

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМОВ ГОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В КИСЛОРОДЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

М. Н. Ролин¹, С. И. Шабуня¹

¹Лаборатория математического моделирования

Институт Тепло и Массообмена Национальной Академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Известны многочисленные случаи чрезвычайных происшествий на производствах связанных с пожарами в кислородном оборудовании высокого давления [1]. Возможными причинами возгорания могут быть волны адиабатического сжатия, возникающие при открытии и закрытии вентилей, попадание в трубопроводы масла, проведение сварочных работ и др.

Для предсказания масштабов разрушения конструкций при таких происшествиях необходимо знать скорости горения конструкционных материалов (прежде всего нержавеющей стали) в кислороде высокого давления, и понимать главные закономерности такого горения. Экспериментальные исследования горения металлов проводятся, как правило, на поджигаемых с нижнего торца вертикально расположенных стержнях [2,3].

Другим направлением исследования потенциальных опасностей является установление физических закономерностей горения металлов в кислороде. Хотя эта проблема относится к достаточно старым (активные исследовательские работы начаты еще в 1958 г. [4]) достаточного понимания в этом вопросе нет, а используемые методики тестирования материалов требуют анализа и модификации, что стало особенно очевидно при попытке перехода от горения стержней к горению стенок труб. Необходимость создания методик испытания трубопроводов, учитывающих реальные условия (давление, размеры, режимы истечения из образовавшихся отверстий и т.п.), была основным мотивом представленных оценок.

Прежде всего, надо бы установить физические процессы, контролирующие горение металлов. Сформулируем четыре важных вопроса, необходимых для создания модели горения металлов:

1. Горит ли металл на поверхности (т.е. гетерогенно), или горят его пары в объеме?
2. Какие механизмы определяют транспорт кислорода к поверхности горения?
3. Лимитирует ли скорость горения химическая кинетика окисления металла?
4. Как происходит удаление окислов с поверхности горения?

Для анализа используем простые модели, основанные на балансных уравнениях для энергии и включающие параметрически заданные коэффициенты обмена. После решения уравнений описывающих такие модели, можно оценивать их реалистичность, сравнивая предсказания с экспериментальными данными, или планировать и проводить специальные эксперименты для прояснения ситуации и развития модели.

Из всего множества металлов выделим железо (основной компонент стали), которое наиболее широко используется при работе с кислородом. Именно с этим металлом проведено больше всего экспериментов, и именно оно является объектом для моделирования горения.

В настоящее время невозможно создать модель горения металлов исходя только из первых принципов, поскольку неизвестны ни кинетика горения, ни иерархия процессов энерго- и массообмена. Поиск в литературе моделей процесса горения металла в кислороде (т.е. теоретической формулировки основных физических процессов) дал неожиданно малый результат. Подавляющее большинство работ связанных с горением металлов посвящено тестам на воспламеняемость. Они дают ответы типа *да/нет*, и поэтому мало информативны для построения модели. Несколько больше информации дают тесты, в которых определяется скорость горения. Число же работ, в которых обсуждались собственно механизмы процессов очень не велико. Это связано, по-видимому, с трудностями диагностики экспериментов

протекающих при высоком давлении и в агрессивной среде. Были найдены только 6 работ [2-7], которые в какой-то мере могут быть отнесены к этому направлению исследований. Работы с численным моделированием процессов горения металлов не были обнаружены вовсе, что подтверждает отсутствие устоявшегося описания (набора уравнений) таких процессов.

Ответы на эти вопросы в первую очередь мы и искали в публикациях. В работах [3, 5] рассматривалось проникновение кислорода к поверхности расплавленного железа через пленку окисла. Показано, что скорость горения железа определяется толщиной этой пленки. Показана, так же возможность разрушения пленки окисла с его превращением в дисперсную среду. Причиной этого является эффект неустойчивости неизотермической пленки под действием силы поверхностного натяжения (эффект Марангони). При этом, однако, какие либо универсальные закономерности для проницаемости оксидной пленки получены не были.

В [2,3] рассмотрено удаление продуктов сгорания в тесте с вертикальным горением металлического стержня. На основании результатов киносъемки сделан вывод о том, что при схеме горения вверх, под влиянием силы тяжести на конце стержня формируются крупные светящиеся комки, которые затем падают вниз. В случае схемы горения вниз результаты эксперимента нерегулярны. В этом случае падающие комки, задевая стержень, вызывают его поджог в случайных местах.

Светящиеся комки интерпретируются авторами [2, 3] как капли расплавленных окислов. Этот вывод, однако, может вызвать сомнения. В ряде случаев комки имеют не совсем правильную сферическую форму и размытую границу. Это позволяет предположить, что данные объекты могут представлять собой дисперсную среду из паров и капель.

Проведенный в [7] анализ состава попавших в ловушку продуктов сгорания железа показал, что они представляют собой смесь различных окислов железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), а также содержат растворенный кислород. Остается, однако, неясным в какой момент образовались высшие окислы – при первичном окислении железа, при формировании капли, или при охлаждении в ловушке.

В [6] была построена теория подобия для горения вертикальных стержней. В полученные формулы входят эффекты, связанные со свободной конвекцией и поверхностным натяжением. Остается, однако, неясным насколько значительную роль эти эффекты играют в определении скорости горения. Для оценки скоростей горения внутренних поверхностей труб эти формулы совершенно не пригодны.

Имеется ряд исследований кинетики горения паров железа в газовой фазе [8-10]. Общий вывод этих работ – скорость горения этих паров столь велика, что образующуюся газовую смесь можно считать термодинамически равновесной. Скорость разрушения металлов лимитируется транспортом кислорода и окислов.

Экспериментальные данные по горению сталей в кислороде.

Существует достаточно большой объем экспериментальных данных по горению железа и сталей, однако существенным ограничением этих данных является то, что они относятся в основном к горению стержней. В большей степени это результаты стандартизированных тестов, в которых фиксированы условия зажигания, диаметр стержня, его крепление, способ подачи кислорода и т.д. Публикаций отражающих последовательное исследование процесса горения с варьированием параметров, измерением различных характеристик, высказыванием и проверкой каких-то гипотез также крайне мало [2, 3]. Основным параметром варьирования является давление кислорода, а наблюдаемый результат выражается в терминах: стержень потух сразу после зажигания, стержень частично сгорел, стержень сгорел полностью.

Тем не менее, материалы экспериментальных исследований позволяют некоторым образом суммировать наблюдаемые результаты. В статьях [2,3,11-13] измерялись скорости устойчивого горения стержней при отсутствии протока кислорода. Минимальное давление, при котором были проведены такие измерения, составляет 17 бар [6], максимальное достигает 690

бар [12]. Использовались стержни диаметром 0.1-0.32см. Скорости горения железа и стали, находились в пределах 0.7 – 1.6 см/s. В работе [13] проведены динамические измерения температуры продуктов горения железного стержня оптическими методами. Максимальная температура оценена величиной 3900К.

Исследования условий, в которых возможно устойчивое горение проводились в [3, 5,11, 14]. В [2, 11] для поджога стержня использовался алюминиевый активатор. В [5] образец нагревался в атмосфере аргона, а затем забрасывался в объем заполненный кислородом. В [14] образец нагревался лазером. В двух последних работах температура исследуемого образца контролировалась оптическим методом.

Исследования горения образцов представляющих собой как стержни, так и полые цилиндры при наличии протока кислорода проводились в [11]. При этом, однако, горение таких цилиндров осуществлялось вдоль оси. Это далеко от условий, которые имеют место при производственной аварии на трубопроводе.

В качестве параметра характеризующего возможность поджога в [11] были давление кислорода и скорость обдува образца кислородом. В [5,14] параметрами были давление кислорода и температура образца. В [5] при давлении кислорода 50 бар порог зажигания для железа был найден равным 1570К, а в [14] для нержавеющей стали при давлении 69 бар - 1680К.

Элементарные модели горения металла

Поскольку механизмы горения металла неустановлены, и мы не нашли в публикациях по этой тематике теоретического анализа первичных процессов, необходимо сформулировать элементарные модели, основанные на простейших балансных уравнениях для энергии включающих параметрически заданные коэффициенты обмена. После решения уравнений описывающих такие модели, путем сравнения с экспериментальными данными можно оценивать их реалистичность, планировать специальные эксперименты и разрабатывать новые модели.

Для проведения расчетов необходимы термодинамические свойств металлов их окислов и кислорода. Для железа и его соединений такие данные находятся в [15].

В последующих термодинамических расчетах учитывались следующие соединения железа: Fe(solid), Fe(liquid), Fe(gas), FeO(solid), FeO(liquid) и FeO(gas). Соединения, Fe₂O₃ и Fe₃O₄ при температурах типичных для продуктов сгорания железа неустойчивы [2], и поэтому не были включены в рассмотрение. На основании термодинамического закона действующих масс рассчитывалась адиабатическая температура и равновесный состав смесей Fe:O/0.5:0.5 соответствующих стехиометрическим соотношениям для окисления железа до окисла FeO. Результаты этих расчетов представлены в таб. 1.

В рассматриваемых процессах возможно неполное окисление металлов. Причиной этого является диссоциация окислов при фиксированном стехиометрическом соотношении. Степень диссоциации падает с увеличением давления. Для железа в интересующем нас диапазоне давлений диссоциация практически отсутствует и единственным продуктом является FeO.

На основании используемых термодинамических свойств были также рассчитаны давления насыщенных паров металлов и их окислов (представлены на рис.^{°1}), которые потребуются в дальнейшем для оценок и построения моделей.

Таблица 1

Температура и состав продуктов горения железа для адиабатического процесса.

P, бар	T, K	Мольные доли компонент				
		FeO(l)	Fe(g)	FeO(g)	O	O ₂
1	3440	0.903	0.0457	0.0916	0.0175	0.0181
2	3616	0.931	0.0320	0.0116	0.0132	0.0120
3	3728	0.950	0.0234	0.00864	0.0099	0.0084
5	3880	0.976	0.0121	0.00426	0.0046	0.0033
7	3987	0.993	0.00332	0.00118	0.0013	0.0008
10	4027	1.00	0.	0.	0.	0.
20	4027	1.00	0.	0.	0.	0.
30	4027	1.00	0.	0.	0.	0.
50	4027	1.00	0.	0.	0.	0.
70	4027	1.00	0.	0.	0.	0.
100	4027	1.00	0.	0.	0.	0.
200	4027	1.00	0.	0.	0.	0.
300	4027	1.00	0.	0.	0.	0.

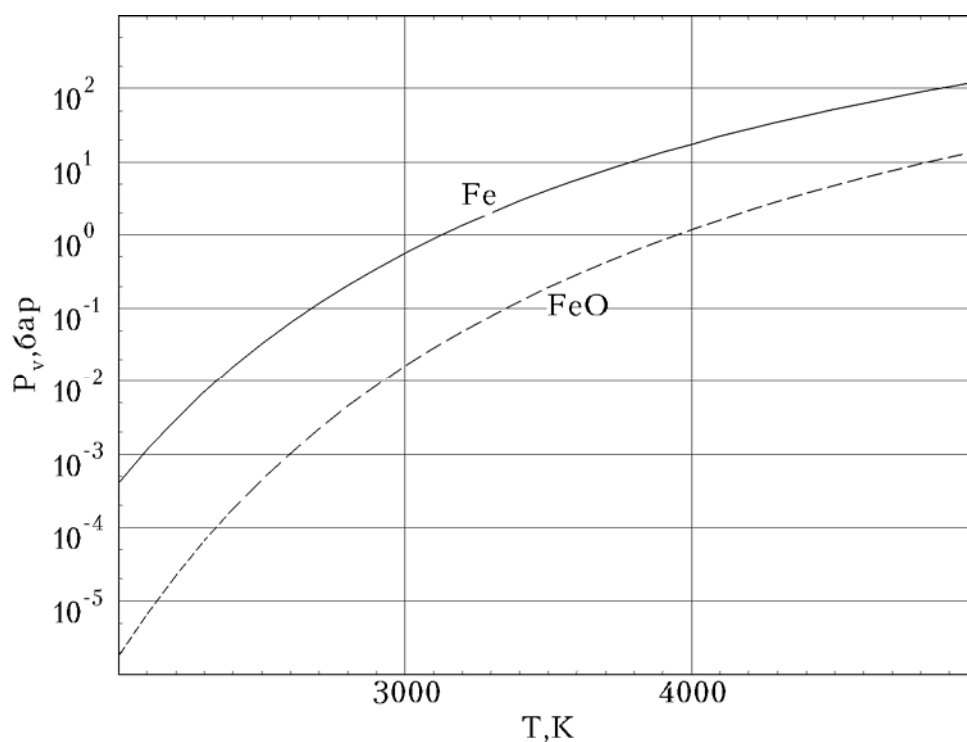


Рис.°1. Давление насыщенных паров железа и его оксида

Модель 1. Гетерогенное горение. Предположим, что окисление металла происходит на поверхности его жидкой фазы в соответствии с реакцией $\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$. Далее предполагается, что состав продуктов реакции горения является термодинамически равновесным, и что все они (в том числе и конденсированные, такие как FeO) быстро

удаляются с поверхности, так чтобы обеспечить доступ кислорода к жидкому металлу. При такой физической модели можно получить из законов сохранения массы и энергии связь скорости горения с температурой продуктов сгорания (она же температура поверхности расплава).

Запишем уравнение сохранения массы и энергии в подвижной системе координат, связанной с поверхностью горящего металла:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho V) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho H}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho V H + q) = 0 \quad (2)$$

здесь H - удельная энтальпия среды, ρ - плотность среды, V - скорость движения среды, которая в принятой системе координат совпадает со скоростью сгорания металла, q - тепловой поток за счет теплопроводности, диффузии и/или тепловой радиации.

Пусть в результате реакции горения на металле образуется слой продуктов с поверхностной плотностью Σ . Тогда путем интегрирования уравнения (1) по объему слоя, в котором происходит горение, можно получить следующую связь массовых потоков на поверхности горения:

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial t} = G(\text{Fe}) + G(\text{O}_2) - \frac{\Sigma}{\tau}, \quad (3)$$

здесь $G(\text{Fe})$ - плотность потока массы металла к поверхности горения, $G(\text{O}_2)$ - плотность потока массы кислорода к поверхности горения, τ - характерное время удаления продуктов сгорания. Аналогичное интегрирование уравнения сохранения энергии (2) дает связь потоков энергии на поверхности горения:

$$\frac{\partial \Sigma H}{\partial t} = G(\text{O}_2) \cdot H(\text{O}_2, T_w) + G(M) \cdot H(M, T_w) - q_w^{\text{int}} - q_w^{\text{ext}} - \varepsilon_w \sigma T_w^4 - \frac{\Sigma}{\tau} H_{\text{eqv}}(T_w), \quad (4)$$

где T_w - температура поверхности горения, $q_w^{\text{ext}}, q_w^{\text{int}}$ - плотности тепловых потоков от слоя, в котором происходит горение во внешнюю среду и в металл, $H_{\text{eqv}}(T_w)$ - энтальпия продуктов сгорания в условиях термодинамического равновесия.

В условиях установившегося процесса горения (т.е. с постоянной скоростью движения поверхности горения) наличие теплового потока в кислород приводит к нагреву кислорода от начальной температуры T_0 до температуры поверхности горения, кроме того, поверхность излучает тепловой поток $\varepsilon \sigma T_w^4$, (здесь где ε - степень черноты поверхности, σ - постоянная Стефана – Больцмана), который уходит из рассматриваемой системы. Тепловой поток уходящий в металл разогревает его от начальной температуры до температуры поверхности горения. Таким образом

$$q_w^{\text{ext}} = G(\text{O}_2) \cdot [H(\text{O}_2, T_w) - H(\text{O}_2, T_0)] \quad (5)$$

$$q_w^{\text{int}} = G(\text{Fe}) \cdot [H(\text{Fe}, T_w) - H(\text{Fe}, T_0)] \quad (6)$$

Подставляя (5) и (6) в (4) и переходя к стационарным условиям, получаем уравнение баланса энергии на реакционной поверхности:

$$G(O_2) \cdot H(O_2, T_0) + G(M) \cdot H(M, T_0) = [G(O_2) + G(M)] \cdot H_{eqv}(T_w) + \varepsilon \sigma T_w^4 \quad (7)$$

Если сделать предположение о стехиометрическом характере поверхностной реакции, будет выполняться следующее соотношение между потоком металла и кислорода:

$$\frac{G(O_2)}{m(O)} = \frac{G(Fe)}{m(Fe)} \quad (8)$$

Теперь с помощью соотношений (7), (8) можно получить зависимости температуры поверхности горящего железа от скорости горения. В сформулированной модели единственным механизмом разрушения металла было горение, однако возникает вопрос о возможности испарения металла и уноса паров. Для оценки вклада такого процесса в скорость движения границы, введем в модель поправку, учитывающую испарение металла по закону Герца – Кнудсена:

$$\Delta G(M) = \frac{P_v(M, T_w) - P(M)}{\sqrt{2\pi \frac{Rg \cdot T_w}{m(M)}}} \quad (9)$$

здесь P_v - давление насыщенных паров металла, Rg - универсальная газовая постоянная, $P(M)$ - парциальное давление паров металла над поверхностью, которое примем равным нулю. С учетом эффекта испарения уравнение баланса энергии приобретает вид:

$$G(O_2) \cdot H(O_2, T_0) + G(M) \cdot H(M, T_0) = [G(O_2) + G(M)] \cdot H_{eqv}(T_w) + \Delta G(M) \cdot [H_v(M, T_w) - H_{eqv}(T_w)] + \varepsilon \sigma T_w^4, \quad (10)$$

а соотношение (8) соответственно заменится на:

$$\frac{G(O_2)}{m(O)} = \frac{G(Fe) - \Delta G(Fe)}{m(Fe)} \quad (11)$$

Уравнения (7-11) позволяют провести параметрические расчеты для железа температуры поверхности горения для различных скоростей уноса металла $V = G(M)/\rho_0(M)$, где $\rho_0(M)$ - плотность металла в исходном состоянии. Результаты таких расчетов представлены на рис. 2.

На рис. 2 кроме расчетных кривых **A** и **B** нанесены две вертикальные кривые и одна горизонтальная. Вертикальными линиями отмечены экспериментально измеренные скорости уноса [2, 7] при давлениях кислорода 17 и 70 бар. Горизонтальная линия – отмечает экспериментально измеренную температуру поверхности [12] в эксперименте с давлением кислорода 17 бар. Сформулированная модель в случае железа имеет слабую зависимость от давления кислорода, причем только при низких давлениях (до 7 бар). При более высоких давлениях кислорода состав конечных продуктов постоянный (см. таблицу 1.), т.е. результаты моделирования не зависят от давления кислорода. Поскольку реальные эксперименты с горением выполнены при давлениях выше 7 бар, моделирование, представленное рис. 2, проводилось при давлении кислорода 17 бар, т.е. за границей чувствительности по этому параметру. Для варианта модели **B** в рассматриваемом диапазоне скоростей температура поверхности получается слишком низкой.

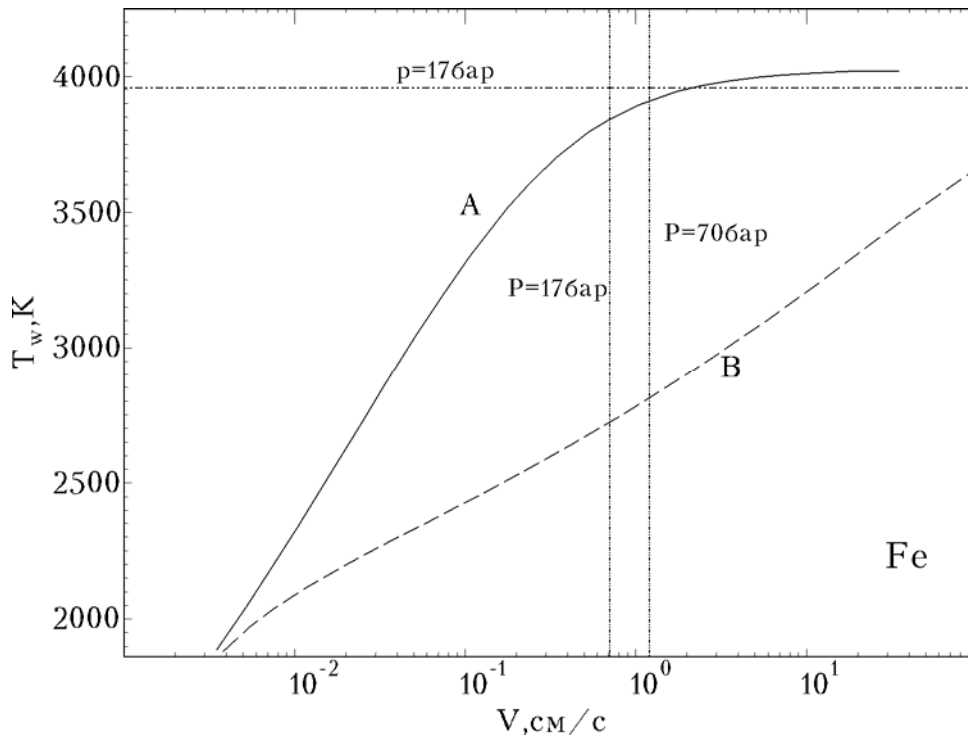


Рис. 2 Зависимость температуры поверхности железа от скорости уноса для модели гетерогенного горения. Кривая А соответствует модели гетерогенного горения без учета испарения, кривая В - модели с поправкой на испарение.

Видно, что учет испарения ведет к значительному снижению температуры поверхности горящего металла. Это обусловлено большой величиной скрытой теплоты испарения. Экспериментальные данные по скорости уноса и температуре для железа при давлении кислорода 17 бар, дают точку пересечения близкую к кривой А, что говорит в пользу модели гетерогенного горения без испарения. Для эксперимента с давлением кислорода 70 бар нет данных по температуре поверхности, но вряд ли эта температура будет сильно отличаться от случая $p=17$ бар, и экспериментальная точка пресечения прямых температура и скорость будет опять же вблизи кривой А.

Существует правдоподобное объяснение отсутствию испарения в случае железа. Действительно, поверхность горящего железа должна быть покрыта пленкой жидкого окисла. Для испарения из-под пленки требуется, что бы парциальное давление паров было больше давления среды. Данные представленные на рис. 1 указывают, на то, что это условие не выполняется, т.е. применение уравнения (9) в такой ситуации неправомерно. В то же время при формулировке модели было принято условие «удаления всех продуктов реакции с поверхности расплава». Поэтому, утверждая, что расплав окисла препятствует испарению железа, необходимо объяснить, как кислород проникает сквозь этот расплав к поверхности реакции. Другим оправданием модели было бы объяснение, как можно механически удалить расплав окисла, но не допустить существенное испарение железа. Понимая эти трудности пока отметим, что вариант модели А все же имеет право на дальнейшее рассмотрение.

Поверхность расплава будет покрыта слоем жидкого окисла, который будет ограничивать доступ кислорода к поверхности реакции. Можно предположить, что необходимый поток кислорода обеспечивается диффузией через слой расплавленного окисла. Попытаемся оценить необходимые значения коэффициента диффузии кислорода через слой окисла железа.

По наблюдениям [2] при горении железного стержня (снизу вверх) на конце стержня образуется шар. При давлении 70 бар период образования и отделения шаров от стержня составляет примерно $\tau=0.4$ с, а скорость сгорания $V \approx 1.2$ см/с.

Характерный размер можно оценить величиной $L = V \cdot \tau = 0.5 \text{ см}$, а коэффициент диффузии $D \approx L^2/\tau \approx 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$. Это очень большая величина, которая на три порядка отличается от коэффициента диффузии кислорода в жидком железе при температуре несколько превышающей точку плавления $D \approx 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ [16, 17]. Конечно, с ростом температуры до $T \approx 4000 \text{ К}$ коэффициент диффузии значительно вырастет, но величина порядка $10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$ для жидкости слишком большая. Это значит, что диффузионный перенос через конденсированную фазу вряд ли может обеспечить транспорт необходимого для горения количества кислорода. Впрочем, имеется вероятность, что толщина оксидной пленки сильно дифференцирована: пленка тонкая в той области, где идет горение, а в нижней части расплава накапливается уже в основном окисел, и там диффузия кислорода не влияет на скорость общего процесса.

Необходима какая-то другая модель удаления жидкого окисла с поверхности расплавленного металла. Например, можно предположить, что продукты окисления представляют собой газовую взвесь мелких капель. В таком случае скорость подачи кислорода к поверхности может на порядки превышать скорость диффузии через сплошную среду. Другим вариантом модели может быть обдув поверхности, удаляющий пленку жидкого окисла.

Модель 2. Горение в дисперсной фазе. Предлагаемый вариант модели является попыткой решения вопроса транспорта кислорода за счет введения предположения об образовании из расплавленного металла дисперсной газовой взвеси. Причиной ее образования могут быть неустойчивости жидкой пленки вследствие эффектов поверхностного натяжения. Поскольку на поверхности пленки имеет место хотя бы небольшое испарение металла, образуется газовая взвесь (аэрозольная среда). Через такую среду возможно конвективное (то есть очень быстрое) распространение кислорода.

В модели вводится представление о существовании облака, в котором происходит сгорание металла в дисперсной фазе. Облако представляется плоским бесконечным слоем, расположенным на некотором небольшом расстоянии от поверхности металла. Между облаком и поверхностью металла имеет место теплообмен, обусловленный в основном излучением и, возможно, какими-то механизмами теплообмена. Кроме того, облако опять же излучением сбрасывает энергию во внешнюю среду (в нашей одномерной модели в другую сторону от горящего металла). Для такой модели можно записать баланс энергии облака аналогично тому, как это было сделано для поверхности гетерогенного горения (7):

$$G(O_2) \cdot H(O_2, T_0) + G(M) \cdot H(M, T_w) = [G(O_2) + G(M)] \cdot H_{eqv}(T_{cl}) + \varepsilon_{cl} \sigma T_{cl}^4 + q_w \quad (12)$$

где

$$q_w = \frac{\varepsilon_{cl} \varepsilon_w}{\varepsilon_{cl} + \varepsilon_w - \varepsilon_{cl} \varepsilon_w} \sigma (T_{cl}^4 - T_w^4) + \alpha (T_{cl} - T_w) \quad (13)$$

где α - коэффициент теплообмена, ε_{cl} - степень черноты поверхности облака.

В (13) использовано выражение для коэффициента радиационного потока между плоскими поверхностями [18]. Поскольку у нас пока нет определенной модели процессов теплообмена между металлом и облаком, коэффициент α будем параметром модели. Для определения скорости сгорания (точнее абляции) металла используется соотношение:

$$V \rho_0(M) = G(M) = \frac{q_w}{[H(M, T_w) - H(M, T_0)]} \quad (14)$$

Нам неизвестен механизм образования дисперсной фазы, но можно, предположить, что этот процесс приводит к тому, что расплав перегревается по сравнению с температурой плавления. Поэтому мы будем задавать температуру поверхности как параметр. Минимальное значение T_w определяется температурой плавления. Для потоков кислорода и металла примем, как и в предыдущей модели, соотношение (8).

В такой формулировке модели есть два параметра: коэффициент теплообмена α и температура поверхности горящего металла T_w . Задав эти параметры можно рассчитать скорость V и температуру облака T_{cl} . На рис.°3 приведены результаты расчетов скорости V для железа по описанной модели, и две прямые, соответствующие двум измеренным в экспериментах скоростям при разных давлениях кислорода. Напомним, что для железа при давлениях выше 7 бар термодинамическое равновесие не чувствительно к изменениям давления кислорода и в модели нет расслоения результатов по давлению кислорода. Возможно, при изменении давления кислорода будет происходить изменение параметров модели α и T_w , но мы этой связи не знаем.

На рис.°4 приведены расчеты (опять для железа) температуры облака T_{cl} в зависимости от коэффициента теплообмена для четырех значений температуры поверхности горящего металла T_w . Видно, что при $\alpha > 5$ Вт/см²/К зависимость T_{cl} от T_w слабая, а величина T_{cl} приближается к экспериментально измеренной температуре 3900К [13]. Оценивать разумность величины коэффициента теплообмена α (5-10 Вт/см²/К) можно только сформулировав модели течения и обмена энергией между облаком и поверхностью металла. Нам пока не удалось придумать правдоподобной модели образования облака и возврата энергии на горящую поверхность.

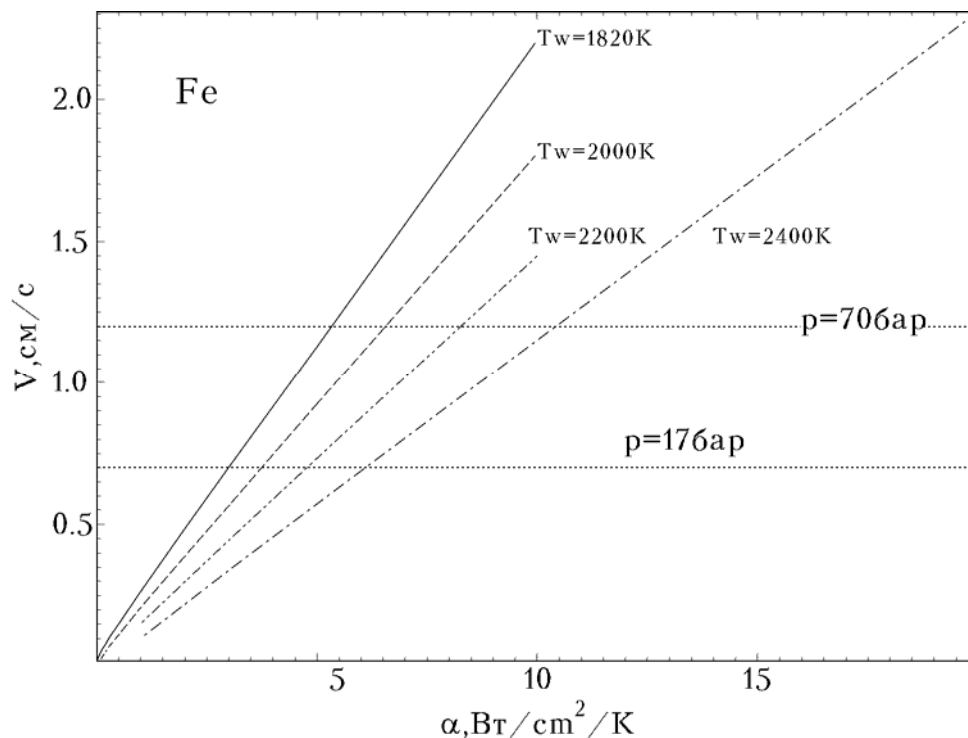


Рис.°3 Зависимость скорости уноса железа для модели горения в дисперсной фазе от коэффициента теплообмена.

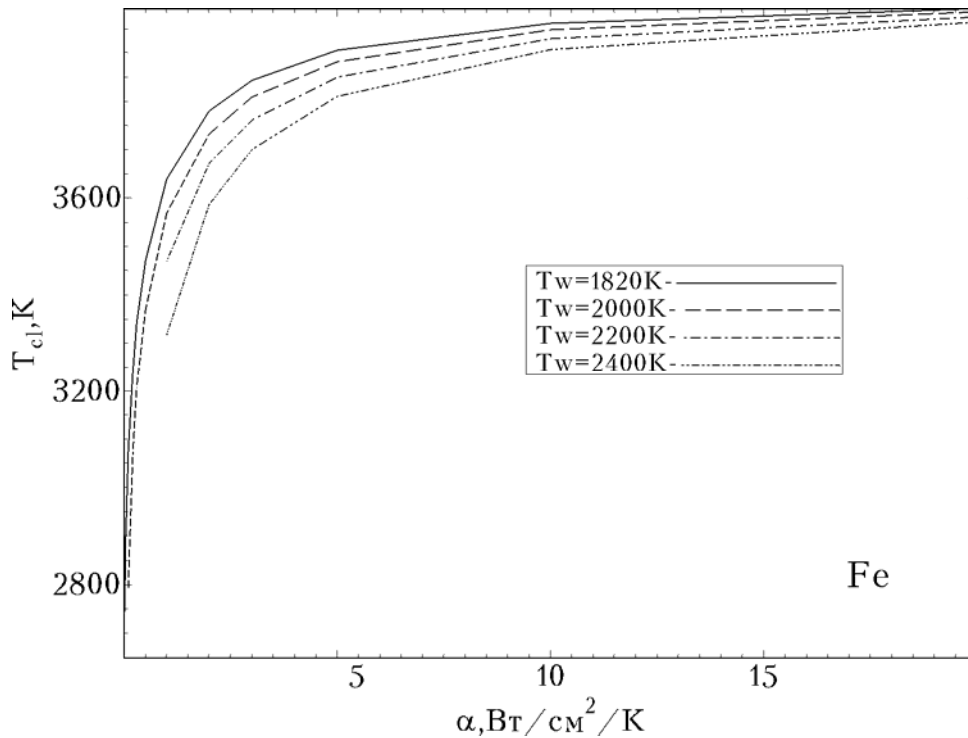


Рис.°4 Зависимость температуры облака при горении железа от коэффициента теплообмена.

Единственный естественный механизм передачи энергии из облака к поверхности металла это излучение. Такой вариант модели соответствует $\alpha = 0$ на рис.°3, и как видно, при этом скорость V будет очень малой. Для случая $\alpha = 0$ и отсутствия внешних потерь излучением (в уравнении (12) опускается член $\varepsilon_{cl}\sigma T_{cl}^4$) можно построить зависимость скорости V от параметра T_w , чтобы оценить предельные скорости, достигаемые при переносе энергии только излучением. Рисунок°5° показывает такую зависимость для железа.

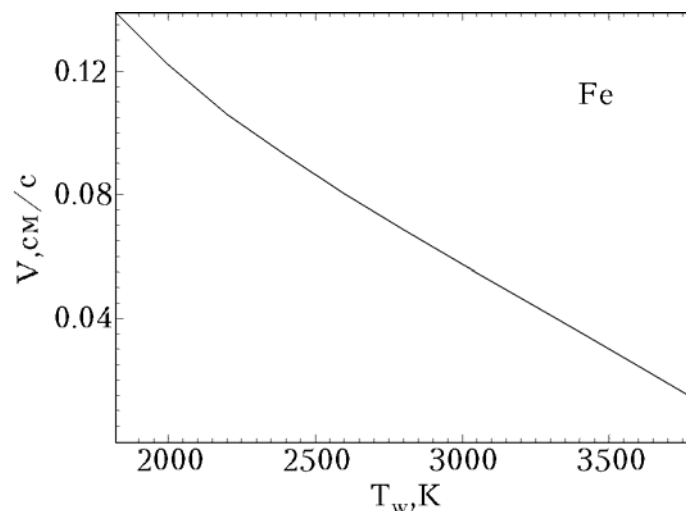


Рис.°5 Зависимость скорости уноса железа от температуры поверхности горения при нулевом коэффициенте теплообмена α , и без учета потерь энергии излучением в окружающую среду.

Рассчитанные таким образом скорости на порядок ниже скоростей измеренных в эксперименте. Поскольку модель дает оценку сверху, то наблюдаемое различие говорит о неприменимости модели 2, основанной на переносе энергии только излучением. Поскольку в

модели 2 непонятен механизм образования и отрыва капель, в настоящее время ее можно исключить из рассмотрения.

Модель 3. Горение паров. Этот вариант модели подобен предыдущей, но предполагается, что происходит испарение металла, а не унос капельно-паровой фазы. В области смешения паров с кислородом происходит окисление, и образуется облако продуктов сгорания. Теплообмен между этим облаком и поверхностью металла происходит с помощью теплопроводности и излучения. Баланс энергии записывается аналогично предыдущей модели (12), (13). Массовая скорость испарения металла задается законом Герца - Кнудсена

$$G(M) = \frac{P_v(M, T_w) - P(M)}{\sqrt{2\pi \frac{Rg \cdot T_w}{m(M)}}} \quad (15)$$

Пространство между облаком и поверхностью заполнено, в основном, парами металла, а давление в нем равно общему давлению в среде. Поэтому можно положить $P(M) = P$. По-прежнему потоки кислорода и металла будем связывать соотношением (8). Единственным искусственно задаваемым параметром такой модели является коэффициент теплообмена α .

Оказалось, что модель горения паров для железа не реализуема. Тепловой эффект горения железа недостаточен для того чтобы вызвать его испарение. Таким образом, наиболее правдоподобной из рассмотренных моделей оказалась модель гетерогенного горения железа.

Литература

1. Colson A., Fano E. Filtration of Gaseous or Liquid Oxygen in Industrial Application and Associated Fire Risks // *Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres*. 11 th Edition. ASTM, West Conshocken PA 2006. Pp. 301-313.
2. Steinberg T.A., Mulholland G.P., Wilson D. B., Benz F. J. The combustion of iron in high-pressure oxygen // *Combustion and Flame*. 1992. Vol. 89. Pp. 221-228
3. Hirano T. , Sato J. Fire spread along structural metal pieces in oxygen // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 1993. Vol.6. Pp. 151-157
4. Glassman I. Metal Combustion Processes // *American Rocket Society, 14th Annual Meeting*, Washington. 1959. Pp. 938-959
5. Sato J., Ohtani H. , Hir T. Ignition process of a heated iron block in high-pressure oxygen atmosphere // *Combustion and Flame*. 1995. Vol. 100. Pp. 376-378
6. Steinberg T. A., Sircar S. B., Wilson D. B., Stolfus J.M. Multiphase Oxidations of Metals // *Metallurgical and Matyerials Transactions B*. 1997. Vol. 28. Pp. 209-214
7. Steinberg T. A., Kurtz J. , Wilson D. B. The Solubility of Oxygen in Liquid Iron Oxide During the Combustion of Iron Rods in High-Pressure Oxygen// *Combustion and Flame*. 1998. Vol. 113. Pp. 27-37
8. Cohen N., Westberg K.R. Chemical kinetic data sheets for high-temperature chemical reactions // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1983. Vol. 12. Pp. 531-560
9. Ахмадов У. С., Заслонко И. С., Смирнов В. Н. Механизм и кинетика взаимодействий Fe, Cr, Mo, и Mn. // *Кинетика и катализ*. 1988. Т. 29. Pp. 251-265
10. Fontijn D.A., Kurzius S.C., Houghton J.J. High-temperature fast-flow reactor studies of metal-atom oxidation kinetics// *Symp. Int. Combust. Proc.* 1973. Vol. 14
11. Test Report. Industry-Sponsored Metals Test Program 96-1 Phase II:Flowing Oxygen Promoted Ignition and Burning Tests of Stainless Steel Rods and Tubes. National Aeronautics and Space Administration. Johnson Space Center White Sands Test Facility, WSTF-TR-0984-001 -01 -02
12. Chiffolleau G.J.A., Steinberg T. A., Veidt M., Stickley G.F. Determination of the regression rate of a fast moving solid/liquid interface using ultrasonics // *Ultrasonic*. 2001. Vol. 39. Pp. 173-180

13. Kurtz J., Vulcan T., Steinberg T. A. Emission Spectra of Burning Iron in High-Pressure Oxygen // *Combustion and Flame*. 1996. V. 104. Pp. 391-400
14. Nguyen K., Branch M.C. Ignition Temperature of Bulk 6061 Aluminum, 302 Stainless Steel and 1018 Carbon Steel in Oxygen // *Combustion and Flame*. 1987. V. 53, pp. 277-288
15. Бергман Г.А., Хандамирова Н.Э., Гусаров А.А., Юнгман В.С, Шенявская Е.А., Аристова Н.М, Леонидов В.Я // www.chem.msu.su/rus/tsiv/Fe/welcome.html.
16. Андронов, Б.В. Чекин, Нестеренко С.В.. Жидкие металлы и шлаки. Справочник. М.: Металлургия, 1977.
17. Kozakewitch R.P. // *Reviu de metallugie*. 1949. V. 46, pp. 505-516
18. Siegel R., Howell J.R. Thermal radiation heat transfer. N.-Y.:McGraw-Hill Book Company, 1972.