

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ  $H_2-O_2-Ar$   
ПРИ ДАВЛЕНИИ 10 АТМ  
МЕТОДОМ ЗОНДОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

УДК 536.46

**А. А. Палецкий, Л. В. Куйбида, Т. А. Большова,  
О. П. Коробейничев, Р. М. Фристром\***

**Институт химической кинетики и горения СО РАН,  
630090 Новосибирск;  
\* Университет Джонса Хопкинса, Лаборатория прикладной физики,  
Лорелл, Мериленд, США**

*Исследована структура стабилизированного на плоской пористой горелке пламени предварительно перемешанной разбавленной стехиометрической смеси водород — кислород — аргон при давлении 1 и 10 атм. Получены профили концентраций стабильных молекул и температуры во фронте пламени. Ширина зоны химических реакций при  $p = 10$  атм составляет 0,7 мм и слабо зависит от скорости подачи смеси. Сравнение с существующими моделями горения водорода и с данными, полученными при  $p = 1$  атм, выявило необоснованность экстраполяции механизма и констант скоростей химических реакций из области низких в область высоких давлений.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Понимание процессов, происходящих в пламени, невозможно без построения модельного механизма и экспериментальной проверки модели горения в различных условиях. Очень важным способом проверки является изучение структуры пламени, т. е. определение пространственного распределения концентраций реагентов и температуры в волне горения. В настоящее время имеется очень мало сведений о ламинарных пламенах при высоких давлениях [1–12], что связано с большими экспериментальными трудностями.

Изучение предварительно перемешанных (одномерных) пламен представляет большой интерес, поскольку они достаточно просты для количественных измерений и моделирования структуры. Водородно-кислородные пламена являются удобным модельным объектом исследования как наиболее изученные и содержащие минимальное количество химически реагирующих веществ. Это облегчает эксперимент, расчет, анализ и понимание сложного процесса горения. Константы скоростей реакций, входящих в кинетический механизм для этих пламен, и сам механизм известны с достаточно большой точностью при субатмосферных давлениях. Структура и химическая кинетика водородно-кислородных пламен в этих условиях подробно изучены экспериментально и методом моделирования [3, 4, 13–20], причем результаты измерений достаточно хорошо совпадают с расчетом. В литературе представлены лишь данные по скорости горения при высоком давлении ( $p = 2 \div 40$  атм),

имеется также небольшое число исследований структуры пламени при  $p = 1$  атм, и практически отсутствуют данные по структуре пламени при  $p > 1$  атм [3, 5, 6, 17, 18].

Цель настоящей работы — экспериментальное изучение и сравнение с расчетами по известным механизмам структуры ламинарных предварительно перемешанных пламен при высоком давлении (10 атм) на примере пламени  $H_2/O_2/Ar$ , стабилизированного на плоской горелке. Изучение пламени в этих условиях представляет значительный интерес из-за предполагаемого изменения поведения пламени, связанного с возрастающей ролью тримолекулярных реакций. Сравнение данных эксперимента и моделирования позволит проверить возможность расширения границ применимости существующей теории распространения пламени (на примере водородно-кислородных пламен) на область высоких давлений, а также проверить надежность существующих теорий для оценки констант скорости элементарных стадий в области высоких давлений.

Для изучения структуры пламен применен метод молекулярно-пучковой зондовой масс-спектрометрии, который широко используется для изучения пламен при низких давлениях [21]. С ростом давления ширина зоны горения уменьшается, и поэтому требуется улучшение пространственного разрешения зондовой методики. Авторам не известно ни одной работы, в которой этот метод применялся бы для изучения структуры пламен при высоких давлениях.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Выбор состава горючей газовой смеси был обусловлен рядом требований и, прежде всего, безопасности: при случайном погасании пламени смесь, заполняющая камеру сгорания, должна быть неспособной к взрыву. Во-вторых, пламя должно иметь по возможности широкую зону химических реакций. И наконец, конечная температура не должна превышать температуру размягчения кварца, который служит материалом для изготовления зондов. Всем перечисленным требованиям удовлетворила смесь следующего состава: 10%  $H_2$ , 5%  $O_2$ , 85%  $Ar$ . Эта смесь стехиометрическая, ниже предела детонации. В качестве дополнительных мер безопасности в камере сгорания предусмотрены клапан сброса давления, настроенный на давление 12 атм, и дополнительный поток аргона, который в случае погасания пламени разбавляет смесь до концентрации, при которой воспламенение невозможно.

Эксперименты проводились на ранее описанной установке для зондирования пламен твердых ракетных топлив с времяпролетным масс-спектрометром МСХ-4 [22], которая была модернизирована для работы с плоским газовым пламенем при высоком давлении. Расстояние между отверстиями зонда и скиммера сохранено равным 20 мм, так как рассчитанное по данным работы [23] расстояние до диска Маха в сверхзвуковой струе, истекающей из конуса зонда в вакуум, не менее 25 мм. Диаметр отверстия скиммера 1 мм, его кромки острые (радиус закругления 0,01 мм). Скорость откачки первой ступени разрежения 500 л/с, вакуум на первой ступени  $10^{-3}$  Торр (паромасляный насос БН-3). Во второй ступени использовался паромасляный насос Н-05 производительностью 500 л/с. Расстояние скиммер-коллиматор 300 мм, диаметр коллиматора 10 мм, давление  $2 \cdot 10^{-5}$  Торр. На третьей ступени откачки применены турбомолекулярные насосы ТМН-500 и ВМН-500, которые откачивают трубу дрейфа и камеру ионного источника масс-спектрометра до рабочего давления  $2 \cdot 10^{-7}$  Торр.

Разработана новая камера сгорания для рабочего давления 10 атм, а также водоохлаждаемый фланец крепления зонда и кварцевый зонд. Камера сгорания имела окна для наблюдения и подсветки, узел крепления термопары, сальниковый узел стыковки со сканирующим механизмом и регулируемый предохранительный клапан. Для предотвращения запотевания окна обдувались аргоном.

Конический кварцевый зонд с внутренним углом  $40^\circ$ , отверстием 20 мкм и толщиной стенки вблизи отверстия 25 мкм, плавно увеличивающейся до 1,5 мм у основания конуса, крепился на водоохлаждаемый фланец с помощью клеевого соединения. Использовались два слоя клея: прочный, несущий основную механическую нагрузку, и эластичный, способствующий хорошей герметизации. Место склейки защищено двухслойным экраном из асбеста и нержавеющей стали. Диаметр основания конуса 15 мм.

Важной частью установки, позволившей провести эксперименты при высоком давлении, является разработанная авторами миниатюрная плоская горелка. Использование горелки большого диаметра привело бы к значительным техническим трудностям: увеличению расходов горючей газовой смеси и инертного разбавителя, интенсивности охлаждения основания пробоотборника и горелки и т. д. Тем не менее диаметр горелки намного превышает ширину зоны пламени при давлении 10 атм, что позволяет считать пламя одномерным. Плоская горелка диаметром 6 мм изготовлена на основе пористого фильтра, спрессованного из алюминиевого порошка с размером частиц 50 мкм. Фильтр, в свою очередь, запрессован в медную трубку, охлаждаемую водой, которая и является корпусом горелки, внутрь которой подается горючая смесь. Внешняя поверхность фильтра совпадает со срезом трубки. При  $p = 10$  атм парциальное давление паров воды в продуктах может достигать 1 атм. С целью предотвращения конденсации воды на поверхности горелки температуру охлаждающей жидкости поддерживали на уровне  $\sim 363$  К, точно так же охлаждался и фланец крепления зонда. Масс-спектрометр МСХ-4 работал при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, регистрируя стабильные молекулы:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Ar. Система сбора данных на базе ЭВМ типа МЕРА-660 и модулей КАМАК [24] осуществляет запись изменения интенсивностей выбранных пиков масс-спектра во времени, т. е. в процессе зондирования, когда горелка перемещается по отношению к зонду. Горелка устанавливалась на расстоянии 50 мкм от зонда и затем перемещалась с шагом 0,1 мм с помощью шагового двигателя сканирующего механизма. Переход от профилей интенсивностей к профилям мольных долей требует знания коэффициентов чувствительности индивидуальных компонентов и их масс-спектров, которые были определены из калибровочных экспериментов. Калибровки по кислороду и водороду проводились по свежей смеси, а по воде — путем испарения капли воды с поверхности разогретой до 363 К горелки в потоке аргона.

Известно, что зонд осуществляет пробоотбор из набегающего потока на некотором расстоянии впереди себя. Необходимо учитывать этот пространственный сдвиг  $z_0$ , величину которого можно вычислить по формуле  $z_0 = 0,37d_0\alpha^{1/2}$  [25, 26], где  $\alpha = Q/(\pi r_0^2 v)$  — степень пробоотбора;  $Q$  — объемный расход через зонд;  $d_0$ ,  $r_0$  — диаметр и радиус входного отверстия зонда;  $v$  — скорость набегающего потока. В данном случае при  $p = 10$  атм и массовом расходе смеси через горелку  $G = 0,135$  г/(см<sup>2</sup>·с) сдвиг составил 0,15 мм, причем его учет приводит к хорошему согласию концентрационных и температурных профилей, измеренных термопарой. Оценки по формулам, рекомендованным в работе [27], которые не учитывают влияния скорости набегающего потока, дают, тем не менее, близкую величину сдвига  $z_0 = 0,13$  мм. На представленных рисунках сдвиг учтен.

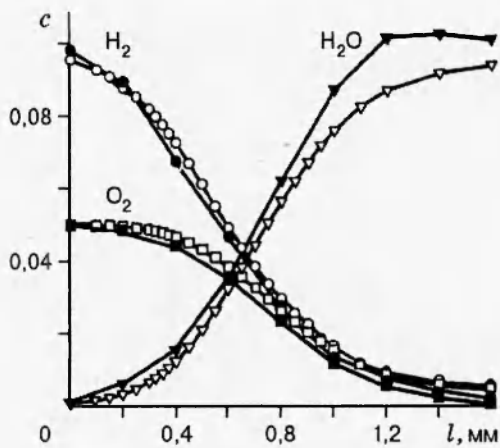


Рис. 1

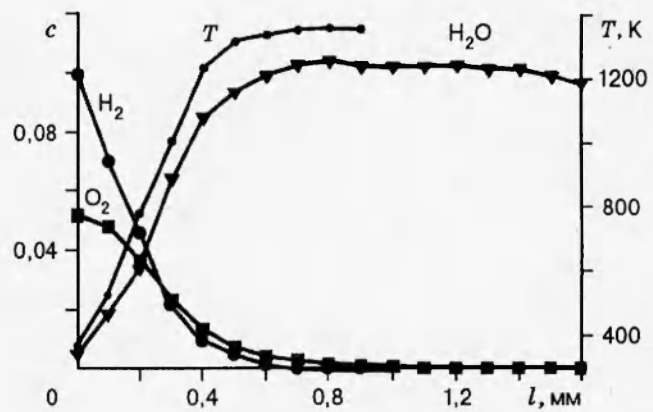


Рис. 2

Рис. 1. Профили мольных концентраций в пламени  $0,1\text{H}_2-0,05\text{O}_2-0,85\text{Ar}$  при  $p = 1$  атм:  $G = 0,038$  г/(см<sup>2</sup>·с),  $T_0 = 363$  К; темные точки — эксперимент, светлые — расчет по модели [29];  $l$  — расстояние от поверхности горелки

Рис. 2. Профили мольных концентраций и температуры при  $p = 10$  атм:  $G = 0,135$  г/(см<sup>2</sup>·с);  $T_0 = 363$  К;  $u = 11,2$  см/с

Для измерения температурных профилей использовались Pt — Pt+10%Rh термопары, сваренные из проволоки диаметром 20 мкм, с антикаталитическим покрытием из окиси кремния толщиной 12 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Предварительно было проведено исследование пламени при атмосферном давлении. Полученные данные представлены на рис. 1. Использован зонд с отверстием диаметром  $d_0 = 48$  мкм, пространственное разрешение которого, оцененное по формуле  $\Delta = 0,3d_0\alpha^{1/2}$  [25, 26], равно 0,1 мм. Видно, что ширина зоны химических реакций достигает 1,8 мм. В то же время имеет место небольшое падение концентрации воды на этом расстоянии, обусловленное диффузией в окружающее пространство и свидетельствующее о нарушении одномерности потока. Скорость газа у поверхности горелки  $u = 32$  см/с. Структура водородно-кислородного пламени близкого состава при атмосферном давлении уже изучена [18] микрозондовым методом. Результаты экспериментов [18] сопоставлены с модельными расчетами [16], и получено очень хорошее согласие. Настоящее исследование атмосферного пламени проведено с целью проверки соответствия результатов наших измерений и расчетов с использованием известного механизма химических реакций и констант их скоростей при  $p = 1$  атм. Результаты расчета структуры пламени с использованием программы СНЕМКИН (ver. 2.55b, July 1994) [28], адаптированной для IBM AT-486, и механизма [29] приведены на рис. 1. Видно, что при  $p = 1$  атм имеется достаточно хорошее согласие расчета и эксперимента.

Зондирование пламени при  $p = 10$  атм зондом с отверстием 48 мкм оказалось невозможным (несмотря на нормальную работу вакуумных насосов) из-за процессов кластерообразования в зонде. Образование кластеров воды приводит к росту сигнала массы с

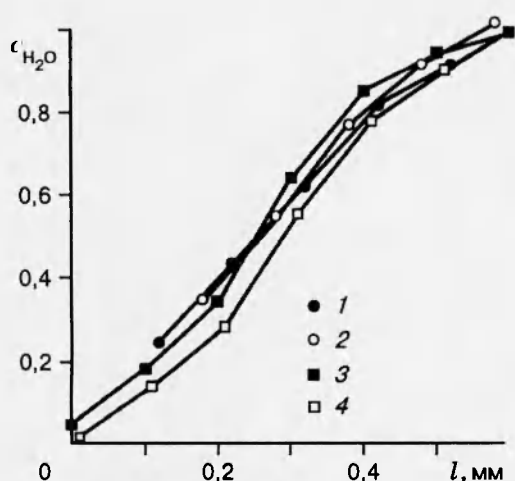


Рис. 3

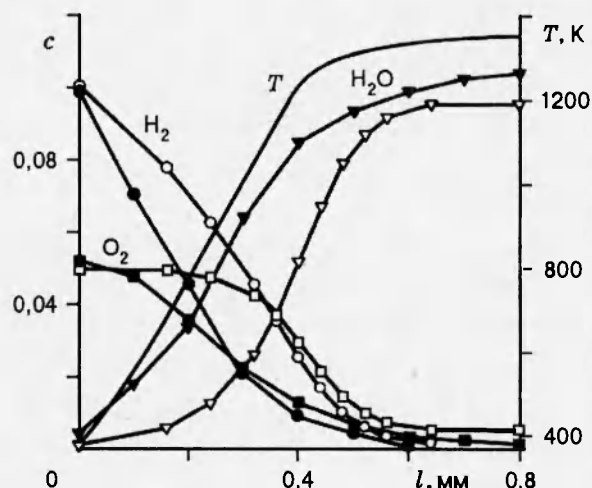


Рис. 4

Рис. 3. Профили концентраций  $H_2O$  при различных скоростях подачи смеси ( $p = 10$  атм):  $G$ ,  $г/(см^2 \cdot с)$ : 1 — 0,053, 2 — 0,100, 3 — 0,135, 4 — 0,161;  $u$ ,  $см/с$ : 1 — 4,4, 2 — 8,3, 3 — 11,2, 4 — 13,4

Рис. 4. Расчетные и экспериментальные профили молярных концентраций при  $p = 10$  атм: смесь  $0,1H_2-0,05O_2-0,85Ar$ ;  $G = 0,135$   $г/(см^2 \cdot с)$ ;  $T_0 = 363$  К; темные точки — эксперимент, светлые — расчет

$m/e = 18$  более чем на порядок вблизи поверхности горелки и к полному искажению состава пробы газа, не позволяющему проводить количественные измерения также и на других линиях масс-спектра. Наличие кластеров подтверждается появлением в масс-спектре пиков кратных масс. Подавить процесс образования кластеров удалось уменьшением отверстия зонда до 20  $мкм$ , соответственно потеряв при этом чувствительность.

На рис. 2 представлены полученные таким образом профили концентраций и температуры, измеренные при  $p = 10$  атм. Видно, что зона химических реакций лежит в пределах 0,7 мм. Концентрация паров воды начинает снижаться на расстоянии 1,2 мм, что может быть обусловлено, кроме диффузии, конвекцией. Пламя в условиях эксперимента невидимо, но визуально заметно дрожание изображения находящихся за горелкой деталей камеры сгорания. С удалением от поверхности горелки концентрация водорода падает быстрее, чем концентрация кислорода, что также обусловлено диффузией. Вдали от горелки концентрации водорода и кислорода падают до нуля, т. е. смесь сгорает полностью. Пространственное разрешение зонда по оценкам, сделанным на основе работ [25, 26], не хуже 0,1 мм. Подобие концентрационного профиля воды профилю температуры, измеренному независимо термопарой, подтверждает корректность пробоотбора.

Аналогичные данные были получены и для других скоростей подачи смеси. Для сравнения на рис. 3 представлены профили концентрации паров воды при различных значениях  $G$ . Ширина зоны пламени изменяется слабо, однако с определенностью можно сказать, что она увеличивается как при больших, так и меньших (чем 11,2  $см/с$ ) скоростях.

На основе этих экспериментов может быть сделана нижняя оценка скорости распространения пламени при давлении 10 атм — 13,4  $см/с$ . Проведенные по программе СНЕМКИН расчеты с использованием механизма [29] дали для скорости распростране-

ния пламени значение 9 см/с, которое меньше нижней экспериментальной оценки этой величины.

Расчет структуры пламени по программе CHEMKIN для заданного температурного профиля (взятого из эксперимента) с использованием механизма [29] (рис. 4) дает в 1,5 раза более широкую, по сравнению с экспериментально измеренной, ширину зоны химических реакций.

Таким образом, при принятии механизма [29], с  $p = 10$  атм расчетная ширина зоны горения больше, а скорость распространения пламени меньше измеренной. Использование в расчете других известных в литературе кинетических схем не привело к существенным изменениям результатов расчета. Отсюда следует вывод, что прямая экстраполяция механизма и констант скорости реакций из области низких в область высоких давлений не обоснована. Механизм реакций вместе с константами скорости требуют ревизии в области высоких давлений, и это должно являться предметом дальнейших исследований.

При усовершенствовании кинетической схемы следует прежде всего обратить внимание на тримолекулярные реакции, на степень достоверности известных констант скорости, их зависимости от давления, а также на способы теоретической оценки констант скорости, по которым отсутствуют экспериментальные данные. Константы скорости тримолекулярных реакций при высоких давлениях приближаются к своему пределу, однако эффективности соударений плохо известны. Полученные в данной работе профили концентраций и температуры могут служить основой для проверки правильности вносимых изменений.

Работа была проведена при поддержке Международного научного фонда и Российского правительства (гранты RC1300, RC1000).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gaydon A. G., Wolfhard H. G. *Flames*. 4th ed. London: Chapman-Hall, 1979.
2. Diederichsen J., Wolfhard H. The effect of pressure on the burning velocity of methane flames // *Trans. Farad. Soc.* 1956. V. 52. P. 1102–1110.
3. Fristrom R. M. *Flame Structure and Processes*. New York: Oxford University Press, 1994.
4. Warnatz J. Concentration-, pressure-, and temperature-dependence of the flame velocity in Hydrogen–Oxygen–Nitrogen mixture // *Combust. Sci. Technol.* 1981. V. 26. P. 203–213.
5. Straus W. A., Edse R. Burning velocity measurements by the constant-pressure bomb method // 7th Symp. (Int.) on Combustion. Pittsburgh: Combustion Institute, 1959. P. 377–385.
6. Agnew J. T., Graiff L. B. The pressure dependence of laminar burning velocity by spherical bomb method // *Combust. Flame*. 1961. V. 5. P. 209–219.
7. Drake M. C., Ratcliffe J. W., Blint R. J., et al. Measurement and modeling of flame front NO formation and superequilibrium concentration in laminar high-pressure premixed flames // 23th Symp. (Int.) on Combustion. Pittsburgh: Combustion Institute, 1990. P. 387–395.
8. Reisel J. R., Carter C. D., Laurendeau N. M. Laser-induced fluorescence measurements of Nitric Oxide in laminar  $C_2H_6/O_2/N_2$  flames at high pressure // *Combust. Flame*. 1993. V. 92. P. 485–489.

9. Desgroux P., Domingues E., Faikema D. A., et al. Dynamics of Gaseous Combustion. Progress in Astronautics and Aeronautics. / A. R. Seebass (ed.). Washington: AIAA, 1993. V. 151. P. 228–244.
10. Tharina K., Korse-Hoinghaus K., Meier K., Attal-Tretout B. Laser-induced fluorescence study of OH in flat flames from 1–10 bar compared with resonance CARS experiments // Appl. Opt. 1990. V. 29. P. 1560–1569.
11. Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Machov G. A., et al. Method of probing mass-spectrometry and laser spectroscopy and their application for study of gaseous and condensed systems flame structure // Joint Meeting of the Soviet and Italian Sections of the Combustion Institute: Book of Abstracts. Pisa, Italy, 1990.
12. Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A. Study of solid propellant flame structure by mass-spectrometric sampling including MBMS // Proc. of Specialists Workshop on Application of Free-Jet Molecular Beam Mass-Spectrometric Sampling. Estes Park, Colorado, USA, 1994. P. 193–198.
13. Eberius K. H., Hoyermann K., Wagner H. G. Experimental and mathematical study of a Hydrogen/Oxygen flame // 13th Symp. (Int.) on Combustion. Pittsburgh: Combustion Institute, 1971. P. 713–721.
14. Brown N. J., Eberius K. H., Fristrom R. M., et al. Low pressure Hydrogen/Oxygen flames studies // Combust. Flame. 1978. V. 33. P. 151–160.
15. Warnatz J. Survey of rate coefficients in the C/H/O system // Combustion Chemistry / W. C. Gardiner (ed.). New York: Springer, 1984. Ch. 5. P. 197–360.
16. Warnatz J. Calculation of the structure of laminar flat flames. II. Flame velocity and structure of freely propagation Hydrogen–Oxygen and Hydrogen–air flames // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 643–649.
17. Hastie J. W. Mass spectrometer evidence for HO<sub>2</sub> in atmospheric flames // Chem. Phys. Letters. 1974. V. 26. P. 338–342.
18. Dixon-Lewis G., Sutton M. M., Williams A. Flame structure and flame reaction kinetics. IV. Experimental investigation of a fuel-rich Hydrogen+Nitrogen+Oxygen flame at atmospheric pressure // Proc. Roy. Soc. 1970. V. A317. P. 227–234.
19. Dixon-Lewis G., Isles G. L., Walmsley R. Flame structure and flame reaction kinetics. VII. Structure, properties, and mechanism of a rich Hydrogen+Nitrogen+Oxygen flame at low pressure // Proc. Roy. Soc. 1973. V. A331. P. 571–584.
20. Dixon-Lewis G. Kinetic mechanism and structure and properties of premixed flames in Hydrogen–Oxygen–Nitrogen mixtures // Philos. Trans. Roy. Soc. London. 1979. V. A292. P. 45.
21. Proceedings of Workshop Applications of Free-Jet Molecular Beam Mass-Spectrometric Sampling. Estes Park, Colorado, USA, 1994.
22. Воробьева А. Г., Коробейничев О. П., Куйбиды Л. В. и др. Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс для исследования структуры пламен и проведения термического анализа // Автометрия. 1982. № 5. С. 40–45.
23. Miller D. R. Free-jet sources // Atomic and Molecular Beam Methods / G. Scoles (ed.). New York: Oxford University Press, 1988. V. 1. P. 14–53.
24. Amosov K. A., Kuibida L. V., Korobeinichev O. P., Bolshova T. A. Automated mass-spectrometric complex with molecular beam system for investigating flame structure // Flame structure / O. P. Korobeinichev (ed.). Novosibirsk: Nauka, 1991. V. 1. P. 93–98.

25. Дубинин В. В., Колесников Б. Я., Ксандопуло Г. И. О корректности зондового отбора проб в пламенах // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 12, № 6. С. 920–924.
26. Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Емельянов И. Д. и др. К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами горения // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 5. С. 22–28.
27. Yi A. C., Knuth E. L. Probe-induced concentration distortions in molecular beam mass spectrometer sampling // Combust. Flame. 1986. V. 63, N 3. P. 369–379.
28. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. Report SAND85-8240, Sandia National Laboratories, 1985.
29. Meeks E., Kee R. J., Dendy D. S., Coltrin M. E. Computational simulation of diamond chemical vapor decomposition in premixed  $C_2H_2/O_2/H_2$  and  $CH_4/O_2$  — strained flames // Combust. Flame. 1993. V. 92, N 1–2. P. 144–160.

*Поступила в редакцию 17/VII 1995 г.,  
в окончательном варианте — 23/X 1995 г.*

---