

А. В. Флорко, В. В. Головки, А. К. Копейка

*Институт горения и нетрадиционных технологий
Одесского национального университета им. И. И. Мечникова*

Спектральные исследования факела азидоэтанола

Представлены результаты экспериментальных исследований спектра излучения факела горящего азидоэтанола (АЭ) в видимой и ближней УФ области спектра. Обнаружены полосы радикалов CN, NH, и OH. Для оценки концентрации этих радикалов в факеле проведены измерения интенсивности спектральных полос. Получены распределения температуры по высоте факела в зависимости от внешнего давления в диапазоне 0,01÷0,1 МПа.

Горение производных азотисто — водородной кислоты, к которым и относится азидоэтанол (АЭ), представляет интерес, поскольку распространяется за счет тепла, выделяющегося в результате протекания реакции разложения азидной группы. Эта реакция носит название первичной реакции, и протекает с образованием молекулы азота и чрезвычайно реакционноспособного промежуточного соединения нитрена RN [1]. Дальнейшее превращение нитрена зависит от способа генерации нитрена (термолиз, фотолиз), его спинового состояния, природы нитренового остатка, температуры, и определяет, в основном, выделение энергии, запасенной в азидной группе, а следовательно, и скорость горения.

При горении АЭ в тонких трубках наблюдалось два фронта горения. Первый, расположенный вблизи поверхности жидкой фазы, очевидно, обусловлен реакцией разложения азидной группы [2,3]. Второй, возникающий над срезом трубки, представляет собой устойчивый факел (пламя окисления), в котором протекают реакции окисления — восстановления. Механизм вторичных реакций, протекающих в пламени окисления, связанный с эволюцией нитренового остатка, практически не изучен. Более того, неизвестен и качественный состав реагентов, что в значительной мере затрудняет построение конкретных кинетических схем превращения нитрена в условиях горения органических азидов.

При горении АЭ в тонких трубках наблюдалось два фронта горения. Первый, расположенный вблизи поверхности жидкой фазы, очевидно, обусловлен реакцией разложения азидной группы [2,3]. Второй, возникающий над срезом трубки, представляет собой устойчивый факел (пламя окисления), в котором протекают реакции окисления — восстановления. Механизм вторичных реакций, протекающих в пламени окисления, связанный с эволюцией нитренового остатка, практически не изучен. Более того, неизвестен и качественный состав реагентов, что в значительной мере затрудняет построение конкретных кинетических схем превращения нитрена в условиях горения органических азидов.

В этой связи, цель настоящей работы состояла в определении качественного и количественного состава продуктов реакций, образующихся в факеле АЭ. Для получения необходимой информации, проводились исследования спектрального состава излучения пламени окисления АЭ и распределения температуры в факеле при атмосферном и пониженных давлениях.

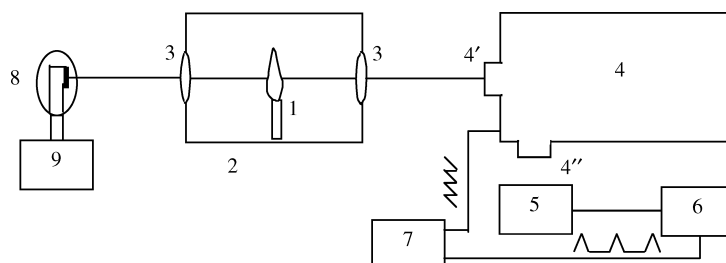


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Экспериментальные исследования проводились на установке, блок-схема которой приведена на рис. 1. Кварцевая трубка (1), наполненная АЭ, помещалась в вакуумную камеру (2) с двумя кварцевыми линзами (3). Излучение факела фокусировалось в плоскости входной щели (4') спектрального дифракционного прибора (4). Разложенное в спектр излучение регистрировалось фотоэлектронным умножителем (5) и запоминающим осциллографом (6). Зеркало, расположенное перед выходной щелью (4'') спектрального прибора, совершало колебания, возбуждаемые генератором пилообразного напряжения (7), что позволяло получать до 100 спектров в секунду в интервале длин волн $\Delta\lambda=200\text{Å}$. Спектральное разрешение при этом составило $R=5000\div10000$. Для регистрации спектра в диапазоне $\Delta\lambda=1600\div7500\text{Å}$ использовалось устройство, позволяющее поворачивать дифракционную решетку. Синхронизация осциллографа с работой спектрального прибора осуществлялась с помощью генератора пилообразного напряжения. Температура факела определялась по методу обращения спектральной линии натрия, присутствовавшего в АЭ как естественная присадка, с помощью оптической схемы, состоящей из двух кварцевых линз (3) и банд — лампы СИ-10-300 (8). С помощью банд — лампы проводились также измерения абсолютных значений интенсивности излучения отдельных полос в исследуемом спектре. Питание банд — лампы осуществлялось от блока питания с высокой стабилизацией напряжения (9).

Измерения температуры и ее распределения по высоте факела проводились в интервале давления $p=0,01\div0,1\text{МПа}$. При всех исследуемых значениях внешнего давления распределение температуры в факеле имело параболическую форму, причем максимум температуры приходился на расстояние $30\div50\text{мм}$ от среза трубки, в зависимости от величины внешнего давления. Характерное распределение температуры по высоте факела приведено на рис.2. По мере понижения давления в вакуумной камере максимальная температура факела уменьшалась (рис.3), вследствие снижения полноты сгорания продуктов разложения АЭ.

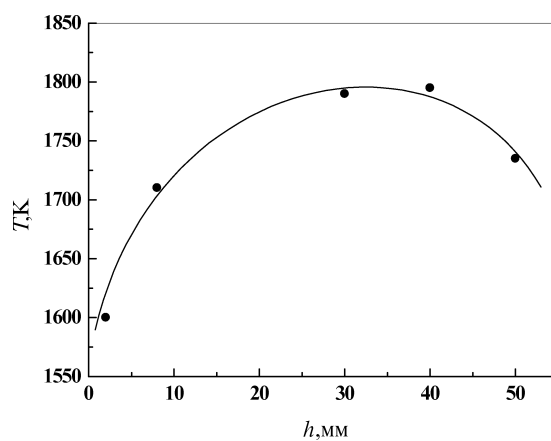


Рис. 2. Распределение температуры по высоте факела АЭ ($p=0,1$ МПа; диаметр трубки $d=2$ мм)

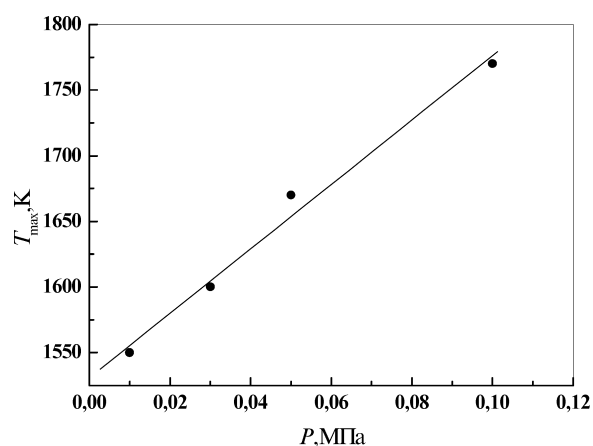


Рис. 3. Зависимость максимальной температуры факела от внешнего давления

Как видно из рис. 3, температура факела достаточно низкая ($T_{\max} < 1800$ K), поэтому спектр излучения факела оказался бедным, а интенсивности обнаруженных спектральных полос радикалов CN, NH, и OH слабыми (рис. 4). Рассмотрение некоторых общих характеристик этих полос показало, что наиболее сильная секвенция полос CN соответствует переходу $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ при неизменном квантовом числе ν . Полосы имеют фиолетовое оттенение и при-

надлежат к главной системе. Более слабая группа полос CN располагается вблизи $\lambda=3500\text{\AA}$. Как отмечалось в [4] полосы CN хорошо проявляются при наличии в системе соединений углерода и активного азота.

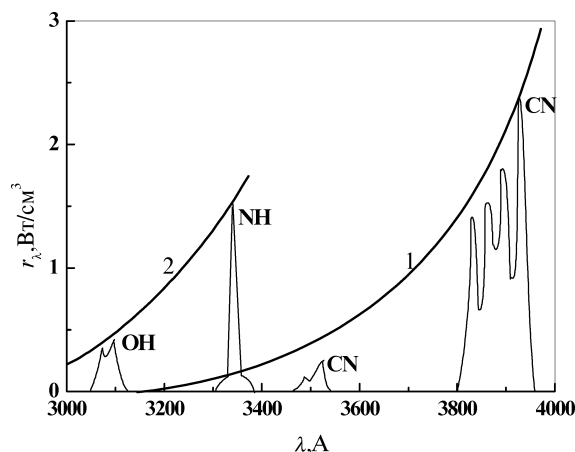


Рис. 4. Спектр излучения факела АЭ при давлении $p=0,1\text{МПа}$

Интенсивные полосы NH ($A^3\Pi-X^3\Pi$) обычно заметно оттенены в обоих направлениях так, что Q — ветви образуют интенсивный центральный максимум, а P— и R— ветви симметрично расходятся. Однако, из-за низких температур в пламени АЭ, Q — максимум (1—1), практически, не наблюдался. Действительно, как показывают оценки, в предположении больцмановского распределения в системе колебательных уровней, интенсивность Q — максимума (1—1) должна составлять лишь 4-5% интенсивности Q — максимума, соответствующего переходу (0—0). Столь сильное уменьшение заселенности колебательных уровней с увеличением колебательного квантового числа связано с относительно высоким значением энергии колебательного кванта ($\Delta E \approx 0,4\text{эВ}$) и низкими температурами ($T \approx 0,14\text{эВ}$). Эти полосы появляются при самых различных условиях, например, в спектрах аммиачно — кислородного пламени, в присутствии активного азота и хемилюминесценции. В факеле АЭ хемилюминесценция маловероятна, поскольку в спектре излучения наблюдался лишь один Q — максимум (0—0).

Полосы OH ($A^2\Sigma-X^2\Pi_r$) имеют красное оттенение с четырьмя кантами. Яснее других выражен R — кант большой частоты, другие взаимно перекрываются. Эта система полос встречается в спектрах испускания почти всех источников, где присутствуют водяные пары.

Для количественной оценки концентраций обнаруженных радикалов, необходимо знать величину абсолютной интенсивности соответствующих

полос в спектре излучения факела АЭ. Методика измерения абсолютных интенсивностей основывалась на сравнении световых потоков от исследуемого источника (1) и банд — лампы (8) (рис.1). Для однородного источника интенсивность излучения I связана со спектральной светимостью $r_{\lambda}^{\text{б.л.}}$ банд — лампы соотношением:

$$I = \frac{4}{L} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} r_{\lambda}^{\text{б.л.}} \frac{\alpha_{\lambda}}{\beta_{\lambda}} d\lambda,$$

где L — протяженность исследуемого источника излучения; α_{λ} и β_{λ} — показания прибора при регистрации излучения факела АЭ и банд — лампы, соответственно. Интегрирование проводилось в пределах секвенции полос. Результаты измерений интенсивностей I полос ОН, NH, и CN приведены в таблице:

	ОН	NH	CN
$I, \text{Вт/см}^2$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
$r_{\lambda}^{\text{max}}, \text{Вт/см}^3$	0,37	1,54	2,2
$T^{\text{АЧТ}}, \text{К}$	1750	1750	1560
$n \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$	$1 \cdot 10^2$	3	0,1

В этой же таблице приведены данные о величине спектральной светимости в максимумах полос r_{λ}^{max} и соответствующие им температуры абсолютно черного тела (АЧТ). Для наглядности на рис.4 изображены зависимости $r_{\lambda}^{\text{АЧТ}}$ от длины волны для температур $T_1=1560\text{К}$ и $T_2=1750\text{К}$ (кривые 1 и 2 соответственно). Как видно из таблицы и рис.4, величины спектральной светимости в максимумах полос ОН и NH соответствуют спектральной светимости АЧТ при $T_2=1750\text{К}$, т.е. температуре фронта пламени окисления при давлении $p=0,1\text{МПа}$. Этот факт, прежде всего, свидетельствует о достаточно высоких концентрациях ОН и NH во фронте пламени. Максимум спектральной светимости полос CN равен спектральной светимости АЧТ, но при температуре $T_1=1560\text{К}$, т.е. более низкой, чем температура фронта пламени окисления при атмосферном давлении.

Расчет максимально возможных концентраций радикалов ОН, NH, и CN проводился исходя из равновесного распределения молекул по энергетическим состояниям. При этом не учитывалось самопоглощение, полагая, что в системе электронно — колебательных уровней реализуется больцмановское распределение. Сделанные допущения позволили связать величину n концентрации молекул в основном состоянии с интенсивностью излучения I соответствующих полос в спектре факела АЭ:

$$n = I \times \left[\left[1 - \exp\left(-\frac{\omega'_e}{T}\right) \right] \exp\left(-\frac{T_e}{T}\right) \sum_{v''} \exp\left(-\frac{\omega''_e}{T}\right) A_{v'v''} h\nu_{v'v''} \right]^{-1},$$

Здесь v — колебательное квантовое число; $A_{v'v''}$ — вероятность электронно — колебательного перехода; T_e и ω'_e — потенциал возбуждения электронного уровня и энергия колебаний кванта, (один штрих относится к основному, а два штриха к возбужденному состоянию).

Принимая во внимание низкие температуры пламени, а также считая, что $A_{v'v''} = A = \text{const}$, получим:

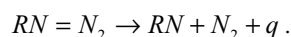
$$n \approx \frac{I}{A \cdot h\nu} \exp\left(-\frac{T_e}{T}\right).$$

Результаты полученных с помощью последнего выражения оценок также представлены в таблице.

Как видно, концентрация радикалов CN существенно ниже концентрации OH и NH. Более того, максимальное значение концентрации CN наблюдалось при температуре ниже, чем температура фронта пламени. Это дает основания предположить, что радикалы CN образуются во внутренних областях факела или вблизи зоны разложения АЭ при внедрении активного

нитрена $\ddot{R}\ddot{N}$ по связям C—C [5] и гибнут во фронте пламени окисления.

Радикалы OH и NH образуются во фронте пламени окисления, очевидно, вследствие диссоциации водяных паров в присутствии активного азота, образующегося при разложении АЭ по следующей схеме:



Таким образом, температура пламени окисления АЭ выше, чем в зоне разложения ($T_p = 1170\text{K}$), однако спектр излучения пламени в видимой и ближней УФ — области беден и содержит лишь полосы радикалов CN, OH и NH, которые являются промежуточными продуктами при термоллизе АЭ и последующем превращении нитрена.

Литература

1. Атkinson Р.С. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Ол-лиса. — М.: Химия, 1982. — Т.3.
2. Исаев Б.М., Канашин С.П., Кожух М.С., Токарев Н.П. Исследование процессов горения некоторых органических азидов // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. — Алма-Ата, 1980. — С.97-101.

3. Головки В.В., Канашин С.П., Флорко А.В., Охрименко Н.А. Горение капли β — азидэтанола при атмосферном и пониженных давлениях // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т.26, №5. — С. 61-64.
4. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. — М.: Мир, 1974. — С. 208.
5. Иоффе Б.Ф., Семенов В.П., Оглоблин К.А. Нитрены и их роль в химических реакциях // Ж-л Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. — 1974. — Т.19. — С.314-324.

О. В. Флорко, В. В. Головки, О. К. Копейка
Спектральні дослідження факелу азидетанола

АНОТАЦІЯ

Представлені результати експериментальних досліджень спектру випромінювання факелу азидетанола (АЕ) у доступній для зору та близький УФ області спектру. Виявлені смуги радикалів CN, NH і OH. Для оцінки концентрації цих радикалів у факелі проводились вимірювання інтенсивності спектральних смуг. Отримані розподіли температури за висотою факелу в залежності від зовнішнього тиску в діапазоні $0,01 \pm 0,1$ МПа.

Florko A. V., Golovko V. V., Kopeyka A. K.
The spectral study of ethanol azide flame

SUMMARY

The results of spectral study of ethanol azide (EA) flame radiation for visible and ultraviolet spectrum range are presented. The spectral bands of radicals CN, NH, and OH were observed. The calculations of values of radical concentration were determined with used of results measurements of spectral bands intensity. The distributions of temperature as function of flame length under atmospheric and low pressure are obtained.