

基于宽带紫外吸收的火焰温度和 OH/NH/NO 浓度同步测量*

杨鑫宇¹⁾²⁾ 彭志敏²⁾ 丁艳军²⁾ 杜艳君^{1)†}

1) (华北电力大学控制与计算机工程学院, 北京 102206)

2) (清华大学能源与动力工程系, 电力系统与发电设备控制
与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

(2022 年 1 月 29 日收到; 2022 年 4 月 20 日收到修改稿)

温度是燃烧过程中影响反应路径和速率的重要参数, 决定着燃烧和能量交换效率, OH, NH, NO 等组分参与燃烧中的关键基元反应, 并影响 NO_x 污染物的生成. 因此, 温度和 OH, NH, NO 浓度的同步测量对于判断燃烧状态、研究反应机理和排放特性具有重要意义. 本文搭建了高空间分辨率的宽带紫外吸收光谱测量系统, 实现了火焰温度和 OH, NH, NO 浓度的同步测量, 并对 3 种组分宽带吸收光谱的温度灵敏度和浓度检出限进行了定量分析. 随后, 利用所建立的测量方法对 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 常压平面预混火焰的温度和 OH, NH, NO 浓度的高度分布进行了高精度测量: NH 的 1σ 检出限达到 1.8×10^{-9} m (1560 K), 在常压火焰实现了 10^{-9} 量级的 NH 吸收光谱测量; OH 和 NO 的 1σ 检出限分别达到 60×10^{-9} m (1590 K) 和 1×10^{-6} m (1380 K), 也明显优于现有的红外激光吸收光谱测量结果. 实验所得温度和 OH, NO, NH 浓度分布曲线与基于 Okafor 等机理的计算流体力学预测结果非常符合, 验证了基于宽带紫外吸收光谱方法的温度和组分浓度同步测量效果.

关键词: 宽带紫外吸收光谱, 燃烧诊断, 温度测量, 浓度测量**PACS:** 33.20.lg, 47.70.Pq, 07.60.Rd, 47.80.Fg**DOI:** 10.7498/aps.71.20220208

1 引言

近年来, 随着能源清洁高效利用和温室气体减排要求的日益提高, 能源燃烧利用过程的反应机理及应用研究备受关注, 发展先进的光学测试手段实现燃烧场中多物理参数的准确同步测量至关重要. 火焰温度作为燃烧诊断中最重要的测量参数之一, 不仅影响着燃烧系统与外界的能量交换过程, 而且决定了燃烧反应的进行和速率快慢; 与此同时, 燃烧反应过程的中间自由基和产物, 如 OH, NH, NO 的浓度测量同样对燃烧状态判断和机理研究

具有重要意义: NO 分子本身是燃烧中污染物 NO_x 的主要来源^[1], OH 自由基是含氢燃料燃烧中支链反应的重要载体^[2], 同时也对 NO 的生成有着强烈的促进作用^[3,4], 而 NH 则是碳氢燃料燃烧中快速型 NO 生成过程的重要中间组分^[5], 也是含 NH_3 燃烧中 NO 生成和消耗的重要途径^[6]. 因此, 实现上述多参数同步高精度测量对燃烧状态判断以及反应机理和排放特性研究具有重要意义.

在众多燃烧诊断方法中, 吸收光谱测量方法具有原位测量、非侵入、响应速度快等优势, 可以实现温度与绝对浓度的同步测量, 获得时间演化或空间分布结果. 其中, 可调谐半导体激光吸收光谱 (tunable

* 国家自然科学基金 (批准号: 51906120, 11972213) 和华能集团总部科技项目“基础能源科技研究专项” (批准号: HNKJ20-H50) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: duyanjun13@gmail.com

diode laser absorption spectroscopy, TDLAS) 使用 1—10 μm 的红外可调谐激光器作为光源, 测量系统简单紧凑且价格相对低廉, 在过去的 30 年间得到了迅速的发展, 被广泛应用于实验室火焰 [7–9]、激波管 [10–12]、发动机 [13–15] 等不同燃烧环境中, 成为温度和绝对浓度测量的燃烧诊断标准方法. 但由于红外波段分子光谱吸收较弱, TDLAS 的温度浓度同步测量主要依赖燃烧中具有较高浓度的燃烧产物 H_2O 或 CO_2 [16], 对于 OH [7,17], NO [1,12], NH 等低浓度组分的测量研究较少, 浓度测量十分困难. 如 Bürkle 等 [7] 在甲烷扩散火焰中使用 1.53 μm 激光器测量了 OH 浓度, 但由于存在 H_2O 干扰, 在体积分数为 2300×10^{-6} 的较高浓度下信噪比仅有 25, 检出限为 92×10^{-6} ; Shang 等 [12] 在硝基甲烷热解实验中使用 5.26 μm 的 QCL 激光器测量了 NO 浓度, 在 1000 K 下检出限为 100×10^{-6} , 1400 K 下检出限为 200×10^{-6} ; 而对于体积分数在 10^{-6} 量级的 NH 自由基, 由于浓度低、吸收弱, 红外 TDLAS 难以应用, 仅有学者使用紫外激光吸收光谱 [18,19] 和紫外腔衰荡光谱 (cavity ring-down spectroscopy, CRDS) [5,20] 实现平面火焰中 NH 的绝对浓度测量. 如 Lamoureux 等 [5] 在 5 kPa 低压平面火焰中的 NH 测量, 检出限为 0.1×10^{-6} . 然而, 紫外激光器的价格昂贵、激光系统复杂, CRDS 光学测量系统同样复杂精密, 紫外 CRDS 实验难度较大, 难以应用推广; 而且紫外激光器和谐振腔高反镜的波长选择性也严重限制了紫外 CRDS 实现温度和多组分浓度同步测量.

与激光吸收光谱不同, 宽带紫外吸收光谱采用廉价的紫外宽谱光源和光谱仪, 系统简单、实验难度较低, 而且宽波长覆盖范围提供了多光谱同步测量能力, 具有燃烧诊断中多参数 (温度和上述多种低浓度组分) 同步测量的潜力. 2012 年, Bruggeman 等 [21] 首次在大气压放电等离子体中使用发光二极管 (light-emitting diode, LED) 和高分辨率光谱仪实现了 OH 浓度和温度同步测量, 测得的 OH 浓度与理论模型预测结果一致, 温度与等离子体诊断中常用的示踪法 $\text{N}_2(\text{C-B})(0-0)$ 发射光谱测温结果一致. 此后, 宽带紫外吸收光谱在等离子体诊断中被大量应用于温度 [21,22]、 OH [23,24] 和 NO [25] 浓度的测量. 然而, 宽带紫外吸收光谱在燃烧诊断中的应用还相对较少. 1988 年, Lempert [26] 使用 OH 等离子体产生的发射光谱作为光源, 利用 OH 宽带共振吸

收光谱实现了 H_2/air 平面预混火焰温度及 OH 浓度测量, 但是受限于等离子体光源稳定性、早期光谱测量设备 (探测器为阵列光电倍增管) 噪声及共振吸收测量理论的不完善, 因此温度及 OH 浓度测量效果有待进一步提高. 2011 年, 中国科学院安徽光学精密机械研究所刘宇等 [27] 使用氙灯和中阶梯光谱仪实现了蜡烛、酒精灯、酒精喷灯等火焰的 OH 浓度测量. 近几年, 宽带紫外吸收在燃烧诊断得到一定的关注. 瑞典 Lund 大学的 Weng 等利用宽带紫外吸收光谱先后在火焰中测量了 SO_2 [28], KOH/KCl [29], NO/NH_3 [30] 等组分浓度; White 等 [31] 和 Yang 等 [32] 分别使用 $\text{OH}(\text{A-X})$ 的 1-0 和 0-0 振动谱带进行了 CH_4/air 火焰的温度和 OH 浓度同步测量, 得到了沿高度的温度浓度分布曲线. 其中, Yang 等 [32] 还使用 2.3 μm 的 CO 吸收谱线, 利用 TDLAS 测量了火焰温度沿高度的分布, 与 OH 宽带吸收测量结果非常符合. 已有研究说明了宽带紫外吸收光谱具有火焰温度和 OH , NO 等浓度的测量能力. 然而, 对于浓度更低、空间分布范围更窄 (半高全宽小于 0.5 mm) 的 NH 自由基, 即使是紫外 CRDS 也没有在常压火焰中的测量研究, 使用宽带紫外吸收能否实现 NH 浓度测量尚不明确. 此外, 仅使用过 OH 的宽带紫外吸收光谱测量火焰温度, 能否使用 NO 和 NH 光谱测量温度还有待研究.

本文以 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 常压平面预混火焰为研究对象, 搭建宽带紫外吸收光谱的高空间分辨率测量系统, 实现火焰面内和火焰面上方温度与 OH , NH , NO 三种组分浓度的空间分布同步测量, 并基于 Okafor 等 [33] 提出的机理进行了计算流体力学 (computational fluid dynamics, CFD) 模拟. 分别通过仿真和实验手段定量分析了三种组分光谱的温度灵敏度和浓度检出限, 并进一步通过相同高度下不同光谱实测温度之间的对比, 以及温度浓度曲线与 CFD 模拟结果的对比, 验证宽带紫外吸收光谱对于温度和 OH , NO , NH 等组分浓度的测量准确性, 为燃烧中温度及组分浓度同步测量提供诊断方法及实验数据参考.

2 宽带吸收光谱理论

2.1 原理

宽带吸收光谱的原理基于 Beer-Lambert 定律. 当一束光穿过均匀吸收介质时, 原始光强 $I_0(\nu)$

和透射光强 $I_t(\nu)$ 遵循如下关系式:

$$\alpha(\nu) = -\ln \left[\frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} \right] = \kappa(\nu) \cdot L, \quad (1)$$

$$\kappa(\nu) = P \cdot X \cdot \sum_i S_{p,i}(T) \varphi_i(\nu), \quad (2)$$

其中 ν 是光的频率, α 是吸收率, κ 是吸收系数, P 是压强, X 是待测组分的摩尔分数, T 是温度, $S_p(T)$ 是谱线的单位压力线强度, $\varphi(\nu)$ 是谱线线型函数, 下标 i 表示第 i 条谱线.

在 TDLAS 中, 线强度 $S_p(T)$ 可由 HITRAN^[34] 或 HITEMP^[35] 数据库查询得到. 而对于宽带吸收光谱测量的双原子分子或自由基的紫外吸收谱线, 这两个数据库没有提供足够的谱线数据, 需要依赖文献提供的参数进行计算, 公式如下:

$$S_p(T) = \frac{Ac^2 g_{\text{nuc}} (2J' + 1)}{8\pi \nu_0^2 kT Q(T)} \exp\left(-\frac{E''}{kT}\right) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right) \right], \quad (3)$$

其中 c 是光速, h 是普朗克常量, k 是玻尔兹曼常量, A 是爱因斯坦辐射系数, J 是转动量子数, E 是能级, ν_0 是谱线中心频率, g_{nuc} 是核统计权重, $Q(T)$ 是配分函数, 单引号表示跃迁的上能态, 双引号表示跃迁的下能态. 在本文中, 上述分子参数来自于 EXOMOL^[36] 数据库.

图 1 所示为本文待测的三种组分 OH, NH, NO 以及三种主要燃烧产物 CO, CO₂, H₂O 在 1800 K 下的线强度, 图中虚线框表示三种待测组分所采用的测量波段. 从图 1 中的线强度及其分布可以看出, 紫外吸收光谱在三种低浓度待测组分的检测方面相比于红外 TDLAS 具有显著优势. 一方面, 三种待测组分的紫外谱线强度均高于相应红外波段 2—3 个数量级, 这使得紫外吸收光谱相比于红外 TDLAS 具有更低的检出限. 另一方面, 火焰中大量存在的燃烧产物 CO, CO₂, H₂O 的吸收光谱主要集中在红外波段, 这使得紫外吸收光谱测量可以免受红外 TDLAS 测量中严重的燃烧产物干扰.

而在宽带紫外吸收光谱中, 由于光谱仪的使用, 探测的光强被仪器函数展宽, 该过程可以描述为探测光强和狭缝函数的卷积. 则宽带吸收测量的吸收率 $\alpha_1(\nu)$ 与 (1) 式中测量的真实吸收率 $\alpha(\nu)$ 不同, 其谱线变宽、吸收变弱, 两个吸收率的关系可以描述为

$$\alpha_1(\nu) = -\ln \left[\frac{I_t(\nu) \otimes \Phi(\nu)}{I_0(\nu) \otimes \Phi(\nu)} \right] \approx -\ln \{ \exp[-\alpha(\nu)] \otimes \Phi(\nu) \}, \quad (4)$$

其中 $\Phi(\nu)$ 是光谱仪的狭缝函数, 可以用高斯函数来描述.

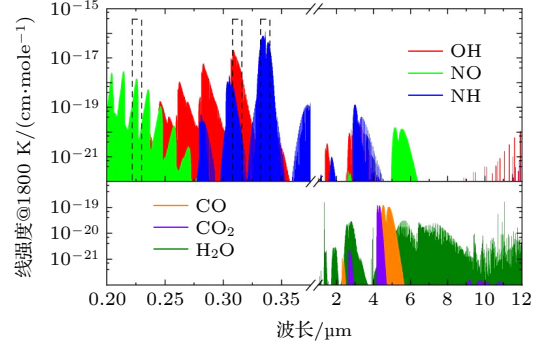


图 1 1800 K 条件下待测组分 OH, NO, NH 及三种主要燃烧产物 CO, CO₂, H₂O 线强度. 其中 OH, NO, NH 数据来自 EXOMOL 数据库; CO, CO₂, H₂O 数据来自 HITEMP 数据库

Fig. 1. Line-strengths of OH, NO, NH and CO, CO₂, H₂O at 1800 K. The data of OH, NO, NH are taken from the EXOMOL database, and that of CO, CO₂, and H₂O are taken from the HITEMP database.

由于仪器函数的展宽往往远大于 OH 分子的谱线自身展宽, 因此尽管谱线自身线型函数 $\varphi(\nu)$ 的变化基本不会引起展宽后的吸收率 $\alpha_1(\nu)$ 的改变. 以 Girard 等^[37] 测量的 OH 高温谱线展宽系数为例, 可以计算出 OH 在 2000 K、1.01×10⁵ Pa 的 N₂ 氛围中, 自身压力展宽只有 0.48 pm, 远小于本文实验中光谱仪分辨率 30 pm 乃至一般商用光谱仪的分辨率 (> 0.1 nm). 因此, 可以认为 OH 宽带吸收光谱的吸收率函数基本只与压强 P 、温度 T 、OH 摩尔分数 X 以及光谱仪分辨率有关, 而不会受到其他气体分子浓度、谱线自身展宽系数不确定度等影响.

利用 (1) 式—(4) 式 可以计算出以温度 T 和摩尔分数 X 为自变量的宽带吸收光谱理论吸收率 $\alpha_1^{\text{cal}}(X, T)$, 则可以根据下式通过最小二乘拟合计算出 T 和 X :

$$(X, T) = \arg \min_{X \geq 0, T > 0} \left[-\ln \left(\frac{I_{f+1} - I_f}{I_1 - I_b} \right) - \alpha_1^{\text{cal}}(X, T) \right]^2, \quad (5)$$

其中 I_{f+1} , I_f , I_1 和 I_b 是四幅不同的测量光谱. I_{f+1} 是在火焰燃烧、光源开启时测量的光谱; I_f 是在火焰燃烧、光源关闭时测量的光谱, 则 $I_t \otimes \Phi = I_{f+1} - I_f$,

用于消除吸收信号中火焰发射光谱的影响; I_1 是在火焰熄灭、光源开启时测量的光谱; I_b 是在火焰熄灭、光源关闭时测量的背景光谱, 则 $I_0 \otimes \Phi = I_1 - I_b$, 用于在基线信号中扣除背景光谱.

2.2 温度灵敏度分析

对 OH, NH 和 NO 的宽带吸收光谱拟合, 可以同时得到火焰温度和相应组分浓度信息. 但由于光谱特性的不同, 各组分宽带吸收光谱的温度灵敏度也不同, 这可以通过仿真的不同温度下吸收率的对比清晰地展示出来. 图 2(a)–(c) 所示为 OH, NH 和 NO 在三个不同温度下的峰值归一化吸收率, 波长范围和光谱分辨率与实验一致. 在 1700 K 时, 不同振动带的下能态能级也被绘制出来, 因为它们与温度灵敏度密切相关. 从图 2 可以明显看出, NO 的吸收率在不同温度下差异最大, 说明其温度灵敏度在三种组分宽带吸收光谱中最高; 其次是 OH 吸收率, 存在变化明显的热线和变化不明显的冷线; 而不同温度下 NH 吸收率变化最小, 说明其温度灵敏度较低.

进一步, 为了定量表征三种组分宽带吸收光谱温度灵敏度之间的数量关系, 仿真了三种组分的吸收率并添加高斯随机噪声, 而后拟合温度, 通过多次重复统计得到温度不确定度. 则在信噪比 (signal-to-noise ratio, SNR) 保持相同的前提下, 温度灵敏度与拟合得到的温度相对不确定度成反比. 图 3 给出了 SNR 保持 100、通过 1000 次随机噪声重复拟合得到的温度相对标准差, 温度范围是 1000–2500 K. 对比三种光谱可以发现: 温度灵敏度明显存在 $\text{NO} > \text{OH} > \text{NH}$ 的关系, 而且在 2000 K 下 NO 温度灵敏度是 OH 的 3 倍, NH 的 8 倍.

上述不同组分宽带吸收光谱温度灵敏度区别的主要原因在于下能态能级分布的不同. 根据 Yang 等^[32] 的研究可知, 多谱线测温的灵敏度随谱线数量、下能态能级的分布范围增大而增加. 而从图 2 给出的下能态能级分布中可以看出: NO 的不同振动带 0-0, 1-1, 2-2 均存在于测量区域, 下能态能级分布范围广, 为 0–7000 cm^{-1} , 而且谱线密集数量巨大. OH 光谱下能态能级具有与 NO 类似的分布范围, 但谱线数量相对于 NO 明显较少. 相比之下, NH 实际有效的测温谱线主要是下能态能级分布在 0–1200 cm^{-1} 的数量较少的谱线, 而下能

态能级较高的谱线中, 1-1 振动带太弱而无法识别测量, 336 nm 附近的 0-0 振动带 Q 支谱线重叠严重在不同温度下变化并不明显. 因此, NO 具有最高温度灵敏度, 而 NH 的温度灵敏度明显低于 OH 和 NO.

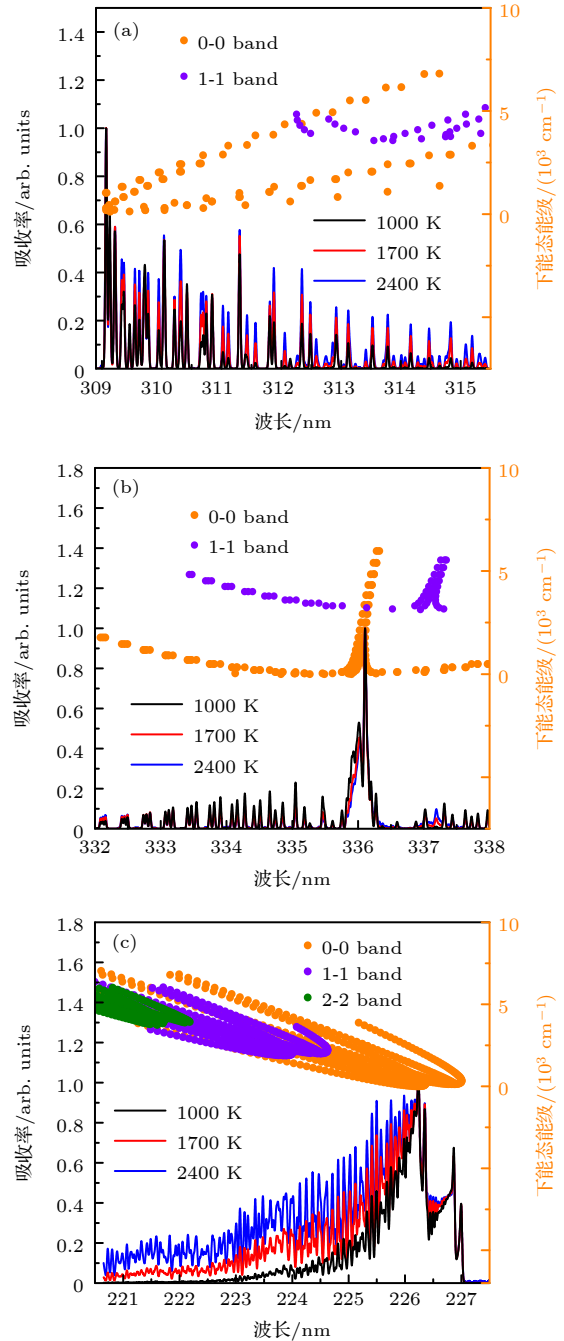


图 2 不同温度下仿真的峰值归一化的吸收率和 1700 K 下线强度大于最大线强 1% 的谱线的下能态能级 (a) OH; (b) NH; (c) NO

Fig. 2. Simulated peak normalized absorbance at various temperatures and lower-state energies of lines with line-strength more than 1% of the maximum line-strength at 1700 K: (a) OH; (b) NH; (c) NO.

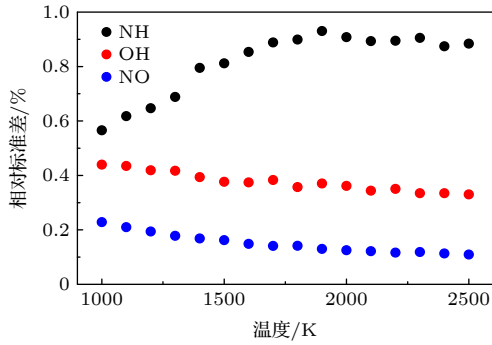


图3 仿真信噪比为100时不同温度条件下温度拟合的相对标准差

Fig. 3. The relative standard deviation of fitted temperature with the simulated signal-to-noise ratio of 100 at various temperatures.

3 实验与仿真

3.1 实验设置

本文实验采用的 McKenna 平面燃烧器及宽带紫外吸收光谱测量系统如图4所示. 水冷 McKenna 平面燃烧器包含直径 60 mm 的不锈钢多孔圆盘和外侧多孔黄铜环, 高度可以通过步进电机控制的电控升降台进行调节, 移动精度为 5 μm, 从而确保在光路不变的条件实现不同高度的温度及组分浓度测量. CH₄ (99.96%) 和 NH₃ (99.99%) 作为燃料, 流量分别为 0.784 和 0.087 L/min, 摩尔分数比例为 NH₃:CH₄ = 1:9, 与流量为 9.72 L/min 的干燥空气在混气池中充分混合后通入不锈钢圆盘维持平面火焰, 整体当量比为 0.8. 另一路干燥空气流量为 10 L/min, 通入外侧黄铜环作为伴流气来保持火焰稳定. 四路气体的流量分别由四个质量流量

控制器控制, 干燥空气由空压机和干燥机提供, 含水量低于 20×10^{-6} (0.7 MPa 压力露点温度 < -40 °C).

图4同时给出了本文搭建的高空间分辨率宽带紫外吸收光谱测量实验系统. 宽带光由激光驱动白光光源 (Energetiq, EQ-99XFC LDLS) 提供, 通过准直器形成准直光束, 经过光阑1, 2和凸透镜A控制光束直径, 穿过待测火焰区域后经过凸透镜B和柱透镜C汇聚到光谱仪 (Princeton Instruments, SP-2750) 中, 由 CCD 相机 (Princeton Instruments, ProEM HS) 采集. 为避免杂散光影响, 采用带通滤光片在测量不同自由基时进行切换, 滤除待测波长范围以外的光信号, 每幅光谱采集时间为 4 s. 在火焰锋面内, 即燃烧器上方高度 (height above the burner, HAB) 0.6—1.6 mm 的范围内, 均匀布置 21 个测点, 用于测量火焰面内温度和 OH, NH 浓度沿高度的分布; 光束直径控制在 0.1 mm 左右, 以保证空间分辨率足够高, 可以实现火焰面内快速变化的温度和浓度曲线测量. 为了验证实验工况和测量的重复性, 间隔一周后进行了 OH 宽带吸收光谱重复实验, 两次测量的温度和 OH 浓度分布对比结果将在 4.1 节中讨论. 在火焰面上方, 测量了火焰温度和 OH, NO 浓度的沿高度分布, 测点取为 HAB = 1.2, 1.4, 1.7, 2.1, 2.5, 3.0, 3.6, 4.1, 4.7, 5.3, 6.5, 7.6, 10.1, 12.6 mm; 光束直径控制在 0.4 mm, 降低了空间分辨率以提高 225 nm 附近 NO 测量的光强和信噪比.

3.2 CFD 仿真设置

在重力作用驱动下, 常压平面火焰出现明显的温度和浓度沿半径分布不均匀, 因此进行二维轴对

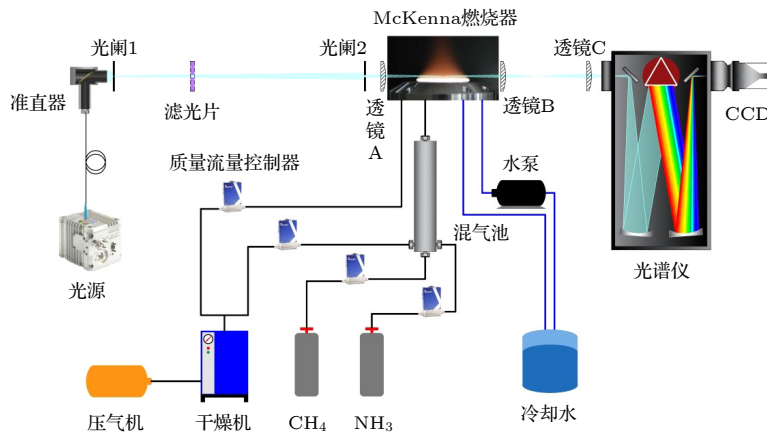


图4 宽带吸收的光路布置和 McKenna 燃烧器供水供气系统示意图

Fig. 4. Schematic of the optical arrangement and the system of the McKenna burner with gas supply and cooling-water.

称 CFD 模拟考虑沿半径的分布, 并结合 Abel 正向积分得到基于仿真的温度浓度的高度分布曲线, 从而与实验结果进行对比. CFD 模型的基本设置和 Abel 正向积分的算法参考文献 [32]. CFD 仿真采用 Okafor 等 [33] 提出 NH_3/CH_4 混合燃烧机理 (Okafor Mech), 该机理由于组分和反应数目较少, 已被成功用于二维直接数值模拟 (direct numerical simulation, DNS) 中 [38].

CFD 的网格密度和边界条件设置如图 5 所示. 网格由三种不同密度的部分组成, 以满足不同的计算需求. 在火焰面附近 ($\text{HAB} = 0\text{--}2\text{ mm}$), 为了保证 NH 自由基浓度的计算精度, 网格间隔沿高度方向设置为 0.01 mm , 沿半径方向为 0.2 mm . 在火焰面上方, 由于主要计算对象 OH 和 NO 浓度对网格密度的要求相对 NH 而言较低, 沿高度方向网格间隔从 0.01 mm 均匀增加到 1 mm . 在燃烧器外的区域, 由于没有燃烧反应, 只有重力和浮力驱动的空气流动, 网格间隔在两个方向上都是 1 mm . 图 5 还给出了计算的 OH 摩尔分数分布云图与火焰照片的对比, 在重力作用下的模拟和真实火焰的形状相似, 初步验证了 CFD 模拟的准确性.

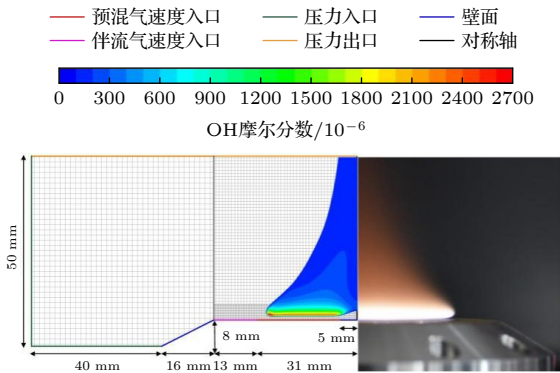


图 5 CFD 网格和边界条件设置示意图、OH 云图和火焰照片
Fig. 5. CFD setup of the grid and boundary conditions, together with the contour of OH mole fraction and the photo of the flame.

4 结果与讨论

4.1 火焰面内温度和 OH/NH 浓度分布测量

火焰面内 ($\text{HAB} = 0.6\text{--}1.6\text{ mm}$) 快速变化的温度和 OH, NH 自由基浓度分布的精确测量可以用于燃烧反应动力学机理的验证及优化. 由于 OH 和 NH 采用相同光路, 高度坐标完全相同, 因

此可以对比分析两种自由基的温度测量效果. 同时相隔一周进行了单独的 OH 宽带吸收测量, 与前一组实验的 OH 浓度和温度进行对比, 验证实验工况与 OH 宽带吸收测量的重复性.

图 6 给出了在 NH 峰值所在高度 ($\text{HAB} = 1.07\text{ mm}$), 测量的 OH 和 NH 的吸收和基线, 以及利用 (5) 式处理得到的实验吸收率和拟合结果, 并在图中标出了拟合的温度和摩尔分数, 以及正负号后的 95% 概率拟合置信区间. (5) 式中的背景光谱 I_b 被预先采集扣除, 火焰辐射 I_f 通过光阑和狭缝阻挡消除, 因此采集的吸收为 $I_{f+1} = I_t \otimes \Phi$, 基线为 $I_l = I_0 \otimes \Phi$. OH 拟合的均方根误差 (root-mean-square error, R_{MSE}) 为 1.78×10^{-3} , 对应信噪比为 142, 拟合得到的温度和摩尔分数的置信区间小于拟合结果的 1%, NH 拟合的 R_{MSE} 为 2.3×10^{-4} , 对应信噪比为 125, 拟合的温度和摩尔分数置信区间

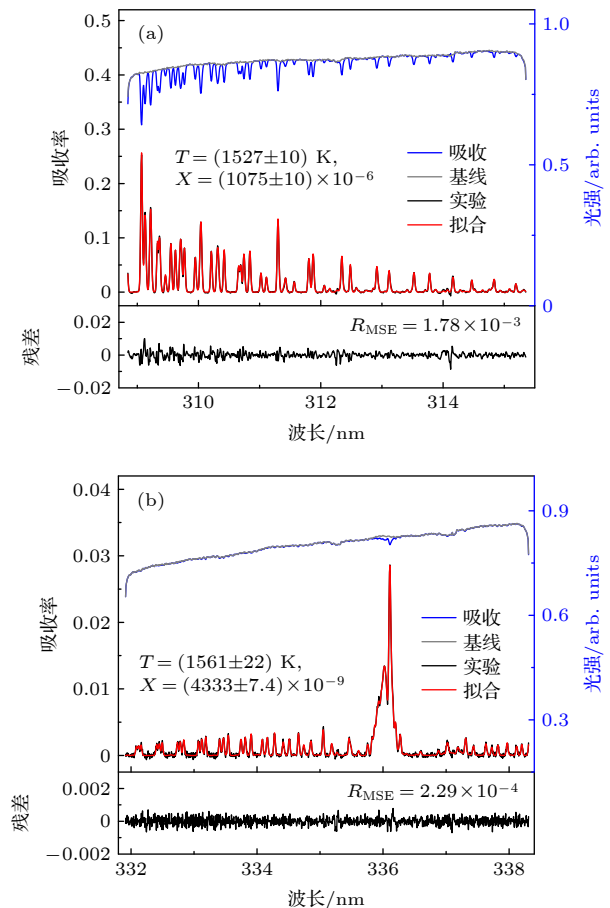


图 6 NH 峰值所在高度 ($\text{HAB} = 1.07\text{ mm}$) 的 (a) OH 和 (b) NH 的测量与拟合光谱, 光谱分辨率均为 30 pm
Fig. 6. Measured and fitted spectra of (a) OH and (b) NH at the same height of the NH peak value ($\text{HAB} = 1.07\text{ mm}$) with the instrumental resolution of 30 pm .

小于拟合结果的 2%，展示了 OH 和 NH 宽带吸收的高精度拟合结果. 此外, 如图 6(b) 所示, NH 的拟合残差主要是随机噪声, 可以使用信噪比计算 NH 的浓度检出限在 1560 K 时为 35×10^{-9} (1.8×10^{-9} m), 是已有研究中常压火焰 NH 吸收光谱测量的最低检出限, 与低压火焰中使用紫外 CRDS 达到的 100×10^{-9} 的检出限^[5] 处于同一水平.

图 7 给出了火焰面内 OH 和 NH 宽带吸收光谱拟合的温度与浓度的高度分布曲线, 实验 1 表示同时测量 OH 和 NH 宽带吸收光谱的组别, 实验 2 表示间隔一周后只测量 OH 宽带吸收光谱的重复实验组别, 图 7(a) 中实验 2 的 OH 温度误差棒是拟合的 95% 概率置信区间, 图 6(a) 和图 6(b) 对应的数据点在图 7 中标出. 如图 7(a) 和图 7(b) 所示, 两组实验中的 OH 宽带吸收测量结果展现了良好的一致性, 两组 OH 浓度曲线基本重合, 实验 1 的温度曲线也基本在实验 2 的拟合置信区间内, 表明实验工况和 OH 宽带吸收测量具有很好的稳定性和可重复性. 图 7(a) 中还对比了 OH 和 NH 的宽带吸收测温结果, 在 NH 浓度较高、信噪比较高的范围内 ($HAB = 0.9 - 1.2$ mm), NH 和 OH 的温度拟合结果基本保持一致, 这说明 NH 宽带吸收在

火焰面中同样可以用于温度测量, 当然其测温准确度低于浓度和温度灵敏度更高的 OH. 但由于 NH 仅存在于火焰面内, 可以预见在复杂燃烧环境中, NH 宽带吸收测量的温度可以避开已燃区域的干扰而直接捕捉到火焰锋面处的温度, 给出 OH, NO 或者 H_2O , CO_2 等组分吸收光谱无法得到的温度信息. 实验测量的温度和 OH, NH 浓度曲线进一步与 CFD 模拟结果进行对比, 如图 7(c) 所示, 在温度和浓度数值以及曲线形状上实验与 CFD 结果基本符合, 进一步验证了 OH 和 NH 宽带吸收测量的准确性, 而 NH 曲线宽度的一致性同时也反映了实验测量系统的高空间分辨率.

4.2 火焰面上方温度和 OH/NO 浓度分布测量

图 8 给出了靠近火焰面 ($HAB = 1.38$ mm) 的 OH(图 8(a)) 和 NO(图 8(b)) 以及远离火焰面 ($HAB = 12.63$ mm) 的 OH(图 8(c)) 和 NO(图 8(d)) 的宽带吸收光谱拟合. 图 8(a) 中靠近火焰面位置的 OH 浓度较高, 信噪比达到 192, 拟合置信区间小于测量值的 0.6%; 图 8(c) 中远离火焰面的 OH 浓度低至 197×10^{-6} , 但信噪比仍有 164, 拟合置信区间小于测量值的 0.8%, 展示了不同浓度下 OH 宽带吸收光谱的高精度拟合效果. 此外, 图 8(c) 的 OH 弱吸收光谱拟合残差主要由随机噪声组成, R_{MSE} 为 3.2×10^{-4} , 可以估算 OH 检出限在 1590 K 下为 1.2×10^{-6} (60×10^{-6} m), 明显优于 Bürkle 等^[7] 用 $1.53 \mu\text{m}$ 红外 TDLAS 在火焰中测量的 OH 检出限 92×10^{-6} (3.7×10^{-6} m).

图 8(b) 中靠近火焰面的 NO 宽带吸收光谱拟合受到了 NH_3 光谱的干扰, 因此使用了 Weng 等^[30] 标定的 NH_3 吸收截面进行修正 (在图中用橙色点线表示). 但由于 Weng 等使用的光谱仪分辨率与本文实验装置不同且波长标定存在偏差, NO 的光谱拟合准确性仍然受到影响, 拟合残差较大, 剩余标准差为 1.4×10^{-3} , 拟合的 95% 置信区间达到拟合结果的 3%. 由于火焰面上方 NH_3 应当已经完全燃烧, 可以判断该部分 NH_3 是从平面火焰与伴流气的交界面逸出, 与 Yang 等^[32] 在 CH_4/air 平面火焰的 CO-TDLAS 测量中发现的 CH_4 干扰类似. 图 8(d) 中远离火焰面的 NO 拟合具有更准确的结果, 拟合残差主要是随机噪声, R_{MSE} 为 7×10^{-4} , 拟合置信区间小于拟合结果的 1%, 而且可以估算

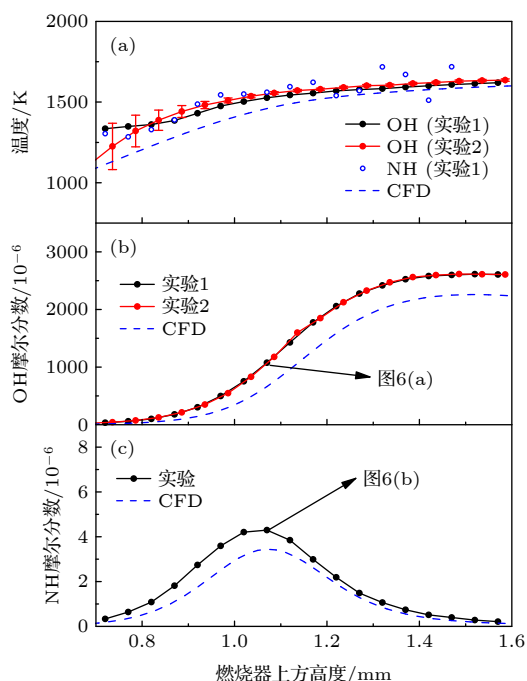


图 7 火焰面内不同高度下两组实验中 OH 和 NH 拟合及 CFD 模拟的温度和摩尔分数分布

Fig. 7. The temperatures and concentrations of OH and NH in two experimental groups and simulation results from CFD at various heights inside the flame front.

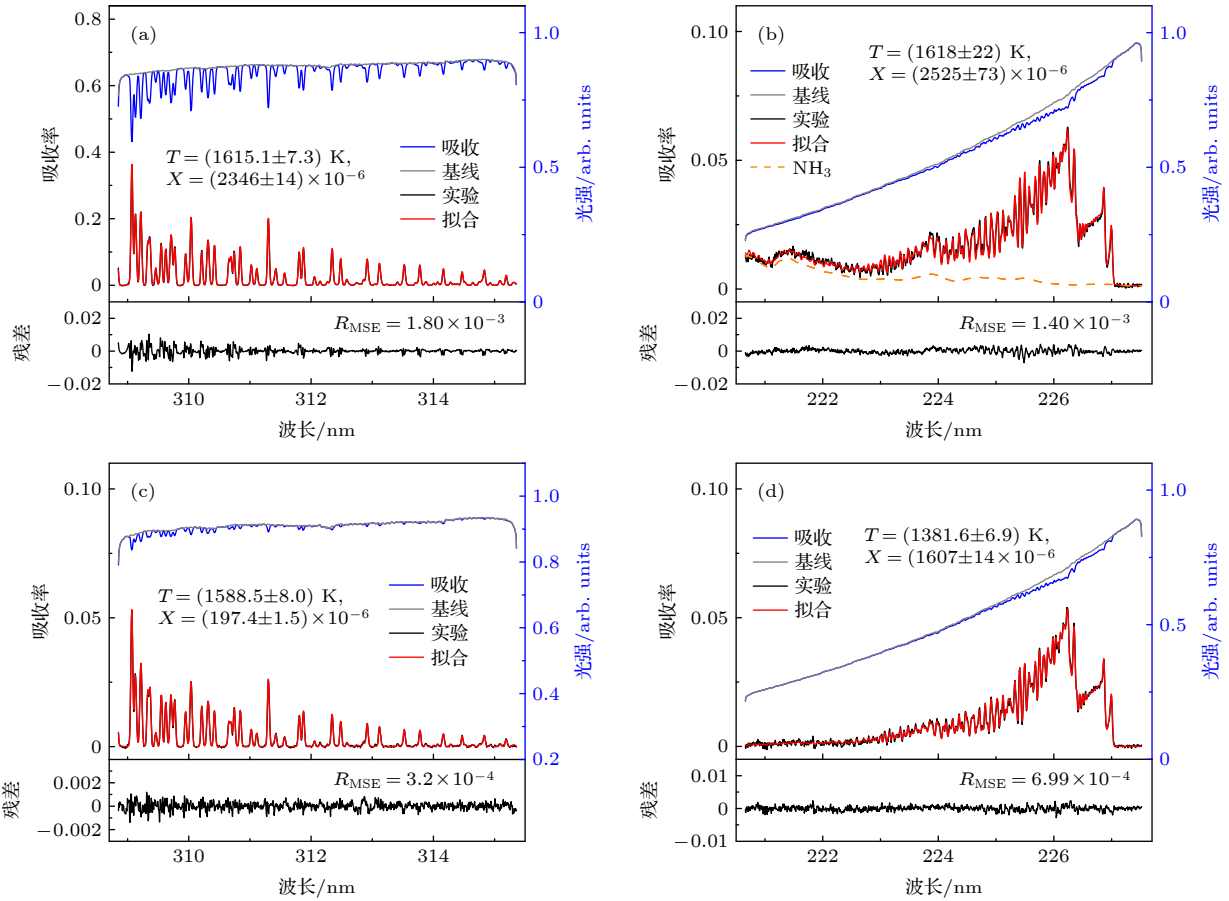


图 8 近火焰面的高度 ($HAB = 1.38$ mm) 下 (a) OH 和 (b) NO 以及远离火焰面的高度 ($HAB = 12.63$ mm) 下 (c) OH 和 (d) NO 的测量和拟合光谱, 310 nm 附近 OH 光谱分辨率 30 pm, 225 nm 附近 NO 光谱分辨率 34 pm

Fig. 8. Measured and fitted spectra near the flame ($HAB = 1.38$ mm) of (a) OH and (b) NO and the spectra far away the flame ($HAB = 12.63$ mm) of (c) OH and (d) NO with the instrumental resolution of 30 pm at 310 nm and of 34 pm at 225 nm.

检出限在 1380 K 下仅为 21×10^{-6} (1×10^{-6} m), 明显优于 Shang 等^[12] 用 $5.26 \mu\text{m}$ 中红外 QCL-TDLAS 测量的 1400 K 下 NO 检出限 200×10^{-6} (10×10^{-6} m). 上述 OH 和 NO 浓度的低检出限, 展示了宽带紫外吸收光谱在两种组分浓度测量方面的优势.

此外, 对比 OH 和 NO 的测温结果可以发现, 靠近火焰面位置 OH 和 NO 测量的温度非常一致, 而远离火焰面后 OH 测量的温度明显高于 NO. 这是由于在吸收光谱沿光路积分的测量下, 火焰外围低温区域吸收降低了沿光路的平均温度, 包括 NO 或者 TDLAS 中常用的 CO_2 和 H_2O 分子均会因为该因素而影响测温准确性; 与之相比, OH 基本不存在于 1000 K 以下的低温区域, 因此受到的影响明显更小. 但也可以预见, NO 宽带吸收光谱相比于 OH 具有在低温区域测温的能力, 可以补充 OH 测温区域的空白, 应用于燃烧上游或火焰外围的温度测量.

图 9 中对比了实验测量的温度和 NO, OH 摩

尔分数随高度的变化以及相应的 CFD 模拟结果. 其中, 温度与 OH 摩尔分数均来自于 OH 宽带吸收光谱的拟合结果, 并且包含了火焰面内和火焰面上方两部分的实验和 CFD 结果. 如图 9 所示, 实验测量的温度和 OH, NO 摩尔分数的数值与曲线变化趋势均与 CFD 结果基本保持一致, 验证了 OH 和 NO 宽带吸收的温度与绝对浓度测量能力. 但可以发现实验测得的温度曲线和 CFD 结果存在均匀的约 60 K 的偏差, 而 OH 浓度峰值则偏差了约 300×10^{-6} . 考虑到燃料中 90% 是 CH_4 , 是影响温度和 OH 浓度的主要燃料, 因此推测温度和 OH 浓度偏差的原因主要是 CFD 使用的 Okafor 机理中来自于 GRI-Mech 3.0 的碳相关子机理准确性不足. 该部分子机理主要源自上世纪的反应动力学数据, 因此可能需要对其进行进一步提升改进以提高 Okafor 机理对 CH_4/NH_3 混合燃烧的温度和 OH 浓度预测的准确性.

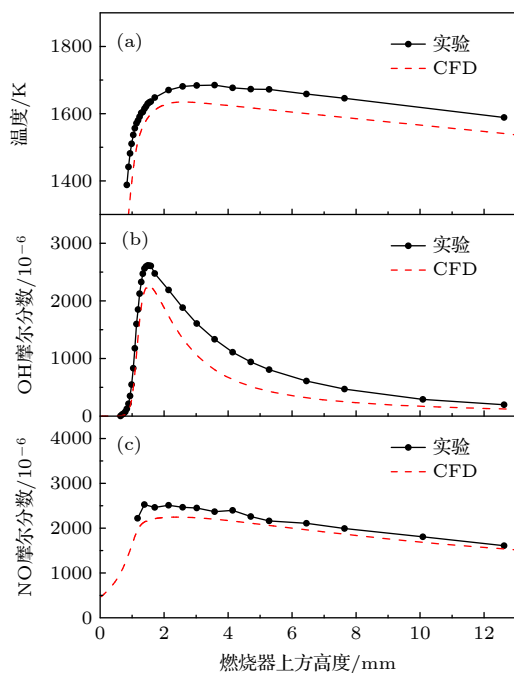


图 9 温度和 OH, NO 摩尔分数的高度分布

Fig. 9. The temperatures and mole fractions of OH and NO at various heights.

5 结 论

本文针对常用的红外 TDLAS 测量方法难以实现火焰中 OH, NO, NH 等低浓度自由基或分子绝对浓度测量的现状, 使用宽带紫外吸收光谱实现了火焰温度和 OH, NO, NH 浓度的同步测量. 通过理论分析展示了紫外吸收光谱由于强吸收和免受燃烧产物干扰而具有的低检出限优势, 并结合仿真模拟定性和定量比较了三种光谱的温度灵敏度. 分析结果表明, 由于宽带吸收同时测量大量谱线, 三种自由基均具有较高的测温灵敏度, 在光谱信噪比为 100 条件下仿真得到温度拟合相对不确定度小于 1%; 同时由于下能级分布和谱线数量的差异, 不同分子光谱的温度灵敏度不同: $\text{NO} > \text{OH} > \text{NH}$, 在 2000 K 下 NO 测温灵敏度是 OH 的 3 倍, NH 的 8 倍.

随后, 针对 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 常压平面预混火焰, 利用宽带紫外吸收光谱实现了火焰温度和 OH, NH, NO 摩尔分数同步测量. 实验实现了三种组分的低检出限测量: NH 的 1σ 检出限达到 1.8×10^{-9} m (1560 K), 在常压火焰中实现了 10^{-9} 量级的 NH 吸收光谱测量; OH 和 NO 的 1σ 检出限分别达到了 60×10^{-9} m (1590 K) 和 1×10^{-6} m (1380 K), 也明显优于现有的红外 TDLAS 测量的检出限, 展示了

宽带紫外吸收对于三种组分的浓度测量优势. 进一步, 在火焰面内, 同步测量了 OH, NH 浓度和各自拟合的温度沿高度的分布, 且 OH 与 NH 拟合的温度保持一致; 在火焰上方同步测量了 OH, NO 浓度和温度沿高度的分布, 在靠近火焰面位置 OH 和 NO 拟合的温度保持一致, 验证了三种组分宽带吸收光谱的温度和浓度同步测量能力. 同时还对比了三种组分各自适用的不同测温环境: OH 适用于 1000 K 以上的高温燃烧环境, NH 适用于复杂燃烧场中捕捉火焰锋面温度, 而 NO 适用于 1000 K 以下低温区域弥补 OH 测温区域的空白. 此外, 实验结果与基于 Okafor 机理的 CFD 仿真结果基本符合, 验证了宽带吸收的温度与浓度测量的效果, 也指出 Okafor 机理中的碳相关子机理还需要进一步提升优化. 本文使用宽带紫外吸收光谱实现了温度和 OH, NH, NO 多组分浓度同步测量, 方法成本较低、结构原理简单, 为燃烧场的吸收光谱诊断提供了新的测量方法参考.

参考文献

- [1] Anderson T N, Lucht R P, Priyadarsan S, Annamalai K, Caton J A 2007 *Appl. Opt.* **46** 3946
- [2] Wang S K, Hanson R K 2018 *Appl. Phys. B* **124** 37
- [3] Somaratne K, Okafor E C, Sugawara D, Hayakawa A, Kobayashi H 2021 *Proc. Combust. Inst.* **38** 5163
- [4] Zhang M, An Z H, Wang L, Wei X T, Jianyihan B, Wang J H, Huang Z H, Tan H Z 2021 *Int. J. Hydrogen Energy* **46** 21013
- [5] Lamoureux N, Gasnot L, Desgroux P 2019 *Proc. Combust. Inst.* **37** 1313
- [6] Li S, Zhang S S, Zhou H, Ren Z Y 2019 *Fuel* **237** 50
- [7] Bürkle S, Dreizler A, Ebert V, Wagner S 2018 *Fuel* **212** 302
- [8] Peng Z M, Du Y J, Ding Y J 2020 *Sensors* **20** 616
- [9] Cheong K P, Ma L H, Wang Z, Ren W 2019 *Appl. Spectrosc.* **73** 529
- [10] Hanson R K, Davidson D F 2014 *Prog. Energy Combust. Sci.* **44** 103
- [11] He D, Ding Y J, Shi L, Zheng D, Peng Z M 2021 *Combust. Flame* **232** 111537
- [12] Shang Y L, Wang Z, Ma L H, Shi J C, Ning H B, Ren W, Luo S N 2021 *Proc. Combust. Inst.* **38** 1745
- [13] Ma L, Li X S, Sanders S T, Caswell A W, Roy S, Plemmons D H, Gord J R 2013 *Opt. Express* **21** 1152
- [14] Azimov U, Kawahara N, Tomita E 2016 *Fuel* **182** 807
- [15] Cassady S J, Peng W Y, Strand C L, Dausen D F, Codoni J R, Brophy C M, Hanson R K 2021 *Proc. Combust. Inst.* **38** 1719
- [16] Goldenstein C S, Spearrin R M, Jeffries J B, Hanson R K 2017 *Prog. Energy Combust. Sci.* **60** 132
- [17] Gao Z W, Gao G Z, Cai T D 2021 *Appl. Phys. B* **127** 158
- [18] Anderson W R, Decker L J, Kotlar A J 1982 *Combust. Flame* **48** 179
- [19] Branch M C, Sadeqi M E, Alfarayedhi A A, Vantiggelen P J

- 1991 *Combust. Flame* **83** 228
- [20] Derzy I, Lozovsky V A, Ditzian N, Rahinov I, Cheskis S 2000 *Proc. Combust. Inst.* **28** 1741
- [21] Bruggeman P, Cunge G, Sadeghi N 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 035019
- [22] Du Y J, Nayak G, Oinuma G, Ding Y J, Peng Z M, Bruggeman P J 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 095007
- [23] Schroter S, Wijaiikum A, Gibson A R, West A, Davies H L, Minesi N, Dedrick J, Wagenaars E, de Oliveira N, Nahon L, Kushner M J, Booth J P, Niemi K, Gans T, O'Connell D 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 24263
- [24] Brisset A, Gibson A R, Schroter S, Niemi K, Booth J P, Gans T, O'Connell D, Wagenaars E 2021 *J. Phys. D:Appl. Phys.* **54** 285201
- [25] Sepman A, Gullberg M, Wiinikka H 2020 *Appl. Phys. B* **126** 100
- [26] Lempert W R 1988 *Combust. Flame* **73** 89
- [27] Liu Y, Liu W Q, Kan R F, Si F Q, Xu Z Y, Hu R Z, Xie P H 2011 *Spectrosc. Spectr. Anal.* **31** 2659 (in Chinese) [刘宇, 刘文清, 阚瑞峰, 司福祺, 许振宇, 胡仁志, 谢品华 2011 *光谱学与光谱分析* **31** 2659]
- [28] Weng W B, Alden M, Li Z S 2019 *Anal. Chem.* **91** 10849
- [29] Vilches T B, Weng W B, Glarborg P, Li Z S, Thunman H, Seemann M 2020 *Fuel* **273** 117762
- [30] Weng W B, Li S, Alden M, Li Z S 2021 *Appl. Spectrosc.* **75** 1168
- [31] White L, Gamba M 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **209** 73
- [32] Yang X Y, Peng Z M, Ding Y J, Du Y J 2021 *Fuel* **288** 119666
- [33] Okafor E C, Naito Y, Colson S, Ichikawa A, Kudo T, Hayakawa A, Kobayashi H 2018 *Combust. Flame* **187** 185
- [34] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, et al. 2022 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **277** 107949
- [35] Rothman L S, Gordon I E, Barber R J, Dothe H, Gamache R R, Goldman A, Perevalov V I, Tashkun S A, Tennyson J 2010 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **111** 2139
- [36] Tennyson J, Yurchenko S N, Al-Refaie A F, et al. 2020 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **255** 107228
- [37] Girard J J, Choudhary R, Hanson R K 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **221** 194
- [38] Rocha R C, Zhong S H, Xu L L, Bai X S, Costa M, Cai X, Kim H, Brackmann C, Li Z S, Alden M 2021 *Energy Fuels* **35** 7179

Synchronic measurements of temperatures and concentrations of OH, NH, and NO in flames based on broadband ultraviolet absorption spectroscopy*

Yang Xin-Yu¹⁾²⁾ Peng Zhi-Min²⁾ Ding Yan-Jun²⁾ Du Yan-Jun^{1)†}

1) (School of Control and Computer Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

2) (State Key Laboratory of Power Systems, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 29 January 2022; revised manuscript received 20 April 2022)

Abstract

Temperature is an important parameter influencing the combustion reaction path and rate and determining the combustion and energy exchange efficiency. The OH, NH, NO and other species are involved in the key elementary reactions of combustion and determine the generation of NO_x pollutants. Therefore, temperature and concentration measurements of OH, NH, and NO are of great significance for combustion diagnostics and research on reaction or emission mechanisms. In this work, a measurement system with high spatial resolution based on broadband ultraviolet absorption spectroscopy is established to realize simultaneous measurements of the temperature and concentrations of OH, NH, and NO in flames. Low detection limits of these three species are achieved by using the established measurement method. The 1 σ detection limit of NH is 1.8 ppb·m (1560 K), which is realized for the first time in atmospheric-pressure flames using absorption spectroscopy. The 1 σ detection limits of OH and NO are 60 ppb·m (1590 K) and 1 ppm·m (1380 K), respectively, which are obviously better than the existing results obtained by using infrared laser absorption spectroscopy. Then, the distributions of temperatures and concentrations of OH, NO and NH are acquired at various heights in an atmospheric-pressure NH₃/CH₄/air premixed flat flame with a high spatial resolution of nearly 0.1 mm. The broadband absorption spectra of OH and NH are acquired simultaneously inside the flame front, and the spectra of OH and NO are acquired simultaneously above the flame front. Inside or near the flame front, the temperatures deduced from the spectra of OH, NH, and NO are consistent, verifying the ability of these three species to be used to measure temperature. In addition, OH, NH, and NO are found to be suitable for different regions in combustion. The OH absorption is suitable for the post-combustion region with temperatures higher than 1000 K, the NH absorption can be used to acquire the temperature inside the flame front in complex combustion, and the NO absorption was able to provide the temperature in the region before or outside combustion at lower temperatures. Additionally, the experimental temperature and concentration profiles are in good agreement with the computational fluid dynamics predictions based on the mechanism, exhibiting the accuracy of the simultaneous temperature and concentration measurements by using broadband ultraviolet absorption spectra. Moreover, the differences in temperature and OH concentration between experiments and simulations indicate that the carbon sub-mechanism in the mechanism given by Okafor et al. [Okafor E C, Naito Y, Colson S, Ichikawa A, Kudo T, Hayakawa A, Kobayashi H 2018 *Combust. Flame* **187** 185] should be further improved for more accurate predictions of NH₃/CH₄ combustion.

Keywords: broadband ultraviolet absorption spectroscopy, combustion diagnostics, temperature measurements, concentration measurements

PACS: 33.20.lg, 47.70.Pq, 07.60.Rd, 47.80.Fg

DOI: 10.7498/aps.71.20220208

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51906120, 11972213) and the Science and Technology Project of China Huaneng Group, China (Grant No. HNKJ20-H50).

† Corresponding author. E-mail: duyanjun13@gmail.com

基于宽带紫外吸收的火焰温度和OH/NH/NO浓度同步测量

杨鑫宇 彭志敏 丁艳军 杜艳君

Synchronic measurements of temperatures and concentrations of OH, NH, and NO in flames based on broadband ultraviolet absorption spectroscopy

Yang Xin-Yu Peng Zhi-Min Ding Yan-Jun Du Yan-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 173301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220208

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220208>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于迭代算法的大气HONO和NO₂开放光路宽带腔增强吸收光谱测量

Measurements of atmospheric HONO and NO₂ utilizing an open-path broadband cavity enhanced absorption spectroscopy based on an iterative algorithm

物理学报. 2022, 71(12): 120701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220150>

宽带腔增强吸收光谱技术应用于大气NO₃自由基的测量

Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measuring atmospheric NO₃ radical

物理学报. 2021, 70(1): 010702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201066>

基于光强与吸收率非线性同步拟合的吸收光谱测量方法

Laser intensity and absorbance measurements by tunable diode laser absorption spectroscopy based on non-line fitting algorithm

物理学报. 2018, 67(5): 057801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171905>

基于混合飞秒/皮秒相干反斯托克斯拉曼散射的动态高温燃烧场温度测量

Thermometry in dynamic and high-temperature combustion field based on hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering

物理学报. 2021, 70(21): 214203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211144>

基于非相干宽带腔增强吸收光谱技术对碘氧自由基的定量研究

Quantification of iodine monoxide based on incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy

物理学报. 2021, 70(15): 150702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210312>

基于多轴差分吸收光谱技术测量青岛市大气水汽垂直柱浓度及垂直分布

Measurement of atmospheric water vapor vertical column concentration and vertical distribution in Qingdao using multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 204204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200588>