

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

М.П. Орлова¹, Т.И. Горбенко
Томский государственный университет¹

Введение:

В ряде технологических процессов целесообразно создание топливных элементов для установок, работающих вдали от источников сырья и в условиях сложного транспортного обеспечения. В качестве таких топливных элементов все чаще применяют тепловые составы [1, 2]. Тепловые составы в процессе их сгорания выделяют значительное количество тепла и передают его нагреваемому объекту. Большое количество тепла с высокими температурами можно получить при прохождении термитных реакций.

Целью данной работы является выявление возможности прохождения реакций горения термитных смесей и определение состава продуктов горения при заданных условиях. В качестве термитных смесей в настоящей работе исследуются: железо-алюминиевый термит и алюминий-титановый термит, включающий никель.

Расчет изобарно-изотермического потенциала:

Для определения возможности прохождения химических реакций в работе проведен расчет изобарно-изотермического потенциала:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH – энтальпия образования (кДж/моль), ΔS – энтропия (кДж/моль*К), T – температура (К).

Табл. 1. Результаты расчета изобарно-изотермического потенциала

T, К	Химическая реакция	
	$\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} =$ $= 3\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Ni} =$ $= \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Ni}$
	ΔG , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
500	-848	-392
1000	-842	-798
2000	-829	-1610
3000	-817	-2422
4000	-805	-3234

Расчет реакции замещения $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Ni} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Ni}$ (алюминий-титановый термит, включающий никель) показал, что в рассмотренном диапазоне температур от 500 К до 4000 К энергия Гиббса (ΔG) убывает с ростом температуры, то есть термодинамическая вероятность протекания реакции повышается. Для окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 3\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (железо-алюминиевый термит) получено, что реакция также термодинамически устойчива и протекает самостоятельно от 500 К до 4000 К, $\Delta G < 0$.

Термодинамическое моделирование:

Расчет термодинамических характеристик термитных составов проведен по программе TERRA (Трусов Б.Г., МГТУ им. Н.Э. Баумана).

В качестве объектов исследования выбраны системы, содержащие

1. Fe_2O_3 , Al, Fe;
2. Al_2O_3 , TiO_2 , Ni.

Исходные данные для термодинамического моделирования представлены в таблицах 2, 3

Табл. 2. Исходные данные для термодинамического расчета системы 1

Состав системы		Параметры расчета	
Эквивалентная формула, моль/кг	$\text{Fe}_{15,352}\text{O}_{4,227}\text{Al}_{2,780}$	$T_{ад}$, К	2600÷4000
Содержание компонентов в термитной смеси, масс. % [3]	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 22,5$ Al – 7,5 Fe – 70	P, МПа	0,1

Табл. 3. Исходные данные для термодинамического расчета системы 2

Состав системы		Параметры расчета	
Эквивалентная формула, моль/кг	$\text{Al}_{15,300}\text{O}_{25,954}\text{Ti}_{1,502}\text{Ni}_{1,704}$	$T_{ад}$, К	2600÷4000
Содержание компонентов в термитной смеси, масс. % [3]	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 78$ $\text{TiO}_2 - 12$ Ni – 10	P, МПа	0,1

Зависимость содержания газообразных компонентов железо-алюминиевого термита от адиабатической температуры представлена на рисунке 1. В узком диапазоне температур (~3000÷3100 К) происходит резкое увеличение содержания газообразного железа от 0 до 15,2 моль/кг. Дальнейшее увеличение температуры практически не влияет на изменение содержания железа. Для оксида алюминия характерно, что в диапазоне 3000÷3800 К его содержание увеличивается от 0 до $17,8 \cdot 10^{-5}$ моль/кг, а при температуре выше 3800 К – снижается, последнее, вероятно, можно объяснить диссоциацией вещества. Содержание Al_2O_3 при температуре 4000 К составляет $3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. Полученные расчетные зависимости качественно согласуются с результатами работы [3].

На рисунке 2 представлена зависимость содержания конденсированных оксида алюминия ($k \text{Al}_2\text{O}_3$) и железа ($k \text{Fe}$) от адиабатической температуры. Содержание конденсированного железа в диапазоне температур 2600÷3400 К практически не изменяется и имеет значение около 15 моль/кг. Далее в диапазоне температур 3400÷3800 К происходит резкое уменьшение железа от 15 до 0 моль/кг. Для конденсированного оксида алюминия характерно постепенное

уменьшение содержания от $1,1 \cdot 10^{-5}$ до 0 моль/кг в диапазоне температур 2600÷3800 К.

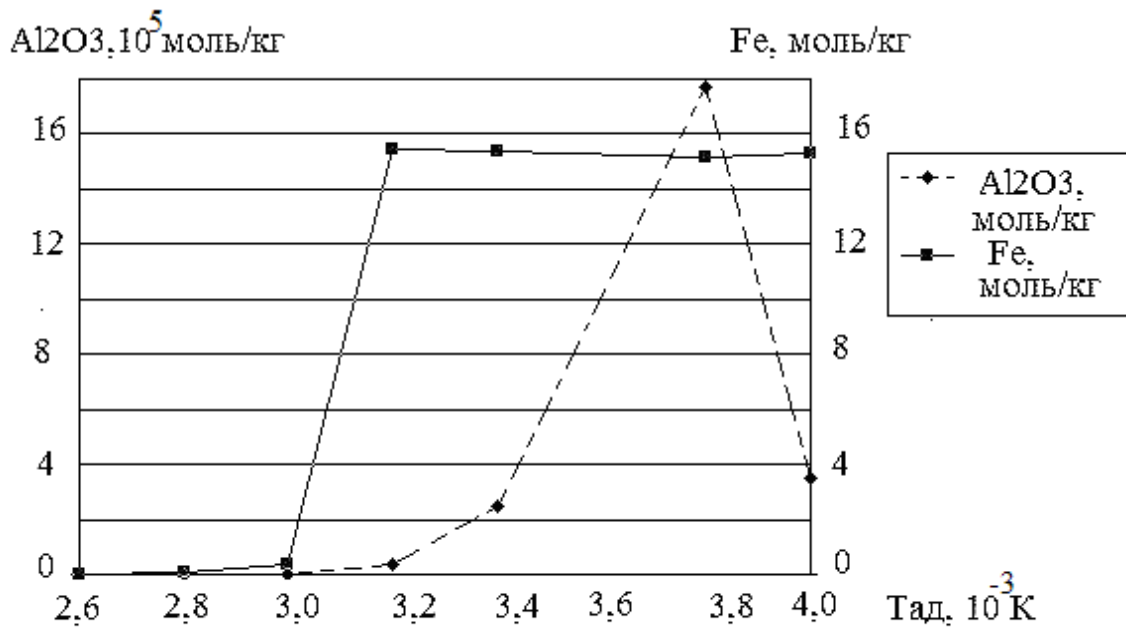


Рис. 1 Зависимость содержания газообразных Al_2O_3 и Fe от адиабатической температуры для реакции $Fe + Fe_2O_3 + 2Al = 3Fe + Al_2O_3$

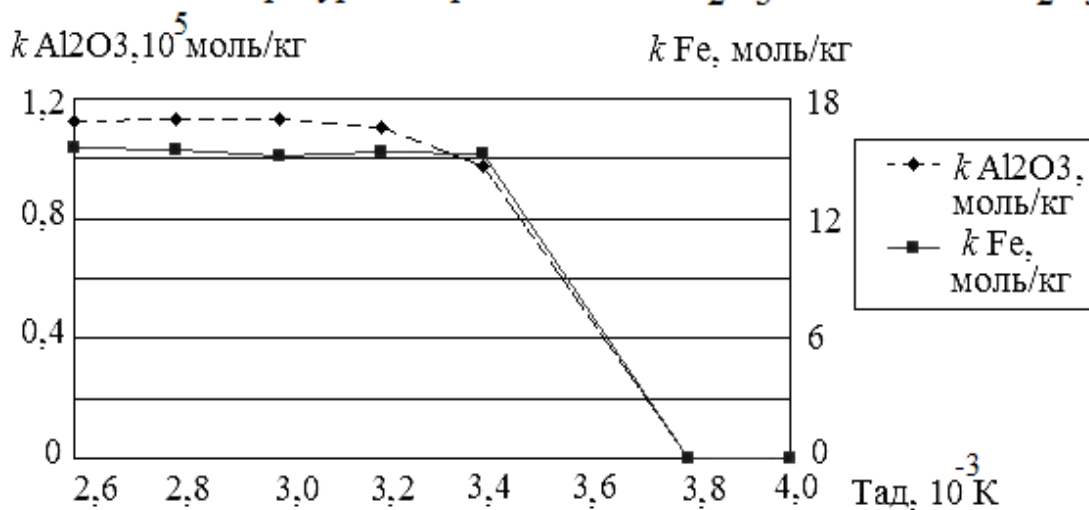


Рис. 2 Зависимость содержания конденсированных Al_2O_3 и Fe от адиабатической температуры для реакции $Fe + Fe_2O_3 + 2Al = 3Fe + Al_2O_3$

Зависимости содержания продуктов сгорания алюминий-титанового термита с никелем качественно совпадают с зависимостями для железо-алюминиевого термита. В рассмотренном диапазоне температур 2600÷4000 К содержание газообразных компонентов (Al_2O_3 ; TiO_2) возрастает. Что касается конденсированных компонентов, то уменьшение содержания конденсированного оксида титана происходит от 1,5 до 0 моль/кг в диапазоне температур 3200÷3400 К. Содержание конденсированного оксида алюминия принимает постоянное значение около $7,5 \cdot 10^{-5}$ моль/кг в диапазоне температур 2600÷3800 К и далее уменьшается от $7,5 \cdot 10^{-5}$ до $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/кг (до 4000 К).

Выводы:

Расчеты изобарно-изотермического потенциала для железо-алюминиевого и алюминий-титанового термитов показали, что для рассмотренных реакции в температурном диапазоне от 500 К до 4000 К $\Delta G < 0$. Химические реакции термодинамически устойчивы и протекают самостоятельно.

Анализ результатов термодинамических расчетов позволил установить, что железо-алюминиевый термит содержит больше как конденсированной (16,600 моль/кг), так и газовой фазы (0,345 моль/кг) в отличие от алюминий-титанового термита (10,850 моль/кг – содержание в продуктах сгорания конденсированной фазы; 0,006 моль/кг – содержание в продуктах сгорания газовой фазы).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Горшков В.А. и др. Химический и фазовый составы продуктов горения смесей термитного типа на основе оксидов хрома, лантана и кальция / В.А. Горшков, А.А. Самборук, В.И. Юхвид // Хим. физика. – 2009.– N 28 (10).–С. 48 - 51.
2. Абдуллин И.А., Белобородова О.И. Тепловые пиротехнические составы. Свойства, технология, применение: Учебное пособие. – Казань: Казан. гос. технолог. ун-т., 2004. –120 с.
3. Ловшенко Ф.Г. и др. Термодинамическое моделирование физико-химических процессов и оптимизация технологии плазменного нанесения покрытий из механически легированных терморреагирующих порошков / Ф.Г. Ловшенко, Г.Ф. Ловшенко, Б.Б. Хина, З.М. Ловшенко, А.С. Федосенко // Литье и металлургия. – 2012.– N 2 (65).–С. 116 –128.

Научный руководитель: Т.И. Горбенко, к.ф.-м.н., доцент ФТФ ТГУ.

РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СТЕНДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ КРИПТОЛА

Р.А. Вислогузов, А.В. Астафьев
Томский политехнический университет
ЭНИН, ПГС и ПГУ, группа 5ВМ6Б

Энергетика по-прежнему остается главным источником загрязнения окружающей среды [1]. В связи с этим мировое научное сообщество продолжает поиск направлений экологичного энергообеспечения.

Одним из перспективных решений, позволяющим организовывать автономное теплоснабжение за счет утилизации жидких углеводородных отходов, при относительно низких выбросах оксида азота (NO_x) является теплогенератор беспламенного горения [2]. беспламенный режим горения обеспечивается путем сжигания отходов в слое пористого углеродного наполнителя – криптола,