

# УНИВЕРСАЛЬНАЯ КАЛИБРОВКА КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ OH-LIPF В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Т.-Н. Юан<sup>1</sup>, Ю.-С. Лай<sup>2</sup>, Ч.-Дж. Лу<sup>1</sup>, Ч.-М. Чан<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт авиации и астронавтики, Национальный университет Чен Кан, Тайвань, Тайвань

<sup>2</sup>Факультет энергетики и машиностроения, Национальный университет Синь Хуа, Синчу, Тайвань  
yhlai1125@gmail.com

Количественное определение концентраций радикалов важно при изучении структуры пламен. В работе проведен количественный анализ методом лазерно-индуцированной преддиссоциативной флюоресценции (OH-LIPF) в плоских пламенах предварительно перемешанных метановоздушных и пропановоздушных смесей (коэффициент избытка горючего  $\phi = 0.7 \div 1.3$ ) при высоком давлении ( $1 \div 5$  атм). OH возбуждали ( $A^2\Sigma^+$ ,  $\nu' = 3 - X^2\Pi$ ,  $\nu'' = 0$ , P<sub>28</sub>) при помощи эксимерного KrF-лазера и наблюдали полосы флюоресценции (3,2). Интенсивность флюоресценции OH калибровали по концентрациям OH, вычисленным по результатам моделирования в послепламенной зоне при помощи данных CHEMKIN для пламен предварительно перемешанных смесей с использованием механизма GRI-Mech 3.0. Точность и пространственное разрешение измерений температуры важны для корректности соответствующего моделирования пламени, особенно в реакционной зоне вблизи поверхности горелки. Для определения температуры над поверхностью горелки применена тщательно изготовленная система позиционирования термпары (R-тип, 50 мкм). С учетом скоростей тушения, профилей Фойгта и нормализации измеренных спектров по отношению к интенсивности спектров комбинационного рассеяния азота воздуха определена универсальная калибровочная постоянная ( $C_T = (1.076 \pm 0.174) \cdot 10^{16}$  молекул/см<sup>3</sup>). Концентрации радикала OH, вычисленные путем моделирования пламени, хорошо количественно согласуются со значениями, измеренным методом OH-LIPF во всех метановоздушных и в бедных ( $\phi = 0.7 \div 0.8$ ) пропановоздушных пламенах. Однако при  $\phi > 0.9$  в пропановых пламенах получено 2–5-кратное расхождение. Это может быть обусловлено недостаточным представлением реакций с участием частиц C<sub>3</sub> в механизме GRI и/или неточностью термодимических данных для больших молекул.

Ключевые слова: лазерно-индуцированная флюоресценция, углеводородные пламена, моделирование пламени.

## ВВЕДЕНИЕ

Сжигание углеводородного топлива является самым общим способом получения энергии в человеческом обществе. Для того чтобы понять реальный процесс горения, необходимо знать концентрации всех участвующих в процессе частиц. Спектроскопия лазерно-индуцированной флюоресценции (laser-induced fluorescence, LIF) — один из методов измерения концентрации радикалов. Однако эффект тушения в столкновениях ограничивает применение метода LIF областью

низких давлений [1–5].

Один из подходов, который может уменьшить неопределенность при измерениях, связанную с эффектом тушения, — спектроскопия лазерно-индуцированной преддиссоциативной флюоресценции (laser-induced predissociative fluorescence, LIPF) [6]. Преддиссоциация происходит при возбуждении связанного внутримолекулярного потенциала, который претерпевает быструю электронную перестройку в отталкивательный потенциал, что приводит к быстрой диссоциации, причем настолько быстрой, что скорость тушения в столкновениях пренебрежимо мала по сравнению со скоростью преддиссоциации. Авторы работ [6, 7] первыми применили метод LIPF с эксимерным KrF-лазером для наблюдения радикала OH в пламени бунзеновской горелки и

To-Ny Yuan<sup>1</sup>, Yu-Hsuan Lai<sup>2</sup>, Chih-Chung Lu<sup>1</sup>, Chih-Ming Chang<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Institute of Aeronautics and Astronautics, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, R.O.C.

<sup>2</sup>Department of Power Mechanical Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, R.O.C.

в двигателе внутреннего сгорания. Был сделан вывод, что использование метода LIPF может помочь преодолеть проблему тушения и позволит измерять количественно концентрацию ОН при повышенном давлении.

Для того чтобы определить соотношение между абсолютной концентрацией частиц и интенсивностью сигнала флюоресценции, необходима калибровка. Авторы [5] применили метод LIF в сочетании с  $N_2$ -рэлеевскими измерениями для количественного анализа абсолютных концентраций радикала СН в стационарных пламенах. В работе [8] калибровали сигналы ОН-LIF в метановоздушных пламенах с помощью количественных измерений концентрации ОН методом лазерной спектроскопии поглощения. В работе [9] разработана методика, в которой термическая диссоциация  $H_2O$  использовалась для того, чтобы иметь источник прямой калибровки при нагреве в печи с атмосферным воздухом, нагретым до 1 500 К. Авторы работы [10] при помощи методики LIPF количественно проанализировали концентрацию ОН при давлении 1 атм в горелке Хенкена. Для оценки абсолютных концентраций ОН при калибровке сигналов LIPF эффектом тушения пренебрегали и полагали полное химическое равновесие в следепламенной зоне.

В настоящей работе в качестве инструмента для калибровки применяли моделирование пламени с использованием детального механизма реакций. Измерения температуры и детектирование сигналов LIPF проводили в ламинарных пламенах предварительно перемешанных метановоздушных и пропановоздушных смесей маккеновского типа при давлениях  $1 \div 5$  атм. Соответствующее моделирование пламени выполняли с использованием GRI-Mech 3.0 [10]. Вычисленные значения концентрации ОН в следепламенной зоне использовали для калибровки сигналов ОН-LIPF. Таким путем выведена универсальная константа калибровки, которую можно применять и для других пламен, независимо от типа горелки.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения температуры и концентрации ОН проводили в различных пламенах предварительно перемешанных ламинарных метановоздушных (коэффициент избытка горючего  $\phi = 0.75 \div 1.25$ ) и пропановоздушных ( $\phi = 0.7 \div 1.3$ ) смесей при повышенных давлениях ( $p = 1 \div 5$  атм). В случае метановых пламен

Условия в пламени

$p$ , атм	Расход $C_3H_8$ , л/мин	Расход воздуха, л/мин	$\phi$	Скорость на выходе из горелки, см/с
7	0.065	2.2	0.7	12.0
	0.091	2.7	0.8	14.8
	0.124	3.3	0.9	18.2
	0.147	3.5	1.0	19.3
	0.171	3.7	1.1	20.5
	0.146	2.9	1.2	16.2
	0.125	2.3	1.3	12.9
3	0.144	4.9	0.7	8.9
	0.208	6.2	0.8	11.3
	0.283	7.5	0.9	13.8
	0.335	8.0	1.0	14.7
	0.378	8.2	1.1	15.2
	0.327	6.5	1.2	12.1
	0.289	5.3	1.3	9.9
5	0.211	7.2	0.7	7.9
	0.305	9.1	0.8	10.0
	0.415	11.0	0.9	12.1
	0.490	11.7	1.0	12.9
	0.558	12.1	1.1	13.4
	0.478	9.5	1.2	10.6
	0.425	7.8	1.3	8.7

расход воздуха поддерживали постоянным на уровне 30 л/мин, а коэффициент избытка горючего задавали, регулируя поток метана. В случае пропанового пламени общую скорость потока для предварительно перемешанных пропановоздушных смесей устанавливали таким образом, чтобы скорости на выходе горелки составляли примерно половину расчетного значения скорости пламени. Параметры пламен, использованных в эксперименте, приведены в таблице.

Лазерная система и оптическая схема показаны на рис. 1. Гидроксильные радикалы в пламени возбуждали мощным перестраиваемым эксимерным КгF-лазером, работающим на длине волны  $\lambda = 248.457$  нм ( $P_28$ ,  $\nu' = 3 \leftarrow \nu'' = 0$ ), длительность импульса 30 нс.

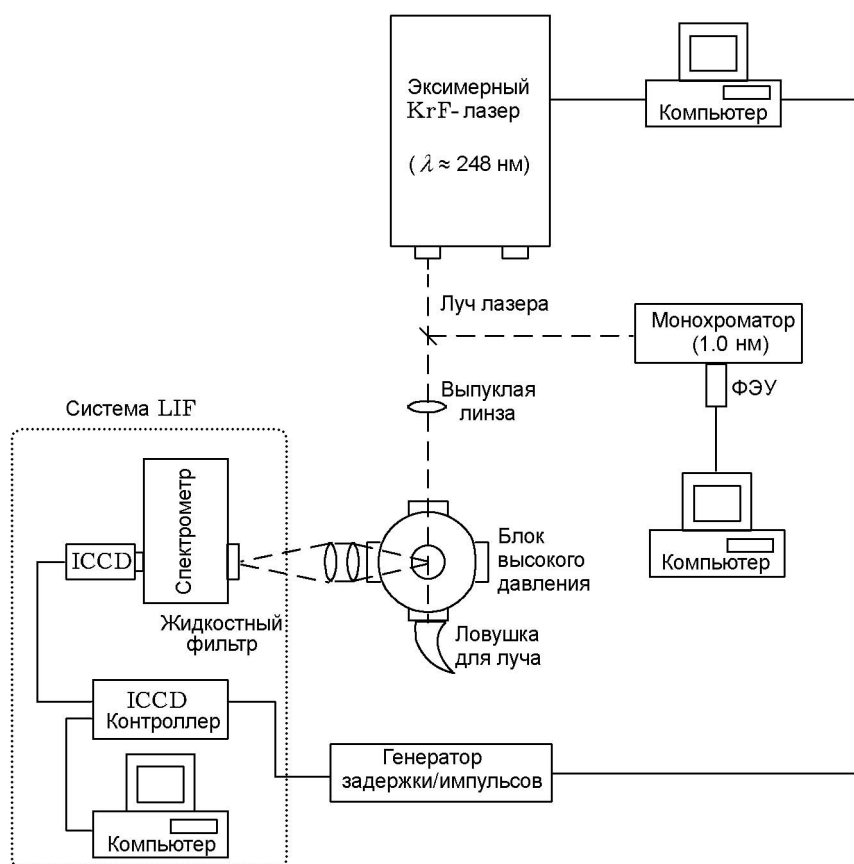


Рис. 1. Схема установки для измерения лазерно-индуцированной преддиссоциативной флуоресценции:

штриховые линии — оптические пути ультрафиолетового излучения лазера и флуоресценции, сплошные — прохождение электрических сигналов

Спектральные сдвиги лазерного импульса и флуктуации энергии отслеживали фотоэлектронным умножителем (ФЭУ), встроенным в монохроматор. Флуоресценцию ОН детектировали в направлении, перпендикулярном лучу лазера, и проектировали на спектрометр, сопряженный с ICCD-камерой. Выделяли  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветви флуоресценции ОН вблизи длины волны  $\lambda = 297$  нм ( $\nu' = 3 \rightarrow \nu'' = 2$ ) и интегрировали для получения суммарного сигнала.

Энергия импульса 200 мДж позволяла избегать избыточной плотности энергии в исследуемом объеме. Фокус луча лазера располагался за центром горелки на расстоянии  $\approx 20$  см. С учетом измеренной суммарной оптической эффективности и положения фокуса плотность энергии в исследуемом объеме составляла  $\approx 80$  МВт/(см<sup>2</sup>·см<sup>-1</sup>). Это больше, чем предел линейного отклика 20 МВт/(см<sup>2</sup>·см<sup>-1</sup>), предложенный в работе [11]. Однако линей-

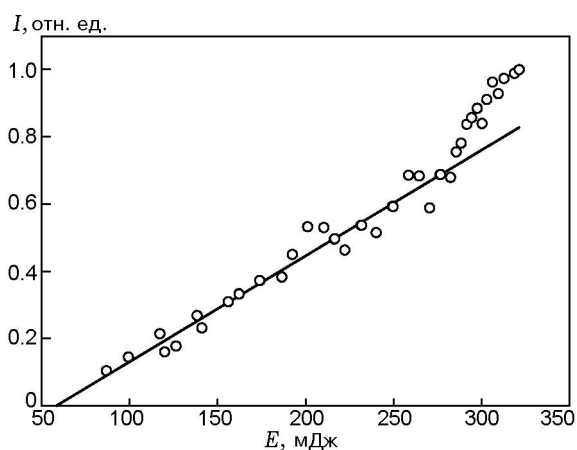


Рис. 2. Зависимость сигнала флуоресценции от энергии лазера

ность сигнала флуоресценции по энергии лазерного излучения ( $E = 50 \div 350$  мДж) проверяли перед тем, как выбрать значение энергии

для измерений (рис. 2). При  $E < 280$  мДж нелинейный эффект (частичное насыщение или фотообесцвечивание) уже не наблюдался. Поэтому можно считать, что наши измерения методом LIPF выполнены в линейной области.

Температуру пламени, осредненную по времени, измеряли термопарой R-типа (Pt-Pt/Rh) диаметром 50 мкм. Размер спая термопары был около 100 мкм (под микроскопом), что ограничивало пространственное разрешение измерений. Термопару покрывали смесью оксидов бериллия ( $10 \div 15$  %) и иттрия для минимизации каталитического действия платины на пламя. Поправку на потери тепла излучением определяли, предполагая сферичность спая термопары. По оценкам, общая неопределенность измерения температуры составила  $\pm 45$  К.

В настоящей работе измеренные профили температуры использовались не только для получения параметров калибровки (как описано в § 3), но и для моделирования пламени (см. § 2). Концентрации радикалов, вычисленные при моделировании пламени, были очень чувствительны к температуре вблизи реакционной зоны. Поэтому в рамках настоящего исследования проводилось тщательное измерение с высоким пространственным разрешением поля температуры вокруг реакционной зоны плоского пламени. Положение точек вблизи реакционной зоны точно определяли при помощи оптической системы, состоявшей из цифровой камеры (Nikon D-100) и оптической линзы (Sigma APO MACRO F3.5 EX DG). Пример изображения, полученного в системе с высоким разрешением, показан на рис. 3. Числа пикселей, определенные по этим изображениям, использовались для определения положения точек. Их расчетная пространственная неопределенность составила  $\pm 0.1$  мм. Таким образом, можно точно определить положение реакционной зоны в пламени, а также измерить с хорошим разрешением поле температуры вблизи нее. Этот метод зондирования температуры по реакционной зоне способен дать подробную информацию о температуре в области кинетического анализа. Доступ в остальную часть зоны над головкой горелки осуществлялся при помощи шаговой системы с механическим приводом. Результаты соответствующих измерений представлены на рис. 4.

Важно также и тот факт, что одна из точек измерения располагалась на поверхности

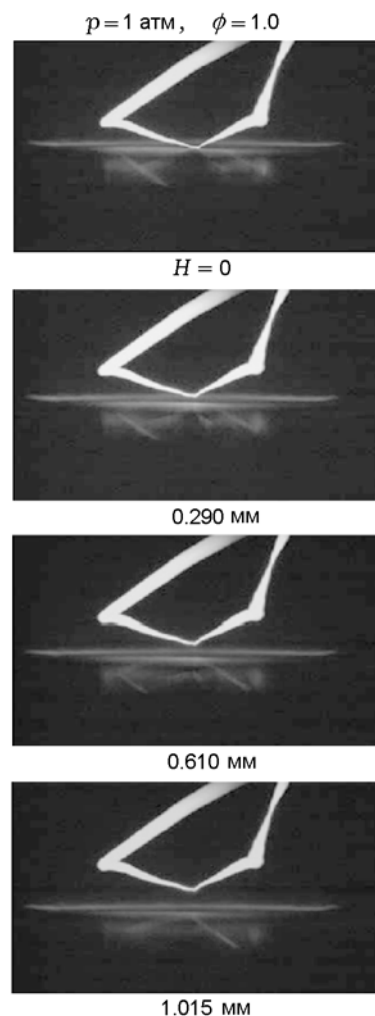


Рис. 3. Пример измерений вблизи реакционной зоны при помощи термопары с высоким пространственным разрешением (экспериментальные условия:  $\phi = 1.0$  (пропан/воздух) и  $p = 1$  атм)

головки горелки. Вместо температуры смеси на выходе, которая в предыдущих исследованиях принималась равной 298 К, в данной работе в качестве исходной температуры смеси использовалась температура головки горелки, что обеспечивало лучшее приближение к истинным условиям в пламени. Измеренные поля температур могут повысить точность моделирования структуры пламени.

## 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование пламени проводили при помощи пакета CHEMKIN III для пламен предельно перемешанных смесей в сочетании

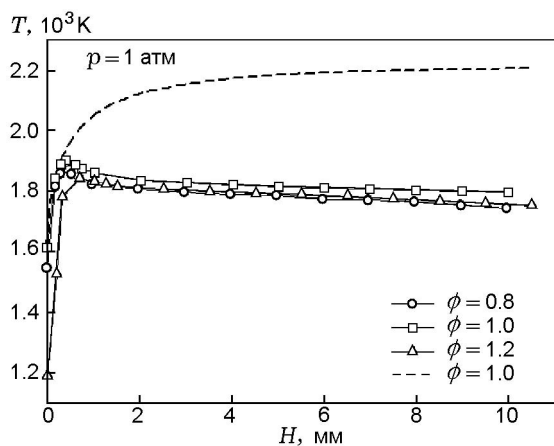


Рис. 4. Измеренные профили температуры в пропановом пламени (значки), а также профиль температуры, вычисленный при моделировании пламени в режиме расчета энергии (штриховая линия)

с детальным механизмом процесса [12]. Была выбрана форма сетки, дающая адекватный размер ячейки в соответствии с градиентом и кривизной профилей температуры и концентраций частиц, что позволяло повысить точность моделирования в реакционной зоне. Обычно для получения решения, не зависящего от размера ячейки, требуется около 230 точек (минимальное расстояние при этом менее  $10^{-3}$  мм). Вычисленный профиль концентрации частиц сильно зависит от профиля температуры. Профиль температуры моделируемого пламени можно взять из эксперимента (режим заданных температур) либо получить, решая уравнение сохранения энергии (режим расчета энергии). Поскольку в режиме расчета энергии не учитываются потери тепла вниз по потоку, этот метод не позволяет корректно предсказывать профили температуры (см. рис. 4). Поэтому в настоящей работе был выбран режим заданных температур.

Известно несколько механизмов реакций в метановоздушных пламенах [13–15]. Мы использовали механизм GRI-Mech 3.0, который считается одним из наиболее полных [15]. Он оптимизирован для метана и природного газа в качестве топлива в предварительно перемешанных окислительных реакционных системах в широких диапазонах изменения температуры, давления и коэффициента избытка горючего. Этот механизм включает минимальное число стадий с участием пропана и может корректно предсказывать скорость ламинарно-

го пламени, профили концентрации частиц и задержку воспламенения для пропана.

### 3. КАЛИБРОВКА

Калибровку интенсивности флюоресценции ОН проводили по отношению к расчетной концентрации ОН при частичном равновесии. В соответствии с методикой LIPF возбуждение радикала ОН в состояние преддиссоциации происходит под действием лазера высокой энергии. Соотношение между интенсивностью флюоресценции ( $S_f$ ) и концентрацией радикала ОН ( $N_{\text{ОН}}$ ) можно записать в виде [16]

$$S_f = N_{\text{ОН}} C_{\text{opt}} I_{\nu} G_{\nu} f_{\text{В}} B \frac{A}{A + Q + P}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{opt}}$  — эффективность оптической собирающей системы, включающая такие параметры, как пространственный угол, пропускание и отражательная способность линз и фильтров;  $I_{\nu}$  — интенсивность падающего лазерного луча;  $G_{\nu}$  — профиль Фойгта;  $f_{\text{В}}$  — распределение Больцмана;  $A$ ,  $B$  — коэффициенты Эйнштейна для поглощения и спонтанного излучения;  $Q$  — скорость тушения;  $P$  — скорость преддиссоциации. Интенсивность спектров комбинационного рассеяния  $\text{N}_2$  в воздухе регистрировалась перед зажиганием пламени и после его погасания. Постоянно регистрировалась также энергия падающего лазерного излучения, чтобы исключить влияние флуктуаций лазерной энергии от импульса к импульсу при измерении спектров комбинационного рассеяния. Зависимость  $S_f$  от  $C_{\text{opt}}$  и  $I_{\nu}$  линейно пропорциональна интенсивности сигнала комбинационного рассеяния  $\text{N}_2$  ( $R_{\text{N}_2}$ ), полученного в тех же экспериментальных условиях. Влияние  $C_{\text{opt}}$  и  $I_{\nu}$  можно нормировать, разделив  $S_f$  на соответствующее значение  $R_{\text{N}_2}$ . Такая техника калибровки системы позволяет исключить наиболее вероятные источники ошибок — неопределенности энергии лазера и детектирующей системы. Поэтому соотношение (1) можно переписать в виде

$$N_{\text{ОН}} = C_T S_f \frac{A + Q + P}{R_{\text{N}_2} A B f_{\text{В}} G_{\nu}}, \quad (2)$$

где  $C_T$  — калибровочная постоянная, не зависящая от экспериментальных условий. Остальные параметры можно оценить следующим образом. Больцмановское распределение  $f_{\text{В}}$ , которое является функцией температуры, легко получить при помощи методов квантовой

механики [16], взяв необходимые для расчета величины из таблиц JANAF [17]. Параметр  $G_\nu$  — результат двойного интегрирования профиля Фойгта и профиля температуры; для его получения использовались коэффициенты столкновительного уширения, рекомендованные в [18]. Коэффициенты Эйнштейна  $B = 1.101 \cdot 10^7 \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $A = 6.983 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  и скорость преддиссоциации  $P = 5.102 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  взяты из [19, 20]. Оценка скорости тушения  $Q$  описана ниже.

Преимущество метода LIPF заключается в том, что, полагая  $P \gg Q$ , мы исключаем неопределенность, связанную с эффектом тушения. Однако константа тушения, оцененная для наших экспериментальных условий ( $p = 1 \div 5 \text{ атм}$ ), составляет  $10^8 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Такого же порядка и константа преддиссоциации ( $5.102 \cdot 10^9$ ), и ею нельзя пренебрегать. Поэтому эффект тушения необходимо оценивать, основываясь на локальных условиях (температура, давление, состав), чтобы повысить точность измерений методом ОН-LIPF. Константу скорости тушения оценивали по сечению соударений ( $\sigma_i$ ) партнера  $i$  в столкновении с ОН следующим образом [16]:

$$Q = \frac{P}{kT} \left( \frac{8kT}{\pi} \right)^{1/2} \sum_i \frac{x_i \sigma_i}{\sqrt{\mu_i}}, \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $x_i$  — молекулярная доля частиц,  $\mu$  — молекулярная масса.

Сечения тушения состояния  $A$  радикала ОН хорошо изучены; в настоящей работе использовались данные, недавно опубликованные в [21]. Мы рассматривали только 9 эффективных столкновительных партнеров ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}$  и  $\text{OH}$ ); их молярные доли  $x_i$  оценивали по результатам моделирования пламени. Молярные доли этих столкновительных партнеров превышают 99 % их общего количества. Наша работа показала, что скорость тушения надо учитывать особенно тщательно в тех случаях, когда метод ОН-LIPF применяется для количественных измерений в пламенах при высоком давлении. Хотя тушение нельзя полностью исключить в процессе измерений, его влияние удалось минимизировать, так как сигнал флюоресценции пропорционален  $P + Q$ , а не  $Q$ .

За исключением калибровочной постоянной  $C_T$ , все величины, встречающиеся в правой части уравнения (2), можно оценить. Для

того чтобы определить величину  $C_T$ , измеренные значения  $S_f$  калибровали по отношению к значениям  $N_{\text{ОН}}$ , вычисленным при помощи пакета PREMIX. Результаты вычислений для реакционной зоны существенно зависят от кинетических данных, в которых вплоть до настоящего времени не было уверенности, поэтому их не использовали для калибровок. Для метановых пламен профиль концентрации ОН приближается к равновесному на высоте  $H \approx 10 \text{ мм}$  над поверхностью горелки в пламенах при атмосферном давлении и на меньшей высоте в пламенах при повышенном давлении. Поэтому концентрации ОН, вычисленные на высоте  $H = 11 \div 15 \text{ мм}$  над поверхностью горелки для всех метановых пламен, служили в качестве эталона для калибровки. Аналогично для пропановых пламен количественным основанием для калибровки были результаты измерения в диапазоне высот  $6.17 \div 8.17 \text{ мм}$  над горелкой.

#### 4. ПОГРЕШНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

Для проверки обоснованности количественных измерений прежде всего необходимо оценить ошибки и неопределенности. Самый значительный источник неопределенности при вычислении концентрации ОН — используемое значение скорости тушения  $Q$ . Скорость тушения зависит от концентраций и столкновительных сечений для каждого вида частиц, присутствующих в исследуемой области, а также от температуры. Согласно работе [22] неопределенность скорости тушения ОН можно оценить в  $30 \div 50 \%$ . Соответственно неопределенность концентрации ОН из-за неопределенности скорости тушения составляет около  $\pm 5 \%$  при  $p = 1 \text{ атм}$  и  $\pm 20 \%$  при  $p = 5 \text{ атм}$ .

Еще один источник погрешности — интегральное перекрытие форм линии излучения лазера и линии поглощения, что сказывается на оценке  $G_\nu$ . В настоящей работе измеренная ширина линии составляла  $0.5 \div 1.5 \text{ см}^{-1}$ . Неопределенности этого измерения связаны в основном с ограниченностью разрешения ICCD-камеры, при помощи которой определяли ширину линий и промежутки интерференционной картины. Эта неопределенность оценивается  $\approx 20 \%$ . Для типичного измерения концентрации ОН при  $T = 1500 \text{ К}$  такая погрешность определения ширины лазерной линии приводит к общей погрешности  $10 \%$ , обусловленной перекрытием линий ла-

зерного излучения и членов, относящихся к спектральной плотности поглощения.

Принималась также во внимание и погрешность определения температуры. Ее проверяли при помощи моделирования пламени с наибольшей возможной погрешностью температуры ( $\pm 45$  К); различие в вычисленных значениях концентрации ОН составляло  $\pm 10$  %. Суммарно все вышеперечисленные ошибки дают неопределенность концентрации ОН в заданной точке порядка  $\pm 25$  и  $\pm 40$  % при давлениях 1 и 5 атм соответственно.

Оптическое пространственное разрешение — еще один возможный источник неопределенности. В реальных измерениях трудно точно определить положение поверхности горелки, погрешность можно оценить величиной  $\pm 0.5$  мм.

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученное значение калибровочной константы равно  $C_T = 1.304 \cdot 10^{16}$  молекул/см<sup>3</sup> (рис. 5). Среднеквадратичная ошибка при линейной регрессии составила 82.4 %, а максимальная ошибка превышала 400 %. Однако ясно видно, что все точки для пропановых пламен при  $\phi = 0.9 \div 1.3$  заметно отстоят от калибровочной кривой. Если исключить эти условия ( $\phi = 0.9 \div 1.3$ , пропановые пламена) из регрессии при определении калибровочной постоянной, то новое значение калибровочной постоянной будет равно  $C_T = 1.076 \cdot 10^{16}$  молекул/см<sup>3</sup>. Соответственно, среднеквадратичная и максимальная ошибки уменьшаются до 17 и 25 %. Расхождения, наблюдаемые для пропановых пламен при  $\phi = 0.9 \div 1.3$ , обсуждаются ниже.

Определив калибровочные постоянные, можно построить осевые профили концентрации ОН на основе измеренных значений  $S_f$ . Профили измеренных и рассчитанных концентраций ОН для всех условий показаны на рис. 6 и 7. Для метанового пламени (см. рис. 6) получено хорошее соответствие между измеренными и рассчитанными концентрациями ОН как в послепламенной, так и в реакционной зоне. Различия меньше, чем экспериментальные неопределенности, описанные в предыдущем параграфе для всех пламен, за исключением богатого пламени ( $\phi = 1.15$ ) при  $p = 5$  атм.

Одно из возможных объяснений этого факта заключается в том, что сигнал флуоресценции ОН в условиях богатого пламени при  $p = 5$  атм очень слаб, так как концентрация

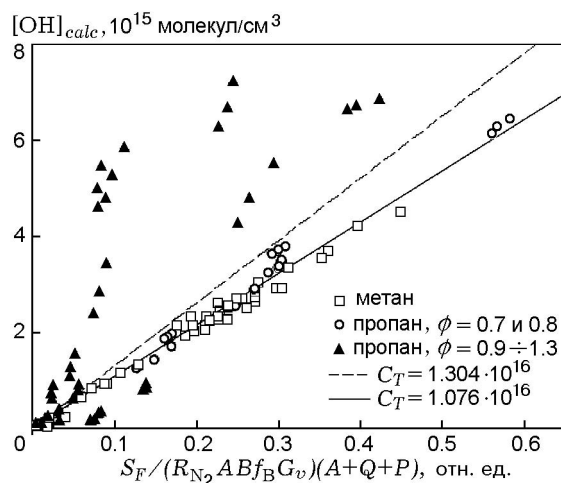


Рис. 5. Калибровка для разных пламен

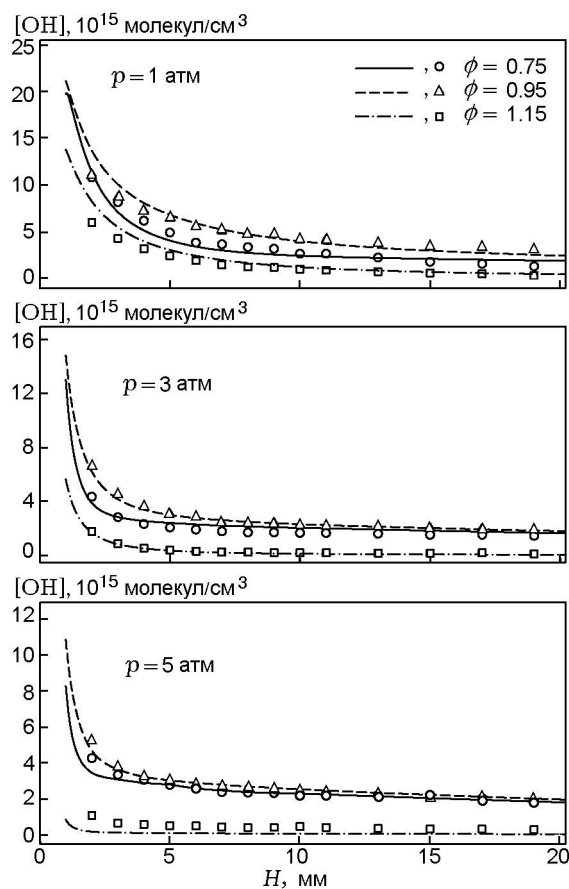


Рис. 6. Сравнение измеренных (точки) и предсказанных (линии) профилей концентрации ОН в метановоздушном пламени при  $p = 1, 3, 5$  атм

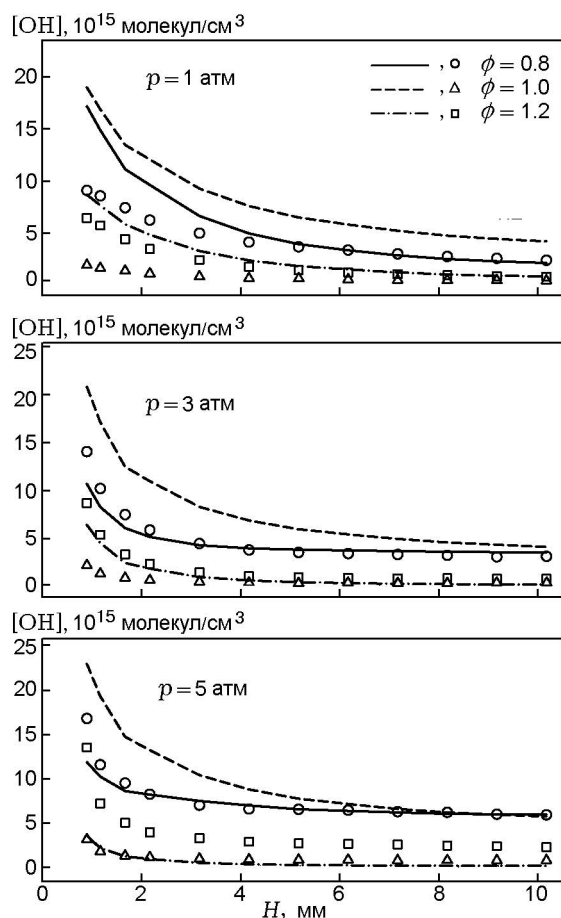


Рис. 7. Сравнение измеренных (точки) и предсказанных (линии) профилей концентрации  $\text{OH}$  в пропановоздушном пламени при  $p = 1, 3, 5$  атм

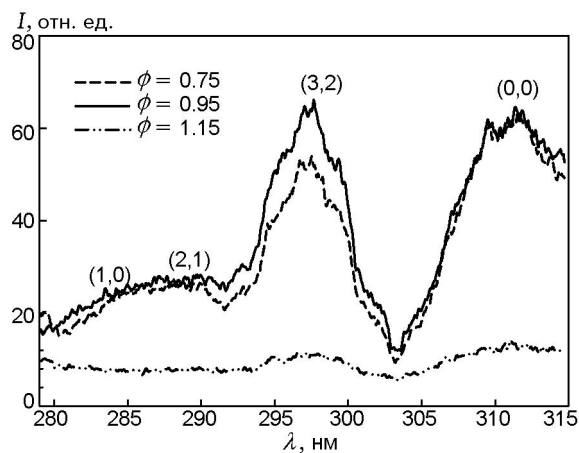


Рис. 8. Спектр лазерно-индуцированной флуоресценции  $\text{OH}$ , возбуждаемой из полосы  $\text{P}_{28}$  (3,0) в пламени предварительно перемешанной метановоздушной смеси при  $p = 5$  атм на высоте  $H = 10$  мм

$\text{OH}$  существенно ниже (на порядок меньше, чем в богатом пламени при  $p = 1$  атм, как показывает моделирование), а скорость тушения выше. Кроме того, широкополосный сигнал флуоресценции для полосы (2,1) оказывал сильное влияние на сигнал полосы (3,2), поскольку в этих условиях их интенсивности одного порядка (рис. 8). Поэтому завышенные концентрации  $\text{OH}$  могут быть связаны с неточностью измерений в данной работе.

Для пропановых пламен наблюдалось умеренное согласие с вычисленными значениями для всех давлений лишь в условиях бедного пламени (см. рис. 7). Возможно, причина заключается в том, что в механизме GRI-Mech 3.0 недостаточно учтены реакционные пути для соединений  $\text{C}_3$ , что привело к неверным предсказаниям концентрации  $\text{OH}$ . Очевидно, что для бедных пламен даже при больших давлениях получены непротиворечивые результаты, поскольку преобладающие реакции в основном относятся к механизму  $\text{C}_2$ . Однако частицы  $\text{C}_3$  становятся важны в условиях богатого пропанового пламени. Был проверен также другой механизм, содержащий более полный набор стадий с участием  $\text{C}_3$ , — механизм Сан-Диего [23]. Обнаружена та же тенденция (рис. 9). Механизм [23] также не позволяет удовлетворительно моделировать профили концентрации  $\text{OH}$ , даже в области частичного равновесия в пламени, за исключением условий бедного пламени.

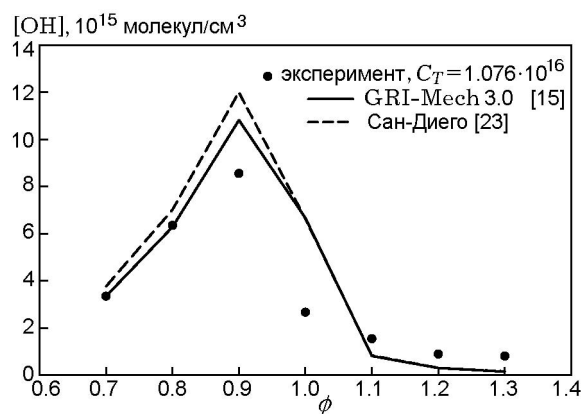


Рис. 9. Сравнение расчетных результатов, полученных с использованием механизмов GRI-Mech 3.0 [15] и Сан-Диего [23] для оптической калибровочной постоянной  $C_T = 1.076 \times 10^{16}$  молекул/см<sup>3</sup> в пропановоздушном пламени при  $\phi = 0.7 \div 1.3$ ,  $p = 5$  атм на высоте  $H = 7.17$  мм



Поскольку в предположении частичного равновесия решающее значение имеют термодимические данные, можно предполагать, что термодимическая база включает в себя неадекватные данные. Эта гипотеза была подтверждена простой проверкой модификации термодимических данных для ключевого соединения по механизму [23] —  $C_3H_3$ . На рис. 10 приведены результаты моделирования для богатого пламени ( $\phi = 1.3$ ), соответствующие модифицированным термодимическим данным (уменьшенным на четверть). Концентрация  $OH$  на высоте  $H = 7.17$  мм на 49 % ниже, чем в исходном случае. Таким образом, показано, что вычисленные значения концентрации  $OH$  очень чувствительны к термодимическим данным. К сожалению, достоверные данные получены только для небольшого числа соединений. Даже для таких соединений, как  $CH_3$ ,  $C_2H_3$ , и  $C_2H$ , которые присутствуют практически в любой системе при горении, данных недостаточно [24]. Поэтому так важна подробная проверка термодимических данных для этих ключевых частиц.

## ВЫВОДЫ

Показано, что методом  $OH-LIPF$  можно получить количественные данные для метанового и пропанового пламен при повышенных давлениях с калибровкой по концентрациям  $OH$ , вычисленным при моделировании пла-

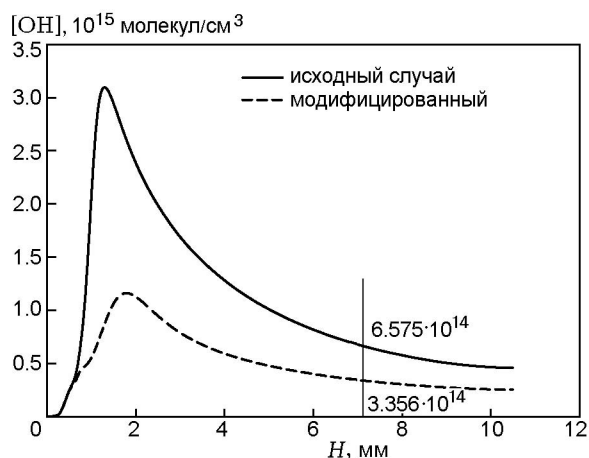


Рис. 10. Результаты моделирования для богатого пламени ( $\phi = 1.3$ ) при  $p = 1$  атм с использованием модифицированных термодимических данных (уменьшенных на четверть): отмечены концентрации  $OH$  на высоте  $H = 7.17$  мм

мени с применением подробного химического механизма. В случае  $p > 1$  атм при калибровке не следует пренебрегать скоростями тушения, поскольку они достаточно велики. Значения оптической эффективности и интенсивности луча лазера можно нормировать, деля интенсивности сигналов  $OH-LIPF$  на измеренные величины сигналов в спектрах комбинационного рассеяния по азоту, входящему в состав воздуха. С помощью тщательной оценки параметров, зависящих от давления (профиля Фойгта и скорости тушения), удастся определить со средней погрешностью  $\pm 17\%$  калибровочную постоянную  $C_T = (1.076 \pm 0.174) \cdot 10^{16}$  молекул/см<sup>3</sup>, используемую при определении концентраций  $OH$ .

Результаты измерений методом  $OH-LIPF$  с использованием калибровочных констант, полученных в данной работе, показывают хорошее согласие с результатами моделирования для всех пламен, кроме стехиометрических и богатых ( $\phi = 0.9 \div 1.3$ ) пропановых. Завышенные значения концентрации  $OH$  связаны с неполнотой описания реакционных стадий в механизме и/или неточностью термодимических данных. Необходимы дальнейшие исследования кинетики реакций с участием частиц  $C_3$  и  $C_4$  в механизме реакций углеводородов, а также получение точных термодимических данных для этих частиц.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Crosley D. R.** Semiquantitative laser-induced fluorescence in flames // *Combust. Flame.* — 1989. — V. 78. — P. 153–167.
2. **Fleming J. W., Burton K. A., Ladouceur H. D.**  $OH$  and  $CH$  profiles in a 10 Torr methane/oxygen flame: experiment and flame modeling // *Chem. Phys. Lett.* — 1990. — V. 175, N 4. — P. 395–400.
3. **Heard D. E., Jeffries J. B., Smith G. P., Crosley D. R.** LIF measurements in methane/air flames of radicals important in prompt-NO formation // *Combust. Flame.* — 1992. — V. 88, N 2. — P. 137–148.
4. **Bernstein J. S., Fein A., Choi J. B., Cool T. A., Sousa R. C., Howard S. L., Locke R. J., Miziolek A. W.** Laser-based flame species profile measurements; A comparison with flame model predictions // *Combust. Flame.* — 1993. — V. 92, N 1–2. — P. 85–105.
5. **Berg P. A., Hill D. A., Noble A. R., Smith G. P., Jeffries J. B., Crosley D. R.** Absolute  $CH$  concentration measurements in low-pressure methane flames: comparisons with model

- results // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 121, N 1–2. — P. 223–234.
6. **Andresen P., Bath A., Groger W., Lulf H. W., Meijer G., Meulen J. J.** Laser-induced fluorescence with tunable excimer lasers as a possible method for instantaneous temperature field measurements at high pressures: checks with an atmospheric flame // *Appl. Opt.* — 1998. — V. 27, N 2. — P. 365–378.
  7. **Andresen P., Meijer G., Schluter H., Voges H., Koch A., Hentshel W., Oppermann W., Rothe E.** Fluorescence imaging inside an internal combustion engine using tunable excimer lasers // *Appl. Opt.* — 1990. — V. 29, N 16. — P. 2392–2404.
  8. **Bechtel J. H., Teets R. E.** Hydroxyl and its concentration profile in methane-air flames // *Appl. Opt.* — 1979. — V. 18, N 24. — P. 4138–4144.
  9. **Grinstead J. H., Laufer G., Krauss R. H., McDaniel, Jr., J. C.** Calibration source for OH laser-induced fluorescence-density measurements with thermally dissociated H<sub>2</sub>O in atmospheric air // *Appl. Opt.* — 1994. — V. 33, N 6. — P. 1115–1119.
  10. **Cheng T. S., Wehrmeyer J. A., Pitz R. W.** Simultaneous temperature and multispecies measurement in a lifted hydrogen diffusion flame // *Combust. Flame.* — 1992. — V. 91, N 3–4. — P. 323–345.
  11. **Nguyen Q. V., Paul P. H.** KrF laser-induced photobleaching effects in O<sub>2</sub> planar laser-induced fluorescence signals: experiment and model // *Appl. Opt.* — 1997. — V. 36. — P. 2675–2683.
  12. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames // Sandia National Laboratories Report SAND85-8240. — 1985. — Refer to the homepage at: <http://www.ca.sandia.gov/chemkin/>.
  13. **Drake M. C., Blint R. J.** Calculations of NO<sub>x</sub> formation pathways in propagating laminar, high pressure premixed CH<sub>4</sub>/air flames // *Combust. Sci. Technol.* — 1991. — V. 75, N 4. — P. 261–285.
  14. **Glarborg P., Alzueta M. U., Kim D. J., Miller J. A.** Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor // *Combust. Flame.* — 1998. — V. 115, N 1–2. — P. 1–27.
  15. **Bowman C. T., Hanson R. K., Davidson D. F., Gardiner, Jr., W. C., Lissianski V., Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Wang H., Goldenberg M.** GRI Report GRI-970020. — Refer to the GRI-Mech homepage at: [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
  16. **Eckbreth A. C.** Laser diagnostics for combustion temperature and species // *Combustion Science and Technology Book Series.* — 2nd ed. — Gordon and Breach Publishers, 1996. — V. 3.
  17. **JANAF thermochemical tables** // National Standards Reference Data Series. — Report No. NSRDS-NBS 37.
  18. **Lucht R. P., Peterson R. C., Laurendeau N. M.** Fundamentals of absorption spectroscopy for selected diatomic flame radicals // Report No. PURDU-CL-78-06. — 1978.
  19. **Luque J., Crosley D. R.** LIFBASE: Database and spectral simulation program, SRI International. — Refer to the homepage at: <http://www.sri.com/psd/lifbase/>.
  20. **Heard D. E., Crosley D. R., Jeffries J. B., Smith G. P., Hirano A.** Rotational level dependence of predissociation in the  $v' = 3$  Level of OH A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> // *J. Chem. Phys.* — 1992. — V. 96, N 6. — P. 4366–4371.
  21. **Tamura M., Berg P. A., Harrington J. E., Luque J., Jeffries J. B., Smith G. P., Crosley D. R.** Collisional quenching of CH(A), OH(A), and NO(A) in low pressure hydrocarbon flames // *Combust. Flame.* — 1998. — V. 114, N 3–4. — P. 502–514.
  22. **Garland N. L., Crosley D. R.** On the collisional quenching of electronically excited OH, NH and CH in flames // 21th Symposium (Intern.) on Combustion. — 1986. — P. 1693–1702.
  23. **Williams F. A.** Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications. — Refer to the homepage at: <http://www-mae.ucsd.edu/~combustion/cermech/>.
  24. **Baulch D. L., Cox A. M., Just T., Kerr J. A., Pilling M., Troe J., Walker R. W., Warnatz J.** Compilation of rate data on C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> species oxidation // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1991. — V. 21.

Поступила в редакцию 25/X 2008 г.