



УДК 629.125:551.521

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НА БАЗЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АТЛАСОВ
ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ**

**Н.И. Москаленко, И.Р. Додов, Г.В. Каюмова, А.Р. Хаертдинова, М.С. Хамидуллина,
Е.Г. Шешуков**

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия
utisey@gmail.com

***Резюме:** Рассматриваются высокотемпературные атласы параметров спектральных линий газовой фазы продуктов сгорания энергетических топлив и их применение для моделирования радиационных характеристик оптически активных ингредиентов и радиационного теплообмена в высокотемпературных структурно-неоднородных многокомпонентных средах. Обсуждаются модели полос поглощения для определения функций спектрального пропускания и их параметризация по результатам численного моделирования, выполненного путём прямых расчетов тонкой структуры спектров излучения (поглощения) с последующим их численным интегрированием. Результаты выполненных расчетов сопоставляются с данными экспериментальных исследований.*

***Ключевые слова:** радиационный теплообмен, радиационные характеристики, функция спектрального пропускания, параметры спектральных линий, модели полос поглощения.*

DOI:10.30724/1998-9903-2018-20-11-12-65-80.

***Для цитирования:** Москаленко Н.И., Додов И.Р., Каюмова Г.В., Хаертдинова А.Р., Хамидуллина М.С. Моделирование радиационных характеристик газовой фазы продуктов сгорания на базе высокотемпературных атласов параметров спектральных линий // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2018. Т. 20. № 11-12. С. 65-80. DOI:10.30724/1998-9903-2018-20-11-12-65-80.*

**MODELATION OF THE RADIATION CHARACTERISTICS OF THE GAS PHASE
COMBUSTION PRODUCTS BASED ON HIGH TEMPERATURE ATLASES OF
SPECTRAL LINE PARAMETERS**

**N.I. Moskalenko, I.R. Dodov, G.V. Kayumova, A.R. Khaertdinova, M.S. Khamidullina, E.G.
SHeshukov**

Kazan state power-engineering university, Kazan, Russia
utisey@gmail.com

***Abstract:** High temperature atlases of spectral lines parameters of the combustion production of energy fuels and their use for modeling the radiation characteristics of the optically active ingredients and radiation heat transfer in high structurally inhomogeneous multicomponent media are considering. The model of the absorption bands to determine the functions of spectral transmission and parameterization according to the results of numerical modelation performed by*

direct calculation of the fine structure of the emission (absorption) spectra, followed by their numerical integration. The results of the calculations are compared with the data of experimental studies.

Key words: radiation heat transfer, radiation characteristics, the spectral transmission function, the parameters of the spectral lines, the model of the absorption bands.

For citation: N.I. Moskalenko, I.R. Dodov, G.V. Kayumova, A.R. Khaertdinova, M.S. Khamidullina. Modelation of the radiation characteristics of the gas phase combustion products based on high temperature atlases of spectral line parameters. Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS 2018. vol. 20. № 11-12. pp. 65-80. DOI:10.30724/1998-9903-2018-20-11-12-65-80.

Введение

В настоящей работе обсуждаются разработки высокотемпературных атласов параметров спектральных линий поглощения (СЛП) и их применимость для получения радиационных характеристик оптически активных газовых ингредиентов продуктов сгорания энергетических топлив. Базовой радиационной характеристикой является функция спектрального пропускания (ФСП), без знания которой невозможно решить задачи радиационного теплообмена как в природных (атмосферы планет), так и в антропогенно возмущенных высокотемпературных средах (камеры сгорания энергетических и энерготехнологических установок, автомобильных двигателей внутреннего сгорания). Значительное место занимают задачи радиационной пеленгации аэроносителей системами наземного и космического базирования, требующие для своей разработки сведений по ФСП атмосферы для источников селективного излучения, которые могут отличаться от ФСП для источников неселективного излучения и зависеть от температурного поля источников излучения и тонкой структуры спектра их излучения [1–2].

Высокотемпературный атлас параметров спектральных линий колебательно-вращательных (КВ) полос CO₂

Углекислый газ представляет особый интерес, так как является одним из основных поглощающих радиацию компонентов в атмосферах Земли, Марса, Венеры и играет важную роль в радиационном теплообмене в камерах сгорания энергетических и энерготехнологических агрегатов и турбореактивных двигателей.

Описанный ниже высокотемпературный атлас параметров СЛП колебательно-вращательных (КВ) полосах CO₂ базируется на результатах многолетних экспериментальных исследований, выполненных с высоким спектральным разрешением $\Delta=0,05\text{--}0,2\text{ см}^{-1}$ и средним разрешением $\Delta=0,5\div 5\text{ см}^{-1}$ в области спектра 0,5 – 25 мкм. Разработанные спектральные установки описаны в работах [1, 2, 6-10].

ФСП $\tau_{\Delta\nu}$, где Δ – ширина спектрального интервала неоднородной по давлению и температуре газовой среды можно рассчитать по формуле

$$\tau_{\Delta\nu} = \frac{1}{\Delta} \int_{\Delta} \left\{ \exp \left[- \int_L \sum_i S_i [T(L)] b_i [P(L), T(L), \nu_i, \nu'] \rho(L) dL \right] \right\} d\nu', \quad (1)$$

если параметры СЛП (интенсивность S_i , контур b_i , центр ν_i для i -й линии), профили температуры $T(L)$, давления $P(L)$, концентрации $\rho(L)$ вдоль оптического пути L известны. Для углекислого газа положение центров СЛП любой КВ-полосы можно вычислить,

пользуясь правилами отбора для вращательного квантового числа [6] и учитывая, что энергия колебательных движений молекулы

$$E_v = \sum_{i=1}^3 w_i V_i + \sum_{i \leq j}^3 X_{ij} V_i V_j + \sum_{i \leq j \leq k} Y_{ijk} V_i V_j V_k + g_{22} l^2, \quad (2)$$

а вращательная энергия

$$E_r = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2. \quad (3)$$

В формулах (2), (3) V_i ($i = 1, 2, 3$), J – колебательные и вращательные и квантовые числа; l – квантовое число колебательного момента количества движения, связанное с вырожденным деформационным колебанием; v_2 ; w_i , X_{ij} , Y_{ijk} , g_{22} – колебательные, B_v , D_v – вращательные молекулярные постоянные:

$$B_v(V_1, V_2, V_3) = B_0 - \sum_{i=1}^3 \alpha_i V_i + \sum_{i \leq j}^3 \gamma_{ij} V_i V_j, \quad (4)$$

$$D_v(V_1, V_2, V_3) = D_i - \sum_{i=1}^3 \delta_i (V_i + \frac{q_i}{2}), \quad (5)$$

где q_i – степень вырождения. Колебательные и вращательные постоянные основных изотопов $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ даны в табл. 1.

Таблица 1

Молекулярные постоянные КВ-спектра $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Изотопы	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	Изотопы	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
w ₁	1345,10	1345,13	1306,70	y ₃₃₃	0,015	0,015	0,015
w ₂	667,25	648,37	662,13	g ₂₂	0,775	0,79	0,77
w ₃	2361,71	2295,24	2344,03	10 ⁵ B ₁	39163,5	39163,5	36952,0
x ₁₁	-3,63	-3,63	-3,42	10 ⁵ B ₀	39021	39025	36820
x ₁₂	3,44	3,29	3,31	10 ⁵ α ₁	120	120	100
x ₂₂	-0,635	-0,64	-0,62	10 ⁵ α ₂	-72	-70	-65
x ₂₃	-12,51	-11,73	-12,32	10 ⁵ α ₃	308,75	297	293
x ₁₃	-19,28	-18,8	-18,58	10 ⁵ γ ₁₁	-2	-2	-2
x ₃₃	-12,56	-11,77	-12,36	10 ⁵ γ ₁₂	-1,5	-1,5	-1,5
y ₁₁₁	0,13	0,13	0,12	10 ⁵ γ ₂₂	0	0	0
y ₁₁₂	-0,08	-0,08	-0,08	10 ⁵ γ ₁₃	2	2	2
y ₁₁₃	0	0	0	10 ⁵ γ ₃₃	0,35	0,35	0,35
y ₁₂₂	-0,07	-0,07	-0,07	10 ⁵ γ ₂₃	2	1	2
y ₁₂₃	0,02	0,02	0,02	10 ⁸ D ₁	13,5	13,7	11,5
y ₂₂₂	0,01	0,01	0,01	10 ⁸ β ₁	-0,02	-0,02	-0,02
y ₁₃₃	0,07	0,07	0,07	10 ⁸ β ₂	-0,24	-0,24	-0,24
y ₂₂₃	0	0	0	10 ⁸ β ₃	+0,06	+0,06	+0,06
y ₂₃₃	0,01	0,01	0,01				

В связи с тем, что $2\nu_2 \approx \nu_1$, многие КВ-полосы и колебательные состояния молекулы CO_2 подвержены влиянию резонанса Ферми. Последнее приводит к смещению центров СЛП и перераспределению интенсивностей в резонирующих КВ-полосах. Методика расчета центров резонирующих полос рассмотрена в работе [11], а формулы для вычисления интенсивностей горячих полос в приближении гармонического осциллятора приведены в [4]. Учет влияния резонанса Ферми на интегральную интенсивность полос поглощения CO_2

рассмотрен в работе [4]. Интенсивность $S(J)$ СЛП с вращательным квантовым числом J'' для нижнего состояния определяется по формуле

$$S(J) = \frac{\nu}{\nu_0} F(J) S_\nu S_R / Q_R, \quad (6)$$

где

$$S_R = gL \exp\left[-E_R''/kT\right], \quad (7)$$

$$Q_R = \sum_i g_i (2J+1) \exp(-E_R''/kT), \quad (8)$$

$$E_R'' = B'' J''(J''+1) - D'' [J''(J''+1)]^2, \quad (9)$$

где S_ν – колебательный фактор, определяющий интенсивность КВ-полосы; ν – положение СЛП; ν_0 – положение центра КВ-полосы; g – амплитудный множитель; E_R'' – вращательная энергия нижнего состояния; Q_R – статистическая сумма; L – фактор, определяющий силу вращательной линии, значения которого для различных ветвей и типов полос даны в [4].

Ранее интенсивности СЛП CO_2 вычислялись, как правило, в приближении жесткого волчка. В этом случае значение F -фактора, определяющего в формуле (6) влияние КВ-взаимодействия и резонансных эффектов на перераспределение интенсивностей СЛП по ветвям, равно единице, а величина S_ν равна интегральной интенсивности S_u КВ-полосы.

При сильном влиянии КВ-взаимодействия $F[J] \neq 1$, а величина S_ν значительно отличается (иногда в несколько раз) от величины S_u . Нами были измерены интенсивности S СЛП по методике [4] и определены зависимости $S(J)$ [8, 11]. Экспериментальные данные по $S(J)$, погрешность определения которых не превосходила 10%, использованы для нахождения зависимостей F -фактора от вращательных и колебательных квантовых чисел. При этом для количественного описания F в зависимости от J была использована полуэмпирическая формула [8, 11]:

$$F = 1 + a_1 m + a_2 m^2, \quad (10)$$

где для $\Delta l = 0$ $m = J''+1$, $m = -J''$ и $m = 0$ для R -, P - и Q -ветвей соответственно. Для $\Delta l = \pm 1$ $m = J''+1 \mp l''$, $m = -J'' \pm l''$ и $m = l''^2$. Параметры a_1 и a_2 определены из экспериментальных данных $S(J)$ для многих колебательных переходов с основного и возбужденных колебательных уровней [8, 11] и использованы при подготовке атласа СЛП.

Полуширины СЛП $\alpha(J)$ для столкновений молекул $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ также базируются на экспериментальных данных [8].

Для каждой области спектра в окрестности полос 15; 10,6; 4,8–5,2; 4,3; 3–3,3; 2,7; 2; 1,6; 1,4 мкм затабулирован упорядоченный по частоте входной массив параметров 36 тыс. линий, включая интенсивности $S_i(T_0)$, полуширины $\alpha_i(\text{CO}_2 - \text{CO}_2)$, $\alpha_i(\text{CO}_2 - \text{N}_2)$, высоты E'' нижнего уровня переходов CO_2 при температуре $T_0 = 900$ К.

Полученный набор параметров линий обеспечивает вычисление ФСП в диапазоне температур $T \leq 2200$ К. Перед включением в расчет ФСП по формуле (11) входные массивы параметров линий пересчитываются на интересующую температуру и подвергаются фильтрации с целью сокращения массива линий и времени вычисления ФСП. Фильтрация выполняется по соотношению в интенсивности линий относительно наиболее сильной линии поглощения в узких интервалах спектра $\Delta = 5 \div 10 \text{ см}^{-1}$. Размерность использованного массива линий при вычислении ФСП зависит от температуры и давления смеси газов. Так, при $T \leq 300$ К для выполнения расчетов ФСП с погрешностью не более 1% необходимо использовать от $1 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^3$ линий в зависимости от полосы и давления в среде.

Программа по расчету ФСП методом прямого интегрирования состоит из трех независимых программ. Первая программа выполняет расчет коэффициентов поглощения для фиксированного давления и температуры, осуществляя их запись на магнитный носитель. По второй программе производится расчет ФСП одновременно для различных содержаний $w_1\text{CO}_2$ при фиксированных температуре и давлении для высокого разрешения. Третья программа предназначена для расчетов ФСП при среднем и низком разрешении $\Delta \geq 1 \text{ см}^{-1}$. Аппаратная функция $\delta(\nu-\nu)$ задается в численной форме и может быть произвольной.

С целью проверки правильности параметров линий выполнены расчеты коэффициентов поглощения $K_{\Delta\nu}$, определяющих интенсивность линий для узких интервалов спектра $\Delta = 5 \div 10 \text{ см}^{-1}$. Сопоставления показали, что при температуре $T = 300 \div 400 \text{ К}$ вычисленные и измеренные коэффициенты поглощения хорошо согласуются в пределах погрешности эксперимента, составляющий 5–10%. С ростом температуры расхождения измеренных и вычисленных коэффициентов поглощения увеличиваются и при $T = 2000 \text{ К}$ в крыльях полос достигают 100%. В будущем предполагается корректировку интенсивностей линий для слабых горячих полос провести путем подгонки вычисленных при повышенных температурах спектров поглощения к измеренным [1, 2, 8].

Нами выполнены расчеты ФСП в различных полосах поглощения углекислого газа для контролируемых лабораторных условий измерения при высоком $\Delta = 0,06 \div 0,2 \text{ см}^{-1}$ и среднем $\Delta = 1 \div 5 \text{ см}^{-1}$ разрешениях для температуры $T = 296 \text{ К}$. Для большинства спектральных интервалов (рис. 1) отклонения измеренных и вычисленных спектров поглощения составляют 2–3% при средней ошибке 2,3% для полос 15 и 4,3 мкм. Однако в окрестности Q-ветвей, где ФСП имеет сложную структуру, в отдельных случаях погрешности достигают 5–7%. Последнее может быть обусловлено отклонениями действительной аппаратной функции от принятой в расчетах. При высоких температурах параметры СЛП перенормируются на измеренные спектральные коэффициенты поглощения, зависящие от температуры для сохранения высокой точности вычисления ФСП.

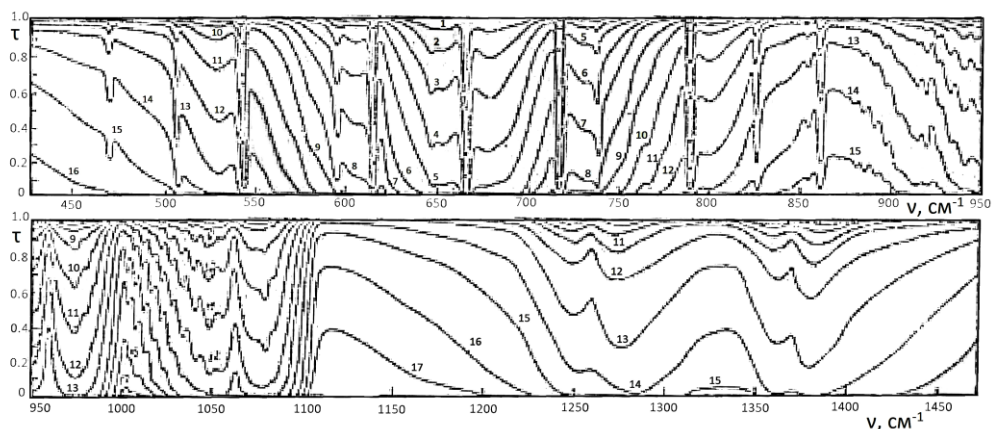


Рис. 1. Вычисленные МЧМ (сплошные кривые) и измеренные (точки) спектры поглощения излучения CO_2 в спектральном диапазоне 450–1450 см^{-1} для содержания W , атм·см: 1–0,03; 2–0,1; 3–0,3; 4–1; 5–3; 6–10; 7–30; 8–100; 10–1000; 11–5000; 12–10000; 13–30000; 14–100000; 15–300000; 16–1000000; 17–3000000; $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$, $T = 300 \text{ К}$

В настоящее время обращается большое внимание на разработку высокотемпературных атласов параметров СЛП различных ингредиентов, в том числе и CO_2 , которые выполняются на уровне международной кооперации различных рабочих групп [9, 10]. Их сравнение с описанной разработкой предполагается выполнить в будущем.

На рис. 1, показаны результаты расчетов ФСП по разработанному атласу параметров СЛП и эмпирическому контуру для формы СЛП в различных полосах CO₂ [4, 8], который описывается соотношением

$$\begin{cases} b_i(v) = b_{iL}(v) b_i'(v) \\ b_i(v) = (v - v_i)^{x_i} \exp[-a_i(v - v_i) - d_i]^{c_i} \end{cases} \quad (11)$$

где x_i , a_i , d_i , c_i – экспериментально определенные параметры; i – номер линии; b_{iL} – контур Лоренца:

$$b_{iL} = \frac{d_i}{(v - v_i)^2 + d_i^2} \quad (12)$$

Параметры x_i , a_i , d_i , c_i для CO₂ определены по результатам комплексных исследований спектров поглощения и эмиссии CO₂, выполненных с высоким и средним разрешением в [1, 4, 6-8, 10] в широком диапазоне давлений $P \in \{0,001; 70\}$ атм и представлены в табл. 2.

Высокотемпературные атласы параметров спектральных линий КВ полос поглощения CO, NO, HCl, OH

В настоящем разделе анализируются атласы параметров СЛП CO, HCl, NO и OH, предназначенные для решения задач радиационного теплообмена в нагретых газовых средах при температурах до 3000 К. По сравнению с имеющимися и доступными данными по СЛП [11], применяемыми для решения задач переноса излучения в атмосфере при $T \leq 300$ К, данный атлас СЛП содержит более обширную информацию по вращательным КВ-переходам.

Таблица 2

Параметры a , c , d , x контура СЛП CO₂ при соударении молекул CO₂ – CO₂, CO₂ – N₂

Полоса, мкм	Соударение	a	c	d	x
1,4	CO ₂ – N ₂	0,61	0,52	2	-0,02
1,4	CO ₂ – CO ₂	0,08	0,58	46	-0,06
1,6	CO ₂ – N ₂	0,64	0,42	3	0,02
1,6	CO ₂ – CO ₂	0,09	0,64	39	-0,05
2,0	CO ₂ – N ₂	0,56	0,42	1	0,03
2,0	CO ₂ – CO ₂	0,06	0,75	32	0,03
2,7	CO ₂ – N ₂	0,61	0,36	2	0
2,7	CO ₂ – CO ₂	0,065	0,80	6	-0,01
4,3	CO ₂ – N ₂	0,49	0,46	1	0
4,3	CO ₂ – CO ₂	0,098	0,72	10	0
15	CO ₂ – N ₂	0,044	0,61	3	0
15	CO ₂ – CO ₂	0,09	0,85	4	0

При подготовке атласов СЛП были учтены вносящие практический вклад в перенос излучения изотопические разновидности молекул. Атлас СЛП содержит значения центров линий ν_i , их интенсивности S_i и полуширины α_i при $T=900$ К, значения энергии нижнего состояния E'' , идентификации колебательных и вращательных квантовых чисел V и j , номер изотопической модификации молекулы. В табл. 3 систематизирована информация по разработке атласов СЛП CO, NO, OH, HCl [13].

Интенсивности и полуширины линий можно пересчитать на другие температуры T по известным спектроскопическим соотношениям:

$$S_i(T) = S_i(900) \frac{Q(900)}{Q(T)} \exp \left[-E_i k \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{900} \right) \right] \frac{1 - \exp \left(-\frac{\nu_{ik}}{T} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{\nu_{ik}}{900} \right)}, \quad (13)$$

Таблица 3

Информация по разработке атласов

Электронное состояние молекулы	Изотопические молекулы	Количество линий N , квантовые числа: V, j	Центры полос λ Интегральные интенсивности S_{ii} , см ² атм ⁻¹ <i>STP</i>		
			$\Delta V=1$	$\Delta V=2$	$\Delta V=3$
$\Sigma^1 \text{CO}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}, ^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}, ^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	$N=10604$ $V=0 \div 10$ $j=0 \div 120$	$\lambda=4,67$ мкм $S_{ii}=260$	$\lambda=2,35$ мкм $S_{ii}=1,95$	$\lambda=1,53$ мкм $S_{ii}=0,013$
$\Sigma^1 \text{HCl}$	$\text{H}^{35}\text{Cl}, \text{H}^{37}\text{Cl}$ $\text{D}^{35}\text{Cl}, \text{D}^{37}\text{Cl}$	$N=4400$ $V=0 \div 10$ $j=0 \div 50$	$\lambda=3,46$ мкм $S_{ii}=150$	$\lambda=1,76$ мкм $S_{ii}=3,73$	$\lambda=1,19$ мкм $S_{ii}=1,065 \cdot 10^{-2}$
$\Pi^2 \text{NO}$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}, ^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ $^{15}\text{N}^{16}\text{O}, ^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	$N=114240$ $V=0 \div 10$ $j=0,5 \div 119,5$	$\lambda=5,3$ мкм $S_{ii}=122$	–	–
$\Pi^2 \text{OH}$	^{16}OH	$N=3125$ $V=0 \div 7$ $j=0,5 \div 26,5$	$\lambda=2,8$ мкм $S_{ii}=44$	–	–

$$\alpha_i(T) = d_i(900) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n, \quad (14)$$

где $k=1,439$; i – номер линии; Q – статическая сумма; n – эмпирический параметр. Для соударений молекул $\text{CO} - \text{N}_2$, $\text{CO} - \text{CO}_2$, $\text{CO} - \text{CO}$ он, соответственно, равен 0,62; 0,98; 0,86.

При пересчете интенсивности СЛП на другие температуры необходимо проводить нормировку интенсивности СЛП на интегральную интенсивность полосы $S_0(T)$ с учетом того, что интегральная интенсивность основных полос не зависит от температуры, а интегральная интенсивность S_0^n обертонов меняется по закону

$$S_0^n(T) = S_0^n(273\text{K}) \left[1 - \exp \left(-\frac{k\nu_0^1}{T} \right) \right]^{-n} \left[1 - \exp \left(-\frac{k\nu_0^n}{T} \right) \right], \quad (15)$$

где $k=1,439$; ν_0 и ν_0^n – центры основной полосы и обертона.

Уровни энергии молекул с основным электронным состоянием $^1\Sigma$, к которым принадлежат CO и HCl , хорошо описываются формулой Данхэма:

$$E_{\nu,j} = \sum_{m,n} Y_{m,n} \left(V + \frac{1}{2} \right)^m j^n (j+1)^n. \quad (16)$$

Информация о постоянных Данхэма $Y_{m,n}$, охватывает все изотопические модификации CO и HCl и позволяет определить значения энергетических уровней высоковозбужденных состояний. Сравнение рассчитанных таким образом значений центров линий с экспериментальными показывает, что для переходов с вращательным квантовым числом $j=40$ максимальное расхождение составляет порядка нескольких тысячных см⁻¹. С ростом j , разумеется, это расхождение будет расти.

Интенсивности линий CO и HCl были получены с использованием постоянных разложения потенциальной функции и дипольного момента и нормировкой интенсивности СЛП на значения интегральных интенсивностей полос, приведенных в табл.1. Результаты экспериментального исследования интенсивности СЛП линий CO и HCl в полосах 0–1 и 0–2 согласуются с расчетами. Максимальное расхождение экспериментальных и расчетных значений интенсивности СЛП составляет 8% [18, 21].

Основным электронным состоянием NO и OH является ²Π. Атласы СЛП NO и OH содержат параметры переходов как внутри электронных подсостояний Π_{1/2} – Π_{1/2} и Π_{3/2} – Π_{3/2}, так и между электронными подсостояниями Π_{1/2} ↔ Π_{3/2} (учитывается λ-удвоение вращательных линий).

Уровни энергии NO определялись по формуле Олми и Хорсфола и спектроскопическим константам для четырех изотопических модификаций NO:

$$E_i(\Omega, jV) = Y(V) + B_v \left[\left(j + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 \right] + B_v \left[L(L+1) - \Lambda^2 \right] + (-1)^i \left[B_v \left(j + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4A_v(A_v - 4B_v)} \right]^{\frac{1}{2}} - D_v \left[\left(j + \frac{1}{2} \right)^4 - \left(j + \frac{1}{2} \right) + 1 \right] \pm 1/2 E_i^\Lambda(j, V), \quad (17)$$

где *i*=1 и 2 для состояний Π_{1/2} и Π_{3/2} соответственно; *Y*(*V*) – колебательная энергия; *B_v*, *D_v* – вращательные постоянные *v*-го колебательного уровня; *A_v* – константа спин-орбитального взаимодействия; *E_i^Λ* – энергия λ-удвоения; *L*, *Λ* – орбитальный момент и его проекция на молекулярную ось; *Ω* – проекция полного углового момента. Такой расчет дает точность в определении центров линий в полосе 0–1 не менее 0,02 см⁻¹, в горячих полосах порядка 0,1 см⁻¹.

Значения интенсивности линий NO были определены по формуле

$$S(\Omega'' j'' v'' \rightarrow \Omega' j' v') = S(T) \frac{v}{9Q(T)} \exp\left(-\frac{kE}{T}\right) \times \left(1 - \exp\left(-\frac{kv_i}{T}\right)\right) \times (v''+1) S(\Omega'' j'' v'' \rightarrow \Omega' j' v'+1) F(j), \quad (18)$$

где *S₀* – интегральная интенсивность линий перехода Δ*v*=1; *Q̄* – центр полосы Δ*v*=1; *Q*(*T*) стат-сумма; *v_i* – центры линий; *S*(Ω'' *j*'' *v*'' → Ω' *j*' *v*' + 1) – вероятность перехода по Джеймсу; *F*(*j*) – фактор КВ взаимодействия. Сравнение расчета интенсивности СЛП с экспериментом дает удовлетворительное согласие. Максимальное отклонение интенсивности СЛП от экспериментальных значений составляет 9%. Достоинством рассмотренного подхода к расчету интенсивности линий NO является его простота по сравнению с другими методиками, предложенными в литературе. При расчете по формуле (16) использовалось значение интегральной интенсивности полосы 0–1 равное 122 см⁻²атм⁻¹ *STP*.

Центры СЛП OH определены по экспериментальным значениям термов пламени, выполненных на фурье-спектрометре. Интегральная интенсивность *S_и* основной полосы OH 0–1 получена из измерений интенсивностей СЛП P(4,5)₁ с центром 3407,607; P(4,5)₁₊ с центром 3407,989 см⁻¹; P(3,5)₂ с центром 3421,936 см⁻¹; P(3,5)₂₊ с центром 3422,012 см⁻¹. Как показали результаты исследований [1, 2, 13] УФ спектров излучения водород-кислородного и водород-воздушного пламен излучение OH является неравновесным и его температура превосходит газокинетическую температуру пламени, что необходимо

учитывать при определении S_n из измерений интенсивностей СЛП ОН. Этим объясняется значительный разброс в данных измерений S_n различных авторов в диапазоне значений от 24 до 110 см⁻² атм⁻¹ STP.

В результате наших измерений колебательная температура перехода 0–1 определена из измерений УФ спектров для секвенции $\Delta\nu=\pm 1$. Интегральная интенсивность $S_n = 44$ см⁻² атм⁻¹ STP полосы определена из соотношения (15), в котором термодинамическая температура T заменяется колебательной температурой T_k перехода $\Delta\nu=\pm 1$ ОН. Концентрация ОН в пламенах определяется термодинамическим расчётом [13] с погрешностью не более 0,8% [16].

Применение численного моделирования ФСП по высокотемпературным атласам параметров СЛП для получения радиационных характеристик продуктов сгорания топлив и решения задач радиационного теплообмена

Эра широкого применения метода численного моделирования радиационного теплообмена начата в 70-х годах прошлого столетия в планетарных атмосферах [3-5] и сложного радиационного теплообмена в высокотемпературных средах [1–2]. При этом использовались высокотемпературные атласы параметров СЛП, описанные выше, и базы данных по параметрам СЛП [5].

В настоящее время возможно использование высокотемпературного атласа параметров СЛП водяного пара [11, 12, 17, 19-21] с нормировкой интенсивностей СЛП на измеренные спектральные коэффициенты поглощения [14]. Для получения ФСП может использоваться теория модельного представления спектров, в которой статистические характеристики по структуре спектра и распределению интенсивностей СЛП внутри выбранного спектрального интервала описываются исходя из атласов СЛП и учитывают их температурную зависимость. Другим приёмом может стать применение двухпараметрического метода эквивалентной массы для расчётов ФСП $\tau_{\Delta\nu}$ в структурно-неоднородных средах [3-5], для которого $\tau_{\Delta\nu}$ описывается соотношением

$$\left(\frac{1}{\ln \tau_{\Delta\nu}} \right) = \left(\frac{1}{\ln \tau'_{\Delta\nu}} \right)^2 + \left(\frac{1}{\ln \tau''_{\Delta\nu}} \right)^2 + \frac{M}{(\ln \tau'_{\Delta\nu})(\ln \tau''_{\Delta\nu})}, \quad (19)$$

где $\tau'_{\Delta\nu}$ – ФСП в аппроксимации слабого поглощения; $\tau''_{\Delta\nu}$ – ФСП в аппроксимации сильного поглощения:

$$\tau'_{\Delta\nu} = \exp[-k_{\Delta\nu}(T)w], \quad \tau''_{\Delta\nu} = \exp[-\beta_{\Delta\nu}(T)P_3^{n/m} \cdot w^m], \quad (20)$$

где w – содержание компонента на оптическом пути; P_3 – эффективное давление; $k_{\Delta\nu}(T)$, $\beta_{\Delta\nu}(T)$, m , n , M – параметры, которые определяются из данных по ФСП, вычисленных прямым численным интегрированием монохроматических ФСП в пределах выбранного спектрального интервала $\Delta\nu$. При этом $K_{\Delta\nu}(T) = \sum_i S_i(T)/\Delta\nu$, где суммирование выполняется по всем СЛП, входящим в выбранный спектральный интервал $\Delta\nu$.

Параметр M определяет скорость перехода от аппроксимации слабого поглощения к аппроксимации сильного поглощения. При перекрывании спектральных линий выполняется закон Бугера для ФСП, когда $K_{\Delta\nu}(T) = \beta_{\Delta\nu}(T)$, $m = 1$, $n = 0$, $M = -1$. Для полос индуцированного давления поглощения и континуального поглощения излучения крыльями СЛП $m = n = 1$; $M = -1$; $K_{\Delta\nu}(T) = \beta_{\Delta\nu}(T)$. В общем случае $m \in \{0,1\}$, $n \in \{0,1\}$, $M \in \{0,-1\}$.

Для многокомпонентной структурно-неоднородной среды

$$\left| \ln \tau'_{i\Delta\nu} \right| = \int_L k_{i\Delta\nu}(T) \rho[L(T)] dL, \quad (21)$$

$$\left| \ln \tau_{i\Delta\nu}'' \right| = \left\{ \int_L \beta_{i\Delta\nu}^{1/m_i}(T) \rho_i [L(T)] P_{i\Delta\nu}^{n_i/m_i}(L) dL \right\}^{m_i}, \quad (22)$$

$$\left| \ln \tau_{\Delta\nu} \right| = \left| \ln \tau_{i\Delta\nu} [L(T)] \right|, \quad (23)$$

$$\tau_{\Delta\nu} = \exp \left[- \sum_i \ln \tau_{i\Delta\nu} [L(T)] \right], \quad (24)$$

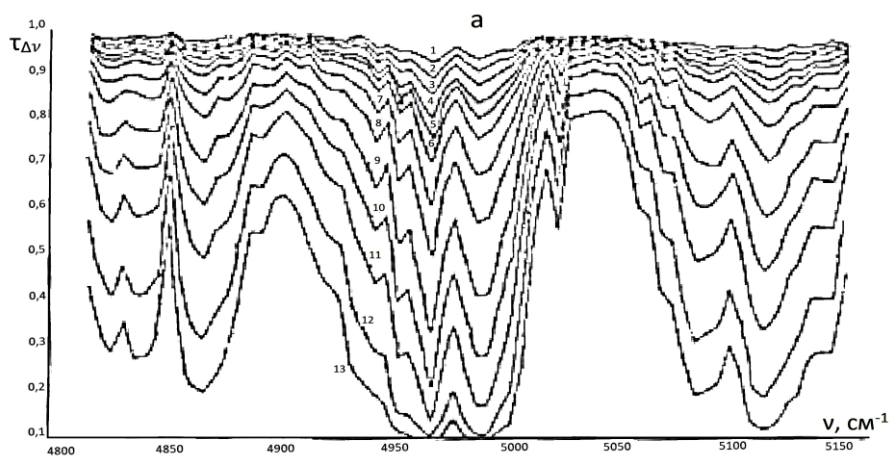
$$P_{i\Delta\nu} = P_{N_2} + \sum_k -\beta_{ik} [L(T)] P_k(L). \quad (25)$$

Параметризация ФСП выполняется для газовых оптически активных ингредиентов, уширенных азотом. Учет воздействия на ФСП уширения СЛП при столкновениях с молекулами других компонентов реализуется введением эффективного давления:

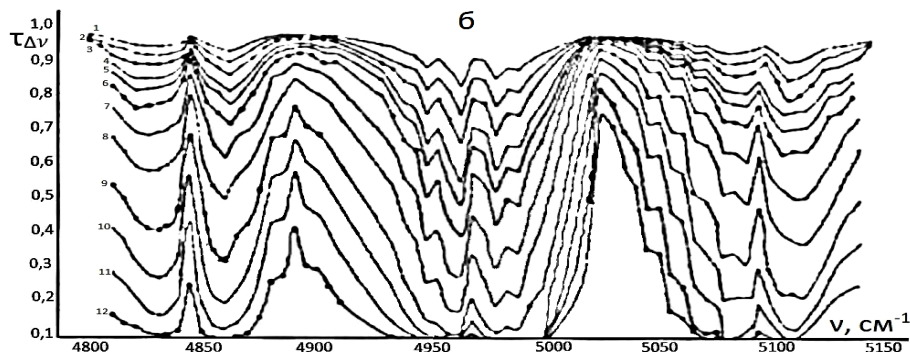
$$P_{i\Delta\nu} = P_{N_2} + \sum_k \beta_{ik} [L(T)] P_k(L), \quad (26)$$

где $\beta_{ik} = \alpha_{0i}(i-k)/\alpha_{0i}(i-N_2)$; $\alpha_{0i}(i-k)$; $\alpha_{0i}(i-N_2)$ – приведенные к давлению $P=1$ атм параметры линий для столкновения молекул $(i-k)$ и $(i-N_2)$.

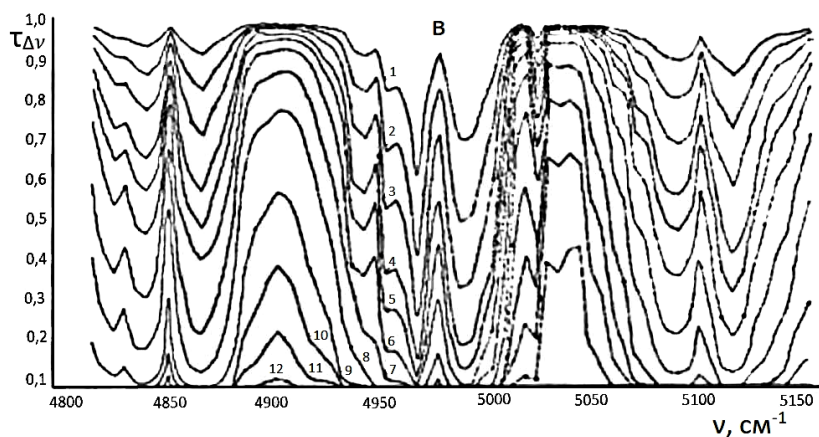
На рис. 2, 3, 4 показаны примеры расчетных данных по ФСП и спектральным коэффициентам поглощения $k_{\Delta\nu}$ для CO_2 , CO , NO , полученные на базе разработанных атласов параметров СЛП.



a – 0,01

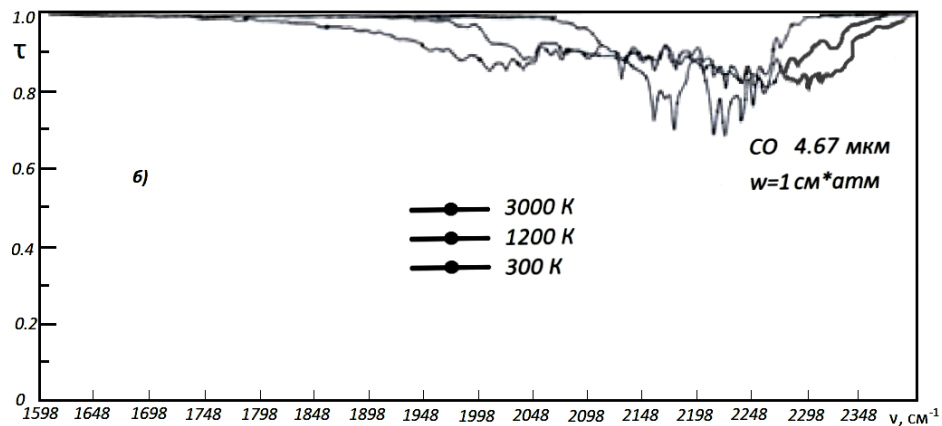
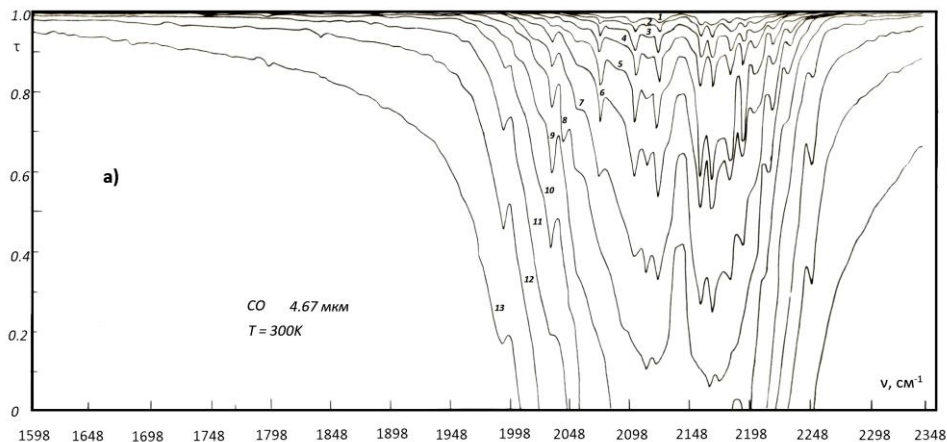


b – 0,1



$\epsilon - 1$

Рис. 2. Функции спектрального пропускания τ_ν CO_2 в полосках 2 мкм CO_2 для содержания W_{CO_2} , атм·см: 1–20; 2–50; 3–100; 4–200; 5–300; 6–500; 7–1200; 8–2000; 9–5000; 10– $1 \cdot 10^4$; 11– $2 \cdot 10^4$; 11– $5 \cdot 10^4$; 13– $1 \cdot 10^5$. Давление P_{CO_2} , атм: а – 0,01; б – 0,1; в – 1



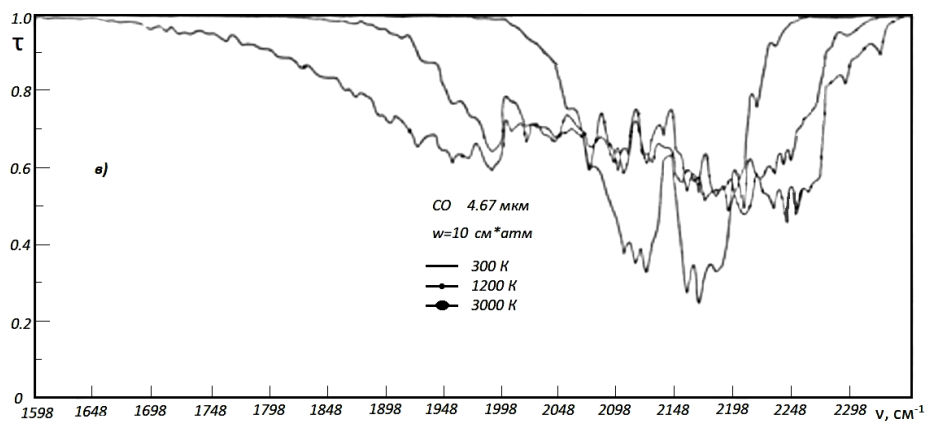


Рис. 3. Функции спектрального пропускания τ_ν CO в основной полосе 4,67 мкм, вычисленные МЧМ:
 а) для содержания W_{CO} , атм·см: 1–0,01; 2–0,03; 3–0,1; 4–0,3; 5–1; 6–3; 7–10; 8–30; 9–100; 10–300;
 11–1000; 12–3000; 13–10000; б) для температур 300, 1200, 3000 К при $W_{CO}=1$ атм·см STP;
 в) для температур 300, 1200, 3000 К при $W_{CO}=10$ атм·см STP.
 Спектральное разрешение $\Delta\nu=10$ см⁻¹

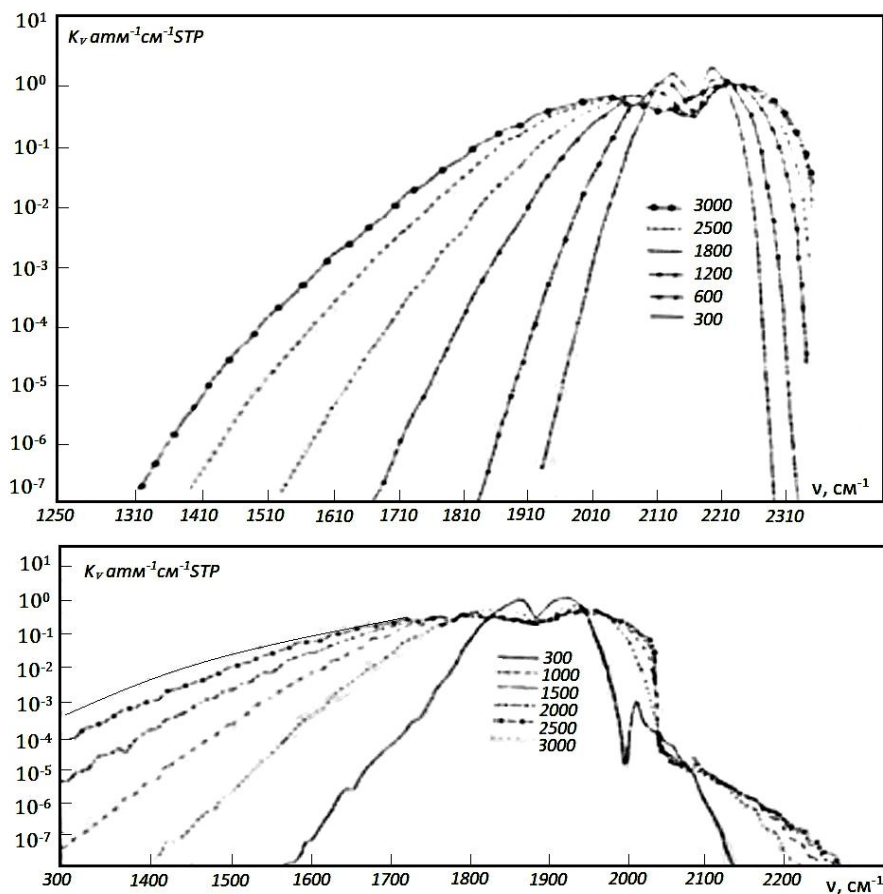


Рис.4. Коэффициент поглощения в основных полосах 4,67 мкм CO (а) и 4,54 мкм NO (б) в диапазоне температур 300–3000 К

Выводы

1. Разработаны высокотемпературные атласы параметров СЛП CO_2 , CO , NO , OH , HCl для расчета их радиационных характеристик по моделям полос поглощения и вычислений методом прямого численного интегрирования тонкой структуры спектров поглощения. Показана возможность параметризации ФСП по двухпараметрическому методу эквивалентных масс, используя данные прямого численного интегрирования по ФСП для различных содержаний ингредиентов, давлений и температур. Для реализации необходимой точности расчетов целесообразна перенормировка СЛП с учетом экспериментальных температурных зависимостей интегральных интенсивностей полос поглощения и спектральных коэффициентов поглощения.

2. Анализ экспериментальных данных по температурной зависимости интегральных интенсивностей КВ-полос поглощения водяного пара [14] свидетельствует о сильном влиянии эффекта ангармонизма потенциальной функции для молекулы H_2O на интегральные интенсивности $S_{\text{и}}$ комбинационных и обертоновых полос. С ростом температуры от 300 до 3000 К $S_{\text{и}}$ возрастают от нескольких до десятков раз. В связи с этим перенормировка интенсивностей спектральных линий поглощения атласов [11, 12, 15-21] с изменением температуры среды распространения излучения на измеренные спектральные коэффициенты поглощения $k_{\Delta\omega}(T)$ необходима. Для основных КВ-полос поглощения интегральная интенсивность $S_{\text{и}}$ от температуры не зависит.

Литература

1. Moskalenko N.I., Zaripov A.V., Loktev N.F., Parzhin S.N., Zagidullin R.A. Trancefer over of nonequilibrium radiation in flames and high – temperature mediums. – Optoelectronics – devices and applications. Intechweb. Croatia. 2010. P. 469-526.
2. Москаленко Н.И., Мирумьянц С.О., Локтев Н.Ф., Мисбахов Р.Ш. Равновесные и неравновесные процессы излучения: высокотемпературные среды, радиационный теплообмен. Монография. Казань: Каз. гос. энег. Ун-т. 2014. 264 с.
3. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И. Парниковый эффект атмосферы и климат. – М.: ВИНТИ. 1984. 264 с.
4. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И. Тепловое излучение планет. – Л.: Гидрометеиздат. 1977. 264 с.
5. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И. Ключевые проблемы исследований планет солнечной системы (Парниковый эффект атмосферы). – М.: ВИНТИ. 1983. 154 с.
6. Moskalenko N.I., Mirumyants S.O., Parzhin S.N., Dodov I.R. Mesuring system for investigation spectra of gas media at high pressures // Journ. Apple. Spectr. 2016. V.83. №3. P. 449-453.
7. Moskalenko N.I., Mirumyants S.O., Parzhin S.N., Dodov I.R. Spectral cryogenic high – aperture multipass gas cells for investigating absorption of radiation by gaseous media // Journ. Appl. Spectr. 2016. V.83. №5. P.868-871.
8. Moskalenko N.I., Zotov O.B., Il'in Yu.A., Parzhin S.N., Khamidullina M.S. Complex investigation of the absorption and emission spectra of carbon dioxide // Russ. Phys. Journ. 2017. V.59. Iss.12. P.2017-2021.
9. Moskalenko N.I., Zaripov A.V., Il'in Yu.A. Investigation of nonequilibrium hydroxyl emission spectra // Russian Phys. Journal/ New York:Springer link. 2010. V.53. №2. P. 107-113.
10. Москаленко Н.И., Паржин С.Н., Хамидуллина М.С. Спектрометрия газовых сред с применением двухлучевой установки на базе спектрофотометра ИКС-24 // Известия Вузов. Проблемы энергетики. 2016. №5-6. С. 99-109.
11. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y. et al. The HITRAN – 2012 molekular spectroscopic database // Journ. Quat. Spectr. Radiat. Transfer. 2013. V.130. P.4-50.
12. Alberti M., Veber R., Manicini M., Ctausen S., Validation of HITEMP – 2010 for carbon dioxide and water vapour at high temperatures and atmospheric pressures in 450-7600 cm^{-1} spectral range // Journ. Quant Spectr. Radiat. Transfer. 2015. T.157. P.14-33.

13. Каюмова Г.В., Москаленко Н.И., Паржин С.Н. Атлас параметров спектральных линий и поглощение излучения атмосферными CO, NO, OH, HCl. – В кн.: «Тезисы докладов V Всесоюзного симпозиума по распределению лазерного излучения в атмосфере». Томск. 1979. Ч.3. С.182-186.

14. Il'in Yu.A., Sadykova M.S. Investigation of the emission and absorption spectra of water vapour // Russian Physics Journal. 2015. V.57. №9. P.1153-1159.

15. Gorden I.E., Rothman L.S., et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database. Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2017. V.203. P.3-69.

16. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Крюков В.Г., Тишин А.П. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергетических установках. –М.: Наука. 1989. 254 с.

17. Alberti M., Veber R., Manicini M., Fateev A., Clausen S. Validation of HITEMP – 2010 for carbon dioxide and water vapor and high temperature and atmospheric pressures in spectral range // Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2015. V.157. P. 14–33.

18. Zak E., Tennyson J., Polyansky O.L. et al. A room temperature CO₂ line list with ab initio computed intensities // Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2016. V.177. P. 31–42.

19. Hill C., Gorden L.E., Kochanov R.V. et al. HITRAN online. An online interface and the flexible representation of spectroscopic data in the HITRAN database // Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2016. V.177. P. 15–42.

20. Devi V.M., Benner D.C., Sun K. et al. Line parameter including temperature dependences of self- and air-broadened line shape of 12C16O₂: 1.6-μm region. Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2016. V.177. P. 117–144.

21. Gorden I.E., Rothman L.S., Hill C. et al. The HITRAN molecular spectroscopic database. Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2017. V.203. P. 3–69.

Авторы публикации

Москаленко Николай Иванович – д. ф.-м. н., профессор, кафедры «Энергетическое машиностроение» Казанского государственного энергетического университета. Email: NikMoskalenko@list.ru.

Додов Ибрагим Русланович – Аспирант, кафедры «Энергетическое машиностроение» Казанского государственного энергетического университета. Email: utisey@gmail.com.

Каюмова Гузель Валеевна – Казанский государственный энергетический университет. Email: Kayumova@mail.ru.

Хаертдинова Алина Рустямовна – магистр, кафедры «Тепловые электрические станции» Казанского государственного энергетического университета. Email: Kh.alina2014@yandex.ru.

Хамидуллина Марьяна Салаватовна – Аспирант Казанского государственного энергетического университета. Email: maryana1125@mail.ru.

Шешуков Евгений Геннадьевич – докт. ф.-м. наук, старший научный сотрудник кафедры «Энергетическое машиностроение» (ЭМ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

References

1. Moskalenko N.I., Zaripov A.V., Loktev N.F., Parzhin N.S., Zagidullin R.A. Transfer over of nonequilibrium radiation in flames and high – temperature mediums. – Optoelectronics – devices and applications. Intechweb. Croatia. 2010. P. 469-526.

2. Moskalenko N.I., Mirumyants S.O., Loktev N.F., Mithbachov R.Sh. Equilibrium and non-equilibrium radiation processes: high-temperature media, radiation heat transfer. Monograph. Kazan: KSPEU. 2014. 264 p.
3. Kondrat'ev K.Ya., Moskalenko N.I. Greenhouse effect of the atmosphere and climate. – M.: All-UISTI. 1984. 264 p.
4. Kondrat'ev K.Ya., Moskalenko N.I. Thermal radiation of planets. – L.: Gidrometeoizdat. 1977. 264 p.
5. Kondrat'ev K.Ya., Moskalenko N.I. Key research problems of the planets of the solar system (Greenhouse effect of the atmosphere). – M.: All-UISTI. 1983. 154 p.
6. Moskalenko N.I., Mirumyants S.O., Parzhin S.N., Dodov I.R. Measuring system for investigation spectra of gas media at high pressures // Journ. Appl. Spectr. 2016. V.83. №3. P. 449-453.
7. Moskalenko N.I., Mirumyants S.O., Parzhin S.N., Dodov I.R. Spectral cryogenic high – aperture multipass gas cells for investigating absorption of radiation by gaseous media // Journ. Appl. Spectr. 2016. V.83. №5. P.868-871.
8. Moskalenko N.I., Zotov O.B., Il'in Yu.A., Parzhin S.N., Khamidullina M.S. Complex investigation of the absorption and emission spectra of carbon dioxide // Russ. Phys. Journ. 2017. V.59. Iss.12. P.2017-2021.
9. Moskalenko N.I., Zaripov A.V., Il'in Yu.A. Investigation of nonequilibrium hydroxyl emission spectra // Russian Phys. Journal/ New York:Springer link. 2010. V.53. №2. P. 107-113.
10. Moskalenko N.I., Parzhin S.N., Khamidullina M.S. Spectrometry of gas media with the use of a two-beam setup based on the spectrophotometer IKS-24 // Proceedings of universities. Energy problems. 2016. №5-6. P. 99-109.
11. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y. et al. The HITRAN – 2012 molecular spectroscopic database // Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2013. V.130. P.4-50.
12. Alberti M., Veber R., Manicini M., Clausen S., Validation of HITEMP – 2010 for carbon dioxide and water vapour at high temperatures and atmospheric pressures in 450-7600 cm⁻¹ spectral range // Journ. Quant Spectr. Radiat. Transfer. 2015. T.157. P.14-33.
13. Kayumova G.V., Moskalenko N.I., Parzhin S.N. The atlas of the parameters of the spectral lines and the absorption of radiation by atmospheric CO, NO, OH, HCl. – In: "Abstracts of the V All-Union Symposium on the Distribution of Laser Radiation in the Atmosphere." Tomsk. 1979. S.3. P.182-186.
14. Moskalenko N.I., Il'in Yu.A., Sadykova M.S. Investigation of the emission and absorption spectra of water vapour // Russian Physics Journal. 2015. V.57. №9. P.1153-1159.
15. Gordon I.E., Rothman L.S., et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database. Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2017. V.203. P.3-69.
16. Alemasov V.E., Dregalin A.F., Kryukov V.G., Tishin A.P. Mathematical modeling of high-temperature processes in power plants. - M.: Science. 1989. 254 p.
17. Alberti M., Veber R., Manicini M., Fateev A., Clausen S. Validation of HITEMP – 2010 for carbon dioxide and water vapor and high temperature and atmospheric pressures in spectral range // Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2015. V.157. P. 14–33.
18. Zak E., Tennyson J., Polyansky O.L. et al. A room temperature CO₂ line list with ab initio computed intensities // Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2016. V.177. P. 31–42.
19. Hill C., Gordon L.E., Kochanov R.V. et al. HITRAN online. An online interface and the flexible representation of spectroscopic data in the HITRAN database // Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2016. V.177. P. 15–42.
20. Devi V.M., Benner D.C., Sun K. et al. Line parameter including temperature dependences of self- and air-broadened line shape of 12C16O₂: 1.6-μm region. Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2016. V.177. P. 117–144.
21. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C. et al. The HITRAN molecular spectroscopic database. Journ. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2017. V.203. P. 3–69.

Authors of the publication

Nikolai I. Moskalenko – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. Email: NikMoskalenko@list.ru.

Ibrahim R. Dodov – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. Email: utisey@gmail.com.

Guzel V. Kayumova – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. Email: Kayumova@mail.ru.

Alina R. Khaertdinova – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. Email: Kh.alina2014@yandex.ru.

Maryana S. Khamidullina – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. Email: maryana1125@mail.ru.

Evgenij G. SHeshukov – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Поступила в редакцию

09 октября 2018 г.