

И. Б. САМОЙЛОВ, О. Б. РЯБИКОВ, В. В. ЗАЙЧИКОВ,
Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, Л. А. ГУССАК

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ Э.П.Р. ГОРЕНИЯ
ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ
ДАВЛЕНИИ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 4 II 1972)

Применение метода э.п.р. для регистрации атомов Н в пламенах водорода, горящих при атмосферном давлении, расширяет возможности их исследования. Первое сообщение об использовании метода э. п. р. для этих целей было сделано в работе ⁽¹⁾. Авторам удалось оценить концентрацию атомов водорода в диффузионном пламени водородо-воздушной смеси.

Целью настоящей работы было изучение возможностей метода э. п. р. для исследования горения водорода при атмосферном давлении. В соответствии с этим экспериментально изучалось влияние параметров, определяющих процесс горения на регистрируемые концентрации атомов Н по высоте зоны горения. Исследования проводились на горелке, помещенной непосредственно в резонатор спектрометра ЭПР-2М. Исходные компоненты горючей смеси подавались через расходомеры в горелку, состоящую из внешней кварцевой трубки диаметром 14 мм и внутренней кварцевой трубки диаметром 6 мм, заканчивающейся конусным стабилизатором. В случае раздельной подачи горючего и окислителя во внешнюю трубку подавался воздух. При горении предварительно перемешанных смесей стабилизатор отсутствовал, а горючая смесь подавалась через внутреннюю трубку. Горелка могла перемещаться вдоль резонатора. Высота полости резонатора могла регулироваться и в рабочем положении при наличии пламени составляла 1,5 см. Эффективная высота при этом составляла около 5 мм, что определяло величину разрешения по высоте пламени.

Помимо регистрации атомов водорода, проводилось исследование свечения радикала ОН по высоте зоны реакций, а также измерение профиля температуры термопарой. Исследование свечения ОН (λ 3064 Å), в некоторых случаях, проводилось одновременно с фотографированием пламени через у.-ф. светофильтры и в теплеровской системе. При измерении абсолютных концентраций атомов Н в условиях горения учитывалась зависимость сигнала поглощения от температуры.

1. Ламинарное пламя предварительно перемешанных смесей. На рис. 1 представлены результаты измерений профиля концентрации атомов водорода по высоте пламени для соотношения между количеством горючего и окислителя α , равного 0,4. Из приведенных данных видно, что максимальная концентрация водородных атомов $\sim 10^{17}$ см⁻³ достигается в зоне реакции, которая определяется по профилю свечения ОН и фотографиям пламени *. Падение [Н] за зоной горения для этих смесей

* Следует отметить, что измеренные значения [Н] несколько завышены, ибо температура пламени и продуктов сгорания по сечению горелки неодинакова и учет зависимости [Н] от T производился для максимальных измеренных значений T .

спределяется в основном гибелью атомов Н в результате тримолекулярной рекомбинации. Оцененная по профилю константа скорости рекомбинации примерно равна $(2-3) \cdot 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, что хорошо согласуется с данными (2). Полученное согласие может служить подтверждением достаточно правильного определения абсолютных концентраций атомов Н. При небольших удалениях пламени от резонатора ($\sim 1-3 \text{ см}$) вылетающие из фронта пламени атомы водорода практически полностью заполняют полость резонатора. Так как на этих расстояниях наблюдается небольшое уменьшение концентраций атомов Н, то можно считать, что измеренные максимальные концентрации атомов водорода близки к концентрациям их во фронте пламени.

На рис. 2 показаны максимальные значения $[H]$ (черные точки) в пламенах богатой ($\alpha = 0,4$) и стехиометрической смеси. В опытах было обнаружено, что по мере обеднения горючей смеси в области $\alpha \leq 1$ концентрация атомов Н во фронте ламинарного пламени понижается. Как видно из сравнения регистрируемых значений $[H]$ с их равновесными концентрациями, вычисленными для адиабатических температур в пламени (3) (кривая 5), на богатых смесях концентрация атомов водорода во фронте ламинарного водородо-воздушного пламени значительно (на 2—3 порядка) превосходит соответствующие равновесные значения. При приближении к стехиометрическому составу эта разница становится значительно меньше и концентрация $[H]$ приближается к термодинамически равновесной. Этот вывод соответствует также результатам работ (4-6), в которых $[H]$ измерялась косвенным методом.

Для бедных смесей атомы Н зарегистрировать не удалось.

В экспериментах с бедными и стехиометрическими смесями наблюдалось увеличение сигнала поглощения при продувании аргоном внешней трубки.

2. Диффузионное горение неперемешанных смесей. На рис. 2, 2 отмечены значения максимальных концентраций атомов водорода, измеренных во фронте ламинарного диффузионного пламени водорода с воздухом при суммарном расходе $\sim 150 \text{ л/час}$ (равном расходу газа в предыдущих опытах) для различных соотношений исходных компонентов. Как видно из этих данных, концентрации атомов Н, с учетом разбавления продуктов неиспользованными компонентами, слабо зависят от исходного состава и заметно превосходят концентрации, измеренные в пламенах предварительно перемешанных смесей. Вероятно, в этом случае должно играть роль то обстоятельство, что компоненты перед перемешиванием разбавляются продуктами сгорания, которые, как следует из предыдущего, содержат значительные концентрации активных центров. В случае предварительно перемешанных смесей такое разбавление не может привести к большому предварительному накоплению тепла и атомов Н,

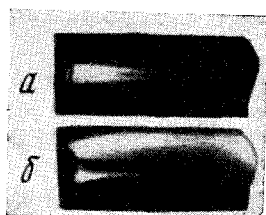
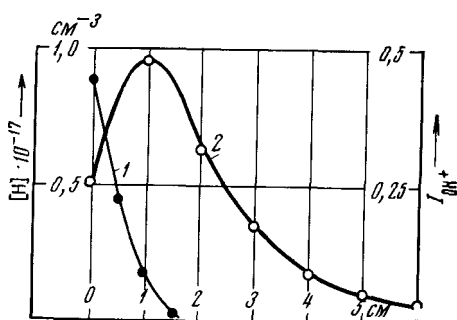


Рис. 1. Профили интенсивности свечения OH^* (1) и концентраций $[H]$ (2) по высоте пламени h предварительно перемешанной водородо-воздушной смеси с $\alpha = 0,4$ и расходом $\sim 150 \text{ л/час}$, а также фотографии пламени: а — через у-ф. — светофильтр, б — тепловеская (увеличение соответствует масштабу оси абсцисс)

поскольку в смеси начнут расходоваться исходные компоненты. В диффузионном же пламени компоненты на этом этапе разделены и повышение их температуры и накопление в них (по крайней мере, в одном из них) активных центров не лимитировано.

Аналогичные опыты были проведены при больших суммарных расходах исходных компонентов (~ 640 и ~ 1500 л/час). В этом случае цент-

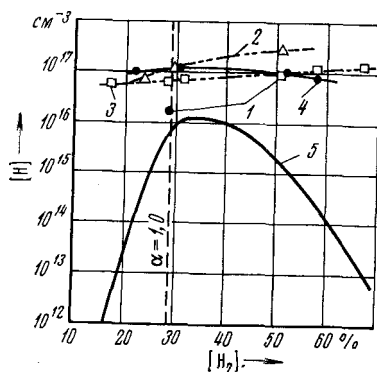


Рис. 2. Сравнение максимальных концентраций H , измеренных в водородо-воздушных пламенах, с равновесными, вычисленными для адиабатической температуры пламени (³). 1 — пламена предварительно перемешанных смесей, расход ~ 150 л/час; 2, 3, 4 — диффузионные пламена с суммарными расходами ~ 150 , ~ 640 , и ~ 1500 л/час соответственно; 5 — равновесные концентрации $[H]$

ральная трубка для стабилизации и турбулизации горения заканчивалась конусным стабилизатором. На рис. 2, 3 и 4 нанесены значения максимальных концентраций атомов водорода, измеренных в этих опытах для различных начальных соотношений водорода и воздуха. Как видно, слабая зависимость максимальных концентраций H от исходного состава проявляется и при больших значениях числа Re , равного в последнем случае ~ 3000 (в районе стабилизатора). Однако регистрируемый уровень концентраций стал несколько ниже. Это связано, по-видимому, с тем, что при турбулентном горении зона горения заполнена не только продуктами сгорания, но и свежей смесью.

Весьма важным обстоятельством является зарегистрированный практически во всех экспериментах вынос значительных концентраций атомов водорода за пределы зоны горения. Этот результат согласуется с экспериментами, проведенными в работах (⁷, ⁸). На рис. 3 представлены кривые изменения концентраций атомов H по высоте горелки для диффузионного пламени со стехиометрическим исходным содержанием компонент и различными суммарными расходами. Здесь же приведены кривые изменения интенсивности свечения OH по высоте горелки. Обнаруживается естественное увеличение концентраций атомов H , выносимых из зоны горения, с увеличением расхода, а следовательно, скорости потока и числа Re . Этот результат имеет значение для оценки неравновесности продуктов, вытекающих из высокоскоростных камер сгорания различных газотурбинных установок, где скорости потока неизмеримо выше.

При изучении турбулентного горения вопрос о завершении процесса сгорания становится более существенным, чем в случае ламинарного пламени, и в то же время более сложным экспериментально. При его решении в данной работе мы использовали профиль интенсивности свечения OH по высоте пламени, механизм возбуждения которого связан с химилюминесценцией в зоне горения (⁹). Применение спектрометра э.п.р. расширяет возможности в решении этого важного вопроса.

В работе (⁴) было обнаружено значительное уширение линии H , вызванное взаимодействием молекулярного кислорода с атомами водорода. В работе (¹⁰) показано, кроме того, что это взаимодействие является основным источником уширения. Нами также наблюдалось уширение линии H в той или иной степени во всех без исключения опытах, причем величина уширения менялась по высоте горелки. Особенно сильное уширение было обнаружено в зоне турбулентного пламени. На рис. 4 показано изменение ширины линии атомарного водорода по длине турбулентной зо-

ны. Как видно, эта кривая хорошо согласуется с изменением интенсивности свечения OH , и с учетом сказанного, вероятно, может характеризовать расходование кислорода по зоне горения и указывать ее протяженность.

Нам представляется, кроме того, что горение предварительно переменной богатой водородо-воздушной смеси является моделью горения вспомогательной смеси в форкамере, ранее подробно исследованное (¹¹). Обна-

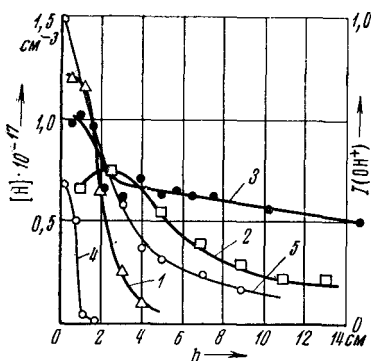


Рис. 3

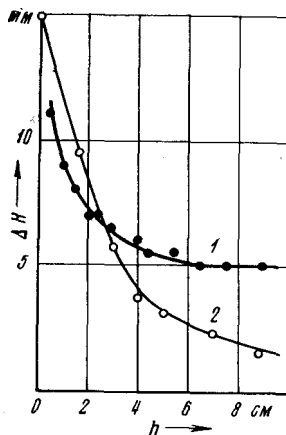


Рис. 4

Рис. 3. Профили концентраций $[\text{H}]$ (1, 2, 3) и интенсивности свечения OH^* (4, 5) по высоте диффузионных водородо-воздушных пламен со стехиометрическим исходным соотношением компонентов при различных суммарных расходах: 1, 4 — ~ 150 , 2, — ~ 640 , 3, 5 — ~ 1500 л/час

Рис. 4. Изменение ширины линии поглощения H (в произвольных единицах) (1) и свечения OH^* (2) по высоте диффузионного водородо-воздушного пламени со стехиометрическим исходным соотношением компонент и суммарным расходом ~ 1500 л/час

руженная в настоящей работе значительная сверхравновесная концентрация атомов H , на 2—3 порядка превышающая термодинамически равновесную, в продуктах сгорания богатой горючей смеси с $\alpha = 0,4$, резкое ее уменьшение (более чем в 10 раз) в пламени смеси стехиометрического состава, а также дальнейшее снижение $[\text{H}]$ при удалении от зоны горения, может объяснить высокую химическую активность продуктов неполного сгорания богатой вспомогательной смеси форкамерного факела, посредством которых инициируется воспламенение и стабилизируется горение рабочей смеси в камерах сгорания двигателей и теплосиловых установок различных типов (¹²).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. E. Bennett, B. Mile, R. Summers, *Nature*, **225**, 932 (1970). ² В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1970. ³ I. L. Drell, F. E. Belles, *Survey of Hydrogen Combustion Properties*, Washington, 1958, Nat. advisory comm. for aeronautics. Rep. № 1383, 1958. ⁴ E. M. Bulewicz, P. J. Padley, T. M. Sugden, *Proc. Roy. Soc. A*, **235**, 89 (1956). ⁵ W. E. Kaskan, *Comb. and Flame*, **2**, 229, 286 (1958). ⁶ Ю. М. Гершензон и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 2, 458 (1972). ⁷ G. L. Schott, *J. Chem. Phys.*, **32**, 710 (1960). ⁸ C. P. Fenimore, *The Chemistry in Premixed Flames*, Oxford, 1964. ⁹ D. D. Drysdale, A. C. Lloyd, *Oxid. and Comb. Rev.*, **4**, 157 (1970). ¹⁰ A. A. Westenberg, N. de Haas, *J. Chem. Phys.*, **51**, 5215 (1969). ¹¹ Л. А. Гуссак, *Изв. АН СССР, сер. энерг. и трансп.*, № 4, 98 (1965). ¹² Л. А. Гуссак, Тез. III Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву, Черногловка (1971), стр. 180.