

Д. Г. Богатеев, Г. Г. Богатеев, И. А. Абдуллин,
Н. А. Моисеева, А. С. Баранов, Л. Ф. Сафиуллина

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОВЫХ СОСТАВОВ С КОМБИНИРОВАННЫМ ОКИСЛИТЕЛЕМ

Ключевые слова: тепловые составы, комбинированный окислитель, термодинамические характеристики, температура и скорость горения.

Проведена оптимизация соотношения компонентов тепловых составов на основе диоксида кремния и железной окалины с использованием методов Бокса-Уилсона и крутого восхождения. Исследована возможность использования комбинированного окислителя в тепловых составах для теплового воздействия на полимерные материалы

Keywords: heat compounds, compound oxidizer, thermodynamic characteristics, temperature and burning speed.

The optimization of the ratio of the components of thermal compounds based on silicon dioxide and iron scale using the methods of Box-Wilson and steep ascents was done. The possibility of using a combination of thermal oxidizer in formulations for thermal effects on polymers was investigated.

Одной из областей применения тепловых составов является использование тепла для прогрева полимерных материалов и сварки изделий из них. Однако, высокие температуры горения таких составов не позволяет реализовать этот процесс без деструкции полимерных материалов. Известно (1), что одним из направлений регулирования характеристик тепловых составов на основе железо-магниевого термита является разбавление состава инертным веществом или частичная замена одного из составляющих термическую основу компонента другим. В этом плане наиболее предпочтительным является замена части окислителя (окалины) на оксид(ы), стехиометрические смеси которого с магнием при горении образуют продукты с меньшей температурой, чем с окалиной. Анализ свойств возможных оксидов, потенциально пригодных в качестве окислителя как альтернатива окалине, показал (табл. 1), что наиболее предпочтительным является диоксид кремния – доступный и дешевый продукт. Температура горения стехиометрической смеси с магнием не превышает 2070 К, практически все продукты сгорания находятся в конденсированном состоянии, а количество выделяющегося при горении тепла составляет 2716 кДж/кг, что примерно на 30 % меньше, чем для смеси окалины с магнием. Очевидно, при совместном использовании окалины и диоксида кремния тепла, выделившегося при горении, будет достаточно для реализации устойчивого процесса горения теплового состава.

Для выбора наиболее оптимального соотношения окалина-диоксид кремния в составах с магнием были определены стехиометрические соотношения в расчете, что в конденсированных продуктах сгорания образуются железо и соединения магния или – железо, кремний и соединения магния. Оценка характеристик продуктов сгорания смесей со стехиометрическим соотношением компонентов показала (табл. 2), что теплота сгорания смеси с соотношением окалина-оксид кремния, равным 80:20, на 8 % превосходит теплоту сгорания смеси с соотношением 48:52 (количество магния в составах 33 и 38 % соответственно). С другой стороны, по температуре горения, объему газовой фазы, доли конденсата магнийсодержащий состав с соотношением окалина-оксид кремния, равным 48:52, имеет наиболее благоприятные энергетические характеристики.

По результатам термодинамической оценки характеристик продуктов сгорания составов, включающих 40-55 % окалины, 10-25 % оксида кремния и магния проводили оптимизацию соотношения компонентов тепловых составов с использованием методов Бокса-Уилсона и крутого восхождения, а полученные уравнения регрессии, в соответствии с методикой, изложенной в работе (2), преобразовывали в приведенный полином. Приведенные полиномы для рассчитанных характеристик имеют вид: температура горения составов ($Y = 2284,2 - 337,2z_1 + 168,6z_2 + 168,6z_3$), удельная теплоемкость ($Y = 1,15 - 0,01z_1 + 0,06z_2 - 0,06z_3$) и доля конденсированной фазы продуктов сгорания ($Y = 0,88 - 0,02z_1 + 0,06z_2 - 0,03z_3$).

Результаты исследований показали, что с увеличением количества окалины в составе температура горения повышается, а преимущественное использование оксида кремния – приводит к снижению температуры горения, независимо от содержания магния в составе.

Об этом свидетельствуют рассчитанные температуры горения стехиометрических смесей магния с окалиной и оксидом кремния – 3030 и 2070 К соответственно. Изменение теплоемкости смеси в исследованной области не превышает 3-10 %, а наименьшее значение теплоемкости – при минимальном содержании оксида кремния.

Анализ приведенного полинома показывает, что существенный вклад в теплоемкость смеси продуктов сгорания вносит магний, а вклад оксидов существенно меньше. Доля конденсированных продуктов сгорания при этом изменяется от 0,82 до 0,91, а максимальные значения доли конденсата получены для составов, в которых содержание окалины или оксида кремния являются преобладающими.

Таблица 1 – Свойства возможных окислителей для тепловых составов

Наименование окислителя	Плотность, кг/м ³	Температура начала разложения, К	Содержание кислорода, %	Теплота образования, кДж/кг	Свойства металла оксида	
					Температура плавления, К	Температура кипения, К
SiO ₂	2650	-	53.3	15.20	1685	3350
Fe ₃ O ₄	5200	1820	27.6	4.80	1809	3143
CaO	3400	-	28.5	11.33	1115	1768
Cr ₂ O ₃	5210	1770	31.6	7.5	2148	2915
MnO ₂	4850	820	36.8	5.99	1517	2423
BaO ₂	5000	700	18.9	3.71	987	1913
CuO	6400	1073	20.1	1.96	1357	2813
Pb ₃ O ₄	8860	800	9.3	1.07	600	2018
BaCrO ₄	4500	>1200	25.3	5.41	-	-
PbCrO ₄	5950	>1117	19.8	6.10	-	-
KMnO ₄	2700	470	40.0	5.14	-	-

Таблица 2 – Характеристики продуктов сгорания стехиометрических смесей окалина-магний-оксид кремния

Соотношение окалина-оксид кремния	Характеристики продуктов сгорания				
	Т, К	Теплота сгорания, кДж	Теплоемкость смеси, кДж/кг*К	Доля конденсата	Объем газов, дм ³ /кг
80:20	2386	2708	1,135	0,87	889
48:52	2116	2518	1,190	0,89	650

Компромиссно-оптимальными по значениям доли конденсата в продуктах сгорания являются составы, в которых содержание оксида кремния изменяется в пределах 12-15 %. Количество магния в составе при этом должно быть не более 30-35 %. Наибольший вклад в образование газообразных продуктов сгорания вносит магний, продукты сгорания которого находятся преимущественно в газовой фазе. Следует ожидать, что довольно высокая доля газовой фазы в продуктах сгорания может привести к интенсивному диспергированию продуктов при горении таких составов.

Анализ свойств конденсированных продуктов сгорания, образующихся при горении исследованных составов, показал (табл. 3), что с точки зрения теплоемкости образование оксида и силиката магния в

продуктах сгорания наиболее предпочтительнее, чем – кремния и карбидов железа и кремния. При введении избытка окалины или оксида кремния в конденсированных продуктах сгорания образуются в чистом виде кремний или железо, которые по своим характеристикам значительно уступают продуктам окисления магния – теплоемкость силиката магния в 1,2 раза больше, чем теплоемкость конденсированного кремния.

Следовательно, в тепловых составах количество оксида кремния в составе комбинированного окислителя должно быть небольшим, а соотношение окалина – оксид кремния в тепловом составе, предназначенном для теплового воздействия на полимерные материалы, должно быть вполне определенным (3,4).

Таблица 3 – Свойства возможных продуктов сгорания тепловых составов

Продукт окисления	T _{пл} , К	C _p , кДж/кг·К	ΔH, кДж/моль	T _{кип} , К
Fe	1812	0,448	-	3143
Si	1693	0,713	-	3573
MgO	3073	0,945	-601,8	3873
Mg ₂ SiO ₄	2163	0,846	2172,0	-
SiC	3103	0,672	-64,5	-
Fe ₃ C	1973	0,590	25,0	-

Анализ результатов расчетов стехиометрических смесей магния с указанными окислителями, исследований влияния соотношения компонентов на характеристики горения показали, что наиболее оптимальным является соотношение окалина-оксид кремния - 80:20, а количество

комбинированного окислителя в тепловых составах должно быть в пределах 60-70 %.

Результаты исследований показали, что температура горения (экспериментальная) составов составляет 1980-2040К, теплота сгорания – 2400-2440 кДж/кг, удельная теплоемкость продуктов

сгорания – 1,21-1,23 кДж/кг*К, доля конденсата – 0,87-0,89, а скорость горения – 1,8-2,2 мм/с.

Таким образом, составы с комбинированным окислителем обладают требуемым комплексом свойств и могут быть использованы для теплового воздействия на полимерные материалы.

Литература

1. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А.Г. Мержанов, Я.М.

Колотыркин. // Физическая химия. Современные проблемы. – М.: Химия, 1983, С. 3-44.

2. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1978.- 319 с.

3. Богатеев Д.Г., Абдуллин И.А., Димухаметов Р.Р., Резников М.С., Вестник Казанского Технологического университета, Спец. выпуск, 27-32 (2008).

4. Богатеев Д.Г., Абдуллин И.А., Димухаметов Р.Р., Вестник Казанского Технологического университета, Спец. выпуск, 32-38 (2008).

© Д. Г. Богатеев - канд. техн. наук, асс. каф. химии и технологии гетерогенных систем КНИТУ, spektr@kstu.ru; Г. Г. Богатеев - канд. техн. наук, доц. той же каф., spektr@kstu.ru; И. А. Абдуллин – д-р техн. наук, проф., зав. той же каф., ilnur@cnit.ksu.ras.ru; Н. А. Монсева - асп. каф. той же каф., spektr@kstu.ru; А. С. Баранов – студ. той же каф.; Л. Ф. Сафиуллина – студ. той же каф., spektr@kstu.ru.