher Wellenlänge, und es können mit nur einer Anregungswellenlänge alle molekularen Spezies im Messvolumen nachgewiesen werden. Diese gleichzeitige Detektion der Spezies bildet die Grundlage der korrelierten Messungen. Aufgrund der kleinen Streuquerschnitte ist der Nachweis in der Praxis jedoch auf die Hauptspezies in Flammen beschränkt.

Detaillierte Ausführungen zu der spontanen Raman-Streuung sind in der Fachliteratur und in Veröffentlichungen zu finden, wie z.B. [Anders.71, Demtr.93, Eckbr.96, Long77 und Schrö.79].

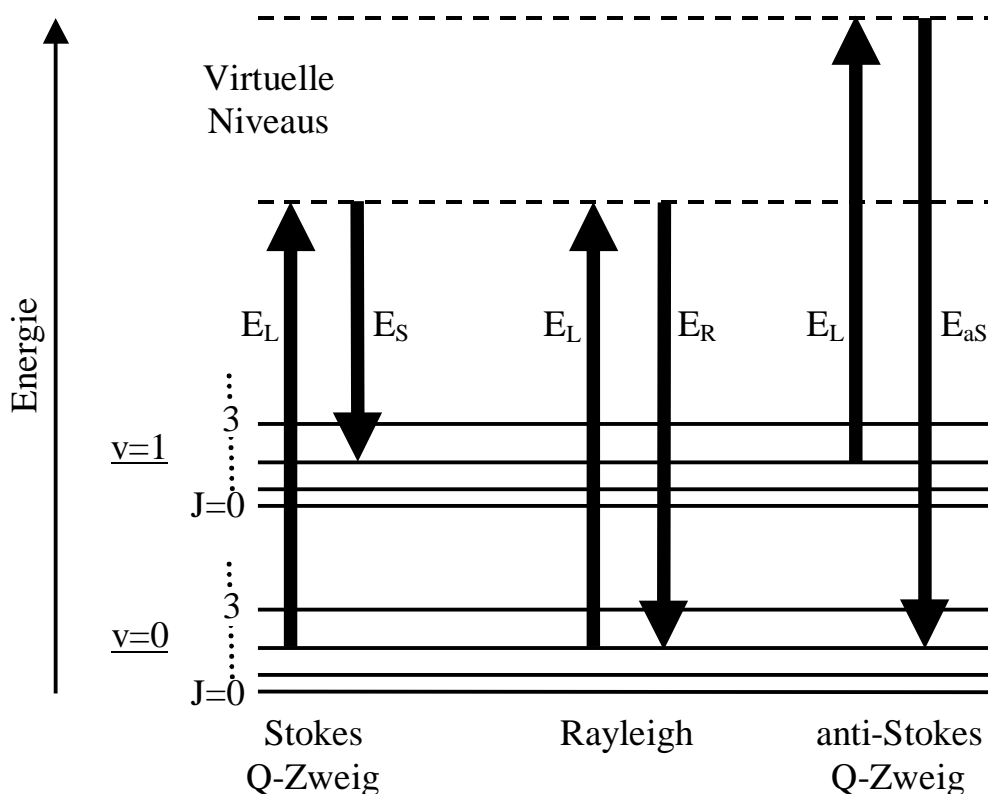


Abb. 3.1 Termschema für die Stokes-, Rayleigh- und anti-Stokes-Raman-Streuung.

Abbildung 3.1 zeigt das Termschema für die Vibrations- und Rotationsenergien eines zweiatomigen Moleküls und mögliche Übergänge der in dieser Arbeit benutzten Vibrations-Raman-Streuung und die mit ihr eng verwandte Rayleigh-Streuung. E_L bezeichnet dabei die Energie des Lichtquants der Anregung, E_S , E_R und E_{aS} die Energien der gestreuten Photonen, wobei der Index S die Stokes, R die Rayleigh und aS die anti-Stokes-Streuung symbolisiert.

In dieser Arbeit wurde die Vibrations-Raman-Streuung für die Messungen benutzt, da die Raman-Verschiebung der Wellenlänge des gestreuten Lichts gegenüber der Anregungswellenlänge bei reinen Rotationsübergängen größtenteils nur 10 bis 100cm^{-1} beträgt. Mit diesen geringen Verschiebungen überlappen sich die Rotations-Raman-Linien der einzelnen Gaskomponenten und können spektral nicht eindeutig experimentell voneinander getrennt werden. Bei der Vibrations-Raman-Streuung liegt die Raman-Verschiebung für die untersuchten Spezies, je nach Molekül und Übergang, in einem Bereich zwischen $\sim 1280\text{cm}^{-1}$ (für CO_2) und $\sim 4160\text{cm}^{-1}$ (für H_2). Diese Verschiebung reicht aus, die einzelnen Raman-Banden im Experiment spektral zu trennen. Die Vibrations-Raman-Banden setzen sich aus den einzelnen Rotations- und Vibrationslinien zusammen, wobei die Intensität des Q-Zweiges ($\Delta J=0$) um etwa einen Faktor 100 höher ist als die des S- und O-Zweiges [Lederm.77]. Aus der Abbildung geht hervor, dass die zu erwartende Intensität einzelner Raman-Linien, und damit auch die Intensität und Form der Raman-Banden, direkt von der thermischen Besetzungsverteilung der Moleküle abhängt, die durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

gegeben ist. Aus diesem Grund wurde für die Messungen die Stokes-Vibrations-Streuung benutzt. Bei der Stokes-Vibrations-Streuung ist über den gesamten zu erwartenden Temperaturbereich eine ausreichende Besetzung des Vibrationsniveaus $v=0$ als Startniveau der Streuung vorhanden. Für die anti-Stokes-Raman-Streuung reicht die Besetzung von $v \geq 1$ bei Temperaturen unter 1000K nicht mehr aus, um genügend Signalintensität für die Detektion und Auswertung zu liefern [Pruck.94/1].

Bei der Vibrations-Stokes-Raman-Streuung ist das gestreute Licht gegenüber dem Laserlicht zu längeren Wellenlängen hin verschoben und speziesabhängig. Aus der jeweiligen Intensität des gestreuten Lichtes bei den molekulspezifischen Wellenlängen der Raman-Banden lassen sich die Moleküldichten der einzelnen Spezies ermitteln. Die Teilchenzahldichte n_i einer molekularen Spezies i berechnet sich aus dem detektierten Signal P_i nach:

$$n_i = \frac{P_i}{P_L \cdot (d\sigma_i / d\Omega) \cdot \Omega \cdot L \cdot \varepsilon \cdot q} \quad (3.1)$$

Dabei ist P_i die Leistung des detektierten Streulichtes der Spezies i , P_L die Laserleistung im Messvolumen, $(d\sigma_i/d\Omega)$ der differentielle Streuquerschnitt, Ω der Raumwinkel der Detektionsoptik, L die Länge des Messvolumens, ε die Effizienz des optischen Nachweissystems und q die Quantenausbeute des Detektors.

Der Streuquerschnitt eines Stokes-Übergangs hängt von der Vibrationsanregung des streuenden Moleküls ab ($\sigma \sim v+1$). Die Raman-Streuung aus einem angeregten Vibrationsniveau trägt dabei überproportional zu der gesamten gestreuten Intensität bei. Daher sind die aus dem überlagerten Streulicht einzelner Übergänge bestehenden Raman-Banden für ein Ensemble von Molekülen mit thermischer Besetzungsverteilung von der Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit kann durch den sogenannten „Bandwidth-Factor“ $F_i(T)$ wie folgt ausgedrückt werden [Long77]:

$$F_i(T) = (1 - \exp(-hc\nu_i / kT))^{-1} \quad (3.2)$$

mit der Wellenzahl ν_i des Vibrationsübergangs, h dem Planckschen Wirkungsquantum und der Boltzmann-Konstanten k . Der Bandwidth-Factor gibt die Erhöhung des differentiellen Streuquerschnittes in Abhängigkeit von der Besetzung höherer Vibrationsniveaus an und wird für zweiatomige Moleküle im Rahmen der harmonischen Näherung berechnet. Mit zunehmender Temperatur werden die Raman-Banden zudem spektral breiter, was zu einer Änderung der Effizienz ε und der Quantenausbeute q der Detektion führen kann. Diese Temperaturabhängigkeit von ε und q muss durch Kalibriermessungen bestimmt werden und lässt sich durch einen Kalibrierfaktor $G_i(T)$ ausdrücken.

Fasst man alle Konstanten der Gleichung 3.1 in einem Faktor k_i zusammen, so ergibt sich für die Dichte einer molekularen Spezies i :

$$n_i = \frac{P_i}{P_L \cdot k_i \cdot F_i(T) \cdot G_i(T)} \quad (3.3)$$

Mit der Kenntnis von $k_i \cdot G_i(T)$ aus Kalibriermessungen kann so nach Gleichung 3.3 die Dichte einer Spezies aus dem detektierten Raman-Signal berechnet werden.

3.2 Temperaturbestimmung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperatur aus der mit der Raman-Streuung gemessenen Teilchenzahldichte ermittelt. Mit der Kenntnis der Gesamtteilchenzahldichte n und des Druckes p am Messort (in dieser Arbeit Atmosphärendruck), ergibt sich mit der Boltzmann-Konstanten k nach der allgemeinen Gasgleichung für die Temperatur:

$$T = \frac{p}{k} \cdot \frac{1}{n} = \frac{p}{k} \cdot \frac{1}{\sum_i n_i} \quad (3.4)$$

Für diese Art der Temperaturbestimmung ist es notwendig alle vorhandenen Hauptspezies simultan zu detektieren und die jeweiligen Teilchenzahldichten n_i nach Gleichung 3.3 und somit die Gesamtteilchenzahldichte zu bestimmen. Atomare Bestandteile in der Flamme wie z.B. atomarer Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff können mit der spontanen Raman-Streuung nicht erfasst werden. Allerdings liegen die Konzentrationen dieser Spezies in den untersuchten Flammen im Promille-Bereich und tragen so nur unwesentlich zu der Gesamtdichte bei.

Das in der Luft zu 0,93% enthaltene Edelgas Argon ist bei der Verbrennung ebenso inert wie N_2 (bei vernachlässigbarer NO_x -Konzentration), sodass das Argon/Stickstoff-Verhältnis unabhängig von den Verbrennungsreaktionen konstant ist. Damit wird das Argon indirekt über die Messung von N_2 berücksichtigt. Dabei wird die N_2 -Konzentration der trockenen Luft um 0,93% auf 79,05% erhöht, sodass es zu keinem Fehler in der Temperaturbestimmung beiträgt.

Die Dichte von OH-Radikalen kann durch die spontane Raman-Streuung nicht gemessen werden, da die OH-Raman-Bande im spektralen Bereich der H_2O -Raman-Bande liegt und von dieser nicht getrennt werden kann. OH wird deshalb im H_2O -Kanal summarisch mitdetektiert. Die Gleichgewichtskonzentration von OH in einer CH_4 -Flamme von 2200K

beträgt ungefähr 0,3%. Unterschätzt man in einer Messung die Gesamtteilchenzahldichte um 0,3% bei 2200K, so ergibt sich daraus eine um 7K zu hohe Temperatur. Dieser Fehler wird zum größten Teil durch die Kalibrierung aufgehoben, da in den Kalibrierflammen ähnliche OH-Konzentrationen vorhanden sind und auch dort summarisch beim H₂O mitdetektiert werden, und ist somit vernachlässigbar. Weitere Spezies wie z.B. CH oder NO treten in nur sehr geringen Anteilen (<0,01%) in den untersuchten Flammen auf, sodass sie für die Temperaturbestimmung nicht berücksichtigt werden müssen.

Wird die Temperatur aus der Teilchenzahldichte berechnet, so ist zu beachten, dass gleichzeitig bei der Bestimmung der Teilchenzahldichten die Kenntnis der Temperatur nötig ist (Gleichung 3.3). Deshalb wurden die Teilchenzahldichten und die Temperatur in einem iterativen Prozess ermittelt. Ausgehend von einer Temperatur von 2000K wurden maximal 4 Iterationsschritte bei der Auswertung benötigt, um die Ergebnisse konvergieren zu lassen.

3.3 Bestimmung des Mischungsbruches

Durch die gleichzeitige Messung aller Hauptspezies lässt sich der Mischungsbruch bestimmen, eine Größe, die für die Charakterisierung der Flamme und den Vergleich mit Modellrechnungen von fundamentaler Bedeutung ist. Der Mischungsbruch f ist definiert als das lokale Mischungsverhältnis der Elementmassen eines Zwei-Strom-Problems.

$$f_{\alpha} = \frac{Z_{\alpha} - Z_{\alpha,2}}{Z_{\alpha,1} - Z_{\alpha,2}} \quad (3.5)$$

In der Gleichung 3.5 bezeichnet der Index 1 den ersten Strom, der Index 2 den zweiten Strom und Z_{α} den Massenbruch des Elements α . In dieser Arbeit wird der Brennstoffstrom als erster Strom und der Mantelstrom, bzw. Luftstrom, als zweiter Strom bezeichnet. Damit erhält man einen Mischungsbruch von $f=1$ für reinen Brennstoff und $f=0$ für reine Luft. Da der Mischungsbruch nicht auf der Basis der Molekülmassen, sondern auf Basis der Elementmassen definiert ist, ist sein Zahlenwert unbeeinflusst von der molekularen Umwandlung durch chemische Reaktionen. Der Mischungsbruch ist unabhängig von der Wahl des zu betrachtenden Elementmassenbruchs, solange die Diffusionskoeffizienten für alle Spezies gleich sind, oder molekulare Diffusion für den Stofftransport von unwesentlicher Bedeutung ist. In einem System mit bevorzugter molekularer Diffusion [Meier96/2] beeinflusst die Wahl des Elements α in Gleichung 3.5 den Mischungsbruch. Um den Einfluss bevorzugter Diffusion bei der Berechnung des Mischungsbruches zu reduzieren, wird in dieser Arbeit auf die Definition von Bilger zurückgegriffen [Bilger88], in der die Massenbrüche von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammen betrachtet werden.

Die Definition für den Mischungsbruch nach Bilger lautet:

$$f_B = \frac{2Z_C / W_C + \frac{1}{2}Z_H / W_H + (Z_{O,2} - Z_O) / W_O}{2Z_{C,1} / W_C + \frac{1}{2}Z_H / W_H + Z_{O,2} / W_O} \quad (3.6)$$

Z_i steht dabei für den Elementmassenbruch der atomaren Spezies i im Messvolumen, bzw. im Brennstoff (1) oder im Mantelstrom (2), und W_i für die Atommassen der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff ($i=H, C$ oder O). Mit dieser Definition ist zumindest die Bestimmung des stöchiometrischen Mischungsbruches unabhängig von Effekten bevorzugter Diffusion. Es sei an dieser Stelle schon darauf hingewiesen, dass in den untersuchten Drallflammen aufgrund eines starken Stoffaustausches durch die hohe Turbulenz selbst in Gebieten hoher Gradienten keine Effekte der bevorzugten Diffusion nachgewiesen werden konnten.

3.4 Aufbau der Raman-Apparatur

Die wesentlichen Komponenten des experimentellen Aufbaus sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Um trotz der kleinen Streuquerschnitte der spontanen Raman-Streuung im Experiment genügend Signalintensität zu erzielen, wurde bei dem Aufbau der Raman-Apparatur ein leistungsstarker Laser und eine höchst effiziente Detektionsoptik eingesetzt.

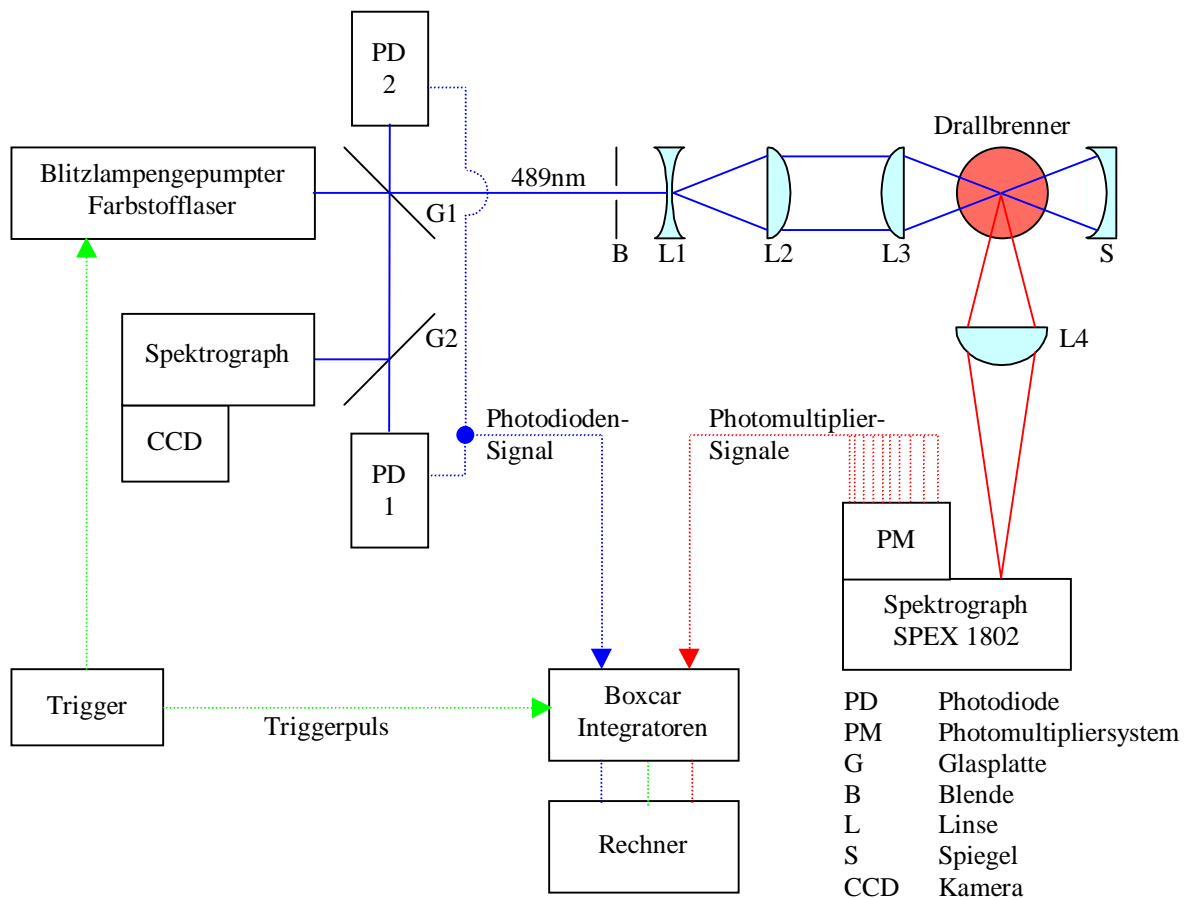


Abb. 3.2 Schematischer Aufbau der Raman-Einzelpuls-Apparatur.

Im Folgenden werden die wesentlichen Komponenten des Experimentes beschrieben; ausführlichere Darstellungen einiger Bestandteile der Apparatur sind bei [Pruck.94/1], [Meier96/1] und [Bergm.98] zu finden.

Die Anregungsseite

Als Anregungsquelle für die spontane Raman-Streuung diente ein Blitzlampen-gepumpter Farbstofflaser (Candela LFDL 20), der mit Coumarin 102 bei einer Wellenlänge von 489nm, Pulsdauern von 2-3 μ s und einer Pulsrate von 5Hz betrieben wurde. Der Laserstrahl wurde durch eine Teleskopoptik, bestehend aus einer Bikonkavlinse (L1, f=-50mm) und einer plankonvexen Linse (L2, f=300mm), auf einen Durchmesser von D=70mm aufgeweitet. Dieses Aufweiten diente einem besseren Fokussieren des Strahls, da der minimale Fokussdurchmesser umgekehrt proportional dem Strahldurchmesser ist. Eine weitere plankonvexe Linse (L3, f=300mm) fokussierte den Laserstrahl auf einen Durchmesser von 0,6mm im Messvolumen in die Brennkammer. Nach dem Durchgang durch die Brennkammer wurde der Laserstrahl durch einen sphärischen Hohlspiegel (S, f=350mm) in sich zurückreflektiert. Dadurch verdoppelte sich nahezu die Photonenzahl im Messvolumen und der reflektierte Laserstrahl wurde wieder in die Laser-Cavity eingekoppelt. Diese quasi Intracavity-Anordnung erhöhte die Pulsenergie des Lasers bei moderaten Leistungen der Blitzlampen um einen Faktor 3 auf über 4J, da die Besetzungsinversion des Lasermediums aufgrund mehrerer Umläufe innerhalb des langen Laserpulses effektiver genutzt werden konnte. Der Laser lieferte so mehr Energie für die Raman-Streuung als andere kommerzielle Lasersysteme. Die relativ langen Pulsdauern verhinderten dabei Beschädigungen der Brennkammerfenster und das Auftreten von Gasdurchbrüchen (Plasma-Erzeugung) im Fokus, die durch zu hohe Energiedichten erzeugt werden können.

Zur Messung der Pulsenergie und der Puls-zu-Puls Schwankungen am Messort wurden zwei Photodioden in das System eingebracht. Ein kleiner Teil des Laserstrahls wurde unmittelbar hinter dem Auskoppelspiegel des Lasers mit Hilfe einer antireflexbeschichteten planparallelen Glasplatte (G1) ausgekoppelt und auf eine Photodiode fokussiert (PD1). Eine zweite Photodiode (PD2) zeichnete die Pulsenergie des zurücklaufenden, auf der Rückseite der Glasplatte (G1) reflektierten Laserstrahls auf. Mit einem experimentell ermittelten Gewichtungsfaktor für die Photodiodensignale konnte so die genaue Laserpulsenergie am Messort aufgezeichnet werden. Eine weitere Glasplatte (G2) koppelte einen Teil des Laserlichtes vor PD1 aus, dieser Teil wurde mit Hilfe eines Spektrographen und einer CCD-Kamera zur spektralen Überprüfung der Wellenlänge und Modenstruktur des Lasers benutzt. Sämtliche optischen Komponenten im Strahlengang, wie Linsen, Fenster und Glasplatten, waren antireflexbeschichtet, um Reflexionsverluste und Streulicht zu minimieren.

Die Nachweisseite

Bei isotropen Streuprozessen wie der spontanen Raman-Streuung wird das gestreute Licht in alle Raumrichtungen abgestrahlt. Um hohe Signalintensitäten zu erhalten, musste ein möglichst großer Raumwinkel von der Detektionsoptik erfasst werden. Allerdings war in dieser Arbeit ein maximaler Raumwinkel für die Detektion durch die Größe der Fenster ($D=100\text{mm}$) in der TECFLAM-Brennkammer und der variablen Positionierung der Kammer vorgegeben.

Eine achromatische Linse (L_4 , $f=300\text{mm}$ und $D=100\text{mm}$) bildete das Messvolumen auf den Eintrittsspalt eines Gitterspektrographen mit einer Bildvergrößerung von $m=3$ ab. Die Breite des Eintrittsspalt war mit 2mm so gewählt, dass der transmittierte Bildausschnitt von $0,66\text{mm}$ dem Durchmesser des Laserstrahls im Fokus von $0,6\text{mm}$ in etwa entspricht. Die Wellenlängendispersion der Raman-Streustrahlung erfolgte in einem Spektrographen (Spex 1802, $f=1000\text{mm}$ und $F_\# = 8,4$) mit einer sehr breiten Fokalebene von 250mm . Dafür wurde ein Gitter mit einer Strichzahl von 1800 pro mm und einer Dispersion von ca. $0,5\text{nm/mm}$ bei 560nm verwendet. Es konnte so ein Spektralbereich von ca. 125nm (ca. 4000cm^{-1}) erfasst werden. Dieser Spektralbereich reichte aus, die Vibrations-Raman-Banden der Hauptspezies in Methan/Luft-Flammen in der Fokalebene zu erfassen.

Die Detektion der Raman-Signale erfolgte mit Photomultipliern, die in einer lichtdichten Photomultiplierbox (PM) in der Fokalebene angebracht waren. Neben den Raman-Signalen (für jede Spezies je ein Photomultiplier) wurden auch Untergrundsignale durch zwei weitere Photomultiplier in der Box und das Rayleigh-Signal durch einen weiteren Photomultiplier außerhalb der Photomultiplierbox aufgenommen. Es handelt sich dabei um selektierte „Side-On“-Photomultiplier R928 und R3896 der Firma Hamamatsu, die bei hohen Verstärkungen nur einen schwachen Dunkelstrom aufweisen. Vor jedem Photomultiplier befand sich eine antireflexbeschichtete Zylinderlinse (Breite= 15mm bzw. 20mm , $f=40\text{mm}$ bzw. 60mm), um die bis zu 20mm breiten dispergierten Raman-Banden auf den zentralen und empfindlichen Teil der Photokathoden abbilden zu können. Damit wurde die Effizienz der Photomultiplier erhöht, da sich die Detektionsempfindlichkeit der Photomultiplier am Rand der Photokathode deutlich verschlechtert [Pruck.94/1]. Zur weiteren Streulichtunterdrückung wurden verschiedene Farbglasfilter vor den einzelnen Multipliern eingesetzt. Die Abbildung 3.3 zeigt die Anordnung der Komponenten in der Photomultiplierbox im Überblick. Dargestellt sind die einzelnen Photomultiplier für die jeweiligen molekularen Spezies mit den dazugehörigen Linsen und Filtern. BG bezeichnet Photomultiplier für ein Untergrundsignal (background) aus einem spektralen Bereich ohne Raman-Streuung, hervorgerufen durch Laser-induzierte Fluoreszenz (siehe Abschnitt 3.6).

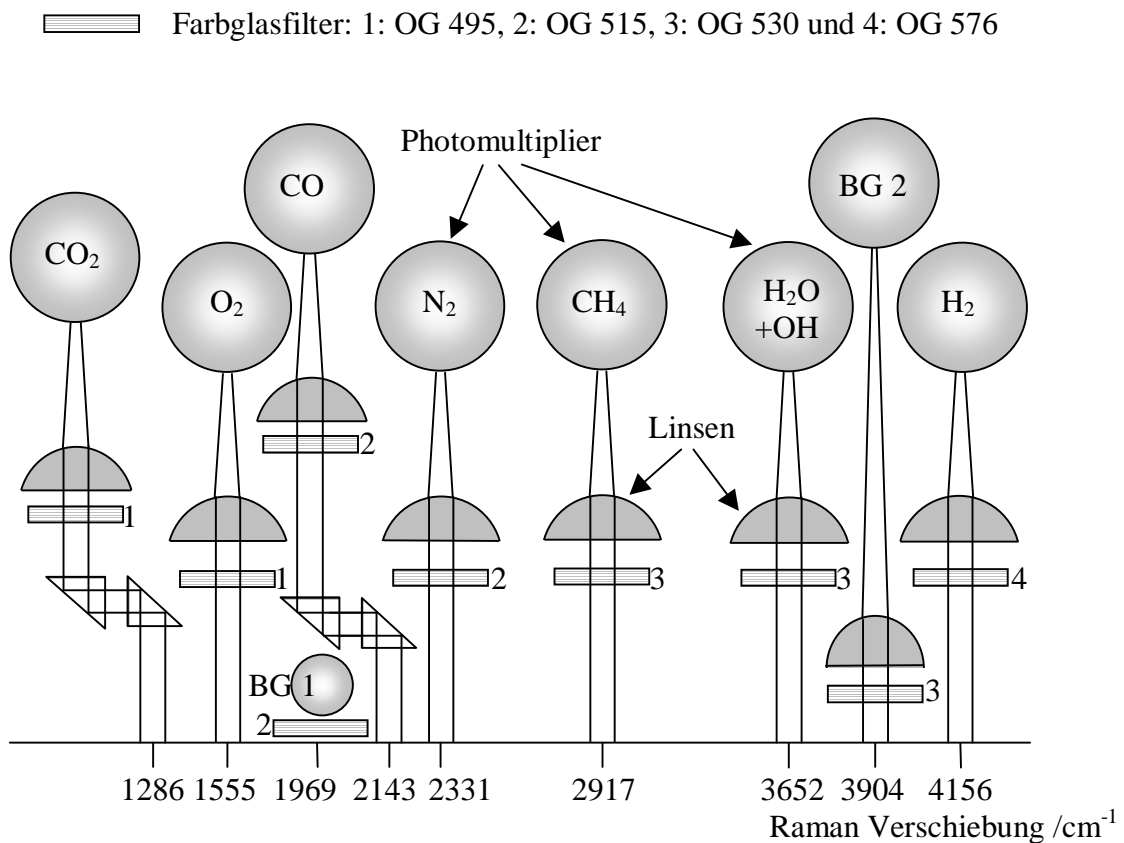


Abb. 3.3 Aufbau der Photomultiplierbox. Dargestellt sind die einzelnen Photomultiplier für den Nachweis der einzelnen Spezies und der Untergrundsignale (BG).

Die jeweiligen Spannungssignale der Photomultiplier wurden zur Datenerfassung von einzelnen Boxcar Integratoren (Stanford Research Systems SR250) aufgenommen und über ein eingestelltes Zeitfenster von 4 μ s integriert. Das Zeitfenster wurde dem Laserpuls angepasst und garantierte die vollständige Erfassung des gestreuten Lichtpulses. Die integrierten Signale wurden über eine Computerschnittstelle (Computer Interface, Stanford Research Systems SR245) an den Messrechner weitergegeben. Die weitere Verarbeitung der Signale erfolgte mit verschiedenen Aufnahme- und Auswertungsprogrammen. Während der Laser mit 5Hz betrieben wurde, wurden die Integratoren mit 50Hz getriggert, um sicherzustellen, dass die integrierte Ladung vor dem nächsten Laserpuls abgeflossen war. Der Computer las die Signale mit 10Hz ein, es wurde somit jeweils zwischen zwei Laserpulsen ein Untergrundsignal aufgenommen, mit dem die Raman-Signale korrigiert werden konnten.

3.5 Kalibriermessungen

Für die quantitative Auswertung der Raman-Signale sind Kalibriermessungen in Gasen bekannter Zusammensetzung und Temperatur notwendig. Bei der Kalibrierung werden zum einen die Faktoren k_i und $G_i(T)$ bestimmt, die nach Gleichung 3.3 für die Bestimmung der Moleküldichten n_i erforderlich sind, und zum anderen die Korrekturfunktionen für das Übersprechen zwischen unterschiedlichen Detektionskanälen ermittelt. Mit Übersprechen bezeichnet man die spektrale Überlagerung einer Raman-Streulichtbande mit Raman-Banden anderer Spezies, bzw. der Überlagerung mit Laser-induzierter Fluoreszenz (LIF) in den zu beobachtenden Wellenlängenbereichen. Zur vollständigen Kalibrierung werden die einzelnen Korrektur- und Kalibrierfaktoren für den gesamten in den Diffusionsflammen zu erwartenden Bereich benötigt.

Die Datenauswertung beinhaltet außerdem Korrekturen für einen Signaluntergrund, der im Wesentlichen auf drei Ursachen zurückgeführt werden kann: 1. elektronischer Offset der Integrierten, 2. Flammenleuchten und Resthelligkeit der Umgebung und 3. Laser-induzierte Emissionen von polyzyklischen Kohlenwasserstoffmolekülen (PAHs) und C_2 -Radikalen, die in Flammen mit Kohlenwasserstoffen als Brennstoff vorhanden sein können. Im Folgenden werden die Kalibrier- und Korrektur-Verfahren näher erläutert.

Es standen Kalibriergase aus einem Flachflammenbrenner und einem elektrischen Gaserhitzer zur Verfügung, deren Temperatur und Gaszusammensetzung entweder aus Gleichgewichtsberechnungen bekannt waren oder durch unabhängige Messungen bestimmt wurden.

Kalibriermessungen bei Raumtemperatur wurden an trockener Luft, CO, CO₂, CH₄ und H₂ durchgeführt. Kaltes gasförmiges Wasser wurde zur Kalibrierung nicht benutzt, da es sehr aufwendig ist, genau definierte Wasserkonzentrationen zu erzeugen. Kalibriermessungen von Wasser in Abgasen des Flachflammenbrenners ergaben allerdings einen nahezu konstanten Kalibrierfaktor über einen Temperaturbereich von 1200K bis 2200K, der zur Kalibrierung auf niedrigere Temperaturen extrapoliert wurde. Abbildung 3.4 zeigt die einzelnen Kalibrierpunkte und die sich daraus ergebene Kalibrierkurve $k_i \cdot G_i(T)$ für H₂O (vergleiche Gleichung 3.3.). Da die Kalibrierfaktoren zu jeder einzelnen Kalibrierflamme jeweils zweimal gemessen wurden, repräsentieren in der Abbildung jeweils zwei Punkte die gleiche Kalibrierflamme (zu erkennen an dem gleichen Temperaturwert).

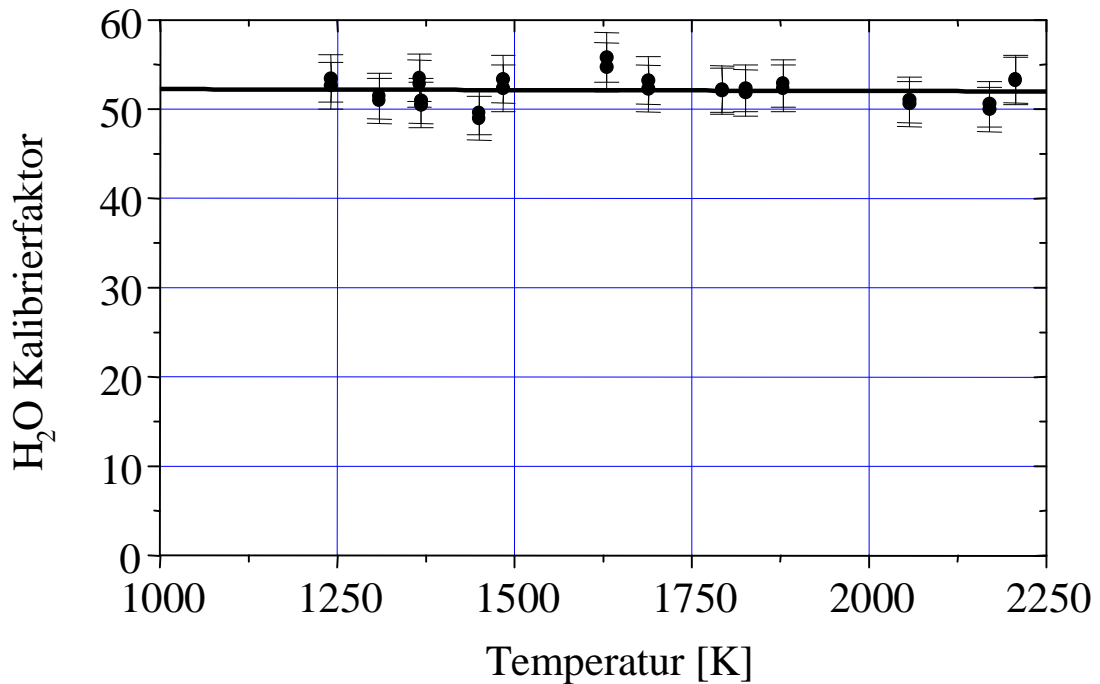


Abb. 3.4 Kalibriergerade für H₂O in Abhängigkeit der Temperatur. Die einzelnen Punkte entsprechen den einzelnen Kalibriermessungen, die durchgezogene Linie zeigt die daraus berechnete Kalibriergerade.

Für den Temperaturbereich von 300K bis ca. 1200K wurden reine Gase in einem elektrischen Gaserhitzer (Osram Sylvania Inc., Art.-Nr. 017801) aufgeheizt, der im Wesentlichen aus einer 120mm langen Heizwendel bestand, die von einem Glasrohr ($D_i=12\text{mm}$) umgeben war. Die Temperaturmessung erfolgte dabei mit Hilfe der Rayleigh-Streuung. Bei konstanter Zusammensetzung des Messgases (konstanter Rayleigh-Querschnitt) ist die Temperatur umgekehrt proportional zur Dichte, also auch umgekehrt proportional zum detektierten Rayleigh-Signal. Der Gaserhitzer war insbesondere für die Kalibrierung von Methan von Bedeutung. Hierzu konnten die vorgemischten Flammen nicht eingesetzt werden, da Methan in den Reaktionszonen der benutzten Flammen vollständig abgebaut wurde und so nur in nicht ausreichenden Konzentrationen zur Verfügung stand.

Sämtliche Kalibriermessungen im Temperaturbereich zwischen 1200K und 2200K sind im Abgasbereich vorgemischter, stationärer und ebener Flammen vorgenommen worden. Diese Flammen wurden auf einem Matrix-Brenner (McKenna Products) stabilisiert und zeichneten sich durch eine hohe räumliche und zeitliche Homogenität und Stabilität aus [Bergm.98, Pruck.94/2]. Bei der Auswahl der Flammen wurde darauf geachtet, dass für alle Spezies ein möglichst großer Temperaturbereich abgedeckt werden konnte, und ausreichend Daten für die einzelnen Korrekturen zur Verfügung standen.

Durchführung der Kalibriermessungen

Für die Ermittlung der Kalibrier- und Korrekturfaktoren ist es wichtig, die gleichen experimentellen Bedingungen wie bei den Messungen am Drallbrenner zu realisieren. Die Kalibrierobjekte wurden für die Messungen in das Gehäuse des Drallbrenners hineingestellt, um die Justage und die optische Effizienz des Messsystems beizubehalten. In ersten Testmessungen wurde festgestellt, dass die Detektionseffizienz während des Brennerbetriebes leicht variierte, bedingt durch eine Erwärmung der brennernenahen Optiken und einer daraus resultierenden Dejustierung. Zur Vermeidung dieser Effekte erfolgten die Messungen für die Kalibrierung nach einer Aufwärmphase, in der der Drallbrenner betrieben wurde. Zusätzlich wurden die optischen Elemente in Brennernähe mit Querstromgebläsen während des Brennerbetriebes gekühlt. Somit konnte eine von der Optikentemperatur abhängige Drift der Detektionseffizienz vermieden werden. Insgesamt konnte eine gute Reproduzierbarkeit der Kalibriermessungen erzielt werden (Drift der Detektionseffizienz $<1\%$ innerhalb eines Messtages). Es wurden typischerweise 2-3 Kalibrierprogramme pro Messtag mit jeweils 150 Einzelpulsen pro Kalibriergas bzw. Kalibrierflamme aufgenommen.

Auswertung der Kalibriermessungen

Die Auswertung der Daten aus den Kalibriermessungen erfolgte mit Hilfe eines in Fortran geschriebenen Software-Paketes, das in Hinblick auf die Untersuchung der Flammen im Drallbrenner optimiert wurde. Die Prozedur der Auswertung soll im Folgenden näher erläutert werden.

Die aufgenommenen Rohdaten bestanden aus den Signalintensitäten der einzelnen Photomultiplier für CO_2 , O_2 , CO , N_2 , CH_4 , H_2O , H_2 , dem Rayleigh-Signal, Untergrundsignalen (für die Korrektur breitbandiger Laser-induzierter Emissionen von PAHs und C_2 , siehe Kap. 3.6) und der Laserleistung, sowie aus einem Signaluntergrund für jeden einzelnen Kanal, der sich aus einem elektronischen Offset und zu einem kleinen Anteil aus Restraumlicht und einem eventuellen Flammeneigenleuchten zusammensetzte. Dieser Signaluntergrund war unabhängig von der Anregung durch das Laserlicht und wurde jeweils zwischen zwei Laserpulsen aufgenommen.

Für eine Serie von Einzelpulsmessungen wurde der Signaluntergrund über alle Pulse gemittelt und von den Einzelpulssignalen abgezogen. Dann wurden die Signale auf Puls-zu-Puls-Basis mit der Laserleistung gewichtet. Die Fluktuationen der Laserleistung betragen in den Kalibriermessungen typischerweise unter 1% . Wurden bei den Messungen in den unterschiedlichen Kalibriergasen verschiedene Photomultiplier-Spannungen (Verstärkungen) benutzt, so wurden die Daten auf Normspannungen umgerechnet. Man erhielt so normierte Rohdaten, aus denen eine Korrektur für das Übersprechen der Kanäle gewonnen werden konnte.

Das detektierte Signal I_i^* des Photomultipliers für die Spezies i setzt sich aus dem Raman-Signal I_i der Spezies i und den Fremdsignalen $f_{ij}(T) \cdot I_j$ der übersprechenden Spezies j zusammen. Das korrigierte Signal I_i ergibt sich also aus:

$$I_i = I_i^* - \sum_j f_{ij}(T) \cdot I_j \quad (3.7)$$

$f_{ij}(T)$ ist dabei eine aus der Kalibrierung zu ermittelnde Funktion, die das Übersprechen von der Spezies j in den Kanal der Spezies i angibt. Allerdings muss für diese Korrektur das „bereinigte Signal“ I_j der übersprechenden Spezies vorhanden sein, also das reine Raman-Signal der Spezies i . Diese Voraussetzung wurde durch eine geeignete Reihenfolge in der Korrektur erreicht. Es wurden nur solche Kalibriergase für die Bestimmung der Korrekturfunktionen verwendet, bei denen das Übersprechen in einen Kanal eindeutig einer anderen Spezies zugeordnet werden konnte, also weiteres Übersprechen in diesen Kanal nicht vorhanden oder bereits herauskorrigiert worden war. Das Übersprechen nimmt im Allgemeinen mit steigender Temperatur zu und musste für den gesamten zu erwartenden Temperaturbereich ermittelt werden. Es sollen nun die wichtigsten Quellen für das Übersprechen behandelt werden:

Überlagerung verbreiteter Raman-Banden

Mit zunehmender Temperatur verbreitern sich die Raman-Banden spektral durch die Besetzung höherer Energieniveaus der Spezies. So zeigt eine Abschätzung für das Stickstoffmolekül eine messbare spektrale Breite der nachzuweisenden Raman-Bande von 0,3nm bei 300K und 3,7nm bei 1500K. Diese Verbreiterung kann eine klare spektrale Trennung zwischen den einzelnen Raman-Banden verhindern. So detektiert z.B. der CO-Photomultiplier bei höheren Temperaturen Anteile der benachbarten N_2 -Raman-Bande. Es wird dadurch in einem CO-freien Abgas von 2000K und einem Stickstoffanteil von 70% ein scheinbarer CO-Anteil von 6% im CO-Kanal detektiert, der allein dem Übersprechen des N_2 zuzuordnen ist. Selbst bei Zimmertemperatur führt ein Gasgemisch mit einem Stickstoffanteil von 70% zu einem Kohlenmonoxid-Anteil von 0,8%. Abbildung 3.5 zeigt die Abhängigkeit dieses Übersprechens von der Temperatur. Die an die Messpunkte angepassten Kurven werden für die Korrektur des Übersprechens in der Auswertung benutzt. Für das Übersprechen von N_2 nach CO wurde die Korrekturfunktion durch zwei einzelne Funktionen angepasst, da sie im unteren Temperaturbereich ($T < 1200K$) nahezu linear mit der Temperatur ansteigt (es wurde ein Polynom 2. Grades angepasst) und ab 1200K konstant ist.

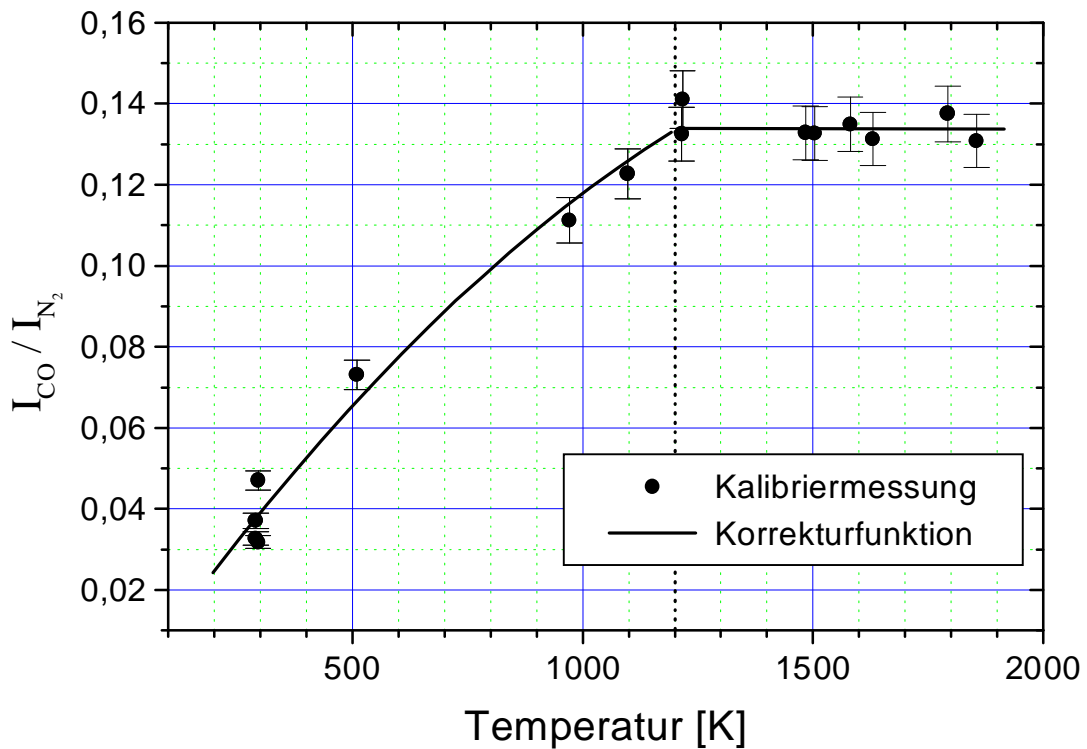


Abb. 3.5 Das Übersprechen von N_2 nach CO in Abhängigkeit der Temperatur, wobei I_{CO} / I_{N_2} der Quotient der bereinigten Rohsignale ohne Übersprechkorrektur ist.

Deutliches Übersprechen tritt auch bei den Raman-Banden von CO_2 und O_2 auf. Bei 2000K und 8,5% Kohlendioxid im Abgas einer brennstoffreichen Kalibrierflamme wurden ohne Korrektur 1,0% Sauerstoff detektiert. Andersherum verursachten 2,3% O_2 im Abgas einer Flamme von 1600K eine Signalerhöhung im CO_2 -Kanal von umgerechnet 0,2%. Das gegenseitige Übersprechen von O_2 und CO_2 wird im Korrektur-Programm wie folgt berücksichtigt. Es gilt für die reinen Raman-Signale I_i :

$$I_{O_2} = I_{O_2}^* - f_{CO_2 \rightarrow O_2}(T) \cdot I_{CO_2} \quad \text{und} \quad I_{CO_2} = I_{CO_2}^* - f_{O_2 \rightarrow CO_2}(T) \cdot I_{O_2} \quad (3.8)$$

Daraus ergibt sich nach einigen Umformungen:

$$I_{O_2} = \frac{I_{O_2}^* - f_{CO_2 \rightarrow O_2}(T) \cdot I_{CO_2}^*}{1 - f_{CO_2 \rightarrow O_2}(T) \cdot f_{O_2 \rightarrow CO_2}(T)} \quad \text{und analog} \quad I_{CO_2} = \frac{I_{CO_2}^* - f_{O_2 \rightarrow CO_2}(T) \cdot I_{O_2}^*}{1 - f_{O_2 \rightarrow CO_2}(T) \cdot f_{CO_2 \rightarrow O_2}(T)} \quad (3.9)$$

So kann mit der Kenntnis der Korrekturfunktionen $f_{ij}(T)$ aus den Rohsignalen für O_2 und CO_2 das gegenseitige Übersprechen korrigiert werden (siehe auch [Dibble90]). Die Korrekturfunktionen werden dabei aus Messungen an den kalten Kalibriergasen CO_2 und O_2 und mageren CH_4 -Flammen für die $CO_2 \rightarrow O_2$ Korrektur und Wasserstoffflammen für die $O_2 \rightarrow CO_2$ Korrektur gewonnen.

Überlagerung breiter Vibrations-Rotations-Raman-Banden von CH_4 und H_2

Mit Erhöhung der Temperatur und der damit verbundenen Änderung der thermischen Besetzungsverteilung (Besetzung höherer Niveaus) sind zusätzlich zu den detektierten Banden weitere Vibrations- und Rotations-Raman-Banden einiger Spezies in dem betrachteten Frequenzspektrum zu beobachten. Teilweise überlagern sie spektral andere Raman-Banden. So wird z.B. die Raman-Bande des O_2 von einem Vibrationsübergang des CH_4 überlagert und die Bande des CO_2 von einem Rotationsübergang des H_2 . Die Kalibriermessungen zeigten, dass ein Abgas mit 30% Methan bei 1100K 4% Sauerstoff vortäuschte, und 3,1% Wasserstoff zeigten bei 1950K eine Konzentration von 0,8% CO_2 . Dieses Übersprechen ist stark temperaturabhängig und kann wie die Überlagerung benachbarter Raman-Banden korrigiert werden.

Übersprechen von Laser-induzierter Fluoreszenz von H_2O

Wasser wird bei erhöhten Temperaturen durch die Laserstrahlung zu Laser-induzierter Fluoreszenz in einem Spektralbereich $\lambda \geq 560\text{nm}$ angeregt, die damit in dem spektralen Bereich der detektierten Raman-Banden liegt und diese überlagert. Diese Fluoreszenz kann formal wie ein Übersprechen zwischen Raman-Signalen behandelt werden [Meier96/1]. So ergaben Messungen in mageren CH_4 -Kalibrierflammen bei 2100K (mit einer H_2O -Konzentration von 18,4%) eine vorgetäuschte H_2 -Konzentration von typischerweise 0,8% und eine CH_4 -Konzentration von 0,4%. Dieses Übersprechen ist nahezu temperaturunabhängig und kann proportional zum Signal im Wasserkanal vom H_2 und CH_4 abgezogen werden. Weitere Fluoreszenzanteile vom Wasser finden sich auch in dem H_2O -Kanal selber, brauchen aber nicht korrigiert zu werden, da sie linear mit der Wasserkonzentration steigen und dadurch durch die Kalibrierung berücksichtigt werden.

Berechnung der Kalibrierfunktionen

Nach der Korrektur des Übersprechens wurden die Kalibrierfunktionen der einzelnen Spezies ermittelt. Aus Gleichung 3.3 ergibt sich nach Umformungen für die Kalibrierfunktionen $G_i(T)$:

$$G_i(T) = \frac{P_i \cdot T}{P_L \cdot F_i(T) \cdot X_i} \quad (3.10)$$

Das korrigierte Rohsignal wird dabei mit P_i , die Laserleistung mit P_L , der berechnete Bandwidth-Factor mit $F_i(T)$ und der Molenbruch der Spezies i mit X_i bezeichnet. Die Kalibrierfunktionen sind bei einer guten Justage nur schwach von der Temperatur abhängig, da sich lediglich die optische Transmission und die Detektionseffizienz als temperaturabhängige Größen in den Kalibrierfunktionen niederschlagen.

3.6 Raman-Messungen und Auswertung

An dem TECFLAM-Drallbrenner wurden zwei Standard-Flammenkonfigurationen mit jeweils einer thermischen Leistung von 150kW, einer Luftzahl von $\lambda=1,2$ und mit Drallzahlen von $S=0,9$ und $S=1,4$ untersucht. Dazu wurden an jeweils 8 Höhen (10mm-300mm) radiale Profile der Spezies-Konzentrationen und der Temperatur vermessen (insgesamt ca. 120 Messpositionen). Zuvor durchgeführte zweidimensionale LIF-Lichtsnitte am OH-Radikal gaben Aufschluss über Bereiche hoher Temperaturgradienten, die in einem feineren Positions-Messraster untersucht wurden. Es wurden jeweils 300 Einzelpulse an jeder Position aufgenommen, um daraus die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDFs) der Speziesmolenbrüche, der Temperatur und des Mischungsbruches zu ermitteln. Wiederholte Messungen an Standardpositionen dienten zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der einzelnen Messdurchläufe. Zur Erweiterung der Datenbasis wurden zusätzliche Messungen bei einer höheren Drallzahl durchgeführt ($S=1,8$), um den Effekt der Verdrallung der Luft auf das Verhalten und den Zustand der Flamme näher untersuchen zu können.

Die Messdaten aus dem Drallbrenner wurden in analoger Vorgehensweise wie die Kalibrierdaten behandelt und ausgewertet. Die 300 Einzelpulsmessungen pro Messort wurden zunächst auf Puls-zu-Puls-Basis auf die Laserleistung normiert und der gemittelte Untergrund aus Flammenleuchten, dem elektronischen Offset und dem Restraumlicht subtrahiert. Es wurden die jeweiligen eingestellten Photomultiplierspannungen und das Übersprechen der einzelnen Kanäle mit den aus der Kalibrierung gewonnenen Korrekturkurven berücksichtigt.

In Bereichen nahe der Flammenfront und in leicht brennstoffreichen Regionen mit hoher Temperatur war jedoch eine weitere Korrektur der Messdaten nötig. An den entsprechenden Messorten konnte bei einigen Einzelpulsen (maximal bei 20%) ein Untergrund im Bereich der detektierten Raman-Banden beobachtet werden, der Laser-induzierter Emission von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) zugeschrieben werden kann [Correa94, Dibble87, Masri87]. Dieser breitbandige Untergrund erstreckt sich über den gesamten spektralen Bereich der detektierten Raman-Kanäle. Zusätzlich wurden in diesen Regionen der Flamme Laser-induzierte Emissionslinien des C_2 -Radikals (Swan-Banden) beobachtet [Bergm.98], die jedoch nur in eng begrenzten Spektralbereichen einen Untergrund verursachen. Durch die Abstimmung der Laserwellenlänge auf 489nm konnte erreicht werden, dass diese C_2 -Emissionen mit den Raman-Banden nicht interferieren und bei der Auswertung vernachlässigt werden konnten. Zur Korrektur des Untergrundes durch PAH-Emissionen konnten die Signale der zusätzlichen BG-Photomultiplier (background) benutzt werden, da die spektrale Struktur des Untergrundes nahezu unabhängig von der Temperatur und den Hauptspezieskonzentrationen am Messort ist und so die BG-Photomultiplier die relative Intensität des Untergrundes aufzeichneten.

Das BG-Signal, das an einer spektralen Position ohne Raman-Banden gemessen wurde, ist also proportional zu dem Untergrund in den Raman-Kanälen. Diese Proportionalität konnte mit Hilfe von Einzelpulsmessungen bestimmt werden. Abbildung 3.6 zeigt als Beispiel das Fluoreszenz unkorrigierte CO_2 -Signal in Abhängigkeit eines BG-Signals aus Einzelpulsmessungen (Punkte) mit der ermittelten Korrekturgeraden (durchgezogene Linie). Die Punkte stammen aus Messungen der Standardflamme mit der Drallzahl 0,9 und der Luftzahl 1,2 ($h=10\text{mm}$, $r=0-10\text{mm}$, innere Rezirkulationszone), da sich in dieser Zone der Flamme der größte Anteil der PAHs bildet. Die niedrigen BG-Signale ($<0,3$) unterliegen aufgrund der geringen Signalstärken einer großen statistischen Schwankung, sodass in diesem Bereich keine Korrelation zu erkennen ist und keine Korrektur durchgeführt wurde. Ab einem BG-Signal von 0,3 ist eine klare lineare Korrelation zwischen dem CO_2 -Rohsignal und dem BG-Signal zu erkennen. Der Untergrund-Anteil steigt im CO_2 -Photomultiplier linear mit dem Signal im BG-Photomultiplier an. Dieser Untergrund-Anteil ist unabhängig von der Temperatur und der CO_2 -Konzentration und wird lediglich durch die Konzentration der PAHs, also durch das BG-Signal bestimmt. Um zu bestätigen, dass die Signalerhöhung im CO_2 -Kanal ausschließlich auf den Untergrund zurückzuführen ist, wurden die Einzelpulse mit deutlichem BG-Signal näher untersucht. Messungen mit hohem BG-Signal zeigten jeweils Temperaturen im Messvolumen von mehr als 1500K und Mischungsbrüche zwischen $f=0,055$ und $f=0,15$. In diesem Bereich liegt der CO_2 -Molenbruch zwischen 0,05 und 0,07. Daraus folgt, dass die starke Erhöhung im CO_2 -Kanal für Punkte mit einem BG-Signal über 0,3 auf Laser-induzierte PAH-Emission zurückzuführen ist und durch eine Korrektur von den Raman-Signalen abgezogen werden muss.

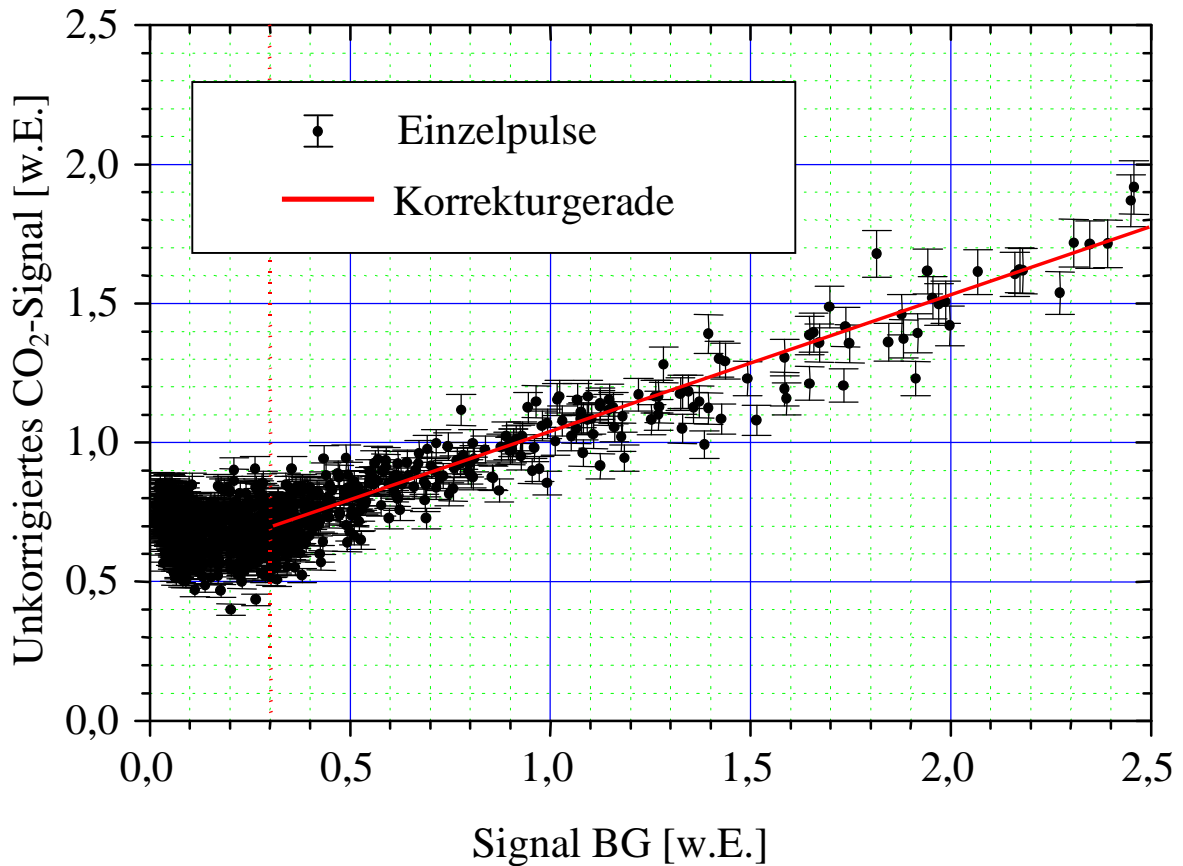


Abb. 3.6 Korrelation zwischen unkorrigiertem CO₂-Signal und BG-Signal zur Ermittlung des Korrekturfaktors für die Interferenz der Raman-Banden mit PAH-Emissionen.

Der breitbandige Laser-induzierte PAH-Untergrund zeigt sich verschieden stark in allen beobachteten Raman-Kanälen. Für die Korrekturen wurden analog der Untergrund-Subtraktion im CO₂-Kanal zu jeder Spezies eine Korrekturgerade ermittelt. Mit diesen Geraden können die Raman-Signale wie folgt bereinigt werden:

$$I_i = I_i^* - f_i^{BG} \cdot I_{BG}, \quad (3.11)$$

wobei I_{BG} das BG-Signal, f_i^{BG} die Steigung der Korrekturgeraden, I_i^* das Rohsignal und I_i das Fluoreszenz-korrigierte Rohsignal der Spezies i symbolisiert. Um einen Eindruck des Einflusses dieser Korrektur auf die resultierenden Molenbrüche zu erhalten, wurde die Auswertung einiger Daten mit und ohne Emissionskorrektur verglichen. Die Tabelle 3.1 stellt diese Ergebnisse für eine Messung aus der inneren Rezirkulationszone mit ca. 1800K gegenüber. Der mittlere Molenbruch ohne PAH-Fluoreszenzkorrektur bezeichnet dabei den Molenbruch, der sich aus der Auswertung ergibt, ohne dass die Fluoreszenzkorrektur für die betrachtete Spezies durchgeführt wurde (die Raman-Signale der anderen Spezies wurden korrigiert).

	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O
Mittlerer Molenbruch mit PAH-Fluoreszenzkorrektur	0,007	0,656	0,056	0,020	0,007	0,079	0,175
Mittlerer Molenbruch ohne PAH-Fluoreszenzkorrektur	0,017	0,714	0,058	0,042	0,014	0,084	0,187

Tab. 3.1 Einfluss der Emissionskorrektur für einen Messort mit hohen PAH-Emissionen. (Die Speziesmolenbrüche sind in der Spalte ‚Mittlerer Molenbruch ohne PAH-Fluoreszenzkorrektur‘ getrennt voneinander zu betrachten, $\Sigma \neq 1$).

Vergleicht man den herauskorrigierten Anteil mit dem Raman-Signal, so beträgt die Korrektur zwischen 4% beim Methan und über 100% bei den Spezies niedriger Konzentration (O₂, CO und H₂). Aber auch beim N₂ ($X_{N_2}=0,656$) wird ein Signal-Anteil aus dem Raman-Signal abgezogen, das bei 1800K einem Raman-Signal entspricht, dass auf eine N₂-Konzentration von 6% schließen lassen würde. Die Mitteltemperatur beträgt ohne Korrektur durch das erhöhte Signal 1600K, also 200K weniger als mit Korrektur. In Einzelpulsen kann die Auswertung ohne Fluoreszenzkorrektur eine um bis zu 1300K tiefere Temperatur liefern.

Die genaue Fluoreszenzkorrektur ist eine der schwierigsten Aufgaben bei der Raman-Spektroskopie an Kohlenwasserstoffflammen und bildet bei rußenden Flammen oft eine Limitierung der Anwendbarkeit. In den hier untersuchten Flammen treten keine Gebiete mit Rußanteilen auf, und die Korrekturen betreffen nur einen geringen Teil der Messorte, an denen die Bedingungen $f \approx 0,05-0,07$ und $T > 1500K$ auftreten können. Der überwiegende Teil der Messorte erfordert keine Fluoreszenzkorrektur.

Ein weiteres Problem stellt der Nachweis von Spezies mit sehr geringen Konzentrationen wie Kohlenmonoxid dar, das in vielen Bereichen der Flamme mit Konzentrationen unter 1% vorkommt. Eine Überprüfung der Daten zeigte, dass die Genauigkeit des CO-Molenbruches durch die Photonenstatistik und die Korrekturen begrenzt wird. Zur besseren Bewertung der CO-Messungen wurde als Kontrollmechanismus das Verhältnis von C-Atomen zu H-Atomen am Messort in die Auswertung implementiert. In einer Flamme ohne H₂O-Anteil in der Luft kämen sowohl die C- als auch die H-Atome nur aus dem Brennstoff und müssten an jedem Messort ein konstantes Teilchenzahl-Verhältnis von C/H=0,25 (für CH₄) bilden. Bevorzugte Diffusion, die dieses Verhältnis ändern könnte, tritt in den untersuchten Flammen nicht auf, sodass die Qualität der Messauswertung anhand des C/H-Verhältnisses überprüft werden kann. Unter Berücksichtigung des H₂O-Anteils ergibt sich eine Mischungsbruchabhängigkeit des C/H-Verhältnisses, die leicht berechnet werden kann. Die Abbildung 3.7 zeigt das aus den Messdaten ermittelte (Punkte) und das für Mischungen aus Luft (mit 0,5% H₂O) und Erdgas (Zusammensetzung aus Analysen der Stadtwerke) theoretische (durchgezogene Linie) C/H-Verhältnis in Abhängigkeit vom Mischungsbruch.

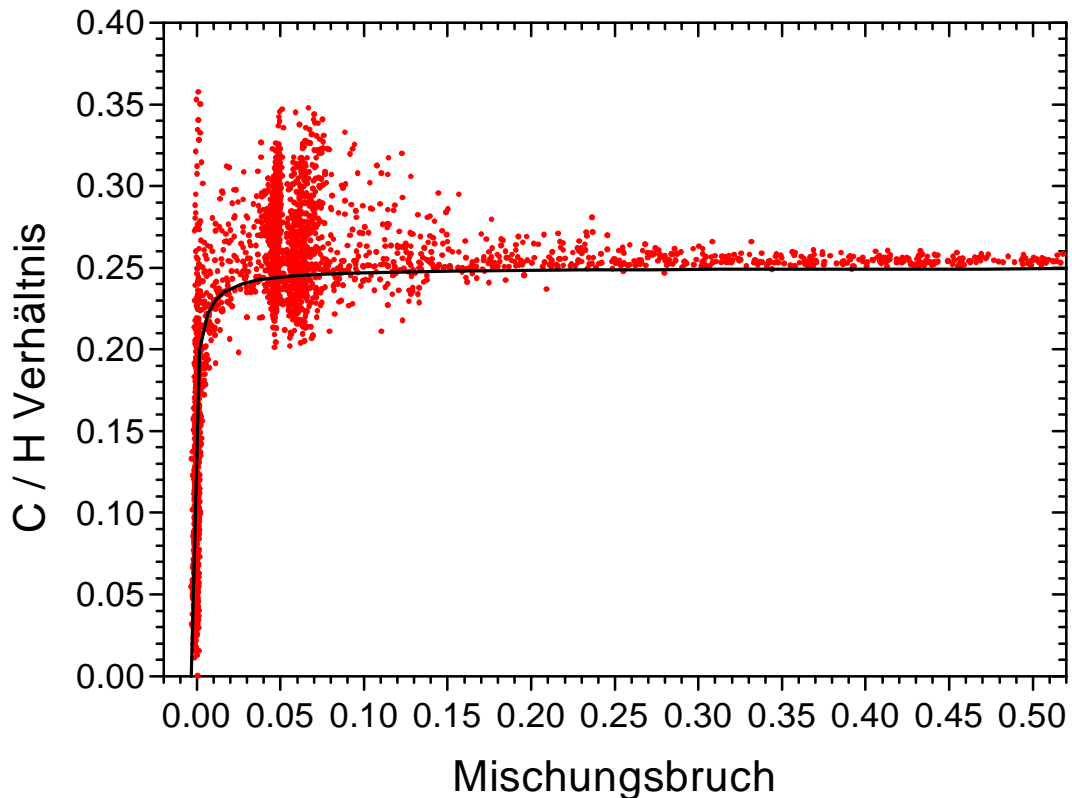


Abb. 3.7 Vergleich des gemessenen C/H-Verhältnisses (Punkte) mit dem berechneten Verlauf (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit vom Mischungsbruch f .

Das theoretisch ermittelte C/H-Verhältnis steigt, ausgehend vom Mischungsbruch $f=0$ von 0,0 (=C/H-Verhältnis von Luft) schnell an und liegt im brennstoffreichen Bereich nahezu konstant bei 0,25 (=C/H-Verhältnis von Methan). Die gemessenen Werte stimmen größtenteils sehr gut mit der berechneten Kurve überein, jedoch zeigen einige Messungen mit einem Mischungsbruch nahe $f=0$ und nahe der stöchiometrischen Verbrennung ($f_{\text{stöch}}=0,055$) zu hohe C/H-Verhältnisse. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: In sehr mageren Mischungen ($f \approx 0,0$) sind die C- und H-haltigen Spezies nur in geringen Konzentrationen vorhanden, sodass kleine Messfehler das C/H-Verhältnis stark fluktuieren lassen. Hier ist das C/H-Verhältnis kein guter Indikator für die Qualität der Messungen und wird deshalb in diesem Bereich nicht berücksichtigt.

Für $f > 0,02$ werden die Schwankungen im C/H-Verhältnis in erster Linie durch die Ungenauigkeit in der CO-Bestimmung verursacht. Die Messung von CO ist im Vergleich zu anderen Spezies mit den größten Messfehlern behaftet, weil einerseits die CO-Konzentrationen in den Flammen gering sind und andererseits deutliche Korrekturen in Bezug auf das Übersprechen und den Fluoreszenz-Untergrund (bei $0,055 < f < 0,15$) durchgeführt werden müssen. Diese Korrekturen können aufgrund statistischer Fluktuationen auch zu negativen CO-

Konzentrationen bei der Auswertung führen, die jedoch aus Plausibilitätsgründen auf Null gesetzt werden. Deshalb tragen CO-Messfehler nicht nur zu einer Streuung im C/H-Verhältnis bei, sondern auch zu einer systematischen Verschiebung zu höheren C/H-Werten. Würde man rein formal Messwerte negativer CO-Konzentrationen mit berücksichtigen, so läge die Streuung im C/H-Verhältnis symmetrisch um den berechneten Wert.

Um Einzelpulsmessungen mit unrealistischen Ergebnissen aus dem Datensatz zu entfernen, wurden Einzelpulse mit einem zu schlechten C/H-Verhältnis aus den Messdateien herausgefiltert. Als Bereich für zulässige Einzelpulse wurde ein C/H-Verhältnis von 0,2 bis 0,3 für Messwerte mit einem Mischungsbruch größer 0,025 festgelegt. Es wurden so bis maximal 10% der Einzelpulse einer Messung herausgefiltert. Der Mittelwert bleibt trotz des Filterns nahezu unverändert (keine konditionierte Mittelung).

3.7 Fehlerbetrachtungen zu den Messungen

Bei der Fehlerbetrachtung ist es sinnvoll, systematische Fehler (z.B. Fehler in den Temperaturen der Kalibrierflammen) und statistische Fehler (z.B. durch Photonenstatistik) getrennt voneinander zu betrachten.

Systematische Fehler

Die Genauigkeit der präsentierten Raman-Messdaten ist hauptsächlich durch die Güte der Kalibrierung gegeben. Mögliche systematische Fehlerquellen bei der Kalibrierung sind:

(1) Temperaturwerte der Kalibrierflammen:

Die Temperaturen in den Abgasen der Kalibrierflammen wurden mehrmals mit Hilfe der CARS-Messtechnik vermessen und weisen einen Fehler von maximal 3% auf [Pruck.94/2].

(2) Temperaturbestimmung der Kalibriergase im Gaserhitzer:

Die Temperaturen der Kalibriergase wurden mit Hilfe der Rayleigh-Streuung bestimmt, und können ebenfalls mit einem Fehler von maximal 3% angenommen werden.

(3) Zusammensetzung der Kalibrierflammen:

Die Zusammensetzungen der Kalibrierflammen beruhen auf Berechnungen des chemischen Gleichgewichts zu den entsprechenden Stöchiometrien und Temperaturen.

Bei einem maximalen Durchfluss von 100sl/min und einer Austrittsfläche von 2830mm² des McKenna-Brenners (D=60mm) ergibt sich für die reagierenden Gase eine Austrittsgeschwindigkeit von $v \leq 0,6$ m/s. Durch die einsetzende Wärmefreisetzung erhöht sich die Temperatur der Gase auf bis zu 2100K, sodass die Geschwindigkeit des Gasstroms auf maximal 4,2m/s ansteigt. Die Messhöhe von 15mm über der Matrix des Brenners entspricht somit einer Zeitskala von mindestens 3,6ms. Diese relativ langen Zeitdauern erlauben den reagierenden, für die Kalibrierung relevanten, vorgemischten Gasmischungen ins chemische Gleichgewicht zu gelangen, wie Rechnungen mit Hilfe des Programmpaketes Chemkin II, welches den GRI 3.0 Mechanismus beinhaltet, zeigen [Braun02]. Laserspektroskopische Messungen von Höhenprofilen der Flammen bestätigen dieses Ergebnis. Damit können systematische Fehler, die sich aus fehlerhaften Annahmen zur chemischen Zusammensetzung der betrachteten Abgase ergeben, ausgeschlossen werden.

Zusätzlich zu Unsicherheiten in der Kalibrierung muss eine weitere mögliche Ursache für systematischen Fehler aufgrund der speziellen Auswertung der Messergebnisse betrachtet werden:

(4) Bestimmung der Korrekturfaktoren für PAH-Emissionen

Die Subtraktion des Untergrundes von PAH-Emissionen bei der Auswertung der Drallflammen sind bei der Ermittlung eines systematischen Fehlers zu vernachlässigen, da die Fehler der Korrekturfaktoren als statistisch um den Mittelwert schwankend anzusehen sind. Die Korrekturfaktoren ergeben sich aus den angepassten Geraden, die an jedem Messtag aus typischerweise 320 relevanten Einzelpulsmessdaten bestimmt wurden (siehe Abb. 3.6). Andererseits musste die Korrektur nur bei Messdaten aus einem kleinen räumlichen Bereich der Flamme, und selbst dort nur an einzelnen Messpunkten durchgeführt werden und ist somit nicht zu den statistischen Fehlern zu zählen.

Somit ergibt sich für die Temperatur ein maximaler systematischer Fehler $\sigma_{T, \text{system.}}$ von $\pm 3\%$. Für die Zusammensetzungen der untersuchten Flammen ist der systematische Fehler zu vernachlässigen.

Statistischer Fehler (Mittelwert)

Auch hier wird zunächst die Kalibrierung betrachtet:

- (4) Durchflussregelung bei den Kalibrierflammen (Fehler in der Stöchiometrie der benutzten Kalibrierflammen):

Die Durchflussregler wurden mehrmals kalibriert und zeigten eine mittlere Ungenauigkeit von $<1\%$ in den zur Kalibrierung benötigten Bereichen. Außerdem wurde bei der Kalibrierung auf nahe stöchiometrische Flammen verzichtet, da sich hier Fehler in der Stöchiometrie stärker auf die Zusammensetzung des Abgases auswirken, als in deutlich mageren oder brennstoffreicheren Bereichen. Somit ergibt eine Änderung von $+1\%$, z.B. im Luftdurchsatz zweier CH_4/Luft -Flammen unterschiedlicher Stöchiometrien, folgende Abweichungen der Kalibrierpunkte der einzelnen Spezies:

$$\begin{aligned} \phi=0,8: & \quad \text{CO}_2: -0,9\%, \quad \text{O}_2: +4,0\% \quad \text{N}_2: +0,1\% \text{ und } \text{H}_2\text{O}: -0,9\%, \\ \phi=1,2: & \quad \text{CO}_2: +2,2\%, \quad \text{CO}: -4,9\%, \quad \text{N}_2: +0,3\%, \quad \text{H}_2\text{O}: +0,2\% \text{ und } \text{H}_2: -7,6\%. \end{aligned}$$

Für die Temperaturen ergeben sich aus den Fehlern in der Stöchiometrie (wieder für 1% mehr Luftdurchsatz) Änderungen von $-0,6\%$ für $\phi=0,8$ (bezogen auf adiabatische Flammentemperaturen, von 1996K auf 1984K) und $+0,5\%$ für $\phi=1,2$ (von 2137K auf 2146K). Mit der Temperaturänderung verbunden ($\rho \sim 1/T$) ändert sich auch die Dichte der Abgase aus den Kalibrierflammen und somit die detektierten Signale der einzelnen Spezies um $+0,6\%$, bzw. $-0,5\%$. Im Falle um eines 1% erhöhten Luftdurchsatzes bekommt man so folgende Fehler in der Kalibrierung der Spezies für Messpunkte mit $T > 1200\text{K}$ (aus Kalibrierflammen):

$$\begin{aligned} \phi=0,8: & \quad \text{CO}_2: -0,3\%, \quad \text{O}_2: +4,6\%, \quad \text{N}_2: +0,7\% \text{ und } \text{H}_2\text{O}: -0,3\%, \\ \phi=1,2: & \quad \text{CO}_2: +1,7\%, \quad \text{CO}: -5,4\%, \quad \text{N}_2: -0,2\%, \quad \text{H}_2\text{O}: -0,3\% \text{ und } \text{H}_2: -8,1\%. \end{aligned}$$

Diese Fehler verringern sich für Flammen mit $\phi < 0,8$ und $\phi > 1,2$ und verschwinden für die Kalibrierpunkte niedrigerer Temperaturen ($T < 1200\text{K}$), da für diese Punkte keine Gasgemische und somit auch keine zu regelnden Gasdurchflüsse benutzt werden müssen. Aus diesem Grund geben die Kalibrierkurven auch einen guten Hinweis auf die Güte der Kalibrierung. Sprünge oder Unstetigkeiten in den Kalibrierkurven im Temperaturbereich von 1000K - 1300K , speziell in der Kalibrierung vom O_2 und H_2 , würden auf fehlerhafte Durchflussregler deuten, konnten jedoch nicht beobachtet werden. Somit ist davon auszugehen, dass die tatsächlichen Fehler als weitaus geringer anzunehmen sind.

(5) Drift der optischen Justage

Da die Detektionseffizienz während des Brennerbetriebes aufgrund der Erwärmung und daraus resultierenden Dejustierung brennernenahen Optiken variierte, konnte in der Kalibrierung eine Drift der Kalibrierfunktionen beobachtet werden. Durch eine Aufwärmphase, in der der Drallbrenner betrieben wurde, und durch Kühlung der brennernenahen optischen Komponenten konnte dieser Fehler auf unter 1% gehalten werden.

Um die Güte der Kalibriergenauigkeit grundlegend abzuschätzen, lässt sich die Streuung der Kalibriermesspunkte von der angepassten Kalibrierkurve heranziehen. Die mittlere Abweichung $\sigma_{i,stat.}$ beträgt für die einzelnen Spezies typischerweise:

für CO ₂	4%,	für O ₂	3%,	für CO	6%,
für N ₂	2%,	für CH ₄	3%,	für H ₂	4% und
für H ₂ O	4%.				

Diese Streuung der Speziesmolenbrüche ergibt über die Teilchenzahldichten nach:

$$\sigma_{T,stat.} = \sum_i X_i \cdot \sigma_{i,stat.}, \quad (3.12)$$

mit $\sigma_{i,stat.}$ als mittlerer statistischer Fehler der Spezies i und X_i als Molenbruch von i , einen mittleren statistischer Fehler der Temperatur $\sigma_{T,stat.}$ von 3%.

Statistischer Fehler (Einzelpuls)

(7) Durchgeführte Übersprech-Korrekturen

Die Genauigkeit der Einzelpuls-Messungen wird zusätzlich durch die Übersprech-Korrekturen limitiert. Zum Beispiel wurden im CO-Kanal bei einer stabilen, laminaren Methan/Luft-Flamme ($T=1900K$, $X_{CO}=0,023$) im Einzelpuls ca. 80 Photonen detektiert, die von CO-Raman-Streuung und dem Übersprechen des spektral benachbarten N₂ herrühren. Das entspricht nach der Poisson-Statistik einer mittleren Schwankung von ≈ 9 Photonen, also $\pm 11\%$. Nach der Korrektur für das Übersprechen von N₂ im CO-Kanal bleibt ein „echtes“ CO-Raman-Signal von 23 Photonen erhalten, jedoch bleibt die mittlere Schwankung von ≈ 9 Photonen bestehen, sodass die Schwankung für den CO-Molenbruch schon aus der Statistik 40% beträgt.

(8) Durchgeführten PAH-Fluoreszenz-Korrekturen

Ebenso muss die Korrektur der PAH-Fluoreszenz als eine weitere mögliche Fehlerquelle betrachtet werden. In den BG-Photomultipliern (background) liegt die Anzahl der detektierten Photonen bei hohen Signalen der PAH-Fluoreszenz in der Größenordnung <100 . Somit trägt auch hier die Photonenstatistik zu einem statistischen Fehler in der Auswertung bei. Allerdings muss die PAH-Fluoreszenz nur bei einem sehr geringen Teil der Messpunkte herauskorrigiert werden. Lediglich in der inneren Rezirkulationszone konnte ein Untergrund aufgrund von PAH-Fluoreszenzen festgestellt werden. Dort wurden 30% der Messpunkte korrigiert.

(9) Photonenrauschen

Gerade bei kleinen Lichtintensitäten macht sich die Quantenstruktur des Lichtes durch die statistischen Schwankungen der detektierten Photonen bemerkbar. Die Anzahl N der pro Puls von einem Photomultiplier detektierten Photonen unterliegt dabei bei konstanten experimentellen Bedingungen der Poisson-Statistik und weist somit eine Standardabweichung von \sqrt{N} , bzw. eine relative Fluktuation von $\sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N}$, auf.

Um die Präzision, d.h. die Reproduzierbarkeit der Einzelpulsmessungen zu analysieren, wurden die Messungen im homogenen Abgas von Kalibrierflammen auf die gleiche Weise wie bei den Drallflammen ausgewertet. Es ergeben sich bei Flammen mit ca. 2000K Standardabweichungen $\sigma_{i, \text{Photon}}$ von:

6%	für CO_2	(bei einem CO_2 -Molenbruch von $X_{\text{CO}_2}=0,08$ im Abgas),
12%	für O_2	(bei $X_{\text{O}_2}=0,03$),
bis zu 50%	für CO	(bei $X_{\text{CO}}=0,02$),
2%	für N_2	(bei $X_{\text{N}_2}=0,71$),
4%	für H_2O	(bei $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,19$),
6%	für H_2	(bei $X_{\text{H}_2}=0,09$).

Für die Temperatur ergibt sich aus den Kalibrierflammen eine Standardabweichung für die Präzision im Einzelpuls $\sigma_{T, \text{Photon}}$ von bis zu 4%.

Da die Anzahl der detektierten Photonen in einem Raman-Kanal proportional zum Molenbruch der Spezies und zum Kehrwert der Temperatur ist, wird die Präzision für Messungen von Proben mit niedrigeren Temperaturen besser als in den aufgeführten Beispielen. Aus diesem Grund ist auch der Fehler für den CO-Molenbruch eher als Grenzwert anzusehen.

Abschätzung des Gesamtfehlers

Unter der Annahme, dass der systematische Fehler unabhängig vom statistischen Fehler ist, ergeben sich aus den abgeschätzten Fehlern (1)-(6) nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\sigma_{\text{Mittelwert}} = \sqrt{\sigma_{\text{system.}}^2 + \sigma_{\text{stat.}}^2} \quad (3.13)$$

folgende Ungenauigkeiten für die Mittelwerte (aus 300 Einzelpulsmessungen, T=2000K) der Temperatur und der Konzentrationen:

T: 4,3%, CO₂: 4,0%, O₂: 3,0%, CO: 6,0%, N₂: 2,0%,
 CH₄: 3,0%, H₂O: 4,0% und H₂: 4,0%.

Für die Einzelpulsmessungen ergeben sich in Abhängigkeit typischer Molenbrüche in Flammen von 2000K Fehler von (ebenfalls nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz):

T: 5,9% (bei 2000K)
 CO₂: 7,2% (bei einem CO₂-Molenbruch von X_{CO₂}=0,08),
 O₂: 12,4% (bei X_{O₂}=0,03),
 CO: 50,4% (bei X_{CO}=0,02),
 N₂: 2,8% (bei X_{N₂}=0,71),
 H₂O: 5,7% (bei X_{H₂O}=0,19),
 H₂: 7,2% (bei X_{H₂}=0,09).

Der Fehler von CH₄ wurde in einer Flamme von T=1700K und einem CH₄-Gehalt von 12% abgeschätzt und betrug 3,5%.

Die Messgenauigkeit schwankt stark je nach Zusammensetzung und Temperatur der Probe und ist daher nicht als allgemein gültiger Wert anzusehen. Die hier angegebenen Fehlergrößen schätzen eine mittlere Ungenauigkeit bei hohen Temperaturen ab und sollen nur einen Eindruck von der Messgenauigkeit vermitteln.

Außerdem sei an dieser Stelle auf die Überprüfung des Verhältnisses der C-Atomanzahl zu der H-Atomanzahl im Messvolumen hingewiesen (siehe 3.6.). Um zu große Fehler in der Auswertung der Zusammensetzung und der Temperatur der Gaspakete im Einzelpuls auszuschließen, werden Messpunkte mit stark von den theoretischen Werten abweichenden C/H-Verhältnissen herausgefiltert. Damit sollen die maximalen Fehler in den Einzelpulsmessungen herabgesenkt werden.

Abschließend sei erwähnt, dass die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus Messungen an den Drallflammen, die an verschiedenen Tagen durchgeführt wurden, überprüft wurde. Die Schwankungen der mittleren Messwerte lagen für die Temperatur 2% und für die Konzentrationen zwischen 1% für N₂ und 10% für CO.