

Химическая физика

УДК 544.332.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-АЛЮМИНИЕВОГО ТЕРМИТА

В. В. Яценко, А. П. Амосов, А. Р. Самборук

Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

E-mail: yvv@nm.ru

Представлены основные результаты термодинамических расчётов реакции горения железо-алюминиевого термита, в том числе гранулированного на основе нитрата целлюлозы. На основании расчётов получены подтверждения о наличии газовой фазы при горении, сделаны выводы о причине наличия газовой фазы, разработаны рекомендации по её уменьшению. Проведена оценка влияния нитрата целлюлозы на температуру реакции горения гранулированных термитных смесей.

Ключевые слова: термитная смесь, термитная реакция, горение, расчёт температуры.

Введение. Важнейшей задачей термодинамического анализа реакции является определение её температуры. Как правило, в таких случаях предполагают, что процесс адиабатический (то есть отсутствуют тепловые потери из зоны реакции). Знание температуры реакции позволяет судить о том, в какой фазе находятся продукты реакции: твёрдой, жидкой или газообразной. Особое значение имеет наличие или отсутствие газовой фазы. Наличие газовой фазы позволяет говорить о том, что, во-первых, на ход реакции будет влиять давление, и, во-вторых, возможны выбросы вещества из зоны реакции. Если говорить о термитных смесях, состоящих из порошков металла-восстановителя и оксида восстанавливаемого металла, то исследование влияния давления на скорость их горения проведено в работе [1], в которой показано, что давление влияет на скорость горения некоторых термитов, в том числе и железо-алюминиевого, на основании чего делается вывод о наличии в зоне реакции газовой фазы. Для выявления источника газификации при горении железо-алюминиевого термита и разработки мероприятий по снижению выбросов при горении авторами настоящей работы проведено термодинамическое исследование горения термитной смеси. Также проведено термодинамическое исследование горения термитной смеси, гранулированной на основе пироксилина.

Поскольку метод определения адиабатической температуры реакции основан на определённых законах термодинамики [2–4], теоретически результаты вычислений, проведённых разными авторами, должны совпадать или,

Владимир Владимирович Яценко, аспирант, каф. металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов. *Александр Петрович Амосов* (д.ф.-м.н., проф.), зав. кафедрой, каф. металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов. *Анатолий Романович Самборук* (д.т.н., проф.), профессор, каф. металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов.

по крайней мере, быть близкими. Однако в разных источниках приводятся различные значения температуры реакции горения железо-алюминиевого термита, состоящего из смеси порошков алюминия как металла-восстановителя и оксидов железа (см. таблицу).

Адиабатическая температура термитной реакции согласно [4–15]

Библ. источник	Адиабатическая температура реакции, К		
	Fe ₂ O ₃ + Al	FeO + Al	Fe ₃ O ₄ + Al
[4]	3200	2400	3000
[5]	2943	2533	—
[6]	2873	2400	3060
[7]	—	—	2700
[8, 9]	3622	—	—
[10]	3233	2773	3361
[11, 12]	2967	—	—
[13]	3023	—	—
[14]	—	2400	2960
[15]	3135	—	3135

Анализ литературы, в которой приводится информация о температуре горения термитных смесей, показывает, что разными авторами приводятся различные значения адиабатических температур горения этих смесей, причём диапазон температур достаточно широкий. При этом некоторые значения температуры трудно поддаются объяснению. Так, если Fe₃O₄ представляет собой смесь Fe₂O₃ и FeO, то трудно объяснить, почему, согласно

[6, 10], температура горения смеси с Fe₃O₄ выше, чем с Fe₂O₃ и FeO. Также трудно объяснить, почему адиабатическая температура реакции согласно [4, 8–10] превышает температуру кипения продукта реакции (3134 К для железа), если реакция проходит при атмосферном давлении.

Таким образом, на сегодняшний день вопрос о температуре термитной реакции остаётся актуальным, и, возможно, его исследование позволит найти решения конкретных прикладных задач и усовершенствовать процессы, основанные на термитной реакции.

1. Методика проведения расчётов. Для определения температуры реакции при постоянном давлении используют соотношение [2–4]:

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (1)$$

где Q_p — тепловой эффект реакции; ΔH — изменение энтальпии системы; C_p — изобарная теплоёмкость продукта реакции; T_1 и T_2 — соответственно начальная и конечная температуры продуктов реакции. Как правило, принимают $T_1 = 298,15$ К и производят расчёт T_2 , которая и будет равна адиабатической температуре реакции.

Формула (1) справедлива, если в результате реакции образуется один продукт, однако, если продуктов несколько, должен быть учтён нагрев каждого из них. В случае, если имеют место фазовые переходы продуктов реакции (плавление, испарение), количество теплоты, затраченное на фазовые переходы, также должно быть учтено.

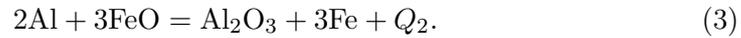
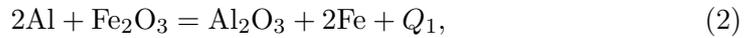
Кроме этого, расчёт усложняется изменением теплоёмкостей продуктов реакции с изменением температуры [2–4]. Температурную зависимость изобарной теплоёмкости вещества принято описывать выражением

$$C_p = \sum_{\substack{j=-2, \\ j \neq -1}}^3 b_j T^j,$$

где b_j — коэффициенты, определяемые экспериментально, T — температура.

Следует учитывать, что в разных интервалах температур коэффициенты могут быть различными. Например, при изменении температуры железа от 298 до 3343 К кусочно-постоянные коэффициенты b_j имеют шесть областей изменения [16].

В зависимости от наличия того или иного оксида железа в окалине возможны два уравнения термитных реакций:



Тепловые эффекты Q_1 , Q_2 , могут быть определены исходя из закона Гесса, согласно которому тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования реагентов из простых веществ [2]. Теплоты образования веществ известны и могут быть найдены в справочной литературе [16], после чего могут быть определены тепловые эффекты: $Q_1 = 853,7$ кДж/моль, $Q_2 = 859$ кДж/моль.

Также необходимо учитывать, что температура реакции может быть ограничена температурой фазового перехода при кипении одного из продуктов [17].

По описанной выше методике были проведены термодинамические расчёты для термитных смесей с FeO и Fe₂O₃. Расчёты также были проведены с использованием программы **Thermo**, разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН [3]. Алгоритм расчёта программы **Thermo** основан на другом принципе — принципе минимизации термодинамического потенциала системы. При помощи программы **Thermo** также определена температура горения гранулированной на основе нитрата целлюлозы термитной смеси при разном содержании нитрата целлюлозы.

2. Результаты термодинамического исследования горения железо-алюминиевого термита. Результаты расчётов, проведённых в соответствии с описанной в п. 1 методикой, сводятся к следующему. Определено, что при увеличении содержания в окалине Fe₂O₃ увеличивается калорийность термита и возрастает температура реакции. При содержании в окалине Fe₂O₃ более 18,2% температура реакции ограничивается температурой фазового перехода железа, а именно температурой его кипения, при этом часть железа переходит в газообразную фазу. Графики изменения калорийности термита и избытка теплоты реакции в зависимости от соотношения FeO и Fe₂O₃ в окалине приведены на рис. 1. Под избытком теплоты подразумевается количество теплоты, которое расходуется на испарение железа. Зависимость температуры реакции от состава железной окалины приведена на рис. 2.

Количество железа, переходящего в газообразное состояние, в зависимости от соотношения FeO и Fe₂O₃ в окалине изменяется от 0 до 14,1% от массы выделившегося железа. При сгорании термитной смеси массой 100 г объём газовой фазы изменяется от 0 до 27,09 л.

Аналогичные расчёты были выполнены в программе **Thermo**, результаты расчётов приведены ниже:

температура протекания реакции (2), К	3134,26
температура протекания реакции (3), К	3076,85
количество железа, переходящего в газовую фазу, от массы выделившегося железа в реакции (2), %	12,1
количество железа, переходящего в газовую фазу, от массы выделившегося железа в реакции (3), %	0

Сравнение результатов расчётов, проведённых по методике п. 1 и выполненных в программе **Thermo**, позволяет судить об их достоверности.

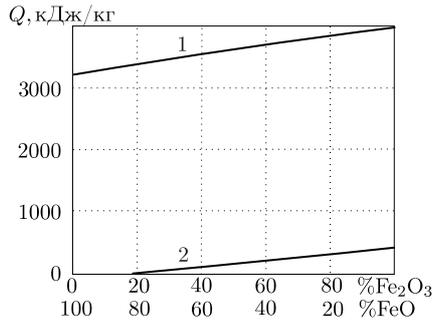


Рис. 1. Зависимость калорийности термита и избытка теплоты реакции от состава железной окалины: 1 — калорийность термита; 2 — избыток теплоты

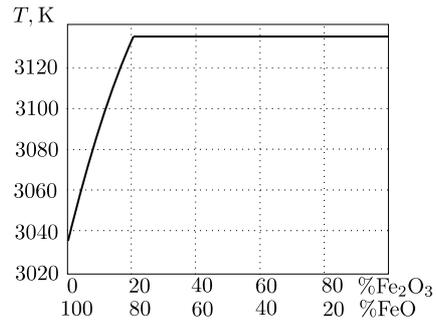


Рис. 2. Зависимость температуры термитной реакции от состава железной окалины

3. Результаты термодинамического исследования горения гранулированного на основе пироксилина железо-алюминиевого термита. Нитрат целлюлозы часто используют для гранулирования смесей, применяемых в процессах СВС. Авторами работы приём гранулирования был применён к термитным смесям [18, 19]. В рамках настоящей работы рассматривается влияние нитрата целлюлозы на температуру горения. Здесь под нитратом целлюлозы понимается пироксилиновый порошок (пироксилин № 1 (13,0–13,5% азота)) с общей формулой $C_{24}H_{29}O_{42}N_{11}$.

Расчёт адиабатической температуры горения T_{ad} гранулированных термитных смесей на основе пироксилина при атмосферном давлении выполнен в программе *Thermo*, результаты расчёта приведены на рис. 3. Данные расчёта показывают, что добавление в термитную смесь пироксилина снижает температуру горения и может исключить возможность закипания железа.

4. Обсуждение результатов и выводы. Проведённые термодинамические исследования позволяют сделать важный вывод об основной причине образования газовой фазы во время термитной реакции — испарении железа в результате его кипения. Наряду с испарением железа при термитной реакции возможно образование газообразных субоксидов и CO [3]. Однако объёмы этих газов значительно меньше объёма испаряющегося железа. На основании выполненных расчётов могут быть разработаны мероприятия, направленные на уменьшение объёма газовой фазы и уменьшение выбросов при реакции термитного процесса. К ним можно отнести: разбавление исходной смеси инертными добавками, в том числе порошком железа; увеличение со-

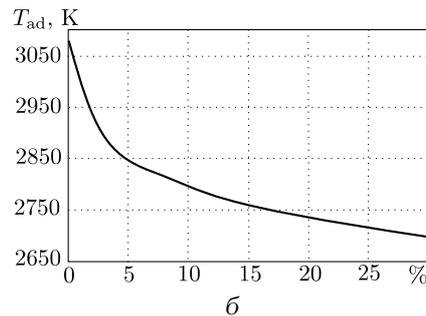
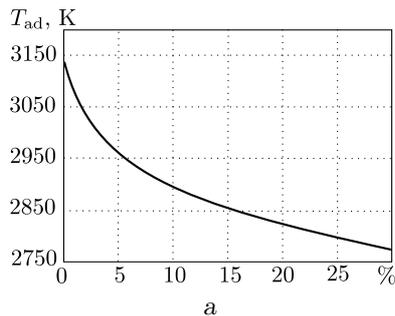


Рис. 3. Зависимость адиабатической температуры горения гранулированных термитных смесей от содержания пироксилина: а) $Fe_2O_3 + 2Al$, б) $3FeO + 2Al$

держания в окалине FeO; гранулирование смеси на основе нитрата целлюлозы. Все эти методы обеспечивают снижение калорийности термитной смеси и, как следствие, снижение количества теплоты, затрачиваемой на испарение железа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беляев А. Ф., Комкова Л. Д. Зависимость скорости горения термитов от давления // *Ж. физ. химии*, 1950. Т. 24. С. 1302–1311. [Belyaev A. F., Komkova L. D. Dependence of burning velocity of thermites on pressure // *Zh. Fiz. Khim.*, 1950. Vol. 24. Pp. 1302–1311].
2. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии. Т. 1. М.: Химия, 1970. 592 с. [Gerasimov Ya. I., Dreving V. P., Eremin E. N., Kiselev A. V., Lebedev V. P., Panchenko G. M., Shlygin A. I. Course of physical chemistry. Vol. 1. Moscow: Khimiya, 1970. 592 pp.]
3. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мерзханов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 568 с. [Amosov A. P., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G. Powder technology of the self-propagating high-temperature synthesis of materials. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007. 568 pp.]
4. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мерзханов А. Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В сб.: *Процессы горения в химической технологии и металлургии*. Черноголовка: ИСМАН, 1975. С. 174–188. [Novikov N. P., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G. Thermodynamic analysis of self-propagating high-temperature synthesis reactions / In: *Combustion Processes in Chemical Engineering and Metallurgy*. Chernogolovka: ISMAN, 1975. Pp. 174–188].
5. Малкин Б. В., Воробьев А. А. Термитная сварка. М.: Изд-во Министерства коммунального хозяйства РСФСР, 1963. 106 с. [Malkin B. V., Vorob'ev A. A. Thermit welding. Moscow: Izd-vo Ministerstva kommunal'nogo hozyaiystva RSFSR, 1963. 106 pp.]
6. Рязанов С. А. Основы технологии производства алюмотермитных огнеупоров. Самара: СамГТУ, 2007. 178 с. [Ryazanov S. A. Fundamentals of production technology of aluminothermic refractories. Samara: SamGTU, 2007. 178 pp.]
7. Кувшнинова Н. Н. Технология устранения дефектов стального литья экзотермической наплавкой: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Тольятти: ТолГУ, 2004. 17 с. [Kuvshinova N. N. Defect removal technology for exothermic welding of steel castings: Ph. D. (Techn.) Thesis. Togliatti: TolGU, 2004. 17 pp.]
8. Gowtam D. S., Ziyauddin M., Mohape M., Sontakke S. S., Deshmukh V. P., Shah A. K. In situ TiC-reinforced austenitic steel composite by self-propagating high temperature synthesis // *Int. J. SHS*, 2007. Vol. 16, no. 2. Pp. 70–78.
9. Gowtam D. S., Rao A. G., Mohape M., Khatkar V., Deshmukh V. P., Shah A. K. Synthesis and characterization of in-situ reinforced Fe-TiC steel FGMs // *Int. J. SHS*, 2008. Vol. 17, no. 4. Pp. 227–232.
10. Shrivatava R. Thermit (Aluminothermic) welding method for rail joints: IRFCA: The Indian railways fan club, 2004, <http://www.irfca.org/docs/thermit-welding.html>.
11. Richards J. W. Metallurgical calculations. New York: McGraw-Hill Co., 1918. 675 pp.
12. Viall E. Gas torch and thermit welding. New York: McGraw-Hill Co., 1921. 442 pp.
13. Todorović M., Trtanj M., Maksimović Z. Influence of titanium carbide on properties of aluminothermic mixture // *Materials Science Forum*, 1998. Vol. 282–283. Pp. 343–348.
14. Дубровин А. С. Металлотермические процессы в чёрной металлургии / В сб.: *Процессы горения в химической технологии и металлургии*. Черноголовка: ИСМАН, 1975. С. 29–42. [Dubrovin A. S. Metallothermic processes in ferrous metallurgy / In: *Combustion Processes in Chemical Engineering and Metallurgy*. Chernogolovka: ISMAN, 1975. Pp. 29–42].

15. Coffey B., Schropp (Jr.) D. R., Kwiatkowski K. C. Solid-state thermite composition based heating device: USA Patent No. 20100252022.
16. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Rogozkin Б.Д., Коробов И.В. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965. 466 с. [Veryatin U. D., Mashirev V. P., Ryabtsev N. G., Tarasov V. I., Rogozkin B. D., Korobov I. V. Thermodynamic properties of inorganic substances. Moscow: Atomizdat, 1965. 466 pp.]
17. Алехин О.С., Королев Д.В., Суворов А.К., Суворов К.А. Расчет адиабатической температуры горения энтальпийным методом: Метод. указания. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2001. 18 с. [Alehin O. S., Korolev D. V., Suvorov A. K., Suvorov K. A. Enthalpy method for adiabatic combustion temperature calculation. St. Petersburg: SPbGTI(TU), 2001. 18 pp.]
18. Amosov A. P., Makarenko A. G., Samboruk A. R., Seplyarskii B. S., Samboruk A. A., Gerasimov I. O., Orlov A. V., Yatsenko V. V. Effect of batch pelletizing on a course of SHS reactions: An overview // *Int. J. SHS*, 2010. Vol. 19, no. 1. Pp. 70-77.
19. Яценко В.В., Самборук А.Р., Амосов А.П., Кожухов Н.М. Принципиально новый способ получения металла на основе алюминотермической реакции. Основные параметры процесса / В сб.: *Высокие технологии в машиностроении*: Тез. Всерос. научно-техн. интернет-конф. с международным участием. Самара: СамГТУ, 2009. С. 208. [Yatsenko V. V., Samboruk A. R., Amosov A. P., Kozhuhov N. M. Fundamentally new way to get the metal on the basis of aluminothermic reaction. Basic parameters of process / In: *High Technologies in Machine Building*. Samara: SamGTU, 2009. Pp. 208].

Поступила в редакцию 22/III/2011;
в окончательном варианте — 10/V/2011.

MSC: 80A25

THERMODYNAMIC RESEARCH OF ALUMINIUM-FERRIC THERMIT COMBUSTION

V. V. Yatsenko, A. P. Amosov, A. R. Samboruk

Samara State Technical University,
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russia.
E-mail: yvv@nm.ru

The paper describes the main results of thermodynamic calculations of aluminoferric thermit combustion reaction, including combustion reaction of thermit, pelletized with cellulose nitrate. Based on the calculations results, the presence of gas phase during combustion is approved. The reason of gas phase presence is determined, what allowed to develop recommendations of its reducing. The effect of cellulose nitrate on thermit combustion reaction temperature is also estimated.

Key words: *thermit mixture, thermit reaction, combustion, temperature calculation.*

Original article submitted 22/III/2011;
revision submitted 10/V/2011.

Vladimir V. Yatsenko, Postgraduate Student, Dept. of Metals, Powder Metallurgy, Nanomaterials. Alexandr P. Amosov (Dr. Sci. (Phys. & Math.)), Head of Dept., Dept. of Metals, Powder Metallurgy, Nanomaterials. Anatolyi R. Samboruk (Dr. Sci. (Techn.)), Professor, Dept. of Metals, Powder Metallurgy, Nanomaterials.