

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М.: Металлургия, 1969.
2. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
3. В. В. Азатян, Г. А. Арутюнян. Докл. АН СССР, 1978, 238, 1, 119.
4. Г. А. Арутюнян. Канд. дис. Ереван, ИХФ АН АрмССР, 1980.
5. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР, 1949.
6. А. А. Шавард. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1981.
7. И. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
8. В. Г. Воронков, Н. И. Семенов. ЖФХ, 1939, 13, 1695.
9. Р. Р. Бородулин. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1979.
10. В. В. Азатян, А. А. Шавард. Хим. физика, 1983, 2, 12, 254.
11. А. И. Поройкова, А. В. Обвивальнева, В. В. Азатян и др. Кинетика и катализ, 1977, 18, 12, 301.
12. В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, А. И. Поройкова и др. Кинетика и катализ, 1981, 22, 1, 86.
13. W. Kordylewski, S. K. Scott. Comb. Flame, 1984, 57, 127.
14. Отчет НИО «Энергия», 1982.
15. С. В. Адельсон, И. Г. Леватина, В. И. Никонов и др. Кинетика и катализ, 1972, 13, 5, 1327.
16. В. И. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975.
17. В. И. Димитров. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1975.
18. В. И. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М., 1970.
19. D. L. Baulch, D. D. Drisdale, D. G. Horne. e. a. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactors. V. 1. London, 1972.
20. Chlorofluoromethans and Stratosphere, NASA, Reference Publication, 1977.
21. В. В. Азатян. Докт. дис. М., ИХФ АН СССР, 1979.
22. L. Rue-Rong, M. C. Sauer, H. S. Gordon. Chem. Phys., 1980, 84, 817.
23. Warnatz Ber Bunsenges. Phys. Chem., 1978, 82, 2, 193.
24. Дж. Гиршфельдер, Г. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1964.
25. М. Х. Карапетянц. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
26. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
27. И. К. Кикоин, А. К. Кикоин. Молекулярная физика. Ереван: Луїс, 1968.

Поступила в редакцию 23/VII 1985,  
после доработки — 10/II 1986

## ИНГИБИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ МОНОСИЛАНА С КИСЛОРОДОМ ХЛАДОНАМИ

*С. А. Арутюнян, Э. Н. Саркисян*  
(Ереван)

Один из важнейших показателей эффективности ингибирования горения — степень сужения полуострова самовоспламенения под влиянием ингибиторов. Количественные закономерности влияния ингибиторов на воспламеняемость газовых смесей имеют очевидную практическую значимость в связи с проблемами взрыво- и пожаробезопасности.

В настоящей работе с целью выявления эффективных ингибиторов горения  $\text{SiH}_4$  в атмосфере  $\text{O}_2$  количественно изучено влияние  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  на нижний предел самовоспламенения смесей моносилаана с кислородом. В связи с тем, что эффективность ингибирования существенным образом зависит не только от реагирующей среды и химической устойчивости ингибитора, но и от температуры воспламенения [1, 2], исследования проведены в большом температурном интервале.

Ингибирующее действие хладонов определяли по повышению нижнего предела воспламенения при данной температуре (или по повышению температуры самовоспламенения при данном давлении), а также

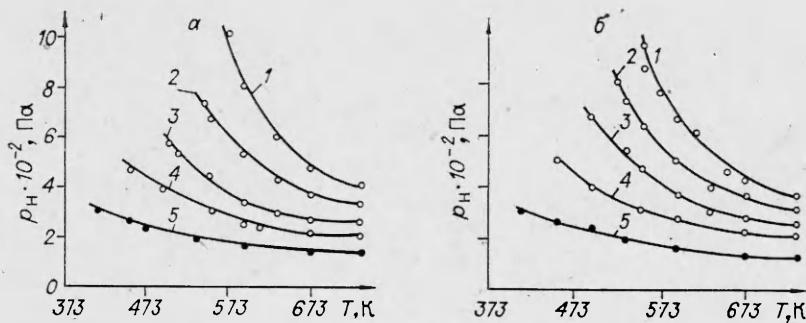


Рис. 1. Температурные зависимости нижнего предела самовоспламенения смеси  $\text{SiH}_4$  с  $\text{O}_2$  состава  $\alpha = 9$  с различным содержанием  $\text{CH}_3\text{I}$  (а) и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (б).  $\text{CH}_3\text{I}$ , %: 1—2,2, 2—1,5, 3—0,95, 4—0,5, 5—0;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , %: 1—2, 2—1,5, 3—1, 4—0,5, 5—0.

по появлению периодов задержки воспламенения. Пределы самовоспламенения измеряли в кварцевом термостатированном реакторе диаметром 23 мм путем постепенного сближения границ давлений, соответствующих наличию или отсутствию воспламенения при данной температуре реактора. Значения пределов определяли со средней точностью  $\sim 2,5\%$ .

Времена задержки воспламенения измеряли по разнице между моментами быстрого всплескивания смесей в реактор и появления свечения, скачков давления и температуры, одновременно записываемых на шлейфовом осциллографе Н-115. Для улучшения воспроизводимости результатов стенки реактора предварительно обрабатывали вспышками рабочей смеси при относительно высоких температурах ( $>670$  К) и давлениях ( $>1,33$  кПа).

Температурные зависимости нижнего предела самовоспламенения смесей  $\text{SiH}_4$  с  $\text{O}_2$  при различных добавках  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  показаны на рис. 1, где видно, что в температурном интервале 413—733 К небольшое обогащение исходной смеси иодидами приводит к существенному повышению нижнего предела и минимальной температуры воспламенения. С увеличением содержания иодидов в реагирующей смеси усиливается и температурная зависимость нижнего предела, что вызвано смещением мыса полуострова самовоспламенения в сторону высоких температур. Симбатно повышаются и времена задержки воспламенения вплоть до 60 с вблизи мыса полуострова при 1%-ном содержании иодидов, когда содержание моносилана в исходной смеси не превышает 10%.

Далее исследовано влияние концентрации горючего на ингибирующее действие иодидов. Для этого снимались температурные зависимости «ингибированного» нижнего предела при различных содержаниях моносилана, но при одной и той же концентрации ингибиторов. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, показывают, что увеличение концентрации горючего в смеси в 2 раза приводит к понижению нижнего предела смеси с 2%-ной добавкой  $\text{CH}_3\text{I}$  примерно в 2 раза. Аналогичная картина наблюдается и для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ . Этот результат объясняется тем, что с увеличением концентрации моносилана в смеси растет скорость разветвления процесса при практически неизменной скорости ингибирования. В результате смесь воспламеняется при более низких давлениях.

Выяснено, что в отличие от малых расходов ингибиторов вне области самовоспламенения в зоне нестационарного течения процесса эти расходы достигают 95%. Это, очевидно, объясняется тем, что содержание ингибиторов намного меньше содержания основных компонентов и уже на самых начальных стадиях горения ингибитор в основном расходуется. Хроматографическим анализом дополнительно показано, что при температурах и давлениях проводимых опытов исходные реагенты отдельно взятых бинарных смесей  $\text{SiH}_4$  с  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{O}_2$  с  $\text{CH}_3\text{I}$  не расходуются, т. е. трата ингибитора действительно происходит в самом процессе горения.

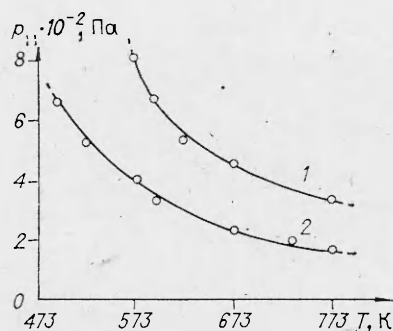


Рис. 2. Температурные зависимости нижнего предела воспламенения ингибированного иодистым метилом моносила при различных содержаниях моносила:

1 — состав  $p_{\text{SiH}_4} : p_{\text{O}_2} : p_{\text{CH}_3\text{I}} = 1 : 9 : 0,2$  ( $\approx 10\%$ );  
 2 — состав  $p_{\text{SiH}_4} : p_{\text{O}_2} : p_{\text{CH}_3\text{I}} = 1 : 4 : 0,1$  ( $\approx 20\%$ ).

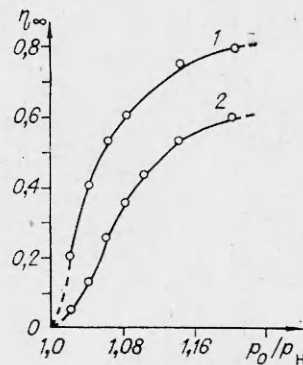


Рис. 3. Зависимость конечной глубины выгорания моносила от отношения начального давления к предельному при ингибированном (1) и неингибированном (2) воспламенении смеси  $\text{SiH}_4$  с  $\text{O}_2$  состава  $\alpha = 9$ ;  $T = 593$  К.

В связи с большими расходами ингибиторов в условиях нестационарности процесса представляло интерес исследование зависимости конечной глубины превращения моносила

$$\eta_{\infty}^{\text{SiH}_4} = \frac{[\text{SiH}_4]_0 - [\text{SiH}_4]_{\infty}}{[\text{SiH}_4]_c}$$

от превышения начального давления  $p_0$  над нижними пределами неингибированного  $p_{\text{н}}$  и ингибированного  $p_{\text{н}}$  воспламенения. Ингибирование проводили 1%-ной добавкой иодидов.

Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что при одинаковом относительном превышении начального давления над соответствующими первыми пределами глубина конечного превращения моносила при ингибированном воспламенении значительно больше, чем при неингибированном. Этот результат обусловлен следующим: в ходе горения ингибитор быстро расходуется в начальных его стадиях, и процесс в дальнейшем протекает практически в его отсутствие. Поэтому в той мере, в какой величина  $\eta_{\infty}$  определяется начальным давлением и пределом воспламенения, в качестве таковых выступают давление смеси с ингибитором и предел воспламенения без ингибитора, т. е. превышение начального давления над предельным в действительности оказывается больше первоначально принятого и смесь выгорает, естественно, в большей степени.

С целью выявления сравнительной ингибирующей эффективности иодидов в идентичных экспериментальных условиях изучали также ингибирующее действие хлорбромзамещенных углеводородов ( $\text{CF}_2\text{BrCl}$ ). Данные, приведенные на рис. 4, показывают, что хладон  $\text{CF}_2\text{BrCl}$  оказывает относительно слабое ингибирующее влияние. Этот результат подтверждается и при сравнении констант скоростей ингибирования иодидами и  $\text{CF}_2\text{BrCl}$ , рассчитанными по смещенным нижним пределам.

Принимая, что в реакцию с ингибитором вступают те же активные центры, которые участвуют в разветвлении, и учитывая, что реакция активного центра с ингибитором фактически приводит к обрыву цепей, условие нижнего предела самовоспламенения (с учетом положительного взаимодействия цепей [3]) можно представить в виде

$$nk_p p_b = k_r - 2p_b \sqrt{k k_0 \alpha} + k_{\text{ин}} p_{\text{ин}}, \quad (1)$$

где  $n$  — увеличение валентности в акте разветвления; константы скоростей:  $k_p$  — линейного разветвления,  $k_r$  — гетерогенного обрыва цепей,  $k$  — квадратичного разветвления,  $k_0$  — зарождения цепей,  $k_{\text{ин}}$  — реакции

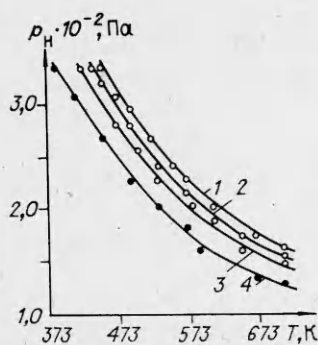


Рис. 4. Температурные зависимости нижнего предела самовоспламенения смеси моносилана с кислородом состава  $\alpha = 9$  с различным содержанием хладаона  $\text{CF}_2\text{BrCl}$  (%):

1 — 3, 2 — 2,3, 3 — 1,6, 4 — 0.

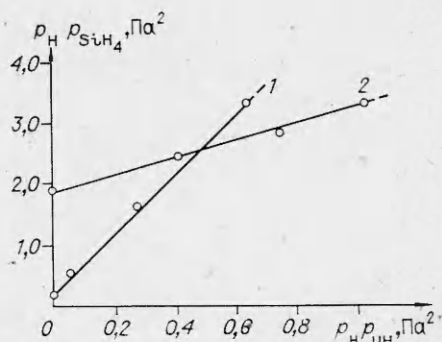


Рис. 5. Зависимость  $p_n p_{\text{SiH}_4}$  от  $p_n p_{\text{ин}}$  на нижнем пределе самовоспламенения смеси  $\text{SiH}_4$  с  $\text{O}_2$  состава  $\alpha = 9$  с добавками  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (1) и  $\text{CF}_2\text{BrCl}$  (2) при температуре 595 К (по данным рис. 1, б, б)

ингибирования;  $p_n$ ,  $p_{\text{ин}}$  — парциальные давления молекулярного вещества, участвующего в акте разветвления, и ингибитора;  $\alpha$  — отношение концентраций кислорода и моносилана.

При горении моносилана в атмосфере кислорода молекулярным веществом, участвующим в лимитирующей скорости разветвления акте, является моносилан [4, 5]. Следовательно, уравнение (1) можно переписать в виде

$$p_{\text{SiH}_4} = \frac{k_r}{nk_p + 2\sqrt{kk_0\alpha}} + \frac{k_{\text{ин}}p_{\text{ин}}}{nk_p + 2\sqrt{kk_0\alpha}} \quad (2)$$

Умножая обе части выражения (2) на  $p_n$  и представляя  $k_r$  в виде  $k_r = k'_r/p_n$ , получим

$$p_{\text{SiH}_4}p_n = \frac{k'_r}{nk_p + 2\sqrt{kk_0\alpha}} + \frac{k_{\text{ин}}}{nk_p + 2\sqrt{kk_0\alpha}} p_n p_{\text{ин}} \quad (3)$$

Из (3) следует, что при постоянной температуре должна существовать прямолинейная зависимость между  $p_n p_{\text{SiH}_4}$  и  $p_n p_{\text{ин}}$  с точностью постоянства  $\sqrt{k_0}$  при добавке различных ингибиторов к реагирующей смеси. Как следует из рис. 5, такая зависимость соблюдается с хорошей точностью. По наклонам прямых определены отношения констант скоростей ингибирования иодидами и хладаоном  $\text{CF}_2\text{BrCl}$ . Как видно, иодиды действительно обладают примерно в 3 раза большей эффективностью ингибирования, чем  $\text{CF}_2\text{BrCl}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Э. Н. Саркисян, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян. Докл. АН СССР, 1972, 203, 4, 888.
3. В. В. Азатян, Р. Г. Айвазян, В. А. Калканов и др. Хим. физика, 1983, 2, 8, 1056.
4. P. S. Shantarovich. Acta Phys. URSS, 1935, 2, 5, 633.
5. С. А. Арутюнян, Э. Н. Саркисян. Арм. хим. журнал, 1981, 34, 11, 909.

Поступила в редакцию 17/VII 1985,  
после доработки — 26/XI 1985