The Usage of Optical 3D Spectroscopy and Color Speed Cinematography for Investigation into Nonstationary Combustion

N.M. Rubtsov¹, A.N. Vinogradov², A.P.Kalinin³, A.I.Rodionov⁴, I.D.Rodionov⁴, K.Ya. Troshin⁵, G.I. Tsvetkov¹, V.I.Chernysh¹

 ¹ Institute of Structural Makrokinetics and materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow region, Chernogolovka, 142432, Russia
 ² Department of physics M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia
 ³ A.Yu. Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119526, Russia
 ⁴ Joint Stock Company "Reagent" Research and Development Center, Moscow, 119991, Russia
 ⁵ N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia

Abstract

The paper is aimed at the consideration of gaseous combustion instabilities in nonstationary regimes. The main attention is devoted to application of color speed cinematography and 3D optical spectroscopy, which allows recording optical spectra intensity dependence on time, the wavelength and coordinate.

Keywords: combustion, nonstationary, flame front, 3D optical spectroscopy (hyperspectrometer), color speed cinematography.



a – video frame of the cellular combustion of stoichiometric mixture of n-pentane with air + 10 % CO_2 + 1 % CCl_4 at 1 atm; b – the RGB hyperspectrum image in pseudocolor Blue; c – emission spectrum in the point 1

УДК 681.785.235 541.126

Использование метода гиперспектральной съемки и цветной скоростной киносъемки для изучения горения в нестационарных и неустойчивых режимах

Н.М. Рубцов¹, А.Н. Виноградов², А.П. Калинин³, А.И. Родионов⁴, И.Д Родионов⁴, К.Я. Трошин⁵, Г.И. Цветков¹, В.И.Черныш¹

 ¹ Институт Структурной Макрокинетики и Проблем Материаловедения РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, 142432, Институтская ул., 8
 ² МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Россия, Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, 1
 ³ Институт проблем механики им. А.Ю.Ишлинского, Российской академии наук, Россия, Москва, 119526, проспект Вернадского, 101
 ⁴ ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4
 ⁵ Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4

Аннотация

Работа посвящена рассмотрению горения в нестационарных и неустойчивых режимах. Большое внимание уделено использованию метода цветной скоростной и 3D оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты для установления особенностей указанных процессов.

Ключевые слова: горение, нестационарный, фронт пламени, гиперспектрометр, цветная скоростная видеокамера

1. Введение

В реальных условиях процессы газофазного горения протекают в условиях нестационарных течений, колебаний плотности и давления, т.е. носят нестационарный характер [1]. Как показано Л.Д. Ландау, плоское пламя с гидродинамической точки зрения должно быть неустойчивым [2]. Данная работа посвящена рассмотрению горения в нестационарных и неустойчивых режимах. Основное внимание уделено использованию методов цветной скоростной киносъемки и 3D оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты для установления особенностей указанных процессов.

Неустойчивые режимы проявляются в процессах горения в различных формах и могут быть классифицированы как термодиффузионные, гидродинамические и термоакустические.

Термодиффузионная неустойчивость наблюдается в пламенах, в которых скорости передачи тепла и диффузии различаются, т.е. $Le \neq 1$ (число Льюиса $Le = D/\alpha$, где D – коэффициент диффузии компонента, определяющего процесс горения; α – коэффициент температуропроводности). Такая неустойчивость приводит, например, к ячеистому характеру распространения пламен в бедных водородо-воздушных и водород-кислородных смесях [3–5].

Гидродинамическая неустойчивость определяется разницей в плотностях сгоревшего и несгоревшего газа, связанной с тепловым расширением продуктов реакции и также в определенных условиях может привести к возникновению ячеистых структур на фронте пламени (ФП) [6–8].

Термоакустическая неустойчивость определяется резонансной связью между нестационарным режимом горения и акустическими модами реактора. Нестационарное выделение тепла приводит к генерации акустических колебаний, которые, отражаясь от стенок реактора, взаимодействуют с процессом горения. Поскольку горение чувствительно к изменению условий течения газа, то, если фаза между акустическими колебаниями и нестационарным горением удовлетворяет определенным условиям, возникает обратная связь и, соответственно, нестабильность горения. Критерий возникновения этой неустойчивости предложен Релеем и заключается в том, что акустические колебания поддерживаются, если максимум тепла сообщается колеблющемуся газу в момент его максимального сжатия [9].

Характер осуществления химического превращения при неустойчивом горении представляет собой актуальную задачу, как с точки зрения теории, так и в практических приложениях, связанных как с интенсификацией горения, так и с вопросами взрывобезопасности. Экспериментально этот вопрос решён для случая термодиффузионой неустойчивости, для чего потребовалось провести эксперименты в условиях невесомости на МКС. В работе [10] впервые экспериментально показано, что при наличии неустойчивостей, имеющих термодиффузионную природу (бедные смеси водорода с кислородом), в условиях невесомости существует режим возникновения отдельных изолированных неподвижных ячеек горения, т.е. отдельных "химических реакторов" в горючей среде. В связи с этим отметим, что более чем 50 лет назад Зельдович [4] показал, что стационарный нагрев и уравнения сохранения массы допускают решение, соответствующее стационарному сферическому пламени, хотя те же самые управляющие уравнения в несферической геометрии допускают решение в виде волны горения. В простейшем случае сферической геометрии, решения стационарных уравнений свободной конвекции для температуры Т и химических частиц *C*: $\nabla^2 T = 0$ и $\nabla^2 C$ имеют форму $c_1 + c_2/r$, где c_1 и c_2 – константы. Эта форма удовлетворяет требованию что T и Y ограничены при $r \rightarrow \infty$. Для цилиндрической и плоской геометрии соответствующие решения имеют вид $c_1 + c_2 \ln(r)$ и $c_1 + c_2 r$, соответственно, которые, очевидно, не ограничены при $r \to \infty$. По этой причине теория допускает устойчивые решения для шара пламени, но не, скажем, "цилиндра пламени". Именно эти устойчивые шары пламени, предсказанные Я.Б. Зельдовичем, были обнаружены в [10].

Несмотря на то, что внутренняя гидродинамическая неустойчивость плоского пламени была признана в течение почти столетия, и что первые попытки аналитического описания были выполнены более чем пятьдесят лет назад, данные по экспериментальным измерениям скоростей роста возмущений плоского пламени стали появляться в литературе сравнительно недавно. Одна из причин этого связана с экспериментальной трудностью управления первоначально плоским фронтом пламени заранее перемешанных смесей в режиме, в котором плоский фронт неустойчив. Прямая экспериментальная проверка гипотезы Ландау была выполнена в [11]. Отметим, что ФП не характеризуется лишь одной характеристической частотой, но набором частот, что обусловливает существование областей нестабильности пламен, часто проявляющихся в возникновении ячеистых структур при горении [2-5]. Важной особенностью является то, что границы области нестабильности смещаются с возрастанием акустической амплитуды, т.е. можно стабилизировать плоский ФП в отношении гидродинамической неустойчивости с помощью внешнего акустического поля. В [11] описан эксперимент, в котором скорость роста ячеистых структур на границе плоского пламени была непосредственно измерена. Плоскую форму неустойчивого фронта ламинарного пламени поддерживали посредством наложения акустического поля. Скорость роста двухмерных возмущений во времени наблюдали после выключения акустического поля. Таким образом, экспериментально проверить гипотезу Ландау удалось при наложении внешнего фактора – акустического поля. Этот эксперимент также иллюстрирует взаимосвязь основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен – гидродинамического и акустического [9].

В экспериментах со сферическим ФП возможны условия, в которых на определенной стадии распространения ФП может реализоваться невозмущенный режим, так как возмущения сферического ФП развиваются медленнее, чем плоского пламени [12]. Возникновение неустойчивости сферического пламени имеет специфику, связанную с тем, что у него непрерывно растет площадь поверхности фронта. Если возмущения на сферическом ФП увеличиваются медленнее, чем по линейному закону, по которому растет радиус сферы в целом, ФП со временем выглаживается, несмотря на увеличение абсолютной величины амплитуды искривлений; свойства пламени при этом приближаются к свойствам невозмущения растут во времени медленнее, чем у плоского пламени [12]. Однако после того как ФП теряет сферическую форму, например, при распространении в цилиндрическом канале, условия для быстрого роста поверхности ФП исчезают и должна проявиться неустойчивость, предсказанная Л.Д. Ландау [2]. В таком эксперименте не требуется внешней стабилизации пламени, поскольку исходный сферический ФП до момента касания стенок реактора является изначально невозмущённым.

В настоящей работе на примере горения смесей н-пентана с воздухом исследовано пространственное распространение ФП в бомбе постоянного объема в условиях, когда ФП теряет сферическую форму, и проявляется гидродинамическая неустойчивость плоского фронта пламени по Ландау. Мы полагали, что торможение ФП и продуктов реакции при касании стенки ФП будет сопровождаться возникновением неустойчивости горения; при этом дополнительной причиной неустойчивости горения в наших условиях будет вплеск холодного газа из магистралей и его воспламенение, а также усиление акустических колебаний, многократно проходящих через ФП.

С целью установления особенностей описанного режима неустойчивого горения в настоящей работе методами цветной скоростной киносъёмки и оптической 3D спектроскопии исследовано пространственное распространение ФП стехиометрических смесей нпентана с воздухом в присутствии добавок инертного газа, при 1 атм. и начальной температуре 298 К в бомбе постоянного давления. Отметим, что в стехиометрических пламёнах смесей, разбавленных инертным газом, не следует ожидать возникновения неустойчивостей ни термодиффузионной (нет большого различия в коэффициентах переноса) ни термоакустической (нормальная скорость распространения пламени невелика) природы.

2. Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в цилиндрическом реакторе объемом 2826 см³ из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженном съемными крышками и окном из оптического кварца на торце (рис. 1).

На рис. 1, а показана фотография установки для изучения горения где: 1 – реактор из нержавеющей стали, 2 – оптическое кварцевое стекло, 3 – линия, по которой проводилась гиперспектральная съемка, ширина которой порядка 1 мм. На рис. 1, б приведена схема этой установки где: 1 – реактор, 2 – электронагреватель, 3 – теплоизоляция, 4 – вентили, 5 – смеситель, 6 – оптическое окно, 7 – цифровая кинокамера, 8 – гиперспектрометр, 9 – датчик давления, 10 – система регистрации информации на основе АЦП и компьютера, 11 – цифровой милливольтметр, 12 – система искрового зажигания. В центре реактора располагались электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм.

Эксперименты проводились в следующей последовательности. Заранее приготовленную в баллоне горючую смесь заданного состава напускали в реактор до нужного давления и затем проводили инициирование воспламенения искрой (1.5 Дж).



Рис. 1. а – фотография экспериментальной установки для изучения горения; б – блок-схема экспериментальной установки

Регистрация воспламенения и распространения $\Phi\Pi$ осуществлялась через оптическое окно гиперспектрометром и цветной скоростной кинокамерой (рис. 2) Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – $60 \div 1200 \text{ c}^{-1}$). Полученные данные записывались в память компьютера, и затем проводилась их обработка.



Рис. 2. Использование скоростной видеокамеры для съемки процесса горения

Спектроскопические измерения проводились с использованием 3D спектрометра (гиперспектрометра), позволяющего одновременно осуществлять измерение спектральной и пространственной координат [13, 14]. Гиперспектрометр (типа push broom) в один и тот же момент времени регистрирует узкую полосу на зондируемом объекте. Регистрация производится на двухмерную фотоприемную матрицу, по одной координате которой отсчитывается пространственная координата, а по другой спектральная (длина волны). Формирование изображения узкой полосы на зондируемом объекте производится посредством щели диафрагменного узла гиперспектрометра. Так как съем данных с фотоприемной матрицы гиперспектрометра производится с частотой кадров до 300 Гц, то, таким образом, регистрируется временная зависимость спектров излучения процесса горения. В данной работе проводилась одновременно как видеосъемка горения видеокамерой, так и регистрация гиперспектрометром процесса горения, и в дальнейшем сравнивались полученные данные. Для измерения использовался гиперспектрометр ВИД-ИКЗ [14], внешний вид которого приведён на рис. 3, а его конструкция показана на рис. 4.



Рис. 3. Гиперспектрометр ИК-ВИДЗ (1) на поворотном устройстве (2)



Рис. 4. Конструкция гиперспектрометра ВИД-ИКЗ (1 – входной объектив, 2 – диафрагменный узел со щелью, 3 – коллиматор, 4 – диспергирующий элемент, 5 – проекционный объектив, 6 – фотоприемная матрица)

Характеристики гиперспектрометра приведены в Таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	Характеристика	ВИД –ИКЗ	
1	Спектральный диапазон, мкм	$0.4 \div 1.0$	
2	Угловое поле, град	35	
3	Пространственное разрешение с высоты 1 км, м	от 0.3	
4	Число каналов	до 500	
5	Частота кадров, 1/с	до 70	
6	Масса, кг	3.2	
7	Габариты (Д \times Ш \times В), мм ³	$425 \times 230 \times 84$	

Характеристика гиперспектрометра ВИД-ИКЗ



На рис. 5 поясняется процесс гиперспектральной съемки процесса горения и взрыва и получаемые результаты (получение 3D спектров).

Рис. 5. Получение 3D спектров

Схема прохождения лучей в гиперспектрометре показана на рис. 5, а (номера объектов соответствуют номерам рис. 4). Поле зрения спектрометра обеспечивало обзор узкой полоски вдоль окна (красная линия 3 на рис. 1). На рис. 5, б показаны гиперспектральные данные (гиперкуб) в псевдоцветах RGB (по горизонтали – пространственные координаты красной полосы, а по вертикали – зависимость от времени съемки). На рис. 5, в показан спектр излучения в одной из точек гиперкуба (зависящий от положения на линии съемки и времени). Более подробное описание процесса проведения гиперспектральной съемки можно найти в работе [14].

Перед каждым опытом реактор откачивали с использованием форвакуумного насоса 2HBP-5Д. Давление в реакторе контролировали образцовым манометром и вакуумметром. Газы H₂, н-пентан (н-C₅H₁₂), Ar, CO₂, CCl₄ использовали марки "охч". Четыреххлористый углерод CCl₄ использовали в качестве ингибитора горения н-пентана.

Эксперименты в реакторе из нержавеющей стали проводили с предварительно приготовленными смесями 40 % H_2 + воздух + (0÷1%) CCl₄ и стехиометрическими смесями нпентана (н-C₅H₁₂) с воздухом, разбавленными аргоном (Ar) или углекислым газом (CO₂) при общем атмосферном давлении. Добавки Ar к заранее приготовленной стехиометрической смеси (2.5 % C₅H₁₂ – 97.5 % воздух) составляли 15%, CO₂ – 10%, добавки CCl₄ к разбавленной стехиометрической смеси н-пентана с воздухом составляли до 2 %.

3. Результаты и обсуждение экспериментов

В предварительных экспериментах со смесями 40 % H_2 с воздухом было установлено, что в согласии с [5] добавки CCl₄ в количестве до 2 % к этой смеси заметно не влияют ни на скорость распространения фронта пламени, ни на спектр излучения ФП в видимой области. Поэтому для презентации в настоящей работе была выбрана наиболее наглядная пара "фильм – спектр" для водородо- воздушной смеси. На рис. 6 показаны отдельные кадры видеофильма горения смеси 40% H_2 с воздухом и добавкой 1 % CCl₄ при давлении 1 атм. в реакторе из нержавеющей стали с частотой кадров 600 с⁻¹. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Горение инициировалось искрой в геометрическом центре реактора. На рис. 7–9 представлены кадры скоростной киносъемки распространения ФП смесей н-пентана с воздухом для различных составов горючих смесей. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при киносъемке. На этих кадрах после момента инициирования наблюдается стационарное распространение фронта пламени (ФП) до момента касания боковой поверхности реактора. Видно, что ФП деформируется вблизи отверстий газоподводящих магистралей (рис. 7, кадр 31; рис. 9, кадр 50).

Дальнейшее распространение ФП продолжается в цилиндрической части реактора в направлении торца. При этом наблюдается инжекция холодной горючей смеси из объема магистралей в продукты горения в реакторе (рис. 8).

При переходе к режиму горения в цилиндре в разбавленных Ar или $CO_2 + CCl_4$ смесях на поверхности ФП возникают возмущения в виде ячеек. Действительно, на этапе сферического пламени радиус ФП растет так быстро, что на этом фоне неустойчивость не развивается, ФП не возмущен [12]. На этапе же распространения вдоль реактора возникает гидродинамически неустойчивое плоское пламя, как и предсказывает теория [2]. Эта неустойчивость, как видно из рис. 8 и 9, выражается в образовании ячеистых структур на фронте пламени.



Рис. 6. Результат покадровой обработки киносъемки смеси 40 % $\rm H_2$ с воздухом и добавкой 1 % $\rm CCl_4$



Рис. 7. Результат покадровой обработки киносъемки процесса распространения сферического фронта пламени стехиометрической смеси пентана с воздухом и 10 % CO₂



Рис. 8. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени для смеси 80 % $(C_5H_{12}+O_2)_{\rm crex}+20$ % Ar



Рис. 9. Результат покадровой обработки киносъемки процесса распространения сферического фронта пламени стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10 % CO₂ + 1 % CCl₄

Образование ячеек характерно для определенной степени разбавления инертной добавкой – в быстрогорящих (не разбавленных инертным газом) смесях ячейки не регистрируются. В пламёнах горючих смесей, разбавленных аргоном, ячеистые структуры располагаются неподвижно в пространстве, при этом размер ячеек слабо растет (рис. 8). С увеличением степени разбавления стехиометрической смеси и использовании углекислого газа и CCl₄ вместо аргона в качестве разбавителя ячеистые структуры смещаются в направлении силы тяжести. Размер ячеек стабилизируется, т.е. можно убедиться, что их распределение по размерам до конца горения остается практически постоянным, при этом горючая смесь догорает вблизи нижней части реактора (см. рис. 9).

Проведем качественное рассмотрение распространения пламени в двухмерном канале на примере плоской задачи в проекции "вид сбоку" с целью сопоставления результатов оценочного расчета с экспериментальными и установления дальнейших направлений модификации расчёта. При этом будут рассмотрены как взаимодействие ФП с торцевой стенкой реактора, так и переход ФП круговой формы к распространению в плоском канале при инициировании точечным источником. Как указано выше, и как известно из литературы [16], взаимосвязь основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен – гидродинамического и акустического, можно учесть при рассмотрении уравнений Навье – Стокса для сжимаемой среды в акустическом приближении (что соответствует существенно дозвуковым пламенам).

Сделаем несколько важных замечаний. Хорошо известно, что теоретические расчеты процессов горения, проведенные на основе кинетических схем, содержащих сотни элементарных реакций, не обладают предсказательной силой. Действительно, подавляющее большинство констант скоростей и их температурных коэффициентов недостаточно точны, чтобы на основании расчетов с такими погрешностями делать достоверные выводы. Обычно величина погрешности экспериментального определения констант скоростей составляет от 50% до двух порядков – и это в случае экспериментального определения. С другой сто-

роны, остается нерешенным вопрос о полноте используемого кинетического механизма, т.е. не упущена ли какая-либо важная реакция, влияющая на параметры воспламенения и горения.

Более того, поскольку для решений уравнений Навье – Стокса в сжимаемой реагирующей среде отсутствуют теоремы единственности, то соответствие вычисленных профилей, например, промежуточных реагентов экспериментальным не является аргументом в пользу согласия расчета с опытом, поскольку может существовать несколько наборов определяющих параметров, описывающих те же профили (пока не доказано обратного). В этом смысле приведенное ниже рассмотрение уравнений Навье – Стокса в реагирующей среде носит только качественный характер. Именно в силу отсутствия доказательств единственности решений для подобного типа систем уравнений мы не рассматриваем детальный кинетический механизм, но ограничиваемся одной активированной реакцией или простейшим цепным механизмом (см. ниже).

Таким образом, сравнение регистрируемой картины движения фронта свечения и результата расчета, выполненной без привлечения детального кинетического механизма в доступной на сегодня форме, возможно только качественно – по тенденции изменения скорости движения фронта, а именно границы раздела исходной – "свежей" и активно реагирующей среды, а также характера этой границы – степени ее "гладкости" и возмущений её структуры.

Безразмерные уравнения Навье – Стокса для сжимаемой среды в приближении малого числа Маха были предложены в [16–20]. Индексы t, x, y, z означают дифференцирование по t, x, y, z.

$$\begin{split} \rho T &= P, \\ \rho_{t} + (\rho u)_{x} + (\rho v)_{y} + (\rho w)_{z} = 0, \\ \rho \left(u_{t} + uu_{y} + uu_{x} + wu_{z}\right) + \frac{P_{x}}{\gamma M^{2}} = \frac{1}{\mathrm{Fr}} + \mathrm{Sc} \left(\nabla^{2} u + \frac{1}{3} K_{x}\right), \\ \rho \left(v_{t} + vv_{y} + uv_{x} + wv_{z}\right) + \frac{P_{y}}{\gamma M^{2}} = \frac{1}{\mathrm{Fr}} + \mathrm{Sc} \left(\nabla^{2} v + \frac{1}{3} K_{y}\right), \end{split}$$
(I)
$$\rho \left(w_{t} + uw_{x} + vw_{y} + ww_{z}\right) + \frac{P_{z}}{\gamma M^{2}} = \frac{1}{\mathrm{Fr}} + \mathrm{Sc} \left(\nabla^{2} w + \frac{1}{3} K_{z}\right), \\ \rho \left[T_{t} + uT_{x} + vT_{y} + wT_{z}\right] - \frac{(\gamma - 1)P_{t}}{\gamma} - (\gamma - 1)M^{2} \left[P_{t} + uP_{x} + vP_{y} + wP_{z}\right] = \nabla^{2}T + \beta_{l}W, \\ \rho \left[T_{t} + vT_{x} + uT_{y} + wT_{z}\right] - \frac{(\gamma - 1)P_{t}}{\gamma} - (\gamma - 1)M^{2} \left[P_{t} + uP_{x} + vP_{y}\right] = \nabla^{2}T + \beta_{l}W, \\ \rho \left[C_{t} + uC_{x} + vC_{y} + wC_{z}\right] = \nabla^{2}C - \beta W, \\ W = (1 - C)\exp(\zeta - \zeta/T), \end{split}$$

где $K = u_x + v_y + w_z$ – член, учитывающий вязкую диссипацию; σ^2 – трехмерный оператор Лапласа; $P(x, y, t) = P_0(t) + \gamma M^2 p_2(x, y, t) + O(M^3)$, где $P_0(t)$ – статическое давление, которое рассчитывается на основе законов сохранения [17]; $p_2(x, y, t)$ – динамическое давле-

ние: (u, v, w) – компоненты скорости в направлениях (x, y, z) соответственно; ρ – плотность; *Т* – температура. Химическая реакция представлена одностадийной реакцией Аррениуса первого порядка; Р – давление; С – концентрация реагирующего вещества; 1–С – степень превращения; ζ – безразмерный коэффициент, имеющий смысл E/R, где E – энергия активации, R – газовая постоянная. Безразмерный параметр – критерий Шмидта Sc = v/D, где *D* – коэффициент диффузии, *v* – кинематическая вязкость; *γ* – отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме; β_1 характеризует выделение тепла на единицу концентрации С; β – кинетический коэффициент (пропорциональный второму числу Дамкёлера [19]). Плотность, температура, давление и концентрация обезразмерены с использованием начальных значений $\rho_0 = 0.001 \, \text{г/cm}^3$ [5], $T_0 = 1$, $P_0 = \rho_0 T_0$, $\zeta = 10.5$, $\gamma = 1.4$, $\beta = 0.2, \beta_1 = 0.3, C_P = 0.3$ кал/г.град [5] и $C_0 = 0$, соответственно. Число Льюиса полагается равным Le=1, что предполагает равенство Sc=Pr, где $Pr = \rho_0 C_p v / \lambda$, λ – коэффициент теплопроводности и С_p – теплоемкость при постоянном давлении. Масштабы длины и скорости определены как $l_d^2 = Dt_d$ и $U_d = l_d/t_d$, соответственно. Тогда число Рейнольдса с учетом выбора l_d и U_d имеет вид Re = $l_d U_d / \nu = 1/Sc$. Число Фруда Fr = U_d^2/gl_d , где g – ускорение свободного падения, принимали равным 0.07. Число Маха определено как $M = U_d/c_0$ и принято равным 0.025, где c_0 – скорость звука. Очевидно, если M = 0, то колебания давления отсутствуют. При $M \rightarrow 0$ исходное значение среднего давления P_0 становится намного выше, чем среднее значение $ho_0 U_d^2$ для колебаний давления около среднего давления P₀. Поле скоростей в зависимости от градиента давления определено этими колебаниями давления вокруг его среднего значения. Если используется стандартное представление давления, тогда обычная замена переменных $P = P_0 p$ приводит к появлению фактора $1/M^2$ в члене grad *p* в уравнении импульса [16, 17, 20].

Будем рассматривать двухмерную задачу и исключим координату z

$$\rho T = P \,, \tag{a}$$

$$\rho_t + (\rho v)_v + (\rho u)_x = 0, \tag{6}$$

$$\rho \Big[u_t + v u_y + u u_x \Big] + \frac{P_y}{\gamma M^2} = \frac{1}{\mathrm{Fr}} + \mathrm{Sc} \Big(\nabla^2 v + \frac{1}{3} K_y \Big), \tag{B}$$

$$\rho\left(v_t + vv_y + vu_x\right) + \frac{P_x}{\gamma M^2} = \frac{1}{\mathrm{Fr}} + \mathrm{Sc}\left(\nabla^2 u + \frac{1}{3}K_x\right) \tag{II}$$

$$\rho \Big[T_r + v T_y + u T_x \Big] - \frac{(\gamma - 1)P_t}{\gamma} - (\gamma - 1)M^2 \Big[P_t + u P_x + v P_y \Big] = \nabla^2 T + \beta_1 W, \quad (\mathbf{A})$$

$$\rho \Big[C_t + v C_y + u C_x \Big] = \nabla^2 C - \beta W, \qquad (e)$$

$$W = (1 - C) \exp\left(\zeta - \frac{\zeta}{T}\right),\tag{w}$$

$$P_{tt} - \frac{1}{M^2 \nabla^2 P} = q \left(C_p - 1 \right) \beta_1 W_t,$$
(3)

где $\nabla^2 = (\cdot)_{yy} + (\cdot)_{xx}$ – двумерный лапласиан; $K = v_y + u_x$, $P_{tt} = \frac{D^2 P}{Dt^2}$, $\frac{D(\cdot)}{Dt}$ – материальная

производная. В расчетах принималось, что значения давления удовлетворяют волновому уравнению (последнее уравнение системы (II)), которое в допущении малых возмущений, вносимых волной, можно получить из уравнений неразрывности и сохранения импульса с учетом внутренних источников энергии и в пренебрежении членами, имеющими порядок $1/M^4$ [16, 17, 21, 22].

В ряде расчетов скорость реакции задавалась не уравнением Аррениуса, а с помощью простейшего цепного механизма

$$C \rightarrow 2n \cdots w_0$$
 и $m + C \rightarrow 2n +$ продукты,

описываемого законом Аррениуса. В этом случае уравнения (е) и (ж) системы (II) заменялись на следующие уравнения:

$$\rho \Big[C_t + v C_y + u C_x \Big] = \nabla^2 C - \beta n W,$$

$$\rho \Big[n_t + v n_y + u n_x \Big] = \nabla^2 n + 2\beta n W,$$

$$W = C \exp \left(\zeta - \frac{\zeta}{T} \right)$$

Начальное условие для концентрации исходного вещества изменяется на $C_0 = 1, n_0 = 0$.

Поскольку последнее уравнение (3) системы (II), описывающее волновые процессы в движущейся неоднородной среде с внутренними источниками тепла, получают с использованием уравнения неразрывности и уравнения сохранения количества движения ($q = l_d^2/U_d^4\rho_0$) – параметр, возникающий при приведении системы уравнений к безразмерному виду и в последующем качественном расчете положенный равным единице), то система (II) переопределена. Для того, чтобы количество уравнений соответствовало количеству неизвестных, из системы (II) при дальнейшем анализе исключили уравнение первого порядка (б). Использование уравнения (3) обеспечивало существенное ускорение расчетов, проведенных в настоящем параграфе, в рамках использованного в настоящей работе порграммного пакета.

Решение этой задачи осуществляли методом конечных элементов с помощью пакета программ (FlexPDE 6.08, A Flexible Solution System for Partial Differential equations, 1996-2008 PDE Solutions inc. [23]). Систему уравнений (II) решали в квадратной области. На левой границе ступенькой задавали условие инициирования T = 10 (начальная безразмерная температура T = 1) (рис. 10). На границах области задавали dC/dx=0, dC/dy=0, n=0 и условие конвективного теплообмена $dT/dt = T - T_0$, u=0, v=0, $d\rho/dx=0$, $d\rho/dy=0$. На рис. 10 приведены результаты качественного расчёта взаимодействия ФП в плоском канале с торцевой стенкой с целью установления влияния силы тяжести на эволюцию ячеистых структур и сравнения полученных качественных результатов с экспериментом. На этом рисунке время в секундах дано под каждым "кадром", верхний ряд изображения относится к отсутствию гравитации. На каждом "кадре" нижнего ряда гравитация направлена сверху вниз. В нижнем ряду представлена шкала безразмерных температур. При этом для сокращения времени расчета задано не точечное инициирование, а инициирование участком противоположного торца. Из рис. 10 видно, что после инициирования слева направо распространяется стационарная волна горения.

При подходе волны горения к правому торцу возникает ячеистая структура, которая при g=0 перемещается однородно слева направо; размер ячеек со временем немного увеличивается. При наличии силы тяжести (нижняя строка изображений на рис. 10) видно, что

ФП сначала приближается к "верхней" части правой границы расчетной области и только затем к "нижней" ее части. Соответственно ячеистая структура перемещается "сверху вниз", в качественном согласии с экспериментом (рис. 10).



Рис. 10. Рассчитанные зависимости двухмерного температурного поля от времени при распространении фронта пламени к стенке канала

Из рис. 10 (верхний ряд изображений) можно сделать также вывод, что в случае, если скорость пламени достаточно велика (увеличение величины Re), то сила тяжести не "успевает" воздействовать на распространение пламени (т.е. формально имеет место $g \approx 0$), и должна наблюдаться неподвижная ячеистая структура со слабо растущим размером ячеек. Это также находится в качественном согласии с экспериментом (см. рис. 8).

При анализе кинетики горения, задаваемой цепным механизмом, результаты расчета те же, что и приведенные на рис. 10, при величине $\zeta = 7$, т.е. в согласии с [5] эффективная энергия активации процесса, протекающего по цепному механизму, меньше, чем для молекулярной реакции, описываемой законом Аррениуса. Таким образом, закономерности эволюции наблюдаемой на опыте ячеистой структуры очевидным образом зависят от вида функции тепловыделения, которая определяется кинетическим механизмом реакции.

Очевидно, что для перехода к описанию количественных закономерностей образования регулярных структур на ФП необходим анализ трехмерной модели. Вместе с тем, результаты двухмерного моделирования находятся в качественном согласии с отмеченной выше взаимосвязью основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен – гидродинамического и акустического, поскольку для интерпретации, наблюдаемой в наших экспериментах ячеистой структуры при взаимодействии ФП со стенкой требуется учет как гидродинамических, так и акустических параметров горящего газа.

Полученные данные в согласии с изложенным во Введении указывают на газодинамическую природу наблюдаемой в наших экспериментах ячеистой структуры ФП в конце горения. Таким образом, режим ячеистого горения вызван газодинамической неустойчивостью, присущей плоским пламенам [2]. Необходимо отметить тот факт, что зависимость структуры ФП и роль этой структуры в эволюции фронта пламени в реакционноспособной газовой среде от начальных условий, в частности от размера реакционного объема, до сих пор недостаточно исследованы и требуют дальнейшего изучения в условиях больших объемов.

Укажем, что проведенное выше численное моделирование позволило лишь установить гидродинамическую природу неустойчивости пламени, однако не позволяет выявить

особенности горения в каждой отдельной ячейке, в частности, в связи с условностью рассмотренной при моделировании кинетики реакции.

Этот вопрос решался экспериментально с использованием 3D спектроскопии, позволяющей регистрировать оптические спектры излучения из заданной точки пространства, т.е. позволяющей в наших условиях получать спектр, излучаемый как из границы между ячейками, так и из внутренней области ячейки пламени. Гиперспектральные кубы исследованных горючих смесей: 40 % водород + воздух + 1 % CCl₄ (см. рис. 6), стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10 % CO₂ (см. рис. 7), стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10 % CO₂ + 1 % CCl4 (см. рис. 9) представлены на рис. 11, а–в.

На рис. 11, а–в ось x соответствует красной линии на рис. 1, а ось y соответствует зависимости процесса горения от времени. Каждая линия у соответствует одному кадру накопления информации на фотоприемной матрице гиперспектрометра (300 кадров/с)

Оптические спектры горения смеси 40 % H₂ + воздух + 1 % CCl4, зарегистрированные вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (линия 3, рис. 1), приведены на рис. 12. Отметим, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов OH $A^2\Sigma - X^2\Pi$ в ультрафиолетовой области при 306 нм [24]. Обращают на себя внимание особенности спектра пламени в видимой области, а именно система излучательных полос в области 570 ÷ 650 нм, которые "визуализируют" водородное пламя при повышенных давлениях наряду с линиями атомов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущих всем горячим пламёнам [24] и в данном случае излучаемыми из области, заполненной продуктами горения.



Рис. 11. Гиперспектральные кубы: а) горение 40 % водорода в воздухе, б) горение стехиометрической смеси н-пентана с воздухом и 10 % CO₂, в) горение стехиометрической смеси н-пентана с воздухом, 10 % CO₂ и 1 % CCl₄

Из рис. 12 видно, что в выбранный момент времени регистрируется один $\Phi\Pi$ вдоль оси *x*, расположенный между координатами 234 и 140, при этом интенсивности всех спектральных линий от спектра с координатой 234 к спектру с координатой 1 изменяются симбатно: не возникает ситуации, когда интенсивность полос в одной области спектра по пространству увеличивается, а в другой области спектра уменьшается. Это связано с тем, что наблюдаемые спектральные линии принадлежат только продуктам реакции или возникают в зоне продуктов реакции (Na, K), а также указывает на устойчивость фронта пламени горения водорода (наличие только одного $\Phi\Pi$), что видно и из кадров скоростной киносъёмки, приведенных на рис. 6.



Рис. 12. Спектр горения смеси 40 % водород + воздух + 1 % CCl_4 , давление 1 атм вдоль красной линии y=15 (см. рис. 1, а)

Полосы в области 600 нм наблюдали в водородном пламени в [25]. Ниже приведена табл. 4 из работы [25], в которой проведено отнесение полос рис. 12 к парам воды, которые представляют собой продукт реакции окисления водорода.

Таблица 4

Ι			Ш			III	
Квант по R. Mecke		Квантовые числа	Излучательная полоса пламени		Разница	Полоса поглощения водяного пара	
No.	V	$V_{\sigma}, V_{\pi}, V_{\delta}$	No.	ν , cm ⁻¹	$\Delta \nu$, cm ⁻¹	No.	ν , cm ⁻¹
1	17495.44	3, 2, 0	2	17492	+3		_
2	16898.44	1, 4, 0	7	16878	+21	2	16903
3	16821.62	1, 3, 2	8	16807	+15	3	16821
4	15832.47	3, 1, 1	15	15815	+17		_
5	15347/90	1, 3, 1	20	15340	+ 8	4	15340

Сравнение излучательных полос пламени водорода с полосами воды

На рис. 13 приведён спектр горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10 % CO₂. В этом спектре наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов Na, K и полосы паров воды [26, 27]. Все эти частицы возникают в зоне продуктов реакции.

Отсутствие полос излучения промежуточных продуктов реакции окисления углеводородов (C₂, CH) обусловлено тем, что интенсивность "горячих" линий атомов велика по сравнению с интенсивностью излучательных полос промежуточных частиц C₂ и CH. Уменьшение скорости реакции путем введения активной химической добавки (в данной работе CCl₄) должно позволить регистрацию эмиссии частиц C₂ и CH, что будет продемонстрировано ниже.

При анализе гиперспектрального куба для спектра горения этой горючей смеси (см. рис. 11, б) было также установлено, что в выбранный момент времени регистрируется только один ФП, при этом интенсивности всех спектральных линий (см. рис. 13) изменяют-

ся так же симбатно, как и в случае пламени горения водорода, поскольку все они, как указано выше, принадлежат продуктам реакции. Полученный результат указывает на устойчивость фронта пламени стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10 % CO₂, что видно и из кадров скоростной киносъёмки, приведенных на рис. 7.



Рис. 13. Спектр горения стехиометрической смеси пентана с воздухом +10% CO_2 , давление 1 атмосфера (точка x = 105, y = 228)

Выше было показано, что горение стехиометрических смесей пентана с воздухом при разбавлении аргоном и CO₂ при переходе к горению в цилиндрической трубе становится неустойчивым и приобретает ячеистый характер. Рассмотрим экспериментальные результаты по исследованию этого ячеистого пламени, вызванного, как установлено выше, газодинамической неустойчивостью, методом 3D спектроскопии.

На рис. 14, а приведён типичный кадр, характеризующий ячеистое горение стехиометрической смеси пентана с воздухом с добавками 10 % CO_2 и 1 % CCl_4 при общем давлении 1 атм. На рис. 14, б приведен гиперспектральный куб для этого изображения вдоль вертикальной оси в голубой области В (гиперкуб в RGB псевдоцветах приведен на рис. 11), и на рис. 14, в фрагмент этого куба, на котором указана точка анализа спектра. На рис. 14, б и 14, в хорошо видны полосы, связанные с границами ячеек, образуемые вследствие перемещения во времени этих границ.

На рис. 15 приведён спектр пламени, зарегистрированный в указанной на рис. 14, в точке на границе одной из ячеек. Поскольку в смеси присутствует ингибирующая добавка CCl₄, интенсивность горения меньше, чем в отсутствие добавки, соответственно выделение тепла меньше, поэтому "горячие" линии атомов Na и K в спектре излучения не наблюдаются.

Этот спектр согласуется с литературными данными [5] и содержит полосы CH ($A^1 \Delta - X^2 \Pi$) в области 431 нм, C₂ ($A^3 P_g - X^3 P_u$) (переходы 1-0, 0-0, 0-1) в области 470÷570 нм [28] и полосы излучения паров воды (например, (1, 2, 0), (3, 0, 0) [27]). Отметим, что полосы CH и C₂ относятся к вкладу зоны интенсивного химического превращения (зоны $\Phi\Pi$) [5] в суммарный спектр, а полосы излучения паров воды – к области излучения продуктов реакции горения.

Это означает, что по отношению интенсивностей полос C_2 и H_2O в спектре можно сделать качественное заключение о том, какую зону горения характеризует спектр – зону непосредственно фронта пламени или зону продуктов реакции. Именно, если относительная интенсивность полос C_2 значительно превышает относительную интенсивность полос

воды в пламени, то спектр излучения соответствует зоне горения; если соотношение интенсивностей обратное, то спектр относится к продуктам реакции.



Рис. 14. а) Видеокадр ячеистого горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10 % CO₂ + 1 % CCl₄ давление 1 атм; б) Гиперспектральное изображение (гиперкуб) в псевдоцвете Blue; в) выделенный фрагмент



Рис. 15. Спектр горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10% CO₂ + 1% CCl₄ давление 1 атм (точка x = 15, y = 46)

На рис. 16 приведена развёртка по координате спектров излучения стехиометрической смеси пентана с воздухом, разбавленной 10 % CO₂ с присутствием 1 % CCl₄ вдоль оси окна (вдоль вертикальной линии рис. 14, а) сверху вниз.

Из рис. 16 видно, что вдоль оси окна интенсивности спектральных полос изменяются не симбатно: в то время как относительная интенсивность полос C_2 имеет максимум при x = 20 и x = 180, интенсивность полос H_2O при тех же значениях х имеет минимум. Это означает, во-первых, что горение в пространстве неоднородно, иначе интенсивности спектральных линий изменялись бы плавно в сторону уменьшения или увеличения; т.е. методом

3D спектроскопии удаётся регистрировать ячейки горения, как это было сделано методом скоростной киносъёмки (см. рис. 9, 14, а). Во-вторых, то, что интенсивность полос C_2 имеет максимум при тех же значениях (x=20, x=180), при которых интенсивность полос H_2O минимальна, означает, что при этих значениях х излучение происходит в основном из зоны фронта пламени. При значениях х, при которых соотношение интенсивностей полос C_2 и H_2O обратное, излучение происходит из зоны продуктов реакции. Из сказанного следует, что с использованием метода 3D спектроскопии удалось установить, что каждая ячейка горения, наблюдаемая на рис. 14, а, представляет собой по существу отдельный "химический реактор", в каждом из которых осуществляется процесс полного химического превращения.



Рис. 16. Спектры горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10% CO₂ + 1% CCl₄ давление 1 атм вдоль оси окна (вдоль вертикальной линии рис. 14a, y = 46 (t = 9 мс)

Напомним, что в [10] впервые экспериментально показано, что при наличии неустойчивостей, имеющих термодиффузионную природу (бедные смеси водорода с кислородом) в условиях невесомости существует режим возникновения отдельных изолированных неподвижных ячеек горения, т.е. отдельных "химических реакторов" в горючей среде. В настоящей работе с помощью методов 3D оптической спектроскопии и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально установлены особенности горения в ячейках пламени, вызванных гидродинамической неустойчивостью.

Кроме того, в результате прямой экспериментальной проверки гипотезы Ландау о гидродинамической неустойчивости плоского фронта пламени [11] была установлена взаимосвязь основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен – гидродинамического и акустического [9].

Сказанное означает, что в ячейке фронта горения, вызванной неустойчивостью любой природы (термодиффузионной, гидродинамической, термоакустической) осуществляется полный цикл превращений, характерный для данного процесса горения.

4. Выводы

На примере горения стехиометрических смесей н-пентана (C₅H₁₂) с воздухом, разбавленных углекислым газом (CO₂) и аргоном (Ar), при общем атмосферном давлении показано, что при переходе распространения фронта пламени ФП от сферического к распространению в трубе в реакторе возникают явления, обусловленные неустойчивостью плоского пламени. Показано, что при торможении ФП вблизи торцевой стенки реактора гладкий ФП приобретает ячеистую структуру. Показано, что качественное моделирование полученных результатов возможно при анализе уравнений Навье – Стокса для сжимаемой среды в приближении малого числа Маха. С помощью методов 3D оптической спектроскопии и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально установлены особенности горения в ячейках пламени, вызванных гидродинамической неустойчивостью. Показано, что любая ячейка горения представляет собой по существу отдельный "химический реактор", в каждом из которых осуществляется процесс полного химического превращения. Полученные результаты по спектральному изучению и визуализации распространения фронтов неустойчивых пламён важны при решении вопросов взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

Литература

- 1. Nonsteady flame propagation/ ed. by George H.Markstein. Perg. Press. Oxford. London. 1964.
- 2. Landau L. On the theory of slow combustion// Acta Phys.-Chim. URSS. 1944. 19. Pp. 77-85.
- 3. Williams F.A., Grcar J.F. A hypothetical burning-velocity formula for very lean hydrogen–air mixtures // Proc. of the Combustion Institute. 2009. V. 32. № 1. Pp. 1351–1360.
- 4. Зельдович Я.Б.. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика, п/р ак. Ю.А.Харитона, М. Изд-во "Наука". 1984. 379 с.
- 5. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases New York, London: Acad. Press, 1987. 566 p.
- 6. Sivashinsky G.I. Nonlinear analysis of hydrodynamic instability in laminar flames-I. Derivation of basic equations //Acta Astronaut., 1977. 4. Pp. 1177–1206.
- Clavin, P., Williams, F.A. Effects of molecular diffusion and of thermal expansion on the structure and dynamics of premixed flames in turbulent flows of large scale and low intensity // J. Fluid Mech. 1982. 116. Pp. 251–282.
- 8. Pelcé, P., Clavin, P. Influence of hydrodynamics and diffusion upon the stability limits of laminar premixed flame// J. Fluid Mech. 1982. 124. Pp. 219–237.
- 9. Kampen, J. F. van Acoustic pressure oscillations induced by confined turbulent premixed natural gas flames. PhD thesis, University of Twente. Enschede. The Netherlands. March 2006. ISBN 90-365-2277-3. Printed by Febodruk BV Enschede, The Netherlands.
- 10. Ronney, P. D. Premixed-Gas Flame in: Microgravity Combustion: Fires in Free Fall (H. Ross, Ed.), Academic Press, London. U.K.. 2001. Pp. 35–82.
- 11. Clanet, C., Searby, G. First experimental study of the Darrieus Landau instability// Phys. Rev. Lett. 1998. 27. Pp. 3867–3870.
- 12. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.А., Махвиладзе Д.В., Либрович А.Б. Математическая теория распространения пламени, М.: Изд-во АН СССР. 1980, 620 с.
- Калинин А.П., Орлов А.Г., Родионов А.И., Трошин К.Я. Демонстрация возможности изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования// Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8. 2с. http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/202/
- 14. Виноградов А.Н., Егоров В.В., Калинин А.П., Мельникова Е.М., Родионов А.И., Родионов И.Д. Линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона: Препринт ИКИ РАН Пр-2176. 2015. 16 с.
- Егоров В.В., Калинин А.П., Родионов И.Д., Родионова И.П., Орлов А.Г., Гиперспектрометр как элемент системы интеллектуального технического зрения // Датчики и системы. 2007. № 8. С. 33–35.
- 16. Thomas Alasard Low Mach number limit of the full Navier Stokes equations// Archive for Rational Mechanics and Analysis 180. 2006. № 1. Pp. 1–73.
- 17. Nicoud F. Conservative High-Order Finite-Difference Schemes for Low-Mach Number Flows// Journal of Computational Physics. 2000. 158. Pp. 71–97.

- Williams, F. A. Combustion Theory. 2nd Ed. The Benjamin/Cummings Pub. Co., Menlo Park. Ca. 1985. 450 p.
- 19. Akkerman V., Bychkov V., Petchenko A., Eriksson L.-E. Flame oscillations in tubes with nonslip at the walls// Combustion and Flame. 2006. V.145. Pp. 675–687.
- 20. Majda A. Compressible fluid flow and systems of conservation laws in several space variables// Applied Mathematical Sciences. Springer-Verlag. New York. 1984. V. 53. 159 p.
- 21. Абугов Д.И., Бобылев В.М., Теория и расчет ракетных двигателей твердого топлива. М.: Машиностроение. 1987. 271 с.
- 22. Clavin, P. Premixed combustion and gasdynamics// Ann. Rev. Fluid Mech. 1994. 26. Pp. 321–352.
- 23. Backstrom G. Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis (Paperback). GB Publishing. 2005. 324 p.
- 24. Pierse, R., Gaydon, A. The identification of molecular spectra., N.-Y. London. Acad. Press. 1941. 240 p.
- 25. Icitaga T., Emission spectrum of the oxy-hydrogen flame and its reaction mechanism. (1) Formation of the Activated Water Molecule in Higher Vibrational States// The Review of Physical Chemistry of Japan. 1939. Vol. 13. № 2. Pp. 96–107.
- Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D., et al. The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database//Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2013. 130. P. 4-50
- 27. Coheur P.-F., Bernath P.F., Carleer M., Colin R., et al. A 3000 K laboratory emission spectrum of water// The Journal of Chemical Physics. 2005. 122. 074307
- 28. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 1, Spectra of Diatomic Molecules. 2nd edn. Van Nostrand. New York. 1950.

Статья поступила в редакцию 21 января 2016 г.