

同时测量氢氧 CARS 光谱确定火焰温度和氢氧浓度的研究*

杨仕润 赵建荣 俞刚

(中国科学院力学研究所高温气体动力学开放研究实验室 北京 100080)

Chih-Jen Sung

(Dept. of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, NJ08544, USA)

提要 利用 YAG 激光器和一台染料激光器同时测量了氢/空气预混平面火焰中氢氧 CARS 光谱。从氢的 $S(5)$ 和 $S(6)$ 支纯转动线的强度比获得火焰温度,并与由氮的 CARS 光谱得到的温度进行了实验校验。氢和氧的浓度分别由氢的 $S(6)$ 支和氧的 Q 支光谱求得,并利用氢/空气预混平面火焰的局部热力学平衡计算对所得浓度进行了校验。温度的校验误差为 4%,而氢氧浓度的校验误差分别为 14%和 12%。

关键词 氢氧 CARS 光谱,温度和浓度测量,预混平面火焰

1 引 言

在各种实际燃烧器中,氢是一种优选的燃料。因此,在燃烧研究中,温度、氢和氧的成分浓度是主要研究的物理参数。相干反斯托克斯拉曼(CARS)光谱以其高的信号强度及高的空间和时间分辨率为温度和成分浓度的测量提供了有效的手段^[1]。温度的测量通常用氮的 Q 支 CARS 光谱,这是由于在一般的燃烧火焰中存在大量的氮气,而且氮气一般又不参与燃烧的化学反应过程;加上氮的分子常数和光谱常数已经研究得很清楚,氮光谱的理论计算也十分成熟,因此,利用氮的 CARS 光谱可以得到可靠的温度信息。而氢(氧)的浓度测量则需先知道温度,然后才能由测得的氢(氧)CARS 光谱确定浓度。对于不同成分 CARS 光谱的测量要用不同波段的染料光,需要在实验中更换染料激光器的染料,这不仅使实验繁琐,而且由于温度和成分浓度不能同时测量,难以保证测量的准确性和精度,特别是在不稳定的湍流燃烧场中,如超音速燃烧器^[2,3],每次测量的流场条件是不可能重复的。

为了提高测量效率,避免不同时刻测量所产生的实验误差,出现了多色 CARS 技术^[2,3],多色 CARS 可以在一次测量中同时获得多种成分的 CARS 光谱,但是多色 CARS 需要至少两台染料激光器和复杂的光学设备及数据分析程序。对于某些拉曼频移差小于 200 cm^{-1} 的成分, F. Y. Yueh 等^[4]发展了一种用单染料激光器测量两种以上成分的 CARS 方法,这种方法的限

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1998-03-30; 收到修改稿日期: 1998-05-11

制是所测的成分组合很少。所幸的是,在我们以前的研究中找到了一种在一次测量中用一台染料激光器同时测量氢和氧的 CARS 光谱的方法^[5]。这就为温度和氢氧浓度的同时测量提供了一条途径,特别是对于不能用氮 CARS 测量温度的燃烧环境,如氢/氧火箭发动机。

本文的目的在于用一种标准的稳定火焰——氢/空气预混平面火焰来校验用氢氧 CARS 光谱测量的火焰温度和氢氧浓度。首先,分别测量火焰中氮和氢氧的 CARS 光谱,然后,用氮 Q 支 CARS 光谱测量的温度校验由氢 S 支 CARS 谱线确定的温度,并在测得的温度基础上,用火焰的局部热力学平衡计算所得的氢氧浓度校验氢氧 CARS 光谱得到的氢氧浓度。

2 CARS 基本原理

CARS 是一种非线性光学现象,又称四波混频。CARS 的基本理论在文献[1]中已有详细描述,简单地说,当两束频率为 ω_p 的泵浦光和一束频率为 ω_s 的 Stokes 光聚焦到测试介质中时,混频过程产生频率为 $\omega_{\text{CARS}} = 2\omega_p - \omega_s$ 的相干光,即 CARS 信号。对于介质的物理参数,如温度和浓度,可以由测量的 CARS 光谱来确定。理论计算表明,在氮的浓度高于 30% 时,其 CARS 光谱线型基本与浓度无关,仅依赖于温度,比较理论计算和实验测量的 CARS 光谱线型就可以准确地定出温度^[1]。对于氢的 CARS 光谱,其任意两支谱线的强度比与温度的依赖关系^[4]使得只要获得氢的两支谱线就可以确定火焰的温度。而成分浓度的测量则需要首先知道温度,并且在所测成分 CARS 光谱的共振信号与非共振信号大小可比的前提下,利用光谱的共振和非共振谱积分面积之比可以方便地定出浓度^[1]。

3 实验装置

氢/空气预混平面火焰燃烧炉的剖面结构如图 1 所示。外径为 100 mm,高为 50 mm 的主体由黄铜制成,直径为 50 mm 的多孔板由直径为 20 μm 的青铜粉末材料烧结而成。氢和空气预混后进入燃烧炉腔体,腔体中填满玻璃球以均匀混合气流,盘绕在多孔板中的冷却水管用于冷却多孔板,多孔板外圈的同轴氮气流用于保护火焰免受外界影响,稳定火焰。氢气流和空气流的流量由音速喷管流量计控制,音速喷管流量计经过严格的实验校验,以保证燃烧当量比的准确。

CARS 实验装置如图 2 所示,重复率为 30 Hz 的连续脉冲 YAG 激光器倍频后输出 532 nm 的泵浦光,其中 300 mJ 用来泵浦染料激光器,另 50 mJ 用作 CARS 的泵浦光。当用染料为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 R590 和 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 R610 的甲醇溶液时,由染料激光器输出中心波长位于 580.4 nm,带宽为 120 cm^{-1} ,能量为 30 mJ 的 Stokes 光与泵浦光耦合用于激发氢和氧的 CARS 光谱;当用 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 R640 甲醇溶液时,染料激光器输出中心波长位于 606.7 nm,带宽为 100 cm^{-1} ,能量为 20 mJ 的 Stokes 光用于测量氮的 CARS 光谱。

中心有 $\phi = 4 \text{ mm}$ 孔的环状反射镜 AM 将高斯型的泵浦光束转变成环状光束和从反射镜中心穿过的 Stokes 光束聚焦到测试点,从而满足 USED CARS 相位匹配的要求,并得到 4 mm 的纵向空间分辨率^[6]。

产生的 CARS 信号经过双色镜 DM,干涉滤光片 F,光纤 OF 后,聚焦到配有 2400 line/mm 全息光栅的光谱仪中,然后由一增强型 CCD 像机 (ICCD) 接收,并记录在微机中进行分析处理。

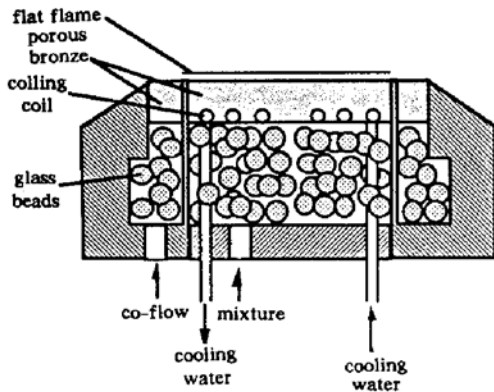


图 1 平面火焰燃烧炉剖面结构示意图
Fig. 1 Sectional view of the flat flame burner

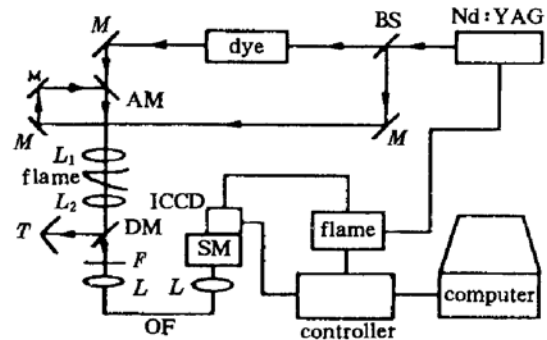


图 2 USED CARS 实验框图
Fig. 2 Schematic diagram for the USED CARS setup
AM: annular mirror; DM: dichroic mirror;
OF: optical fiber; T: trap; F: filter; SM: spectrograph

4 结果与讨论

氢/空气预混平面火焰的计算采用了美国 Sandia 国家实验室开发的 PREMIX^[7] 和 EQUIL^[8] 程序,前者用于一维火焰结构的模拟计算,其中一个重要的边界条件参数,燃烧炉表面的温度经热电偶精确测量为 330 K;后者基于局部热力学平衡用于在已知当地温度情况下各燃烧成分浓度的计算。从当量比 $\phi = 0.5$ (图 3(a)) 和 $\phi = 2.0$ (图 3(b)) 两种情况下的计算结果可以看出,在距燃烧炉表面 1 mm 以上的位置,一维模拟计算和局部热力学平衡计算的结果相当一致,并且火焰的温度和主成分的摩尔浓度基本保持不变,即使在 $\phi = 2.0$ 的情况下,两者之间的最大误差仅为 3%。从而在测量中,由于氮和氢氧 CARS 光谱在不同时刻测量所产生的位置轻微变化以及用局部热力学平衡计算代替复杂的一维模拟计算都不会对测量结果带来大的误差。

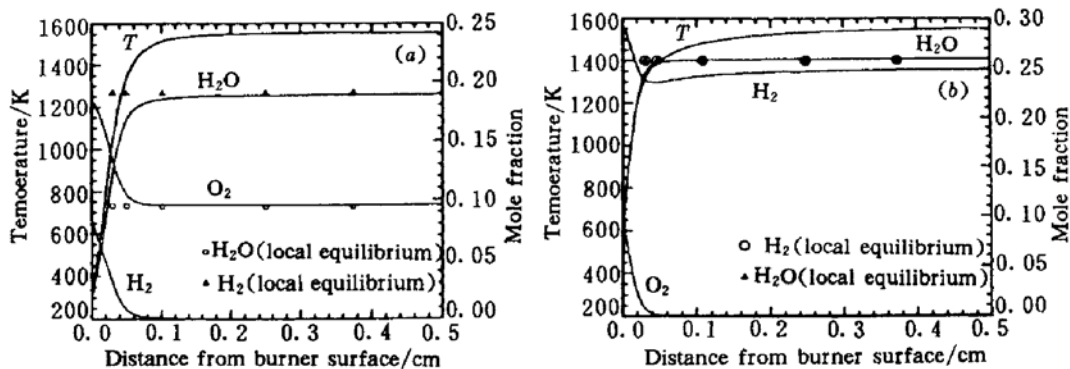


图 3 氢/空气预混平面火焰温度和主成分浓度的一维模拟和局部热力学平衡计算, ϕ : 当量比
Fig. 3 Comparison of the detailed calculation and approximation based on local equilibrium for a H₂/air flame
 ϕ : equivalence ratio

氮、氢和氧 CARS 光谱的计算和分析采用了美国 Sandia 国家实验室开发的 CARS 计算程序 CARSFT^[9]。并由此计算了氢 $S(5)$ 和 $S(6)$ 强度比与温度的关系(图 4),氧的共振和非共振谱积分面积比与浓度的关系(图 5(a)) 以及氢的共振和非共振谱积分面积比与浓度的关系(图

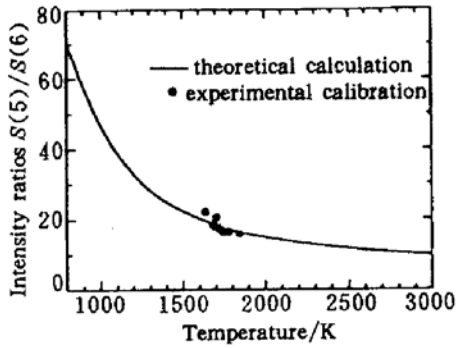


图 4 氢 $S(5)$ 和 $S(6)$ 理论共振强度比与温度的关系(实线), 实验校验点(·)

Fig. 4 Calibration of the calculated resonant intensity ratios of the $H_2 S(5)$ and $S(6)$ as a function of temperature. Solid line is the theoretical calculation, symbols represent the experimental data from the calibration experiments

5(b)). 在理论光谱计算及实验光谱分析中所用的狭缝函数是在实验光路下用氩氦激光器测得的。氢光谱的计算采用了处理多谱勒加宽机制的软碰撞理论模型^[10]。对于氧的共振和非共振谱积分面积的计算, 考虑到低浓度时, 氧 CARS 光谱中的第一热带淹没在噪声中, 故此只取基带的谱积分, 即从 $1536\text{ cm}^{-1} \sim 1560\text{ cm}^{-1}$ 。而氢 $S(6)$ 共振和非共振谱积分面积取包含整个共振谱的范围, 即从 $1636\text{ cm}^{-1} \sim 1642\text{ cm}^{-1}$ 。

图 6 给出了用氢/空气预混平面火焰炉校验温度和氢氧浓度的实验结果。结果表明, 氧和氢浓度的局部热力学平衡计算值和实验值的相对误差分别约为 14% 和 12%。温度的校验结果(图 4)表明, 在本研究的校验范围内, 温度的校验误差约为 4%。

为了准确地获得实验谱线 $S(5)$ 和 $S(6)$ 的强度比, 考虑了三个修正因素, 首先是染料光谱线强度修

正, 在我们的实验条件下, 激发 $S(5)$ 的染料光谱线强度实验测得为激发 $S(6)$ 的染料光谱线强度的 14%。另外两个修正因子是对于不同波长的光, 光学元件(特别是干涉滤光片和双色镜)具有不同的透过率, 以及 ICCD 靶面灵敏度随像素的变化。通过实验测量, 对于光学元件和 ICCD 的修正因子分别为 0.88 和 0.86。

理论计算表明, 采用本方法确定氧的浓度范围限制在 1~25% 之间(图 5(a))。当氧的摩尔浓度小于 1% 时, 共振信号太小, 难以确定; 而氧的摩尔浓度大于 25% 时, 氧的光谱线型已对浓度的变化不敏感。而校验实验指出, 氧浓度的测量低限约为 4% (图 6), 因为实验中发现, 当增加燃料的当量比到 0.8 以上时, 已不能探测到氧的信号。

由图 5(b) 可以看出, 氢摩尔浓度测量的理论下限约为 5%, 而实验测量下限约为 10%, 因为在燃烧当量比低于 1.3 时, 氢的信号已难以测量, 这是由于氢的 $S(6)$ 支线较弱。未采用氢

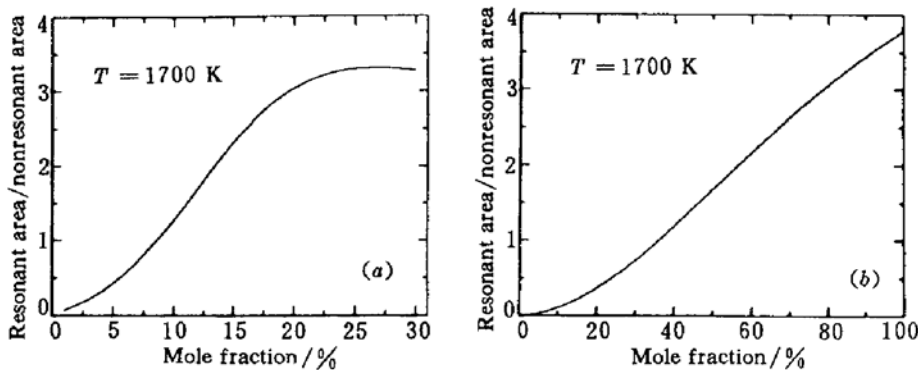


图 5 温度 $T = 1700\text{ K}$ 时, 氧的 Q 支(a) 及氢的 $S(6)$ 支(b) CARS 共振和非共振谱积分面积比与摩尔浓度的关系

Fig. 5 Computed ratio of the spectrally-integrated resonant and nonresonant signals of the $O_2 Q$ line (a) and $H_2 S(6)$ line (b) as a function of mole fraction at temperature of 1700 K

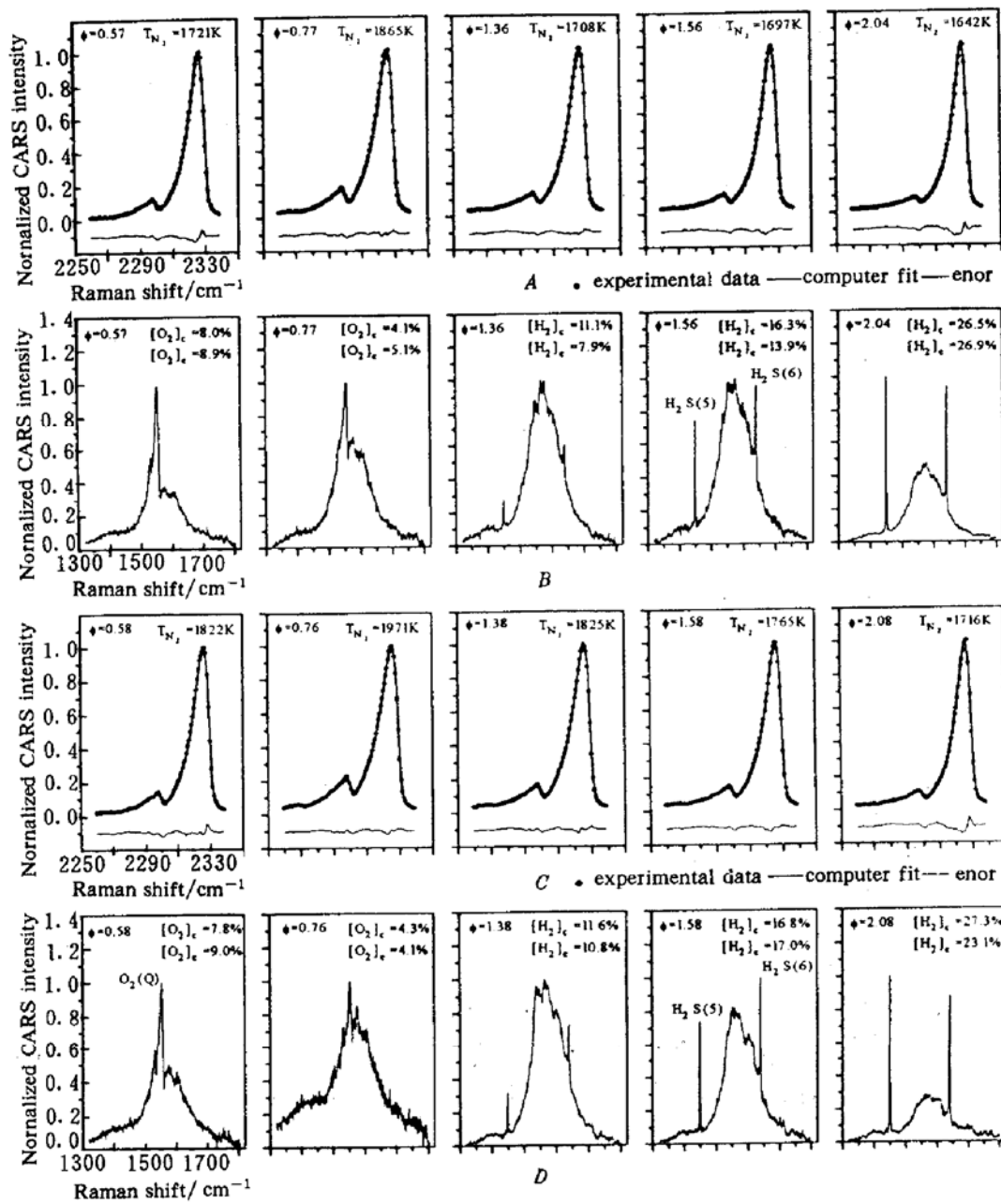


图 6 在氢/空气预混平面火焰中测得的氮 (A,C) 和氢氧 (B,D) CARS 光谱

T_{N_2} : 氮光谱测量温度, $[H_2]_e, [O_2]_e$: 氢氧谱确定的摩尔浓度, $[H_2]_c, [O_2]_c$: 局部热力学平衡计算所得摩尔浓度, ϕ : 燃料当量比, A, C: 氢/空气总流量 45 L/min, B, D: 85 L/min

Fig. 6 N_2 (A, C) and H_2 - O_2 CARS spectra (B, D) taken in the H_2 /air premixed flat flames

T_{N_2} is the temperature derived from the N_2 CARS spectrum, $[H_2]_e$ and $[O_2]_e$ the mole fractions of H_2 and O_2 derived from the H_2 and O_2 spectra, $[H_2]_c$ and $[O_2]_c$ the mole fractions of H_2 and O_2 derived from the local equilibrium calculation, respectively. ϕ : equivalence ratio. A, B: total flow rate of H_2 +air is 45 L/min; C, D: 85 L/min

较强的 $S(5)$ 支线的原因在于, 氢的 $S(5)$ 是由很弱的染料光谱线的尾部激发的, 其非共振信号淹没在噪声信号中, 难以取出非共振谱积分面积。通过增加染料光的谱线宽度, 使激发 $S(5)$ 的染料光谱线强度得到增强, 从而用 $S(5)$ 来确定浓度, 可以改善测量下限。

需要指出的是, 在浓度的计算中, 非共振信号是一个重要的因素。特别是对于混合气体, 总的非共振极化率是各成分非共振极化率的摩尔分数加权和, 需要考虑不同气体的摩尔浓度。在

氢/空气预混火焰中,主要成分包括氢、氧、氮和水蒸气。对于双原子分子,它们的非共振极化率相差不大, $\approx 8.5 \times 10^{-11} (\text{cm}^3/\text{J})/\text{amagat}$,而水蒸气的非共振极化率大约为双原子分子非共振极化率的两倍, $\approx 18.5 \times 10^{-11} (\text{cm}^3/\text{J})/\text{amagat}$ 。因此,水蒸气的摩尔浓度对于非共振谱积分面积的计算起着至关重要的作用。所幸的是,在氢/空气预混火焰的测量中可以通过局部热力学平衡的计算,准确地算出水蒸气的摩尔浓度,从而对非共振谱积分面积的准确计算提供保证。

参 考 文 献

- 1 A. C. Eckbreth. *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. Kent UK: Abacus Press, 1988. 220~240
- 2 A. C. Eckbreth, T. J. Anderson, G. M. Dobbs. Multi-color CARS for hydrogen-fueled scramjet applications. *Appl. Phys. B*, 1988, 45(4):215~223
- 3 T. J. Anderson, A. C. Eckbreth. Simultaneous CARS measurements of temperature and H_2 , H_2O concentration in hydrogen-fueled supersonic combustion. *AIAA*, 90-0158 28th Aerospace Sciences Meeting, Reno Jan. 1990
- 4 F. Y. Yueh, E. J. Beiting. Simultaneous N_2 , CO , and H_2 multiplex CARS measurements in combustion environments using a single dye laser. *Appl. Opt.*, 1988, 27(5):3233~3243
- 5 J. R. Zhao, S. R. Yang, J. G. Li *et al.*. CARS measurements in a hydrogen/air supersonic combustor. *AIAA*, 97-0122 35th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, Reno Jan. 1997
- 6 J. R. Zhao, S. R. Yang, G. Yu. The investigation of phase-matching and spatial resolution on annular-pump CARS. *Lasers & Optronics Progress (激光与光电子学进展)*, 1998, (7):12~15 (in Chinese)
- 7 R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke *et al.*. A fortran program for modelling steady laminar one-dimensional premixed flames. *Sandia Report*, SAND85-8240, 1985
- 8 R. J. Kee, A. E. Lutz, F. M. Rupley. A fortran program for calculating chemical equilibrium using a modified solution procedure of STANJAN. *Sandia Report*, 1992
- 9 R. E. Palmer. The CARSFT computer code for calculating coherent anti-Stokes Raman spectra: user and programmer information. *Sandia Report*, SAND89-8206, Feb. 1989
- 10 R. L. Farrow, R. E. Palmer. Comparison of motionally narrowed coherent anti-Stokes Raman spectroscopy line shapes of H_2 with hard- and soft-collision models. *Opt. Lett.*, 1987, 12(12):984~986

Simultaneous CARS Measurements for Temperature and Concentrations of H_2 and O_2 in Premixed H_2 /Air Flat Flame

Yang Shirun Zhao Jianrong Yu Gang

(LHD, Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Chih-Jen Sung

(Dept. of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, NJ 08544, USA)

Abstract N_2 coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) and $\text{H}_2\text{-O}_2$ multiplex CARS employing a single dye laser have been explored to simultaneously determine the temperature and concentrations of H_2 and O_2 in a premixed H_2 /air flat flame burner. Systematic calibrations were performed through the well-characterized flame. In particular, the temperature measurement was accomplished using the intensity ratio of the H_2 $S(5)$ and $S(6)$ rotational lines, while the extraction of H_2 and O_2 concentrations was obtained from the H_2 $S(6)$ and O_2 Q -branches, respectively. Details of the calibration procedure and data reduction are discussed. The associated detection limits as well as calibration errors are also identified.

Key words H_2 and O_2 multiplex CARS, simultaneous measurements of temperature and concentration, premixed flat flame