

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЧИСТОГО СИЛАНА ПРИ ИСТЕЧЕНИИ В ВОЗДУХ В ДИНАМИЧЕСКОМ И СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМАХ

Дж.-Р. Чен¹, С.-Ю. Цай¹, Ш.-В. Ванг¹, С.-И. Ву¹, Ю. Й. Нгаи²,
К. П.-П. Хуанг³

¹Департамент обеспечения безопасности, охраны труда и окружающей среды,
Первый национальный Гаосюньский научно-технический университет, Гаосюнь 824, Тайвань
jrc@ccms.nkfust.edu.tw.

²Компания «Chemically Speaking LLC», Whitehouse Station, NJ 08889, США

³Компания «Air Products San Fu Co., Ltd», Чу Пей, Синьчу, Тайвань

Представлены экспериментальные данные по определению точных условий воспламенения чистого силана при истечении в воздух. Исследованы два режима истечения силана: динамический и стационарный. В динамическом режиме силан подавался из баллона с известным давлением. Установлено, что мгновенное воспламенение не возникает даже при давлении в баллоне ниже 0.15 МПа. Для стационарного режима определено значение критической скорости потока, выше которого истечение силана в воздух может продолжаться сколь угодно долго без воспламенения. С использованием теории ламинарного пограничного слоя показано, что воспламенение возникает только при определенном составе горючей смеси, называемом составом наиболее реакционно-способной смеси. Существование критической скорости истечения и состава наиболее реакционно-способной смеси указывает на то, что истечение силана без воспламенения, возможно, происходит за счет деформации потока или скалярных диссипаций, которые препятствуют протеканию химических реакций окисления силана.

Ключевые слова: силан, самовоспламенение, истечение струй, взрыв.

ВВЕДЕНИЕ

Силан является одним из наиболее широко распространенных газообразных источников кремния, используемых при производстве жидкокристаллических дисплеев на основе тонкопленочной технологии, в полупроводниковой и фотоэлектрической промышленности. Известно также, что силан самовоспламеняется при контакте с воздухом. Однако потенциальная опасность силана заключается скорее не в самой способности к самовоспламенению, а в том, что характер его воспламенения не поддается прогнозированию. Известно, что при истечении силана из источника давления не происходит его самопроизвольного воспламенения [1], но зачастую имеет место воспламенение с задержкой, после закрытия источника истече-

ния, сопровождающееся характерным хлопком. В полуограниченном пространстве, где скапливался газ, такой хлопок может вызвать взрыв газа и причинить существенные повреждения [2]. В работах [3, 4] сообщалось о разрушительном взрыве, вызванном истечением силана из баллона с последующим воспламенением. Это подчеркивает важность исследований механизма воспламенения силана с задержкой при истечении из источника давления. В настоящее время точный механизм и условия воспламенения силана при истечении в воздух до конца не изучены, что не позволяет разработать соответствующие устройства и требования для безопасной работы с силаном.

В работе [5] приведены результаты экспериментов по истечению силана в газовую камеру и продуваемую трубу. При начальных абсолютных давлениях 790.98 кПа и 3.55 МПа мгновенного воспламенения не происходило, однако оно возникало при более низком давлении (446.15 кПа) при истечении через трубку диаметром 19.05 мм. Было сделано предположение, что при давлениях 790.98 кПа и выше мгновенного воспламенения не происходит.

Jenq-Renn Chen¹, Hsiao-Yun Tsai¹, Sheng-Wei Wang¹, Sin-Ying Wu¹, Eugene Y. Ngai², Kelvin Pai-Ping Huang³.

¹Department of Safety, Health and Environmental Engineering, National Kaohsiung First University of Science & Technology, Kaohsiung, 824, Taiwan.

²Chemically Speaking LLC, Whitehouse Station, NJ 08889, USA. ³Air Products San Fu Co., Ltd., Chu Pei, Hsinchu, Taiwan.

Однако позднее тем же автором [6] в различных условиях были проведены дополнительные эксперименты по истечению силана через выходное отверстие клапана диаметром 0.15 мм. В этих испытаниях мгновенное воспламенение силана наблюдалось при всех проверенных условиях.

В работе [7] изложены результаты 160 экспериментов в трех различных постановках. Установлено, что на процесс воспламенения влияет только температура. Вероятность воспламенения силана при истечении из источника давления уменьшается с ростом скорости потока и понижением температуры. Существует некоторое значение скорости струи силана, зависящее от температуры, ниже которого силан мгновенно воспламеняется, а выше него течение газа не сопровождается воспламенением. При переходе от одной постановки эксперимента к другой воспроизводимость результатов была неудовлетворительной. Хуже всего согласовывались с остальными данными, полученные при истечении через трубку диаметром 6.35 мм. Для того чтобы провести хотя бы некоторый формальный анализ и определить, как влияет размер трубы, полученных данных оказалось недостаточно.

В экспериментах [8] при истечении силана через отверстия диаметром 25.4, 12.7 и 3.2 мм наблюдались как взрывы с последующим формированием факела пламени, так и мгновенное воспламенение. Кроме того, в ряде случаев воспламенение вообще не происходило. Но поскольку эта работа была посвящена определению различных характеристик и параметров, которые могли бы быть полезными при разработке систем хранения силана, механизм воспламенения силана в ней не исследовался.

Авторы работ [9, 10] провели всесторонние исследования истечения силана в проточной камере с поперечным потоком. При давлениях истечения ниже 446.15 кПа мгновенного воспламенения не обнаружено, однако оно возникало при давлениях до 2.77 МПа. Установлено, что характеристики мгновенного воспламенения при истечении силана зависят от его исходного давления и не зависят от интенсивности вентиляции и размера отверстия в линии. Были также проведены многочисленные эксперименты [11] по истечению силана в вентилируемую газовую камеру и в невентилируемый резервуар в условиях продувки и без нее.

В работе [2] исследовалось истечение си-

лана через различные неплотности вентиля. При истечении через наконечник с ограничивающим отверстием при не полностью открытом венти́ле наблюдалось мгновенное воспламенение. Оно также наблюдалось при истечении через неплотности в месте присоединения самого цилиндрического клапана, но не через его ослабленный фиксатор.

Задержка воспламенения силана при истечении в воздух происходит в результате взаимного влияния структуры потока и химических реакций. Этот вопрос требует дальнейшего исследования. Для объяснения механизма истечения силана без воспламенения предложено несколько гипотез. Так, автор работы [12] считает, что, возможно, в высокоскоростной поток силана вовлекается достаточно большое количество воздуха и происходит подавление реакций окисления и рассеивание выделяющейся энергии в частично прореагировавшем силане. В результате остается большое количество силана, не вступающего в реакции окисления. По мнению авторов работы [9], основной причиной отсутствия самовоспламенения силана при истечении в воздух является гашение процессов окисления вследствие возникающих деформаций потока, т. е. в результате турбулентного смешения. Существование некоторой критической скорости потока, при которой происходит самовоспламенение, они объяснили, исходя из следующих физических соображений. Вблизи начала струи, т. е. там, где концентрация силана заведомо выше концентрации в стабильной смеси с воздухом, способной к воспламенению, сдвиговая деформация потока, которая пропорциональна отношению скорости струи к ее диаметру, достаточно велика за счет высоких скоростей и малого диаметра струи. При удалении от начала струи ее скорость и концентрация силана уменьшаются, а диаметр струи увеличивается (т. е. деформация потока уменьшается). Если самовоспламенение не возникает, то это означает, что в струе отсутствуют подходящие для этого условия, т. е. концентрация силана достаточно велика и поток слишком сильно деформирован. При уменьшении скорости потока его деформация уменьшается. Самовоспламенение возникает в некоторой точке струи, где концентрация силана выше критического значения для стабильной смеси, в тот момент, когда общая деформация потока уменьшается до определенного значения. Однако точного значения критической скорости, при котором про-

исходит воспламенение, авторы работы [9] не приводят и вместо этого сообщают, что минимальное избыточное давление для возникновения воспламенения с задержкой должно составлять 446.15 кПа. В работе [7] также исследовался процесс истечения силана в воздух. Эксперименты проведены при скоростях истечения до 50 м/с через трубку диаметром 12.7 мм при температуре 6 °С. Установлено, что критическая скорость, при которой возникает мгновенное воспламенение чистого силана, при 0 °С лежит в интервале $10 \div 20$ м/с. Данные, полученные при использовании трубки диаметром 6.35 мм, хуже всего согласовывались с остальными и в статье не приведены.

К настоящему времени воспламенение чистого силана все еще остается недостаточно изученным. Цель данной работы — определение точных условий возникновения мгновенного воспламенения чистого силана при истечении в воздух. Приведенные результаты могут быть использованы для установления механизма воспламенения чистого силана при истечении в воздух, что, в свою очередь, может помочь в разработке устройств и требований для безопасной работы с силаном.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сначала были выполнены эксперименты в динамическом режиме истечения, в ходе которых изучалось влияние давления истечения на характер воспламенения. В качестве источника силана использовался баллон объемом 1 л, рассчитанный на давление 12.5 МПа. Он был соединен с автоматическим клапаном посредством трубки диаметром 6.35 мм (внутренний диаметр 4.32 мм) и длиной 15 см. Между клапаном и баллоном через тройниковое соединение был установлен датчик для измерения давления в баллоне. На выходе клапана имелось крестообразное соединение, к которому был подключен датчик давления, подведен продувочный трубопровод и подсоединена короткая трубка длиной 3 см или наконечник с малым выходным отверстием, ограничивающим расход газа. На рис. 1 показана схема установки для проведения испытаний в динамическом режиме истечения. При открытии клапана скорость истечения очень быстро достигала максимального значения, и если на выходе был наконечник с отверстием, то устанавливался стационарный поток, а если трубка — то

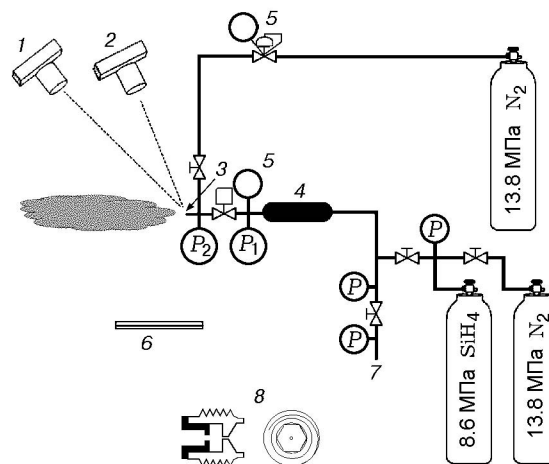


Рис. 1. Схема установки для проведения испытаний в динамическом режиме истечения:

1 — цветная цифровая камера, 2 — высокоскоростная видеокамера, 3 — выходная трубка, 4 — баллон высокого давления (1 л), 5 — манометр, 6 — экран, 7 — откачка/выпускной патрубков, 8 — вид наконечника с отверстием, ограничивающим расход газа

скорость потока на выходе постепенно снижалась. Чтобы не допустить влияния продуктов горения силана от предыдущего испытания на процесс истечения, после каждого эксперимента выходную трубку или наконечник с ограничивающим отверстием заменяли новыми с последующей тщательной продувкой азотом.

Для проведения испытаний в стационарном режиме истечения к выходу баллона подсоединяли регулятор массового расхода газа и редуктор. Через отдельный регулятор расхода с той же скоростью, что и поток силана, пропускаться азот. В самом начале испытания в выпускную линию подавался азот, а силан тем временем поступал в камеру сжигания. После того как требуемый поток силана стабилизировался, он переключался на выпускную линию, а поток азота одновременно с этим направлялся в камеру сжигания. Для выполнения этих переключений использовался четырехходовой клапан с электрическим управлением. Такой способ позволял перепускать силан в выходную линию с практически стабильным потоком, без всевозможных ускорений течения. Два параллельно установленных регулятора расхода газов фирмы «Brooks Instruments 5850E» с максимальными расходами 1 и 10 л/мин позволяли задавать расход силана в широких пределах через выходные отверстия различного

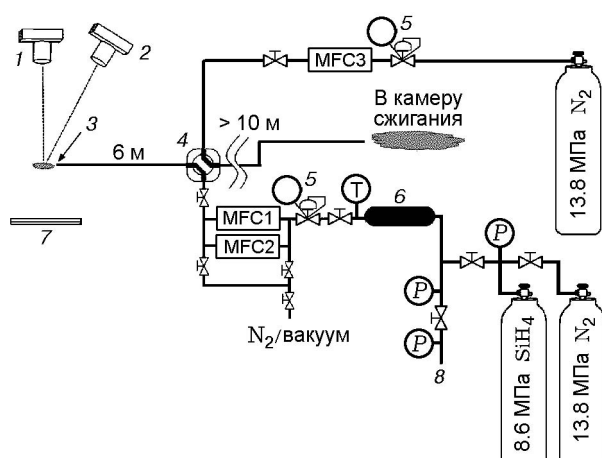


Рис. 2. Схема установки для проведения испытаний в стационарном режиме истечения:

1 — высокоскоростная видеокамера, 2 — цветная цифровая камера, 3 — выходная трубка, 4 — четырехходовой клапан, 5 — манометр, 6 — баллон высокого давления (1 л), 7 — экран, 8 — откачка/выпускной патрубок, MFC — регулятор массового расхода газа: MFC1 — $0 \div 1$ л/мин, MFC2, MFC3 — $0 \div 10$ л/мин

сечения. Калибровка объемного расхода силана и азота выполнялась напрямую с использованием калибратора газового потока «Bios Defender 510» с точностью 1 %. Для обеспечения стабильности потока выходная линия состояла из трех последовательных сегментов — трубок длиной 2 м каждая с внутренним диаметром 4.32 мм, соединенных с помощью соединителей Swagelok®. На конце выходной линии с помощью такого же соединителя был закреплен концевой патрубок Swagelok® диаметром 6.35 мм (внутренний диаметр 4.32 мм). После каждого испытания концевой патрубок и его соединитель заменяли новыми. Проводился осмотр внутренних поверхностей трубных сегментов выходной линии, и при обнаружении осажденных продуктов разложения силана соответствующий сегмент также заменяли. На рис. 2 показана схема установки для проведения испытаний в стационарном режиме истечения.

Процесс воспламенения и ядро факела снимали высокоскоростной видеокамерой со скоростью записи 1000 кадр/с. В экспериментах использовался силан в баллонах компании «Air Products San Fu Gas Co., Ltd» чистотой 99.9999 %, который применяется для получения кремния полупроводниковой чистоты. Перед испытаниями систему трубопроводов и со-

удов предварительно вакуумировали и продували азотом высокой чистоты (99.9999 %). При проведении испытаний по истечению силана в динамическом режиме температура силана и воздуха составляла 34 ± 3 °С, в стационарном режиме — 26 ± 2 °С. Разница температур силана и воздуха, как правило, была менее 1 °С. Относительная влажность воздуха составляла 55 ± 10 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Испытания в динамическом режиме истечения

Проведено 36 испытаний в динамическом режиме истечения из трубки или наконечника с малым отверстием в широком интервале исходных давлений силана $0.15 \div 9.3$ МПа. Результаты представлены в таблице. Лишь в трех экспериментах (№ 6, 29 и 35) имело место мгновенное воспламенение. В остальных случаях оно возникало только при выключении потока или уменьшении его скорости. На рис. 3 и 4 показаны типичные зависимости давления от времени при истечении соответственно из трубки и из наконечника с отверстием. В обоих случаях воспламенение происходило в момент, когда скорость потока силана снижалась практически до нуля, а давление почти достигало давления окружающего воздуха. Повторение испытаний № 6, 29 и 35 при том же или более низком исходном давлении показало, что мгновенного воспламенения не происходит. По-видимому, наиболее вероятной причиной возникновения мгновенного воспламенения является загрязнение внутренней поверхности выходного трубопровода продуктами сгорания силана или наличие в нем остаточного кислорода. Известно, что частицы продуктов сгорания силана могут вызывать его воспламенение [2].

Ряд испытаний был проведен при исходном давлении силана ≈ 9 МПа. Их цель — проверить гипотезу о том, что воспламенению смеси может способствовать ударная волна, возникающая при быстром истечении за счет большого перепада давления, как, например, это имеет место при истечении водорода из источника высокого давления [13]. Однако мгновенного воспламенения не наблюдалось как при истечении из наконечника с ограничивающим отверстием и из короткой трубки, так и в случае, когда выходная линия оканчивалась соединителем. В экспериментах № 25, 27 и 28 (см.

Результаты экспериментов в динамическом режиме истечения через наконечники с ограничивающим отверстием или через трубки

№	Отверстие/трубка	Диаметр, мм	p , МПа	Результат	Комментарий
1	Отверстие	0.152	1.1	Хлопок после выключения потока	—
2	Отверстие	0.254	1.1	Хлопок после выключения потока	—
3	Отверстие	0.508	1.1	Хлопок после выключения потока	—
4	Отверстие	1.016	1.1	Хлопок после выключения потока	—
5	Отверстие	1.524	1.1	Хлопок после выключения потока	—
6	Отверстие	0.152	6.1	Мгновенное воспламенение	—
7	Отверстие	0.152	6.1	Хлопок после выключения потока	Повтор испытания № 6
8	Отверстие	0.152	8.1	Хлопок после выключения потока	—
9	Отверстие	0.254	7.9	Хлопок после выключения потока	—
10	Отверстие	0.508	7.65	Хлопок после выключения потока	—
11	Отверстие	1.016	8.6	Хлопок после выключения потока	—
12	Трубка	6.35 (длина 3 см)	9.3	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	—
13	Трубка	6.35 (3 см)	7.1	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	—
14	Трубка	6.35 (3 см)	5.1	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	—
15	Без трубки	Соединитель диаметром 6.35 мм	9.1	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	—
16	Без трубки	Соединитель диаметром 6.35 мм	7.1	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	—
17	Без трубки	Соединитель диаметром 6.35 мм	5.1	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	—
18	Без трубки	Соединитель диаметром 3.175 мм	8.8	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	—
19	Отверстие	0.254	0.3	Хлопок после выключения потока	—
20	Отверстие	0.254	0.3	Хлопок после выключения потока	—
21	Отверстие	0.254	0.25	Хлопок после выключения потока	—
22	Отверстие	0.254	0.2	Хлопок после выключения потока	—
23	Отверстие	0.254	0.15	Хлопок после выключения потока	—
24	Отверстие	0.254	0.3	Хлопок после выключения потока	С каплей воды (10 мкл)
25	Отверстие	0.254	0.3	Хлопок после выключения потока	Повторное использование НСО после испытания № 24
26	Отверстие	0.254	0.3	Хлопок после выключения потока	—

Продолжение таблицы

№	Отверстие/трубка	Диаметр, мм	p , МПа	Результат	Комментарий
27	Отверстие	0.254	0.3	Хлопок после выключения потока	Повторное использование НСО после испытания № 26
28	Отверстие	0.254	0.3	Хлопок после выключения потока	Повторное использование НСО после испытания № 26
29	Отверстие	1.524	0.3	Мгновенное воспламенение	—
30	Отверстие	1.524	0.25	Хлопок после выключения потока	—
31	Отверстие	1.524	0.2	Хлопок после выключения потока	—
32	Трубка	6.35 (10 см)	0.3	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	—
33	Трубка	6.35 (10 см)	0.25	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	—
34	Трубка	6.35 (10 см)	0.2	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	—
35	Трубка	6.35 (3 см)	0.3	Мгновенное воспламенение	С каплей воды (10 мкл)
36	Трубка	6.35 (3 см)	0.3	Хлопок при уменьшении скорости потока почти до нуля	Повтор испытания № 35 без капли воды

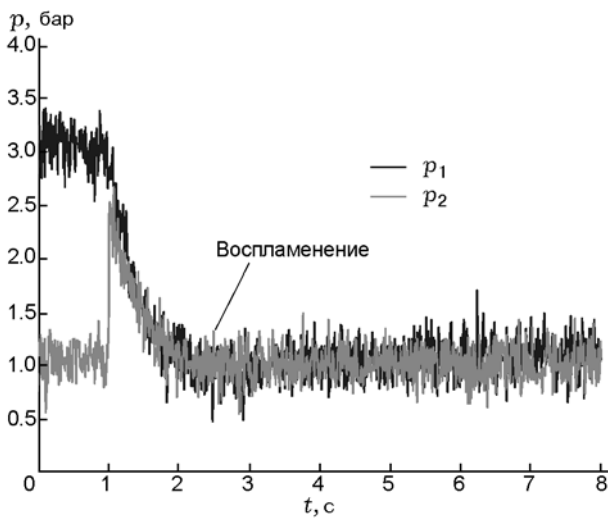


Рис. 3. Зависимость давления от времени при истечении через трубку: эксперимент выполнен в условиях испытания № 36 (см. таблицу)

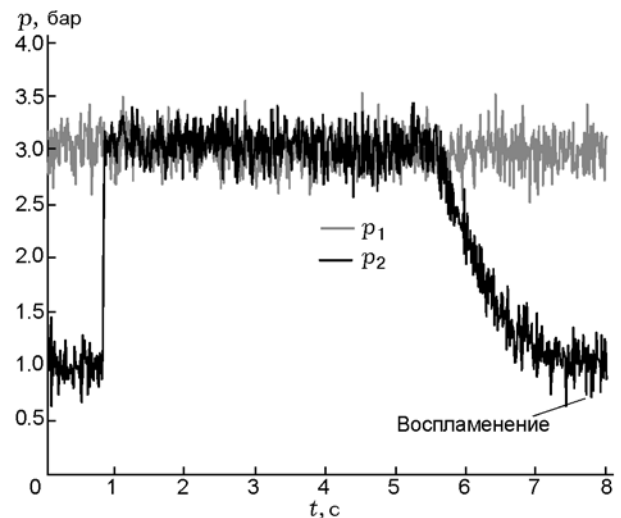


Рис. 4. Зависимость давления от времени при истечении через наконечник с отверстием: эксперимент выполнен в условиях испытания № 26 (см. таблицу)

таблицу) наконечник с отверстием использовался повторно, чтобы установить возможное влияние остаточных продуктов сгорания в нем на процесс воспламенения. Однако мгновенного воспламенения не наблюдалось. Возможно, потому, что перед проведением этих испытаний

линии продували азотом для удаления кислорода, при этом могли быть удалены и остатки продуктов сгорания. Перед началом испытаний № 24 и 35 на выходе наконечника с ограничивающим отверстием и на выходе трубки помещали каплю воды объемом 10 мкл с целью

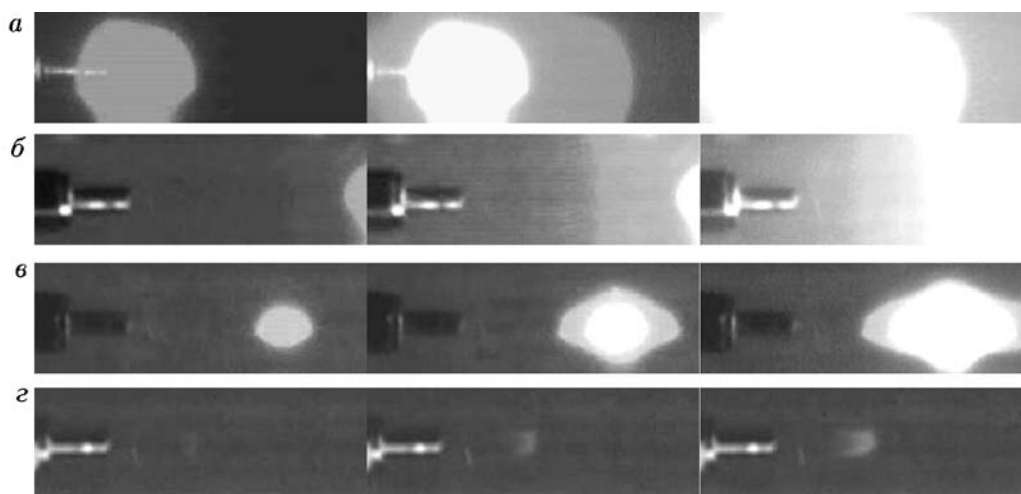


Рис. 5. Типичные кадры высокоскоростной видеосъемки процесса воспламенения при различных скоростях потока силана (стационарный режим истечения):

время между кадрами: *a* — 3 мс, *б-г* — 1 мс; *a* — воспламенение с неопределенной задержкой, скорость потока силана 4.79 м/с, *б* — мгновенное воспламенение, скорость потока силана 4.08 м/с, *в* — мгновенное воспламенение, скорость потока силана 2.02 м/с, *г* — мгновенное воспламенение, скорость потока силана 1.20 м/с

изучения ее влияния на процесс воспламенения. В численных расчетах [14] было установлено, что вода существенно влияет на характеристики воспламенения силана. Оказалось, что при использовании наконечника вода не влияет на воспламенение, а при использовании трубки наблюдалось мгновенное воспламенение. Из видеозаписи видно, что в последнем случае водяная капля измельчается потоком силана и образуется мелкий аэрозоль. Таким образом, используя такую простую постановку эксперимента, трудно определить влияние остаточных продуктов сгорания в концевой части выходной линии на процесс воспламенения, поскольку невозможно точно контролировать условия испытаний. Поэтому дальнейших экспериментов, нацеленных на изучение этого влияния, не проводилось.

Полученные результаты испытаний в динамическом режиме истечения ясно показывают, что характер воспламенения чистого силана при истечении в воздух не связан напрямую с давлением в источнике силана и не зависит от того, происходит ли истечение из трубки или из наконечника с ограничивающим отверстием. Скорости струй в этих испытаниях достигали или были близки к скорости звука, что объясняет независимость характера воспламенения от исходного давления силана. Кроме то-

го, во всех случаях, когда воспламенение не было мгновенным, оно наблюдалось в момент, когда скорость потока силана снижалась практически до нуля, а давление почти достигало давления окружающего воздуха. Таким образом, можно сделать вывод, что определяющим фактором возникновения мгновенного воспламенения силана при истечении является достаточно низкая скорость потока. Полученные результаты также демонстрируют, что истечение силана через наконечник с отверстием не способствует возникновению мгновенного воспламенения, в противоположность тому, что наблюдалось в работах [2, 6]. Следует, тем не менее, отметить, что наконечник обеспечивает ограничение расхода и позволяет снизить ущерб, который может быть причинен аварийным выбросом силана. Таким образом, на установках с силаном рекомендуется использовать наконечники с ограничивающим отверстием.

Испытания в стационарном режиме истечения

Выполнено более 70 испытаний в стационарном режиме истечения силана из концевой патрубка Swagelok® диаметром 6.35 мм (внутренний диаметр 4.32 мм) в широком интервале скоростей расхода. На рис. 5 показаны типичные кадры высокоскоростной видеосъемки процесса воспламенения при различных скоро-

стях потока силана. Под скоростью потока подразумевается средняя скорость на выходе из трубки, рассчитанная как отношение объемного расхода газа к площади поперечного сечения трубки.

Наблюдалось, как минимум, три режима воспламенения. При скоростях потока выше 4.43 м/с истечение силана могло продолжаться сколь угодно долго без воспламенения. При выключении потока или при перекрытии вентиля в области, очень близкой к выходу трубки, возникает воспламенение образовавшейся смеси силан/воздух, что вызывает небольшой взрыв, обычно называемый хлопком (см. рис. 5,а). Этот предел по скорости назван пределом воспламенения с неопределенной задержкой. Следует заметить, однако, что в испытаниях можно наблюдать и воспламенение с конечной задержкой, даже если расход газа превышает расход, соответствующий вышеописанному пределу. Воспламенение с конечной задержкой чаще всего вызывается возмущением потока либо наличием в воздухе или на стенках выходного трубопровода посторонних примесей.

При скоростях потока ниже 4.43 м/с истечение силана всегда приводит к мгновенному воспламенению. Мгновенным будем считать воспламенение, возникающее в течение 0.5 с с момента начала истечения силана в воздух. Поскольку плотности силана и воздуха различаются, момент начала выхода силана из концевой трубки легко определить по теневой фотографии. Однако, так как истечению силана предшествует выход азота с той же скоростью потока, существует некоторое конечное время диффузии между силаном и азотом в осевом направлении. Именно поэтому в качестве критерия мгновенного воспламенения выбран интервал времени 0.5 с — чтобы на выходе из трубки успел установиться поток силана без примеси азота. При мгновенном воспламенении распространение пламени из ядра воспламенения идет по двум различным режимам. При скоростях потока ниже 1.3 м/с (рис. 5,з) образовавшееся слабоинтенсивное пламя постепенно приобретает коническую форму ламинарного диффузионного пламени. При более высоких скоростях (рис. 5,б,в) ядро воспламенения представляет собой пламя сферической формы, которое быстро распространяется как в направлении потока, так и против него, в результате чего возникает слабый хлопок.

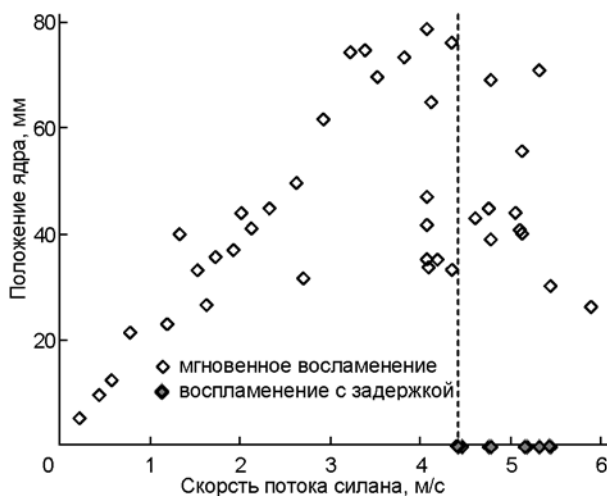


Рис. 6. Наблюдаемые положения ядра воспламенения (относительно среза выходной трубки) в зависимости от скорости потока силана при его истечении через концевой патрубок диаметром 4.32 мм:

штриховая линия — предел возникновения воспламенения с задержкой

Другой особенностью, наблюдаемой в случае мгновенного воспламенения, является то, что его ядро может находиться на некотором удалении от выхода трубки. Из кадров, представленных на рис. 5 для случая мгновенного воспламенения, видно, что положение ядра воспламенения, определенное как расстояние от выхода трубки, примерно пропорционально скорости потока силана. При этом во всех таких случаях положение ядра воспламенения определялось по первому кадру высокоскоростной съемки. Результаты, полученные в испытаниях по истечению из концевой трубки диаметром 4.32 мм, приведены на рис. 6. В этих экспериментах полагалось, что в случае воспламенения с неопределенной задержкой ядро воспламенения находится на срезе. Из рис. 6 видно, что между положением ядра воспламенения и потоком силана существует линейная зависимость. Однако при скоростях выше 4 м/с наблюдается разброс значений положения ядра воспламенения. Число Рейнольдса при этой скорости составляет около 2050, что немного выше критического значения перехода в турбулентный режим течения.

Анализ условий возникновения наиболее реакционно-способного ядра воспламенения

Согласно наблюдениям, воспламенение

возникает не на границе струи, а в центре, что свидетельствует о том, что ядро воспламенения имеет место там, где силан и воздух смешиваются до определенной пропорции.

Поскольку силан истекает в форме струи, можно оценить количество воздуха, вовлеченного в нее. При втекании ламинарной осесимметричной струи в неподвижную среду в последней создается поток, в котором объемный расход вовлекаемого струей воздуха определяется следующим аналитическим выражением [15]:

$$Q_{air} = \frac{8\pi\mu x}{\rho}, \quad (1)$$

где x — координата вдоль оси струи, μ — вязкость воздуха, ρ — плотность воздуха. То есть количество вовлеченного воздуха зависит только от координаты вдоль оси струи. С использованием данных, приведенных на рис. 6, было найдено, что отношение объемного расхода вовлекаемого в струю воздуха к расходу потока силана в точках возникновения воспламенения примерно постоянно и составляет 0.33 ± 0.059 при числах Рейнольдса $Re \leq 2000$ (рис. 7). При $Re > 2000$ струя становится неламинарной, поэтому выражение (1) для определения расхода воздуха несправедливо.

В работе [16] проведено численное моделирование самовоспламенения потоков метан/воздух для ламинарного и турбулентного режимов смешения. Установлено, что воспламенение возникает только при определенном составе компонентов смеси, называемом

составом наиболее реакционно-способной смеси. Соотношение компонентов этой смеси зависит только от температуры горючего и окислителя, а в ламинарном потоке — также и от энергии активации. Таким образом, результаты, представленные на рис. 7, согласуются с данными по самовоспламенению в системе, описанной в работе [16]. Зная соотношение объемных расходов вовлекаемого в струю воздуха и силана, можно определить концентрацию силана, при которой возникает наиболее реакционно-способное ядро воспламенения. Эта концентрация составляет $1/(1 + 0.33)$ или 75.2 %.

Условия и механизм воспламенения с задержкой

В работе [17] сообщалось, что температура самовоспламенения силана в воздухе может быть очень низкой, вплоть до -162°C , в зависимости от концентрации кислорода в смеси. Однако температура самовоспламенения соответствует лишь значению, при котором смесь заданного состава будет самовоспламеняться в закрытом сосуде. Этот параметр не несет никакой дополнительной информации о самом процессе самовоспламенения, а также о том, как поток газа в системе влияет на воспламенение.

Самовоспламенение смесей, образующихся в результате смешения потоков горючего и окислителя, представляет собой фундаментальную проблему в науке о горении [18]. Дизельный двигатель — это один из примеров, в котором процесс горения инициируется самовоспламенением струй горючего. В случае стационарных ламинарных пламен предварительно не перемешанных смесей это, как правило, баланс между процессами диффузии и химических превращений, что определяет в целом весь процесс горения. В [18] было обнаружено, что при достаточно высокой скорости деформации или скорости скалярной диссипации самовоспламенение горючего, направленного навстречу потоку горячего воздуха, может не возникнуть. Скорость деформации определяется как нормальный градиент нормальной компоненты скорости потока, а скорость скалярной диссипации связана с градиентом концентрации компонентов в смеси следующим соотношением [19]:

$$\chi = D(\nabla\xi \cdot \nabla\xi), \quad (2)$$

где ξ — доля горючего относительно воздуха, D — коэффициент молекулярной диффу-

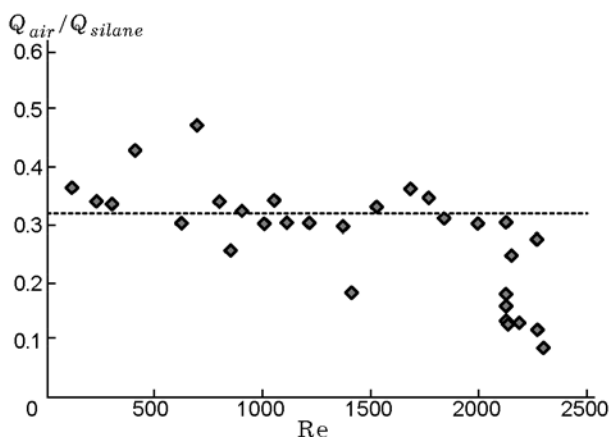


Рис. 7. Отношение объемного расхода вовлекаемого в струю воздуха к расходу потока силана в точках возникновения воспламенения в зависимости от числа Рейнольдса

зии. Скорость скалярной диссипации является мерой скорости перемешивания на молекулярном уровне и одним из основных понятий в науке о горении турбулентных пламен предварительно не перемешанных смесей. Скорость деформации и скорость скалярной диссипации имеют одинаковую размерность — это величины, обратные времени. В случае ламинарного пламени на противотоках скалярная диссипация пропорциональна скорости деформации, а также зависит от положения в пламени. Таким образом, эти два понятия практически эквивалентны, однако при рассмотрении турбулентных потоков предпочтительнее использовать понятие скорости скалярной диссипации, так как в хорошо перемешанных турбулентных потоках наличие высоких скоростей деформации необязательно означает высокую скорость скалярной диссипации [18].

В случае, когда струя горючего истекает в воздух, скорость скалярной диссипации на поверхности раздела горючего и воздуха вблизи источника истечения настолько велика, что химические процессы не успевают протекать должным образом. При удалении от источника истечения скорость скалярной диссипации между компонентами струи и воздуха уменьшается и, когда химические процессы уже способны конкурировать с перемешиванием, определяемым скоростью скалярной диссипации, происходит воспламенение. На очень далеком расстоянии от источника струи концентрация горючего сильно уменьшается и интенсивность химических превращений ослабляется — в таких условиях воспламенение уже невозможно. Известно также, что в результате деформации потока или скалярной диссипации может происходить гашение водородовоздушных диффузионных пламен на противотоках [20], а также гашение и самовоспламенение пламени *n*-гептана на противотоках [21]. То есть эти понятия являются также основополагающими и при изучении пламен предварительно не перемешанных смесей.

Опираясь на вышеприведенный краткий обзор работ, посвященных изучению самовоспламенения в системах с различными горючими, а также на результаты, полученные в настоящей работе, можно сказать, что в основе наблюдаемого воспламенения силана, происходящего с задержкой, лежит тот же самый механизм, т. е. имеют место сильные скалярные диссипации или деформации потока, которые

препятствуют протеканию химических реакций и, следовательно, воспламенению. При достаточно высокой скорости деформации химические процессы не успевают пройти настолько, чтобы вызвать самовоспламенение, и происходит обыкновенное перемешивание силана с воздухом без всяких реакций.

В настоящей работе определена критическая скорость истечения силана из отверстия внутреннего диаметра 4.32 мм, выше которой происходит воспламенение с неопределенной задержкой. Значение этой скорости составляет 4.43 м/с. Это значение, как минимум, на два порядка величины меньше скорости истечения из источников давления, которая обычно достигает звуковой. Таким образом, для оценки степени риска при разработке систем хранения и подачи силана воспламенение при истечении силана, происходящее с задержкой, следует рассматривать не как редкий случай, а, наоборот, как правило. Помимо этого, следует также принимать меры по предотвращению накопления силана в помещениях во избежание возможного взрыва.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены экспериментальные данные по самовоспламенению чистого силана при его истечении в динамическом и стационарном режимах в неподвижный воздух. Испытания в динамическом режиме показали, что определяющим фактором возникновения мгновенного воспламенения силана при истечении является достаточно низкая скорость потока. В экспериментах со стационарным режимом истечения наблюдалось, как минимум, три режима воспламенения: воспламенение с неопределенной задержкой в случае, если скорость истечения выше некоторой критической; мгновенное воспламенение с ядром воспламенения, представляющим собой интенсивное пламя сферической формы, которое быстро распространяется как в направлении струи, так и против нее; мгновенное воспламенение с ядром воспламенения, представляющим собой слабоинтенсивное пламя, которое постепенно приобретает коническую форму ламинарного диффузионного пламени. В случае мгновенного воспламенения при скоростях истечения ниже критической обнаружено, что положение ядра воспламенения зависит от скорости потока силана. С привлечением представлений теории ламинарного пограничного слоя для всех

случаев мгновенного воспламенения рассчитан состав горючей смеси в точке возникновения ядра воспламенения. Обнаружено, что воспламенение происходит только при определенном составе горючей смеси, называемом составом наиболее реакционно-способной смеси. Исходя из предположения, что поток силана ламинарный, установлено, что этот состав не зависит от скорости потока силана, а также от размера выходного отверстия, через которое производится истечение. Проведено сопоставление механизма воспламенения силана с неопределенной задержкой с механизмом самовоспламенения других горючих смесей. Полученные в этой работе результаты будут полезны при разработке безопасных систем подачи силана и требований по безопасной работе с силаном.

Авторы выражают благодарность Национальному научному совету Тайваня (National Science Council, Taiwan) за финансовую поддержку работы (грант № NSC-96-2628-E-327-001-MY3).

ЛИТЕРАТУРА

- Koda S.** Kinetic aspects of oxidation and combustion of silane and related compounds // *Progress in Energy Combustion Science.* — 1992. — V. 18. — P. 513–528.
- Ngai E. Y., Huang K. P. P., Chen J. R., Shen C. C., Tsai H. Y., Chen S. K., Hu S. C., Yeh P. H., Liu C. D., Chang Y. Y., Peng D. J., Wu H. C.** Field tests of release, ignition and explosion from silane cylinder valves // *Process Safety Progress.* — 2007. — V. 26. — P. 265–282.
- Chen J. R., Tsai H. Y., Chen S. K., Pan H. R., Hu S. C., Shen C. C., Kuan C. M., Lee Y. C., Wu C. C.** Analysis of a silane explosion in a photovoltaic fabrication plant // *Process Safety Progress.* — 2006. — V. 25. — P. 237–244.
- Chang Y. Y., Peng D. J., Wu H. C., Tsaor C. C., Shen C. C., Tsai H. Y., Chen J. R.** Revisiting of a silane explosion in a photovoltaic fabrication plant // *Process Safety Progress.* — 2007. — V. 26. — P. 155–157.
- Cruice W. J.** Leakage of silane in gas cabinets and ducts // *Hazards Research Corporation.* — 1982. — Report N 5038.
- Cruice W. J.** Discharge of silane in open air and in toxic gas cabinets. — *Hazards Research Corporation.* — 1983. — Report N 5488.
- Britton L. G.** Combustion hazards of silane and its chlorides // *Plant/Operations Progress.* — 1990. — V. 9. — P. 16–38.
- Chowdhury N.** Silane safety study: compressed gas association performs large scale tests // *SSA Journal.* — 1997. — V. 11. — P. 47–57.
- Tamanini F., Chaffee J. L.** Ignition characteristics of releases of 100 % silane // *SEMATECH Technology Transfer 96013067A-ENG,* March 7, 1996.
- Tamanini F., Chaffee J. L.** Effects of leak size and geometry on releases of 100 % silane (ESH B001) // *SEMATECH Technology Transfer 96083168A-ENG,* September 30, 1996.
- Tamanini F., Chaffee J. L., Jambor R. L.** Reactivity and ignition characteristics of silane/air mixtures // *Process Safety Progress.* — 1998. — V. 17. — P. 243–258.
- Cruice W. J.** Flammability studies on monosilane and disilane in air. — *Hazards Research Corporation,* Report N 6469, 1988.
- Mogi T., Kim D., Shiina H., Horiguchi S.** Self-ignition and explosion during discharge of high-pressure hydrogen // *J. Loss Prevention in the Process Industries.* — 2008. — V. 21. — P. 199–204.
- Kondo S., Tokuhashi K., Takahashi A., Kaise M.** A numerical study of low temperature silane combustion // *Combust. Sci. and Technol.* — 2000. — V. 159. — P. 391–406.
- Schlichting H.** *Boundary Layer Theory,* 7th ed. — New York: McGraw-Hill, 1979.
- Mastorakos E., Baritaud T. B., Poinot T. J.** Numerical simulations of autoignition in turbulent mixing flows // *Combust. and Flame.* — 1997. — V. 109. — P. 198–223.
- Баратов А. Н., Вогман Л. П., Петрова Л. Д.** Исследование взрывоопасности моносилана в смеси с воздухом // *Физика горения и взрыва.* — 1969. — Т. 5, № 4. — С. 592–594.
- Mastorakos E.** Ignition of turbulent non-premixed flames // *Progress in Energy and Combust. Sci.* — 2009. — V. 35. — P. 57–97.
- Bilger R. W.** Some aspects of scalar dissipation // *Flow, Turbulence and Combust.* — 2004. — V. 72. — P. 93–114.
- Pellett G. L., Isaac K. M., Humphreys W. M., Jr., Gartrell L. R., Roberts W. L., Dancey C. L., Northam G. B.** Velocity and thermal structure, and strain-induced extinction of 14 to 100 % hydrogen-air counterflow diffusion flames // *Combust. and Flame.* — 1998. — V. 112. — P. 575–592.
- Seiser S., Pitsch H., Seshadri K., Pitz W. J., Curran H. J.** Extinction and autoignition of *n*-heptane in counterflow configuration // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 2029–2037.

Поступила в редакцию 5/V 2009 г.