

УДК 629.125:551.521

СПЕКТРОМЕТРИЯ ГАЗОВЫХ СРЕД С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХЛУЧЕВОЙ УСТАНОВКИ НА БАЗЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРА ИКС-24

Н.И. МОСКАЛЕНКО, С.Н. ПАРЖИН, М.С.ХАМИДУЛЛИНА

Казанский государственный энергетический университет

Рассматривается оптическая схема и конструкция спектральной двухлучевой установки с двухлучевой многоходовой газовой кюветой на базе спектрофотометра ИКС-24, позволяющей регистрировать абсолютные спектры поглощения излучения газовыми средами при полной автоматизации измерений npu высоком метрологическом обеспечении результатов выполненных исследований. Многоходовая газовая кювета обеспечивает изменение длины оптического пути в диапазоне 0,6 ÷ 7 м и диапазоне давлений в рабочей камере от 13 до 5·10⁵ Па. Обсуждаются результаты экспериментальных исследований спектров поглощения различных ингредиентов газовой фазы продуктов сгорания при спектральном разрешении $\Delta = 1 \div 10$ см⁻¹ и их применение для анализа ингредиентного состава газовых топлив и продуктов сгорания в энергетических и энерготехнологических агрегатах.

Ключевые слова: спектры поглощения, функция спектрального пропускания, углеводороды, диагностика продуктов сгорания топлив.

Введение

Настоящая работа направлена на разработку спектральной установки с многоходовой газовой кюветой. функционирующей на двухлучевой базе спектрофотометра ИКС-24, и её применение для автоматизированной регистрации абсолютных спектров поглощения газовых сред, которые создаются в рабочей камере. Автоматизация регистрации и обработки результатов измерений позволяет получать абсолютные спектры поглощения, отградуированные по волновым числам в спектральной области 400÷4000 см⁻¹, где расположены наиболее сильные полосы углеводородных соединений, спирта, фенолов, оксидов углерода, азота, серы. Двухлучевая спектральная установка позволяет получать эталонные спектры высокой точности, которые в последующем могут использоваться для параметризации функции спектрального пропускания, качественного и количественного анализа ингредиентного энергетических состава газового топлива И продуктов сгорания в И энерготехнологических агрегатах [1-3].

Технологические выбросы в атмосферу газовых ингредиентов в процессе добычи энергетических топлив, эксплуатации топливного хозяйства, транспорта газового © *Н.И. Москаленко, С.Н. Паржин, М.С. Хамидуллина* Проблемы энергетики, 2016, № 5-6

топлива, атмосферных выбросов продуктов сгорания влияют на процессы радиационного теплообмена в атмосфере, погоду и климат Земли, временные тренды которых проявляются уже в настоящее время [1, 5, 6]. Выбросы в атмосферу СО и NO не оказывают значительного парникового воздействия, но стимулируют химические реакции в атмосфере, приводящие к образованию метана, обладающего сильным парниковым воздействием. Таким образом создается разгоняющий метановый тренд потепления на планете, как и от атмосферных выбросов углеводородов газогидратов, скрытых под океанической толщей и ледяным покровом в зоне вечной мерзлоты [2].

Двухлучевая спектральная установка для исследования поглощения излучения газовыми средами

Разработанная спектральная установка представляет собой сопряженный комплекс спектрофотометра ИКС-24 и двухлучевой многоходовой газовой кюветы МХК-7. Малогабаритная многоходовая двухлучевая газовая кювета предназначена для модернизации спектрофотометра ИКС-24 с целью расширения функциональных возможностей получения спектров поглощения различных чистых и очень чистых газовых ингредиентов в строго контролируемых условиях при больших оптических путях при полной автоматизации откалиброванных по волновым числам абсолютных спектров поглощения. Кроме того, двухлучевая система регистрации автоматически освобождает результаты измерений от помех, обусловленных влиянием сильных полос поглощения атмосферных CO_2 и паров H_2O .

Конструктивно двухлучевая многоходовая кювета выполнена в виде двух совершено идентичных, независимых друг от друга многоходовых кювет, жестко сочленённых винтами при строгом соблюдении расстояния между центрами входных окон кювет, равного 130 мм. Оптическая схема сопряженного двухлучевого спектрального комплекса ИКС-24-МХК-7 показана на рис.1.

Оптическая приставка II вставляется в кюветное отделение спектрофотометра ИКС-24 между осветителем I и монохроматором III. Источник излучения *1*, в качестве которого используется глобар, проецируется сферическими зеркалами 2 и 3 осветителя оптическими устройствами многоходовой кюветы МХК-7 в плоскость И фотометрического клина 14 и компенсирующего клина 13 с увеличением 1,85*. После фотометрического клина 14 пучок сравнения направляется плоским зеркалом 16 и 17 через вырез зеркального сектора 18 модулятора на торическое зеркало 19 и плоское зеркало 20, которое проецирует изображение части фотометрического клина, ограниченного диафрагмой, с увеличением 1,42* на входную щель 22 монохроматора. Пучок образца после компенсирующего клина 13 направляется плоским зеркалом 15 на зеркальную поверхность модулятора, а затем торическим зеркалом 19 и плоским зеркалом 20 – на входную щель монохроматора. Монохроматор спектрофотометра построен по автоколлимационной схеме Литтрова с относительным отверстием 1:5,5. Пройдя входную щель, совмещенную с фокальной поверхностью параболического зеркального объектива 23, параллельный пучок падает на дифракционную решетку 24, разлагающую лучи по волновым числам. Дифрагированный пучок далее падает на зеркальный объектив 23, образующий монохроматическое изображение входной щели на выходной щели 25. Пройдя выходную щель, пучок направляется поворотными плоскими зеркалами 26 и 27 на эллиптическое зеркало 28, которое образует изображение выходной щели с увеличением 0,13* на светочувствительной площадке болометра 29.

Для получения рабочего диапазона спектра при оптимальных энергетических условиях в спектрометре используются две дифракционные решетки. Для работы в области от 4000 до 1650 см⁻¹ применяется дифракционная решетка 300 штр/мм с максимумом концентрации энергии при волновом числе 3000 см⁻¹. Для работы в

области спектра от 1650 до 400 см⁻¹ применяется дифракционная решетка 75 штр/мм с максимумом концентрации энергии при волновом числе 830 см⁻¹.Рабочий порядок дифракционных решеток – первый. Отфильтрование высших порядков спектра, наложившихся на первый рабочий порядок, производится пятью отрезающими на пропускание фильтрами. Смена фильтров в заданных точках рабочего диапазона спектра осуществляется автоматически. Щели монохроматора – симметричные, раскрываются одновременно в пределах от 0,02 до 4,0 мм. Для уменьшения мешающего излучения плоское зеркало 27 выполнено из двух частей: при работе в диапазоне от 670 до 470 см⁻¹ работает пластина из кристалла фтористого лития, срезающая более коротковолновое излучение. Для устранения рассеянного излучения в спектрофотометре установлена система диафрагм.



Рис. 1. Оптическая схема сопряженного спектрального двухлучевого комплекса «ИКС-24-МХК-7»

На рис. 2 показан внешний вид сопряженного двухлучевого спектрального комплекса «ИКС-24-МХК-7» с малогабаритной многоходовой приставкой МХК-7. Кожух кюветы выполнен металлическим с уплотнением из вакуумной резины, позволяющей работать с давлениями от 13,32 Па (1·10⁻¹ мм.рт.ст) до 5·10⁵ Па. Откачка и запуск обеих частей приставки сделаны независимыми друг от друга. Для откачки

приставки используется вакуумный насос 2HBP-5ДМ. Для контроля состояния исследуемой среды и среды в кювете сравнения МХК-7 снабжена ртутным манометром типа МБП с пределом погрешности 0,05гПа, деформационным газоразрядным вакуумметром ВДГ-1, образцовым стрелочным манометром модели 1227 класса 0,25 и ионизационно-термопарным вакуумметром типа ВИТ-2.

На верхней крышке приставки закреплены смотровые окна, а на торцах – механизмы для разворота задних зеркал. Входные и выходные окна являются сменными и изготавливаются из BaF_2 , CaF_2 , KBr, ИКС-25, что полностью обеспечивает работу спектрофотометра ИКС-24 в спектральной области 2,5÷25 мкм (4000÷400 см⁻¹). При сборке приставки МХК-7 все оптические детали обеих частей приставки специально подбирались таким образом, чтобы их коэффициенты отражения и пропускания были одинаковы. Многоходовые части приставки позволяют получить оптические пути от 0,6 до 7,2 м.



Рис. 2. Внешний вид двухлучевого модуля МХК для двухлучевого измерительного комплекса ИКС-24: *1* – многоходовая кювета 1; *2* – многоходовая кювета 2; *3* – запорный вентиль; *4* – механический привод числа прохождений луча; *5* – визуальный контроль числа прохождений;

6 – кюветное отделение спектрофотометра; 7 – монохроматор

Спектральное разрешение регистрируемых спектров поглощения определяется шириной выходной щели монохроматора спектрофотометра ИКС-24. Предельное спектральное разрешение регистрируемых спектров поглощения составляет 0,5 см⁻¹.

Результаты экспериментальных исследований и их анализ

В процессе выполнения экспериментальных исследований осветитель и монохроматор ИКС-24 продувается сухим, очищенным от CO_2 азотом, что позволяет свести к минимуму эффекты воздействия атмосферного CO_2 и водяного пара на регистрируемые спектры газовых компонентов рабочей многоходовой кюветы. Следы поглощения излучения атмосферой компенсируются двухлучевой схемой регистрации спектров, что позволяет измерить эталонные спектры поглощения газовых ингредиентов в строго контролируемых условиях, обеспечивающих чистоту выполненных измерений. При выполнении измерения спектров поглощения углеводородов, переход которых в газовые кюветы с длиной оптического пути $L \le 10$ см. Тонкая структура спектров эталонов в дальнейшем используется для идентификации ингредиентов в атмосферных выбросах, при определении ингредиентного состава продуктов сгорания энергетических топлив [8–10].

Чистые ингредиенты углеводородов естественного изотопного состава, примененные в исследованиях, получены с чистотой {99,90÷99,95}±0,008 (%) по спецзаказу и были поставлены ВНИИУС (г. Казань). На рис. 3–7 показаны примеры регистрации абсолютных спектров поглощения (функций спектрального пропускания (ФСП) $\tau_{\Delta \nu}$) некоторых газовых ингредиентов в основных колебательно-вращательно полосах CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CF₂Cl₂, NH₃. Результаты измерений спектров поглощения использованы для параметризации ФСП τ_{ν} по двухпараметрическому методу эквивалентной массы [11], согласно которому

$$\left(\frac{1}{\ln\tau_{\nu}}\right)^{2} = \left(\frac{1}{\ln\tau_{\nu}}\right)^{2} + \left(\frac{1}{\ln\tau_{\nu}}\right)^{2} + \frac{M}{\ln\tau_{\nu}\cdot\ln\tau_{\nu}},\qquad(1)$$

где

$$\tau_{v} = \exp(-k_{v}\omega), \tag{2}$$

$$\tau''_{\nu} = \exp(-\beta_{\nu}\omega^{m_{\nu}}p_{\beta}^{n_{\nu}}), \qquad (3)$$

 ω – содержание ингредиента на оптическом пути *L*; p_3 – эффективное давление; k_{υ} , β_{υ} , m_{υ} , n_{υ} , n_{υ} , M – параметры ФСП: k_{υ} – в аппроксимации слабого поглощения; β_{υ} , m_{υ} , n_{υ} , n_{υ} – в аппроксимации сильного поглощения; параметр *M* определяет скорость перехода ФСП от аппроксимации слабого поглощения к аппроксимации сильного поглощения. В зависимости от перекрывания спектральных линий для различных газовых ингредиентов параметр *M* варьируется в диапазоне значений $M \in \{0,-1\}$ [11,12]. Параметры ФСП k_{υ} , β_{υ} зависят от температуры среды распространения излучения, и учет неоднородности от эффективного давления и температуры среды на оптическом пути определяется через эквивалентные массы *W* и

W в аппроксимациях слабого и сильного поглощения, алгоритмы выполнения расчетов которых рассмотрены в работах [11–13] для структурно неоднородных по температуре, давлению и химическому составу газовых сред. Параметры ФСП углеводородов, оксидов азота и оксидов серы введены в электронную библиотеку параметризации ФСП. Для примера в табл. 1 приведены параметры ФСП в основных наиболее сильных полосах NO₂. Для столкновений молекул NO₂–NO₂ выявлено сильное влияние индуцированного давлением поглощения (ИДП), даже при низких давлениях $P_{N20} \le 10^5$ Па, обусловленное наведенным квадрупольным моментом при столкновениях

молекул, ИДП также описывается соотношением (1), в котором $\beta_{U} = k_{U}$, m = n = 1, M = -1.

Таблица 1

		-	-					
ν, см ⁻¹	k _U , атм⁻	β _υ	ν, см ⁻¹	k _∪ , атм ⁻	βυ	V, см ⁻¹	k _υ , атм⁻	βυ
	1см-1	-		¹ cm ⁻¹	-		1см-1	
620	0	0	890	0,075	0,06	1655	1,3	1,1
630	0,01	0,008	900	0,043	0,037	1660	0,26	0,21
640	0,019	0,015	910	0,017	0,014	1665	0	0
650	0,045	0,037	920	0	0	2340	0,018	0,015
660	0,12	0,1	1545	0	0	2845	0,036	0,03
670	0,17	0,14	1550	0,39	0,31	2850	0,055	0,045
680	0,26	0,21	1555	0,77	0,62	2855	0,092	0,074
690	0,27	0,23	1560	1,29	0,99	2860	0,2	0,16
700	0,31	0,26	1565	1,6	1,3	2865	0,28	0,22
710	0,37	0,31	1570	3,87	3,1	2870	0,41	0,33
720	0,47	0,39	1575	6,46	5,1	2875	0,61	0,5
730	0,55	0,45	1580	11,62	9,4	2890	0,77	0,62
740	0,47	0,39	1585	15,56	12,1	2895	0,93	0,75
750	0,4	0,32	1590	21,18	17,1	2900	0,98	0,79
760	0,5	0,4	1595	25,56	20,2	2905	0,98	0,79
770	0,57	0,45	1600	27,12	20,9	2910	0,93	0,75
780	0,52	0,42	1605	25,1	19,6	2915	1,1	0,9
790	0,42	0,34	1610	23,8	19,4	2920	1,19	0,98
800	0,35	0,28	1615	17,78	14,4	2925	0,92	0,74
810	0,3	0,24	1617	11,5	9,2	2930	0,5	0,4
820	0,27	0,21	1620	21,2	17,1	2935	0,29	0,23
830	0,26	0,2	1625	33,8	27,2	2940	0,12	0,093
840	0,21	0,17	1630	36,9	29,6	2945	0,039	0,032
850	0,18	0,14	1635	31	26,5	2950	0,01	0,008
860	0,15	0,12	1640	19,66	15,5	2955	0	0
870	0,12	0,1	1645	9,3	7,5			
880	0 107	0.09	1650	31	2.5			

Параметры функций спектрального пропускания NO₂ в основных полосах v_3, v_2 и $v_1 + v_3, m = 0,84, n = 0,2$ и M = -0,8





[©] Проблемы энергетики, 2016, № 5-6



Рис. 4. Измеренные спектры поглощения CF₂Cl₂ (F-12) в спектральной области 1600–1100см⁻¹ при *P*_{CF₂Cl₂}, атм: *1*–0,0039; *2*–0,0078; *3*–0,0156; *4*–0,0313; *5*–0,0625; *6*–0,125;

7-0,25; 8-0,5; 9-1; L = 10 см; T = 295 К







Для многокомпонентной структурно неоднородной среды ФСП определяется соотношением

$$\tau_{\Delta \nu} = \prod_{i} \tau_{i \Delta \nu} \left[L(T) \right], \tag{4}$$

где i – номер газового компонента, Δ – спектральное расширение; T – температура; L – оптический путь в среде. Произведение в соотношении (4) берётся по всем компонентам i, входящим в состав среды,

$$\left| \ln \tau_{i\Delta \nu} \right| = \int_{L} k_{i\nu} \left[L(T) \right] dL , \qquad (5)$$

$$\left| \ln \tau_{i\Delta\nu}^{"} \right| = \left\{ \int \beta_{i\nu}^{1/m_{i}} \left[L(T) \right] P_{i3}^{n_{i}/m_{i}} (L) dL \right\}^{m_{i}}, \qquad (6)$$

$$\left| \ln \tau_{\Delta \nu} \right| = \sum_{i} \left| \ln \tau_{i \Delta \nu} \left[L(T) \right] \right|, \tag{7}$$

$$\tau_{\Delta \nu} = \exp\left[-\sum_{i} \left| \ln \tau_{i \Delta \nu} \left[L(T) \right] \right| \right], \tag{8}$$

$$P_{i3}(L) = P_{N_2} + \sum_k B_{ik} \left[L(T) \right] P_k(L).$$
⁽⁹⁾

Параметризация ФСП газовых ингредиентов выполняется для условий уширения спектральных линий азотом. Учёт воздействия на ФСП уширения спектральных линий при столкновениях молекул компонентов *i* с другими молекулами компонентов *i*, *k* реализуется введением фактора уширения B_{ik} в эффективное $P_{i2}(L)$ (соотношение (9)).

Параметры *B_{ik}* определяются экспериментально или вычисляются по результатам квантовомеханических расчетов полуширин спектральных линий.

Выводы

1. Разработана спектральная двухлучевая измерительная автоматизированная установка для исследований колебательно-вращательных спектров газовых сред в спектральной области $400 \div 2500$ см⁻¹ с пределом спектрального разрешения $\Delta = 0.5$ см⁻¹ в строго контролируемых условиях измерений. Технология выполненных измерений обеспечивает параметризацию ФСП в колебательно-вращательных полосах газовых компонентов энергетических топлив и продуктов сгорания энергетических топлив.

2. Выполнены экспериментальные исследования колебательно-вращательных спектров различных газовых ингредиентов с разрешением $\Delta = 1 \text{ cm}^{-1}$, которые обеспечили определение ингредиентного состава продуктов сгорания различных энергетических топлив [8–10] и атмосферных выбросов продуктов сгорания автомобильного и авиационного транспорта [8–10,14]. Для идентификации ингредиентов газовых сред сложного химического состава предпочтительно использование оптических каналов измерений в окрести канта Q-ветвей колебательно-вращательных полос поглощения излучения газовыми компонентами при спектральном разрешении $\Delta = 1 \div 2 \text{ cm}^{-1}$. Спектральное разрешение спектров поглощения подверженных анализу газовых сред должно соответствовать спектральному разрешению эталонных спектров.

3. Осуществлена параметризация ФСП различных газовых ингредиентов, входящих в состав продуктов сгорания энергетических топлив и земной атмосферы, атмосферных выбросов продуктов сгорания, и определяющих современные изменения климата земной атмосферы.

Summary

The optical scheme and design of spectral dual-beam device with dual-beam multiple-pass gas cellon the basis of the IKS-24 spectrophotometer, allowing to register

absolute ranges of absorption of radiation gas environments at full automation of measurements at high metrological ensuring results of the executed researches is considered. Multiple-pass gas a cell provides change of length of an optical way in range of $0,6\div7$ m and range of pressure in a working chamber from 13 to $5\cdot10^5$ Pa. The results experimental research of products of absorption of various ingredients of a gas phase of products of combustion are discussed at spectral resolution $\Delta=1\div10$ cm⁻¹ and their application for the analysis of ingredient composition of gaseous fuels and combustion products in the energy and power technology units.

Key words: absorption spectra, the spectral transmission function, hydrocarbons, fuels, combustion diagnosis.

Литература

1. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И. Парниковый эффект атмосферы и климат. М.: Итоги науки и техники. Метеорол. и климат. Т.12. 1984. 264 с.

2. Кароль И.Л., Киселев А.А. Атмосферный метан и глобальный климат // Климат. 2004. №7.

3. Москаленко Н.И., Мирумянц С.О. Атлас спектров прозрачности по произвольно ориентированным трассам атмосферы. М: ЦНИИ и ТЭИ, 1979. 494с.

4. Москаленко Н.И., Мирумянц С.О., Локтев Н.Ф., Мисбахов Р.Ш. Равновесные и неравновесные процессы излучения: высокотемпературные среды, радиационный теплообмен. Монография. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2014. 264 с.

5. Kondratyev K.Ya., Moskalenko N.I. The greenhouse effect of planetary atmospheres - NuoveCimento. 1990. V.3. Ser.1. №4. P.436-460.

6. Москаленко Н.И., Сафиуллина Я.С., Садыкова М.С. Зональное моделирование парникового эффекта атмосферы и антропогенных изменений климата // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2014. №3(143). С. 48-59.

7. Москаленко Н.И., Родионов Л.В., Хамидуллина М.С., Афанасьев И.А. Численное моделирование сложного радиационного теплообмена // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2015. №1-2. С. 33-43.

8. Москаленко Н.И., Сафиуллина Я.С., Садыкова М.С., Локтев Н.Ф. Идентификация ингредиентов и определение ингредиентного состава атмосферных выбросов и продуктов сгорания методом тонкоструктурной спектрометрии // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2010. №2. С. 43-54.

9. Москаленко Н.И., Сафиуллина Я.С. Применение метода тонкоструктурной спектрометрии для определения ингредиентного состава продуктов сгорания топлив //Известия вузов. Проблемы энергетики. 2009. № 11-12. С.22-32.

10. Москаленко Н.И., Сафиуллина Я.С., Садыкова М.С. Моделирование антропогенных воздействий на климат // Техника и технологии в XXI веке: современное состояние и перспективы развития: монография. Кн. 4. Новосибирск: ЦРНС, 2009. С.155-184.

11. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И. Тепловое излучение планет. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 264 с.

12. Москаленко Н.И., Загидуллин Р.А., Зарипов А.В., Локтев Н.Ф. Моделирование радиационного теплообмена с учетом неравновесности и селективности излучения в топках энергетических котлов тепловых электрических станций. І. Математическая модель. // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2012. №1-2. С.23-33.

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

14. Москаленко Н.И., Додов И.Р., Локтев Н.Ф. Применение метода тонкоструктурной спектрометрии для определения ингредиентного состава атмосферных выбросов авиационных

турбинных двигателей // Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках: Труды XX Школы-семинара молодых ученых и специалистов. М.: Изд. дом МЭИ, 2015. С.229-232.

Поступила в редакцию

05 мая 2016 г.

Москаленко Николай Иванович – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Котельные установки и парогенераторы» (КУПГ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Паржин Сергей Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры «Котельные установки и парогенераторы» (КУПГ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Хамидуллина Марьяна Салаватовна – соискатель кафедры «Котельные установки и парогенераторы» (КУПГ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел. 8-904-666-11-25. E-mail: maryana1125@mail.ru.