光谱诊断技术在氨燃烧组分测量中的研究进展

姚顺春 1,2*, 黎珈彤 1,2, 郭松杰 1,2, 危由兴 1,2, 杨 言 1,2, 席中亚 1, 卢志民 1,2

(1.华南理工大学 电力学院,广东广州 510640; 2.广东省能源高效低污染转化工程技术研究中心,广东广州 510640)

摘要:随着双碳目标的提出,零碳能源引起了高度关注。氨气是一种具有广阔发展前景的零碳燃料,在 燃气锅炉、燃气轮机、工业窑炉及内燃动力等领域具有巨大应用潜力。然而,氨气在进行燃烧时会面临 严峻挑战,包括火焰失稳和污染物排放超标等,所以亟需发展高效清洁的氨燃烧技术。氨燃烧技术的发 展取决于对氨燃烧规律的深入认识,这严重依赖于对氨燃烧组分信息的精准获取,包括微观基团的局部 分布和宏观产物的总体浓度等。近年来,对氨燃烧组分的测量研究已成为氨燃烧研究领域的重点和难 点。氨燃烧组分测量的常用手段是光谱诊断技术,包括激光诱导荧光光谱(LIF)、可调谐二极管激光吸 收光谱(TDLAS)、拉曼光谱(RS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外吸收光谱(UV-AS)等。本文系统 地综述了光谱诊断技术在氨燃烧组分测量中的研究现状,并分析了相关技术的测量特点及存在问题,为 氨燃烧组分检测的发展提供方向。

关键词:零碳燃料; 氨燃烧; 组分测量; 光谱诊断 中图分类号: TH744; TK91 文献标志码: A

Research progress of spectral diagnostic techniques in measuring

ammonia combustion species

YAO Shunchun^{1,2*}, LI Jiatong^{1,2}, GUO Songjie^{1,2}, WEI Youxing^{1,2}, YANG Yan^{1,2}, XI Zhongya¹, LU Zhimin^{1,2}

(1. School of Electric Power Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China;

2. Guangdong Province Key Laboratory of Efficient and Clean Energy Utilization , Guangzhou, 510640, China)

Abstract: Zero-carbon energy has attracted significant attention following the introduction of the dual-carbon goal. Ammonia, as a promising zero-carbon fuel, shows substantial potential for application in gas boilers, gas turbines, industrial kilns and internal combustion power. However, ammonia combustion encounters serious challenges, such as flame instability and excessive pollutant emissions, necessitating the urgent development of efficient and clean combustion technologies for ammonia. The advancement of ammonia combustion technology depends on an accurate understanding of the ammonia combustion pattern, which relies hard on the accurate acquisition of information about the ammonia combustion species, including the local distribution of microscopic groups and the overall concentration of macroscopic products. In recent years, the measurement of ammonia combustion species has become a focal point and a significant challenge in the field of ammonia combustion research. Spectral diagnostic techniques are commonly employed for measuring ammonia combustion species, including laser-induced fluorescence spectroscopy (LIF), tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), Raman spectroscopy (RS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet absorption spectroscopy (UV-AS), etc. This paper offers a systematic review of the current research status on spectral diagnostic techniques for measuring ammonia combustion species, and analyses the existing challenges of these methodologies. In conclusion, the paper presents a research outlook on the future application of spectral diagnostic techniques for measuring ammonia combustion species.

[1] 收稿日期:XXXX-XX 费任编辑: 基金项目:国家自然科学基金贵助项目(52306155);国家自然科学基金联合基金重点项目(U22B20119) 作者简介:姚顺春(1983-),男,浙江龙游人,教授,博士生导师,研究方向:能源清洁转化过程的智能感知和调控。E-mail: epscyao@scut.edu.cn

Keywords: zero-carbon fuels; ammonia combustion; species measurement; spectral diagnostics

0引 言

在碳达峰、碳中和战略驱动下,我国正稳步 推进能源结构绿色低碳转型。通过采用零碳燃料替 代传统化石能源,可以有效推动能源生产领域的碳 减排。氨气(NH₃)是一种重要的零碳燃料,其具 有易生产、易储运及高能密等优势印,引起了学术 界和工业界持续增长的关注,其在燃气锅炉、燃气 轮机、工业窑炉及内燃动力等领域展现出了巨大的 发展潜力。然而,与常规碳氢燃料相比,氨气具有 较低的火焰传播速度,并含有氮元素,这使得氨气 的燃烧容易遭受火焰失稳及污染物排放高等问题 [2]。因此, 迫切需要发展高效清洁的氨燃烧技术。 氨燃烧技术的发展驱动着对氨燃烧基础规律的探 索,特别是对氨气实际火焰燃烧机制和基础化学反 应机制等方面的探索,这些严重依赖于对燃烧过程 中的微观及宏观数据的获取。其中,对氨燃烧组分 信息的测量显得尤为重要。氨燃烧涉及的组分复杂 庞多,目前重点关注的对象包括 NO、N₂O、 NO2、NH3、NH、NH2、HNO、NCO、NCN、OH 等。对这些组分的测量有助于加深对氨燃烧化学机 制的理解,促进低污染燃烧技术的发展。

目前对氨燃烧组分的测量主要基于光谱诊断 方法,该方法可以精确检测燃烧组分的种类和浓度 等参数,具有极高的灵敏度和时空分辨率,因此能 够有效还原被测燃烧场的真实状态。现阶段常用于 氨燃烧组分诊断的光谱检测技术主要有激光诱导荧 光(Laser Induced Fluorescence, LIF)技术^[3,4]、

可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)技术^[5]、拉曼 光谱(Raman Spectra, RS)技术^[6]、傅里叶变换 红外光谱(Fourier Transform infrared spectroscopy, FTIR)技术^[7]、紫外吸收光谱(Ultraviolet Absor ption Spectroscopy, UV-AS)技术等^[8]。本文首先 简单介绍了这些光谱诊断技术的工作原理,然后重 点综述了这些光谱诊断技术的在氨燃烧研究中的应 用现状和测量特点,最后对光谱诊断技术在氨燃烧 组分测量方向的发展进行了展望。

1 LIF 技术

1.1 LIF 技术工作原理

LIF 技术是一种可视化、非接触、实时性的 激光测量技术,常用于测量燃烧场的组分参数。典型 LIF 技术实验装置如图 1 所示,包括激光器、光 学系统、荧光光谱仪、数据采集与处理系统等。



图 1 典型 LIF 技术实验装置

Fig. 1 Typical laser induced fluorescence spectroscopy

system experimental setup

另一方面,为了获取多维信息,研究人员在 LIF 技术的基础上将粒子的一维探测拓展到二维成 像,发展了平面激光诱导荧光(Planar Laser Induced Fluorescence, PLIF) 技术^[9]。PLIF 技术通 过光学透镜组将单束激光整形成片状光后与燃烧火 焰面相交,形成二维截面,通过光学成像得到火焰 中目标粒子的二维荧光图像,通过分析图像获取目 标粒子在燃烧场中的浓度分布。PLIF 系统如图 2 所示,包括光源(即激光器,提供窄线宽稳定的脉 冲激光)、光学组件(反射镜、凸透镜、柱透镜 等)、成像系统(镜头、滤光片、ICCD 相机 等)、同步控制器(用于控制激光与探测器时序) 和采集系统等五部分。PLIF 技术具有高时空分辨 率,能够在纳秒级别对示踪组分进行微米分辨二维 成像,常用于表征瞬态变化的火焰结构和组分分布 [10]。通过采用特定激光激发燃烧场中的待测组分 电子, 被激发的电子从激发态落回到不同低能态会 辐射出不同波长的荧光,利用成像设备采集荧光图 像形成荧光光谱。当固定入射光强度和单位体积内 原子数目时,则可以通过荧光强度来计算被测组分 的绝对浓度。光谱信号强度如式(1)所示[1]:

其中, I和 L 分别表示探测荧光和激励激光强度;

(1)

c表示比例系数;N表示粒子数;表示荧光的量子效率。通过分析光谱数据,提取特征峰,可获取被测粒子的摩尔分数、并可进一步获取温度及压力等诸多信息。然而荧光强度影响因素复杂,与荧光量子效率、入射光强度、荧光衰减系数、原子总数等有关^[12]。这为组分定量测量带来了巨大困难,所以目前主要是定性描述,利用粒子荧光光谱强度表征组分的分布情况,可以由强度变化半定量分析组分的浓度变化。



图 2 PLIF 技术实验装置

Fig. 2 PLIF technology experimental set-up

1.2 LIF 技术在氨燃烧组分测量中的研究现 状

激光诱导荧光技术被广泛用于燃烧组分测量研 究,最初主要是针对于烃类燃料火焰建立的,常见 的测量粒子有 OH、CH₂O、CH等。对于这些粒子 的 PLIF 测量已然十分成熟,随着氨燃料逐渐成为 研究热点,研究人员开始将该技术应用到氨燃烧反 应路径的重要中间物质探测中,如 NO、NH、 NH₂、NH₃等。碳氢化合物火焰中 CH-PLIF 等常用 来描述火焰的内部结构^[13]。然而,在氮化学中氨 燃烧火焰中缺乏碳原子,需要选择新的物种,已有 研究利用 NH、NH₂、NO 等表征火焰的各反应区 ^[14-16],常见的用于氨燃烧诊断的荧光组分 LIF 激发 策略见表 1。

表1 氨燃烧中常见荧光组分的 LIF 激发策略

|--|

测量物种	激发波长 (nm)	探测波长 (nm)	激光系统
OH[17]	282	~309	Dye laser
orv[18_19]	314	400 440	XeCl laser
СН	387	420-440	Alexandrite laser
NTI [15]	005 5	400-450	Dye laser
Π_2	303. (630	Alexandrite laser
$\mathrm{NH}^{[14]}$	303	336	Dye laser
$\mathrm{NO}^{[16]}$	225.5	230-300	Dye laser
CN ^[20]	250	~207	Dye laser
CIV	359	387	Alexandrite laser
NH3 ^[21]	2×305	550-575	Dye laser
II [22, 23][1, 2]	2×205	486	Due leser
Н	2×243	656	Dye Taser
0 ^[23, 24]	2×226	845	Dye laser
	2×204.1		
$N^{[25]}$	2×211	868-873	Dye laser
HCO ^[26]	259	280-350	Alexandrite laser
NCN ^[27]	329	437	Dye laser
		534	

早在上个世纪,LIF 技术就被用来检测火焰中 的 NH₃ 分子,通过将大气压火焰中的氨分子 (NH₃)由基态 X 激发至 C'态,探测从 C'态到 A 态的荧光辐射从而实现火焰中 NH₃ 定性检测。 实验在一个 NH₃/O₂ 火焰上进行,分别在 C'带的 565 nm 处和 B 带的 720 nm 处检测到荧光,发现 C'态荧光强度比 B 态强 100 倍^[28]。Li等^[29,30]为研 究氨对燃烧中污染物烟灰前体 PAHs(多环芳烃) 的抑制作用,利用 LIF 技术测量掺氨火焰中 PAHs 的荧光强度,进而得到不同掺氨比例下火焰中 PAHs 相对浓度,由于校准技术的限制,LIF 信号 强度难以得到绝对浓度,系统测量的不确定性约为 8%。NH2是氨分解的初代产物,在NOx的形成与 消耗、火焰传播中起关键作用。Christian等^[31]基于 LIF 技术利用波长为 385 nm 激发光谱测量了预混 NH₃/Air 火焰中 NH2 自由基,其信号强度高于 630 nm 激发光谱信号约 15 倍,浓度约为 1000 ppm 时 信噪比为 3,检测限约为 700 ppm。Tang等^[15]提出 了一种在波长为 596 nm 处荧光激发方案,在 NH₃/H₂/N₂火焰中成功探测到 NH₂-LIF 信号,其中 脉冲能量为 3.5 mJ,同时排除了其他基团如 NH、 NO₂、N₂O 等的信号干扰。NH₂-PLIF 为理解氨气 火焰稳定性及污染物生成机制提供精细数据。

燃烧过程的中间产物可以作为火焰瞬时结构的 指示物,燃烧诊断中常利用 PLIF 信号图像表征火 焰结构^[32]。碳氢化合物火焰中 CH-PLIF 等常用来 描述火焰的内部结构[13],然而,对于氨燃烧火焰 中缺乏碳原子,需要选择新的物种。有研究表明, 在氮化学中 NH-PLIF 信号具有用来表征火焰内部 反应层的潜力。Rocha 等[33]利用 NH-PLIF 和 NO-PLIF 表征预混层流 NH₃/CH₄/air 火焰结构,观察到 明显的双重火焰结构,内外层分别为预混合火焰层 和扩散火焰层。分别将染料激光调谐到波长 672 nm 和 676.5 nm 测量, NO-PLIF 通过滤波器来抑制 激光波长的散射和杂散光,而 NH-PLIF 有足够的 荧光强度,很好的展示了火焰面,NH和 NO 的高 分辨率图像如图 3 所示,在该研究中 NH 被用来作 为火焰的前沿标记。相比起稳定的层流火焰,湍流 作用下的火焰瞬时状态会出现扭曲、褶皱、破碎、 局部熄灭及重燃等现象,利用 PLIF 技术可以很好 地捕捉火焰瞬时结构,记录火焰动态变化,有助于 研究湍流燃烧的相互作用机制。Sun 等[34]利用 PLIF 将火焰结构可视化,发现滑动弧放电可以促 进OH生成,扩大预混NH₃/CH₄/air火焰内部再循 环区,从而增强掺氨火焰稳定性。通过激光诱导荧 光技术测量氨燃烧火焰中的组分分布可以为模型验 证提供数据,探究其反应机制,加深对燃烧过程的 认识。



图 3 预混 NH₃/CH₄/air 火焰中 NH-PLIF 和 NO-PLIF 信号^[33] Fig.3 NH-PLIF and NO-PLIF signals in premixed laminar NH₃/CH₄/air flames^[33] 燃烧过程中多组分同步测量实现了利用不同的

组分来标记火焰的不同区域,从而获取更全面、完 整的火焰结构信息。基于 LIF 技术对于一些吸收线 重合的两个或多个粒子可以使用单个激光器同时激 发多种物种进行探测。早在上个世纪就有研究发现 LIF 技术可以同时激发 NO 的双光子跃迁和 NO₂ 的 单光子跃迁^[35],展示了LIF信号同时检测多物种 的潜力,随后该技术逐渐被发展用于火焰中多物种 同时检测。Wang 等[36]使用单个激光器同时探测预 混 NH₃/H₂/air 火焰中的 NH 和 NH₃,通过在 304.79 nm 处共同激发 NH3 双光子诱导和 NH 单光子诱 导,实现了高信噪比的检测,检测光谱如图4所 示,各组分在光谱中被清晰地区分出来。Fan 等[37] 基于 PLIF 技术利用两个激光器分别测量了湍流预 混 NH₃/air 火焰中 NH 自由基和 NO 污染物的空间 分布,如图5所示。测量结果显示 NH 和 NO 的信 噪比分别为15和8,通过测量的组分分布信息研 究了氨燃烧中各反应区的燃料消耗及污染物生成情 况。Wang 等[38]基于多物种 PLIF 技术仅使用单个 染料激光器,通过将三个波长耦合,合并倍频和混 频激光束同时激发波长在 304 nm 和 237 nm 附近 的激光,实现氢氨火焰中反应物 NH₃ (~304 nm 双 光子激发)、中间产物 NH(~304 nm 单光子激 发)以及排放污染物 NO(~237 nm 单光子激发) 同时检测。通过合适的波长选择可以优化测量信噪 比从而提高组分检测限,在该测量系统中 NH;和 NO 最低检测限分别约为 3%和 160 ppm。使用 PLIF 技术同时探测多物种有助于深入研究掺氨燃 烧中的相互作用的影响,同时还能简化测量系统, 提高燃烧诊断效率。



图 4 在 305 nm 附近激发 NH3 (橙色)和 NH 自由基 (紫 色)^[36]

Fig.4 Excitation scan of NH_3 (orange) and NH radicals (purple) near 305 nm^[36]



图 5 同时拍摄的 PLIF 信号和温度分布单次图像(a) NH-PLIF: (b) NO-PLIF^[37]

Fig. 5 Simultaneous single-shot images of PLIF and temperature distribution. (a) NH-PLIF; (b)NO-PLIF^[37]

随着激光器设备的逐渐成熟化和产品化,飞秒 (fs) 激光器的出现极大推动了 LIF 技术向更高测 量精度方向发展。相比起纳秒(ns)激光器,飞秒 激光器具有高峰值功率,能够高效激发多光子,并 且相对较低的脉冲能量可以抑制光解的干扰。虽然 飞秒双分子激光荧光诱导(fs-TPLIF)技术已被用 于燃烧场中的原子及自由基测量中,但是对于多原 子气体(如NH₃)的测量还鲜有应用研究。Zhang 等^[39]基于 fs-TPLIF 技术,利用波长为 305 nm 的飞 秒激光将 NH3 由基态激发至激发态,在 565 nm 处 的探测到 NH3 荧光信号, 检测极限为 730 ppm。测 量结果与 Aldén 课题组结果(图 6)^[28]对比发现, 虽然飞秒激光的脉冲能量低于纳秒激光约2个数量 级,但仍有与纳秒激光相近的荧光强度。这是 fs-TPLIF 技术首次实现多原子气体的测量。Liu 等[40] 首次使用 fs-TPLIF 技术在层流预混 NH₃/air 燃烧环

境中进行原位 NH₃测量,在 565 nm 波长处检测到 NH₃ 的两个发射带,在较宽的当量比范围内均获得 较高信噪比 NH₃ 的 fs-TPLIF 图像,实验结果证明 了 fs-TPLIF 在燃烧诊断中测量 NH₃ 的可行性。fs-TPLIF 技术在测量 NH₃ 时可避免光解干扰,具有 较高的空间分辨率,是一种很有前途的燃烧场中 NH₃测量工具。



图 6 在 NH₃/N₂ 混合物中 NH₃的 C′激发态检测的荧光波 长^[39](红线表示飞秒激光激发结果,黑线表示 Aldén 等获 得的纳秒激光激发结果^[28])

Fig. 6 Laser excitation scans of C' excited state detection of NH₃ in NH₃/N₂ mixture^[39] (The red line is the femtosecond laser excitation result, and the black line is the nanosecond laser excitation result obtained by Aldén et al.^[28])

1.3 PLIF 技术在氨燃烧组分测量的应用特点

PLIF 技术凭借高灵敏度、高分辨率、非侵入式 和实时性等优点在燃烧诊断中发挥重要作用,尤其 是对于活泼中间产物检测显示了巨大的优越性,为 认识燃烧反应过程和污染物生成路径提供了关键信 息。PLIF 技术通过对燃烧场进行高时空分辨率的瞬 态测量,利用粒子图像结构表征燃料的火焰瞬时结 构和复杂组分转化路径,对揭示掺氨燃烧的反应机 制和动力学研究指明方向。目前, PLIF 技术正高速 化发展,在平面的基础上发展了体激光荧光诱导 (Volumetric Laser-Induced Fluorescence, VLIF) 技 术可以对火焰进行三维重建,若能应用至氨燃料开 发研究领域,将极大推动掺氨燃烧技术的发展。此 外,飞秒激光器的发展有望能实现 NH₃等多原子气 体的测量精度提升至更高水平。但是 LIF 技术也存 在一定局限性,由于 PLIF 物质检测的荧光信号受激 光能量、局部温度、淬灭作用等多重因素影响[41], 使得标定校准困难,进而阻碍物质浓度的定量测量

^[42]。相比起碳氢自由基,氨燃烧中一些组分 PLIF 图 像空间分辨率相对较低,在 NH₂、NH 等基团检测 上有可能受到来自其他基团的荧光干扰,以及反应 路径中一些关键组分如 HNO 难以检测。另外,激光 器要求较高、测量系统复杂、燃烧散杂光过滤等问 题仍需进一步解决。

2 TDLAS 技术

2.1 TDLAS 技术工作原理

可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)技术凭借非侵入 性、高灵敏度、高选择性和复杂环境适应性等优 势,可以实现复杂燃烧场的流场温度和物质浓度的 在线检测,成为应用最广泛的燃烧诊断技术之一 ^[43]。TDLAS 技术基于 Beer-Lambert 定律^[44],当频 率为v、入射光强为 *I*_{in}的激光穿过待测气体时,气 体分子对光束进行吸收使得光强衰弱为 *I*_{out},通过激 光吸收的强弱变化反演计算物质浓度,如式(2)所 示。

其中,P表示待测气体压强;S(T)表示吸收气体的谱

(2)

线强度; φ(v)表示线型函数。TDLAS 测量手段主要

分为直接吸收光谱(Direct Absorption Spectroscopy, DAS) 法和波长调制光谱 (Wavelength Modulated Spectroscopy, WMS)法,可以实现痕量气体的检测, 系统原理如图 7 所示。DAS 技术简单实用,通过线 型拟合能够直接还原气体吸收谱线,进而计算得到 组分浓度值。但该方法的灵敏度较低且易受噪音、 振动等影响。WMS 技术基于锁相检测的原理,将高 频正弦波叠加在输出的锯齿波上,利用谐波信号 (一般使用二次谐波 2f 信号)反演气体体积分数 ^[45]。相较于 DAS 技术, WMS 技术可有效抑制背景 噪声干扰,拥有更低的探测限,在系统稳定性和灵 敏度上更胜一筹。WMS 的不足之处在于无法直接获 得谱线线型信息,在测量前需校准标定。为了避免 此局限性,研究人员在 WMS 基础上发展了免标定 波长调制(CF-WMS)技术,驱动了该技术在燃烧气体 传感方面的应用[46]。近年来,二极管激光器飞速发 展,在输出光功率、激光线宽等性能方面表现出 色,覆盖波段涵盖了从近红外到中红外区域[47],推 动了 TDLAS 技术高速发展。利用 TDLAS 技术对氨

燃烧的中间物种进行测量可以追溯到上个世纪八十年代, Green 等^[48]和 Chou 等^[49]先后将 TDLAS 技术运用于氨氧火焰测量中,为早期氨氧燃烧动力学机制的建立奠定了基础。



图 7 TDLAS 燃烧诊断系统示意图

Fig. 7 The schematic diagram of TDLAS combustion diagnosis

system 2.2 TDLAS 技术在氨燃烧组分测量中的研究 现状

氨燃烧过程中会产生大量燃料型 NO,利用吸 收光谱可以实现对 NO 准确定量测量。Li 等^[50]基 于 TDLAS 技术开发了一种用于甲烷掺氨燃烧中 NO 排放检测系统,利用 NO 在 1900.07 cm⁻¹ 附近 的吸收线,该波段位置下免受 H₂O、CO、NH₃等 气体干扰,通过直接吸收光谱对 CH₄/NH₃ 混合火 焰中 NO 的定量测量,相对误差在 2.5%内,在 1s 积分时间内的最低检测限为 2 ppm,测量结果如图 8 所示。



图 8 NO 浓度的 TDLAS 测量结果^[49]

Fig. 8 NO concentration based on TDLAS measurements^[49]

TDLAS 技术为 NH₃绝对浓度的测量提供的一种良好的手段,Peng 等^[51]开发了一种基于量子级 联激光器的高温氨浓度传感器,结合扫描波长调制 技术,用于原位高温氨逃逸监测,检测限为 2.8±0.26 ppm。Goldenstein 等^[5]基于 TDLAS 技术 提出了一种免校准扫描 WMS-2f/1f 测量方案,实 验测量结果与预测值吻合度较高,可应用于实际燃

烧系统中原位同时监测 CO 和 NH3。另外,由于高 温燃烧环境会引起气体吸收光谱吸光度曲线变化, 使得测量的气体浓度存在误差。对此,王迪等[52] 提出了一种气体吸光度-温度关联的浓度反演修正 公式,搭建了氨气燃烧激光检测系统,对温度修正 后的氨气进行测量,为高温环境下氨气测量提供了 可行的方案。与传统碳氢燃料相比,实际氨燃烧产 生的烟气湿度高达 27%~66.7%, 而传统碳氢燃料 的 H₂O 浓度仅有 5%~18%^[53]。水蒸汽容易对氨气 的吸光度产生影响,干扰氨燃烧场的准确测量。 Ma 等[54]基于 TDLAS 技术采用中心波长为 1.5 µm 的 DFB 激光器对模拟高湿度烟气环境中的 NH3进 行测量。通过量化实验测量碰撞半峰全宽,从而修 正了高水汽背景下氨气的碰撞增宽系数。随后,对 CH4/NH3/air 火焰和排放烟气中的 NH3 逃逸进行实 时测量,最低检测限为76 ppm,具有良好的测量 准确性、灵敏度及响应时间。由此可见,TDLAS 技术在应用于高温、高水汽、复杂干扰背景下的 NH₃测量表现出其独特的优越性。

TDLAS 技术通过耦合多个激光器的激光,可 以实现燃烧场中多种组分的同时检测,通过分析同 一时间下各组分浓度变化可以研究其中化学反应路 径,为认识氨燃烧化学机制提供基准数据支持。 Chao 等[55]分别采用中心波长为 5.2 µm 的连续外腔 量子级联(ECQCL)激光器和中心波长为 2.25 μm 的分布式反馈 (DFB) 激光器, 通过光纤耦合实现 掺氨的预混乙烯/空气火焰烟气中 NO 和 NH3 的同 步检测,测量极限低于 100 ppm,积分时间 1s 时 最低检测限为 0.1 ppm 和 0.5 ppm。Zheng 等[56,57]基 于 TDLAS 技术结合激波管对 CH4/NH3/H2 和 C₂H₄/NH₃ 混合燃料中温度及 NH₃、CO、CO₂、 H₂O 和 NO 等多参数进行同时测量,探究反应过程 中各组分间的相互作用,测量系统如图9所示。将 测量结果与含氨燃烧的动力学模型预测进行对比, 对优化和完善掺氨燃烧动力学模型具有重要意义。



图 9 温度、CO₂、CO、H₂O、NH₃和 NO 时间历程测量系 统示意图^[56]

Fig. 9 Schematic for the temperature, CO₂, CO, H₂O, NH₃, and NO time-history measurements system ^[56]

然而, TDLAS 技术是一种一维的视线测量技 术,只能获取一维吸收路径上的信息,缺乏空间辨 识能力。为了克服燃烧场中信息不全面的缺点,研 究人员将 TDLAS 技术与计算机断层扫描 (Computed Tomography, CT) 技术相结合, 开发 了 CT-TDLAS 技术^[58]。其原理如图 10 所示,即在 测量平面上增加多路不同角度的吸收光路,通过算 法重建实现流场内的二维分布测量^[59]。CT-TDLAS 技术可以通过多路光束布置,结合高精度代数重建 算法,对燃烧系统中NH3浓度分布进行二维重 建。利用层析重建的 NH3 浓度分布与计算流体动 力学(CFD)模拟结果高度吻合,并且具有良好的 空间分辨率^[60]。已有研究证明了 CT-TDLAS 是一 种有效的测量 NH,浓度分布和流动特性的方法 [61]。然而,其存在光路数量有限、布局困难、重 建算法复杂等局限性[62]。若能将该技术应用于氨 燃烧诊断中,有利于实时掌握燃烧状态、提高燃烧 效率,实现燃烧优化调控[63]。



图 10 CT-TDLAS 成像测量原理 Fig. 10 The principle of CT-TDLAS measurement

2.3 TDLAS 技术在氨燃烧组分测量的应用特 占

TDLAS 技术是一种成熟的激光吸收技术,测 量系统简单,维护方便,操作简易,在燃烧诊断领 域常用于气相燃烧中气体传感,能够为解决氨燃烧 中的高水汽干扰、高 NOx 排放和未完全燃烧氨等 问题提供数据支持。和 PLIF 技术相比, TDLAS 技术在较高浓度的稳定气体绝对浓度测量方面更具 优势,具有较低的检测限,但是难以检测反应过程 中的较低浓度的活跃自由基[64]。吸收光谱技术逐 步进步的同时,燃烧科学的发展对该技术提出了新 的要求,特别是氨燃烧烟气的高保真测量方面。通 过调节激光器波长范围、算法修正优化和结合层析 分析等手段可以分别实现多种组分同时检测、提高 测量精确度以及拓展测量维度。随着激光器不断进 步,光谱数据获取方法不断提高,修正算法不断优 化,吸收光谱技术将朝着更多测量参数、更高检测 精度、更多维度重建以及更加复杂恶劣的燃烧场测 量方向发展,为氨燃料开发利用提供强有力技术支 持。

3 Raman 光谱技术

甘山

3.1 Raman 光谱技术工作原理

在燃烧诊断领域, Raman 光谱技术可通过分 析与入射光频率不同的散射光谱得到分子振动、转 动等方面信息,进而获得分子结构、物质浓度、温 度、压力等信息[65],尤其适用于湍流流场。根据 各组分的拉曼光谱强度计算燃烧主要组分浓度,燃 烧气体的拉曼信号强度如式(3)所示[66]。

(3)

n丰元敕个系

示激发激光的脉冲能量; hv 表示散射光子的能

量; dσ/dΩ表示测量组分的拉曼散射截面; N表示

测量组分的粒子数密度; f(T)表示拉曼光谱的谱线

轮廓,是温度的函数。Raman 光谱技术最突出优

势在于可以仅使用单个波长的激发激光来监测所有 目标物种,且不同物质对应的拉曼光谱几乎没有重 叠现象,入射激光波段通常位于可见光或紫外波段 ^[67]。但是 Raman 散射由于分子的散射截面较小, 导致光谱信号弱,并且燃烧中光亮背景和荧光干扰 也会对其产生一定影响[68],这削弱了组分测量的 灵敏度。因此,利用拉曼散射进行测量时对使用的 激光器、滤光片、光谱仪等设备有一定要求,实验 装置如图 11 所示。





Fig. 11 Schematic diagram of Raman spectroscopy diagnostic

system 3.2 Raman 光谱技术在氨燃烧组分测量中的 研究现状

基于 Raman 光谱技术应用在氨燃料燃烧诊断 中富有挑战,如检测的拉曼光谱易受到中间自由基 的荧光干扰等^[69]。Setchell 等^[70]利用拉曼光谱技术 测量了氨氧火焰中温度和 NO、O₂、N₂的局部浓度 值,测量结果发现氨火焰中产生的 NO 浓度值偏 高。Tang 等^[6]提出一种新的拉曼光谱测量方案对 NH₃/H₂/N₂逆流火焰中主要物种(N₂、NH₃、O₂、 H₂和H₂O)进行测量,通过一个光学快门以及偏 振器来对激光诱导的荧光干扰进行校正,有效地抑 制了氨火焰的强光亮度,将实验测量与模拟比较验 证了结果的准确性。Zubairova 等[71]对层流预混

NH₃/air 火焰中主要物种(O₂、N₂、H₂O和燃料 NH₃)和污染物(NO)浓度进行拉曼光谱测量。 分别使用 Nd: YAG 激光的二次谐波信号(532 nm)测量 NO 和三次谐波信号(355 nm)测量主 要物种。测量结果如图 12 所示,与模拟结果高度 吻合,波长为 532 nm 的多通道装置可实现亚百分 比水平的 NO 检测,波长为 355 nm 的无荧光测量 可对燃烧中主要物种量化检测,进一步将拉曼光谱 扩展至氨火焰检测中。



图 12 拉曼光谱技术测量的主要组分摩尔分数及与 Okafor 机制预测对比(黑线)^[71]

Fig. 12 Mole fractions of major species measured by Raman spectroscopic techniques with predictions of the Okafor

mechanism (black line)^[7] 3. 2 Raman 光谱技术在氨燃烧组分测量的应 用特点

Raman 光谱是一种成熟的燃烧诊断技术,可 以同时测量多个组分参数,并且拉曼信号会随着测 量环境的压力升高而增加,使得其在高压燃烧研究 极具优势。然而,拉曼光谱的非辐射跃迁产生的荧 光淬灭使得难以得知准确的荧光产率,从而难以对 待测物种进行定量。目前, Raman 光谱技术在氨 燃烧测量研究上应用较少,将 Raman 散射技术从 传统碳氢燃料扩展应用到掺氨燃料中还存在着一定 难点[6]: (1) 氨火焰在燃烧时火焰反应区附近会 产生较强的荧光,使得拉曼信号减弱,需要使用高 功率激光器来提高信号强度和探测灵敏度,并且氨 组分过滤荧光干扰的数据仍未完善。(2)缺乏准 确的理论拉曼光谱来分析拉曼响应,目前在 RAMSES(拉曼散射实验模拟器)中的理论拉曼光 谱仅有6种主要物种,即CO2、CO、O2、N2、 H₂O和H₂。

4 FTIR 技术

4.1 FTIR 技术工作原理

FTIR 是基于干涉分光技术,通过测量样品干 涉图,并对干涉图进行相位校正和 Fourier 变换获 得样品的红外光谱,根据光谱图的不同特征可以鉴 定样品的化学结构、官能团、同分异构体等^[72]。 FTIR 技术可以同时快速检测多种在中红外波段有 吸收峰的气体,如 NH₃、NO、NO₂、CO₂、SO₂等 常见燃烧烟气组分,其工作原理如图 13 所示,分 析仪器结构由红外光源、分束器、干涉仪、样品 池、探测器、数据处理系统等组成。



图 13 FTIR 分析仪系统原理图

Fig. 13 FTIR Working Principal Diagram 4.2 FTIR 技术在氨燃烧组分测量中的研究现 状

FTIR 技术可以对气体样品进行热采样分析, 对于氨燃烧排放产物组分浓度测量具有独特优势, 尤其是对于氨气这种有强吸附性和腐蚀性的气体。 Okafor 等[73]利用 FTIR 分析仪对氨旋流燃烧器的燃 烧烟气组分进行测量分析,其中 NO、NH3 测量不 确定度小于 20%, 而 N₂O 和 NO₂ 浓度相对较低测 量的不确定度超过 20%。Zhou 等[74]基于 FTIR 技 术使用微探针抽取纯乙烯和掺杂氨火焰中心处中气 体样品,利用 NH₃在波数 3449-3455 cm⁻¹ 的红外光 谱进行测量, FTIR 测量系统如图 14(a)所示。为了 获取 NH3 的绝对浓度需要用已知的不同浓度 NH3 进行标定校准,如图 14(b)和(c)所示,测量系统的 不确定度小于 5%。Okafor 等[75]利用 FTIR 分析仪 研究了旋流燃烧器中液氨喷雾燃烧策略的排放,测 量了宽当量比范围下 NO 和 NH3下的排放浓度, 其中测量的不确定度因测量的物种差异而不同,当 测量 NO 和 NH3 摩尔分数超过 500 ppmv 时,不确 定度分别为±15 ppmv 和±30 ppmv。Westlye 等[76] 利用 FTIR 分析仪对以氨/氢(80%NH3和20%H2)

混合燃料的发动机的排放尾气进行实时测量,分析 尾气组分包括 H₂O、NH₃、NO、N₂O 和 CO₂。



图 14 (a) NH₃摩尔分数测量的 FTIR 系统示意图; (b) 不同摩尔分数 NH₃的吸光度; (c) 积分吸光度与 NH₃摩 尔分数的拟合线^[74]

Fig. 14 (a) Schematic of FTIR system for NH₃ mole fraction measurement; (b) Absorbance of NH₃ with different mole fraction of NH₃; (c) Fitted line of integral of absorbance with mole fraction of NH₃ ^[74]

4.3 FTIR 技术在氨燃烧组分测量的应用特点

FTIR 技术具有高信噪比、高分辨率、优重现 性和快速扫描等优点,同时可以很好的适应烟气高 温、高湿、强腐蚀等环境^[78],在氨燃烧研究中常 用于燃烧烟气分析。然而,FTIR 对于重要组分氨 气的测量范围受限,测量结果仅为半定量结果,在 测量绝对浓度前需要事先用不同已知浓度的气体样 品进行标定,在低浓度范围内仍存在一定测量偏差 ^[77],无法满足超低排放测量需求。此外,基于 FTIR 技术的分析仪通常体型重大,造价昂贵,维护成本高。

5 UV-AS 技术

5.1 UV-AS 技术工作原理

UV-AS 技术基于 Beer-Lambert 定律,利用物 质吸收紫外光和可见光所产生的紫外可见光谱对待 测物质组成、结构、含量等物理参数进行测量,通 过吸收峰对应频率 v 和谱线强度 *S(T)*可以分析物质 成分和浓度,计算关系如式(4)所示:

(4)

其中, $\alpha(v)$ 表示吸收率; $I_0(v)$ 和 $I_t(v)$ 分别表示原始

光强和透射光强; P 为待测组分压强; X 表示待测

组分浓度; q(v)表示线型函数。在宽带吸收测量的

吸收率α_l(v)由于受到光谱仪器件函数展宽而与真实 吸收率α(v)存在如式(5)关系^[85]:

(5)

其中, Φ(v)为光谱仪的狭缝函数。其系统结构简

单,主要结构为光源(通常为氢灯或氚灯)和光谱 仪。许多燃烧中的重要物种(包括原子、分子、自 由基和离子等)在紫外波段存在大量的强光谱吸收 线如图 15 所示,例如 OH、NO、NH 等自由基 ^[80]。由于紫外光谱的谱线强度通常高于红外波 段,对于燃烧场中浓度低、吸收弱的组分测量更具 优势^[81],同时其宽波长覆盖特点使其在燃烧诊断 中具有多个参数同步测量的潜力^[82]。





5.2 UV-AS 技术在氨燃烧组分测量中的研究 现状

紫外吸收光谱技术可用于火焰中 OH、NO、 NH 等浓度测量^[83,84],且相比起红外波段在紫外区 域具有更强的吸收谱线,并且覆盖了很宽的波段。 杨鑫宇等[85]基于宽带紫外吸收光谱技术对 CH4/NH3/air 预混燃烧火焰面以及火焰上方温度、 OH、NH 和 NO 多个参数进行同步测量,再通过 仿真模拟与测量结果进行对比,验证了紫外吸收光 谱测量的准确性。测量结果显示,三种组分 OH、 NH 和 NO 的浓度空间分布 1σ检测限分别为 60 ppb、1.8 ppb 和 1 ppm, 精度明显优于红外吸收光 谱测量结果。利用紫外吸收光谱技术测量 NH; 时,可以忽略燃烧环境中其他主要干扰气体(如 H₂O、CO₂等)的影响,通过选择合适的吸收线即 可实现 NH₃的非侵入式定量检测) 瑞典隆德大学 Weng 等[8]首次利用宽带紫外吸收光谱技术对不同 高温环境下 NH3进行原位定量检测,覆盖波长范 围从 190 nm 到 230 nm, 当温度从 295 K 变化至

1570 K 时,最低检测限由 10 ppm 变化至 200 ppm。随后利用这种方法测量了不同当量比下 CH4/NH3/air 预混火焰后火焰区中的 NH3 和 NO 浓度,其燃烧诊断系统示意图如图 16 所示。



图 16 宽带紫外吸收光谱燃烧诊断系统示意图 (a) 加热 管; (b) 光学测量系统; (c) 多射流燃烧器^[8]

Fig. 16 Schematic diagram of broadband ultraviolet absorption spectroscopy combustion diagnostic system (a) Heating tubes;

(b) Optical measuring systems; (c) Multi-jet burner^[8] 5.3 UV-AS 技术在氨燃烧组分测量的应用特 点

宽带紫外吸收光谱技术原理和系统结构简单, 经济可靠,其吸收波段覆盖了多个氨燃烧中的主要 组分,并且具有较高的吸收强度。此技术用于燃烧 诊断方面研究仍较少,在氨燃烧组分测量中具有很 大潜力,可为氨反应详细化学机理的开发和验证提 供一种新的测量手段。

6 总结与展望

随着氨燃料的快速发展,对氨燃烧过程的组分 检测存在着巨大需求。光谱诊断技术凭借其非侵 入、高精度、高灵敏等优势,在氨燃烧组分的测量 领域获得了重要关注。本文综述了常用的五种氨燃 烧组分光谱测量技术,包括LIF/PLIF技术、 TDLAS技术、RS技术、FTIR技术和UV-AS技 术,这些光谱诊断技术具有各自的特点及适用的对 象和场景,详细见表2。

表 2 五种光谱诊断技术的测量对象及优缺点对比

Table2 Comparison of measurement targets and advantages and disadvantages of 5 spectral diagnostic techniques						
名称	测量对象	优点	缺点			
LIF/PLIF	自由基、小分子	高时空分辨率,高灵敏度	系统复杂,成本昂贵,定量			
			测量困难			
TDLAS	稳定气体	原位定重检测,快速响应, 高选择性和高灵敏度	空间分辨率低			
RS	主要组分分布	高空间分辨率,同时探测多 组分浓度	存在荧光干扰,缺乏氨组分 理论数据,系统复杂,光源 昂贵			

FTIR	较高浓度稳定气体	多组分快速精确测量,适应	需事先标定,探测限受限,
		氨燃烧高温高湿高腐蚀烟气	设备体积庞大,成本昂贵
UV-AS	原子、分子、自由基和离子	原理及系统简单,检测范围	稳定性低, 定量检测困难
		大,光源经济性高	

除此之外仍有其他光谱技术在氨燃烧组分测量 中具有应用潜力,本文虽未提及但值得关注,例 如,已有研究人员利用相干反斯托克斯拉曼光谱技 术(CARS)测量了预混氨、空气中的温度和相对 氧浓度^[86];基于简并四波混频(DFWM)技术实 现高温气流中 NH₃的连续测量^[87]。这些技术原理 繁杂,操作困难,一定程度上制约了其应用发展, 目前仍处于开发和完善阶段。在实际燃烧诊断中, 应充分考虑所测量目标、环境条件,挑选合适的测 量手段,从而实现精准、高效的检测分析。目前基 于各类光谱诊断技术测量的氨燃烧组分主要包括 OH、NO、N₂O、NO₂、NH₃、NH、NH₂等,检测 水平可达到 ppm 甚至 ppb 级。综合来看,光谱诊 断技术在氨燃烧组分测量上已取得了一定进展,然 而,仍然存在着一些技术挑战:

(1)测量维度仍然较低,TDLAS 技术目前主要是 组分浓度一维视线路径测量,而 PLIF 技术目前主 要用于组分浓度的二维成像,均难以实现对更高维 度组分信息的高效精确检测。

(2) 其次,对氨燃烧反应中某些关键组分如 HNO、NNH等的测量仍然难以实现,限制了对氨 燃烧机制的深入理解。

(3) 对微观基团的定量测量仍然有待发展,PLIF 技术目前主要用于表征物种的相对浓度分布,尚难 以精准定量物种绝对浓度分布。

(4)测量过程容易受到环境因素干扰,氨燃烧烟 气往往具有高温、高湿、腐蚀性等的特点,会对测 量准确性以及设备本身带来影响。

基于现有的技术难点,光谱诊断技术尚需朝着 高精度、广维度、多参数、强适应等方向发展,包 括定量方法发展、测量维度提升、测量信息同步、 测量环境适应能力增强等,进而获取更加全面、细 致、精确的组分信息,为深入理解燃烧机制和发展 燃烧技术提供硬件保障。

参考文献(References):

[1] 陈达南,李军,黄宏宇,等. 氨燃烧及反应机理研究进展 [J]. 化学通报, 2020, 83(06): 508-15.

CHEN Danan, LI Jun, HUANG Hongyu, et al. Progress in Ammonia Combustion and Reaction Mechanism[J]. Chemistry,

2020, 83(06): 508-15.

[2] 赖诗妮,江丽霞,李军,等. 含碳掺氨燃料的研究进展 [J]. 化工进展, 2023, 42(09): 4603-15.

LAN Shini, JIANG Lixia, LI Jun, et al. Research progress of ammonia blended fossil fuel[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(09): 4603-15.

[3] SUN Jinguo, HUANG Qian, TANG Yong, et al. Stabilization and Emission Characteristics of Gliding Arc-Assisted NH₃/CH₄/Air Premixed Flames in a Swirl Combustor[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(15): 8520-7.

[4] 琚荣源,王金华,穆海宝,等. 旋转滑动弧放电等离子体对 氨气旋流火焰稳定性的影响 [J]. 工程热物理学报, 2022, 43(08): 2225-33.

JU Rongyuan, WANG Jinhua, MU Haibao, et al. Effect of Rotating Gliding Arc Discharge Plasma on Stability of Ammonia/Air Swirling Flames[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2022, 43(08): 2225-33.

[5] GOLDENSTEIN C S, STRAND C L, SCHULTZ I A, et al. Fitting of calibration-free scanned-wavelength-modulation spectroscopy spectra for determination of gas properties and absorption lineshapes [J]. Applied Optics, 2014, 53(3): 356-67.

[6] TANG H, YANG C B, WANG G Q, et al. Raman spectroscopy for quantitative measurements of temperature and major species in high-pressure non-premixed $NH_3/H_2/N_2$ counterflow flames[J]. Combustion and Flame, 2022, 237: 111840.

[7] OKAFOR E. C., SOMARATHNE KDKA, RATTHANAN R., et al. Control of NOx and other emissions in micro gas turbine combustors fuelled with mixtures of methane and ammonia[J]. Combustion and Flame, 2020, 211: 406-16.

[8] WENG W B, LI S, ALDÉN M, et al. Ultraviolet Absorption Cross-Sections of Ammonia at Elevated Temperatures for Nonintrusive Quantitative Detection in Combustion Environments [J]. Applied Spectroscopy, 2021, 75(9): 1168-77.
[9] 朱家健,万明罡,吴戈,等.激光诱导荧光技术燃烧诊断的 研究进展 [J]. 中国激光, 2021, 48(04): 78-110.

ZHU Jiajian, WAN Minggang, WU Ge, et al. Research Progress of Laser-Induced Fluorescence Technology in Combustion Diagnostics[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(04): 78-110.[10]COPELAND C., FRIEDMAN J., RENKSIZBULUT M. Planar temperature imaging using thermally assisted laser induced fluorescence of OH in a methane-air flame [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2007, 31(3): 221-36. [11]张振荣,黄梅生,胡志云,等.基于激光诱导偏振光谱与激光 诱导荧光技术的 CH₄/AIR 火焰参数测量[J]. 强激光与粒子 束, 2013,25(11):2821-2825.

ZHANG Zhenrong, HUANG Meisheng, HU Zhiyun, et al. Measurement of CH₄/AIR flame parameters by combination of laser induced polarization spectroscopy and laser induced fluorescence techniques [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013,25(11):2821-2825.

[12] 熊姹, 范玮编. 应用燃烧诊断学 [M]. 西安: 西北工业 大学出版社, 2014.

[13] SKIBA A W., WABEL T M., CARTER C D., et al.
Premixed flames subjected to extreme levels of turbulence part
I: Flame structure and a new measured regime diagram [J].
Combustion and Flame, 2018, 189: 407-32.

[14]FAN Q. S., LIU X., XU L. L., et al. Flame structure and burning velocity of ammonia/air turbulent premixed flames at high Karlovitz number conditions [J]. Combustion and Flame, 2022, 238.

[15]TANG Hao, EZENDEEVA D, MAGNOTTI G, et al. Simultaneous measurements of NH₂ and major species and temperature with a novel excitation scheme in ammonia combustion at atmospheric pressure [J]. Combustion and Flame, 2023, 250: 112639.

[16] RAO G. F., DONG M. R., NIE W., et al. Study on the mechanism of nitrogen conversion in NH₃-doped methane premixed flame based on multi-spectral analysis methods [J]. Journal of the Energy Institute, 2023, 111.

[17] JIMENEZ C D A, CARDONA S, JUAIED M A., et al. Influence of the Pilot Flame on the Morphology and Exhaust Emissions of NH₃/CH₄/Air Swirl Flames Using a Reduced-Scale Burner at Atmospheric Pressure [J]. Energies, 2023, 16(1): 231.

[18] SHIMURA M, UEDA T, CHOI G M, et al. Simultaneous dual-plane CH PLIF, single-plane OH PLIF and dual-plane stereoscopic PIV measurements in methane-air turbulent premixed flames [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33: 775-82.

[19] HOSSAIN M A, ISLAM M N A, DE LA TORRE M, et al. Fundamental Study of Premixed Methane Air Combustion in Extreme Turbulent Conditions Using PIV and C-X CH PLIF [J]. Aerospace, 2023, 10(7): 620. [20] ZHOU B, BRACKMANN C, Li Z S, et al. Development and application of CN PLIF for single-shot imaging in turbulent flames [J]. Combustion and Flame, 2015, 162(2): 368-74.

[21]WANG Guoqing, WANG Shixing, GUIBERTI T F. Simultaneous planar laser-induced fluorescence measurement of reactant NH3, radical NH, and pollutant NO in ammoniahydrogen flames using a single dye laser [J]. Combustion and Flame, 2023, 256: 112981.

[22] KULATILAKA W D, PATTERSON B D, FRANK J H, et al. Comparison of nanosecond and picosecond excitation for interference-free two-photon laser-induced fluorescence detection of atomic hydrogen in flames [J]. Applied optics, 2008, 47(26): 4672-83.

[23] RUCHKINA M., RAVEESH M., DOMINGUEZ A., et al. Simultaneous single-shot imaging of H and O atoms in premixed turbulent flames using femtosecond two-photon laserinduced fluorescence [J]. Optics Express, 2023, 31(8): 12932-43.

[24] FRANK J H, CHEN Xiangling, PATTERSON B D, et al. Comparison of nanosecond and picosecond excitation for twophoton laser-induced fluorescence imaging of atomic oxygen in flames [J]. Applied Optics 2004, 43(12): 2588-97.

[25] WESTBLOM U, AGRUP S, ALDÉN M, et al. Detection of nitrogen atoms in flames using two-photon laser-induced fluorescence and investigations of photochemical effects [J]. Applied Optics, 1991, 30(21): 2990-3002.

[26] ZHOU B, KIEFER J, ZETTERBERG J, et al. Strategy for PLIF single-shot HCO imaging in turbulent methane/air flames[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(6): 1566-74.

[27] LAMOUREUX N., MERCIER X., WESTERN C., et al. NCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32: 937-44.

[28] WESTBLOM U, ALDÉN M. Laser-Induced Fluorescence detection of NH₃ in flames with the use of two-photon excitation [J]. Applied Spectroscopy, 1990, 44(5): 881-6.

[29] Li Y P, ZHANG Y R, ZHAN R, et al. Effects of ammonia addition on PAH formation in laminar premixed ethylene flames based on laser-induced fluorescence measurement [J]. Energy, 2020, 213.

[30] LI Y P, ZHANG Y R, ZHAN R, et al. Experimental and kinetic modeling study of ammonia addition on PAH characteristics in premixed n-heptane flames [J]. Fuel Processing Technology, 2021, 214.

[31]BRACKMANN C, ZHOU B, SAMUELSSON P, et al.

Strategy for improved NH₂ detection in combustion environments using an Alexandrite laser [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 184: 235-42.

[32]OKAFOR E C, TSUKAMOTO M, HAYAKAWA A, et al. Influence of wall heat loss on the emission characteristics of premixed ammonia-air swirling flames interacting with the combustor wall [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2021, 38(4): 5139-46.

[33] ROCHA R C, ZHONG S, XU L L et al. Structure and Laminar Flame Speed of an Ammonia/Methane/Air Premixed Flame under Varying Pressure and Equivalence Ratio [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(9): 7179-92.

[34]SUN J G, HUANG Q, TANG Y, et al. Stabilization and Emission Characteristics of Gliding Arc-Assisted NH₃/CH₄/Air Premixed Flames in a Swirl Combustor [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(15): 8520-7.

[35] ALDÉN M, EDNER H, WALLIN S. Simultaneous spatially resolved NO and NO₂ measurements using one- and two-photon laser-induced fluorescence [J]. Optics Letters, 1985, 10(11): 529-31.

[36] WANG Z, LI X, LI L N, et al. Strategy for simultaneous multi-scalar imaging in turbulent NH₃/H₂ premixed flames using a single laser system [J]. Combustion and Flame, 2022, 242: 112185.

[37]FAN Q S, LIU X, CAI X, et al. Structure and scalar correlation of ammonia/air turbulent premixed flames in the distributed reaction zone regime [J]. Combustion and Flame, 2022, 241: 112090.

[38]WANG G Q, WANG S X, GUIBERTI T F. Simultaneous planar laser-induced fluorescence measurement of reactant NH₃, radical NH, and pollutant NO in ammonia-hydrogen flames using a single dye laser [J]. Combustion and Flame, 2023, 256: 112981.

[39]ZHANG D Y, GAO Q, LI B, et al. Instantaneous onedimensional ammonia measurements with femtosecond twophoton laser-induced fluorescence (fs-TPLIF) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(47): 25740-5.

[40]LIU J, GAO Q, LI B, et al. Ammonia Measurements with Femtosecond Two-Photon Laser-Induced Fluorescence in Premixed NH₃/Air Flames [J]. Energy and Fuels, 2020, 34(2): 1177-83.

[41] 王宁. 定量测量 OH 基浓度的 PLIF 技术研究及应用[D]. 国防科学技术大学, 2009.

[42] DUROCHER A, MEULEMANS M, BOURQUE G, et al. Nitric oxide concentration measurements in low-temperature, premixed hydrogen-air stagnation flames at elevated pressures [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(1): 541-50.

[43]STRITZKE F, DIEMEL O, WAGNER S. TDLAS-based NH₃ mole fraction measurement for exhaust diagnostics during selective catalytic reduction using a fiber-coupled 2.2-μm DFB diode laser [J]. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2015, 119(1): 143-52.

[44] 姚顺春,郭松杰,杨言,等. 基于可调谐二极管激光吸收光 谱技术的烟气氨逃逸检测研究及应用(特邀) [J]. 光子学 报, 2023, 52(03): 11-24.

YAO Shunchun, GUO Songjie, YANG Yan, et al. Research and application of flue gas ammonia slip detection based on tunable diode laser absorption spectroscopy (Invited) [J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(03): 11-24.

[45] 李金义,孙福双,张宸阁,等.调谐激光吸收光谱技术在燃 煤电厂中的应用及展望[J].激光杂志, 2020,41(04):8-17.

LI Jinyi, SUN Fushuang, ZHANG Chenge, et al. Application and prospect of tunable laser absorption spectroscopy in coalfired power plants [J]. Laser Journal, 2020,41(04):8-17.

[46] GUO Songjie, LI Jiatong, WEI Youxing, et al. A multilaser hybrid absorption sensor for simultaneous measurement of NH₃, NO, and temperature in denitrification flue gas [J]. Infrared Physics & Technology, 2024, 136.

[47]王海青,林伟,全毅恒,等. 基于激光的燃烧场温度诊断方法综述 [J]. 气体物理, 2020, 5(01): 42-55.

WANG Haiqing, LIN Wei, TONG Yiheng, et al. Review of laser-based temperature diagnosis methods for combustion field [J]. Physics of Cases, 2020, 5(01): 42-55.

[48] GREEN R M, MILLER J A. The measurement of relative concentration profiles of NH₂ using laser absorption spectroscopy [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1981, 26(4): 313-27.

[49]CHOU M S, DEAN A M, STERN D. Laser absorption measurements of OH, NH, and NH₂ in NH_3/O_2 flames: Determination of an oscillator strength for NH_2 [J]. The Journal of Chemical Physics, 1982, 76(11): 5334-40.

[50] LI Q, JI F. Y, WANG W, et al. A mid-infrared laser absorption sensor for calibration-free measurement of nitric oxide in laminar premixed methane/ammonia cofired flames [J]. Microwave and Optical Technology Letters, 2023.

[51] PENG W Y, SUR R, STRAND C L, et al. High-sensitivity

in situ QCLAS-based ammonia concentration sensor for hightemperature applications [J]. Applied Physics B, 2016, 122(7). [52] 王迪,李玉爽,濮御,等. 气体浓度激光光谱检测温度影响 修正研究 [J]. 应用光学, 2020, 41(02): 348-53.

WANG Di, LI Yushuang, PU Yu, et al. Study on temperature influence correction of gas concentration laser spectrum detection [J]. Journal of Applied Optics, 2020, 41(02): 348-53.

[53] HAYAKAWA A, HIRANO Y, OKAFOR E C, et al. Experimental and numerical study of product gas characteristics of ammonia/air premixed laminar flames stabilized in a stagnation flow [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2021, 38(2): 2409-17.

[54]MA L H, WANG W, ZHOU C, et al. A laser absorption sensor for fuel slip monitoring in high-humidity flue gases from ammonia combustion [J]. Measurement Science and Technology, 2023, 34(9).

[55] CHAO X, JEFFRIES J B, HANSON R K. Development of laser absorption techniques for real-time, in-situ dual-species monitoring (NO/NH₃, CO/O₂) in combustion exhaust [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(2): 3583-92.

[56]ZHENG D, HE D, DU Y J, et al. Experimental study of the methane/hydrogen/ammonia and ethylene/ammonia oxidation: Multi-parameter measurements using a shock tube combined with laser absorption spectroscopy [J]. Combustion and Flame, 2023, 254.

[57] ZHENG D, HE D, DU Yanjun, et al. Shock tube study of the interaction between ammonia and nitric oxide at high temperatures using laser absorption spectroscopy [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(4): 4365-75. [58]李宁,翁春生. 基于吸收光谱技术的气体分布重建 [J]. 中国激光, 2010, 37(05): 1310-5.

LI Ning, WEN Chunsheng. Gas Reconstruction Distribution Based on Absorption Spectroscopy Technology [J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(05): 1310-5.

[59] WRIGHT P, TERZIJA N, DAVIDSON J L., et al. Highspeed chemical species tomography in a multi-cylinder automotive engine [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(1): 2-10.

[60]DEGUCHI Y, KAMIMOTO T, KIYOTA Y. Time resolved 2D concentration and temperature measurement using CT tunable laser absorption spectroscopy [J]. Flow Measurement and Instrumentation, 2015, 46: 312-8.

[61] MATSUI H., UDAGAWA K., DEGUCHI Y., et al. Simultaneous two cross-sectional measurements of NH3 concentration in bent pipe flow using CT-tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2019, 14(2).

[62]洪延姬,宋俊玲,饶伟,等. 激光吸收光谱断层诊断技术测 量燃烧流场研究进展 [J]. 实验流体力学, 2018, 32(01): 43-54.

HONG Yanji, SONG Junling, RAO Wei, et al. Progress on tunable diode laser absorption tomography technique for combustion diagnostics [J]. Journal of Experiments in Fluid Mechanics, 2018, 32(01): 43-54.

[63] WANG Z Z, KAMIMOTO T, DEGUCHI Y, et al. Two dimensional temperature measurement characteristics in pulverized coal combustion field by computed tomographytunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 171.

[64] CHESKIS S., GOLDMAN A. Laser diagnostics of trace species in low-pressure flat flame [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35(4): 365-82.

[65]张振荣,刘晶儒,黄梅生,等.自发喇曼散射技术对燃烧场的诊断[J].强激光与粒子束,2005,(05):646-650.

ZHANG Zhenrong, LIU Jingru, HUANG Meisheng, et al. Spontaneous Raman scattering diagnostics of combustion [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2005, (05):646-650.

[66]张振荣,李国华,叶景峰,等.利用拉曼散射法在线测量航空 发动机燃烧场主要组分[J].现代应用物理,2016,7(04):24-27.

ZHANG Zhenrong, LI Guohua, YE Jingfeng, et al. The Online Measuring of the Major Species in Aeroengine Combustor Using Raman Scattering Method [J]. Modern Applied Physics, 2016,7(04),24-27

[67] 马洪安,苗磊,付淑青,等. 燃料浓度分布激光诊断方法 与应用 [J]. 航空发动机, 2023, 49(03): 36-53.

MA Hongan, MIAO Lei, FU Shuqing, et al. Method and application of laser diagnostic of fuel concentration distribution [J]. Aeroengine, 2023, 49(03): 36-53.

[68] 李树峰. 激光光谱技术在燃烧诊断中的应用 [J]. 物理 与工程, 2010, 20(05): 37-40.

LI Shufeng. Application of laser spectroscopy to combustion diagnosis [J]. Physics and Engineering, 2010, 20(05): 37-40.

[69] BOLWERK T. Experimental study of the combustion of ammonia using Raman spectroscopy [D]; Eindhoven University of Technology, 2020.

[70] SETCHELL R E, MILLER J A. Raman scattering measurements of nitric oxide in ammonia/oxygen flames [J]. Combustion and Flame, 1978, 33: 23-32.

[71]ZUBAIROVA A, KIM H, ALDÉN M, et al. Fluorescencefree quantitative measurements of nitric oxide and major species in an ammonia/air flame with Raman spectroscopy [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(1): 1317-24. [72]李新春,刘建国,徐亮,等. 非线性最小二乘法在傅里叶变

换红外光谱定量分析中的误差估计 [J]. 光子学报: 1-12.

LI Xinchun, LIU Jianguo, XU Liang, et al. Estimation of Error in Non-linear Least Square for Quantitative Analysis in Fourier Transform Infrared Spectrometry [J]. Acta Photonica Sinica: 1-12.

[73]OKAFOR E C, SOMARATHNE K D, KUNKUMA A, Hayakawa Akihiro, et al. Towards the development of an efficient low-NOx ammonia combustor for a micro gas turbine [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(4): 4597-606.

[74]ZHOU M X, YAN F W, MA L H, et al. Chemical speciation and soot measurements in laminar counterflow diffusion flames of ethylene and ammonia mixtures [J]. Fuel, 2022, 308.

[75]OKAFOR, E.C., YAMASHITA, H., HAYAKAWA, A., et al. Flame Stability and Emissions Characteristics of Liquid Ammonia Spray Co-Fired with Methane in a Single Stage Swirl Combustor. Fuel 287 (2021): 119433.

[76]WESTLYE F R, IVARSSON A, SCHRAMM J. Experimental investigation of nitrogen based emissions from an ammonia fueled SI-engine [J]. Fuel, 2013, 111: 239-47.

[77] THOMAS D E, WADKAR C, GOERTEMILLER C F W, et al. Structure and nitric oxide formation in laminar diffusion flames of ammonia-hydrogen and air [J]. Fuel, 2024, 362.

[78]陈磊,周新奇,查丽霞,等. 傅里叶红外气体分析仪在氨逃 逸监测中的应用 [J]. 分析仪器, 2023, (04): 59-62.

CHEN Lei, ZHOU Xinqi, ZHA Lixia, et al. The application of Fourier infrared gas analyzer in ammonia escape monitoring [J]. Analytical Instrumentation, 2023, (04): 59-62.

[79]徐亮,刘建国,高闽光,等. 开放光程傅里叶变换红外光谱 系统观测城市空气中的 NH3 [J]. 大气与环境光学学报, 2007, (01): 60-3.

XU Liang, LIU Jianguo, GAO Minguang, et al. Monitoring of Atmospheric NH3 in Urban Area Using Open Path FTIR System [J]. Journal of Atmospheric and Environmental, 2007(01):60-63.

[80]YANG Xinyu, PENG Zhimin, DING Yanjun, et al. Spatially resolved broadband absorption spectroscopy measurements of temperature and multiple species (NH, OH, NO, and NH₃) in atmospheric-pressure premixed ammonia/methane/air flames [J]. Fuel, 2023, 332: 126073.

[81]ZAMIR U, COHEN M, LERER A, et al. Ultraviolet intracavity laser absorption spectroscopy [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2023, 393.

[82] BRUGGEMAN P, CUNGE G, SADEGHI N. Absolute OH density measurements by broadband UV absorption in diffuse atmospheric-pressure He-H2O RF glow discharges [J]. Plasma Sources Science & Technology, 2012, 21(3).

[83]刘宇,刘文清,阚瑞峰,等. 超高分辨差分吸收光谱技术测量火焰中 OH 自由基[J].光谱学与光谱分析,
2011,31(10):2659-2663.

LIU Yu, LIU Wenqing, KAN Ruifeng, et al. Measurement of OH Radicals in Flame with High Resolution Differential Optical Absorption Spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011,31(10):2659-2663.

[84]刘宇,刘文清,阚瑞峰,等. 基于准分子激光器火焰中 OH 自由基测量技术研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(11): 2897-901.

LIU Yu, LIU Wenqing, KAN Ruifeng, et al. Measurement of OH Radicals in Flame with XeCl Excimer Laser [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(11): 2897-901.

[85] 杨鑫宇,彭志敏,丁艳军,等. 基于宽带紫外吸收的火焰 温度和 OH/NH/NO 浓度同步测量 [J]. 物理学报, 2022, 71(17): 180-90.

YANG Xinyu, PENG Zhimin, DING Yanjun, et al. Synchronic measurements of temperatures and concentrations of OH, NH, and NO in flames based on broadband ultraviolet absorption spectroscopy [J]. Acta Physica Sinica, 2022, 71(17): 180-90.

[86]BRACKMANN C, ALEKSEEV V A, ZHOU B, et al. Structure of premixed ammonia+ air flames at atmospheric pressure: Laser diagnostics and kinetic modeling [J]. Combustion and Flame, 2016, 163: 370-81

[87]SAHLBERG A L, HOT D, ALDEN M, et al. Non-intrusive, in situ detection of ammonia in hot gas flows with mid-infrared degenerate four-wave mixing at 2.3 mu m [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2016, 47(9): 1140-8