

ДИНАМИКА И ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА В КИСЛОРОДНОЙ СРЕДЕ

**О. Г. Пенязьков¹, В. Н. Миронов¹, Д. Г. Игнатенко¹, Б. Н. Антонюк¹,
К. Н. Каспаров², Л. И. Белозерова²**

¹*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск*

²*Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск*

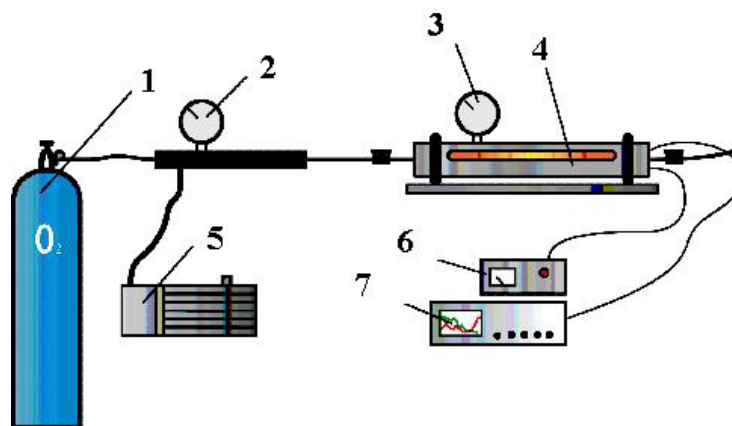
Введение

Для снижения пожаровзрывоопасности в газопылевых системах необходимо определение условий их самовоспламенения и горения, а также прогнозирование возможности переноса горения на элементы оборудования и магистралей. Как правило, исследуются среды, в которых твердая фаза находится во взвешенном состоянии [1, 2], либо переходит в это состояние за фронтом волны. В последнее время внимание уделяется также горению насыпных образцов [3, 4].

Одним из важных критериев, определяющих возможность распространения процесса горения, возникающего в газопылевой системе при воздействии какого-либо случайного фактора, является развиваемая при этом процессе температура. Эта информация весьма актуальна для систем, в которых газовой фазой является кислород, особенно при повышенном давлении.

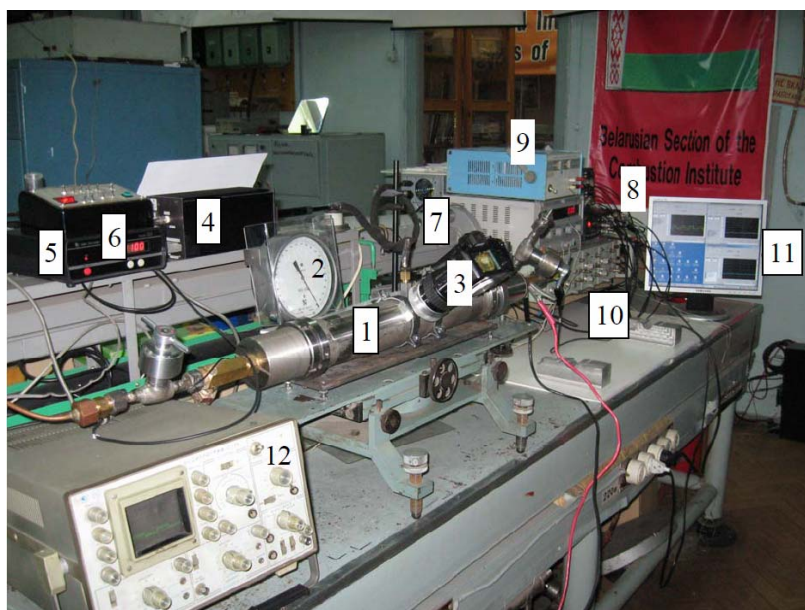
1. Установка для исследования процессов воспламенения и горения микрочастиц металла в атмосфере кислорода

В работе представлены результаты исследования процесса горения микрочастиц железа размером от 63 до 90 мкм в атмосфере кислорода при давлении до 18 бар. Исследовались образцы в форме диска с плоской верхней поверхностью, моделирующие отложения частиц в углублениях технологических каналов. Основные элементы установки для исследования процессов воспламенения и горения микрочастиц металла в атмосфере кислорода при повышенных давлениях газовой фазы показаны на рис. 1, а ее общий вид после настройки измерительной и регистрирующей аппаратуры – на рис. 2.



1 – баллон с кислородом, 2 – вакуумметр, 3 – манометр, 4 – рабочая камера, 5 – вакуумный насос, 6 – система поджига, 7 – осциллограф

Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования горения микрочастиц железа в кислороде



1 – рабочая камера, 2 – манометр, 3 – цифровая видеокамера, 4 - измерительный модуль пирометра, 5 и 6 – блоки питания и управления пирометра, 7 – световод, 8 – цифровой осциллограф, 9 - генераторы импульсов, 10 – контроллер, 11 – монитор компьютера, 12 – электронный осциллограф

Рис. 2. Общий вид установки для исследования горения микрочастиц железа в атмосфере кислорода с принудительным поджигом

Рабочая камера установки включает две коаксиально расположенные трубы, выполненные из нержавеющей стали (размеры внутренней рабочей трубы: длина 500, внутренний диаметр – 50 мм). Внешняя защитная труба имеет окно длиной 420 и шириной 36 мм, в котором установлена специальная вставка шириной 36 мм с отверстием шириной 26 мм и максимальной длиной (в горизонтальном направлении) 37 мм. Отверстие такой же формы и размера выполнено во внутренней трубе рабочей камеры. Нижняя опорная поверхность вставки – цилиндрическая, с радиусом, равным внешнему радиусу рабочей трубы.

По опорной поверхности вставки выполнена канавка, образующая замкнутый контур, который перед установкой вставки был заполнен высокотемпературным силиконовым герметиком. После совмещения отверстий в трубе и вставке, последняя была прижата по цилиндрической поверхности к рабочей трубе с помощью хомутов (рис. 3, а), в результате чего был сформирован герметичный канал для видеорегистрации физико-химических процессов при взаимодействии частиц металла с окислителем (рис. 3, б).

С внешней стороны канал перекрывается плоскопараллельной пластиной из оптического стекла толщиной 8мм, опирающейся на резиновое кольцо, выступающее из кольцевой канавки (рис. 3, б). Стекло поджимается через фторопластовое кольцо с помощью резьбовой крышки с апертурным отверстием диаметром 42 мм. Сверху в крышке выполнена цилиндрическая выборка, с помощью которой через держатель светофильтров, установленный на объективе камеры, последняя закрепляется по плотной посадке на узле вставки. Эксперименты проводились при различных начальных давлениях кислорода (от 3 до 17.5 бар) при рабочем объеме камеры $V = 0.9$ л. Установка управлялась с помощью контроллера ЕСС-РNAL2-24MR-D (рис. 4), при этом предусматривался аварийный сброс давления в рабочем объеме (до атмосферного) с помощью пневмоклапана при угрозе развития нештатной ситуации.

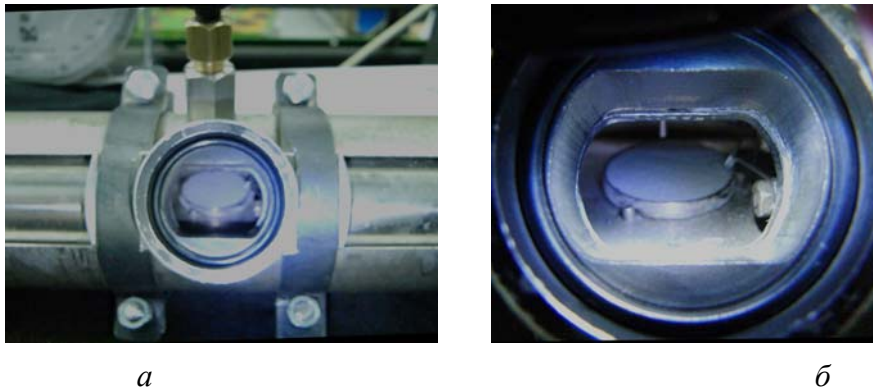


Рис. 3. Положение специальной вставки и насадка для вывода излучения в пирометр (сверху) на корпусе рабочего модуля (*a*), а также канал для видеорегистрации процесса горения (*б*); сверху над подложкой с насыпкой микрочастиц железа – трубка оптического канала пирометра внутренним диаметром 1,6 мм



Рис. 4. Вид установки перед размещением образца частиц железа со стороны блока управления, включающего Application Controller ECC-PNAL2-24MR-D; на среднем плане – извлекаемый модуль с подставкой подложек; на заднем плане – разобранный рабочий камера на станине

Масса и форма насыпных образцов частиц железа определялись геометрией подложки из нержавеющей стали диаметром 32 мм с верхней поверхностью вогнутой сферической формы радиусом 65 мм. Указанный элемент заполнялся порошком железа, а затем излишки его, выступающие над верхним краем, удалялись плоским лезвием (рис. 5). Максимальная толщина слоя частиц железа по центру составляла при этом около 2 мм, а масса частиц – 2.6 – 2.8 г.



Рис. 5. Взаимное расположение образца частиц железа и элементов системы поджига

Система поджига состояла из зарядно-пускового устройства, которое в пусковом режиме обеспечивает постоянное напряжение 15 V и ток до 100 А, изолированных от корпуса камеры токоведущих держателей и установленного между ними поджигающего элемента. Последний изготавливался из нихромовой проволоки диаметром 0.8 мм в форме «клювика» (угла с загнутым вниз острым концом) и имел сопротивление около 0.1 ом. Взаимное расположение подложки с насыпным образцом, поджигающего элемента и его токоведущих держателей видно из рис. 5.

Видеорегистрация процессов при горении частиц железа осуществлялась с помощью цифровой камеры Casio EX-F1 с частотой съемки 300 кадр/с. Температура измерялась фотоэмиссионным пирометром ПИФ-4/1 при напряжении питания 1100 В с использованием световода ГОВЖ-50/5 (длина 50 мм, диаметр 5 мм). Для этого по вертикальному диаметру рабочей трубы модуля установлен с помощью конического штуцера 1/8” насадок с трубкой оптического канала, по которому излучение подводилось к кварцевому штапику, герметично закрепленному по оси насадка, и через него к световоду. В большинстве экспериментов поле зрения пирометра на поверхности насыпки имело диаметр 3.1 мм. Градуировка, по которой вычислялась температура, представлена на рис. 6. Она выполнена по температурным лампам СИ6-40 и ТРШ – 2850 – 3000 от 1336 К до 2913 К. Более высокие температуры определялись по экстраполяционному участку градуировочной кривой. Временное разрешение пирометра – 5 мкс.

2. Горение насыпных образцов микрочастиц железа в атмосфере кислорода

Эксперименты показали, что характерными особенностями изучаемого процесса являются низкая скорость послынного горения и наличие выбросов в газовую фазу из областей расплава железа и его оксида реагирующих агломератов микрочастиц. Низкая скорость послынного горения связана, в первую очередь, с относительно малой теплопроводностью насыпных образцов, обусловленной точечным контактом частиц железа друг с другом. Как показали расчеты, выполненные по фотографиям процесса, скорость распространения фронта послынного горения равна 2 мм/с.

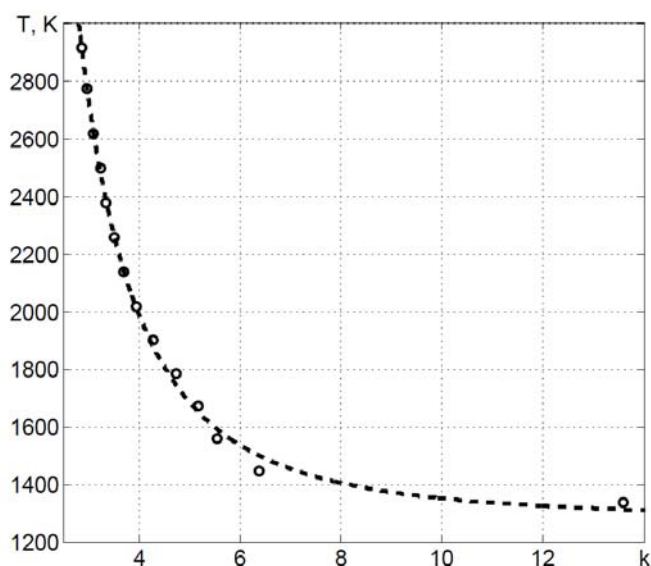


Рис. 6. Градуировка пирометра

Выбрасываемые микрочастицы были способны в местах их попадания на поверхность образца инициировать новые очаги горения, что приводило к ускорению средней фронтальной скорости распространения горения по образцу более чем на порядок.

Покадровый анализ видеозаписей исследуемого процесса при давлении кислорода 3 бар позволяет выделить следующие его стадии:

1. Послойное горение, инициируемое контактом с локальным источником тепла.
2. Фаза малой активности искровых выбросов (редки по времени, не поджигают материал образца).
3. Резкое (иногда – взрывное) увеличение интенсивности выбросов частиц, их размеров и эффективности поджигания.
4. Интенсивное искрообразование во вторичных очагах горения (с минимальным, примерно на порядок меньшим, чем для начального очага, временем стадии 2).
5. Лавинообразное развитие процесса поджигания поверхностного слоя частиц образца с распространением его к границам образца, в отдельных случаях - с общей поверхностью зоны горения.
6. Схлопывание общей поверхности расплава (при наличии) и образование большого количества объектов шаровой формы (капель), покрытых пленкой расплавленного оксида и содержащих группы частиц исходного материала и продукты горения.
7. Слияние близко расположенных капель, хаотически перемещающихся под действием реактивной силы (при выбросе крупных частиц) и силы тяжести (за счет вогнутого профиля подложки), при продолжающемся выбросе частиц.
8. Формирование в центральной области взаимодействия (за счет последовательного слияния капель) амeboобразного образования, принимающего со временем округлую, приплюснутую форму.
9. Продолжение внутри указанного образования реакции окисления внутренних областей материала порошка, сопровождающееся волновыми явлениями на поверхности расплава и возрастанием светимости отдельных ее участков.
10. Остывание всех фрагментов с редкими выбросами частиц, вызванными завершающей стадией окисления локальных микрообластей исходного материала и выдавливание (в ряде случаев) масс расплава через менее остывшие области затвердевающих образований.

Все перечисленные стадии наблюдаются во всех экспериментах, но имеют разную продолжительность, интенсивность и локализацию (т. е. могут происходить в разных областях

образца не одновременно), следовательно, в отдельные моменты может проходить сразу несколько стадий гетерогенного горения, что объясняется вероятностным характером как искрообразования и поджигающего воздействия, так и дальнейших процессов, в том числе – слияния капель расплава и месторасположения основной массы оксида. Указанная особенность процесса затрудняет диагностику его температуры, что иллюстрируется представленными ниже результатами.

На рис. 7 представлена фотография подложки с оксидом железа после эксперимента № 4 (давление кислорода 3 бар). В этом случае основная масса оксида расположена в правой части подложки, вне поля зрения пирометра. Поэтому второй и третий слоты осциллографа не зарегистрировали излучения (уровень сигнала соответствует темновому току ФЭУ).

В то же время, на первом слоте (время запуска развертки $t = 1,20$ с) зарегистрирован сигнал, который, по-видимому, соответствует пролету через поле зрения пирометра отдельной частицы (брызги) вещества, вылетевшей из расплава (рисунок 8). Такой вывод можно сделать на основании того, что как до, так и после всплеска напряжения, сигнал соответствует темновому, а в поле зрения пирометра отсутствуют в это время существенные источники излучения.

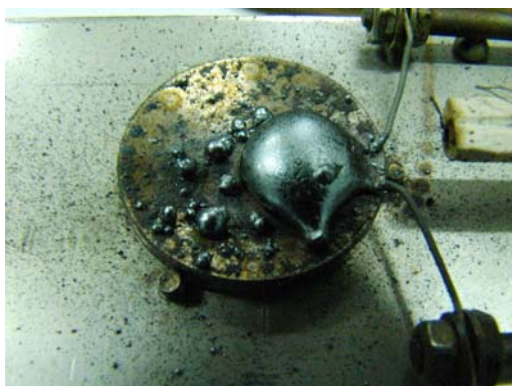


Рис. 7. Подложка с оксидом железа после эксперимента №4

С учетом того, что поле зрения пирометра уменьшается с высотой, а вероятность пролета частицы по его диаметру невелика, скорость зарегистрированной частицы не превышает, по-видимому, 7 м/с. Максимальная температура, как видно из графика рис. 8, б, составляет около 3250 К. Рассмотрим, какие процессы могут вызывать в исследуемой системе такой уровень температуры.

Зависимость температуры кипения чистого железа от давления может быть получена из формулы Клапейрона Клаузиуса, которая в приближении идеального газа [5], имеет следующий вид:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

Здесь P_0 – исходное давление;

T_0 – температура кипения при $P = P_0$;

ΔH –теплота кипения;

R – универсальная газовая постоянная.

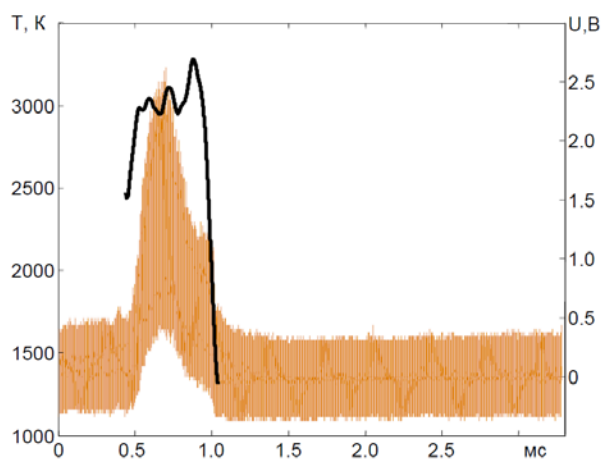
В соответствии с данными различных авторов, температура кипения железа при 1 атм составляет от 3008 до 3145 К, а теплота кипения – от 350.0 до 354,2 кДж/моль [6-8].

Принимаем, что в рассматриваемом интервале давлений пары железа могут рассматриваться как идеальный газ, а теплота кипения изменяется незначительно; при $P_0 = 1$ бар, $T_0 = 3145$ К

и $\Delta H = 350,0$ кДж/моль [8]. При этих допущениях зависимость температуры кипения железа от давления внешней среды имеет вид, представленный на рис. 9.



a



б

Рис. 8. Фотография процесса горения частиц железа при $t = 1.20$ с (*a*), осциллограмма и рассчитанная по ней температура частицы, пролетающей в поле зрения пирометра (*б*)

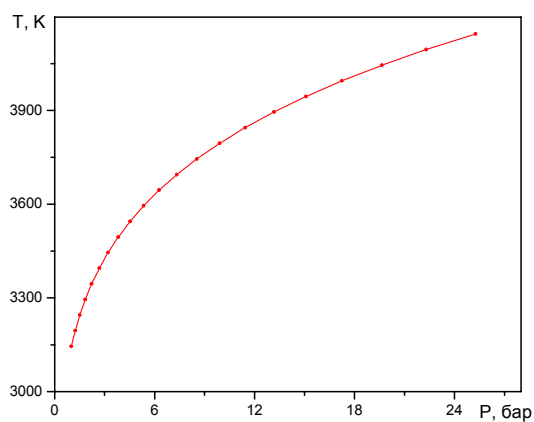


Рис. 9. Зависимость температуры кипения железа от давления

Таким образом, при давлении 3 бар температура кипения железа составляет около 3425 К. Поэтому можно предположить, что зарегистрированная частица представляет собой одну из брызг кипящего железа, выброшенную изнутри расплава, разогреваемого сгоранием микрочастиц железа, оказавшихся под слоем расплавленного оксида.

По результатам видеосъемок, полученным в первых экспериментах, для измерений температуры выбирались моменты процесса горения, соответствующие различным, перечисленным выше, его стадиям.

На рис. 10 – 17 приведены фотографии для выбранных моментов процесса гетерогенного горения в различных экспериментах и соответствующие им осциллограммы с рассчитанными по ним температурами. С целью удобства сравнения для отображения указанных результатов выбран альбомный формат и все они представлены одним пакетом. В экспериментах №№ 7 – 10 давление кислорода составляло 3 бар, последующие эксперименты проводились при более высоких давлениях газовой фазы, указанных в подрисуночных надписях.

В эксперименте № 6 (рисунок 10) в поле зрения пирометра наблюдаются стадии процесса 6 (1.20 с), 7 (2.00 с) и начальная фаза стадии 8 (2.51 с). Видно, что средний уровень температуры на стадии 6 в данном случае составляет около 2050 К, а максимальное значение – около 2200 К. На стадии 7 температура сильно колеблется, среднее ее значение составляет 1750 – 1800 К, что соответствует температуре плавления железа и его оксидов (1812 – 1856 К) [8], Первый максимум связан, очевидно, с пролетом через поле зрения пирометра отдельной частицы, более холодной, чем в эксперименте № 4. Наконец, на начальной фазе стадии 8 температура поверхности оксида ниже температуры плавления, т. е. он покрыт тонкой коркой, что обусловлено, на наш взгляд, достаточно большой площадью излучающей поверхности.

При несколько ином развитии процесса (эксперимент № 7, рис. 11) в поле зрения пирометра при $t = 1.20$ с еще наблюдается лавинообразное развитие процесса поджигания, сопровождающееся интенсивными выбросами частиц. Это иллюстрируется ходом температурной кривой, на которой отражено прохождение через поле зрения пирометра одной горячей (но уже не кипящей) и одной остывшей в полете (?) расплавленной частицы. Через 4.00 с после запуска системы поджига на подложке находится уже почти сформировавшееся амебообразное образование (стадия 8), при этом в поле зрения пирометра расположена его более холодная (левая) часть. Как видно, температура ее поверхности близка к температуре затвердевания расплава. При $t = 7.00$ с сигнал пирометра, регистрирующего излучение от разогретой за счет горения внутренних слоев железа поверхности расплава, из-за большой плотности энергии (не температуры!) вышел за пределы линейности прибора.

Чтобы уменьшить амплитуду сигнала, которая при существующей схеме пирометра не должна превышать 4 В, и повысить пространственное разрешение прибора, последующие эксперименты проводились, как уже отмечалось, при формировании оптического канала с помощью трубки с внутренним диаметром 1.6 и длиной 26 мм.

Из рисунка 12 (эксперимент № 8) видно, что уменьшение поля зрения пирометра привело к тому, что при $t = 1.20$ с, когда в различных областях образца наблюдались стадии процесса от 4-ой до 6-ой, прибор не зарегистрировал сигнал, превышающий темновой. При $t = 4.00$ с локализация области наблюдения позволила измерить температуру корки основного расплава за 13 мс до момента, когда уже начавшееся слияние с более раскаленным соседним объемом привело к резкому повышению светимости области наблюдения (рис. 18).



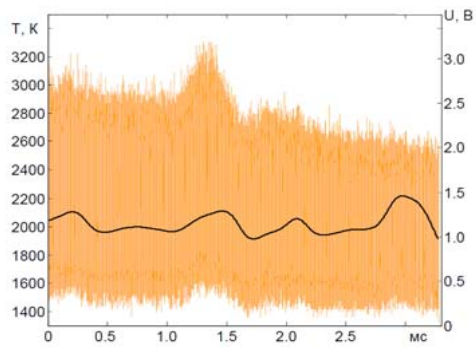
1.20



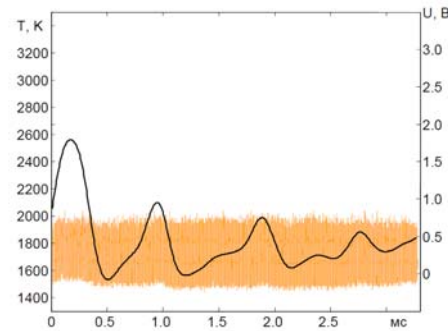
2.00



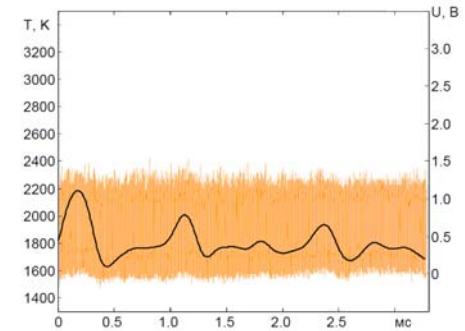
2.51



1.20



2.00



2.51

Рис. 10. Фотографии процесса горения частиц железа в кислороде при давлении 3 бар (эксперимент № 6, время под кадрами в секундах), а также соответствующие сигналы фотоэмиссионного пирометра $u(t)$ и рассчитанные кривые температуры $T(t)$ (черные кривые; под графиками – времена включения развертки слотов осциллографа в секундах)



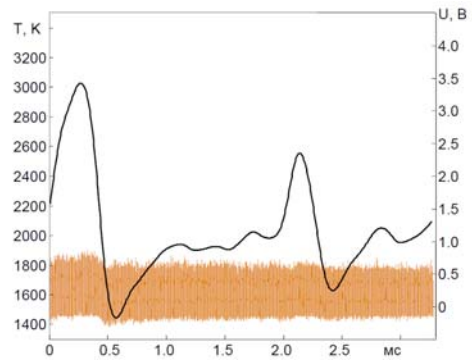
1.20



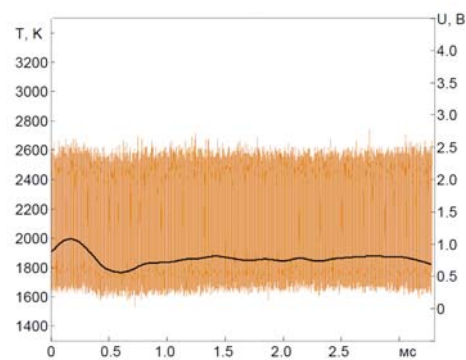
4.00



7.00



1.20



4.00

Сигнал вследствие большой за-
светки
вышел за пределы линейности прибора

7.00

Рис. 11. Фотографии процесса горения частиц железа в кислороде при давлении 3 бар (эксперимент №7, время под кадрами в секундах), а также соответствующие сигналы фотоэмиссионного пирометра $u(t)$ и рассчитанные кривые температуры $T(t)$ (черные кривые; под графиками – времена включения развертки слотов осциллографа в секундах)



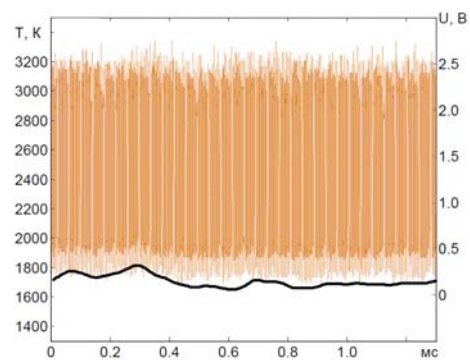
1.20

Сигнал,
соответствующий темновому току

1.20



4.00



4.00



7.00

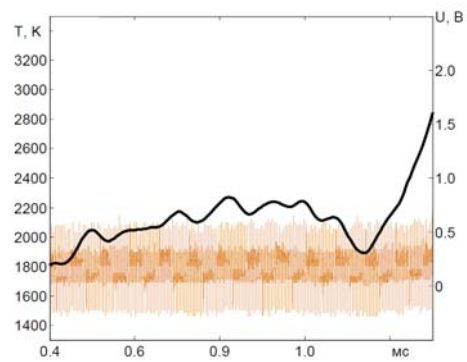
Сигнал вследствие большой засветки
вышел за пределы линейности прибор

7.00

Рис. 12. Фотографии процесса горения частиц железа в кислороде при давлении 3 бар (эксперимент №8, время под кадрами в секундах), а также соответствующие сигналы фотоэмиссионного пирометра $u(t)$ и рассчитанные кривые температуры $T(t)$ (черные кривые; под графиками – времена включения развертки слотов осциллографа в секундах)

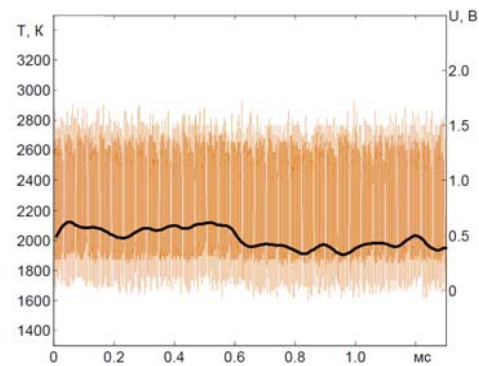


4.00



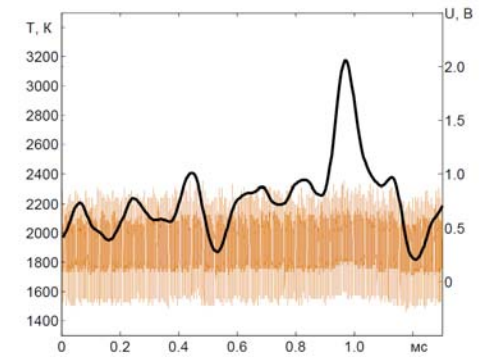
4.00

7.00



7.00

9.99



9.99

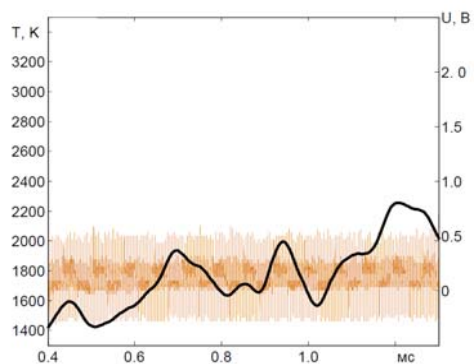
Рис. 13. Фотографии процесса горения частиц железа в кислороде при давлении 3 бар (эксперимент №9, время под кадрами в секундах), а также соответствующие сигналы фотоэмиссионного пирометра $u(t)$ и рассчитанные кривые температуры $T(t)$ (черные кривые; под графиками – времена включения развертки слотов осциллографа в секундах)



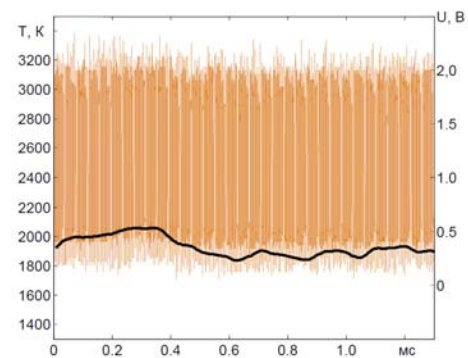
4.00

7.00

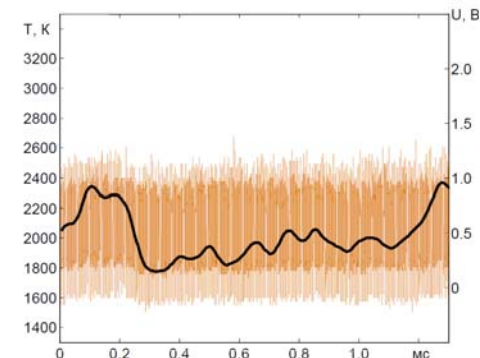
9.99



4.00



7.00



9.99

Рис. 14. Фотографии процесса горения частиц железа в кислороде при давлении 3 бар (эксперимент №10, время под кадрами в секундах), а также соответствующие сигналы фотоэмиссионного пирометра $u(t)$ и рассчитанные кривые температуры $T(t)$ (черные кривые; под графиками – времена включения развертки слотов осциллографа в секундах)



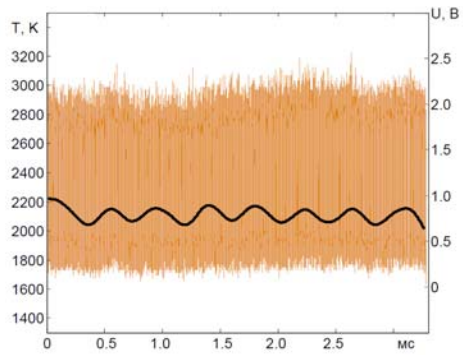
1.20



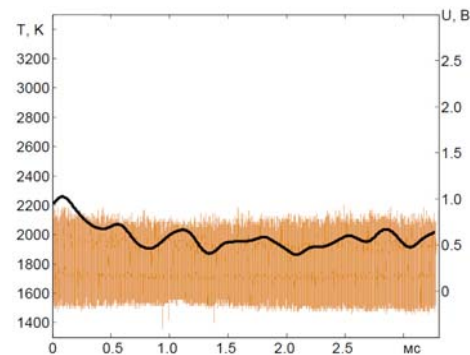
2.00



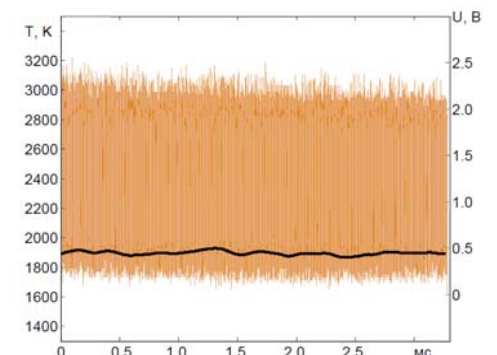
4.00



1.20



2.00



4.00

Рис. 15. Фотографии процесса горения частиц железа в кислороде при давлении 5 бар (эксперимент №11, время под кадрами в секундах), а также соответствующие сигналы фотоэмиссионного пирометра $u(t)$ и рассчитанные кривые температуры $T(t)$ (черные кривые; под графиками – времена включения развертки слотов осциллографа в секундах)



1.20

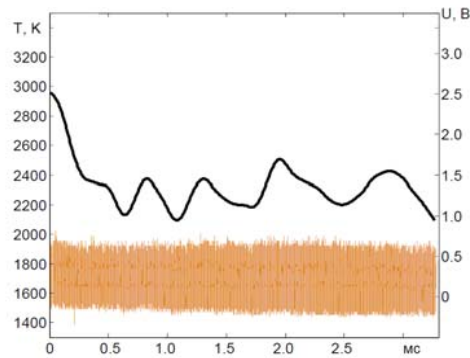


2.00



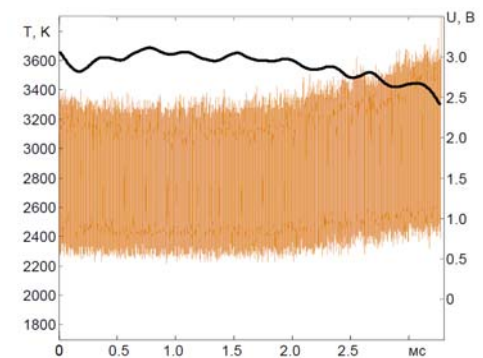
4.00

Сигнал, соответствующий
темновому току



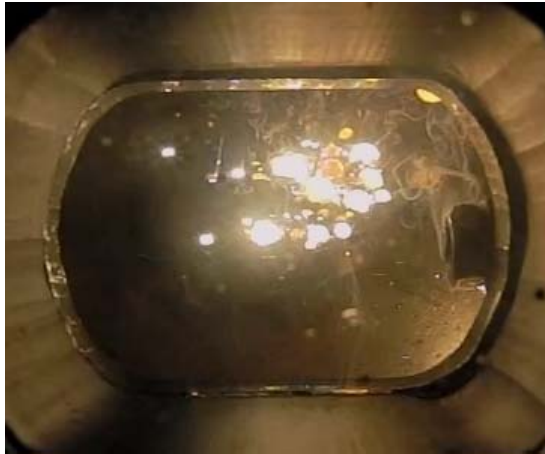
1.20

2.00

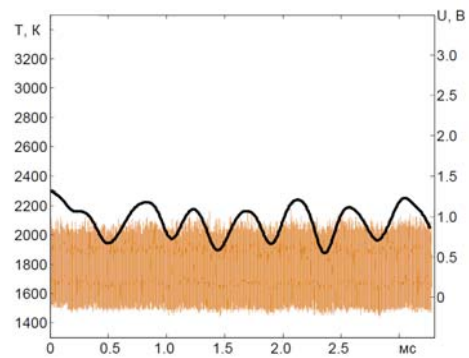


4.00

Рис. 16. Фотографии процесса горения частиц железа в кислороде при давлении 11 бар (эксперимент №13, время под кадрами в секундах), а также соответствующие сигналы фотоэмиссионного пирометра $u(t)$ и рассчитанные кривые температуры $T(t)$ (черные кривые; под графиками – времена включения развертки слотов осциллографа в секундах)



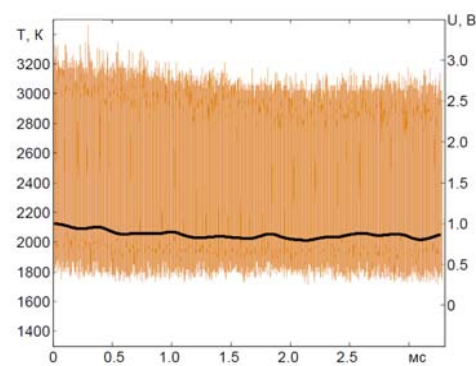
1.20



1.20



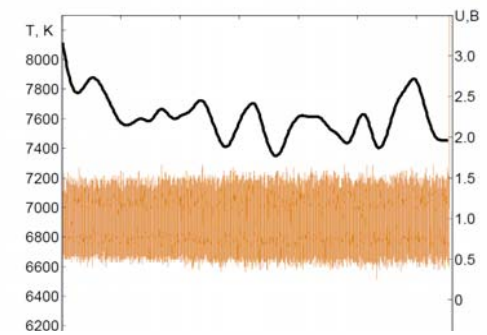
2.00



2.00



4.00



4.00

Рис. 17. Фотографии процесса горения частиц железа в кислороде при давлении 17.5 бар (эксперимент №14, время под кадрами в секундах), а также соответствующие сигналы фотоэмиссионного пирометра $u(t)$ и рассчитанные кривые температуры $T(t)$ (черные кривые; под графиками – времена включения развертки слотов осциллографа в секундах)



Рис. 18. Фотографии процесса горения частиц железа в кислороде в эксперименте № 8 ($t = 4.013$ с, раскаленный расплав в поле зрения пирометра)

Измерить температуру корки расплава практически рядом с раскаленным объектом удалось именно благодаря установленной трубке, в противном случае из-за большой засветки сигнал вышел бы за пределы линейности прибора, как это произошло в данном эксперименте при измерении температуры для $t = 7.00$ с (несмотря на уменьшение поля зрения пирометра).

Следует отметить, что по мере слияния капель расплава и трансформации его формы под действием сил поверхностного натяжения к куполообразной, из-за уменьшения излучающей поверхности усиливается разогрев данного образования за счет горения внутренних областей железа, находящегося преимущественно в расплавленном состоянии. Исследование этой (8-ой) стадии горения представляет не только научный, но и практический интерес, поскольку взаимодействие расплава с подложкой сопровождается в отдельных случаях ее проплавлением и даже поджиганием [9].

В связи с этим измерение температуры на заключительных стадиях гетерогенного горения актуально и необходимо, в частности, для оценки возможности переноса процесса на элементы оборудования и магистралей. Поэтому в следующих экспериментах (№№ 9, 10), исследовались заключительные (8-ая – 10-ая) стадии процесса.

Чтобы избежать излишней засветки, на входе в измерительный модуль можно установить нейтральные светофильтры, что не изменяет показания цветового пирометра, либо частично перекрыть его поле зрения каким-либо непрозрачным телом [10]. При фотоэмиссионных измерениях такое ослабление не должно превышать 85%, то есть пропускание светофильтра должно быть не менее 15% [11]. Более плотные фильтры искажают спектральный состав света, воспринимаемого фотокатодом, так как он, являясь селективным приёмником, перестаёт чувствовать те области спектра, где его чувствительность минимальна, то есть на границах области его спектральной чувствительности в коротко- и длинноволновой части спектра. Поскольку дальнейшее уменьшение поля зрения было признано нецелесообразным, в указанных экспериментах на входе в измерительный модуль пирометра (за световодом) устанавливались нейтральные светофильтры, ослабляющие световой поток в 6 (эксперимент № 9) и в 2,5 раза (эксперимент № 10). Полученные результаты представлены на рис. 13 и 14. Анализ уровня сигналов, зарегистрированных осциллографом в эксперименте 9, показал, что плотность выбранного светофильтра является избыточной, что приводит к повышению погрешности измерения температуры, этим и объясняется его замена на менее плотный. В целом сопоставление результатов данных экспериментов показывает, что температура поверхности оксида во все выбранные моменты регистрации выше в первом случае и составляет в

среднем 2000-2100 К, на этом фоне наблюдаются отдельные максимумы, которые могут соответствовать пролету почти кипящих или более холодных частиц, при этом времена их регистрации меньше в связи уменьшением поля зрения прибора. Во втором из экспериментов регистрируемая температура близка к температуре плавления железа и его оксидов (1812 – 1856 К) [8], лишь при $t=4.00$ с излучающая поверхность, возможно, покрыта тонкой коркой, экранирующей расплав.

Исследовано влияние на динамику процесса гетерогенного горения железа давления кислорода (эксперименты №№ 11–14, рис. 15 – 17). Видеорегистрация показала, что с ростом давления фаза малой активности искровых выбросов увеличивается по времени (причем, как для начальной зоны послойного горения, так и для вторичных его очагов), а длина треков искр (брызг), обеспечивающих поджиг слоя исходных микрочастиц железа, уменьшается. Первый факт связан, на наш взгляд, с повышением температуры кипения расплава при росте давления газовой фазы (рис. 9), второй – с увеличением потерь энергии частиц на гидродинамическое сопротивление в более плотной среде. В результате совместного действия указанных факторов механизм искрового зажигания влияет на динамику процесса с ростом давления все в меньшей степени. Это можно увидеть по фотографиям, соответствующим одинаковому времени с момента запуска системы поджига ($t=1.20$ с, ср. рис. 10 – 12 (3 бар) с рис. 15 (5 бар), 16 (11 бар) и 17 (17.5 бар).

С другой стороны, с ростом давления газовой фазы повышается скорость поступления кислорода во внутренние области расплава (к микрочастицам железа) при уменьшении там в результате реакции окисления его парциального давления. Поэтому процесс послойного горения в очагах интенсифицируется (преимущественно этот механизм обеспечивает распространение горения по образцу при исследованных давлениях 11 и 17.5 бар). В силу возрастания с ростом давления кислорода массовой скорости горения и тепловыделения, это приводит к тому, что, несмотря на медленное развитие процесса на первых стадиях, дальнейшая динамика горения обеспечивает опережающее развитие заключительных фаз. Так, в момент $t=4.00$ с при давлении 5 бар процесс уже догнал по фазе процессы при $P=3$ бар, а при еще больших давлениях кислорода заметно их опережает (ср. рис. 11 – 14 (3 бар) с рис. 15 (5 бар), 16 (11 бар) и 17 (17.5 бар).

Визуально излучение в момент $t=4.00$ с при 11 и 17.5 бар превышает по яркости излучение в экспериментах №№ 8 и 9 при $t=7.00$ с. Это объяснимо, так как при указанных давлениях заметно возрастает температура кипения железа (рис. 9). Поэтому вплоть до температур кипения (3830 К и 4000 К соответственно) испарение, приводящее к потерям энергии расплава будет незначительным и большая часть тепла, выделяющегося при химической реакции, пойдет на нагревание расплавленного образования.

При давлении 17.5 бар, когда согласно кривой рис. 9 температура кипения железа составляет около 4000 К, для момента времени $t=4.00$ с расчёт даёт завышенное значение температуры (7600 К). О возможной причине этого пойдет речь в начале следующего параграфа.

3. Обсуждение результатов

Завышенное значение температуры, полученное при диагностике объекта высокой яркости (рис. 17, $t=4.00$ с) – следствие изменения спектрального состава регистрируемого излучения, а именно – обогащение спектра коротковолновым излучением. Возможная причина этого – поглощение длинноволнового излучения парами элементов и соединений (железа, никрома и добавок к материалу токоведущего держателя) и образующимися при их остывании микрокаплями и микрочастицами, которые отчетливо видны на видеозаписи эксперимента № 14 и приводят, в частности, к размыванию регистрируемого изображения (см. рис. 17). Наличие указанных объектов обусловлено в данном эксперименте тем, что шарик оксида никрома, при распространении горения по поджигающему элементу, достигнув места

крепления нихромовой проволоки к ближнему токоведущему держателю, благодаря своей большой массе и запасу теплоты воспламенил этот держатель (диаметром 4 мм; рис. 19), а высокое давление кислорода обеспечило его дальнейшее горение.

Отметим, что предложенное объяснение завышенного значения температуры кипящего (как видно из видеозаписи) объекта требует дальнейшей проверки, однако дает основание исключить данное измерение из рассмотрения.

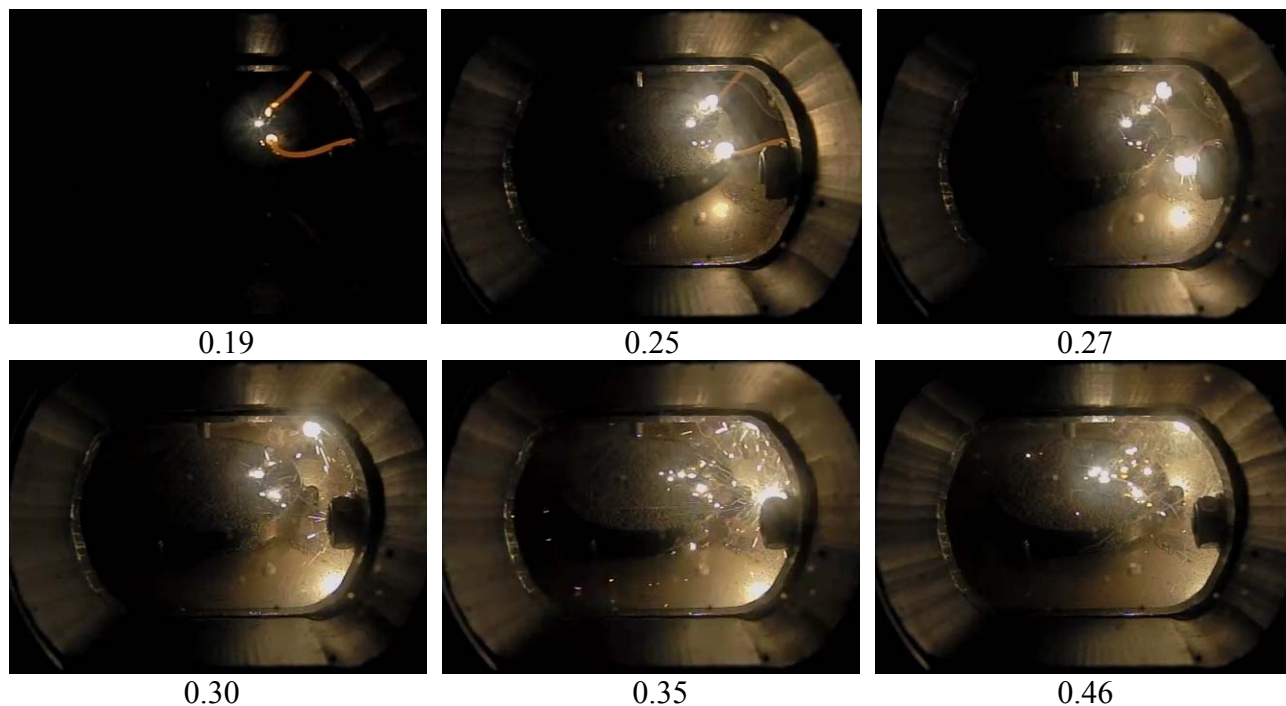


Рис. 19. Начальная фаза зажигания токоведущего держателя при горении нихромового поджигающего элемента в эксперименте № 14 (время под кадрами в секундах, далее см. рис. 17)

С учетом сказанного, попытаемся проанализировать полученные результаты и описать основные закономерности процесса гетерогенного горения микрочастиц железа в кислороде.

Предварительно, для более глубокого понимания происходящих при этом химических превращений, изложим результаты анализа химического состава поверхности оксида, образующегося при указанном гетерогенном процессе. Состав оксидов определялся на поверхности застывших расплавов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS). Фотоэлектронные спектры получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ЭС 2402 с использованием рентгеновского излучения K_{α} -линии Mg ($h\nu = 1253,6$ эВ). Вакуум в камере спектрометра составлял 10^{-6} Па. При идентификации фотоэлектронных спектров принимались во внимание значения энергии связи основных электронов C1s, O 1s, Fe2p. Для калибровки спектров использована линия C1s от поверхностных углеводородных загрязнений, для которой энергия связи принята равной 284,6 эВ. Спектры приведены на рис. 20 – 23.

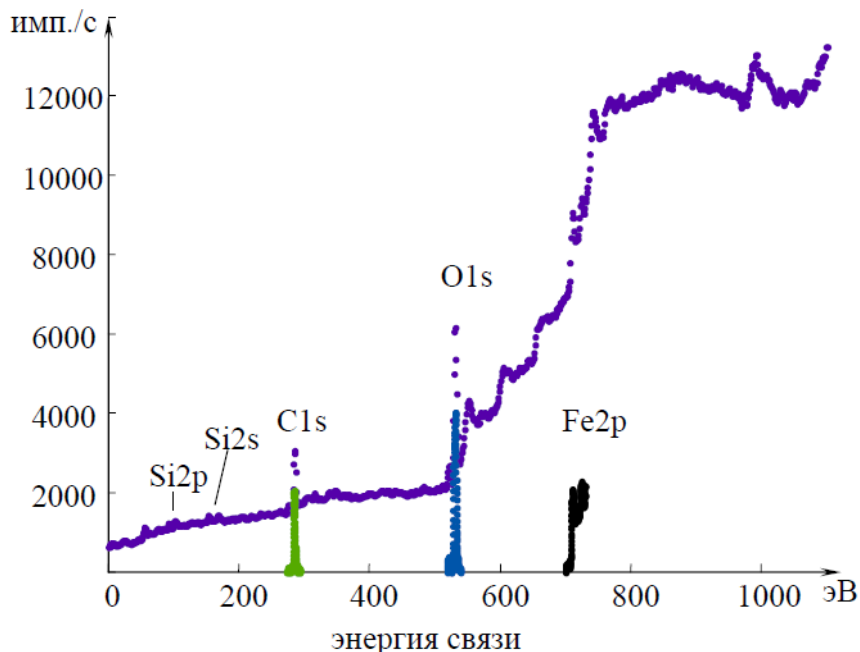


Рис. 20. Обзорный РФЭС (XPS) спектр поверхности застывшего расплава, образовавшегося при горении микрочастиц железа 63 – 90 мкм и давлении кислорода 3 бар

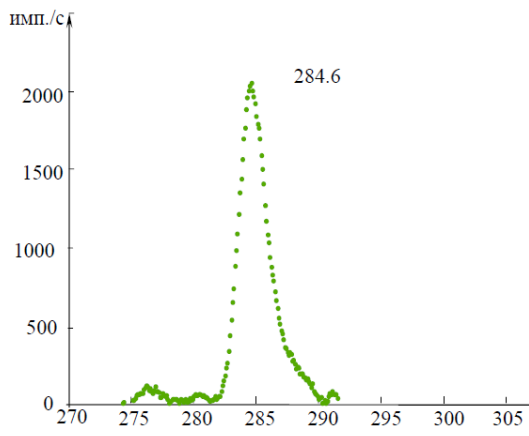
В спектре образца обнаружена линия C1s углерода с максимумом в области 284,6 эВ, что характерно для связи C-C или C-H в графите или углеводородных соединениях. Их присутствие на поверхности может быть обусловлено адсорбцией углерода из атмосферы. Асимметрия линии C1s в сторону больших энергий связи указывает на наличие кислородных соединений углерода. Содержание углерода в общем количестве атомов составило ~45,4% ат.

В спектре Fe 2p основной максимум находится в области 710,4 эВ, что соответствует оксиду трехвалентного железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Плечо в области 709 эВ может быть обусловлено присутствием в поверхностном слое образца атомов железа в меньшей степени окисления, чем в Fe_2O_3 (возможно FeO). Разложение спектра Fe 2p с помощью программы XPSPEAK 4.0 позволило определить соотношение атомов железа в разной степени окисления: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \approx 0,7$. Особенность спектра в области 712 эВ может быть связана с присутствием на поверхности гидроксида FeOOH (рис. 22).

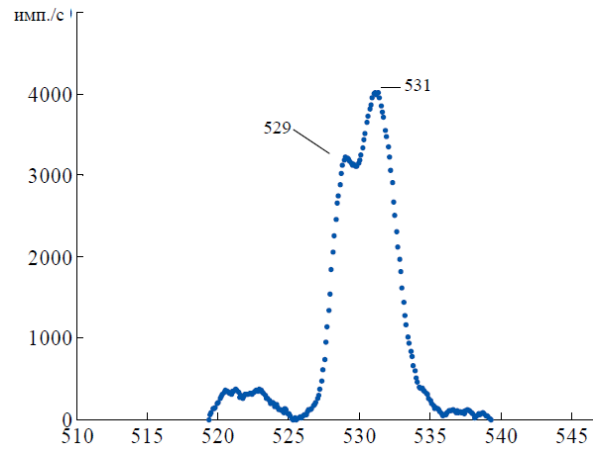
В спектре O1s (рис. 23) наблюдаются два интенсивных максимума в области 529,0 и 531,1 эВ. Первый характерен для связи кислорода с металлом (в нашем случае - железом) в оксидах. Второй может быть отнесен к поверхностной хемосорбции кислорода и группам –ОН в образовавшемся гидроксиде.

Разложение спектра O1S показывает, что соотношение атомов кислорода в составе оксида железа (529 эВ) и в свободном состоянии (адсорбированного из атмосферы воздуха) меньше 0.5 (30 : 68). В связанном состоянии находятся примерно 26 % атомов кислорода от общего количества атомов на поверхности.

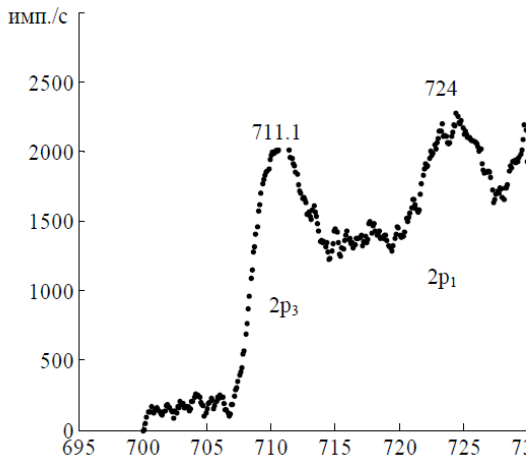
Неокисленного железа ($E_{\text{св}} = 706.95$ эВ) на поверхности нет. Имеются следы кремния и серы. Железо на поверхности находится, главным образом, в виде 3-х валентного железа в соединении Fe_2O_3 (44%), 2-х валентного FeO (33%) и гидроксида FeOOH (23%). Последний мог образоваться за счёт паров воды в атмосфере воздуха уже на поверхности расплава. По-видимому, в этом случае сразу после эксперимента соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \approx 2$.



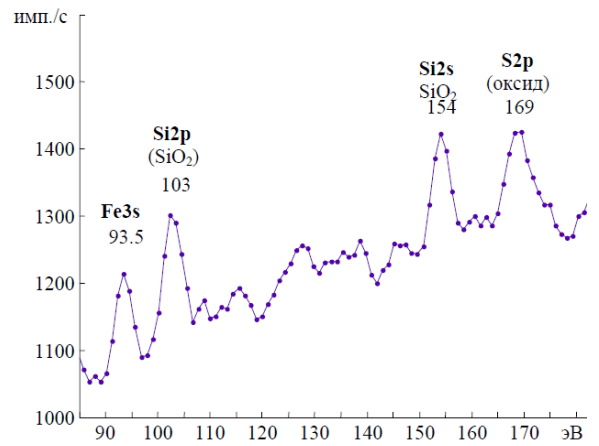
Спектр углерода C1s



Спектр кислорода O1s



Спектр железа Fe2p



Спектры железа, кремния и серы (оксид)

Рис. 21. Спектры углерода, кислорода, железа, кремния, серы

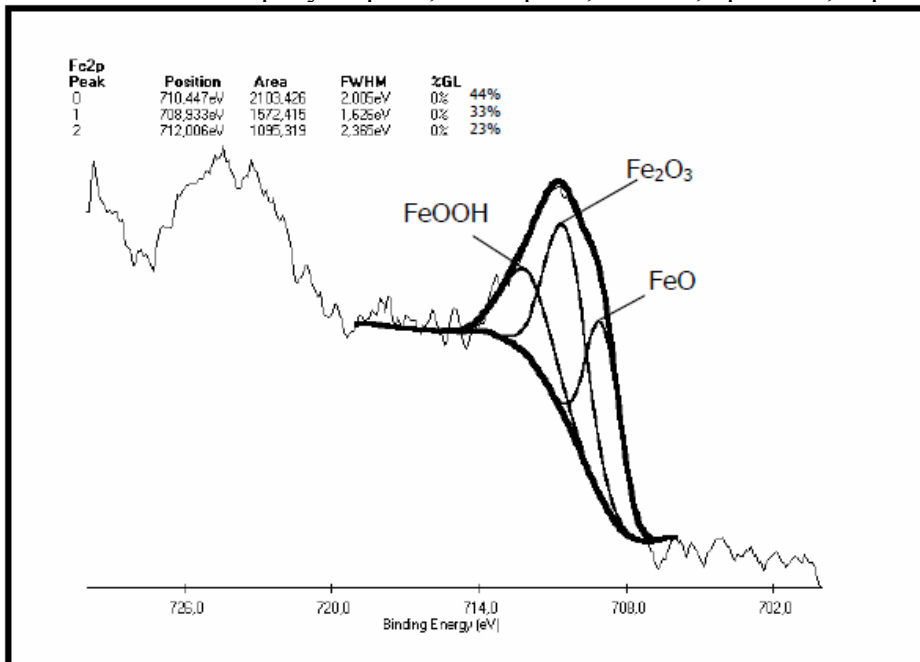


Рис. 22. Разложение спектра Fe2p

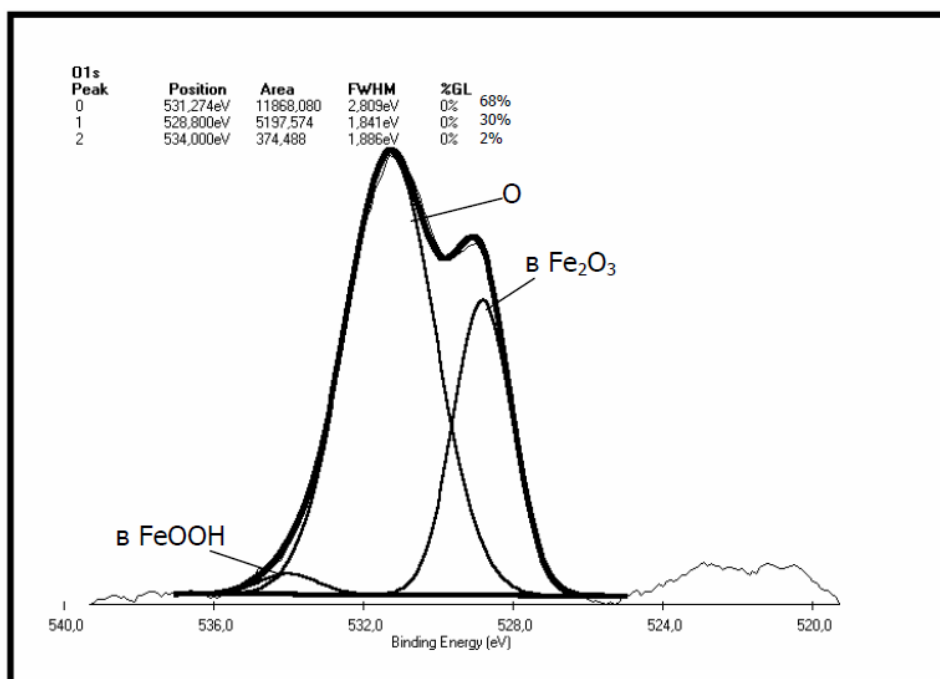


Рис. 23 Разложение спектра O1s

При анализе указанных результатов необходимо учитывать, что метод РФЭС дает представление только о состоянии поверхности и приповерхностного слоя максимум до 10 нм, а для оксидов ~ 4 нм. Таким образом, при начальном давлении кислорода 3 бар даже во внешней области расплава, наиболее доступной для свободного кислорода, соотношение атомов железа в трехвалентном и двухвалентном оксидах в конце процесса составляет не более двух. Понятно, что на большей глубине расплава недостаток кислорода приведет к еще большей доле соединения FeO.

Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, полученными при расчетах атомарного состава оксидов, образующихся в процессе горения. При давлении 3 бар средняя величина $M_O \mu_{Fe} / M_{Fe} \mu_o$ составляет около 1.23, в то время как при $Fe^{3+}/Fe^{2+} \approx 2$ $M_O \mu_{Fe} / M_{Fe} \mu_o = 1.33$.

На основании литературных данных и представленных результатов опишем процессы, происходящие, по нашему мнению, при гетерогенном горении железа в кислороде в случае принудительного поджига.

При подаче кислорода в объем предварительно откачанной камеры с расположенным в ней образцом железных частиц присутствующий на поверхности частиц стабильный при комнатной температуре хемосорбированный монослой, состоящий из ионов кислорода и металла [12], препятствует концентрации на поверхности частиц недиссоциированных молекул кислорода. Внешние слои адсорбированного кислорода в отличие от первичного моноатомного слоя, подвижны, молекулы кислорода в них «различают» участки поверхности, отличающиеся по энергии адсорбции, и концентрируются там в количествах, достаточных для зарождения оксида [13].

Однако при низких температурах даже на энергетически выгодных местах поверхности образование зародышей оксида происходит достаточно медленно. С ростом давления кислорода процесс ускоряется (количество зародышей определяется его концентрацией, а скорость их роста – скоростью поверхностной диффузии кислорода [14]). При разогреве отдельных частиц железа с помощью контактирующего с ними омического нагревателя процесс окисления резко ускоряется, так как количество зародышей возрастает с температурой поверхности металла, а скорость их роста – с температурой нагреваемой газовой фазы. При этом вы-

деляющаяся в ходе химической реакции энергия уже не успевает диссипировать в окружающее пространство, температура обеих фаз вблизи зародышей еще более возрастает и реакция окисления ускоряется.

В силу малой теплопроводности насыпки твердых частиц выделяющееся тепло остается вблизи зоны горения, вызывая нагревание и расплавление ближайших частиц железа, дальнейшее горение при этом происходит преимущественно на границе расплава, так как диффузия кислорода внутрь него затруднена. Теплопроводность расплава намного выше, чем насыпки твердых частиц, поэтому, как и прежде, основная часть тепла от горения продолжает поступать в расплав, повышая его температуру. В конечном итоге, начинается кипение расплавленной массы железа, сопровождающееся в местах прорыва пузырями через пленку оксида образованием брызг, состоящих из него и кипящего железа.

На поверхности образца брызги инициируют очаги воспламенения (очень энергичного в силу их температуры до 3000–3200 К), поэтому закипание расплава с формированием брызг происходит во вторичных очагах существенно быстрее (пролет одной из таких брызг (искр) зарегистрирован в эксперименте № 4). При низких давлениях кислорода (3 – 5 бар) это приводит к лавинообразному развитию процесса поджигания поверхностного слоя частиц железа. При высоких давлениях (11 бар и выше) вследствие заметного повышения температуры кипения железа и возрастающего гидродинамического сопротивления движению брызг все более значительную роль в развитии процесса играет механизм послыйного горения (в том числе и потому, что тепловыделение и скорость фронта с ростом давления возрастают). При этом отметим, что в формировании новых очагов, ускоряющих охват горением всей поверхности образца, заметную роль по-прежнему играют указанные брызги. О процентном составе в них железа и его оксида говорить трудно, но учитывая, что температура пленки оксида, как правило, не превышает 2200 К, значительную часть массы брызг (по крайней мере – наиболее горячих) составляет железо.

При давлениях 3 – 5 бар после схлопывания общей поверхности зон горения и образования большого количества объектов шаровой формы (капель), покрытых пленкой расплавленного оксида и содержащих группы частиц исходного материала и продукты горения, из-за большой поверхности излучения происходит быстрое охлаждение поверхности этих объектов с образованием корки оксида (рис. 11, $T < 1800$ К). Продолжающееся внутри горение не успевает компенсировать эти теплотери, пока не происходит последовательное слияние близко расположенных капель, с образованием все более крупных. При этом за счет химического взаимодействия внутри расплава температура поверхности начинает повышаться, корка оксида расплавляется и температура поверхности достигает 2000 – 2200 К (рис. 14 – 16), хотя отдельные брызги, регистрируемые пирометром, показывают, что внутри расплава продолжается его кипение. В последующем происходит остывание расплава с формированием все более холодной корки, через разрывы в которой в отдельных случаях происходит выдавливание части оксида под внутренним давлением, обусловленным продолжением окисления расплавленного железа (рис. 24).

При высоких давлениях кислорода (11 бар и выше) стадии слияния капель расплава протекают более энергично и яркость свечения формирующихся объектов выше (как правило, здесь в центральной области не происходит уменьшение температур ниже 2000 К, т. е. сливающиеся объемы расплава полностью находятся в жидком состоянии). В п. 2, отмечено, что это связано с возрастанием при росте давления температуры кипения железа, вследствие чего вплоть до температур расплава $T > 3800$ К большая часть тепла, выделяющегося при химической реакции пойдет на нагревание расплава, поскольку его потери на испарение будут незначительны.

Повышение температуры расплава приводит к уменьшению вязкости жидкого металла. Это является дополнительным фактором, кроме кинетических, интенсифицирующим при повышении давления процесс горения. Вследствие конвекции в расплаве возникают значи-

тельные массовые потоки металла, выносящие на границу с кислородом наиболее горячие его объемы.

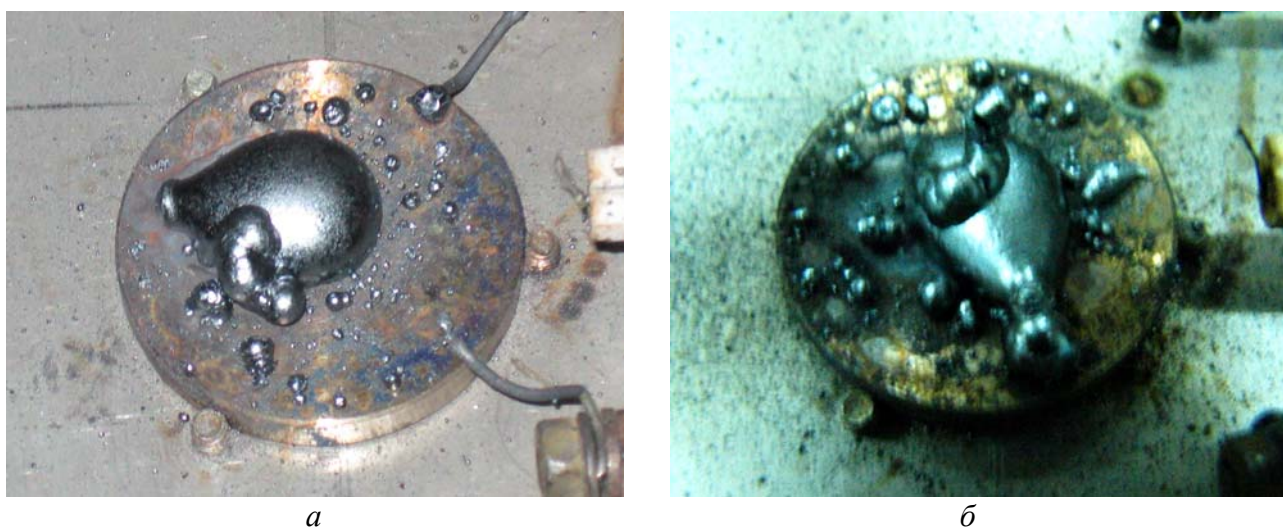


Рис. 24. Фотографии продуктов сгорания в экспериментах № 3 (а) и № 5 (б)

Эти потоки проявляют себя в наблюдаемых на поверхности расплава волновых явлениях, а также в изменении ее цвета и яркости. Кроме повышения температуры поверхности расплава, которая при 11 бар возрастает до 3600 К, интенсификация процесса горения подтверждается данными, полученными при расчетах атомарного состава оксидов, образующихся в процессе горения. При давлении 20 бар средняя величина $M_{O\mu_{Fe}} / M_{Fe\mu_o}$ составляет около 1.38, что дает для отношения числа атомов трехвалентного и двухвалентного железа в расплаве (по объему) величину $Fe^{3+}/Fe^{2+} \approx 3.2$. Напомним, что при давлении 3 бар средняя величина $M_{O\mu_{Fe}} / M_{Fe\mu_o} = 1.23$, чему соответствует отношение трехвалентного и двухвалентного железа в расплаве $Fe^{3+}/Fe^{2+} \approx 0.85$ (!).

Таким образом, повышение давления кислорода заметно изменяет характер горения железа, повышает температуру расплава металла и оксидов и увеличивает полноту его сгорания. Существенная интенсификация гетерогенного горения с ростом давления кислорода требует принятия повышенных мер безопасности и защиты при разработке технологических процессов и оборудования, использующих кислород высокого давления, а также соответствующих требований к используемой запорно-регулирующей арматуре.

Следует отметить, что сделанный вывод можно, по-видимому, распространить и на другие металлы. С этой точки зрения, впечатляет наблюдавшееся в эксперименте № 14 (при давлении кислорода 17.5 бар) распространение горения по нихромовому проводнику, когда со скоростью до 0.5 м/с шарик расплава металла и оксида перемещался, набирая массу, против силы тяжести и «прилип» к расположенным между гайками шайб токоведущего держателя (рис. 19). В нихроме более низкокипящая составляющая (хром) имеет при атмосферном давлении температуру кипения 2945 К и теплоту кипения 338 кДж/моль [8]. Для давления кислорода 17.5 бар температура, до которой потерями тепла на испарение расплава нихрома и его оксидов (в приближении идеального газа и постоянной теплоты кипения) можно пренебречь – около 3700 К, т. е. на 25% больше, чем при атмосферном давлении. Повышенная теплоемкость расплава явилась, по-видимому, тем фактором, который обеспечил поджигание шайб и стального стержня держателя диаметром 4 мм. В дальнейшем самостоятельное горение стержня, а также загоревшейся от контакта с его расплавом нержавеющей пластины, продолжалось до аварийного сброса давления в рабочей камере. Вид извлекаемого модуля с подставкой подложек после эксперимента № 14 показан на рис. 25.

Представленные результаты являются наглядным подтверждением необходимости повышения мер безопасности и защиты при разработке технологий и оборудования, использующих высоконапорный кислород, и требований к используемой арматуре высокого давления.

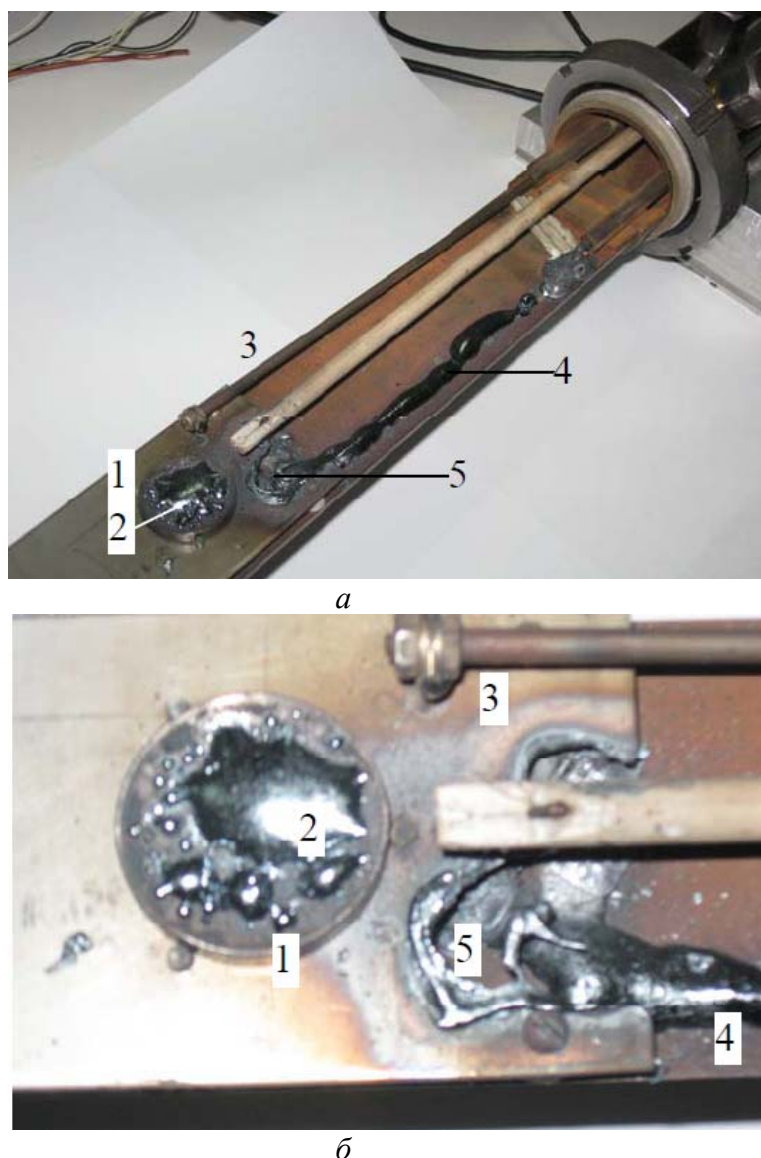


Рис. 25. Круглая вогнутая подложка из нержавеющей стали (1), расплав оксида железа (2), токоведущий держатель поджигающего нихромового элемента (3), расплав оксида сгоревшего второго держателя (4) и выгоревшая область подставки из нержавеющей стали толщиной 2 мм (5) после эксперимента № 14

Выводы

Исследовано инициируемое раскаленным телом гетерогенное горение микрочастиц железа фракции 63 – 90 мкм в атмосфере кислорода с давлением от 3 до 17.5 бар. Измерения температуры выполнены методом фотоэмиссионного анализа излучения, основанного на зависимости распределения фотоэлектронов по энергиям от распределения по энергиям фотонов в спектре излучения в высокотемпературных тепловых процессах, с временным разрешением 5 мкс.

Измеренные значения температур процесса хорошо коррелируют с табличными данными по температурам плавления железа и его оксидов, а также с температурами кипения же-

леза в интервале давлений кислорода от 3 до 11 бар, рассчитанными в приближении идеального газа и постоянной теплоты кипения.

Обнаружена сильная зависимость продолжительности и интенсивности стадий горения от давления газовой фазы, в частности, интенсивность искрообразования с ростом давления уменьшается, а слияние капель расплава и разогрев центрального куполообразного образования ускоряются, что обусловлено в первую очередь ростом с давлением кислорода температуры кипения железа.

Описаны возможные механизмы фаз гетерогенного горения микрочастиц железа в кислороде, подтверждаемые наблюдаемыми закономерностями динамики и кинетики процесса при различных давлениях газовой среды.

После воспламенения и сгорания микрочастиц железа в области контакта с омическим нагревателем, в силу малой теплопроводности насыпки твердых частиц, выделяющееся тепло остается вблизи зоны горения, вызывая нагревание и расплавление ближайших частиц железа, дальнейшее горение при этом происходит преимущественно на границе расплава. Основная часть тепла продолжает поступать в расплав, повышая его температуру, вплоть до кипения, сопровождающегося образованием брызг, состоящих из кипящего железа и его оксида.

На поверхности образца эти брызги инициируют очаги воспламенения (очень энергичного в силу их температуры до 3000 – 3200 К). В связи с этим закипание и образование брызг происходит во вторичных очагах существенно быстрее, что при низких давлениях кислорода приводит к лавинообразному развитию процесса поджигания поверхностного слоя частиц железа. При высоких давлениях из-за заметного повышения температуры кипения железа и значительного гидродинамического сопротивления движению брызг, а также из-за возрастания с ростом давления тепловыделения и скорости фронта послыного горения, последний механизм играет в развитии процесса все более значительную роль.

При низких давлениях, после схлопывания общей поверхности зон горения и образования большого количества капель расплава оксида и железа, из-за большой поверхности излучения происходит быстрое охлаждение поверхности капель до $T < 1800$ К с образованием корки оксида. При слиянии капель, с образованием все более крупных, за счет химической реакции внутри расплава температура поверхности начинает повышаться, корка оксида расплавляется и температура поверхности достигает 2000 – 2200 К. При последующем остывании расплава с формированием все более холодной корки, через разрывы в ней может происходить выдавливание части оксида, обусловленное продолжающейся внутри реакцией.

При высоких давлениях кислорода слияние капель расплава протекает более энергично и яркость свечения формирующихся объектов выше (как правило, сливающиеся объемы расплава полностью находятся в жидком состоянии). Повышение температуры расплава приводит к уменьшению вязкости жидкого металла, что интенсифицирует процесс горения, так как вследствие конвекции в расплаве возникают значительные массовые потоки металла, выносящие на границу с кислородом наиболее горячие его объемы.

Кроме роста температуры поверхности расплава (при 11 бар – до 3600 К), интенсификация процесса горения с увеличением давления кислорода подтверждена повышением полноты сгорания металла.

Отмечено, что существенная интенсификация гетерогенного горения с ростом давления кислорода требует принятия повышенных мер безопасности и защиты при разработке технологических процессов и оборудования, использующих кислород высокого давления, причем речь должна идти о горении не только чистого железа, но и различных сталей и сплавов.

Литература

1. Cashdollar K.L. Flammability of metals and other elemental dusts // Process Safety Progress. 1994. Vol. 13. Pp. 139–145.

2. Cashdollar K.L. Overview of dust explosibility characteristics // J. Loss Prevention in the Process Industries. 2000. Vol. 13. P. 183–199.
3. Leschevich V., Mironov V., Penyazkov O. Auto-ignition of metal particles in oxygen atmosphere // 22nd Int. Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, July 27–31, Minsk, Belarus, 2009. – P. 69.
4. Leschevich V.V., Penyazkov O.G., Rostaing J.-Ch. Autoignition domains of metal micro particles in oxygen atmosphere / Proc. 8th ISHPMIE. September 5–10, 2010, Yokohama, Japan.
5. Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика Том 2. [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: http://fn.bmstu.ru/phys/bib/physbook/tom2/ch7/texthtml/ch7_4.htm - Дата доступа: 17.10.2011.
6. Термические константы неорганических веществ. – М.-Л. : АН СССР.– 1949. 1012 с.
7. Термические константы веществ / Справочник в 10 выпусках. Выпуск 6. Часть 1 – М.: АН СССР. ВИНТИ. Ин-т высоких температур – 1972. 370 с.
8. Физические величины / Справочник под ред. И.С.Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат. – 1991. 1232 с.
9. Игнатенко Д.Г., Лещевич В.В., Миронов В.Н., Пенязьков О.Г.З. Взаимодействие горящих в кислороде металлических частиц со стальными подложками / Тезисы докладов Второго Минского международного коллоквиума по физике ударных волн, горения и детонации / 14-18 ноября 2011 г./С.16.
10. Излучательные свойства твёрдых материалов / Справочник под ред. А.Е. Шейндлина.-М.: Энергия.-1974.- с.1031.
11. Исследование спектров взрывов смесей этилена, мета и водорода при высоких температурах. Отчёт по НИР ГППНИ «Водород-14», № 200894, Минск, 2009, С.13.
12. Улиг Г.Г. Структура и рост тонких окисных пленок на металлах // Тр. Третьего Международ. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир, 1968. Т. 1. С. 25–38.
13. Гурский Л.И., Зеленин В.А. Структура и кинетика взаимодействия металла с окисляющими средами. Минск: Наука и техника, 1982. – 192 с.
14. Окисление металлов. Т. 1. Теоретические основы: Пер. с франц. М.: Metallurgia, 1968. – 499 с.