

УДК 544.452:669.891.9

## ЭФФЕКТ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ — ПАР ПРИ ГОРЕНИИ КАЛЬЦИЯ С ТРИФТОРИДОМ ЖЕЛЕЗА

А. А. Глазунов<sup>1</sup>, Ю. М. Максимов<sup>2</sup>, А. Н. Аврамчик<sup>2</sup>, Б. Ш. Браверман<sup>2</sup><sup>1</sup>Томский государственный университет, 634050 Томск, gla@niipmm.tsu.ru<sup>2</sup>Томский научный центр СО РАН, 634055 Томск, combustion2005@yandex.ru

Изучено горение модельной системы Ca—FeF<sub>3</sub>—Fe. Показано, что распространение фронта горения в системе Ca—FeF<sub>3</sub>—Fe носит очаговый характер. Перед фронтом возникают очаги воспламенения частиц кальция с последующим расширением зоны реакции до полного слияния очагов между собой и с возникновением новых центров воспламенения в зоне прогрева. Представлены зависимости температуры и скорости горения от степени разбавления железом и давления в системе. Выполнены термодинамические расчеты, проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных. При общей тенденции увеличения скорости горения с ростом давления обнаружено ее уменьшение, связанное с фазовым переходом пар — жидкость металлического кальция.

Ключевые слова: фторид железа, металлотермия, восстановление кальцием, горение, фазовый переход.

DOI 10.15372/FGV20200106

### ВВЕДЕНИЕ

Кальций нашел применение в технологии производства ряда редких и рассеянных элементов как восстановитель [1–3]. Однако изучению горения систем с кальцием до настоящего времени не уделялось должного внимания. Отчасти такое положение дел объясняется трудностями при работе с таким химически активным металлом, как кальций, отчасти — бытующим до сих пор мнением о второстепенном значении для металлотермии вопросов физики горения и невозможности «заглянуть» внутрь волны горения. Поэтому в имеющихся публикациях специфика кальциетермических процессов выявлена слабо. Так, при восстановительной плавке тяжелых металлов был исследован механизм горения кальция и сделан вывод, что процесс подчиняется общим закономерностям горения пиротехнических смесей [4]. При изучении горения пиротехнических смесей, содержащих кальций, те же авторы [5] пришли к заключению, что процесс подчиняется об-

щим закономерностям горения конденсированных смесей. Таким образом, создается впечатление, что у систем с кальцием отсутствуют специфические черты, отличающие их горение от горения других конденсированных составов.

В то же время известно, что температура кипения кальция ( $T_b = 1768$  К при давлении  $p = 0.1$  МПа [6]) сопоставима с температурой горения ( $T_{comb}$ ) смесей кальций + галогенид металла. Если сравнить температуры кипения таких металлов, как Mg, Ca и Al, в диапазоне давлений, представляющих практический интерес, то станет очевидным, что именно температура кипения кальция ( $1800 \div 3300$  К) совпадает с типичными для реакций горения температурами (рис. 1) [7].

В этом проявляется специфика кальциетермических реакций. Для одних и тех же систем в зависимости от условий температура горения  $T_{comb}$  может находиться либо ниже, либо выше температуры кипения  $T_b$  кальция. В первом случае кальций, находясь в зоне, непосредственно предшествующей фронту горения, будет испаряться только с поверхности частиц, во втором — кипеть в объеме, что отразится на характере горения. Обычной практикой в технологии кальциетермии является введение избытка восстановителя. Поэтому в процессе горения избыточный кальций в составе продуктов либо может присутствовать только в па-

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект № 0365-2018-002) для ТНЦ СО РАН с использованием результатов, полученных в ходе выполнения проекта в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

© Глазунов А. А., Максимов Ю. М., Аврамчик А. Н., Браверман Б. Ш., 2020.

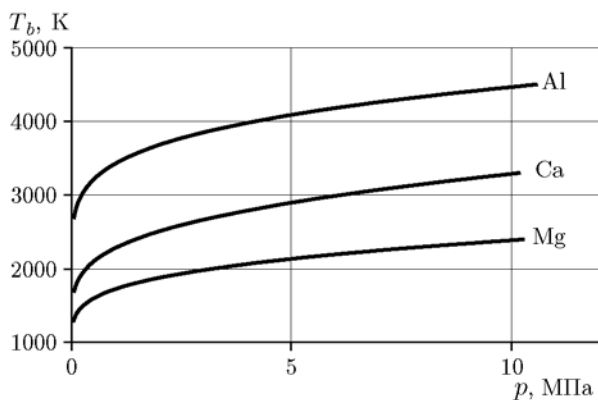
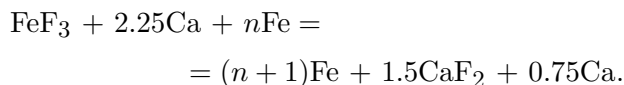


Рис. 1. Зависимость температуры кипения Al, Ca и Mg от давления [7]

ровой фазе, либо его пары будут находиться в динамическом равновесии с жидким кальцием. Температурой горения можно управлять, изменяя термичность смесей путем их разбавления балластными добавками, а управлять температурой кипения кальция, как температурой фазового перехода жидкость — пар, можно, изменяя давление.

Удобной моделью для изучения горения кальциетермических составов является система  $\text{FeF}_3\text{—Ca—}n\text{Fe}$ , где металлическое железо играет роль балластной добавки. Высокий тепловой эффект реакции взаимодействия  $\text{FeF}_3$  с кальцием позволяет изменять в широком диапазоне степень разбавления железом и вводить большой избыток кальция сверх стехиометрического количества, сохраняя при этом самораспространяющийся режим реакции.

Мы изучали составы с избытком кальция 50 %. Процесс восстановления в таком случае можно представить упрощенной схемой



Здесь  $n$  — коэффициент, показывающий количество балластной добавки в смеси. Степень разбавления железом вычислялась как  $x = n/(n + 1)$  — доля железа, вводимая в смесь в виде свободного Fe по отношению к его общему количеству.

Результаты исследования горения составов  $\text{FeF}_3\text{—Ca—Fe}$  частично были доложены на конференции [8]. Цель настоящей работы — изучение горения системы  $\text{FeF}_3\text{—Ca—Fe}$  и сравнение экспериментальных данных с данными термодинамических расчетов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Исходными компонентами были порошки российского производства: железо ПЖ-2 (ГОСТ 9849-86); кальций сферический с диаметром частиц  $0.5 \div 2.0$  мм, изготовленный Чепецким механическим заводом; фторид  $\text{FeF}_3$ , произведенный Сибирским химическим комбинатом методом фторирования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  анодным газом, состоящим из  $92 \div 94$  % фтора и  $4 \div 7$  % (по объему) фтористого водорода [9]. Степень фторирования  $\text{FeF}_3$  — 95 %. Массовое содержание Fe в  $\text{FeF}_3$  составляло  $47.9 \pm 0.1$  %. Состав рабочих смесей приведен в табл. 1.

Исходные смеси прессовали в цилиндрические образцы диаметром 20 мм до относительной плотности  $\rho/\rho_0 = 0.75 \pm 0.03$ . Массу навесок варьировали в диапазоне  $35.6 \div 51.6$  г. Опыты проводили в среде аргона при давлениях 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2 МПа в бомбе постоянного давления, описание которой дано в [10]. Смесью поджигали электроспиралью, изготовленной из молибденовой проволоки диаметром 0.5 мм. Скорость и характер горения регистрировали кинокамерой «Красногорск» (24 кадр/с), температуру — вольфрам-рениевой термопарой W-5%Re/W-20%Re (диаметр 200 мкм) с записью сигнала через усилитель Ф 1510 на осциллограф Н 145.

Современные программные комплексы термодинамических расчетов позволяют рассчитывать адиабатическую температуру горения и равновесный состав продуктов в многокомпонентных химически реагирующих системах [11, 12]. Расчеты в настоящей работе проведены с использованием программного комплекса TERRA [13].

Таблица 1

Состав рабочих смесей  
и степень их разбавления железом

Номер состава	$\text{FeF}_3$	Ca	Fe	Степень разбавления железом, %
1	100	81.5	175	78.5
2	100	81.5	244	83.5
3	100	81.5	335	87.5

Примечание. Состав смесей приведен в относительных единицах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинорегистрация и визуальные наблюдения процесса горения показали, что при  $p = 0.1$  МПа имеет место сильное задымление внутреннего пространства бомбы, что указывает на интенсивное испарение компонентов в реакционной зоне. По мере увеличения давления задымленность уменьшается, и при  $p = 1.6$  МПа на кинокадрах становятся различимы детали взаимодействия металлического кальция с  $\text{FeF}_3$  (рис. 2).

На первом кадре видна только раскаленная электроспираль, на последующих видны очаги горения, возникающие на более темном фоне в непосредственной близости от высокотемпературной зоны. Киносъемка показывает, что самораспространяющийся режим процесса реализуется в результате очагового воспламенения частиц кальция с последующим расширением зоны реакции до полного слияния очагов между собой и с возникновением новых центров воспламенения в зоне прогрета.

Очевидно, что температура темных участков ниже, чем очагов. Кальций, испаряясь, вступает в восстановительный процесс. Его пары, распространяясь по смеси и реагируя с  $\text{FeF}_3$ , создают микрообласти локального перегрева, видимые как участки с более ярким свечением.

Данные измерения средней линейной скорости фронта  $u_{comb}$  и температуры горения  $T_{comb}$  представлены на рис. 3. Сплошной линией показана зависимость температуры кипения кальция от давления [7], штриховыми — предполагаемое изменение  $u_{comb}$  и  $T_{comb}$ . Экспериментальные точки получены путем осреднения 12 значений  $T_{comb}$  и 5 значений  $u_{comb}$  из прове-

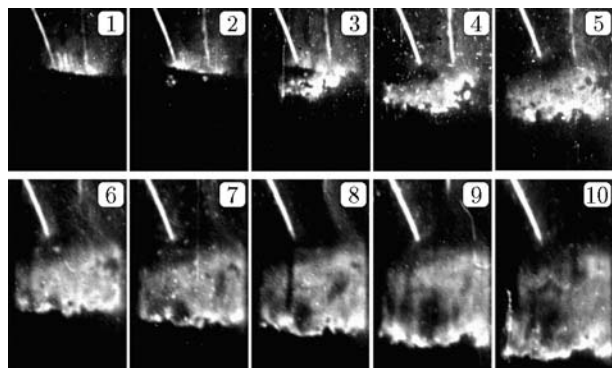


Рис. 2. Покадровая развертка процесса распространения фронта горения при  $p = 1.6$  МПа

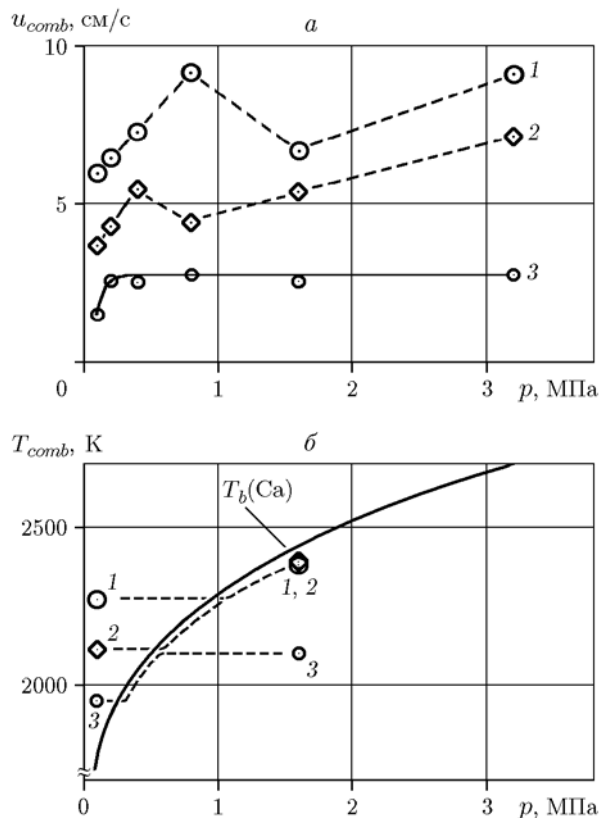


Рис. 3. Скорость (а) и температура горения (б) составов  $\text{FeF}_3$ —Ca—Fe в зависимости от давления:

степень разбавления железом: 1 — 78.5 %, 2 — 83.6 %, 3 — 87.5 %

денных параллельно опытов на каждую из этих величин.

Из рис. 3,а видно, что зависимость  $u_{comb}(p)$  имеет три характерных участка. На первом участке наблюдается рост  $u_{comb}$  с повышением давления. Причем для состава 3 с наибольшим разбавлением железом этот рост прекращается при  $p = 0.2$  МПа, для состава 2 с промежуточным разбавлением — при  $p = 0.4$  МПа, для состава 1 с минимальным разбавлением — при  $p = 0.8$  МПа. Измеренные температуры горения при  $p = 0.1$  МПа для всех трех составов находятся выше температуры кипения кальция, и, пока соблюдается условие  $T_{comb}/T_b(\text{Ca}) > 1$ , рост скорости горения обусловлен в основном увеличением концентрации реагирующих веществ с ростом давления.

На втором участке зависимости  $u_{comb}(p)$  скорость горения падает с ростом давления. Этот эффект выражен сильнее у состава 1, слабее — у состава 2 и не наблюдается у состава 3.

На третьем участке скорость  $u_{comb}$  вновь повышается с ростом давления для составов 1 и 2, а для состава 3 остается неизменной.

Наблюдаемым особенностям  $u_{comb}(p)$  можно дать следующее объяснение. При повышении давления температура кипения кальция  $T_b$  достигает температуры горения  $T_{comb}$  (для каждого из составов — свое значение давления). Если до этого весь избыточный кальций находился в паровой фазе, то при условии  $T_{comb}/T_b(\text{Ca}) \leq 1$  часть кальция остается в конденсированной фазе, так как тепла реакции становится недостаточно для его полного испарения. Температура фазового перехода жидкость — пар будет ограничивать температуру горения, и она станет «подстраиваться» под температуру кипения кальция. Это объясняет экспериментальный результат совпадения значений  $T_{comb}$  составов 1 и 2 при  $p = 1.6$  МПа. Состав 3 при этом давлении имеет более низкую температуру  $T_{comb} \approx 2100$  К, поскольку он самый низкокалорийный и его энергетические возможности для повышения температуры уже исчерпаны. Скорость горения составов 1 и 2, способных «подстраиваться» под температуру кипения кальция, растет с ростом давления в силу повышения  $T_{comb}$ , а для состава 3, исчерпавшего возможности для повышения  $T_{comb}$ , остается неизменной.

Экспериментальные измерения  $T_{comb}$  требуют существенных затрат материалов и времени. Поэтому представляет интерес расчет  $T_{comb}$  с использованием программ термодинамического моделирования, сравнение расчетных и опытных данных, выяснение причин расхождения при его наличии и внесение необходимых поправок.

Расчеты выполнены для тех же составов 1–3, что приведены в табл. 1. Поскольку зависимость давления насыщенного пара кальция от температуры близка к экспоненциальной, выбор значений давления удобнее проводить не через равные промежутки, а в геометрической прогрессии. Тогда температуры, соответствующие кипению кальция, будут находиться примерно на равных расстояниях друг от друга.

Результаты расчетов приведены в табл. 2, откуда видно, что расчетные значения  $T_{ad}$  находятся намного ниже измеренных величин  $T_{comb}$ .

Возникает вопрос, какими причинами вы-

Таблица 2  
Измеренные ( $T_{comb}$ ) и расчетные ( $T_{ad}$ ) температуры горения смесей 1–3

Номер состава	$T_{comb}$ , К	$T_{ad}$ , К
$p = 0.1$ МПа		
1	$2270 \pm 50$	2022
2	$2110 \pm 50$	1810
3	$1950 \pm 50$	1763
$p = 1.6$ МПа		
1	$2380 \pm 50$	2354
2	$2390 \pm 50$	2055
3	$2100 \pm 50$	1810

звано столь существенное различие температур  $T_{ad}$  и  $T_{comb}$ . Детальный анализ возможных причин такого расхождения выходит за рамки настоящей работы. Остановимся лишь на некоторых наиболее очевидных фактах.

В программе TERRA заложена база данных свойств веществ, взятых из справочной литературы. Так, для  $\text{FeF}_3$  стандартная энтальпия образования равна  $-8777$  кДж/кг или  $-990.4$  кДж/моль. Эти данные относятся к чистому  $\text{FeF}_3$ , в котором массовое содержание F равно 50.5 %, а Fe — 49.5 %. Однако по документации Сибирского химического комбината использованный нами  $\text{FeF}_3$  содержал 47.9 % Fe и был фторирован только на 95 %. Оставшиеся 5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вошли в состав продукта в качестве примеси. Эта примесь придала продукту светло-кремовый цвет. Но содержание Fe в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  равно  $\approx 70$  %. Следовательно, такой  $\text{FeF}_3$  с 5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  должен содержать 50.5 % Fe. Более низкое содержание железа 47.9 % свидетельствует о присутствии, кроме  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , других примесей.

Состав ряда партий фторида  $\text{FeF}_3$  (производство Сибирского химического комбината) изучен методом рентгеновской дифрактометрии и другими методами в [14]. В частности, были обнаружены примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Среда, в которой проводилось фторирование  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , содержит очень сильные окислители. В [15] показано, что в окислительной среде могут образовываться соединения Fe с валентностью IV, V или VI. Поэтому нельзя исключать присутствие в техническом  $\text{FeF}_3$  фаз железа, содержащих больше фтора, чем это характерно для

FeF<sub>3</sub>. Присутствие в FeF<sub>3</sub> примесей приводит к тому, что энтальпия образования может существенно отличаться от справочного значения.

Корректировку расчетов можно провести путем введения в программу энтальпии образования FeF<sub>3</sub>, отличающейся от справочного значения. Но этот вариант искажает значения в базе данных программы, что нежелательно для ее последующего использования. Более уместен другой подход, когда, изменяя содержание Fe в смесях, получают расчетные значения  $T_{ad}$ , совпадающие с измерениями  $T_{comb}$  при  $p = 0.1$  МПа. Если при последующем росте давления расчеты  $T_{ad}$  совпадут с  $T_{comb}$ , измеренными при  $p = 1.6$  МПа, то зависимости  $T_{ad}(p)$  можно будет считать достоверными.

Возникает вопрос, какую массу Fe надо ввести в смеси, чтобы расчетные значения  $T_{ad}$  совпали с измеренными  $T_{comb}$  для составов 1–3. Для этого был проведен расчет зависимости  $T_{ad}$  от количества вводимого Fe: в составы, содержащие 100 г FeF<sub>3</sub> и 81.5 г Ca, включали от 50 до 400 г Fe. Приведенные на рис. 4 результаты показывают уменьшение  $T_{ad}$  по мере увеличения содержания Fe. Ряд горизонтальных плато на кривых — это области фазовых переходов жидкость — пар избыточного Ca и плавления Fe. Далее находим при  $p = 0.1$  МПа массы Fe, необходимые для совпадения  $T_{ad}$  с  $T_{comb}$ . Для этого из точек 2 270, 2 110, 1 950 К на оси температуры проводим горизонтальные линии до пересечения с кривой 4. Затем из точек пересечения

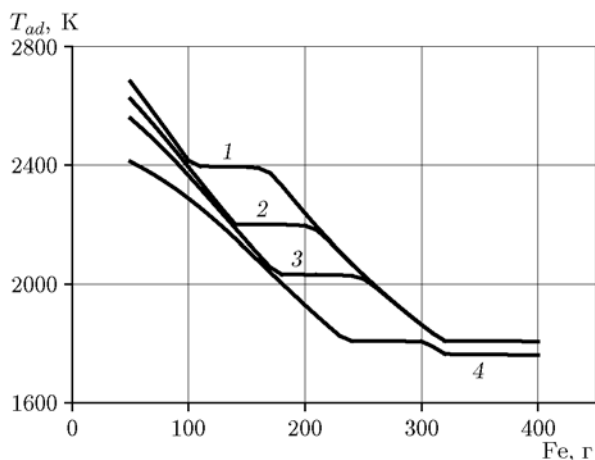


Рис. 4. Адиабатическая температура горения смесей 100 г FeF<sub>3</sub> + 81.5 г Ca +  $m$ Fe в зависимости от массы введенного Fe:  
1 —  $p = 1.6$  МПа, 2 — 0.8, 3 — 0.4, 4 — 0.1 МПа; плавлению Fe соответствует  $T = 1 810$  К

опускаем перпендикуляры на ось абсцисс и находим искомые величины. Округленные до целых чисел, массы Fe равны  $m_4 = 10$  г,  $m_5 = 15$  г,  $m_6 = 20$  г. Составы с этими массами обозначим как составы 4–6.

Расчет зависимостей  $T_{ad}(p)$  составов 4–6 представлен на рис. 5. Видно, что расчетные кривые 4 и 5 обеспечивают хорошее совпадение  $T_{ad}$  с опытными данными при  $p = 1.6$  МПа для составов 1 и 2. Кривая 6 при  $p = 1.6$  МПа находится выше экспериментального значения  $T_{comb}$  состава 3, что объясняется высокими теплотерями медленно горящей смеси. Ход расчетных кривых  $T_{ad}(p)$  составов 4–6 совпадает не полностью, но близок к предполагаемому изменению  $T_{comb}$  смесей 1–3, приведенному на рис. 3,б. Расчеты хорошо согласуются с данными опытов, и можно заключить, что влияние фазового перехода жидкость — пар на характер горения системы Ca—FeF<sub>3</sub>—Fe установлено экспериментально и подтверждено термодинамическим моделированием.

Полученные результаты свидетельствуют о парофазном механизме взаимодействия металлического кальция с FeF<sub>3</sub>. Рост скорости горения с повышением давления — явление обычное для реакций парофазного реагирования. Но излом хода кривых  $u_{comb}(p)$  с участком понижения скорости горения, наблюдаемым для составов 1 и 2, является специфиче-

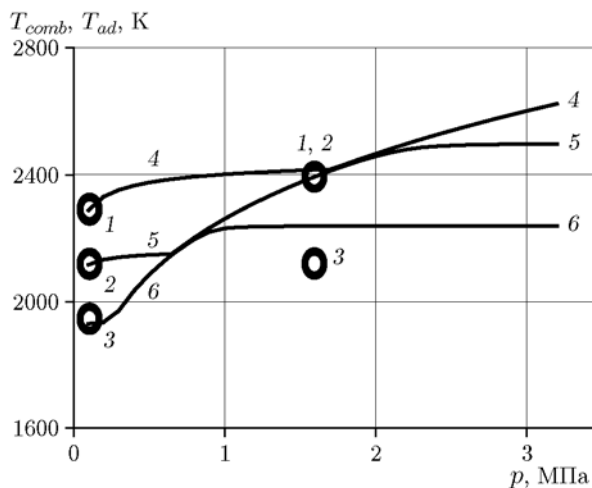


Рис. 5. Экспериментальные значения температуры горения смесей 1–3 (кольца) при  $p = 0.1$  и 1.6 МПа:

линии — расчет  $T_{ad}$  составов 100 г FeF<sub>3</sub> + 81.5 г Ca +  $m$ Fe в диапазоне  $p = 0.1 \div 3.2$  МПа: 4 —  $m = 100$  г, 5 — 150 г, 6 — 200 г

ской чертой изученной системы, которая отражает переход от кипения в объеме к испарению с поверхности частиц металлического кальция.

## ВЫВОДЫ

1. Выявлен очаговый характер распространения зоны горения системы  $\text{FeF}_3\text{—Ca—Fe}$ , сопровождающийся воспламенением частиц кальция, последующим расширением зоны реакции до полного слияния очагов между собой и возникновением новых центров воспламенения в зоне прогрева.

2. При наличии общей тенденции увеличения скорости горения с ростом давления обнаружен эффект ее уменьшения, связанный с фазовым переходом кальция пар — жидкость и соотношением между температурами горения смесей и кипения кальция.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Spedding F. H., Daane A. H. The Rare Earths. — New York; London: John Wiley and Sons, Inc., 1961.
2. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: учебник для вузов. В 3 кн. / С. С. Коровин, Г. В. Зимица, А. М. Резник и др. — М.: МИСИС, 1996. — Кн. 1.
3. Соколов И. П., Пономарев Н. Л. Введение в металлургию. — М.: Металлургия, 1990.
4. Иванов Г. В., Мухамеджанов К. Ю., Решетов А. А., Сурков В. Г. Исследование механизма горения при восстановительных плавках тяжелых металлов // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. — Черноголовка: Изд-во ОИХФ АН СССР, 1977. — С. 108–110.
5. Иванов Г. В., Мухамеджанов К. Ю., Амосов В. М., Иванова Л. Р. О горении кальция в некоторых пиротехнических смесях // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 3. — С. 132–133.
6. Свойства неорганических соединений: справочник / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. — Л.: Химия, 1983.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд. В 4 т. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. — 3-е изд. — М.: Наука, 1981. — Т. 3, кн. 2.
8. Аврамчик А. Н. Горение кальция в системах  $\text{Ca—FeF}_3\text{—Fe}$  и  $\text{Ca—N}_2$  // Тез. докл. междунар. конф. «Неизотермические явления и процессы: От теории теплового взрыва к структурной макрокинетике», посвященной 80-летию акад. А. Г. Мержанова. 27–30 ноября 2011 г. — Черноголовка: ИСМАН, 2011. — С. 11–12. — URL: <http://www.ism.ac.ru/events/conf80/AbstractsBook.pdf>.
9. Буйновский А. С., Софронов В. Л., Чижиков В. С. и др. Фторидная технология получения высокоэнергетических магнитных сплавов и лигатур на основе редкоземельных металлов // Журн. прикл. химии. — 1995. — Т. 68, № 5. — С. 755–761.
10. Аврамчик А. Н., Чухломина Л. Н., Максимов Ю. М., Болгару К. А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида кальция из элементов // Изв. Том. политехн. ун-та. — 2013. — Т. 322, № 3. — С. 26–28. — URL: [http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin\\_TPU/2013/v322/i3/06.pdf](http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/2013/v322/i3/06.pdf).
11. Белов Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. — М.: Научный мир, 2002. — URL: <http://bookfi.net/book/725464>.
12. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии. — Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2010. — URL: <http://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-chudnenkotdmodelirovaniyegh2010.pdf>.
13. Трусов Б. Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Инж. вестн.: электрон. науч.-техн. журн. — 2012. — № 8. — С. 1–7. — URL: <http://engbul.bmstu.ru/doc/483186.html>.
14. Аврамчик А. Н., Афанасьев Н. И., Буйновский А. С. и др. Металлотермический синтез магнитных сплавов на основе РЗМ // Современные технологии редкометаллургии и редкоземельной промышленности / под ред. Л. И. Леонтьева, В. И. Сачкова. — Томск: Изд-во НТЛ, 2016. — С. 230–244. — URL: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000585660>.
15. Кокаровцева И. Г., Беляев И. Н., Семянова Л. В. Кислородные соединения железа (VI, V, IV) // Успехи химии. — 1972. — Т. 41, № 11. — С. 1978–1993. — DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1972v041n11ABEH002104>.

Поступила в редакцию 03.12.2018.

После доработки 10.01.2019.

Принята к публикации 20.02.2019.