

液态碳氢燃料透射光谱测量和光学参数反演

李 栋^{1,2} 齐晗兵^{1,2*} 吴国忠^{1,2}

(¹ 东北石油大学黑龙江省防灾减灾工程与防护工程重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)
² 东北石油大学土木建筑工程学院, 黑龙江 大庆 163318

摘要 提出了一种基于填充液态碳氢燃料类半透明液体材料光学腔的透射光谱反演其介质光学常数的新方法, 对通过实验获取水的光学常数进行了方法验证。采用 Bruke V70 傅里叶红外光谱仪实验测量了填充乙醇光学腔在波长 2~15 μm 的透射光谱, 基于新方法反演得到乙醇在部分波长区域的光学常数和热辐射物性参数。研究结果表明, 新方法(IDTM 模型)反演液体光学常数精度同 MCDTM 模型基本一致, 且明显高于 SODTM 模型和 SDTM 模型。乙醇在波长 2~15 μm 范围透光性能较差, 其中存在波长 3.57 μm , 6.88~7.88 μm , 9.12~9.74 μm , 11.37 μm 等 4 个强吸收区域。乙醇的光学常数和热辐射物性参数光谱选择性很强, 在不同波段其值差距较大。

关键词 测量; 光学常数; 反演; 透射光谱

中图分类号 TK314; O241.7 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.s112009

Transmittance Spectra Measurement and Optical Parameters Inversion of Liquid Hydrocarbon Fuel

Li Dong^{1,2} Qi Hanbing^{1,2} Wu Guozhong^{1,2}

(¹ Heilongjiang Key Laboratory of Disaster Prevention and Mitigation and Protection Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, China
² School of Architecture and Civil Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, China)

Abstract A novel inversion method of optical constants of semitransparent liquid hydrocarbon fuel is developed based on inversion calculation of spectral transmittance ratio of optical cell filled with glass-liquid fuel-glass configuration, and validated by measuring the optical constants of water. The measurements of transmittance spectrogram of optical cell filled with ethanol in the infrared wavelength of 2~15 μm at normal incidence are investigated by Bruke V70 FTIR spectrometer. The optical constants and thermal radiative physical parameters of ethanol are achieved. The calculation precision of the novel method (IDTM model) is similar with MCDTM model, which is higher than SODTM and SDTM models. The transmittance capability of ethanol in the infrared wavelength of 2~15 μm is weak, and there are four absorption peaks, whose wavelengths are, respectively, 3.57 μm , 6.88~7.88 μm , 9.12~9.74 μm and 11.37 μm . The spectral selectivities of optical constants and thermal radiative physical parameters of ethanol are stronger, whose values are urgently varied with different wavelengths.

Key words measurement; optical constants; inversion; transmittance spectra

OCIS codes 120.4530; 120.7000; 350.5610

1 引 言

液态碳氢燃料的光学常数在化工、航天、动力和生物等众多领域具有重要的应用背景。例如, 液态碳氢燃料的光学常数是碳氢燃料类发动机燃烧室的传热仿真^[1], 发动机主动冷却热防护壁面高温辐射

机理研究^[2], 碳氢燃料池火灾热反馈分析^[3], 发动机内光学吸收诊断研究^[4]的基本参数。然而, 液态碳氢燃料的光学常数很难通过实验手段直接得到, 而是采用测量其相关光谱数据并结合相应的反问题模型计算得出。

收稿日期: 2014-02-12; 收到修改稿日期: 2014-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(51306031, 51274071)

作者简介: 李 栋(1979—), 男, 博士, 副教授, 主要从事材料光学和热物性方面的研究。E-mail: lidonglvyan@126.com

* 通信联系人。E-mail: qihanbing@sina.com

从 20 世纪 30 年代,国外学者就开始关注液态碳氢燃料光学常数的研究^[5-6],但由于当时测量仪器和计算条件的限制,早期的学者通过测量碳氢燃料的透射光谱,采用 Beer-Lambert 定律计算得到碳氢燃料的吸收指数^[7]。Tuntomo 等^[8]提出利用两种厚度碳氢燃料透射光谱反演其光学常数的方法[简化忽略双厚度法(SODTM)模型],但其忽略填充液体前后玻璃和液体的界面反射率变化影响。Dombrovsky 等^[9-10]测量波长在 0.2~10 μm 下柴油的透射光谱,得到了其光学常数,但没有给出具体的测试方法。近年来,Jason 等^[11]提出了一种利用傅里叶变换红外(FTIR)光谱测量和 Kramers-Kronig(K-K)色散关系式结合,计算强吸收性液态碳氢燃料光学常数的方法,但其采用假设条件构造的 K-K 关系式实现折射率求解,难以消除假设条件引入的误差。李栋等^[12-13]在借鉴 SODTM 模型的基础上,考虑高阶反射项的影响,建立了简化双厚度法(SDTM)模型,但仅适用于当量透射光谱(填充液体介质前后光学腔透射能量的比值)的情形;为修正当量透射光谱的不利影响,李栋等^[14]又提出了一种新的双厚度透射法[蒙特卡罗双厚度法(MCDTM)模型]来实现液态碳氢燃料光学常数的测量。

本文在 MCDTM 模型的基础上,提出了一种针对双厚度法测量液态碳氢燃料光学常数的反演方法[改进双厚度法(IDTM)模型],通过测量和计算水的光学常数进行了方法验证。然后,以乙醇的透射光谱和光学常数为研究对象,分析了乙醇的透射光谱和光学常数两者之间的关系,最后给出了乙醇的热辐射物性参数。

2 理论分析

2.1 透射率计算模型

透射光谱测试用光学腔的结构为玻璃-液体-玻璃三层平板结构。假定玻璃厚度均为 l ,材料的光谱折射率和光谱吸收指数分别为 n_1 和 k_1 ;液体厚度为 L ,其光谱折射率和光谱吸收指数分别为 n_2 和 k_2 。

单层玻璃法向的反射率 R_g 和透射率 T_g 为^[13-14]

$$R_g = \rho_g + \frac{(1 - \rho_g)^2 \rho_g \exp\left(-\frac{8\pi kl}{\lambda}\right)}{1 - \rho_l \rho_g \exp\left(-\frac{8\pi kl}{\lambda}\right)}, \quad (1)$$

$$T_g = \frac{(1 - \rho_g)(1 - \rho_l) \exp\left(-\frac{4\pi kl}{\lambda}\right)}{1 - \rho_l \rho_g \exp\left(-\frac{8\pi kl}{\lambda}\right)}. \quad (2)$$

液体法向的反射率 R_l 和透射率 T_l 为^[12]

$$R_l = \rho_l + \frac{(1 - \rho_l)^2 \rho_l \exp\left(-\frac{8\pi kL}{\lambda}\right)}{1 - \rho_l^2 \exp\left(-\frac{8\pi kL}{\lambda}\right)}, \quad (3)$$

$$T_l = \frac{(1 - \rho_l)^2 \exp\left(-\frac{4\pi kL}{\lambda}\right)}{1 - \rho_l^2 \exp\left(-\frac{8\pi kL}{\lambda}\right)}, \quad (4)$$

式中,界面反射率 ρ_g 和 ρ_l 满足^[13]

$$\rho_g = \frac{(n_1 - 1)^2 + k_1^2}{(n_1 + 1)^2 + k_1^2},$$

$$\rho_l = \frac{(n_2 - n_1)^2 + (k_2 - k_1)^2}{(n_2 + n_1)^2 + (k_2 + k_1)^2}. \quad (5)$$

光学腔的透射率为^[13-14]

$$T = \frac{T_g T_l}{1 - R_g - R_g R_l + R_g^2 R_l + R_g R_l T_l^2}. \quad (6)$$

2.2 光学常数反演模型

通过实验测量可以确定液体厚度为 L_1 和 L_2 的光学腔对应的两组法向透射率实验值 T_{m1} 和 T_{m2} 。由于已知玻璃的光学常数,则可以构成如下方程组:

$$\begin{cases} T(n_2, k_2, L_1) - T_{m1} = 0, \\ T(n_2, k_2, L_2) - T_{m2} = 0, \end{cases} \quad (7)$$

式中 $T(n_2, k_2, L_1)$ 、 $T(n_2, k_2, L_2)$ 为液体厚度为 L_1 和 L_2 的光学测试腔对应的两组法向透射率计算值。

由于(7)式的未知量仅为 k_2 和 n_2 ,说明其已经满足封闭,可以求出未知量。但由于光学测试腔透射率方程的复杂性,很难直接采用常规解法进行求解。SODTM 模型和 SDTM 模型采用当量透射光谱进行求解 k_2 和 n_2 ,但忽略填充液体介质前后光学腔内壁反射率变化的影响^[13];而 MCDTM 模型考虑此影响,但求解精度有限且易陷入局部最优解^[14]。

针对上述问题,本课题组提出了一种新的反演方法(IDTM 模型),具体计算过程如下:若假定已知液体厚度为 L_1 和 L_2 液体的透射率 $T_{l,m1}$ 和 $T_{l,m2}$,由(4)式可得到求解液体吸收指数的关系式为

$$\rho_l = \frac{1 - \sqrt{T_{l,m1}^2 + T_{l,m1} [\exp(4\pi k_2 L_1 / \lambda) - \exp(-4\pi k_2 L_1 / \lambda)]}}{1 + T_{l,m2} \exp(-4\pi k_2 L_1 / \lambda)}, \quad (8)$$

$$k_2 = \frac{\lambda}{4\pi L_2} \ln \left[(1 + \sqrt{1 + 4c^2 \rho_l^2}) / (2c) \right], \quad (9)$$

$$c = \frac{T_{l,m2}}{(1 - \rho_l)^2}. \quad (10)$$

由(5)式求得液体的折射率 n_2 ,求解关系式为

$$n_2 = \frac{2n_1(1 + \rho_1) - \sqrt{[2n_1(1 + \rho_1)]^2 - 4(1 - \rho_1)[(1 - \rho_1)n_1^2 - \rho_1(k_1 + k_2)^2 + (k_1 - k_2)^2]}}{2(1 - \rho_1)}. \quad (11)$$

由(8)~(11)式采用迭代方法可得到 k_2 和 n_2 。然而,由于液体的透射率取决于 k_2 和 n_2 ,很难从光学测试腔的透射光谱中将液体的透射率提取出来。为此,假设将光学测试腔的透射率作为液体透射率“实验值” $T_{1,m1}$ 和 $T_{1,m2}$,从而得到初始 k_2 和 n_2 ,然后利用初始 k_2 和 n_2 通过(1)~(6)式计算得到液体厚度为 L_1 和 L_2 的光学测试腔对应的两组法向透射率计算值 T_{c1} 和 T_{c2} 。通过比较其与实验值的差距,对原来假设的液体透射率“实验值”进行修正,其修正关系满足

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{1,m1} &= T_{1,m1} + T_{m1} - T_{c1}, \\ \tilde{T}_{1,m2} &= T_{1,m2} + T_{m2} - T_{c2}, \end{aligned} \quad (12)$$

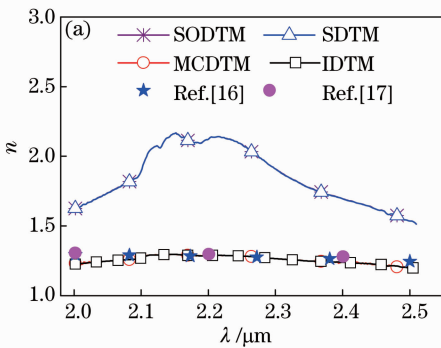
式中 $\tilde{T}_{1,m1}$ 、 $\tilde{T}_{1,m2}$ 为液体透射率“修正值”。

将液体透射率“修正值”代替原来假设的液体透射率“实验值”,重新计算 k_2 和 n_2 ,直到修正关系满足收敛要求为止。

3 实验结果与分析

3.1 实验方法和模型验证

以水的光学常数获取为例验证方法的可靠性。光学腔的窗口玻璃材料为ZnSe,玻璃厚度为2 mm。



采用 Bruke V70 傅里叶红外光谱仪测试水膜厚度为 0.19 mm 和 0.39 mm 的两组光学腔透射光谱,测试波段为 2.0~2.5 μm ,光谱分辨率为 8 cm^{-1} 。实验在室温(约 24 $^\circ\text{C}$)、大气环境中进行的,填充水的光学腔和当量透射光谱如图 1 所示。

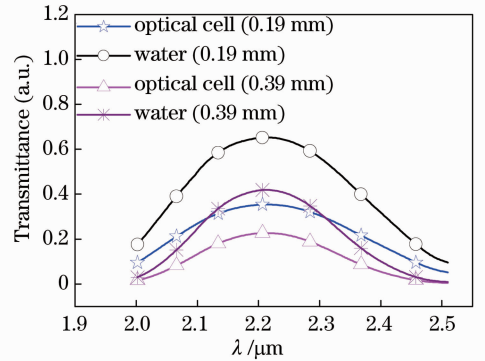


图 1 反演计算用数据

Fig. 1 Data in inversion calculation

在反演计算中玻璃 ZnSe 的光学常数参考值见文献[15]。分别利用 SODTM、SDTM、MCDTM、IDTM 四种模型反演的计算结果与文献[16~17]的数据对比如图 2 所示。

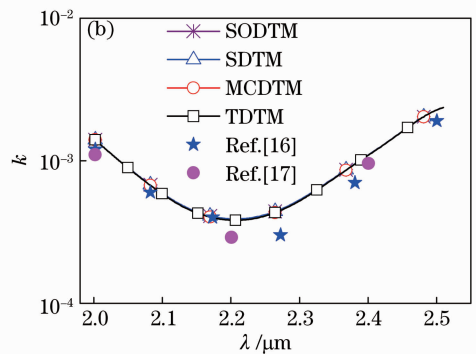


图 2 水的光学常数。(a)折射率;(b)吸收指数

Fig. 2 Optical constants of water. (a) Refractive index; (b) Absorption index

由图 2 可知,SODTM 模型和 SDTM 模型的反演结果相近,MCDTM 模型和 IDTM 模型反演结果基本一致。4 种反演模型反演吸收指数的结果同文献中的数据基本一致,但反演折射率的精度差距较大,只有 MCDTM 模型和 IDTM 模型反演折射率与文献吻合较好且基本一致,而 SODTM 模型和 SDTM 模型反演结果明显与文献值相差较大。

3.2 乙醇的透射光谱分析

测试液态碳氢燃料样品为乙醇,购自中石油大庆石化公司。采用 Bruke V70 傅里叶红外光谱仪测试填充柴油厚度为 0.19 mm 和 0.50 mm 的两组光学腔透射光谱,测试波段为 2.0~15 μm ,光谱分辨率为 8 cm^{-1} 。实验在室温(约 24 $^\circ\text{C}$)、大气环境中进行的。

图 3 为光学腔填充乙醇前、后两种厚度的 3 组

透射光谱数据。由图可知,未填充乙醇的光学腔透光性能很好,在波长 2.0~15 μm 范围光学腔的透射率均高于 45%。而填充乙醇后,光学腔的透射光谱波动很大,且其大部分透射率明显减小,但在波长小于 2.9 μm 区域透光性能比空腔明显增强,说明在这两个区域发生增透现象。同时由图可见,柴油存在 4 个吸收峰值区域,主要分布在波长 3.57 μm、6.88~7.88 μm、9.12~9.74 μm 和 11.37 μm,而且波长超过 12.5 μm 后乙醇的透光性能很差,红外光线很难透过其 0.19 mm 的液膜。

3.3 光学常数和热辐射物性参数

图 4 给出了采用 IDTM 模型反演部分波段区域的乙醇光学常数。由图可知,在波长 2~2.74 μm、4.07~5.15 μm 和 5.23~6.11 μm 范围,乙醇的吸收指数在 10⁻⁵~10⁻² 之间,折射率在 1.1~1.4 之间。

同时由图可见,在反演波段内乙醇的光学常数值波动较大,说明其光谱选择性很强。

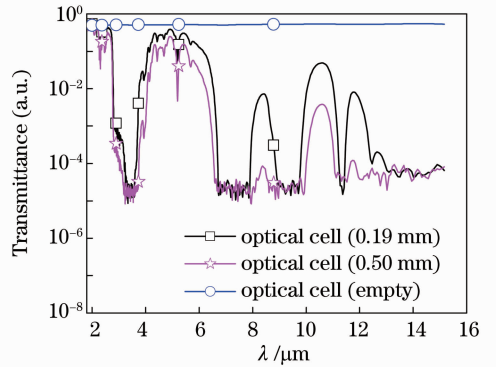


图 3 光学腔透射光谱(填充乙醇前后)
Fig. 3 Transmittance spectra of optical cell (filled with or without ethanol)

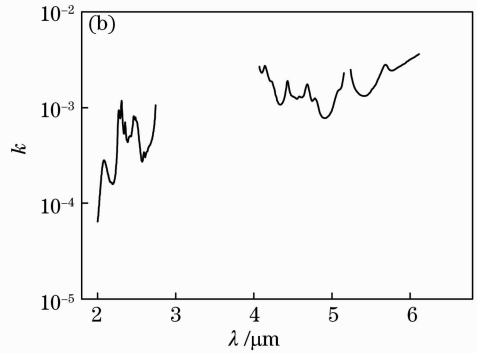
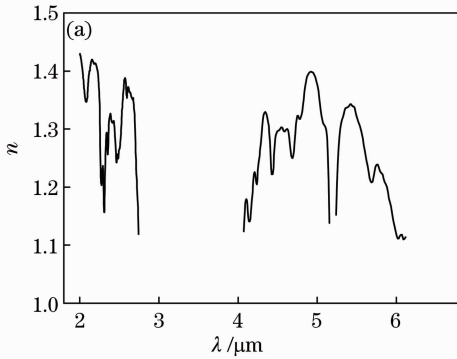


图 4 乙醇的光学常数。(a)折射率;(b)吸收指数

Fig. 4 Optical constants of ethanol. (a) Refractive index; (b) absorption index

采用反演的光学常数计算乙醇的热辐射物性参数,吸收系数和反射率计算公式见(13)式和(14)式,计算结果如图 5 所示。

液体的表面反射率 ρ 满足^[14]

$$\rho = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (14)$$

由图 5 可知,在反演波长范围内,乙醇的吸收系数最大值接近 10000,足见其吸收性很强,但在部分区域吸收系数很小,说明其透过性很强,从而进一步

液体的吸收系数 α 满足^[14]

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (13)$$

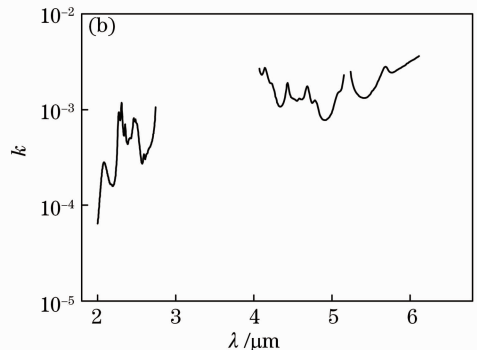
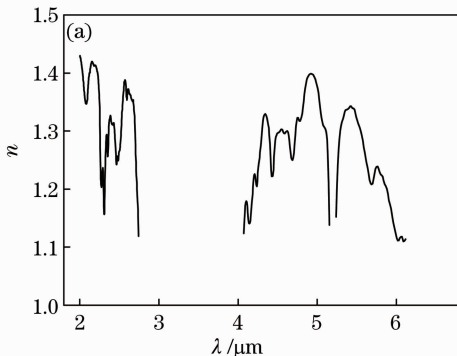


图 4 乙醇的热辐射物性参数。(a)吸收系数;(b)反射率

Fig. 4 Spectral parameters of ethanol. (a) Absorption coefficient; (b) reflectivity

说明了乙醇的光谱选择性。在反演波段内乙醇的反射率较低,符合多数半透明液体表面的热辐射特性。

4 结 论

根据玻璃-液态-玻璃三层平板结构光学测试腔的透射率模型,提出了一种基于光学测试腔透射光谱反演其光学常数的反演新方法,结合实验测得乙醇的透射光谱,计算了其光学常数和热辐射物性参数。通过研究,得到如下结论:

1) 基于双厚度透射法测量,结合填充液态碳氢燃料光学腔透射率的 IDTM 模型,可以实验获取液态碳氢燃料类半透明液体的光学常数。

2) IDTM 模型反演液体光学常数的精度同 MCDTM 模型基本一致,且明显高于 SODTM 模型和 SDTM 模型。

3) 乙醇在波长 2~15 μm 范围透光性能较差,其中存在 3.57 μm 、6.88~7.88 μm 、9.12~9.74 μm 和 11.37 μm 等 4 个强吸收区域,且其光学常数和热辐射物性参数的光谱选择性很强,在不同波段其值差距较大。

参 考 文 献

- 1 L A Dombrovsky, S S Sazhin, E M Sazhina, *et al.*. Heating and evaporation of semi-transparent diesel fuel droplets in the presence of thermal radiation [J]. *Fuel*, 2001, 80(11): 1535-1544.
- 2 H Huang, L J Spadaccini, D R Sobel. Fuel-cooled thermal management for advanced aeroengines [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2004, 126(2): 284-293.
- 3 J M Suo-Anttila, T K Blanchat, A J Ricks, *et al.*. Characterization of thermal radiation spectra in 2 m pool fires [C]. *Proceedings of the Combustion Institute - 32nd International Symposium on Combustion*, 2009. 2567-2574.
- 4 E K Adam, M P Jason, B J Jay, *et al.*. Two-wavelength mid-IR absorption diagnostic for simultaneous measurement of temperature and hydrocarbon fuel concentration [C]. *Proceedings of the Combustion Institute-32nd International Symposium on*

- Combustion, 2009. 821-829.
- 5 C F Kettering, W W Sleanor. Infrared absorption spectra of certain organic compounds, including principle types present in gasoline [J]. *Phys*, 1933, 4(2): 39-49.
- 6 W H Hunter, E H Northey. The absorption spectra of a series of organic molecular compounds [J]. *J Phys Chem*, 1933, 37(7): 875-879.
- 7 S R Jain, S Walker. Far-infrared absorption of some organic liquids [J]. *J Phys Chem*, 1971, 75(19): 2942-2947.
- 8 A Tuntomo, C L Tien, S H Park. Optical constants of liquid hydrocarbon fuels [J]. *Combust Sci Technol*, 1992, 84(1-6): 133-140.
- 9 L A Dombrovsky, S S Sazhin, S V Mikhailovsky, *et al.*. Spectral properties of diesel fuel droplets [J]. *Fuel*, 2003, 82(1): 15-22.
- 10 S S Sazhin, W A Abdelghaffar, E M Sazhina, *et al.*. Radiative heating of semi-transparent diesel fuel droplets [J]. *J Heat Trans*, 2004, 126(1): 105-109.
- 11 M P Jason, B J Jay, K H Ronald. Mid-infrared absorption measurements of liquid hydrocarbon fuels near 3.4 μm [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2009, 110(18): 2135-2147.
- 12 Li Dong, Xia Xinlin, Ai Qing. Comparison of two inversion methods on optical constants of semitransparent liquid [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2012, 44(9): 73-77.
李 栋, 夏新林, 艾 青. 两种反演半透明液体光学常数的方法对比[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2012, 44(9): 73-77.
- 13 Li Dong, Ai Qing, Xia Xinlin. Double-thickness model of thermal radiation physical property measurement of semi-transparent [J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(S1): 123-129.
李 栋, 艾 青, 夏新林. 透射法测量半透明液体热辐射物性的双厚度模型[J]. *化工学报*, 2012, 63(S1): 123-129.
- 14 Li Dong, Ai Qing, Xia Xinlin. Inverse method investigation of thermal radiation property of liquid hydrocarbon fuel [J]. *Journal of Aerospace Power*, 2012, 27(8): 1712-1717.
李 栋, 艾 青, 夏新林. 液态碳氢燃料热辐射物性参数反演方法[J]. *航空动力学报*, 2012, 27(8): 1712-1717.
- 15 Li Dong, Ai Qing, Xia Xinlin. Determined optical constants of ZnSe glass from 0.83 to 21 μm by transmittance spectra; methods and measurements [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2013, 52(4): 046602.
- 16 J E Bertie, M K Ahmed, S Baluja. Infrared intensities of liquids. 5. optical and dielectric constants, integrated intensities, and dipole moment derivatives of H₂O and D₂O at 22 °C [J]. *J Phys Chem*, 1989, 93(9): 2210-218.
- 17 T P Otanicar, P E Phelan, J S Golden. Optical properties of liquids for direct absorption solar thermal energy systems [J]. *Solar Energy*, 2009, 83(7): 969-977.

栏目编辑: 何卓铭