

СРАВНЕНИЕ ДЕТАЛЬНЫХ И ПРИВЕДЕННЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ОКИСЛЕНИЯ СИЛАНА НА ОСНОВЕ ЗАДАЧИ О СТРУКТУРЕ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ

А.В. Федоров, Д.А. Тропин, П.А. Фомин

*Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия*

Силан широко используется в полупроводниковой и фотоэлектрической промышленности как газообразный источник кремния. Силан – самовоспламеняющийся газ, который воспламеняется при контакте с окислителем даже при комнатных температурах. Внимание многих ученых уделяется моделированию химических превращений силана, в частности, вызванных проблемами взрыво- и пожаробезопасности промышленных производств, использующих силан. В данной работе будет проведено сравнение двух моделей кинетики окисления силана – детальной и приведенной, на основе задачи о структуре детонационной волны (ДВ) в силано-воздушной смеси.

Детальная кинетика окисления силана. В качестве детальной кинетики окисления силана будем использовать модель [1-2], которая учитывает 140 элементарных реакций 25 компонент (H_2 , O_2 , H_2O , OH , O , H , HO_2 , H_2O_2 , SiH_4 , SiH_3 , SiH_2 , $HSiO$, SiH_2O , SiH_3O , SiH_3O_2 , $xSiH_3O_2$, SiH_3OH , SiH_3O_2H , SiH_2OH , $HSiOOH$, $SiOOH$, SiO , SiO_2 , N_2 , Ar). Отметим, что ранее, используя данную модель, мы смогли описать: -задержки воспламенения смесей силан/водород/воздух [2-5]; пределы воспламенения силано-воздушной и силан-кислородной смесей [2].

Приведенная кинетика окисления силана. В качестве приведенной кинетики будем использовать модификацию кинетики НФЗ (Николаева-Фомина-Зака), предложенную в [6-9]. Это двухстадийная модель позволяет описать энерговыделение и изменение термодинамических параметров после периода индукции с помощью одного дифференциального уравнения и нескольких алгебраических формул. Детальное описание кинетики приведено в [10]. Модель включает 2 стадии: стадию задержки воспламенения и последующую стадию тепловыделения.

Результаты расчетов. По обеим моделям кинетики были получены структуры ДВ в стехиометрической смеси силан – воздух в режиме Чепмена – Жуге. Оказалось, что скорость ДВ в режиме Чепмена - Жуге по модели с детальной кинетикой равна 1760 м/с, по модели с приведенной кинетикой – 1715 м/с.

На рис. 1-2 представлены структуры ДВ в стехиометрической силано-воздушной смеси в режимах Чепмена - Жуге, рассчитанные по обеим моделям кинетики. На рисунках в точке 0 находится фронт ДВ. Волна движется справа налево. За фронтом следует зона индукции. После нее идет зона основного тепловыделения (зона горения), и в конечной точке – достигается равновесное состояние, т.е. точка Чепмена – Жуге, в которой выполняется условие $U = c_e$ или $M_e = 1$. На рис. 1 представлены распределения скорости газовой смеси относительно фронта ДВ ($U = |u - D|$). Видно, что эти скорости отличаются как на замороженной ударной волне (для приведенной кинетики $U_f = 297$ м/с, для детальной кинетики $U_f = 334$ м/с) так и в равновесной точке (для приведенной кинетики $U_e = 932$ м/с, для детальной кинетики $U_e = 969$ м/с). На рис. 2 представлены распределения нормированных давления и температуры смеси в структуре ДВ. Норми-

ровка производилась по значениям параметров на фронте ДВ (для приведенной кинетики: $p_f = 29.42$ атм, $T_f = 1525$ К; для детальной кинетики: $p_f = 30.31$ атм, $T_f = 1726$ К). Тем не менее, видно, что нормированные давления в равновесной точке, рассчитанные по обеим моделям совпадают. Однако, рост температуры смеси в случае модели приведенной кинетики больше, чем при расчете по детальной кинетике. По всей видимости, модель с приведенной кинетикой дает большее тепловыделение в зоне реакции по сравнению с детальной кинетикой. Абсолютные же значения давления и температуры в равновесной точке таковы: для приведенной кинетики - $p_e = 16.67$ атм, $T_e = 2700$ К; для детальной кинетики: $p_e = 17.26$ атм, $T_e = 2727$ К. Таким образом, видно, что абсолютные значения термодинамических параметров в равновесной точке, рассчитанные по двум моделям кинетики, близки между собой.

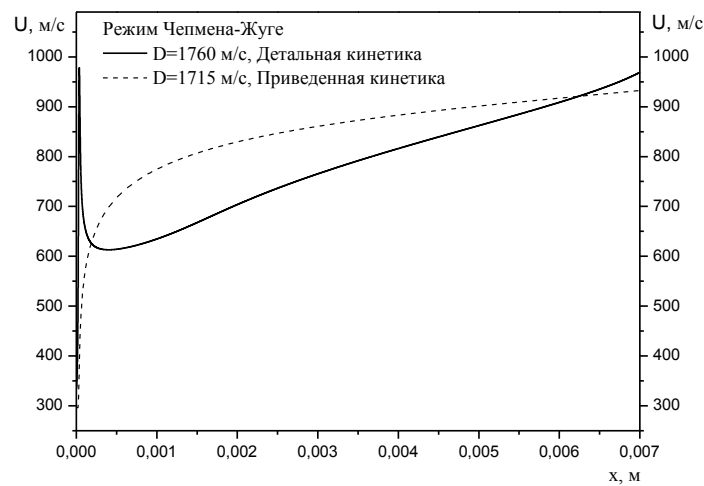


Рис. 1. Распределение скорости газа в структуре ДВ. Режим Чепмена - Жуге.

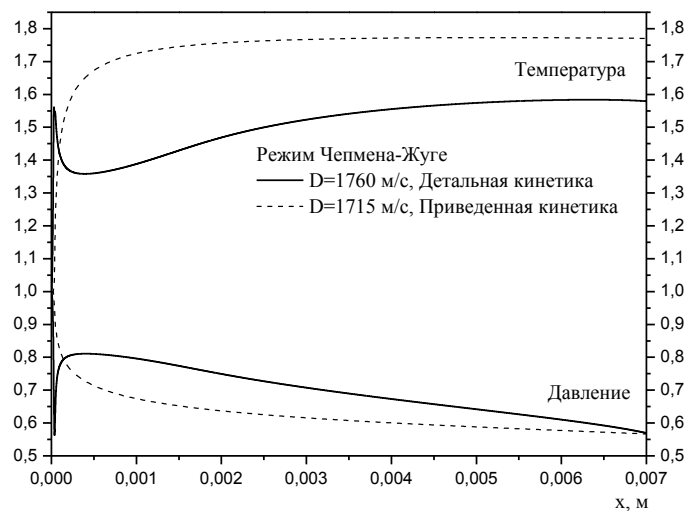


Рис. 2. Распределение давления и температуры газа в структуре ДВ. Режим Чепмена - Жуге.

Выводы. Проведено сравнение моделей детальной и приведенной химических кинетик окисления силано-воздушной смеси на основе задачи о структуре ДВ. Были рассчитаны распределения параметров газовой смеси в структуре ДВ, а также равновесные параметры смеси в точке Чепмена-Жуге. Показано, что модель приведенной кинетики может быть успешно использована для расчетов скорости ДВ, параметров ДВ в точке Чепмена-Жуге и оценки пространственных размеров зоны индукции и основного тепловыделения. В то же время эффект немонотонности параметров газа в структуре ДВ с помощью приведенной кинетики не описывается.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 16-19-00010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Britten J.A., Tong J., Westbrook C.K.** A Numerical Study of Silane Combustion // Twenty-Third Symposium (International) on Combustion (The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990), pp. 195-202.
2. **Тропин Д.А., Федоров А.В.** Расчет пределов воспламенения смесей силан - кислород и силан - воздух // Физика горения и взрыва. 2016. Т.52, No.1. С. 46-51.
3. **Тропин Д.А., Федоров А.В.** Физико-математическое моделирование воспламенения и горения силана в проходящих и отраженных ударных волнах // Физика горения и взрыва. 2015. Т.51, No.4. С. 37-45.
4. **Тропин Д.А., Федоров А.В.** Воспламенение двухтопливной смеси водород/силан в воздухе // Физика горения и взрыва. 2017. Т.53, No.1. С. 3-10.
5. **Tropin D.A., Fedorov A.V.** Physical and mathematical modeling of ignition, combustion and detonation of silane-hydrogen-air mixtures // Journal of Loss Prevention in the Process Industries (2017). DOI: 10.1016/j.jlp.2017.02.029
6. **Николаев Ю.А.** Модель кинетики химических реакций при высоких температурах // Физика горения и взрыва. 1978. Т.14, No.4. С. 468-471.
7. **Николаев Ю.А., Фомин П.А.** О расчете равновесных течений химически реагирующих газов // Физика горения и взрыва. 1982. Т.18, No.1. С. 53-58.
8. **Николаев Ю.А., Фомин П.А.** Приближенное уравнение кинетики в гетерогенных системах типа газ – конденсированная фаза // Физика горения и взрыва. 1983. Т.19, No.6. С. 737-745.
9. **Николаев Ю.А., Зак Д.В.** Согласование моделей химических реакций в газах со вторым началом термодинамики // Физика горения и взрыва. 1988. Т.24, No.4. С. 461-464.
10. **Fomin P.A., Trotsyuk A.V., Vasil'ev A.A.** Approximate Model of Chemical Reaction Kinetics for Detonation Processes in Mixture Of CH₄ with Air // Combustion Science and Technology, 186 (10-11), 1716-1735, (2014).