

УДК 546

## ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗОАЛЮМИНИЕВОГО ТЕРМИТА С СОЛЯМИ ХЛОРИДА АММОНИЯ И ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ

С. Л. Силяков, В. И. Юхвид

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
ssl@ism.ac.ru

Экспериментально исследовано влияние гидрокарбоната натрия и хлорида аммония на процесс горения железоалюминиевого термита в воздухе при атмосферном давлении. Изучено влияние солевых добавок на среднюю линейную скорость горения, относительный выход металлической фазы в слиток и относительную потерю массы при горении термита. Определены концентрационные пределы скорости горения исследуемых смесей.

Ключевые слова: железоалюминиевый термит, добавка соли, скорость горения, концентрационный предел, оксидная и металлическая фазы.

DOI 10.15372/FGV20150605

Горение гетерогенных высококалорийных конденсированных систем термитного типа характеризуется многостадийным характером процесса. Обязательным условием получения литых материалов является существенное превышение реализуемой температуры горения над температурой плавления конечных продуктов химической реакции [1, 2]. В ходе высокотемпературного алюмотермического восстановления в реакционном объеме образуется двухфазный расплав. В общем случае жидкая оксидная составляющая расплава формирует матрицу, в которой взвешены (распределены) капли металлической фазы. Под действием силы тяжести вследствие нерастворимости фаз друг в друге происходит фазоразделение. Капли металлической фазы, имеющие высокую плотность, оседают в нижнюю часть реакционного объема, формируя металлический слиток. После кристаллизации расплава и остывания продукты горения имеют вид двух хорошо сформировавшихся слоев: верхний — оксид металла восстановителя, нижний — металлический продукт. Слои не имеют прочного сцепления и легко механически отделяются друг от друга.

Вместе с тем относительно невысокая температура горения или большие теплотери приводят к ситуации, когда температура расплава незначительно превышает температуру плавления конечных продуктов. Создаются условия для получения перемешанной (кермет-

ной) структуры, когда в литом конечном продукте частицы металлической фазы распределены в оксидной матрице.

Для понижения температуры горения составов термитного типа можно использовать разбавление исходной смеси инертными добавками, например конечными продуктами синтеза [3].

В предлагаемой работе рассмотрено воздействие добавок газифицирующих солей (хлорида аммония и гидрокарбоната натрия) на горение железоалюминиевого термита и гравитационную сепарацию продуктов горения.

В качестве компонентов исходной высококалорийной смеси использовали порошки оксида железа (III) марки ЧДА, порошок алюминия АСД-1, соли хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ) марки ХЧ.

Тщательно смешанные исходные смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al} + \alpha\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al} + \alpha\text{NaHCO}_3$  с различным содержанием солей аммония и натрия сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 20 мм, высотой 60 мм в воздухе при атмосферном давлении. Смесь воспламеняли вольфрамовой спиралью. Масса исходной смеси составляла 25 г при плотности засыпки  $1.35 \div 1.42 \text{ /cm}^3$ .

В экспериментах определяли среднюю линейную скорость горения:  $u = h/t_b$ , относительную потерю массы при горении:  $\Delta m = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100 \%$ , относительный выход металлического слитка:  $\eta = m_3/m_1$ . Здесь  $t_b$  — время горения слоя смеси,  $m_1$  — масса исходной смеси,  $m_2$  — масса продуктов горе-

ния,  $m_3$  — масса слитка,  $h$  — высота исходной смеси. Скорость горения определяли с помощью компьютерной обработки видеоизображений. Температуру горения рассчитывали по программе Thermo [4].

Предварительный термодинамический расчет параметров исследуемых систем  $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al} + \alpha\text{NH}_4\text{Cl}$  (1) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al} + \alpha\text{NaHCO}_3$  (2) показал, что введение в железоалюминиевый термит солей оказывает существенное влияние на расчетную температуру горения (рис. 1). Области возможного получения литых продуктов реакции в режиме горения невелики. Наличие 10 % хлорида аммония в системе 1 и 15 % гидрокарбоната натрия в системе 2 снижает расчетную температуру горения ниже температуры плавления (2300 К) наиболее тугоплавкого продукта оксида алюминия.

Визуальное наблюдение горения железоалюминиевого термита с добавками солей хлорида аммония и гидрокарбоната натрия показало, что наряду с фронтом горения, который распространяется непосредственно по шихте, на верхнем срезе стаканчика наблюдается горение выходящих из реакционного объема газов. Горение термита сопровождается значительным выбросом конечных продуктов и образованием дыма.

Зависимости скорости горения от содержания солей хлорида аммония и гидрокарбоната натрия в железоалюминиевом термите имеют сходный характер (рис. 2). На обеих зависимостях наблюдается резкое падение скорости

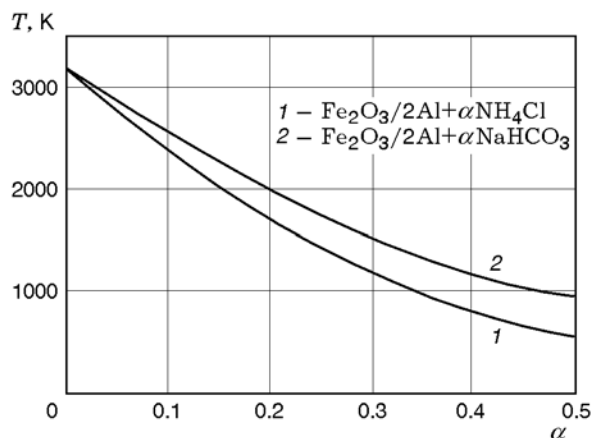


Рис. 1. Влияние содержания хлорида аммония и гидрокарбоната натрия в исходной смеси на температуру горения составов (расчет)

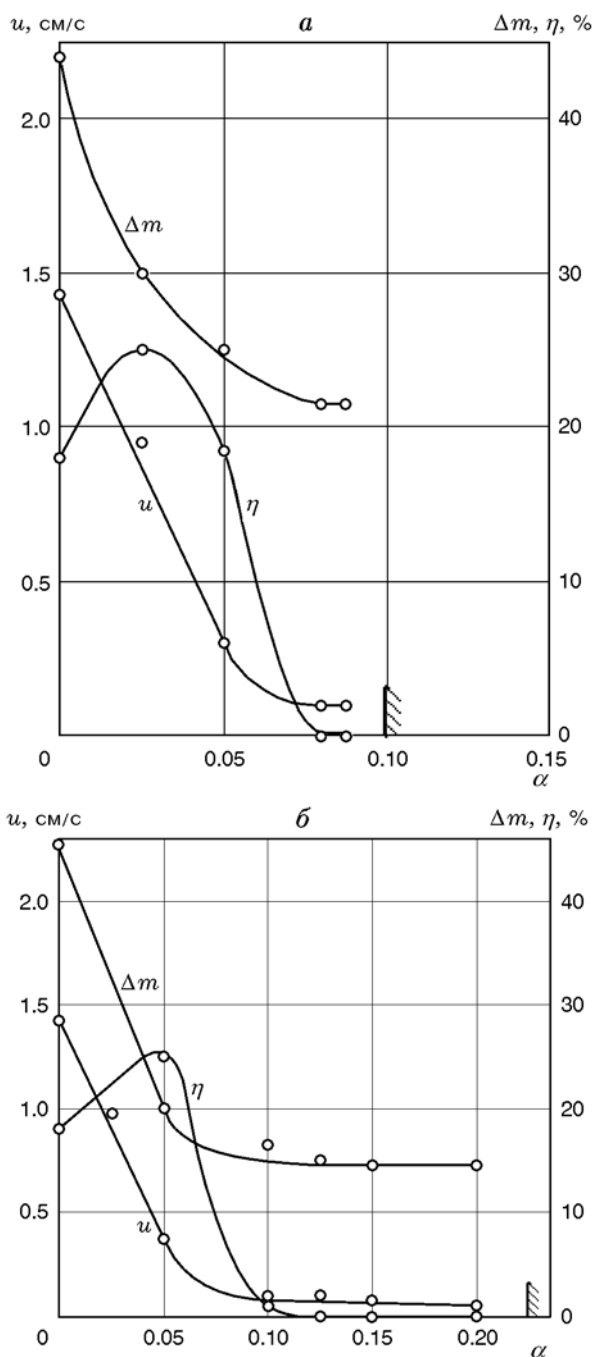


Рис. 2. Влияние содержания хлорида аммония в исходной смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al} + \alpha\text{NH}_4\text{Cl}$  (а) и гидрокарбоната натрия в смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al} + \alpha\text{NaHCO}_3$  (б) на скорость горения, относительную массу металлического слитка, относительную потерю массы и концентрационный предел горения

горения на участке  $0 < \alpha < 0.05$ . При дальнейшем увеличении содержания соли в исходной смеси скорость горения меняется незначительно. Для железоалюминиевого термита с добавкой 20 % гидрокарбоната натрия зафиксирована минимальная скорость горения 0.05 см/с, а в случае введения хлористого аммония — 0.1 см/с. Концентрационный предел скорости горения смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al} + \alpha\text{NaHCO}_3$  достигается при содержании 25 % гидрокарбоната натрия. Характерной особенностью горения железоалюминиевого термита с добавкой хлорида алюминия является узкая по содержанию соли область горения. При введении в железоалюминиевый термит 10 % хлорида аммония достигается концентрационный предел скорости горения.

Малая добавка соли в железоалюминиевый термит ( $\alpha \leq 2.5$  % по массе) приводит к росту выхода металлической фазы в слиток (см. рис. 2). При большем содержании выход металлической фазы падает.

Проведенные эксперименты показали существенное влияние добавок солей хлористого аммония и гидрокарбоната натрия на скорость горения термитной смеси. Эффект от введения хлорида в несколько раз превосходит эффект от введения в качестве разбавителя оксида алюминия, который наиболее часто используют для понижения температуры горения термитных смесей [4].

По-видимому, причиной понижения скорости горения является пиролиз солей хлорида аммония и гидрокарбоната натрия. Начиная с 338 °С хлорид аммония возгоняется с одновременным разложением на аммиак и хлороводород:  $\text{NH}_4\text{Cl} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$  [5]. В свою очередь, разложение гидрокарбоната натрия идет в несколько стадий. При температурах  $60 \div 200$  °С гидрокарбонат натрия распадается на карбонат натрия, углекислый газ и воду:  $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . При дальнейшем нагревании до 1000 °С идет распад карбоната на оксид натрия и углекислый газ:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , а далее оксид натрия при температуре 1275 °С возгоняется [6]. Как показал эксперимент, привнесенные газообразные продукты пиролиза солей не оказывают существенного влияния на фазоразделение (см. рис. 2).

Введение солей хлорида аммония и гидрокарбоната натрия в железоалюминиевый термит приводит к аномальной зависимости вы-

хода металлической фазы в слиток. В обоих случаях выход металлической фазы проходит через максимум. По-видимому, такая зависимость как в первом, так и во втором случае обусловлена понижением вязкости расплава продуктов синтеза, при котором создаются условия для максимального выхода металлической фазы в слиток в условиях понижения температуры горения. Причем создание благоприятных условий понижения температуры ликвидуса расплава, как следует из [5–7], обусловлено образованием промежуточных соединений железа (в том числе  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaFeO}_2$ ), имеющих температуру плавления значительно ниже, чем у оксида алюминия.

Резюмируя результаты, можно утверждать, что введение хлорида аммония и гидрокарбоната натрия в железоалюминиевый термит существенно влияет на скорость и концентрационные пределы горения. Установлена аномальная зависимость выхода металлической фазы в слиток от степени разбавления исходной смеси газифицирующимися добавками солей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 255, № 1. — С. 120–124.
2. Ляпишев Н. П., Плинер Ю. Л., Лаппо С. И. Аллюминотермия. — М.: Металлургия, 1978.
3. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972.
4. Shiryaev A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach // Intern. J. of SHS. — 1995. — V. 4, N 4. — P. 351–362.
5. Глинка Н. Л. Общая химия. — М.: Химия, 1985.
6. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1981.
7. Борисов В. А., Крайденко Р. И., Чегринцев С. Н. Взаимодействие сульфида железа (II) и оксида железа (III) с хлоридом аммония и идентификация продуктов реакций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2010. — Т. 53, № 9. — С. 25–27.