

ИЗМЕРЕНИЕ МЕТОДОМ ЛИФ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАДИКАЛА ОН ПРИ ГОРЕНИИ ВОДОРОДА И ЭТАНОЛА

Б. Ф. Бояршинов, С. Ю. Федоров

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

Методом лазерно-индуцированной флуоресценции в линейном режиме и с насыщением сигнала исследовались процессы диффузионного горения этанола и водорода, а также гомогенного горения смесей водорода с кислородом. Получены данные о температуре пламени и концентрации ОН. Значение температуры горения 3090 К для стехиометрической смеси O_2+H_2 согласуется с известной. Показано, что максимальные уровни концентрации радикала в водородовоздушном и стехиометрическом водородокислородном пламенах близки ($4,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$).

Ключевые слова: флуоресценция, радикал, температура, концентрация.

ВВЕДЕНИЕ

Лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ) промежуточных продуктов химических реакций — свободных радикалов — часто применяется при исследовании реагирующих потоков газа. Метод обеспечивает высокое пространственное разрешение без внесения газодинамических возмущений в объект исследования. Воздействие лазерного излучения определенной длины волны вызывает вынужденные переходы радикалов с отдельного вращательного уровня нижнего электронного состояния на определенный уровень верхнего. В результате переноса энергии, вызванного столкновениями, заселенными оказываются многие колебательно-вращательные уровни верхнего состояния. Флуоресценция возникает при обратных переходах на уровни нижнего электронного состояния и может существовать в течение радиационного времени жизни (порядка 700 нс для ОН) после лазерного импульса. Перестраивая длину волны возбуждающего излучения, регистрируют интенсивность ЛИФ и получают спектр, который отражает распределение населенностей исходных вращательных уровней. При наличии равновесия по спектру можно определить температуру, осредненную за время измерений, а также оценить концентрацию радикалов, если учесть квантовый выход

флуоресценции, который зависит от состава газов в месте измерений. Абсолютное значение концентрации исследуемых радикалов может быть установлено при калибровке сигнала в измерениях на эталонном объекте.

Более удобен для измерения концентрации метод насыщенной ЛИФ. При этом используют мощное импульсное лазерное излучение, способное привести к выравниванию населенностей двух уровней, связанных излучением. Скорости вынужденных переходов между этими уровнями выше, чем скорости тушения, поэтому интенсивность флуоресценции, измеренная во время лазерного импульса, не ослаблена безызлучательными переходами. В этом случае интенсивность может напрямую служить мерой населенности исходного уровня.

Методом линейной ЛИФ в работе [1] (при использовании невысокой плотности мощности лазерного излучения) исследовались диффузионные пламена этанола и водорода. Получены данные о температуре и концентрации ОН. Показано, что координаты максимумов распределения этих параметров не совпадают между собой. Этот результат требует уточнения из-за низкой точности измерений, так как при определении концентрации ОН квантовый выход флуоресценции рассчитывался по данным опытов на других объектах. Цель настоящей работы — получение с помощью метода ЛИФ данных о температуре и о распределении радикала ОН в пламенах этанола и водорода при измерении концентрации ОН в режиме насыщения сигнала.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Президента РФ (грант № НШ-816.2003.8) и Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 02-02-16170).

Расходы горючего и окислителя в горелке Г2-04

Горючая смесь	α , %	G_{H_2} , мг/с	G_{O_2} , мг/с
Бедная	50	6,51	104
Стехиометрическая	67	13,11	104
Богатая	76	20,65	104

Примечание. α — объемная доля горючего.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовались диффузионные пламена этанола и водорода в воздухе, а также пламена заранее перемешанного топлива — водорода с кислородом в соотношениях, соответствующих стехиометрической, богатой и бедной смесям.

В опытах с горением водорода воспроизводились условия экспериментов [2, 3]: в спутный воздушный поток (скорость 9,2 м/с) устанавливалась горелка с диаметром сопла $d = 3$ мм, число Рейнольдса $Re = Ud/\nu = 660$ (U — скорость истечения, ν — кинематическая вязкость) соответствовало ламинарному течению. Измерения сигнала ЛИФ для калибровки аппаратуры проводились в этом пламени на расстоянии от среза сопла $x/d = 10$, где концентрация радикала ОН наибольшая ($\approx 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \pm 30\%$), а также на расстояниях от среза сопла 15 ÷ 165 мм с шагом 15 мм.

Пламя заранее перемешанной смеси водорода с кислородом создавалось стандартной сварочной инжекторной горелкой Г2-04 с накопником № 3 ($d = 1,6$ мм). Расходы водорода (G_{H_2}) и кислорода (G_{O_2}) контролировались ротаметрами и приведены в таблице. Концентрации измерялись на расстояниях от среза сопла 2, 5, 10, 20, 50 и 100 мм.

В опытах с горением спирта сфера диаметром 15 мм из пористой нержавеющей стали, пропитанная этанолом (ее поверхность поддерживалась влажной в течение эксперимента), обдувалась потоком воздуха со скоростью $(0,7 \pm 0,12)$ м/с, при которой пламя оставалось неподвижным. С помощью координатного устройства сфера перемещалась в горизонтальной плоскости с точностью 0,01 мм. Скорость выгорания $0,027 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Исследовалась окрестность лобовой точки на расстоянии от поверхности $y < 4$ мм.

При измерениях температуры метод ЛИФ применялся в линейном режиме, при измерениях концентрации — в режиме с насыще-

нием сигнала. В обоих случаях использовалась одна и та же аппаратура, а энергетические, пространственно-временные и спектральные характеристики лазерного излучения и приемной системы настраивались в соответствии с условиями измерений.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для возбуждения была выбрана колебательно-вращательная полоса $1 \leftarrow 0$ электронного перехода $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ радикала ОН. Она сканировалась узкополосным лазерным излучением, перестраиваемым по длине волны в диапазоне 2810 ÷ 2870 Å. Измерялась интегральная по времени интенсивность флуоресценции из измерительного объема в спектральной области 3040 ÷ 3180 Å, включающей полосы $0 \rightarrow 0$ и $1 \rightarrow 1$.

Экспериментальная техника ЛИФ, применявшаяся при измерениях температуры, описана в [1]. Импульсно-периодический твердотельный Nd:YAG-лазер с модуляцией добротности и преобразованием излучения во вторую гармонику использовался для накачки лазера на красителе родамин 6Ж с последующим удвоением частоты ($E = 0,05 \text{ мДж/имп}$, $\Delta t = 15 \text{ нс}$, $F_{\text{повт}} = 10 \text{ Гц}$). Узкополосное ($\Delta\lambda = 0,4 \text{ Å}$) ультрафиолетовое излучение лазера на красителе, перестраиваемое в указанном выше диапазоне со скоростью $\approx 10 \text{ Å/мин}$, фокусировалось линзой ($f = 140 \text{ мм}$) в объект измерений. Флуоресценция из области перетяжки лазерного пучка с размерами $0,1 \times 0,1 \times 1,0 \text{ мм}$ собиралась в вертикальном направлении и фокусировалась на входной щели призматического монохроматора. Прошедшее излучение регистрировалось фотомножителем ФЭУ-97, сигнал с которого попадал на вход зарядоцифрового преобразователя и интегрировался в течение 200 нс. Одновременно с помощью фотодиода измерялась также импульсная мощность лазерного излучения. Запуск регистрирующей системы был синхронизован по сигналу от лавинного фотодиода, установленного в лазере накачки. Данные накапливались и обрабатывались на компьютере. Время измерений в одной точке, определявшееся временем записи спектра, составляло $\approx 5 \div 6 \text{ мин}$. В последующем из сравнения формы спектра, полученного в ходе эксперимента, со спектрами, рассчитанными для различных температур, определялось ее значение в месте измерений.

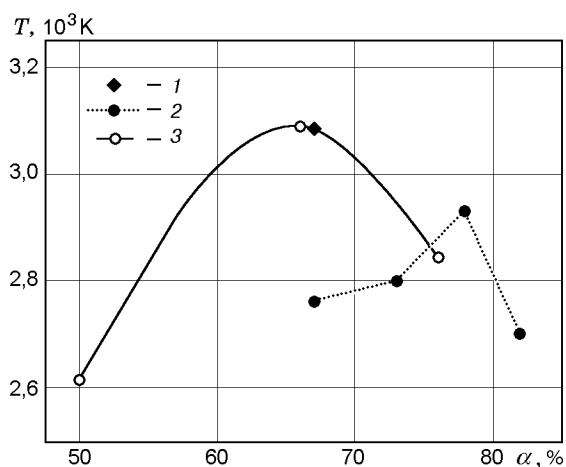


Рис. 1. Температура пламени водорода с кислородом:

1 — данные [4], 2 — [5], 3 — полученные методом ЛИФ

На рис. 1 показаны результаты измерений в пламени заранее перемешанной смеси водорода с кислородом на расстоянии 20 мм от среза горелки вблизи ее оси. Для стехиометрического состава максимальная температура $T = 3090$ К, для богатой и бедной смесей ее значение снижается. Видно, что полученные данные согласуются с [4].

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Возбуждение и регистрация флуоресценции проводились в колебательно-вращательной полосе $0 \leftrightarrow 0$ того же электронного перехода. Длина волны лазера настраивалась на спектральный пик 3113 \AA (рис. 2). Поскольку он объединяет в себе несколько неразрешенных линий, в указанной полосе наблюдались различные переходы. В их числе переход R_{26} — с уровня f_{26} на уровень F_{25} . Монохроматор со спектральным разрешением 3 \AA был настроен на пик с длиной волны 3075 \AA , образованный изолированной линией перехода R_{24} — с уровня F_{25} на уровень f_{24} . Флуоресценция регистрировалась только в течение короткого промежутка времени, совмещенного с максимумом интенсивности импульса лазерного излучения. Расчеты показывают, что изменение температуры в диапазоне $900 \div 3000$ К приводит к перераспределению населенности исходного уровня f_{26} менее чем на 20%. На этом основании интенсивность флуоресценции ОН, измеренную по такой схеме, можно принять не зависящей

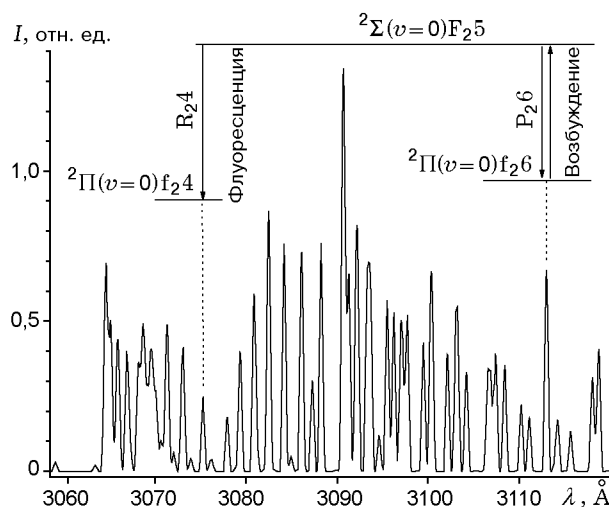


Рис. 2. Расчетный спектр ($T = 1749$ К) в диапазоне полосы $0 \leftrightarrow 0$ и диаграмма процесса ЛИФ ОН с насыщением:

лазерное возбуждение — на длине волны перехода R_{26} , измерение флуоресценции — на длине волны перехода R_{24}

от температуры, а зависимой только от концентрации этих радикалов.

Для измерения концентрации применен режим с насыщением флуоресценции, который достигается увеличением плотности мощности и исключением не дающих насыщения краевых пространственных и временных областей лазерного излучения. В лазере на красителе для этого случая использовался краситель 6-аминофеналенон. С целью увеличения энергии импульса возбуждающего излучения до $0,5$ мДж лазер на красителе был дополнен усиливающим каскадом. Плотность мощности лазерного излучения в фокусе линзы ($f = 100$ мм) превышала известную величину порога насыщения и составляла $3 \cdot 10^7 \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-1})$. В монохроматор попадала насыщенная флуоресценция из центральной области сфокусированного лазерного пучка с размерами $0,03 \times 0,1 \times 1,0$ мм, ограниченными входной щелью, диаметром перетяжки пучка и диафрагмой. Сигнал с фотомножителя подавался сначала на стробоскопический осциллограф с временем выборки менее 1 нс, затем проводилось амплитудно-цифровое преобразование выходного сигнала осциллографа. С учетом быстродействия фотомножителя временное разрешение системы регистрации при единичном измерении было меньше длительности лазерного импульса и составляло ≈ 10 нс. Это позволило измерить сиг-

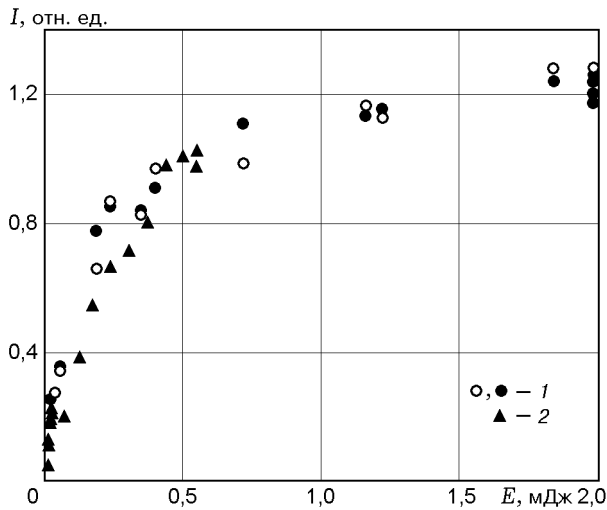


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции вблизи порога насыщения от энергии лазерного импульса:

1 — данные [2], 2 — полученные в настоящей работе

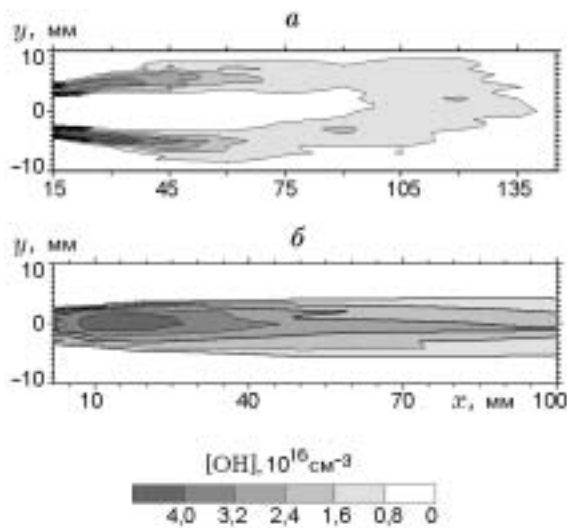


Рис. 4. Поля концентрации ОН в диффузионном водородовоздушном пламени (а) и в пламени стехиометрической водородокислородной смеси (б)

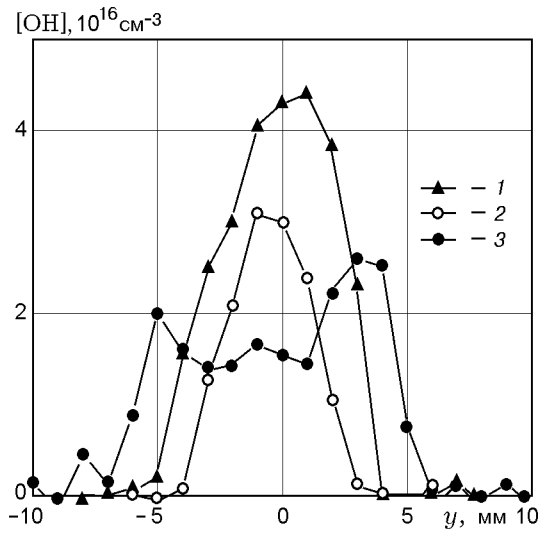


Рис. 5. Поперечные профили концентрации ОН в пламенах, $x = 20$ мм:

1 — стехиометрическая смесь, 2 — бедная смесь, 3 — богатая смесь

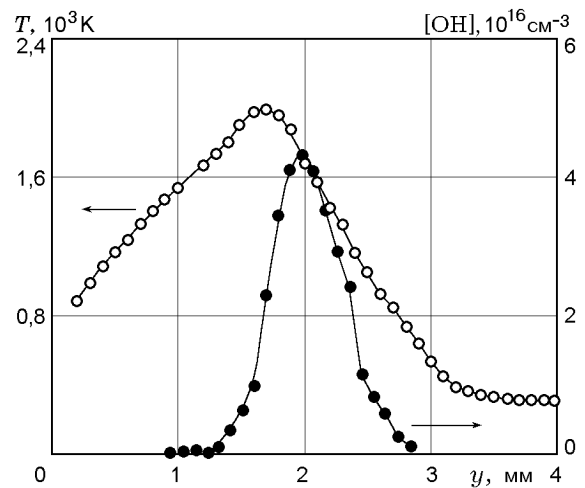


Рис. 6. Результаты измерений температуры и концентрации ОН в пламени этанола на сфере в воздушном потоке

нал ЛИФ во время лазерного импульса, когда интенсивность излучения была наибольшей.

На рис. 3 показаны данные по насыщению флуоресценции в сравнении с данными [2]. Видно, что при энергии лазерного излучения $E = 0,5$ мДж в импульсе уже достигается значительное отклонение от линейной зависимости.

На рис. 4,а представлено распределение концентрации ОН в диффузионном пламени при горении водорода, истекающего в воздух из сопла диаметром $d = 3$ мм. На расстоянии $x/d = 10$, где сигнал достигает наибольшего значения, принято, что он соответствует концентрации ОН $4,5 \cdot 10^{16}$ см⁻³. С использованием калибровки сигнала в эталонном пламени были получены количественные данные при горении заранее перемешанной смеси водорода с кислородом. На рис. 4,б показано распределение концентрации радикала ОН в пламени сварочной горелки, образуемом при подаче в нее стехиометрической смеси водорода с кислородом. Видно, что радикал присутствует в протяженной области ниже по потоку от фронта пламени, что обусловлено, по-видимому, сверхравновесным уровнем концентрации ОН. Скорость изменения концентрации ОН вдоль оси факела существенно меньше, чем в диффузионном пламени.

На рис. 5 показано изменение концентрации поперек факела при горении смесей разного состава. Наибольший ее уровень достигается в стехиометрическом пламени ($O_2 + H_2$) — $4,4 \cdot 10^{16}$ см⁻³. При избытке или недостатке кислорода уровень концентрации ОН снижается.

Абсолютные концентрации ОН измерялись также с целью уточнения распределения радикала ОН вблизи лобовой точки сферы, с поверхности которой испаряется и горит этанол [1]. На рис. 6 показаны распределения концентрации ОН в пламени и температуры, измеренной платина-платинородиевой термопарой диаметром 50 мкм. При этом была обеспечена взаимная привязка обоих параметров по координате. Для этого перед измерением температуры спай термопары совмещался с перетяжкой лазерного пучка. Максимальная концентрация ОН в пламени этанола $4,3 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

Видно, что максимум в распределении гидроксида смещен относительно максимума температуры в область окислителя на 0,4 мм.

ВЫВОДЫ

Проведены оптические измерения локальных значений температуры и концентрации радикала ОН. Изучались процессы диффузионного горения этанола и водорода, а также горения заранее перемешанных смесей ($H_2 + O_2$). Использован метод ЛИФ, который реализован в двух режимах на одной и той же базовой аппаратуре, параметры которой изменялись в соответствии с задачами эксперимента. В линейном режиме получены данные о температуре пламени, в режиме насыщения флуоресценции измерены концентрации ОН. Показано, что максимальные уровни концентрации радикала в водородовоздушном и стехиометрическом водородокислородном пламенах близки. Данные по температуре горения стехиометрической смеси ($O_2 + H_2$) согласуются с известными. Полученные результаты соответствуют высокому пространственному и временному разрешению ($\approx 0,1$ мм, $15 \cdot 10^{-9}$ с) и могут служить основанием для использования метода ЛИФ в реагирующих потоках с пульсациями концентрации ОН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бояршинов Б. Ф., Федоров С. Ю. Измерение температуры и концентрации ОН в спиртовоздушном пламени методом лазерно-индуцированной флуоресценции // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 3. С. 3–8.
2. Lucht R. P., Sweeney D. W., Laurendeau N. M. Laser-saturated fluorescence measurements of OH concentration in flames // Combust. Flame. 1983. V. 50. P. 189–205.
3. 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.
4. Гейдон А. Спектроскопия пламен: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
5. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах: Пер. с англ. М.: Мир, 1968.

Поступила в редакцию 16/VI 2003 г.