УДК 534.222.2

РАСЧЕТ ВЗРЫВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

[1]Фомин П.А., [1]Воронин Д.В., [2]Федоров А.В., [3]Чен Дж.-Р.

[1]Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия;
[2]Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия;
[3]National Kaohsiung First University of Science and Technology, Kaohsiung, Taiwan

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14-03-00838-а, 14-01-00406-а), Сибирского Отделения РАН и Национального Научного Совета Тайваня.

АННОТАЦИЯ

Сделана оценка размера ячейки газовой детонации в стехиометрической силано-воздушной смеси. Рассчитаны параметры Чепмена-Жуге и относительный размер ячейки детонационной волны, а также параметры взрыва при постоянных давлении и объеме в рассматриваемой смеси с добавками химически инертных микрочастиц (Al_2O_3). Для рассматриваемой смеси проведены оценки минимальной массовой доли конденсированной фазы и критических параметров облака частиц, обеспечивающих успешное подавление многофронтовой детонации.

В рамках исследования профиля давления от взрыва облака силано-воздушной смеси кубической формы сделан расчет истечения силана из баллона высокого давления в куб. Результаты расчетов качественно согласуются с данными эксперимента по заполнению рассматриваемого объема дымом.

ВВЕДЕНИЕ

Газообразный силан (SiH_4) широко используется в полупроводниковой и фотохимической промышленности. Силано-воздушная смесь способна к самовоспламенению даже при комнатной температуре, причем вероятность взрыва зависит от широкого диапазона параметров, набор и величина которых до сих пор систематически не исследованы. Например, температуры, скорости силановоздушной смеси, влажности окружающкго воздуха и т.д. Таким образом, силано-воздушные смеси являются источником постоянной взрывоопасности [1]. Это подчеркивает важность исследования параметров взрыва и детонации силано-воздушных смесей для решения соответствующих проблем пожаро- и взрывобезопасности.

Известно, что добавки химически инертных частиц являются эффективным способом контроля и управления процессами горения и детонации газовых смесей. Такие добавки уменьшают давление и температуру взрыва (а следовательно, снижают тепловую и механическую нагрузку на промышленные конструкции при аварийных выбросах и последующих взрывах химически активных газов). Потери энергии детонационной волны на нагрев и разгон частиц могут приводить не только к снижению давления, температуры и скорости детонации, но и к гашению детонационной волны [2]. В то же время детального исследования влияния химически инертных добавок на параметры взрывных процессов в силано-воздушных смесях до сих пор не проведено.

Размер ячейки газовой детонации является одной из основных характеристик детонационной опасности газовых смесей [3, 4]. В частности, размером ячейки определяются геометрические (по диаметру трубы) пределы распространения ДВ и процессы интенсификации перехода горения в детонацию системой препятствий. К сожалению, размер ячейки в силано-воздушных газовых смесях и в силано-содержащих газовых смесях с добавками хи-

© Фомин П.А., Воронин Д.В., Федоров А.В., Чен Дж.-Р.

мически инертных частиц до сих пор не измерен экспериментально и не рассчитан теоретически, что затрудняет оценку детонационной опасности силано-воздушных смесей.

Параметры мгновенного взрыва газов и смесей газов с химически инертными частицами могут использоваться для оценки тепловой и механической нагрузки на твердые поверхности жилых зданий и промышленных сооружений (взрыв при постоянном объеме) и оценке адиабатической температуры горения химически активной смеси (взрыв при постоянном давлении). Подобные расчеты для силано-воздушных газовых смесей с добавками химически инертных частиц не представлены в имеющейся литературе.

В настоящей работе рассчитаны параметры взрывных процессов в стехиометрической силано-воздушной газовой смеси, в том числе при наличии химически инертных микрочастиц (Al_2O_3). Рассчитаны параметры детонационной волны Ч.-Ж., сделаны оценки размера детонационной ячейки и параметров облака частиц, необходимых для подавления многофронтовой ДВ, проведен расчет мгновенного взрыва при постоянных давлении и объеме. Полученные результаты могут быть использованы для решения проблем взрывобезопасности производств, использующих силан.

Одной из важнейших инженерных проблем взрывобезопасности является оценка давления, возникающего при взрыве облака газовой смеси, образующейся при истечении горючего газа из баллона высокого давления и его смешения с окружающей атмосферой. Такие исследования проводились для широкого диапазона водородо-кислородных и углеводородо-кислородных смесей. Получены соответствующие формулы для расчета пространственного профиля давления в зависимости от сорта и массы горючего [5]. Как показывают недавние исследования, подобные формулы не всегда применимы для силано-воздушных смесей [6]. Одна из причин такого несоответствия, по нашему мнению, может состоять в том, что одним из основных продуктов взрыва силано-воздушной смеси являются молекулы SiO_2, которые при расширении продуктов взрыва конденсируются. А это приводит к изменению показателя адиабаты смеси и молярной массы газа, а также приводит к дополнительному тепловыделению, связанному с фазовым переходом. Другая возможная причина может быть связана с тем, что диапазон между верхним и нижним концентрационными пределами воспламенения силана существенно шире, чем у типичных углеводородов. В результате чего процент силана, испытывающего взрывное превращение, существенно выше, чем аналогичная величина в случае типичных углеводородов.

В качестве первого шага для выяснения причины указанного несоответствия начата серия экспериментов по измерению профиля давления от взрыва облака силано-воздушной смеси, образующегося при истечении силана из баллона высокого давления в полузамкнутое пространство кубической формы. Такой способ получения силано-воздушного облака позволяет достаточно точно определить среднюю концентрацию горючего в смеси. Для более точного определения пространственного распределения силана в облаке необходимо численное моделирование истечения силана в рассматриваемый объем.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ВЗРЫВА СИЛАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ С ДОБАВКАМИ ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ МИКРОЧАСТИЦ

Для расчета взрывных процессов в рассматриваемой двухфазной смеси использованы следующие предположения. Газ является идеальным, конденсированная фаза несжимаема. Частицы равномерно распределены по объему газа. Размер частиц достаточно мал, вследствие чего они находятся в тепловом и механическом равновесии с газом (температура и скорость газа и частиц равны). Парциальное давление и суммарный объем частиц, а также давление насыщенных паров конденсированной фазы пренебрежимо малы.

Сделан расчет параметров взрыва стехиометрической силано-воздушной смеси без и с добавками химически инертных микрочастиц (Al_2O_3) при постоянном давлении и объеме (T_0 = 293 K, P_0 = 1 атм). Здесь и далее P и T – давление и температура, индекс “0” соответствует начальному состоянию. Полагалось, что в результате мгновенного взрыва смесь переходит в состояние химического равновесия. Для расчетов использованы законы сохранения внутренней энергии (V = const) и энтальпии (при P = const); V – объем. Термодинамические параметры двухфазной смеси рассчитывались по приближенной модели химического равновесия, представленной в [2].

Проведен расчет параметров волны Чепмена-Жуге в рассматриваемой двухфазной смеси. Алгоритм расчета описан в [2].

Результат расчета давления детонационной волны в плоскости Ч.-Ж. представлен на рис. 1; a - массовая доля частиц в двухфазной среде. Результаты расчета параметров взрыва стехиометрической силано-воздушной смеси при постоянных давлении и объеме представлены на рис. 2.

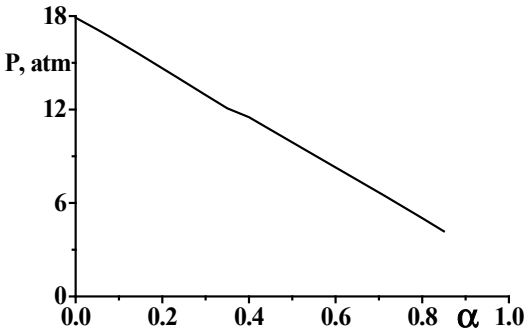

Рис.1 Давление детонационной волны в плоскости Ч.-Ж.

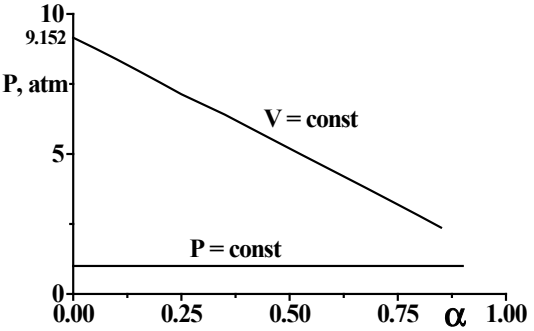

Рис.2 Давление взрыва при P = const и T = const.

Из расчетов следует, что давление (рис. 1) и температура детонационной волны в плоскости Ч.-Ж. в рассматриваемой силано-воздушной смеси (17.89 атм и 2973 К) близки к соответствующим параметрам детонационной волны в стехиометрических водородо-воздушной и метано-воздушной смесях (15.6 атм, 2947 К и 19.13 атм, 3114 К [7]).

Аналогичные замечания можно сделать и относительно давления и температуры за передним ударным фронтом волны.

Из рис. 2 видно, что давление взрыва рассматриваемой силано-воздушной смеси при V = const (9.15 атм) сравнимо с соответствующими величинами давления при взрыве стехиометрических водородо-воздушной и метано-воздушной газовых смесей (8.01 атм и 9.77 атм соответственно [7]). Высокие давления и температуры, реализующиеся при взрывных и детонационных процессах в силано-воздушных смесях необходимо учитывать при расчете взрывобезопасности соответствующих технических устройств.

Для оценки размера ячейки газовой детонации воспользуемся общепринятой алгебраической моделью Васильева-Николаева [3, 4]:

$$b_P = 4\frac{E_a}{RT_{SW}}u_D\tau_{SW}\ ,\ a_P = 0.6b_P\ .$$

Здесь b и a – продольный и поперечный размеры ячейки, u_D – скорость детонации, индекс "P" соответствует газу без частиц, индекс "SW" означает параметры за передним ударным фронтом детонационной волны, t – период индукции химической реакции, E_a – энергия активации в формуле Аррениуса для расчета t.

Для расчета периода индукции химической реакции в силано-воздушной смеси воспользуемся формулой, предложенной в [8]:

$$\tau = 1.37\cdot 10^{-10}\left(\frac{P}{P_0}\right)^{-0.47}\zeta_{SiH_4}^{-0.84}\zeta_{O_2}^{-0.07}e^{9695/T}\ ,$$

где ζ_{SiH_4} и ζ_{O_2} - мольные доли силана и кислорода в смеси, P_0 = 1 атм. Согласно приведенным формулам и значениям параметров ДВ при a = 0, размеры ячейки газовой детонации в стехиометрической силано-воздушной смеси таковы: b_P = 3.3 см, a_P = 2 см. Столь малые размеры ячейки (сравнимые по порядку величины с размерами ячеек в стехиометрических водородо- и ацетилено-воздушных смесях) свидетельствуют о высокой детонационной опасности силано-воздушных смесей.

Известно, что регулярная ячеистая структура детонационной волны, которая характеризуется наличием симметричных поперечных волн и малым разбросом размеров ячеек, соответствует малой величине энергии активации в формуле для вычисления периода индукции. К числу смесей с регулярной ячеистой структурой относятся, например, водородо-кислородные смеси. Напротив, нерегулярные структуры детонационной волны соответствуют большим значениям величины энергии активации. Нерегулярные структуры детонационной волны характеризуются наличием

несимметричных основных поперечных волн, иерархией вторичных поперечных волн, а также сильным разбросом размеров детонационной ячейки. К числу таких смесей относятся, например, метано-кислородные смеси. Как видно из приведенной выше формулы для расчета периода индукции в силано-воздушных смесях, величина энергии активации сравнима с соответствующей величиной для кислородо-воздушных смесей. Поэтому следует ожидать, что ячеистая структура детонационной волны в силано-воздушных смесях будет регулярной.

При истечении силана в окружающее пространство и последующем взрыве силано-воздушного облака, детонация, как правило, не наблюдается [6]. Но вместе с тем хорошо известно, что система препятствий может существенно ускорить переход горения в многофронтовую детонацию, если характерный размер препятствий и расстояний между ними сравним с размером детонационной ячейки (см., например, [3, 4]). Поэтому, в случае истечения силана в окружающее пространство, в котором находится некоторая система препятствий, детонация силано-воздушного облака возможна, если характерный размер препятствий и расстояний между ними имеет тот же порядок величины, что и размер ячейки в стехиометрической силано-воздушной смеси (a_P = 2 см, см. выше). Подобную возможность следует учитывать при оценке детонационной опасности силаносодержащих систем. Для того, чтобы избежать детонации при истечении силана в воздух, необходимо избегать загромождения окружающего пространства небольшими (размером в несколько сантиметров) препятствиями. Напротив, если необходимо исследовать детонацию силано-воздушных смесей, для ускорения процесса перехода горения в детонацию может использоваться система препятствий с указанным выше размером. Можно применять и прямое инициирование детонации путем подрыва небольшого заряда взрывчатого вещества, массу которого легко посчитать, используя приведенные в [3, 4] формулы и рассчитанный выше размер детонационной ячейки.

В соответствии с [2], для оценки размера ячейки ДВ в стехиометрической силано-воздушной смеси с химически инертными микрочастицами воспользуемся общепринятой алгебраической моделью ячейки Васильева-Николаева для газовых смесей [3, 4]. Для простоты, без существенной потери точности, перепишем приведенную выше формулу для расчета продольного размера ячейки газовой детонации в виде:

$$b \approx G \frac{u_D}{\rho_{SW}} \cdot \frac{E_a}{RT_{SW}} \cdot e^{\frac{E_a}{RT_{SW}}},$$

где коэффициент G зависит главным образом от физико-химических параметров начальной смеси, и в последующих оценках будет полагаться постоянным. Полагаем, что размер ячейки детонации в смеси газа с частицами имеет ту же зависимость от параметров ДВ, что и размер ячейки в газовых смесях. Это означает, что формула для расчета размера ячейки газовой детонации, представленная выше, полагается справедливой и для рассматриваемых смесей газа с частицами. Из нее следует:

$$\frac{b}{b_P} = \frac{u_D}{u_{D_P}} \cdot \frac{\rho_{SW_P}}{\rho_{SW}} \cdot \frac{T_{SW_P}}{T_{SW}} \cdot e^{E_a\left(\frac{1}{T_{SW}} - \frac{1}{T_{SW_P}}\right)}.$$

Параметры волны без индекса соответствуют двухфазной смеси, индекс "P" соответствует чистому газу. Поперечный размер ячейки в газе без частиц полагается известным. Будем также полагать, что $a/a_P = b/b_P$, где a и a_P – поперечные размеры ячейки в чистом газе и в двухфазной смеси соответственно.

Результат расчета относительного размера ячейки ДВ в стехиометрической силано-воздушной смеси с микрочастицами Al_2O_3, проведенный по указанной выше формуле, показан на рис. 3.

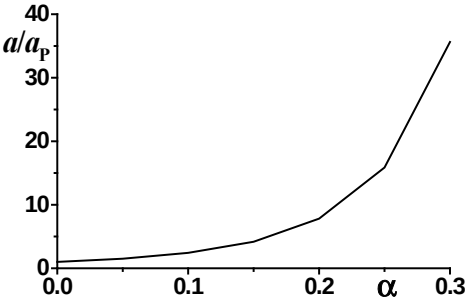

Рис.3 Относительный размер ячейки ДВ.

Как следует из расчетов, увеличение массовой доли частиц ведет к существенному уменьшению скорости детонации, давления и температуры смеси за передним ударным фронтом и в плоскости Ч.-Ж., а также к увеличению размера детонационной ячейки (рис. 1-3). Таким образом, изменяя концентрацию твердой фазы, можно изменять параметры детонации, существенно ослаблять тепловую и механическую нагрузку на промышленные

конструкции, вызванные детонационной волной и влиять на взрывобезопасность силано-воздушных смесей.

По алгоритму, предложенному в [2], сделан расчет массы облака микрочастиц Al_2O_3, достаточной для подавления ДВ в трубах диаметром 10 см и 50 см. Получено, что масса облака равна 5.37 г и 1043 г соответственно. При этом геометрический размер облака составляет 160 см и 801 см.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВА ОБЛАКА СИЛАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ КУБИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

Начата серия экспериментов по измерению профиля давления от взрыва облака силано-воздушной смеси кубической формы (рис. 4). Облако образуется при истечении силана из баллона высокого давления в полузамкнутый куб (каркас из проволоки размером 30x30x30 см, обтянутый полиэтиленовой пленкой). При таком способе получения силано-воздушного облака средняя концентрация горючего в смеси вычисляется достаточно просто и точно. Инициирование производилось в центре куба. T_0 = 293 K, P_0 = 1 атм.

Рис.4 Взрыв объема кубической формы, заполненного силано-воздушной смесью.

Для более точного определения пространственного распределения силана в воздухе начато численное моделирование истечения силана в замкнутый объем (рис. 5). Для расчетов использован компьютерный пакет Fluent. Струя вытекала из середины одной из сторон куба. Сверху и снизу от места истечения струи находились отверстия, через которые в окружающее пространство вытекал воздух, вытесняемый силаном. Результаты расчетов носят предварительный характер. При этом отметим, что результаты расчетов качественно согласуются с проведенным экспериментом по заполнению рассматриваемого объема дымом, который, в отличие от силана, является видимым (рис. 6).

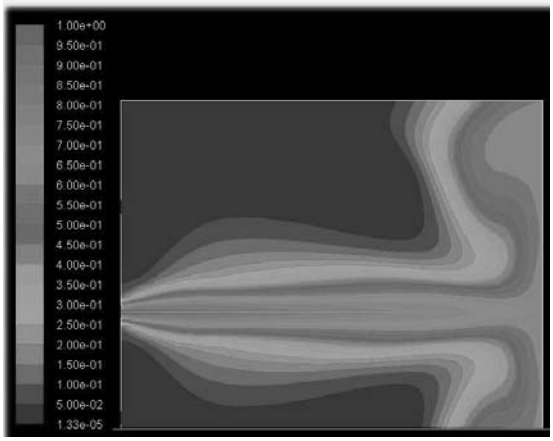

Рис.5 Расчет истечения силана в объем кубической формы (массовая доля силана в силано-воздушной смеси).

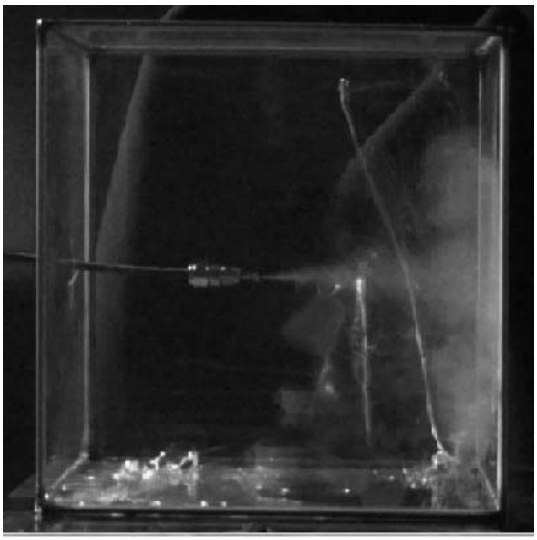

Рис.6 Процесс заполнения куба дымом.

ВЫВОДЫ

Сделана оценка размера ячейки газовой детонации в стехиометрической силано-воздушной смеси. Показано, что по указанный размер ячейки имеет тот же порядок величины, что и размер ячейки в стехиометрических водородо- и ацетилено-воздушных смесях, что явно свидетельствует о высокой детонационной опасности силано-воздушных смесей.

Рассмотрен вопрос об управлении параметрами детонации и взрыва силано-воздушной смеси путем добавления химически инертных микрочастиц Al_2O_3. Для чего рассчитаны параметры и относительный размер ячейки детонационной волны, а также параметры взрыва при постоянных давлении и объеме. Проведены расчеты критических параметров облака микрочастиц, обеспечивающих успешное подавление детонации. Результаты работы могут быть использованы для решения проблем взрывобезопасности силано-воздушных смесей.

Сделан расчет пространственного распределения параметров силано-воздушной смеси (в том числе концентрации силана, и температуры газа) при истечении силана из баллона высокого давления в полузамкнутое пространство кубической формы. Как показали эксперименты, рассчитанная форма силано-воздушного облака качественно соответствует форме облака дыма, возникающего при его истечении в объем аналогичной геометрии. Результаты расчета могут быть использованы для анализа причин отклонения пространственного профиля давления, возникающего при взрыве силано-воздушной смеси, от хорошо известных профилей, полученных для широкого диапазона водородо- и углеводородо-воздушных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ngai Eugene Y., Chen J.-R. Gas safety for TFT-LCD Manufacturing. Features of Liquid Crystal Display Materials and Processes, 2011, Ed.: Natalia Kamanina, ISBN 978-953-307-899-1, Publisher: InTech, Chapter 8, pp. 165-178, DOI: 10.5772/29226. Available from: http://www.intechopen.com/books/features-of-liquid-crystal-display-materials-and-processes/gas-safety-for-tft-manufacturing.
2. Fomin P.A., Chen J.-R. Effect of chemically inert particles on thermodynamic characteristics and detonation of a combustible gas // Combustion Science and Technology. – 2009. Vol. 181. – N 8. – P. 1038-1064.
3. Vasil'ev A.A., Mitrofanov V.V., Topchiyan M.E. Detonation waves in gases // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1987. – Vol. 23. – N 5. – P. 605-623.
4. Nikolaev Yu.A., Vasil'ev A.A., Ul'yanitskii B.Yu. Gas detonation and it's application in engineering and technologies (Review) // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2003. – Vol. 39. – N 4. – P. 382-410.
5. Б.Е. Гельфанд, М.В. Сильников. Баротермическое действие взрывов. Санкт-Петербург, Астерион, 2006, ISBN 5-94856-258-1.
   B.E. Gel'fand, M.V. Sil'nikov. Baro-thermal action of explosions (Barotermicheskoe deystvie vzryvov), in Russian. Saint-Petersburg, Asterion, 2006, ISBN 5-94856-258-1.
6. Ngai E.Y., Fuhrhop R., Chen J.-R., Chao J., Bauwens C.R., Mjelde C., Miller G., Sameth J., Borzio J., Telgenhoff M., Wilson B. CGA G-13 large –scale silane release test – Part II. Unconfined silane-air explosions. Proceedings of the Tenth International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions (X ISHPMIE), GexCon AS, Bergen, Norway, P. 937-949.
7. Nikolaev Yu.A., Topchiyan M.E. Analysis of equilibrium flows in detonation waves in gases // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1977. – Vol. 13. – N 3. – P. 327-338.
8. D.A. Tropin, A.V. Fedorov. Physical and mathematical modelling of the ignition and combustion of silane in transient and reflected shock waves. Proceedings of the Tenth International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions (X ISHPMIE), GexCon AS, Bergen, Norway, P. 959-971.