УДК 669.168

ГОРЕНИЕ СМЕСИ АЛЮМИНИЯ С ТИТАНСОДЕРЖАЩИМ СЫРЬЕМ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК

Г. И. Ксандопуло, О. Я. Исайкина, А. Н. Байдельдинова

Институт проблем горения, 480012 Алматы, Kasaxcтaн, ksand@nursat.kz

Представлена модель газофазной составляющей процесса горения алюминия в смеси с оксидами металлов. На примере восстановления титана из оксида показано, что образующийся при этом атомарный кислород способствует газофазному окислению алюминия и снижению выхода металла. Изучено влияние графита, активированного угля и дизельного топлива на скорость и температуру волны горения. В системе «оксид титана — оксид железа — алюминий — углеродсодержащие добавки» наблюдали две волны — холодную и горячую. Углеводородные добавки ингибируют реакцию окисления алюминия кислородом воздуха в первой волне, а графит и активированный уголь играют такую же роль во второй волне в реакции восстановления титана. Экспериментальным путем получено подтверждение того, что действие добавок увеличивает количество алюминия, расходуемого непосредственно на восстановление титана во второй волне, благодаря чему возрастает экзотермичность процесса.

Ключевые слова: горение, фронт волны, сплавы титана, высокотемпературный синтез, вытеснение алюминия, углеродные добавки.

ВВЕДЕНИЕ

Алюмотермическое горение в оксидных системах относится к процессам самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. Феноменология горения алюминия в смесях с оксидами металлов имеет сходные черты с горением конденсированных и газовых систем, обусловленных двумя конкурирующими механизмами его окисления: низкотемпературным и высокотемпературным [2]. Степень вклада каждого из них в макрокинетические характеристики процесса определяется заданными условиями горения, концентрацией топлива и окислителя, температурой, давлением, содержанием примесей. Особенностью открытых систем СВС является то, что взаимодействие указанных механизмов протекает на фоне газофазного горения алюминия с кислородом, присутствующим в объеме порошка в адсорбированном и свободном состояниях, а также поступающим из окружающего пространства в ходе распространения волны СВС. В связи с этим в рассматриваемом случае во взаимодействии двух механизмов следует учесть и третий — газофазное горение алюминия.

Актуальность задачи о выгорании алюминия определяется теоретическим и практическим значением. В ходе внепечного процесса наблюдаются потери восстановителя, которые могут быть обусловлены участием в реакциях газофазного компонента. В связи с этим представляется полезным исследование основных особенностей СВС, протекающего в сопровождении газофазного горения алюминия.

Рассмотрим сокращенную кинетическую схему горения алюминия в смеси с оксидом восстановленного металла и кислорода [2]:

$$Al_2(\Gamma) \iff 2Al - 169 \text{ кДж/моль},$$
 (0)
 $Al_2(\Gamma) + O_2 \iff Al_2O + O$

$$-97,11$$
 кДж/моль, (1)

$${
m Al} + {
m O}_2
ightarrow {
m AlO} + {
m O} \ - 13.6 \ {
m кДж/моль}, \ \ (2)$$

$$Al_2 + O \rightarrow AlO + Al$$
 — 343,37 кДж/моль, (3)

$$AlO + O \rightarrow (O=)AlO$$

$$-390,44 \text{ кДж/моль},$$
 (4) AlO + O₂ \rightarrow (O=)AlO + O

$$AlO + O_2 \rightarrow (O=)AlO + O$$
 — $100,85 \text{ кДж/моль},$ (5) $Al_2O + O \rightarrow 2AlO$

$$-29 \text{ кДж/моль},$$
 (6)
AlO + (O=)AlO \rightarrow Al₂O₃

$$AIO + (O=)AIO \rightarrow AI_2O_3$$

— 1513,18 кДж/моль, (7)

$$Al + MeO \Leftrightarrow AlO + Me - Q,$$
 (8)

$$Me + O_2 \Leftrightarrow MeO + O - Q,$$
 (9)

$$Me + O \Leftrightarrow MeO \qquad -Q.$$
 (10)

Из схемы следует, что генерация кислорода в ходе реакции окисления алюминия открывает канал убыли восстановленного металла и тем самым воздействует на равновесия реакций (8)—(10).

Концентрация атомов кислорода в стационарной волне CBC описывается выражением

$$[\mathcal{O}] = \frac{[\mathcal{O}_2](K_1[\mathcal{A}l_2] + K_2[\mathcal{A}l] + K_5[\mathcal{A}l\mathcal{O}] + K_9[\mathcal{M}e])}{K_3[\mathcal{A}l_2] + K_4[\mathcal{A}l\mathcal{O}] + K_6[\mathcal{A}l_2\mathcal{O}] + K_{10}[\mathcal{M}e]}$$

(где K_i — константы равновесия реакций (1)—(6), (9), (10)), откуда следует, что поставленная задача сводится к подавлению реакций (1)—(6) и (9), (10). В условиях высокотемпературной волны выход металла [Ме] ограничен дефицитом алюминия по реакции (8), концентрацией атомов и молекул кислорода по реакциям (9), (10).

Стационарная мольная доля атомов кислорода при газофазном горении алюминия в квазиабатических условиях при $p = 0.1 \text{ M}\Pi \text{a}$ достигает 0,137 [3], а мольная доля кислорода составляет лишь $2.7 \cdot 10^{-2}$. В волне горения рассматриваемой выше системы рост концентрации атомов кислорода при такой же температуре, что и в [3] (T = 3000 K), сдерживается потреблением их молекулами газообразного алюминия, промежуточных оксидов и восстановленного металла. С другой стороны, реакции диалюминия и алюминия (1)–(5) и восстановленного металла (9) поддерживают концентрацию атомов кислорода. Поэтому введение в систему веществ, которые в условиях первой волны могли бы связать молекулярный и атомарный кислород, представляется эффективной мерой для сокращения расхода алюминия. Реакции окисления продуктов пиролиза углеводородов (RH) могут быть наиболее действенными, так как в их состав входят водород и углеводородные осколки, которым, как следует из [4], присущи самые высокие значения констант скорости взаимодействия с атомами, а также с молекулярным кислородом при температурах первой волны.

Целью данной работы является исследование способов торможения реакций, ведущих к потере алюминия, а также качественная оценка доли газофазной стадии окисления алюминия в СВС в общем механизме его конверсии. В качестве добавок, кроме дизельного топлива, исследованы также графит и активированный уголь, менее активные в реакциях с кислородом, но обладающие свойством вступать в реакцию восстановления оксидов металлов при более высоких температурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В связи с тем, что предварительный подогрев смеси положительно влияет на выход продуктов реакции, для решения поставленной задачи отдельные эксперименты проводились в печи. Для измерения скорости и температуры во фронте волны горения образцы готовили в виде таблетки, поскольку такая форма обеспечивает большую поверхность при малой массе, а также постоянную плотность. В качестве исходных материалов использовалась шихта на основе титансодержащих промышленных отходов (примерный массовый состав: 85.0 % TiO₂, $6.5 \% \text{ FeO}, 0.01 \% \text{ S}, 2 \% \text{ MgO}, 1.1 \% \text{ SiO}_2,$ $3.5 \% V_2O_5, 0.2 \% Fe_2O_3, 0.89 \% Ca(OH)_2, 0.8 \%$ Al₂O₃) с добавлением оксида железа, алюминия марки ПА-4, флюса. Присадка оксида железа вводилась для повышения температуры реакции восстановления оксида титана, находящегося в отходах производства.

Взвешенные шихтовые материалы (массовое соотношение: отходы — $48.5 \div 65.0$ %; оксид железа — $4.0 \div 20.0$ %; алюминий — $26.3 \div 31.0$ %; плавиковый шпат — $4.0 \div 5.2$ %) тщательно перемешивали, затем спрессовывали в таблетки диаметром 50 мм и толщиной 10 мм. Общая масса таблетки 40 г. Для измерения температуры и скорости волны горения прессованных образцов использовали вольфрамрениевые термопары П-образной формы, запрессованные в таблетки. Концы термопар выводили на шлейфовый осциллограф. Подготовленные образцы помещали в печь, нагретую до температуры $1073 \div 1173$ К.

Во внепечных экспериментах составы массой 300 г засыпали в чашу из необожженного фарфора, в боковой поверхности которой просверливали два отверстия, в них помещали вольфрам-рениевые термопары, соединенные с осциллографом.

Остановку волны горения осуществляли перемещением образца из печи на холодную металлическую поверхность.

Количество алюминия, оставшегося после первой волны горения, определяли по объему выделившегося водорода при помещении образца в щелочь.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследовалось влияние содержания алюминия в образце на процесс зарождения волны

Сгоревшая часть образца ($\approx 20~\mathrm{r}$)				Несгоревшая часть образца ($\approx 20~\mathrm{r}$)					
M_0		M_{rest} , r	ΔM , Γ	М ₀ , г	m_0'	M_{calc} , г	T, K	U, cm/c	
Γ	%	70317		3, -		- Care, -			
6,1	31	0,23	1,86	6,2	10,3	12,2	1555	0,08	
5,26	26,3	0,2	1,52	5,26	8,8	10,32	1550	0,028	
5,0	25	0,19	1,46	5,0	8,35	9,81	1545	0,026	
2,0	10	0,076	0,52	2,0	3,34	3,92	1540	0,023	
0	0	0	0	0	0	0	1470	0,017	

 ${\rm Ta}\,{\rm б}\,{\rm л}\,{\rm и}\,{\rm ц}\,{\rm a}\,\,{\rm 1}$ Распределение алюминия в образцах после остановки «холодной» волны горения

 Π р и м е ч а н и е. M_0 — начальное содержание алюминия, M_{rest} — его остаточное содержание, ΔM — масса Al, сгоревшего в обеих частях образца, m_0' — фактическая масса Al после остановки волны горения во второй половине образца, M_{calc} — ожидаемая масса Al без учета его сгоревшей части, T — температура первой волны, U — ее скорость.

горения. С этой целью количество восстановителя постепенно уменьшали от стехиометрического до нуля.

В отсутствие алюминия наблюдался небольшой разогрев таблетки, обусловленный вероятным взаимодействием

$$4\text{FeO} + V_2O_5 = 2\text{Fe}_2O_3 + V_2O_3,$$
 (11)

а также фазовым переходом оксида титана из анатазной формы в рутильную с тепловым эффектом $\Delta H_f = 842~\mathrm{kДж/моль}.$

В ходе реакции в зависимости от количества алюминия в системе наблюдалось прохождение одной или двух волн горения. Первая волна зарождалась у краев образца через $1 \div 5$ мин после того, как его помещали в печь. Волна двигалась со скоростью $0.02 \div 0.08$ см/с. Максимальная температура в волне горения 1555 К. Вторая волна горения зарождалась в центральной части таблетки после завершения прохождения первой волны и проходила образец в обратном направлении. В течение нескольких секунд ее температура достигала 3000 К. После завершения прохождения первой волной половины образца горение останавливалось замораживанием. Анализ показал, что количество алюминия по образцу изменилось. В расчете на половину таблетки концентрация алюминия за фронтом составила 1 %, а перед ним — 44 %, что выше начального в ≈ 1.7 раза. В табл. 1 приведены данные анализа замороженных проб: вычисленная доля сгоревшего алюминия, наблюдаемая скорость волны горения и ее температура. Приведена также температура волны в отсутствие алюминия. Значение последней также рассчитывалось на основе теплового эффекта превращения анатазной формы оксида титана в рутильную в расчете на половинную мольную долю анатазной формы в исходном составе пробы ($\approx 0,334$ моль) и с учетом температуры печи (1070 K). Из полученных данных видно, что температура и скорость волны горения зависят от количества сгоревшего алюминия. Доля алюминия, вытесненного фронтом, во всех случаях не превышает среднего общего содержания более чем в 1,7 раза.

Указанное в табл. 1 количество окисленного алюминия не следует относить равным образом к обеим частям пробы. Наблюдения за воспламенением пробы показали, что во всех случаях горение начинается со стороны задней стенки муфельной печи, затем фронт распространяется по окружности образца. Из-за того, что форма фронта горения вытянутая (эллипсоподобная) в момент остановки волны количество несгоревшей части образца со стороны дверки печи всегда несколько больше, чем с противоположной стороны. Небольшой температурный градиент достаточен для начала процесса фазового перехода, к которому, вероятно, присоединяется реакция (11). Но в отсутствие данных о глубине протекания этой реакции можно лишь полагать, что различие между рассчитанной температурой (1331 К) и наблюдаемой (1470 К) обусловлено вкладом этой реакции.

В ходе экспериментов выяснилось, что возникновение второй волны тесно связано с прохождением первой. В условиях возросшей тем-

пературы образца начинает реализовываться цепь реакций (1)–(10). Вторая волна, возникающая в условиях избытка алюминия, движется в обратную сторону, вытесняя алюминий в обедненную зону образца по порам, дополнительно сформированным переходом оксида титана из анатазной формы в рутильную.

В ходе процесса СВС могут возникать сложные явления, связанные с массопереносом (диффузия компонентов, их просачивание по порам и т. п.) [5-7]. Теоретические расчеты, проведенные с целью изучения перемещения жидкой фазы по капиллярным каналам при СВС порошковых материалов [8], показали, что движение потока вдоль стенок и движение внутри канала противоположно направлены. Экспериментальные данные подтверждают на макроуровне направленную миграцию жидкой фазы в более холодную часть детали при спекании пористых прессовок в ходе первой волны СВС. Ей противостоит встречное движение газов [9]: при горении слоя пористого вещества регистрируется снижение давления в глубине слоя. На основе наблюдаемого эффекта «поршня» можно полагать, что в нашем случае при концентрации алюминия в образце 31 % и выше заметная роль может принадлежать процессу переноса по порам, ведущему к потере энтальпии из зоны фронта. Вследствие большого значения коэффициента переноса по порам (Λ) , родственного коэффициенту диффузии в газовых пламенах, процесс передачи энтальпии из зоны фронта в свежую смесь окажется преобладающим. Поэтому отношение $\Lambda/æ$ (æ — температуропроводность) характеризует феноменологическую сторону явления. По своей сути это число Льюиса сходно с числом Льюиса в газовых пламенах:

$$Le = \Lambda/æ$$
,

где $\alpha = \lambda/\rho c_p$, λ — теплопроводность, ρ — плотность, c_p — теплоемкость смеси при постоянном давлении.

Коэффициент Λ , по аналогии с коэффициентом диффузии, будем использовать для характеристики переноса расплавленного компонента реакционной смеси в пределах первой волны:

$$\Lambda = f(\eta, T_0, U),$$

где η — вязкость расплава, T_0 — начальная температура, U — скорость первой волны горения.

Достигаемые значения Λ обеспечивают отток жидкого алюминия из зоны сравнительно медленной реакции. При этом Λ зависит от активности добавки, ингибирующей реакции (1)–(6). В случае, когда скорость реакции равна нулю (W=0), уравнение теплопереноса имеет вид

$$\frac{d^2T}{dx^2} - U\frac{dT}{dx} = 0.$$
(I)

Аналогично при W=0 уравнение непрерывности распространяющейся волны запишется в виде

$$\frac{d}{dx}\Lambda \frac{dn}{dx} - U\frac{dn}{dx} = 0,$$
 (II)

где n — количество молей алюминия, вступивших в реакцию. Граничные условия:

$$x = -\infty$$
, $n = 0$: $T = T_0$; $x = 0$, $n = n_0$: $T = T_h$.

Здесь T_b — температура горения.

Решения этих уравнений при данных граничных условиях аналогичны решению Михельсона, описывающему в данном случае распределение алюминия и температуры перед фронтом первой волны:

$$n_x \approx n_0 \exp(UX/\Lambda),$$
 (III)

$$T_x \approx T_0 + (T_b - T_0) \exp(UX/\Lambda).$$
 (IV)

Выражения (III) и (IV) являются приближенными, так как, кроме сделанных допущений, замена коэффициента диффузии коэффициентом переноса в уравнении непрерывности в одномерном виде сопряжена с погрешностью. Из (III) и (IV) находим расстояние, на котором n уменьшается в e раз:

$$X = -\Lambda/U_0$$
,

а также расстояние, на котором разность температуры уменьшается в e раз:

$$X = \frac{\lambda}{U_0 c_p \rho},$$

где U_0 — начальная скорость. На этом расстоянии

$$T_X = 0.366(T_b - T_0) + T_0,$$

так что при $T_b=1550~{
m K}$ и $T_0=1090~{
m K}$ будем иметь $T_X=1260~{
m K}.$

Определив из эксперимента точку X, в которой n уменьшается в e раз, и зная скорость первой волны, оценим коэффициент переноса по порам

$$\Lambda = XU_0$$
.

Зная величину Λ , можно найти массу Δm жидкости, вытесняемой распространяющейся волной. Действительно, если в единице объема образца исходное количество алюминия равно M_0 , то в точке X перед фронтом волны количество алюминия, прошедшее в жидком виде через единицу площади фронта за характерное время реакции τ , изменится на величину:

$$\Delta m = M_0 \tau \Lambda X = M_0 \tau U_0 X^2.$$

Таким образом, общий баланс массы алюминия в промежутке времени τ после прохождения первой волны таков:

$$M_0 = m_0' + \Delta m + \Delta M = m_0' + M_0 X^2 U_0 \tau + \Delta M,$$

$$\Delta M = M_0(1 - X^2 U_0 \tau) - m_0',$$

где ΔM — масса алюминия, израсходованного в ходе газофазного окисления, после первой волны; m_0' — масса алюминия в единице объема, оставшаяся после первой волны (см. табл. 1).

Потери алюминия зависят от характеристической суммы времен реакций (0)–(9) и структуры прифронтовой (низкотемпературной) части волны горения, определяющей глубину X проникновения алюминия. Величина ΔM характеризует вклад газофазной составляющей общего механизма конверсии алюминия. Тепловой эффект газофазного окисления алюминия в количестве, указанном в табл. 1, достаточен для устойчивого прохождения первой волны.

Для проверки этого предположения проводились эксперименты с введением добавок в реакционную смесь, активно влияющих на реакции (1)–(10): графит, активированный уголь и дизельное топливо. Константы скоростей их взаимодействия с атомарным кислородом при постоянной температуре находятся в соотношении $k_1 > k_2 > k_3$, где k_1 — суммарная константа скорости реакции для дизельного топлива, k_2 — для активированного угля, k_3 — для графита.

Влияние добавок на характеристики процесса исследовались на прессованных образцах

 $T\,a\,6\,\pi\,n\,q\,a\,2$ Влияние вводимых добавок на количество оставшегося алюминия в образце после остановки «холодной» волны горения

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Добавка к образцу	Масса оставшегося Al, г		
Без добавки	0,23		
Активированный уголь:			
1 %	0,25		
2 %	1,59		
Дизельное			
топливо:			
1 %	2,13		
2%	2,24		
Графит:			
1 %	2,78		
2~%	3,78		

с содержанием алюминия в системе 31 %, эксперименты проходили в печи. При введении в шихту не более $1 \div 5 \%$ добавок (от массы шихты) наблюдалось прохождение двух волн горения. При увеличении содержания добавок выше 5~% в образце проходила только одна волна горения. Характер зарождения первой волны и ее переход во вторую такой же, как и в образцах без использования добавок. Установлено, что в той части образца, где прошла только одна волна горения, количество непрореагировавшего алюминия в зависимости от вида и количества вводимых добавок различно. Результаты полученных экспериментов приведены в табл. 2, откуда следует, что в присутствии добавок сохраняется большее количество алюминия, чем без них. При введении в смесь 2 % графита сохраняется максимальное количество непрореагировавшего алюминия после прохождения первой волны — 3,78 г. Возможно, это связано с тем, что графит выступает в роли восстановителя в ходе прохождения первой волны горения, и это способствует сохранению активного алюминия для реакции восстановления титана во второй волне горения.

На рис. 1, 2 показано влияние вводимых добавок на макрокинетические параметры системы. Добавки в различной степени увеличивают температуру образца с последующим переходом на плато (см. рис. 1). Из полученных данных видно, что рост температуры распространяющейся волны соответствует приве-

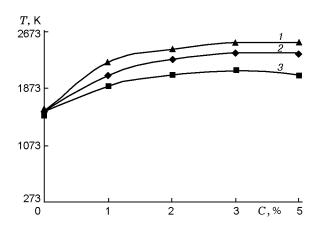


Рис. 1. Влияние добавок на конечную температуру образца при $T_0=1100~{
m K}$:

1 — дизельное топливо; 2 — активированный уголь; 3 — графит

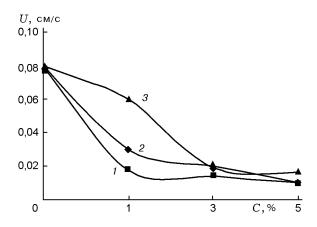


Рис. 2. Влияние добавок на скорость первой волны горения при $T_0=1100~{
m K}$:

1 — дизельное топливо; 2 — активированный уголь; 3 — графит

денной последовательности констант. Наоборот, скорость горения (см. рис. 2) при этом снижается в обратном порядке и соответственно росту количества добавки. При дальнейшем увеличении содержания добавок наблюдается только одна волна горения. На основе данных рис. 1, 2 можно полагать, что конкурирующие свойства вводимых добавок проявляются при температуре предварительного разогрева образца 1273 ÷ 1573 К. Увеличение количества добавки сверх 1,5 % практически не изменяет температуру процесса. Наблюдаемое плато является лишь свидетельством ингибирования окисления алюминия воздухом по реакциям (1)–(6). Количество поступающего кислорода в образец достигает соответствующего стационарного значения: минимального при добав-

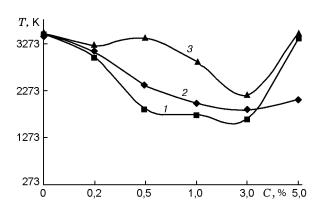


Рис. 3. Влияние добавок на конечную температуру образца при $T_0=293~{
m K}$:

1 — дизельное топливо; 2 — активированный уголь; 3 — графит

лении дизельного топлива и максимального в случае наиболее инертного из них — графита.

Одним из доказательств того, что атомарный и молекулярный кислород оказывают суммарное действие на окисление алюминия по газофазной составляющей горения в присутствии углеродсодержащих добавок, является тот факт, что при повышенных температурах взаимодействие углеводорода с атомарным кислородом протекает с активационным барьером не более 8 ккал/моль. Это существенно ниже активационного барьера реакции диалюминия с атомарным кислородом и тем более с молекулярным кислородом, поскольку для этих реакций необходим разрыв тройной связи.

Во внепечных экспериментах при импульсном зажигании смеси двухволновой процесс не реализуется, так как нет условий для фазового перехода и, следовательно, для окисления алюминия. При сжигании больших масс шихты меньшей плотности, т. е. с большим содержанием кислорода, вклад газофазной составляющей процесса возрастает пропорционально снижению насыпной плотности. Можно ожидать в связи с этим, что действие небольших масс добавок ($\approx 10^{-2}$ мольных долей) окажется наиболее эффективным в высокотемпературной волне.

На рис. 3, 4 представлены зависимости скорости и температуры волны горения при холодном зажигании смеси ($T_0=293~{\rm K}$). Отношение плотностей в таблетке и шихте составляет 1,49. Концентрация алюминия в шихте 26,3 %. Добавка 0,2 % дизельного топлива к шихте с малой плотностью снижает рост скорости волны приблизительно в 1,4 раза, т. е. на величину

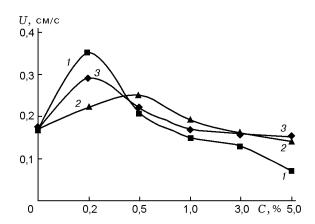


Рис. 4. Влияние добавок на скорость волны горения при $T_0=293~{
m K}$:

1 — дизельное топливо; 2 — активированный уголь; 3 — графит

отношения плотностей, что косвенно подтверждает значительный вклад газофазной составляющей процесса.

Мы предполагаем, что в нашем случае вторую волну горения по реакциям (8)–(10) восстановления рутила при температуре расплава $2600 \div 3000$ K можно представить в виде суммарного процесса, в котором следует рассматривать вероятные элементарные стадии:

$$Ti(=O)_2 + Al \rightarrow Ti(=O)OAl,$$
 (12)

$$\dot{\text{Ti}}(=\text{O})\text{O}\ddot{\text{Al}} + \text{Al} \rightarrow \ddot{\text{Ti}}(\text{O}\ddot{\text{Al}})_2,$$
(13)

$$\ddot{\text{Ti}}(O\ddot{\text{Al}})_2 + \text{Al} \rightarrow \ddot{\text{Ti}}O\ddot{\text{Al}} + \ddot{\text{Al}}O\ddot{\text{Al}}, \quad (14)$$

$$\ddot{\text{Ti}}(\text{OAl}) \to \text{Ti} + \ddot{\text{AlO}}.$$
 (15)

Реакции (12)–(15) являются фрагментом общей кинетической схемы восстановления титана. Она не исчерпывает механизм алюмотермического восстановления титана, поскольку, указывая на цепной характер процесса, не содержит реакций превращения радикалов.

Тем не менее присутствие в реакционной смеси радикалов [2] объясняет наибольшее влияние углеводородной добавки на скорость и температуру волны горения, так как в условиях предварительного прогрева образца от 1073 до 1273 К в продуктах пиролиза углеродсодержащих добавок всегда присутствуют водород, олефины и углеродный остаток. С учетом продуктов их окисления по приведенной выше суммарной схеме в газовой фазе могут быть атомы

кислорода, водорода и гидроксил. Рекомбинация этих частиц на радикалах реакций (12)—(15) существенно уменьшит количество актов зарождения цепи по реакции (12).

Таким образом, при зажигании без предварительного прогрева шихты распространяется лишь одна высокотемпературная волна. Влияние добавок в одноволновом высокотемпературном режиме проявляется иначе, чем в двухволновом. Примечательно, что уменьшение температуры в случае небольших количеств добавок дизельного топлива соответствует максимальному восстановлению оксида титана, что свидетельствует о их существенном влиянии на равновесие реакции (9). Влияние активированного угля менее эффективно, что сказывается в снижении выхода восстановленного металла. Минимальное влияние графита объясняется его инертным отношением к кислороду. Однако графит и активированный уголь в больших количествах (5 %) сами выступают как восстановители. Как видно из рис. 3, механизм влияния активированного угля и графита имеет двойственную природу. Их добавки в количестве 3 % снижают концентрацию кислорода, что видно по снижению максимума скорости на рис. 4. С увеличением концентрации добавок выше 3 % наблюдается резкий рост температуры (см. рис. 3), свидетельствующий о том, что данные компоненты шихты выступают в роли восстановителей.

В целом следует отметить, что выбор ингибиторов для решения поставленной задачи должен идти в направлении увеличения константы скорости реакции разложения самого ингибитора или продуктов его разложения.

выводы

Изучено горение смеси алюминия с титансодержащим сырьем в присутствии добавок в условиях предварительного нагрева печи и без него. При нагреве печи горение протекает в двухволновом режиме. Первая волна представляет фазовый переход оксида титана из анатазной формы в рутильную, тепловой эффект которого поддерживает частичное окисление алюминия. Основная масса алюминия выталкивается первой волной в область холодной части образца, вторая волна возникает после того, как первой волной пройден весь образец. Ее температура высока, так как концентрация алюминия при старте второй волны в 1,7 раз больше его начального количества. В условиях отсутствия нагрева печи наблюдается одна высокотемпературная волна.

Установлено, что введение в шихту активированного угля, графита и дизельного топлива положительно влияет на ход процесса горения. Эти добавки способны не только ингибировать реакцию окисления алюминия кислородом воздуха, но и участвовать в реакции восстановления титана. При предварительном подогреве системы введение добавок в шихту влияет на температуру и скорость распространения волны горения более существенно, чем в случае холодного зажигания. Сгорая в реакционном пространстве печи, добавки связывают кислород воздуха, что способствует эффективному использованию алюминия, повышению экзотермичности процесса и более полному протеканию реакции восстановления. Получено уравнение баланса алюминия в исходном образце, учитывающее перенос жидкого алюминия под действием движущейся волны горения. Влияние добавок на температуру и скорость горения оказалось противоположным в тот момент, когда добавки действуют как ингибиторы взаимодействия алюминия с кислородом. Подавляя газофазную составляющую механизма конверсии алюминия, эти ингибиторы повышают выход титана в ходе алюмотермического горения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Мержанов А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия, современные проблемы. М.: Химия, 1983.
- 2. Ксандопуло Г. И., Попелов П. Г. Общий анализ кинетической модели горения алюминия в смеси с оксидами металлов // Вестн. КазГУ. 2001. № 4 (24). С. 40–42.
- 3. Mark T., Swihart Laurent Cataire. Thermochemistry of aluminum species for combustion modeling from *Ab Initio* molecular orbital calculations // Combust. Flame. 2000. V. 210, N 121. P. 210–220.
- 4. **Кондратьев В. Н.** Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
- 5. **Коидзуми М.** Химия синтеза сжиганием. М.: Мир, 1998.
- 6. Makino A. Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process // Progress in Energy and Combust. Sci. 2001. N 27. P. 1–74.
- 7. Moore J. J., Feng J. H. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters // Prog. Mater. Sci. 1995. V. 39. P. 243–273.
- 8. Зазуля В. Д., Цветков В. В. О причинах миграции жидкой фазы в металлических порошковых материалах при СВС-консолидации // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 1. С. 60–65.
- 9. **Кондриков Б. Н.** Падение давления в слое пористого вещества при горении // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 1. С. 57–60.

 $\it Поступила$ в редакцию 27/III 2002 г., в окончательном варианте — 9/X 2003 г.