

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ОН В СПИРТОВОЗДУШНОМ ПЛАМЕНИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Б. Ф. Бояршинов, С. Ю. Федоров

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе, 630090 Новосибирск, boyar@itp.nsc.ru, fedorov@itp.nsc.ru

С использованием лазерно-индуцированной флуоресценции и зондовых методов измерены температуры и концентрации ОН в пламени этанола. Показано, что максимальные значения температуры, полученные разными методами, соответствуют друг другу. При горении этанола, испаряющегося с поверхности сферы диаметром 15 мм, с учетом процессов тушения флуоресценции оценена концентрация радикала: $\approx 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При измерении концентрации калибровка аппаратуры проводилась в опытах с пламенем водорода, для которого эти данные известны. Установлено, что в обоих случаях максимум концентрации ОН смещен относительно максимума температуры. Полученные данные могут быть полезны при изучении горения капель жидкого топлива.

Ключевые слова: лазер, флуоресценция, пламя.

ВВЕДЕНИЕ

Массовая доля радикалов ОН в пламенах мала ($\approx 0,1 \%$), поэтому они не влияют на термодинамические параметры газа в области химического реагирования. Однако распределение ОН в пламенах важно при изучении кинетики и механизмов взаимодействия турбулентности и горения. При этом имеет значение взаимное расположение максимумов температуры и концентрации радикала, а также их абсолютные величины. При диффузионном горении метана в воздухе, например, при спутном движении потоков горючего и окислителя, по данным [1] положения максимумов температуры и концентрации ОН совпадают, при встречном — максимум ОН может быть смещен в область окислителя.

Для измерения средних и мгновенных значений концентрации ОН с высоким пространственным разрешением применяется метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ). Он основан на переводе радикалов под действием лазерного излучения из нижнего в возбужденное электронное состояние и измерении интенсивности флуоресценции при обратном переходе их в нижнее состояние. В опытах с горением гомогенных смесей и в диффузионных пламенах при ламинарном и турбулент-

ном течении продуктов реакции метод реализован в режиме насыщения сигнала [2, 3]. С его помощью для горения водорода в воздухе, а также горения смеси $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ [4] получены концентрации ОН, значительно (от четырех до шести раз) превышающие равновесные значения.

Насыщение сигнала достигается при высокой плотности мощности лазерного излучения, когда становится заметной роль вынужденных переходов между энергетическими уровнями. По интенсивности определенной вращательной линии в спектре флуоресценции можно легко рассчитать концентрацию радикалов. При этом регистрирующая аппаратура должна исключать не дающие насыщения краевые пространственные и временные области импульса возбуждающего излучения.

В линейном режиме — без насыщения — флуоресценция регистрируется при возбуждении лазерным излучением меньшей мощности. Временная характеристика сигнала определяется скоростью спонтанных переходов, сравнимой со скоростью тушения возбужденных состояний. Поэтому интенсивность флуоресценции оказывается частично ослабленной. Этот фактор можно не учитывать при измерении температуры. Однако при измерении концентрации в таком режиме требуется расчет квантового выхода флуоресценции через скорости тушения возбужденных состояний основными компонентами пламени с использованием дан-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номера проектов 00-15-99090 и 02-02-16170).

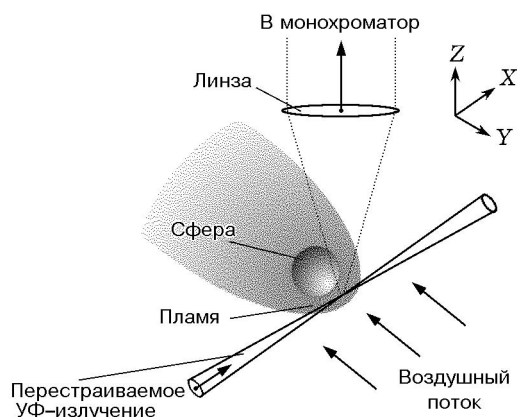


Рис. 1. Схема эксперимента с диффузионным горением этанола вблизи сферы

ных о составе газов и температуре в месте измерений.

Цель работы — измерение температуры спиртовоздушного пламени, а также концентрации радикала ОН методом ЛИФ в линейном режиме. Калибровка и учет тушения флуоресценции основаны на известных данных об абсолютной концентрации ОН при горении водорода [2] и данных о составе газов в спиртовоздушных пламенах [5].

АППАРАТУРА

Эксперименты проводились по обычной схеме рассеяния (рис. 1). Импульсно-периодический твердотельный Nd:YAG-лазер с модуляцией добротности и преобразованием излучения во вторую гармонику использовался для накачки перестраиваемого лазера на красителе родамин 6Ж с последующим удвоением частоты ($E = 0,05$ мДж/имп, $\Delta t = 15$ нс, $\lambda = 2730 \div 2900$ Å, $f = 10$ Гц). Узкополосное ($\Delta\lambda = 0,4$ Å) ультрафиолетовое излучение перестраиваемого лазера фокусировалось линзой ($F = 140$ мм) в объект измерений. Сканирование его длины волны проходило со скоростью ≈ 10 Å/мин. Излучение ЛИФ из области перетяжки лазерного пучка с размерами $0,1 \times 0,1 \times 1,0$ мм собиралось в вертикальном направлении и фокусировалось линзами с угловой апертурой соответственно $1 : 3$ и $1 : 10$ на входную щель призматического монохроматора ДМР-4, используемого как широкополосный фильтр. Прошедшее излучение за выходной щелью монохроматора регистрировалось фотумножителем. Сигнал фотум-

ножителя ФЭУ-97 попадал на вход зарядовоцифрового преобразователя и интегрировался в течение 200 нс. Данные накапливались и обрабатывались на компьютере.

В опытах с горением спирта использовалась сфера диаметром 15 мм из пористой нержавеющей стали, которая пропитывалась этанолом, и ее поверхность поддерживалась влажной в течение эксперимента. С помощью координатного устройства объект мог перемещаться в горизонтальной плоскости с точностью 0,01 мм. Образец обдувался потоком воздуха со скоростью $(0,7 \pm 0,12)$ м/с, при которой устанавливался ламинарный режим течения с неподвижным фронтом пламени. Скорость выгорания $0,027$ кг/(м²·с). Исследовалась окрестность лобовой точки на расстоянии от поверхности $y < 4$ мм. В опытах с горением водорода воспроизводились условия экспериментов [2, 3]: в спутный воздушный поток, распространяющийся со скоростью 9,2 м/с, вместо сферы горизонтально устанавливалась горелка с диаметром сопла $d = 3$ мм. Рассматривалось сечение на расстоянии от сопла $x/d = 10$; число Рейнольдса $Re = Ud/\nu = 660$ соответствовало ламинарному течению (U — скорость газа на срезе горелки, ν — кинематическая вязкость). Измерения проводились в пламени при вертикальном и горизонтальном перемещениях горелки.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Определение температуры основано на сравнении формы спектра, полученного экспериментально в точке измерения, с формой спектров, рассчитанных для различных температур. Поэтому необходимой составной частью работы являлся расчет спектров ЛИФ и их анализ с целью выбора наиболее благоприятных условий измерения температуры и концентрации радикалов ОН.

На рис. 2 показан спектр спонтанной эмиссии ОН, полученный сверткой экспериментальных данных из [6] с треугольной аппаратной функцией 2,2 Å. На нем отмечены интервалы длин волн, которые использовались в настоящей работе. Для возбуждения выбрана колебательно-вращательная полоса $1 \leftarrow 0$ электронного перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ радикала ОН. Перестройка длины волны лазерного излучения осуществлялась в диапазоне $2810 \div 2870$ Å. Флуоресценция из измерительного объема при-

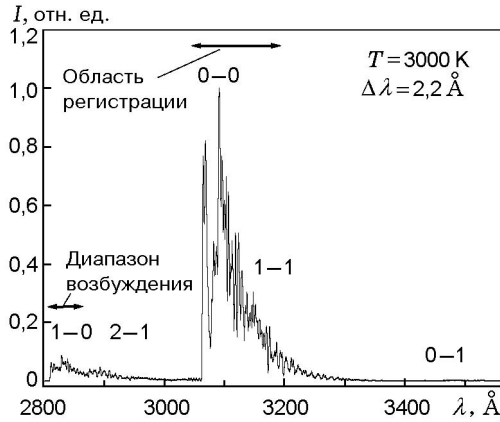


Рис. 2. Схема возбуждения флуоресценции: полоса $1 \leftarrow 0$ сканировалась узкополосным ($\Delta\lambda = 0,4 \text{ \AA}$) лазерным излучением; сигнал ЛИФ регистрировался во всей области пропускания широкополосного фильтра ДМР-4 ($3040 \div 3180 \text{ \AA}$)

нималась в области $3040 \div 3180 \text{ \AA}$, включающей полосы $0 \rightarrow 0$ и $1 \rightarrow 1$.

Частота отдельного электронно-колебательно-вращательного перехода $n'v'J' \leftarrow n''v''J''$ рассчитывалась по формуле

$$\nu_{n''v''J''}^{n'v'J'} = \frac{1}{hc} \Delta E = (T_{n'} + G_{v'} + F_{J'}) - (T_{n''} + G_{v''} + F_{J''}),$$

где n, v, J — соответствующие квантовые числа, h — постоянная Планка, c — скорость света, ΔE — разность энергий двух состояний, T_n, G_v, F_J — электронный, колебательный и вращательный термы состояний. Использовались таблицы термов из [6]. Число радикалов в начальном состоянии определялись по формуле

$$N_{n''v''J''} = \frac{N}{Q} (2J'' + 1) \times \exp \left[- (T_{n''} + G_{v''} + F_{J''}) \frac{hc}{kT_R} \right],$$

где N — концентрация, Q — статистическая сумма по всем состояниям, k — постоянная Больцмана, T_R — вращательная температура.

Интенсивность сигнала ЛИФ без насыщения для рассматриваемого перехода записывалась с использованием работы [7] в виде

$$I_{n''v''J''}^{n'v'J'} = CN_{n''v''J''} h\nu_{n''v''J''}^{n'v'J'} \rho \Delta x B_{n''v''J''}^{n'v'J'} Y,$$

где C — константа, включающая оптическую и электронную эффективность схемы и угол

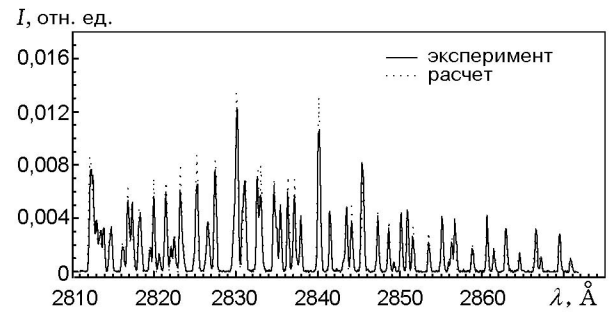


Рис. 3. Формы спектров ЛИФ радикала ОН, полученных расчетом для $T_R = 1749 \text{ K}$ ($T = 1854 \text{ K}$) и в эксперименте при горении испаряющегося этанола в лобовой точке сферы при $y = 2,0 \text{ мм}$

сбора флуоресценции, ρ — плотность мощности лазерного излучения в фокусе пучка, Δx — длина измерительного объема, Y — квантовый выход флуоресценции, определяемый как отношение числа излучающих радикалов к общему числу возбужденных радикалов. Для линий одной колебательно-вращательной полосы (без учета колебательной и электронной вероятности) коэффициенты Эйнштейна рассчитывались через факторы Хенля — Лондона [8] $S_{J''}^{J'}$ с нормировкой на величину вырождения вращательного уровня:

$$B_{n''v''J''}^{n'v'J'} \propto \frac{8\pi}{3h^2} \frac{S_{J''}^{J'}}{2J'' + 1}.$$

Частоты и интенсивности всех линий, разрешенных правилами отбора, при заданном значении T_R определялись для 12 ветвей. Затем рассчитывался спектр путем свертки с формой лазерной линии. Варьированием значения вращательной температуры как параметра достигалось наилучшее совпадение по методу наименьших квадратов форм экспериментального и расчетного спектров. Полученное значение температуры корректировалось по формуле

$$T = T_R (1 - \gamma T_R)^{-1},$$

где $\gamma = 3,24 \cdot 10^{-5}$ для ОН [9].

На рис. 3 приведены рассчитанные и измеренные спектры. В наших опытах измерения проводились с накоплением сигнала по 5 импульсам. Предварительная обработка включала нормировку на мощность лазерного излучения, измеряемую с помощью фотодиода, а так-

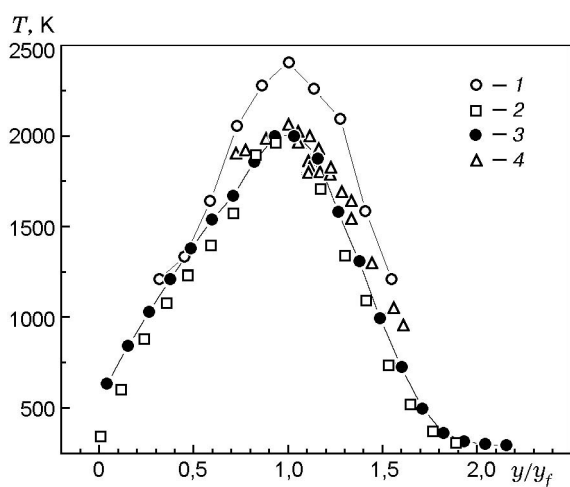


Рис. 4. Результаты измерения температуры при горении водорода (1) и спирта (2–4) в воздушном потоке:

1, 2 — измерения с помощью термопары соответственно в пограничном слое над плоскостью и вблизи сферы, 3 — данные ЛИФ для лобовой точки

же калибровку длин волн по узнаваемым особенностям формы спектра.

Оптические измерения температуры дублировались измерениями с помощью платина-платинородиевой термопары диаметром 50 мкм. Ее электроды располагались в меридиональной плоскости эквидистантно поверхности сферы. На рис. 4 показаны значения температуры, полученные методом ЛИФ (точки 4) и измеренные термопарой (3) с коррекцией погрешности, обусловленной ее излучением, а также приведены температуры (2) при испарении и горении этанола в пограничном слое над плоской поверхностью [5] при продольном обтекании воздушным потоком со скоростью 3,3 м/с. Координата y отнесена к расстоянию от стенки до области с максимальным значением температуры (y_f). В опытах со сферой $y_f = 1,8$ мм, в опытах с плоскостью $y_f = 8,8$ мм. Видно, что температуры, измеренные разными методами, при $y = y_f$ удовлетворительно совпадают и близки к значению температуры при горении в пограничном слое над плоскостью. Температуры водородовоздушного пламени (1), превышающие температуру плавления платины, получены из пирометрических измерений с использованием молибденового зонда диаметром 0,5 мм и длиной 20 мм, ориентированного по изотерме вдоль потока. Радиационные потери такого зонда найдены при совместном

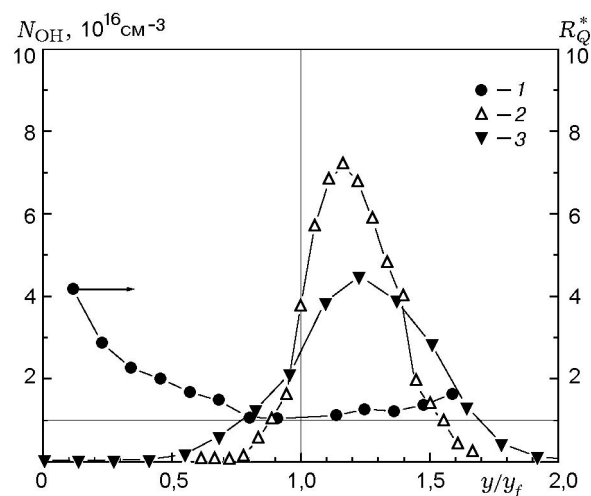


Рис. 5. Распределение концентраций радикала ОН в диффузионных пламенах этанола (2) и водорода (3):

1 — профиль относительной скорости тушения при испарении и горении этанола

его использовании с платина-платинородиевой термопарой. Опыты проведены для уточнения расстояния $2y_f = 7,3$ мм между максимумами профиля температуры пламени водорода, $T_{\max} = (2406 \pm 70)$ К, что согласуется с известными данными [10].

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Концентрация измерялась по интенсивности сигнала ЛИФ без сканирования, т. е. при фиксированной настройке длины волны лазера на изолированную линию, выбираемую на основании предварительных расчетов спектров для разных температур по признаку наименьшей зависимости ее высоты от температуры. Выбран пик на длине волны 2850,9 Å, главный вклад в интенсивность которого дает переход P_{17} . В диапазоне температур $900 \div 2000$ К его высота изменяется менее чем на 10 %. При расчете абсолютной концентрации использовались данные калибровочных измерений, проведенных в водородовоздушном пламени, которое исследовалось также в [2]. Чтобы учесть возможное различие в настройке измерительной системы в опытах с горением спирта и в опытах с горением водорода, после каждого из этих экспериментов проводился контроль величины сигнала рэлеевского рассеяния в воздухе. При этом, естественно, полоса регистрирующей системы настраивалась на длину вол-

ны лазерного излучения. В расчете учитывался квантовый выход флуоресценции в приближении сильного тушения

$$Y \propto (R_Q)^{-1}.$$

Скорость тушения рассчитывалась через сумму скоростей тушения основными компонентами пламени:

$$R_Q \propto \sum_i n_i \sigma_i v_i,$$

где n_i , σ_i и v_i — концентрация, сечение тушения и относительная скорость i -го компонента. Использовались концентрации компонентов CO , H_2O , CO_2 , N_2 , O_2 , полученные с применением газовой хроматографии при измерениях в пограничном слое с горением вблизи плоской поверхности [5]. Сечения тушения взяты из [11]. На рис. 5 точками 1 показана скорость тушения в пламени этанола, отнесенная к ее значению во фронте стехиометрического водородовоздушного пламени. Видно, что в области существования OH ($0,8 < y/y_f < 1,7$) величина R_Q^* изменяется сравнительно мало. Точками 3 показана измеренная концентрация OH в водородовоздушном пламени. Ее максимальное значение по данным [2] составляет $4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Если допустить, что и в пламени водорода в области существования гидроксила скорость тушения изменяется мало, то с учетом различия значений R_Q^* в пламенах водорода и этанола (1 : 1,25), а также с учетом соотношения сигналов в экспериментах с горелкой и сферой (1 : 1,28) по известной максимальной концентрации OH в опытах [2] получается, что наибольшая концентрация OH в спиртовоздушном пламени составляет $\approx 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (точки 2 на рис. 5). Значения концентрации OH измерялись с накоплением сигнала по 100 импульсам в точке. Максимум в распределении гидроксила в пламенах этанола и водорода смещен относительно максимума температуры в область окислителя $y/y_f > 1$.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные измерения спектров ЛИФ радикалов OH с возбуждением полосы $1 \leftarrow 0$ показали их применимость для определения температуры горения большого класса веществ, поскольку в газофазных пламенах, как правило, присутствует OH .

2. Установлено, что концентрация радикалов OH в спиртовоздушном пламени равна $\approx 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Погрешность этого измерения высока из-за привлечения экспериментальных данных, полученных на других объектах.

3. Наблюдается несоответствие положений максимумов концентрации радикала OH и температуры. В пламени водорода, переносные свойства которого отличаются от свойств этанола, также наблюдается смещение максимумов температуры и концентрации гидроксила.

4. Толщина зоны химического реагирования, определяемая из распределения OH на рис. 5 как ширина профиля на половине максимального значения, составляет 0,7 мм.

Полученные данные могут быть полезны при изучении горения капель жидкого топлива. Они носят предварительный характер и могут быть уточнены с применением метода ЛИФ с насыщением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leung K. M., Lindstedt R. P. Detailed kinetic modeling of C_1 - C_3 alkane diffusion flame // *Combust. Flame*. 1995. V. 102, N 2. P. 129-160.
2. Lucht R. P., Sweeney D. W., Laurendeau N. M., et al. Single-pulse, laser-saturated fluorescence measurements of OH in turbulent nonpremixed flames // *Opt. Lett.* 1984. V. 9, N 3. P. 90-92.
3. Drake M. C., Pitz R. W., Lapp M., et al. Measurements of superequilibrium hydroxyl concentrations in turbulent nonpremixed flames using saturated fluorescence // 20th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1984. P. 327-335.
4. Correa S. M., Drake M. C., Pitz R. W., Shyy W. Prediction and measurement of a non-equilibrium turbulent diffusion flame // *Ibid.* P. 337-343.
5. Бояршинов Б. Ф., Волчков Э. П., Терехов В. И. Структура пограничного слоя со вдувом и горением этанола // *Физика горения и взрыва*. 1992. Т. 28, № 3. С. 29-36.
6. Dieke G. H., Crosswhite H. M. The ultraviolet bands of OH // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 1961. V. 2. P. 97-199.
7. Kovacs I. Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. Budapest, 1969.
8. Earls L. T. Intensities in ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$ transitions in diatomic molecules // *Phys. Rev.* 1935. V. 48. P. 423-424.
9. Crosley D. R., Lengel R. K. Relative transition probabilities and the electronic transition moment in the $A - X$ system of OH // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 1975. V. 15. P. 579-591.

10. **Гейдон А.** Спектроскопия пламен. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
11. **Garland N. L., Crosley D. R.** On the collisional quenching of electronically excited OH, NH and CH in flames // 21th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1986. P. 1693–1702.

Поступила в редакцию 21/V 2002 г.
