

ИЗУЧЕНИЕ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ МОНОСИЛАНА С КИСЛОРОДОМ

С. А. АРУТЮНЯН и Э. Н. САРКИСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VII 1980

В статических условиях изучен нижний предел самовоспламенения смесей моносилаана с кислородом в кварцевом сосуде. Показано, что обогащение смеси горючим расширяет область воспламенения. Определены глубины выгорания в различных условиях. Оценена энергия активации реакции разветвления в этом процессе.

Рис. 3, библиографических ссылок 15.

Разветвленно-цепная реакция моносилаана с кислородом относится к числу малоизученных. Из макрокинетических исследований следует упомянуть работу Шантаровича [1], впервые обнаружившего предельные явления при горении моносилаана в атмосфере кислорода, а также работы [2—5], в которых исследовалась скорость процесса в зависимости от соотношения реагентов. Из элементарных реакций моносилаана с возможными активными центрами-носителями цепей изучены реакции с атомами водорода [6, 7] и кислорода [8].

Возросшее за последние годы применение моносилаана в технологических процессах ставит задачу подробного изучения его реакций с газообразными окислителями не только из-за необходимости управления процессом горения, но и, в силу крайне легкой воспламеняемости этого вещества—разработки научных основ ингибирования этого процесса.

Настоящая работа посвящена количественному изучению нижнего предела самовоспламенения смесей моносилаана с молекулярным кислородом.

Экспериментальная часть и результаты

Для опытов использовались очищенные 3-кратной фракционной перегонкой моносилаан и кислород. Чистота реагентов контролировалась хроматографически и составляла не менее 99,95% для каждого из них. Как индивидуальные компоненты, так и реакционные смеси набирались и хранились в стеклянных колбах под давлением ниже атмосферного.

Нижние пределы самовоспламенения смесей моносилана с кислородом изучались в статических условиях по общепринятой методике [1, 9, 10]. Реагирующая смесь впускалась в калиброванный перепускной сосуд малого объема, а после автоматической регистрации в нем давления—в термостатированный цилиндрический реактор диаметром 40 мм и длиной 200 мм. Наличие воспламенения фиксировалось как по свечению, так и по скачку давления в реакторе. Предел воспламенения при данной температуре определялся с точностью $\pm 0,05$ тор (не ниже 5% от значения предела). Воспроизводимость результатов была достигнута путем тренировки стенок реактора многократными вспышками реагирующей смеси при более высоких давлениях. После каждого опыта содержимое реактора откачивалось в специальные ловушки для количественного определения продуктов хроматографическим способом, а последующие опыты продолжались при других параметрах эксперимента.

В интервале $147 \div 257^\circ$ по описанной методике получены температурные зависимости нижнего предела воспламенения (P_H) неразбавленных смесей моносилана с кислородом с различным содержанием горючего и окислителя. Результаты опытов графически изображены на рис. 1, из которого видно, что обогащение смеси моносиланом приводит к расширению области воспламенения в сторону низких давлений. Это говорит об участии моносилана в акте разветвления [11]. Поскольку на нижнем пределе воспламенения скорости реакции разветвления и гибели активных центров равны [11], а в акте разветвления принимает участие моносилан, то условие предела можно представить следующим образом [11—13]:

$$2K_{\text{разв}} \cdot [\text{SiH}_4] = K_{\text{гет}} \quad (1)$$

где $K_{\text{разв}}$ — константа скорости разветвления; $K_{\text{гет}}$ — константа скорости гетерогенной гибели активного центра, участвующего в акте разветвления.

С другой стороны, концентрация моносилана на нижнем пределе равна

$$[\text{SiH}_4] = [M] \cdot f_{\text{SiH}_4} = \frac{10^{18}}{T} \cdot f_{\text{SiH}_4} \cdot P_H \quad (2)$$

где $[M]$ — суммарная концентрация частиц на нижнем пределе, f_{SiH_4} — мольная доля моносилана, P_H — суммарное давление на пределе. Из уравнений (1) и (2) следует:

$$\frac{10^{18}}{T} \cdot f_{\text{SiH}_4} \cdot P_H = \frac{K_{\text{гет}}}{2K_{\text{разв}}} \quad (3)$$

Записывая $K_{\text{гет}}$ и $K_{\text{разв}}$ в аррениусовской форме и подставляя в уравнение (3), после логарифмирования получим:

$$\lg \frac{P_H}{T} = \lg A + \frac{E_{\text{раз}} - E_{\text{гет}}}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

где $E_{\text{раз}}$ и $E_{\text{гет}}$ — энергии активации актов разветвления и гетерогенной гибели соответственно; $A = \frac{K_{\text{гет}}^0}{2K_{\text{раз}}^0 \cdot 10^{19} \cdot f_{\text{SiH}_4}}$ — постоянная величина при данном соотношении реагентов, $K_{\text{гет}}^0$ и $K_{\text{раз}}^0$ — предэкспоненциальные множители в соответствующих выражениях констант.

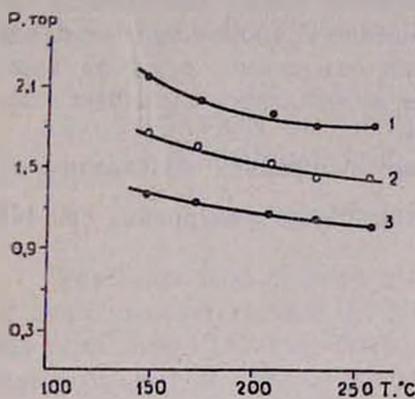


Рис. 1. Температурная зависимость нижнего предела воспламенения двухкомпонентных смесей SiH_4 с O_2 с различным содержанием моносилана (%): 1 — 5; 2 — 12; 3 — 21.

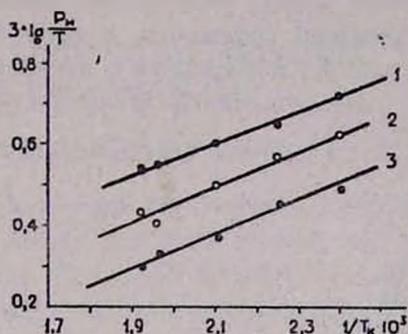


Рис. 2. Зависимость $3 + \lg \frac{P_H}{T}$ от $\frac{1}{T_k} \cdot 10^3$ для смесей с различным содержанием моносилана (об. %): 1 — 21; 2 — 12; 3 — 5.

Из уравнения (4) следует, что построив зависимость $\lg \frac{P_H}{T}$ от $\frac{1}{T}$, в случае ее прямолинейности можно определить разность $E_{\text{раз}} - E_{\text{гет}}$. Из рис. 2 видно, что прямолинейная зависимость с хорошей точностью соблюдается для различных соотношений реагентов и, кроме того, полученные прямые параллельны друг другу.

Из этих прямых для разности $E_{\text{раз}} - E_{\text{гет}}$ получено значение $8,4 \text{ кДж/моль}$.

Несмотря на отсутствие данных об активных центрах в пламени моносилана с кислородом, $E_{\text{раз}}$ можно оценить исходя из того, что в случае кварцевых стенок для большинства активных центров $E_{\text{гет}}$ лежит в пределах $16,8 - 25,2 \text{ кДж/моль}$ [11, 13].

Следовательно, энергия активации акта разветвления при горении моносилана в атмосфере кислорода находится в пределах $25,2 \div 33,6 \text{ кДж/моль}$.

При определении глубины выгорания вблизи нижнего предела исходили из выражения [14, 15]

$$\eta_t = - \frac{P_H}{P_0} \ln(1 - \eta_\infty) \quad (5)$$

где P_0 — начальное давление, $\eta_\infty = \frac{[A_0] - [A]_\infty}{[A_0]}$ — доля горючего, прореагировавшего к концу реакции.

Опыты проводились в статических условиях с использованием хроматографического метода анализа продуктов. Перед каждой серией опытов определялось процентное соотношение компонентов в исходной смеси. После регистрации воспламенения содержимое реактора автоматически подавалось в хроматограф и определялось процентное содержание моносилана и кислорода.

Исследовалась зависимость глубины выгорания моносилана от $\frac{P_0}{P_H}$ и влияние концентрации горючего на глубину выгорания при 147° и 257°.

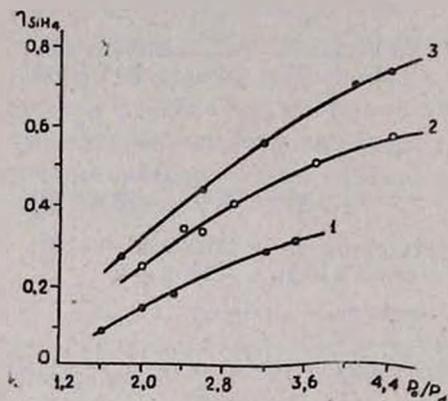


Рис. 3. Зависимость η_{SiH_4} от $\frac{P_0}{P_H}$ для смесей с различным содержанием моносилана (%): 1 — $[SiH_4]=18$, $T=147^\circ$; 2 — $[SiH_4]=25$, $T=147^\circ$; 3 — $[SiH_4]=25$, $T=257^\circ$.

Результаты графически изображены на рис. 3, из которого следует, что при данных температуре и отношении $\frac{P_0}{P_H}$ глубина выгорания растет с увеличением содержания моносилана в смеси; глубина выгорания растет с увеличением температуры и начального давления реагирующей смеси в реакторе.

В ходе работы установлен факт изменения стехиометрии брутто-реакции в зависимости от начального соотношения реагентов. Если в бедных смесях (18% SiH_4) на 1 моль моносилана расходуется 1,35 моль кислорода, то в более богатых (25% SiH_4) отношение расходуемых реагентов приближается к единице ($\approx 1,1$).

Обоснованное объяснение полученных результатов требует дальнейших исследований по установлению детального механизма реакции моносилана с кислородом.

ՄՈՆՈՍԻԼԱՆ-ԹՔՎԱՄԵՆԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ԲՈՑԱՎԱՌՄԱՆ
ՆԵՐՋՈՒՆ ՍԱՀՄԱՆԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ Լ Է. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ստատիկ պայմաններում ուսումնասիրված է մոնոսիլան-թթվածնային խառնուրդների բոցավառման ներքին սահմանը կվարցն ռեակտորի մեջ: Ցույց է տրված, որ խառնուրդի հարստացումը վառելիքով հանգեցնում է բոցավառման մարդի լայնացմանը: Որոշված են այրման խորութունները տարբեր պայմաններում: Գնահատված է այդ պրոցեսում ճյուղավորման ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան:

INVESTIGATION OF THE LOWER LIMIT OF SELF-IGNITION
OF MONOSILANE AND OXYGEN MIXTURES

S. A. ARUTYUNIAN and E. N. SARKISSIAN

The lower limit of self-ignition of monosilane and oxygen mixtures in quartz reaction vessels in static conditions has been investigated. It has been shown that the enrichment of the mixture with fuel widens the region of ignition. The deepness of burning has been determined in different conditions. The activation energy of the chain branching reaction of the process in a temperature interval of 420—530°K has been evaluated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. S. Shantarovitsch, *Acta Phys. Chem. URSS*, 2, 633 (1935).
2. N. Goldsmith, W. Kern, *Radio Corp. Amer. Rev.*, 28, 153 (1967).
3. T. L. Chu, J. R. Szedon, G. A. Gruber, *Trans. Met. Soc. AJM*, 42, 532 (1968).
4. K. Strater, *Radio Corp. Amer. Rev.*, 29, 618 (1968).
5. B. J. Ballga, S. K. Chandhi, *J. Appl. Phys.*, 44, 990 (1973).
6. K. Obl, M. S. Sandu, H. E. Gunning, O. P. Strauz, *J. Phys. Chem.*, 76, 3911 (1972).
7. J. A. Cowfer, K. P. Lynch, Michael, *J. Phys. Chem.*, 79, 1139 (1975).
8. Т. Г. Мхрян, Э. Н. Саркисян, С. А. Арутюнян, *Арм. хим. ж.*, 34, 3 (1981).
9. H. J. Emeleus, K. Stewart, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1182.
10. В. В. Азатян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1963.
11. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
12. В. В. Азатян, *Арм. хим. ж.*, 20, 577 (1967).
13. В. В. Азатян, Докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1978; В. В. Азатян, *Кин. и кат.*, 18, 282 (1977).
14. А. М. Коган, Е. Н. Александров, В. В. Азатян, *Кин. и кат.*, 16, 577 (1975).
15. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, *Кин. и кат.*, 2, 340 (1961).