

红外光谱的二硫化碳火焰光谱辐射特性研究

宁甲练¹, 唐瑾¹, 胡天佑¹, 刘强², 王皓文¹, 陈志莉^{1*}

1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004

2. 防化研究院, 北京 102205

摘要 近年来, 化工领域对二硫化碳需求日益增多, 而二硫化碳具有易燃易爆等特点。在生产过程中易发生火灾事故, 危害性极大, 易造成经济损失和人员伤亡。在火灾事故危害研究中, 火焰光谱研究极有必要。因为火焰光谱中含有大量信息, 包括火焰温度、燃烧组分、各个波段的热辐射强度等信息。以二硫化碳燃料为研究对象, 搭建了火焰光谱测试平台, 主要由 VSR 红外光谱仪、伸缩装置、燃烧器组成, 测试了 5 cm 燃烧尺度下二硫化碳、苯乙烯、乙腈、乙酸乙酯燃料在 1~14 μm 红外波段上燃烧火焰光谱, 以及二硫化碳分别与苯乙烯、乙腈、乙酸乙酯三种不同燃料按照 1:1 混合的火焰光谱, 获取了二硫化碳火焰光谱特征波段, 构建了二硫化碳火焰光谱特征库。在燃料单独燃烧火焰光谱研究中, 二硫化碳燃料燃烧时火焰呈蓝色不发烟, 其火焰光谱辐射主要来自于高温下 SO_2 , CO_2 和 H_2O 三种分子辐射, 其中 SO_2 特征峰为 4.05, 7.4 和 8.51 μm , CO_2 特征峰为 2.7 和 4.3 μm , H_2O 特征峰为 2.5, 2.7 和 5.5~7 μm , 乙腈、乙酸乙酯燃料燃烧火焰光谱特征基本一致, 火焰光谱辐射主要来自于高温下 CO_2 , H_2O 分子辐射, 苯乙烯火焰光谱辐射除了高温气体辐射外还有较强的炭黑辐射, 炭黑辐射中心波长在 7 μm , 温度大约在 414 K。除此之外, 苯乙烯燃料与其他三种化学品相比, 在 3.6 μm 波段处存在独有的 C—H 键伸缩振动峰。二硫化碳火焰燃烧产物与苯乙烯、乙腈、乙酸乙酯三种燃料相比具有独有的 SO_2 分子, 其在 4.05, 7.4 和 8.51 μm 处存在特有的特征峰, 这些特征峰可作为航天探测识别其火灾依据之一; 在燃料混合燃烧火焰光谱研究中, 二硫化碳与苯乙烯、乙腈、乙酸乙酯三种燃料混合燃烧时, 燃烧火焰光谱特征基本相似, 火焰光谱辐射主要来自高温下 CO_2 , H_2O 和 SO_2 分子辐射, 实验表明, 在混合燃烧时, 二硫化碳的火焰光谱特征峰未被其他燃料的组分干扰, 特征峰仍然明显。这一研究结果可为后续利用航天遥感探测技术探测识别二硫化碳火灾研究奠定基础。

关键词 二硫化碳; 火焰光谱; 光谱数据库; 红外光谱技术

中图分类号: O433.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1377-05

引言

二硫化碳(CS_2)为一种无色液体, 其粗制品带有腐败的鸡蛋臭味^[1-2], 具有易燃、易爆等特性^[3], 但其工业应用价值高, 用途广泛^[4], 全球年产量超过一百万吨^[5]。近年来二硫化碳燃烧爆炸事故时有发生, 其事故危害性、破坏性极大, 易造成严重的经济损失和人员伤亡。这类事故引起了国内外学者的关注, 目前主要针对二硫化碳爆炸事故开展了危害评估、火焰辐射等方面研究^[6-7], 但对二硫化碳火焰光谱特性的研究鲜有报道, 火焰光谱中不但含有温度、热辐射信息, 而且还包含火焰中燃烧组分信息, 因此对火焰光谱研究极有

必要。红外光谱以其安全、方便、无须接触目标等特点, 在许多领域得到了广泛应用。已有大量学者将红外光谱应用到甲烷^[8]、LNG^[9]、油料^[10]、正庚烷^[11]等燃料火焰特性研究中, 成功获取了燃料在红外波段的光谱特征, 为研发新型突发火灾污染事故监测技术提供了一定的理论支撑。但这些研究中极少涉及对二硫化碳火焰光谱的研究。

以二硫化碳为研究对象, 基于红外光谱开展了小型二硫化碳池火火焰光谱辐射研究。搭建了火焰光谱测试平台, 测量了 5 cm 尺度的二硫化碳火焰光谱, 提取了二硫化碳火焰光谱特征波段, 同时也开展了二硫化碳分别与苯乙烯、乙酸乙酯、乙腈三种化学品混合燃烧火焰光谱特征研究, 实验结果表明, 二硫化碳的特征波段在混合火焰中仍然表现明显,

收稿日期: 2019-04-26, 修订日期: 2019-08-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21976043), 桂林理工大学科研启动基金项目(GUTQDJJ20172017075)

作者简介: 宁甲练, 1995年生, 桂林理工大学环境科学与工程学院硕士研究生 e-mail: 2757199837@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: 1012262034@qq.com

可为监测二硫化碳事故提供一定的理论与技术支持。

1 实验部分

1.1 原理

火焰光谱是火焰中各燃烧产物分子发生能级跃迁而产生光谱的综合效果。由分子能级跃迁理论可知,低能级分子吸收一定能量,就会跃迁到高能级,处于高能级的分子不够稳定,极易跃迁到低能级,同时发射出一定能量,而能量是以光子的形式体现,因此在分子能级跃迁过程中会产生一条条光谱。分子的发射和吸收特征与分子结构和单个分子的储能模式有关。一个分子有四种运动状态,分别为整体平动、转动、振动和电子运动,尤其在火焰的高温环境中,分子处于较低的振动和转动状态的可能性变低,会有更多的处于高能级的分子跃迁并发出光谱。不同分子发生能级跃迁时吸收与发生能量不同,导致产生的光子频率、光谱也不同,因此可知每种分子都有自己特征的光谱吸收、发射波段。通过测量火焰中分子光谱可对燃烧产物进行定性分析。

1.2 仪器

实验用加拿大 LR tech 公司生产的 Versatile SpectroRadiometer 光谱仪,简称 VSR 红外光谱辐射计,光谱范围为 $660\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$,光谱分辨率有 1, 2, 4, 8, 16, 37, 64 和 128 cm^{-1} 8 种,测量视场角有 5, 25, 45, 80 mrad 4 种。VSR 红外光谱辐射计有三个光谱辐射测量通道,其中 A 通道为远红外波段通道($660\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$),探测器选用碲镉汞探测器(MCT),B 通道为中红外波段通道($1\,750\sim 5\,000\text{ cm}^{-1}$),探测器选用铋化铟探测器(InSb),C 通道为近红外通道($4\,800\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$),探测器选用铟镓砷探测器(InGaAs)。实验发现,C 通道探测器有所损坏,反应不够灵敏,噪声干扰较大,获得的光谱数据不够准确,故仅对中红外与远红外二硫化碳的光谱特性进行研究。光谱分辨率选用 8 cm^{-1} ,测量视场角为 25 mrad,探测器制冷方式采用电制冷。

1.3 方法

以二硫化碳为研究对象,另选取乙腈、乙酸乙酯、苯乙烯 3 种化学品进行火焰光谱测量实验。测量了 5 cm 尺度下二硫化碳燃烧火焰光谱,以及与其他化学品混合的光谱,混合比列为 1:1,以此探寻二硫化碳及其在混合物中的火焰光谱特性。使用的化学品购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,容器底部垫有石棉网。

测试平台由 VSR 光谱仪、伸缩装置、燃烧器、笔记本电脑组成,如图 1 所示。实验时先将燃烧器放于伸缩装置的横板上,该横板可根据实验需求上下移动;VSR 光谱仪放于容器前 1 m 处;测量前,先将仪器预热 30 min,待仪器稳定后,将化学品倒入燃烧器中,用火钳夹住引燃物进行点火,火焰进入稳定阶段后,进行光谱测量,每组化学品测量 10 次,最终取平均值;为了较准确的获得火焰光谱,多数实验均在晚间进行,气压为标准大气压,环境温度为 $(32\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

1.4 辐射定标

理想的光谱辐射计是一种线性响应仪器,即每一个光谱通道的测量信号与探测器接收到的辐射光谱功率成正比,但

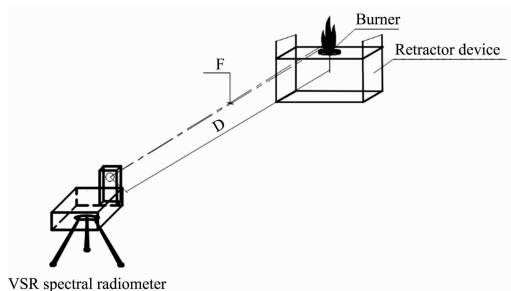


图 1 火焰光谱测试装置

F: 视场角; D: 测量距离

Fig. 1 Flame spectrum test device

F: Field angle; D: Measuring distance

实际上探测器接收到的辐射功率由两部分组成,一部分来自被测目标,另一部分来自光谱仪本身的热发射,因此必须消除仪器自身干扰;另外仪器测量的数值只是一个亮度值(DN),此时没有任何意义,须经仪器效应函数转换成光谱辐射亮度值。利用黑体炉来进行定标,首先测量两个不同温度黑体的光谱,其中一个黑体温度高于火焰温度,另一个黑体温度低于火焰温度,然后利用仪器自带的定标软件,结合实际测量数据,对火焰光谱数据进行定标。

2 结果与讨论

2.1 二硫化碳火焰光谱测试

二硫化碳燃烧发出淡蓝色火焰,无烟尘产生。没有炭黑辐射,火焰光谱辐射主要来自于高温分子辐射。 $2.2\ \mu\text{m}$ 处有一弱峰,经确认该处为仪器本身导致,并非真实光谱。由气体分子光谱数据库可知^[12], $2.5\ \mu\text{m}$ 为 H_2O 的特征峰, 4.3 和 $2.7\ \mu\text{m}$ 波段处为 CO_2 的特征峰, $4.05\ \mu\text{m}$ 有一较弱发射峰,该处为 SO_2 特征峰, $5.5\sim 7\ \mu\text{m}$ 处有微弱的发射峰,该处为 H_2O 的发射峰, $7.4\ \mu\text{m}$ 波段处有强发射峰,该处为 SO_2 的特征峰, $8.51\ \mu\text{m}$ 附近有一较弱发射峰,为 SO_2 的特征峰。由图可知,从 $5\sim 14\ \mu\text{m}$ 有一定的灰体辐射,其中心波长在 $9\ \mu\text{m}$ 处,而二硫化碳燃烧不发烟,由维恩位移公式可知,其温度大概在 321 K,推测可能是被加热的油盘发出的热辐射。

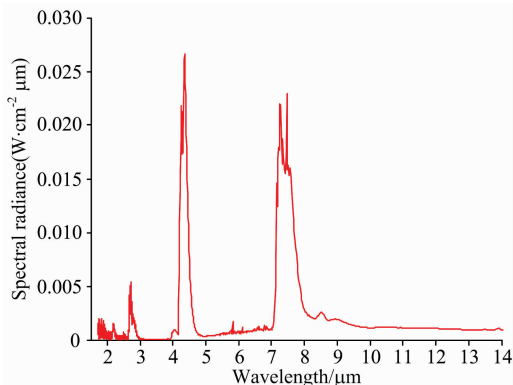


图 2 二硫化碳燃烧火焰光谱

Fig. 2 Carbon disulfide combustion flame spectrum

2.2 苯乙烯、乙腈、乙酸乙酯光谱测试

苯乙烯火焰光谱来自分子辐射与炭黑辐射，由之前的分析可知 2.2 μm 处特征峰为仪器噪音，2.5 μm 为 H₂O 的特征峰，2.7 μm 为 H₂O 与 CO₂ 特征峰，3.6 μm 为 C—H^{*} 伸缩峰，5.5~7 μm 波段为 H₂O 分子特征峰波段，由图可知，苯乙烯在 0~14 μm 波段上都有连续的炭黑辐射，其中心波长在 7 μm 处，由维恩定理可知，其温度大概在 414 K。在 5~14 μm 波段上，苯乙烯辐射强度高于其他三种化学品，因为除了存在加热的铁盆热辐射，还存在炭黑辐射。

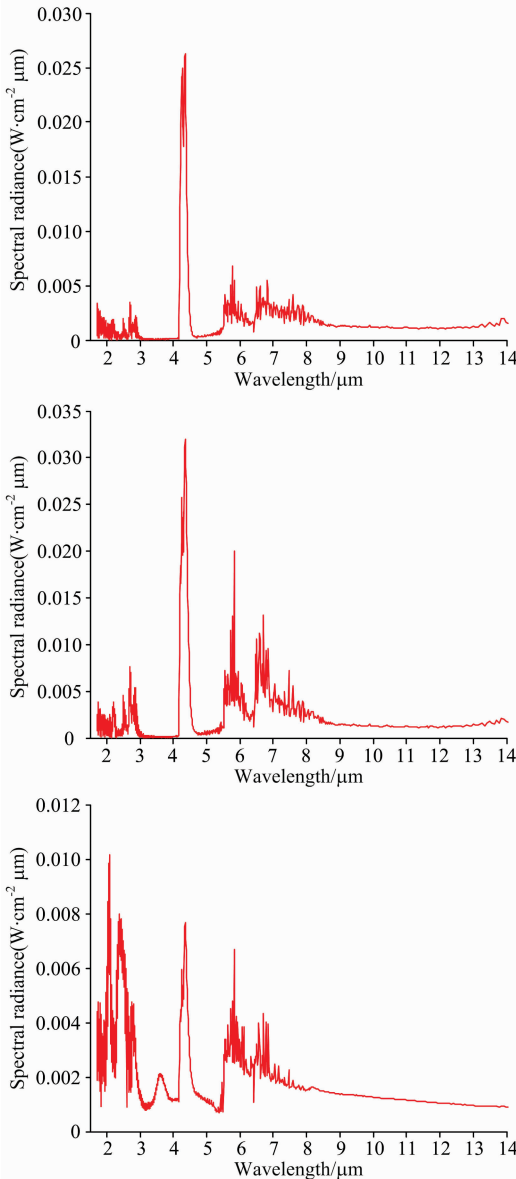


图 3 苯乙烯(a)、乙腈(b)、乙酸乙酯(c)燃烧火焰光谱
 Fig. 3 Combustion flame spectra of styrene (a), acetonitrile (b) and ethyl acetate (c)

乙腈火焰光谱主要来自于分子辐射，2.5 μm 处为 H₂O 的特征峰，2.7 μm 为 H₂O 与 CO₂ 的特征峰，4.3 μm 为 CO₂ 的特征峰，5.5~7 μm 波段为 H₂O 分子特征峰波段，5~14 μm 有一定的灰体辐射，中心波长在 9 μm，由维恩定理可得

温度为 321 K，由于乙腈燃烧不发烟，无炭黑产生，推测为加热的铁盆发出的热辐射。

乙酸乙酯火焰光谱辐射主要来自于分子辐射，2.5 μm 为 H₂O 的特征峰，2.7 μm 为 CO₂ 和 H₂O 的特征峰，4.3 μm 为 CO₂ 的特征峰，5.5~7 μm 波段为 H₂O 分子特征峰波段，5~14 μm 有一定的热辐射，中心波长在 9 μm，由维恩定理可得温度为 321 K，可认为是加热的铁盆发出的热辐射。

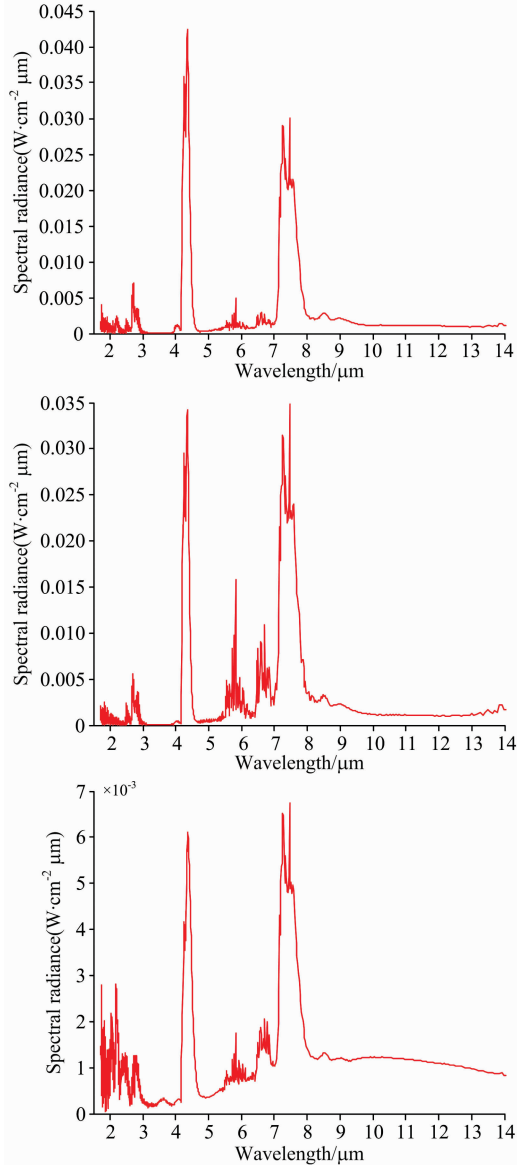


图 4 二硫化碳与 3 种化学品混合燃烧火焰光谱
 Fig. 4 Combustion flame spectra of carbon disulfide mixed with three chemicals

(a): Styrene+carbon disulfide; (b): Acetonitrile+carbon disulfide; (c): Ethyl acetate+carbon disulfide

从图中可看出，三种化学品的火焰光谱特征基本一致。在相同的燃烧尺度下，苯乙烯与乙腈、乙酸乙酯相比，苯乙烯在 2~3 μm 波段的分子辐射强度较高，3.4 μm 为其独有特征峰。在 5.5~7 μm 波段，乙腈的分子辐射强度弱于乙酸

乙酯、苯乙烯,这是因为在燃烧过程中苯乙烯和乙酸乙酯两者生成的 H_2O 分子比乙腈多,燃烧更剧烈。另外由于苯乙烯中含有双键、环状等特殊的官能团,燃烧会产生大量炭黑,因此其辐射光谱中除了气体分子辐射外,还包括炭黑辐射。

2.3 二硫化碳与苯乙烯、乙腈、乙酸乙酯混合火焰光谱测试

由图可知,苯乙烯、乙腈、乙酸乙酯三种化学品分别与二硫化碳按照 1:1 的比例混合,其燃烧火焰光谱特征基本相似,分子辐射种类主要为 CO_2 , H_2O 和 SO_2 , 其中 $2.5\ \mu\text{m}$ 为 H_2O 特征峰, $2.7\ \mu\text{m}$ 为 CO_2 与 H_2O 的特征峰, $3.6\ \mu\text{m}$ 为 $\text{C}-\text{H}^*$ 伸缩峰, $4.05\ \mu\text{m}$ 为 SO_2 的特征峰, $4.3\ \mu\text{m}$ 为 CO_2 的特征峰, $7.4\ \mu\text{m}$ 为 SO_2 的特征峰, $8.51\ \mu\text{m}$ 为 SO_2 的特征峰, $5.5\sim 7\ \mu\text{m}$ 为 H_2O 特征波段。燃料混合燃烧火焰光谱特征与燃料单独燃烧火焰光谱特征基本一致,在混合火焰中,二硫化碳燃料特征峰仍然明显,没有被其他燃烧产物干扰,特征峰主要为 4.05 , 7.4 和 $8.51\ \mu\text{m}$ 。这些结果可为航天遥感探测含硫燃料火灾提供一定的技术支撑。

3 结 论

使用 VSR 红外光谱辐射计测量了二硫化碳及其他三种可燃化学品火焰光谱,获取了二硫化碳火焰光谱辐射特性,结论如下:

References

- [1] Abdollahi M H A. Encyclopedia of Toxicology, 2014, 108(3): 678.
- [2] Wang B, Sivret E C, Parsi G, et al. Talanta, Elsevier, 2015, 137: 71.
- [3] Du Z, Li J, Cao X, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, Elsevier, 2017, 247: 384.
- [4] GUAN Lin-qiang, DENG Hao, YAO Lu, et al(管林强, 邓 昊, 姚 路, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2019, 68(8): 084204.
- [5] Mcguirk C M, Siegelman R L, Drisdell W S, et al. Nature Communications, 2018, 9(1): 5133.
- [6] Kilo S, Zonnur N, Uter W, et al. Annals of Work Exposures and Health, 2015, 59(8): 972.
- [7] Yan X, Sun Y, Zhu T, et al. Journal of Hazardous Materials, Elsevier, 2013, 261: 669.
- [8] Tukhbatullin A A, Sharipov G L, Bagautdinova A R. Journal of Luminescence, North-Holland, 2016, 173: 127.
- [9] Sun B, Guo K, Pareek V K. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2015, 35: 200.
- [10] LIU Hong-tao, CHEN Zhi-li, HU Tan-gao, et al(刘洪涛, 陈志莉, 胡谭高, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(10): 3442.
- [11] Isojärvi T, Bordbar H, Hostikka S, et al. International Journal of Heat and Mass Transfer, Pergamon, 2018, 127: 1101.
- [12] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017.

(1) 二硫化碳火焰光谱辐射主要来自高温燃烧产物 (CO_2 , SO_2) 分子辐射,在 2.7 , 4.3 和 $7.4\ \mu\text{m}$ 处有极强发射峰,在 4.05 和 $8.51\ \mu\text{m}$ 处有较弱发射峰,其中 2.7 和 $4.3\ \mu\text{m}$ 处峰为 CO_2 分子特征峰, 4.0 , 7.32 和 $8.52\ \mu\text{m}$ 处峰为 SO_2 分子特征峰;

(2) 乙腈、乙酸乙酯的火焰光谱特征基本一致,光谱辐射主要来自于高温下 CO_2 和 H_2O 的分子辐射,在 $4.3\ \mu\text{m}$ 处有强发射峰,该处为 CO_2 分子发射峰,在 2.5 和 $2.7\ \mu\text{m}$ 有弱发射峰, $2.5\ \mu\text{m}$ 为 H_2O 分子发射峰、 $2.7\ \mu\text{m}$ 为 CO_2 和 H_2O 共同发射峰;

(3) 苯乙烯火焰光谱与其他三种化学品较为不同,其光谱辐射除了高温分子辐射外,还有炭黑辐射,炭黑辐射中心波长在 $7\ \mu\text{m}$ 处,炭黑平均温度在 $414\ \text{K}$,值得注意的是在 $3.6\ \mu\text{m}$ 处有其他三种化学品没有的特征峰,该处为 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩峰;

(4) 二硫化碳火焰光谱与苯乙烯、乙腈、乙酸乙酯三种化学品火焰光谱相比较,除了共性 CO_2 分子特征峰外,还具有独特的 SO_2 分子特征峰,在含硫燃料火灾中,可通过监测 SO_2 气体红外光谱特征来识别二硫化碳火灾;

(5) 二硫化碳分别与苯乙烯、乙腈、乙酸乙酯同比例混合燃烧,在混合火焰光谱特征中,二硫化碳火焰光谱特征峰仍表现明显。

Study on Spectral Radiation Characteristics of Carbon Disulfide Flame Based on Infrared Spectroscopy

NING Jia-lian¹, TANG Jin¹, HU Tian-you¹, LIU Qiang², WANG Hao-wen¹, CHEN Zhi-li^{1*}

1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

2. Research Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China

Abstract In recent years, the demand for carbon disulfide in the chemical industry is increasing, and carbon disulfide is flammable and explosive. In the production process, fire accidents of carbon disulfide are prone to occur, which are extremely harmful and easy to cause economic losses and casualties. In the study of fire accident hazard, the flame spectrum research is very necessary. Because the flame spectrum contains much information, including flame temperature, combustion components, thermal radiation intensity of each band, etc., it is necessary to conduct an in-depth study of its flame spectral radiation. In this paper, carbon disulfide as the research object, and the flame spectrum test platform was built based on infrared spectroscopy. The test platform was mainly composed of VSR infrared spectrometer, telescopic device and burner. The carbon disulfide, styrene, acetonitrile and ethyl acetate were tested at 5 cm combustion scale. The combustion flame spectrum of carbon disulfide, styrene, acetonitrile and ethyl acetate fuels in the infrared range of 1~14 μm was tested at 5 cm combustion scale, and the carbon disulfide was mixed with styrene, acetonitrile and ethyl acetate in 1 : 1. Flame spectrum, the characteristic band of carbon disulfide flame spectrum was obtained, and the carbon dioxide flame spectrum characteristic database was constructed. In the study of fuel flame spectrum, the carbon dioxide flame is blue when it burns, and does not smoke, it is flame spectrum radiation mainly comes from three kinds of molecular radiations of SO_2 , CO_2 and H_2O at high temperature. The characteristic peak of SO_2 is 4.05, 7.4 and 8.51 μm , CO_2 characteristic peak is 2.7 and 4.3 μm , H_2O characteristic peak is 2.5, 2.7 and 5.5~7 μm . The spectral characteristics of acetonitrile and ethyl acetate fuel combustion flames are basically similar. The flame spectrum radiation mainly comes from CO_2 and H_2O molecular radiation at high temperature. In addition to high-temperature gas radiation, styrene flame spectrum radiation has strong carbon black radiation, the carbon black has a center wavelength of 7 μm and a temperature of about 414 K. In addition, styrene fuel has a unique C—H* stretching peak at 3.6 μm compared to the other three chemicals. Compared with the flame spectrum characteristics of styrene, acetonitrile and ethyl acetate, the carbon disulfide flame spectrum has unique characteristic peaks at 4.05, 7.4 and 8.51 μm , which are generated by SO_2 molecules. These characteristic peaks can be used as one of the fire bases for space exploration. In the study of fuel mixed combustion flame spectroscopy, when carbon disulfide is mixed with styrene, acetonitrile and ethyl acetate, the combustion flame spectrum characteristics are basically similar. The flame spectrum radiation mainly comes from CO_2 , H_2O and SO_2 molecular radiation at high temperature. The experimental results also show that in the mixed combustion, the flame spectral characteristic peak of carbon disulfide is not interfered by the components of other fuels, and the characteristic peak is still obvious. This result can lay a foundation for the research on detecting and identifying carbon disulfide fire using space remote sensing detection technology.

Keywords Carbon disulfide; Flame spectrum; Spectral database; Infrared spectroscopy

(Received Apr. 26, 2019; accepted Aug. 15, 2019)

* Corresponding author