

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.
2. О. М. Тодес, А. Д. Гольцикер и др.—В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
3. О. М. Тодес, А. Д. Гольцикер, Я. Г. Горбульский. Докл. АН СССР, 1972, 205, 5, 1083.
4. О. М. Тодес, А. Д. Гольцикер, С. А. Чивилихин. Докл. АН СССР, 1973, 213, 2, 321.
5. О. М. Тодес, А. Д. Гольцикер, К. К. Ионушас. ФГВ, 1974, 10, 1, 83.
6. R. H. Essenhigh, J. Csaba. IX-th Symposium International on Combustion. 4, London, 1963.
7. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин.—В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
8. Г. Е. Озерова, А. М. Стеианов. ФГВ, 1973, 9, 5, 627.
9. Р. А. Барлас.—В сб.: Технология получения новых материалов. Киев, изд. ИПМ АН УССР, 1972.
10. Г. М. Горбовицкий. Дипломная работа, ВВИТКУ — ЛПИ, Л., 1972.
11. D. Anson. Comb. and Flame, 1971, 16, 3, 265.
12. G. Leuschke. Staub, 1965, 25, 5, 180.
13. А. Г. Блох. Основы теплообмена излучения. М.—Л., ГЭИ, 1962.
14. П. Б. Вайнштейн, Р. И. Нигматуллин. ПМТФ, 1971, 4, 19.
15. О. М. Тодес, А. Д. Гольцикер и др. Механизм развития пылевых взрывов. М., НИИТЭХИМ, 1977.
16. Г. М. Кассель, А. К. Дас-Гупта, С. Гурусвами.—В сб.: Вопросы горения. М., ИЛ., 1953.
17. Essenhigh, D. W. Woodhead. Comb. and Flame, 1958, 2, 4, 365.
18. K. W. Palmer, P. S. Tonkin. J. Chem. Engineering Science, Sympos. Series, 1958, 25.
19. I. Nagy, E. Seiler et al. U. S. Bureau of Mines, Report. of Investigation, 1971, 7507.
20. В. Б. Либрович, В. И. Лисицын. Тез. докл. Всесоюзной школы-конференции по теории горения, ИПМ АН СССР, М., 1975.
21. Strauss. AIAA J. 1968, 6, 9, 1753.
22. Nefflefon. Comb. and Flame, 1974, 18, 3.
23. W. B. Subulski. Detonation of Coal Dust, 1971, 381.
24. R. N. Butlin. Comb. and Flame, 1966, 10, 3.
25. Г. Генюш.—В сб.: Нестационарное распространение пламени. Под ред. Дж. Г. Маркштейна. М., «Мир», 1968.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ВЫСШИХ ХЛОРИДОВ КРЕМНИЯ С ВОЗДУХОМ. I. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ГЕКСАХЛОРИДИСИЛАНА С ВОЗДУХОМ

*В. Ф. Кочубей, А. П. Гаврилив, Ф. Б. Моин,
Ю. А. Паздерский
(Борислав)*

Потребление высших хлоридов кремния в электронной промышленности и для кремнийорганического синтеза с каждым годом возрастает. В этой связи проведение работ по исследованию физико-химических свойств высших хлоридов кремния представляет несомненный теоретический интерес и имеет важное практическое значение.

Авторами впервые установлено, что газовые смеси высших хлоридов кремния с воздухом и кислородом воспламеняются от искры. В настоящее время данные о закономерностях воспламенения кремнийхлоридов в смесях с воздухом и кислородом отсутствуют. Известна только работа [1], в которой изучено окисление тетрахлорсилана кислородом и показано, что реакция протекает при температурах выше 900°C весь

ма быстро. Настоящая работа посвящена исследованию воспламенения смесей гексахлордисилана с воздухом от искры в широком диапазоне концентраций реагирующих веществ и давлений с добавками тетрахлорсилана, тетрахлорметана, аргона и двуокиси углерода и без добавок.

Методика эксперимента

Определение концентрационных пределов воспламенения газовых смесей гексахлордисилана при атмосферном давлении, а также определение зависимости пределов от давления проводилось на экспериментальной установке, схематически представленной на рис. 1.

Для приготовления реакционной смеси воздух из баллона пропущался через вентиль 7, расходомер 6 и осушитель 5 (фосфорный ангидрид и ангидрон) в барбатер 9 сатуратора, заполненного стеклянной насадкой и жидким гексахлордисиланом. Температура барбатера с помощью электронагревателя поддерживалась близкой к температуре кипения гексахлордисилана. Стеклянная насадка 8 термостатировалась в глицериновой ванне, температура которой поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,25^\circ$. Насыщенный парами гексахлордисилана воздух подавался через обогреваемую трубку в реактор 1, представляющий собой цилиндрический сосуд из нержавеющей стали с внутренним диаметром 100 и 150 мм, длиной 150 мм, снабженный автомобильной свечой с удлиненными электродами 2 и датчиком максимального давления 3 [2].

Реактор помещался в термостат, температура которого поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,25^\circ$. После продувки реактора реакционной смесью подача смеси прекращалась и на свечу подавался поджигающий импульс. В качестве поджигающего импульса использовался электрический разряд высоковольтного индуктора. Изменение напряжения питания первичной цепи индуктора позволяло получать различную мощность поджигающего импульса. Воспламенение смеси регистрировалось индикаторной лампочкой датчика максимального давления или визуально по выхлопу продуктов реакции через выходной штуцер реактора.

Степень насыщения воздуха парами гексахлордисилана регулировалась величиной обогрева стеклянной насадки сатуратора. Состав реакционной смеси определялся весовым методом при измерении количества гексахлордисилана в смеси. В опытах, проводимых при давлениях ниже

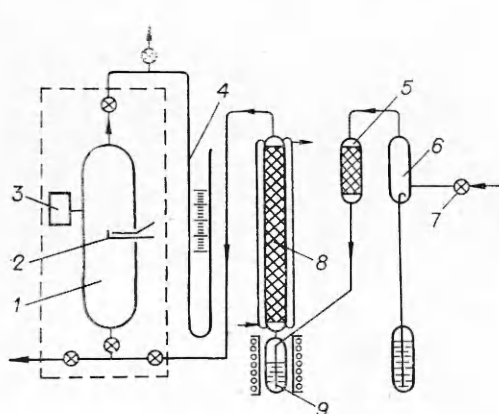


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

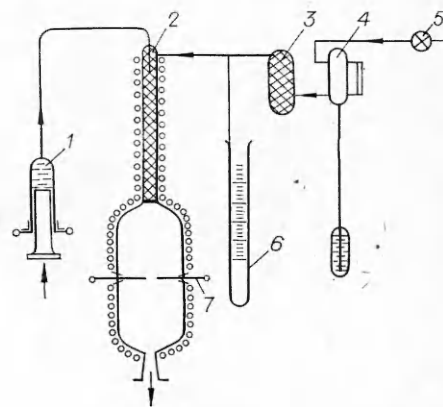


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования влияния добавок SiCl_4 , CCl_4 , CO_2 , Ar на воспламенение смесей Si_2Cl_6 с воздухом.

атмосферного, реактор после продувки реакционной смесью с помощью вакуумного насоса эвакуировался до нужного остаточного давления (давление в реакторе регистрировалось ртутным манометром 4), затем подавался поджигающий импульс. Воспламенение смеси регистрировалось по всплеску давления с помощью ртутного манометра. Установлено, что в условиях настоящих опытов концентрационные пределы воспламенения исследуемых смесей не расширяются при увеличении мощности поджигающего импульса. Этот факт позволяет заключить, что мощность поджигающего импульса была достаточной и найденные пределы соответствуют определяемым стандартным методом [3].

Описанная методика исследования проверена на смесях с воздухом веществ с известными из литературы данными о пределах воспламенения (метан, этан, ацетон). Полученные значения пределов отличались от литературных не более чем на $\pm 2\%$ для нижних и $\pm 1\%$ для верхних пределов.

В продуктах реакции в зависимости от условий опытов обнаружены хлор, двуокись кремния, металлический кремний, линейные силоксаны и непрореагировавший гексахлордисилан. Продукты реакции анализировались йодометрически и спектрометрически. Для определения количества образующегося хлора реакционные газы пропускались через раствор йодистого калия, а выделившийся йод титровался тиосульфатом натрия. Жидкие продукты реакции разбавлялись четыреххлористым углеродом (одна часть продуктов на 10—12 массовых частей четыреххлористого углерода) и анализировались на инфракрасном спектрофотометре UR-20.

Концентрационные пределы воспламенения воздушных смесей гексахлордисилана с указанными выше добавками определялись на струевой экспериментальной установке (рис. 2). Гексахлордисилан или его смесь с тетрахлорсиланом или тетрахлорметаном из шприца дозатора 1 подавалась в верхнюю часть смесителя реактора 2. Реактор — цилиндрический кварцевый сосуд внутренним диаметром 50 и 100 мм, длиной 1500 мм с впаянными электродами. Верхняя часть реактора снабжена кварцевой трубкой внутренним диаметром 15 мм, длиной 400 мм, заполненной кварцевой насадкой. Температура реактора со смесителем, снабженных электрообогревом, выдерживалась постоянной с точностью $\pm 0,25^\circ$ с помощью электронного регулятора.

Приготовление рабочих смесей жидких гексахлордисилана с тетрахлорсиланом и тетрахлорметаном проводилось в специальном боксе, исключающим попадание атмосферной влаги в смесь хлоридов кремния. Навески кремнийхлоридов взвешивались на аналитических весах ВЛА-200 с точностью $\pm 0,2$ мг. Реакционная смесь получалась смешением паров хлоридов кремния с воздухом в смесителе реактора. Воздух брался из баллона и после осушки в ловушке 3 над ангидроном и фосфорным ангидридом подавался в смеситель реактора. Расход воздуха и его смесей с аргоном и двуокисью углерода поддерживался постоянным с помощью вентиля тонкой регулировки 5 и расходомера 4. Расход смеси жидких хлоридов кремния задавался с помощью дозатора 1. Давление в смесителе контролировалось ртутным манометром 6. Состав реакционной смеси варьировался путем изменения отношения расходов паров кремнийхлоридов и воздуха. После продувки реактора исследуемой смесью на электроды подавался поджигающий импульс, в качестве которого использовался электрический разряд от высоковольтного индуктора. Воспламенение смеси регистрировалось визуально по выхлопу продуктов реакции через выходной штуцер реактора.

На описанной экспериментальной установке определены концентрационные пределы воспламенения ацетона, этилового спирта и гексана. Найденные значения пределов воспламенения удовлетворительно согласуются с литературными данными. Таким образом, применяемая мето-

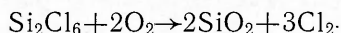
дика исследований позволяет получить надежные данные о пределах воспламенения испытуемых смесей, соответствующие определяемым стандартным методом.

Результаты эксперимента

На экспериментальной установке (см. рис. 1) предварительно проведены опыты по исследованию зажигания искрой паров гексахлордисилана, разбавленных инертным газом (Ar, N₂, He). Установлено, что смеси паров гексахлордисилана с инертным газом в широком диапазоне объемных концентраций гексахлордисилана (от 1 до 90%) при поджигании искрой не воспламеняются.

Опыты по исследованию воспламенения смесей паров гексахлордисилана с воздухом при атмосферном давлении (725 мм рт. ст.) и давлениях ниже атмосферного проводили при температуре реактора 160°C. Результаты опытов представлены на рис. 3. Каждая точка на графике — результат серии параллельных опытов (6—8 опытов), в 50% которых испытуемая смесь воспламенялась при подаче поджигающего импульса. Видно, что концентрационные пределы воспламенения смесей гексахлордисилана с воздухом расширяются с увеличением давления выше нижней границы воспламенения по давлению (~60 мм рт. ст.). Расширение области составов для богатых гексахлордисиланом смесей больше, чем для бедных.

При атмосферном давлении нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения горючих смесей при 160°C равны соответственно 7 и 76%. Горение стехиометрических и бедных смесей сопровождается образованием хлора и двуокиси кремния. Материальный баланс по хлору совпадает с точностью ±5%. Окисление гексахлордисилана в этих условиях можно написать с помощью следующей реакции:



При переходе к богатым смесям в продуктах реакции обнаружены, кроме хлора и двуокиси кремния; металлический кремний и силоксаны.

Появление металлического кремния обязано, по-видимому, термическому разложению гексахлордисилана. Это подтверждается специальными поставленными опытами по газофазному разложению гексахлордисилана в токе аргона. При температуре выше 500°C стенки реактора покрываются металлической пленкой кремния. Образование силоксанов можно объяснить неполным окислением гексахлордисилана. Это предположение подтверждается данными из опытов по окислению гексахлордисилана при недостатке кислорода в интервале температур 350—500°C. Исследование воспламенения смесей гексахлордисилана с воздухом при атмосферном давлении привели к зависимости максимального давления при воспламенении в закрытом реакторе от состава реакционной смеси. На рис. 4 видно что область максимальных давлений приходится на стехиометрическую смесь.

Следует отметить, что на найденные концентрационные границы воспламенения гексахлордисилана, их зависимость от давления и величину максимального давления воспламенения в условиях настоящих опытов не влияет величина диаметра используемых реакторов. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что исследуемый процесс протекает в отсутствии гетерогенных факторов.

Зависимость пределов воспламенения смесей гексахлордисилана с воздухом от добавок двуокиси углерода, четыреххлористого кремния, четыреххлористого углерода и аргона представлена на рис. 5. Видно, что величины пределов воспламенения исследуемых смесей зависят от

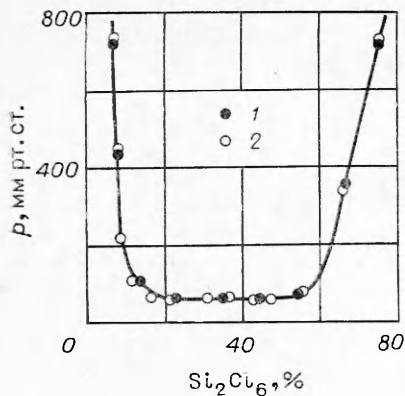


Рис. 3. Зависимость пределов воспламенения смесей гексахлордиси-лана с воздухом от давления в ре-акторах диаметром 100 (1) — 150 мм (2).

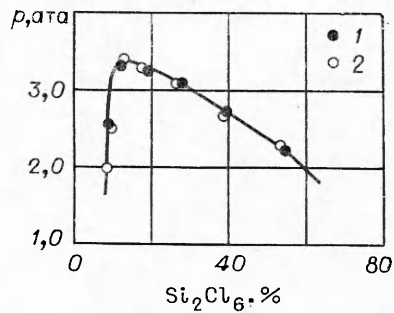


Рис. 4. Зависимость развиваемого при воспламенении в закрытом реакторе давления от состава го-рячей смеси в реакторах диамет-ром 100 (1) и 150 мм (2).

природы вводимой добавки. Наибольший ингибирующий эффект наблюдается при введении в смесь тетрахлорсилана и тетрахлорметана, причем эффективность обоих веществ практически одинакова. Менее эффективны добавки двуокиси углерода и аргона. Существенное сужение пределов воспламенения наблюдается при значительных концентрациях добавок (более 10%). Этот факт позволяет предположить тепловой характер ингибирования, вызванного вводимыми добавками, поскольку химически активные ингибиторы, как известно, оказывают существенное влияние на пределы при малых концентрациях в смеси. Подтверждает это корреляция значений найденных пределов воспламенения в присутствии каждой из добавок с величиной их теплоемкости. Значения теплоемкости для Ar, CO₂, CCl₄ и SiCl₄ при комнатной температуре равны 5,0, 10,8, 20,0 и 21,5 кал/(моль·град) [4—6] соответственно. Таким образом, из приведенных данных и результатов эксперимента следует, что чем больше теплоемкость вводимой добавки, тем больше флегматизирующее действие она оказывает. Становится также понят-

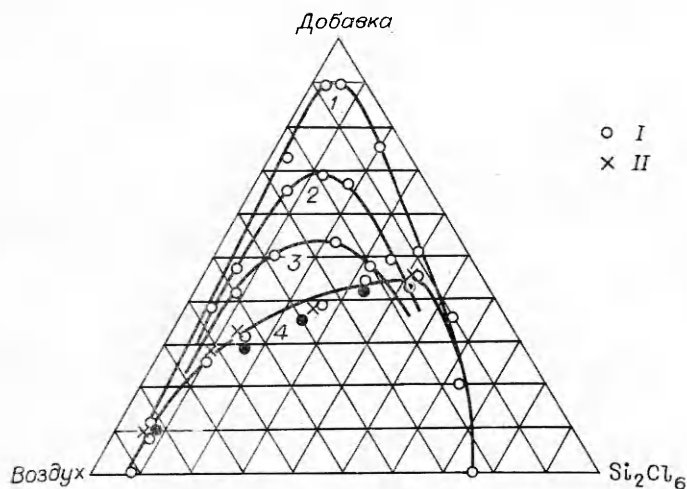


Рис. 5. Экспериментальные данные о пределах воспламенения воздушных смесей гексахлордиси-лана под вакуумом (1) и с добавками аргона (2), двуокиси углерода (3), тетрахлорсила-на и тетрахлорметана (темные точки) (4).

Диаметр реактора, мм: I — 50, II — 100.

ным практически одинаковое действие добавок тетрахлорметана и тетрахлорсилана, теплоемкости которых примерно одинаковы.

Таким образом, чем меньше теплоемкость добавки, тем больше ее нужно вводить в реакционную смесь для создания одинакового ингибирующего эффекта. Минимальная концентрация добавок, при которой наблюдается полное ингибирование воспламенения гексахлордисилана, составляет для тетрахлорсилана и тетрахлорметана 45%, двуокиси углерода — 55, аргона — 80%. Введение добавки, теплоемкость которой была бы близка к нулю, практически равнозначна, по-видимому, проведению реакции под вакуумом (см. рис. 5, 1). Отсюда следует, что полное ингибирование воспламенения смеси добавкой с нулевой теплоемкостью наблюдается при условной концентрации, равной 90%, т. е. под вакуумом при суммарном парциальном давлении реагирующих компонентов (Si_2Cl_6 и воздуха) ~ 60 мм рт. ст.

Из полученных в настоящей работе данных видно также, что найденные пределы воспламенения не зависят от диаметра используемых реакторов (см. рис. 5). В продуктах реакции горения гексахлордисилана с тетрахлорсиланом найдены хлор, двуокись кремния, силоксаны и металлический кремний, в опытах с тетрахлорметаном, кроме того, свободный углерод.

Использование линейной логарифмической зависимости минимальной концентрации добавки, при которой наблюдается полная флегматизация воспламенения, от теплоемкости добавки позволяет оценить эффективность выбранной флегматизирующей добавки. По-видимому, в качестве эффективных ингибиторов системы гексахлордисилан — воздух могут быть использованы негорючие, полностью фтор-, хлор- и бромзамещенные углеводороды с большой теплоемкостью.

*Поступила в редакцию
31/VII 1978*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Воробьев, В. П. Титов. Вестн. АН БССР, сер. хим., 1976, 5, 107.
2. Ф. Б. Моин, В. У. Шевчук. ФГВ, 1968, 4, 2, 209.
3. А. И. Розловский. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М., «Химия», 1972.
4. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. Химическая термодинамика органических соединений. М., «Мир», 1971.
5. Н. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. Краткий справочник по химии. Киев, 1962.
6. В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. Краткий химический справочник. Л., «Химия», 1977.

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*В. В. Азатян
(Москва)*

В режиме цепного горения разветвленно-цепные процессы в силу экзотермичности и больших скоростей, как известно, протекают неизотермично. При изучении же кинетических закономерностей этих реакций рассматривается изотермическое течение процесса (см., например,