

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАМЕНИ СВЕТИЛЬНОГО ГАЗА КАК ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

О. Г. БРИК

(Представлен профессором В. А. Соколовым)

В пламени светильного газа [1] так же, как и в пламени водорода [2] и в атмосфере активных газов [3, 4], наблюдается люминесценция кристаллофосфоров, получившая название кандолюминесценции. Эта люминесценция обязана своим происхождением рекомбинации на поверхности люминофора свободных атомов и радикалов, содержащихся в пламени [5, 6, 7] и обуславливающих цепной характер реакции горения [8]. Освобождающаяся при рекомбинации энергия и является источником возбуждения подобной радикало-люминесценции.

Кандолюминесценция люминофоров под действием пламени светильного газа является экспериментально установленным фактом [9]. Однако до сих пор изучалось только интегральное действие этого пламени. Поэтому задача данной работы заключается в том, чтобы изучить радикало-люминесценцию в различных зонах пламени светильного газа, определить, какие из компонентов светильного газа участвуют в радикало-рекомбинационной люминесценции, а также выяснить влияние на люминесценцию вводимых в пламя посторонних примесей (J_2 , N_2 , CO_2 , O_2 , KCl и $NaCl$).

Методика эксперимента

Пламя с хорошо различимыми зонами получали на горелке сечением 28×8 мм. Светильный газ подавался через сопло, воздух инжектировался. Люминофор вносился в пламя при помощи вращающегося цилиндра с охлаждающей смесью по методу Соколова [1] и на поверхности, охлаждаемой водой. Спектр люминесценции снимали на спектрографе ИСП-51, спектрограмму фотометрировали на микрофотометре МФ-2.

Температуру пламени измеряли платино-платинородиевой термопарой диаметром 0,1 мм с кварцевой пробиркой диаметром 0,8 мм. Концентрацию свободных атомов и радикалов измеряли методом дифференциального термоэлектрического зонда [10], диаметр проволоки 0,05 мм, термопара хромель-алюмелевая; один спай термопары покрыт кварцевой пробиркой с нанесенным катализатором, другой спай — кварцевой пробиркой, промытой азотной кислотой и дистиллированной водой. В качестве катализатора применили смешанный окисел $ZnO \cdot Cr_2O_3$ [11].

Пламя с разделенными конусами получали при помощи пламеразделителя Смителлса-Ингла [12], диаметр внутренней трубки 10 мм, диаметр наружной трубки 25 мм. Первичный и вторичный воздух инжек-

тировался (рис. 1). Наружную трубку промывали горячей азотной кислотой и дистиллированной водой для стабилизации поверхности и получения воспроизводимых результатов.

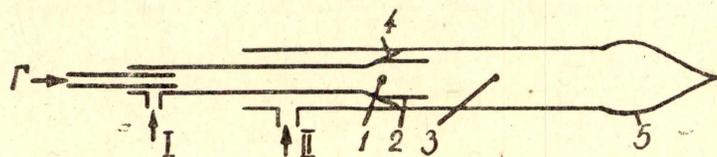
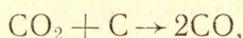


Рис. 1. Горелка с разделенными конусами: I — первичный воздух; II — вторичный воздух; Г — горючий газ; 1 — зона подогрева; 2 — зона реакции; 3 — продукты горения; 4 — I-я диффузная зона; 5 — II-я диффузная зона (наружный конус).

Иод получали возгонкой кристаллического иода; окись углерода — пропуская CO_2 через древесный уголь при температуре 1100°C по реакции



поглотителем CO_2 служил аскаррид. Кислород, азот и углекислый газ из баллонов.

Химический анализ газов проводили на хроматографе ХТ-2 М.

В качестве ультрафиолетового источника для возбуждения фотолюминесценции использовалась ртутно-кварцевая лампа ПРК-4.

Исследовались люминофоры: $\text{ZnS} \cdot \text{CdS}$ (Cu), $\text{ZnS} \cdot \text{CdS}$ (Mn), ZnS (Cu), Zn_2SiO_4 (Mn).

По данным нашего анализа состав исследуемого газа следующий:

H_2	— 51 %
CH_4	— 30,1 %
CO	— 8 %
CO_2	— 4,1 %
N_2	— 4,3 %
O_2	— 1,1 %
C_2H_2	— 1,0 %

Результаты исследования

I. Исследования в широком пламени плоской горелки

а. Спектры радикало-рекомбинационной люминесценции фосфоров. Широкое пламя, полученное на плоской горелке, имеет хорошо различимые зоны: зона предварительного нагрева, зона реакции, зона продуктов горения и диффузная зона реакции (наружный конус). Зона реакции (внутренний конус) имеет высоту 3 см, толщина зоны — 0,2—0,3 мм, цвет зелено-голубой. Высота наружного конуса 13,5 см, вершина конуса колеблющаяся, что свидетельствует об изменении равновесия в процессе горения.

Широкое пламя позволило вносить люминофор в различные зоны. Возбуждение радикало-рекомбинационной люминесценции наблюдали только в наружной зоне. В зоне реакции и в зоне продуктов горения люминесценцию данных фосфоров не обнаружили. Спектр радикало-рекомбинационной люминесценции совпадает со спектром фотолюминесценции данных фосфоров. Максимум кривой спектральной интенсивности фосфора $\text{ZnS} \cdot \text{CdS}$ (Mn) лежит в области 600 $\text{m}\mu$, Zn_2SiO_4 (Mn) — в области 530 $\text{m}\mu$, ZnS (Cu) — 550 $\text{m}\mu$.

б. Измерение концентрации активных частиц. Горбань и Соколов [13, 14] обосновали применимость метода термоэлектрического зонда [10] для определения концентрации активных частиц и коэффициента рекомбинации в пламени светильного газа. Измеренный нами относительный разогрев термопары, покрытой окислом $ZnO \cdot Cr_2O_3$ в различных зонах пламени составляет:

в диффузной зоне реакции $\Delta T = 64-72^\circ$,

в зоне свечения $\Delta T = 8-14^\circ$,

в зоне продуктов горения $\Delta T = 18-28^\circ$.

По формуле Кондратьевой и Кондратьева [10]

$$\frac{P_n}{P} = \pi \frac{\Delta T}{T}$$

(для светильного газа $\Pi = 1000$) была рассчитана концентрация атомарного водорода по зонам пламени, что соответствует 7,1 и 2,2% от состава горючей смеси.

в. Определение коэффициента рекомбинации активных частиц на поверхности люминофоров. Разогрев люминофора Zn_2SiO_4 (Mn) оказался в 1,5 раза больше разогрева $ZnS \cdot CdS$ (Cu), а $ZnS \cdot ZnSe$ (Cu), — в 1,2 раза.

По данным [13] коэффициент рекомбинации ϵ для фосфора $ZnS \cdot CdS$ (Cu) равен 0,33—0,4. Значит для Zn_2SiO_4 (Mn) $\epsilon = 0,49-0,61$, а у $ZnS \cdot ZnSe$ (Cu) $\epsilon = 0,40-0,48$ относительно $ZnO \cdot Cr_2O_3$, для которого $\epsilon = 1$ [10, 11, 13].

г. Влияние примесей. Было исследовано влияние следующих примесей к пламени светильного газа на интенсивность радикало-рекомбинационной люминесценции: солей KCl и NaCl, газов CO_2 и иода и воды.

Введение KCl, NaCl и CO_2 в пламя ослабляет интенсивность радикало-рекомбинационной люминесценции, наблюдаемую визуально. Но с прекращением действия этих примесей интенсивность люминесценции восстанавливается сразу. Температура пламени при введении KCl и NaCl понижается на $30^\circ-40^\circ$.

Примесь иода к пламени гасит радикало-рекомбинационную люминесценцию. Она восстанавливается через 2—3 сек после вывода иода из пламени.

Температура пламени при введении иода понижается на 130° .

Увлажненный фосфор не люминесцирует в пламени, но после просушки на воздухе люминесценция восстанавливается.

2. Исследование в пламени окиси углерода

В пламени $CO + 2\% H_2$ с воздухом при атмосферном давлении интенсивность люминесценции фосфора оказалась в 4—5 раз меньше интенсивности в пламени светильного газа. Разогрев термопары, покрытой $ZnO \cdot Cr_2O_3$, составил $28^\circ-30^\circ$, что соответствует концентрации атомарного водорода в пламени 3%. Температура пламени $1050^\circ \pm 10^\circ C$.

3. Исследование в горелке с разделенными конусами

а. Люминесценция фосфоров по зонам пламени. Яркая люминесценция наблюдалась вдоль линии касания внутренней зоны пламени с люминофором, нанесенным на внутреннюю поверхность наружной трубки. Через некоторое время люминесценция, уменьшаясь, исчезла. При достаточном охлаждении наружной трубки излучение по-

лосы люминесценции продолжалось длительное время. В межконусных газах люминесценция фосфоров не наблюдалась. Люминесценция фосфора в наружной зоне совпадает по спектральному составу с люминесценцией во внутренней зоне.

б. Концентрация атомов водорода во внутренней и внешней зоне составляет $\sim 6\%$, в продуктах горения концентрация активных частиц уменьшается с увеличением расстояния от зоны реакции от 2% до $0,2\%$ и ниже.

в. Распределение температуры в межконусных газах и в наружной зоне дано на рис. 2. Максимальная температура у стенки трубки -710°C , во внутренней зоне 980° . Температура в наружной зоне \sim на 150° выше, чем во внутренней.

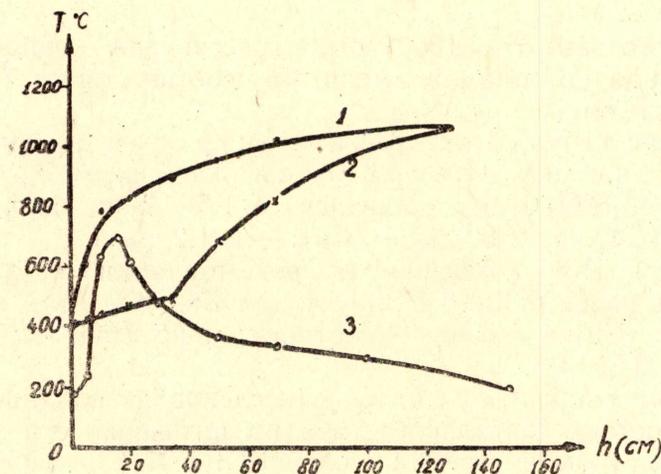


Рис. 2. График распределения температуры в горелке с разделенными конусами: 1 — вдоль диффузной зоны реакции наружного конуса; 2 — по оси наружного конуса; 3 — у стенки трубки; С — температура точки касания I-й диффузной зоны со стенкой, $T_c = 710^\circ\text{C}$.

г. Влияние примесей. Было исследовано влияние примесей следующих газов: азот, углекислый газ, окись углерода, кислород, иод. Газы подавались в смеси с вторичным воздухом.

Примесь азота и углекислого газа уменьшает скорость распространения пламени, примесь окиси углерода и кислорода увеличивает скорость распространения пламени вплоть до детонации. При добавлении кислорода температура пламени повышается на $400-450^\circ$. Все эти примеси несколько ослабляют люминесценцию, а примесь кислорода и иода гасит люминесценцию, так же, как и в широком пламени плоской горелки.

Обсуждение результатов. Так как в применяемом светильном газе концентрация водорода составляет 51% , метана — $30,1\%$, окиси углерода — 8% , то в процессе горения основную роль будет играть окисление этих газов. Учитывая механизм окисления этих газов [8, 15, 16, 17, 18], можно сказать, что в пламени должны присутствовать следующие радикалы: H, O, OH, NO_2 , CH_3 , HCO, CH_2O . Авторы, исследовавшие пламя водорода, метана и окиси углерода, указывают на аномально высокую концентрацию H, O и OH в зоне пламени. Причем в пламени водорода (H) измеряется десятками %, (OH) = 1% , (O) —

сотыми долями %; в пламени метана концентрация атомов $(\text{H}) \gg (\text{OH}) > (\text{O})$; в пламени окиси углерода концентрация (H) сравнима с (O) , отношение концентраций активных частиц $(\text{H}) : (\text{O}) : (\text{OH}) = 30 : 5 : 1$. И если учесть, что энергия рекомбинации атомов водорода в молекулу очень большая, то следует предположить ведущую роль атомов H в возбуждении кандалюминесценции.

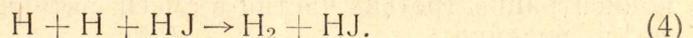
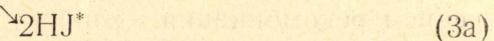
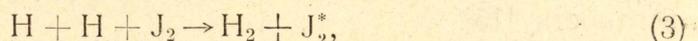
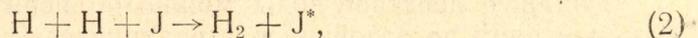
Различная интенсивность люминесценции в различных зонах пламени широкой горелки нам представляется взаимосвязанной с концентрацией атомов H в этих зонах. Максимальная интенсивность в диффузной зоне соответствует максимальной концентрации атомов H в этой же зоне. Во внутренней зоне пламени процесс только начинается, идет его развитие и концентрация свободных атомов и радикалов там мала, увеличиваясь постепенно по мере установления равновесия в процессе горения. Эту же мысль подтверждает наблюдаемое уменьшение интенсивности люминесценции люминофора в пламени окиси углерода с уменьшением концентрации активных частиц.

Тушащее действие иода можно объяснить реакцией [19]



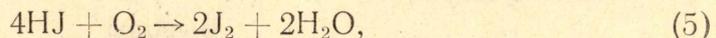
т. е. молекулы иода, реагируя с атомарным водородом, значительно уменьшают его концентрацию в пламени.

Наряду с этой реакцией мы считали возможным уничтожение активных частиц в объеме при тройном столкновении по реакциям:



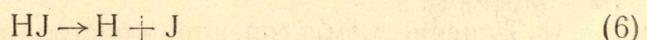
Проделанное нами спектроскопическое исследование пламени светильного газа с примесью молекулярного иода показало, что в видимой области отсутствуют линии испускания возбужденного атомного иода J^* . Следовательно, если реакция (2) осуществляется, то энергия рекомбинации атомного водорода в молекулу недостаточна для возбуждения излучения атомного иода в видимой области.

Обнаруженные нами полосы, сопоставленные с данными Пирса и Гейдона [20], указывают на существование возбужденного молекулярного иода. Возбуждение молекулярного иода происходит по реакции (3) или по реакции.



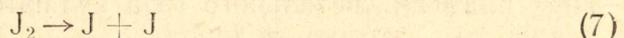
так как известно [21], что молекулярный иодистый водород хорошо горит с кислородом.

Термодинамические расчеты, проведенные нами по данным Лаврова и сотрудников [22], говорят о возможности реакции (3a). Но известно, [21], что HJ хорошо диссоциирует уже при температуре 300°C , а температура пламени около 1050°C . Следовательно, образующийся по реакциям (1) и (3a) иодистый водород частью распадается по реакции



и частично исчезает по реакции (5).

Атомарный иод, образующийся в процессе диссоциации молекулы иода в пламени



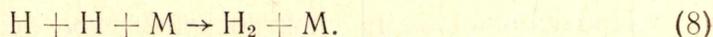
и по реакциям (1) и (6), адсорбируется поверхностью люминофора, связываясь со свободными валентностями поверхности [23], и, таким образом, поверхность люминофора оказывается отравленной для адсорбции активных частиц. Через некоторое время атомы иода в результате термического действия пламени улетучиваются с поверхности и поверхность вновь становится активной для адсорбции активных частиц пламени. Об этом свидетельствует наблюдаемое нами явление полного гашения свечения люминофора в пламени с примесью иода и восстановление свечения через 2—3 сек после вывода иода из пламени. При введении же в пламя солей KCl и NaCl наблюдалось уменьшение свечения люминофора с последующим восстановлением свечения сразу же с выводом из пламени этих солей.

Параллельно проводилось изучение влияния молекулярного иода на фотoluminesценцию. Оказалось, что поверхность фосфора очень хорошо адсорбирует молекулярный иод. Люминесценция исчезает. При комнатной температуре иод остается на поверхности продолжительное время. При повышении температуры иод быстро улетучивается, и фосфор снова люминесцирует.

Значительное уменьшение температуры пламени при введении иода (до 150°C), можно, вероятно, толковать как изменение скорости реакции (а значит, и скорости пламени) с гибелью атомарного водорода. Как известно, скорость пламени зависит от концентрации радикалов [12].

Тушащее действие воды можно объяснить тем, что вода является сильным ядом по отношению к реакции рекомбинации атомов H на поверхности [15].

Ослабляющее действие солей NaCl и KCl можно объяснить увеличением рекомбинации активных частиц в объеме вследствие увеличения концентрации третьих частиц в смеси, активные частицы гибнут в объеме по реакции



Как показали наши наблюдения, внутренний конус в пламеразделителе окружен диффузной оболочкой, образующейся в результате диффузии кислорода вторичного воздуха в зону реакции. Люминесценция, наблюдаемая в трубке, вызывается энергией рекомбинации радикалов, образующихся в диффузной зоне реакции, на поверхности фосфора.

Ослабление люминесценции под действием примесей CO₂ и N₂ можно объяснить ухудшившимися условиями диффузии активных частиц к поверхности люминофора, а под действием примеси кислорода — температурным тушением.

Выводы

1. Наиболее активной зоной пламени в отношении возбуждения радикало-люминесценции является наружная зона, в которой содержится наибольшее количество свободных атомов и радикалов.
2. В горелке раздельного горения активные зоны существуют во внутреннем и внешнем пламени.
3. Люминесценцию в пламени дают только каталитически активные люминофоры.
4. Тушение люминесценции кристаллофосфоров в пламени посторонними примесями подтверждает ее радикало-рекомбинационный механизм.
5. Ответственными за радикало-люминесценцию фосфоров в условиях пламени светильного газа являются главным образом радикалы (свободные атомы) водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Соколов. Оптика и спектроскопия. 4, 409, 1958.
2. Smith E. C. Inst. Gas. Engr. 3, 237, 1940.
3. Haule W. und Nierman H. Zeitschrift Naturforsch. 11a, 5, 395 (198).
4. Sancier K., Fredericke W., Hatcher J. and Wise H. J. Chem. Phys. 37, 4, 860 1962.
5. А. Н. Горбань и В. А. Соколов. Оптика и спектроскопия. 7, 569, 1959.
6. В. А. Соколов и А. Н. Горбань. Материалы IX совещания по люминесценции, Изв. АН СССР, сер. физич., 25, 424, (1961).
7. Ф. Ф. Волькенштейн, А. Н. Горбань и В. А. Соколов. Поверхностные свойства полупроводников. Изд. АН СССР, 179, 1962.
8. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. ОНТИ, 1934.
9. В. А. Соколов. Низкотемпературная кандолюминесценция. Изв. ТПИ (в печати).
10. Е. И. Кондратьева и В. Н. Кондратьев, ЖФХ, XX, 11, 1239 (1946).
11. Smith W. V. J. Chem. Phys. 11, 110 (1943).
12. А. Г. Гейдон. Спектроскопия пламени. ИЛ, 1959.
13. А. Н. Горбань и В. А. Соколов. Оптика и спектроскопия. 7, 259, 1959.
14. А. Н. Горбань. Диссертация «К вопросу о физико-химической природе кандолюминесценции», Томск, 1959.
15. Б. Льюис и Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах, 1948.
16. В. Н. Кондратьев. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М., 1944.
17. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян. ЖФХ, XXX, 4, 798, 1963.
18. Н. А. Клейменов, И. Н. Антонов, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян. ЖФХ, XXX, 796, 1963.
19. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958.
20. Р. Пирс и А. Гейдон. Отождествление молекулярных спектров. ИЛ, М., 1949.
21. Б. В. Некрасов. Курс общей химии, М., 1960.
22. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., 1961.
23. Н. Лавров, В. В. Коробов и В. И. Филиппова. Термодинамика реакции газификации и синтеза из газов. Изд. АН СССР, 1960.