

Бакашова А.К., Бообекова А.А., Сатывалдиева Г.Э., Сатывалдиев А.С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ И ГРАФИТА, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА, КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

A.K. Bakashova, A.A. Boobekova, G.E. Satyvaldieva, A.S. Satyvaldiev

DETERMINATION OF HEAT OF COMBUSTION OF FINE METALS AND GRAPHITE OBTAINED UNDER CONDITIONS OF SPARK DISCHARGE BY CALORIMETRY

УДК 541.16:182

Калориметрическим методом определена теплота сгорания высокодисперсных порошков меди, алюминия и графита, полученных методом электроискрового диспергирования в жидкой среде. Установлено, что наиболее высоким значением теплоты сгорания характеризуются продукты электроискрового диспергирования меди в гексане.

Calorimetric method defined heat of combustion of high-dispersed powders of copper, aluminum and graphite obtained by means of electrospark dispersion in the liquid environment. It is established that the high value of heat of combustion products are characterized by electric-spark dispersion of copper in hexane.

Высокодисперсные (нанодисперсные) порошки металлов и неметаллов вводятся в состав гетерогенных конденсированных систем, используемых в качестве твердых топлив в двигателях ракетно-космических комплексов и газогенераторах, а также их используют как катализаторы горения и термического разложения гетерогенных конденсированных систем [1]. Основной характеристикой таких порошков является их достаточно высокая удельная теплота сгорания.

В ряде работ [2-4] было показано влияние порошков различной природы и дисперсности на скорость горения и термическое разложение твердых топлив на основе различных окислителей.

В последнее время разработаны различные методы получения высокодисперсных порошков металлов и неметаллов. Полученные порошки отличаются своими характеристиками: температурой начала интенсивного окисления, содержанием основного вещества, высокой реакционной способностью [5, 6]. В этом плане определенный интерес представляет определение теплоты сгорания высокодисперсных порошков металлов и графита, полученных методом электроискрового диспергирования.

В условиях электроискрового диспергирования образуются энергонасыщенные ультра- и нанораз-

мерные порошки соответствующего материала. Поэтому продукты электроискрового диспергирования металлов и графита должны характеризоваться особыми термохимическими свойствами.

Целью настоящей работы является определение калориметрическим методом теплоты сгорания высокодисперсных металлов и графита, полученных в условиях искрового разряда.

Для определения теплоты сгорания высокодисперсных материалов использован калориметр сгорания бомбовый АБК-1В. В этом калориметре удельная энергия сгорания образца определяется путем его сжигания в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода. Бомба с анализируемой пробой помещается в калориметрический сосуд с водой, а мерой количества выделяющейся энергии служит изменение температуры калориметрического сосуда. Постоянная калориметра определена по стандартной методике с использованием бензойной кислоты. Расчет теплоты сгорания образцов проводился по уравнению:

$$Q_{\text{сгор.}} = K \Delta T/m,$$

где $Q_{\text{сгор.}}$ – теплота сгорания исследуемого вещества; K – постоянная калориметра; ΔT – изменение температуры в калориметрическом опыте; m – навеска исследуемого вещества.

Рост производства и расширение областей применения нанопорошков различных материалов обуславливает потребность в изучении их свойств. Нанодисперсные порошки алюминия находят применение в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в пиротехнике, в порошковой металлургии; нанопорошки меди входят в состав металлоплакирующих смазочных составов, в состав шихт при получении металлокерамических и керамических материалов [5]. При окислении металлов кислородом воздуха могут протекать экзотермические химические реакции, сопровождающиеся значительным выделением тепла. В связи с

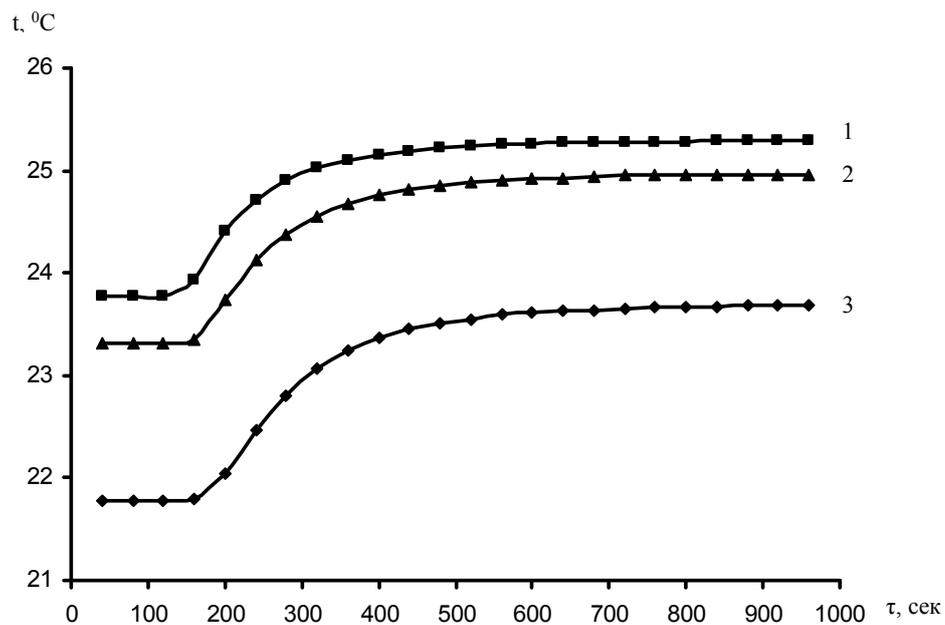


Рис.1. Изменение температуры при сгорании механически измельченного графита (3) и продуктов электроискрового диспергирования графита в спирте (1) и воде (2)

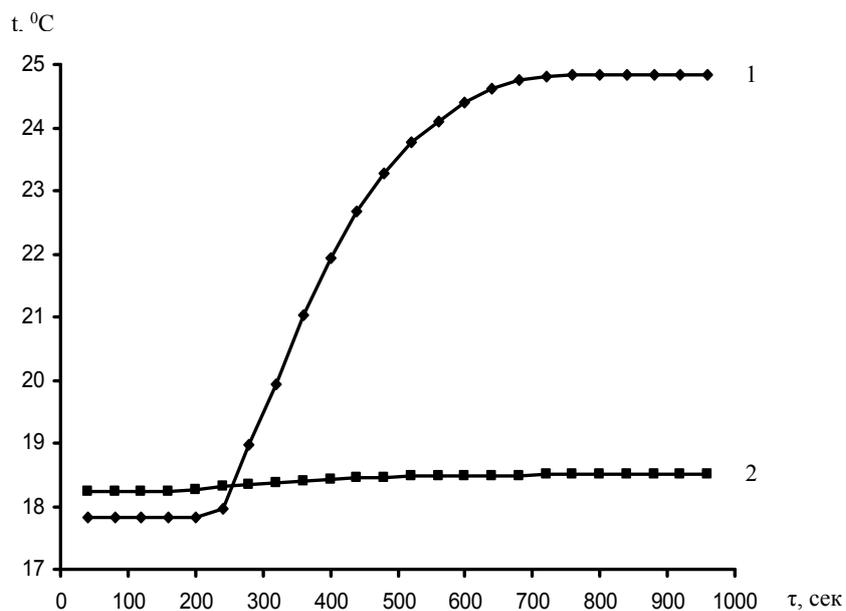


Рис.2. Изменение температуры при сгорании высокодисперсной меди, полученной в гексане (1) и спирте (2)

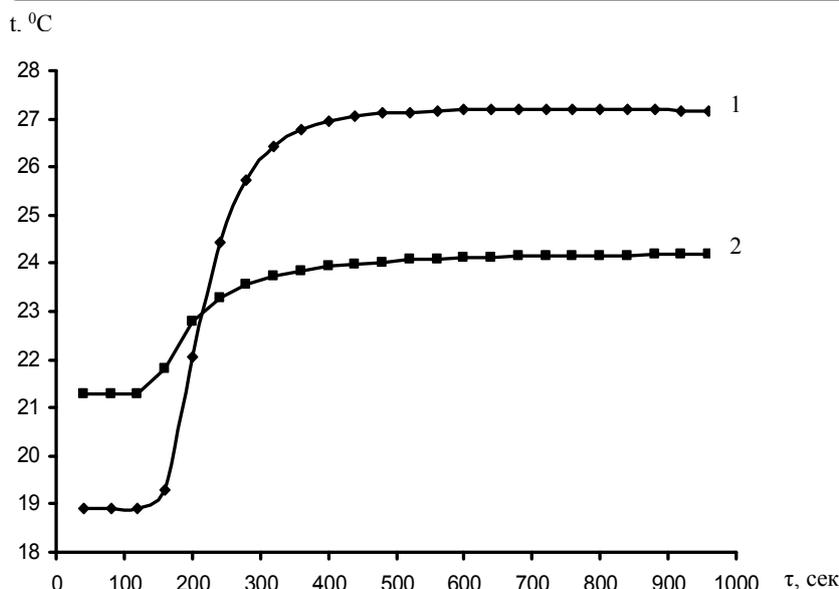


Рис.3. Изменение температуры при сгорании высокодисперсного алюминия, полученного в гексане (1) и спирте (2)

Таблица

Теплоты сгорания высокодисперсных металлов и графита

№	Материал	Способ получения	Диэлектрическая среда	Удельная $Q_{сгор}$, кДж/г	Мольная $Q_{сгор}$, кДж/моль
1	Графит	МИ	-	31,67	380,04
		ЭИД	Спирт	28,69	344,28
		ЭИД	Вода	29,67	356,04
2	Медь	ЭИД	Гексан	69,22	4430,08
		ЭИД	Спирт	1,62	103,68
3	Алюминий	ЭИД	Гексан	56,71	1531,17
		ЭИД	Спирт	20,54	554,58

Примечание: МИ- механическое измельчение;

ЭИД – электроискровое диспергирование. Этим актуальна проблема изучения теплоты сгорания высокодисперсных материалов.

На рисунках 1-3 представлены изменение температуры при сгорании высокодисперсных порошков графита, меди и алюминия, полученных методом электроискрового диспергирования в различных жидкостях.

Результаты расчета удельной и мольной теплоты сгорания изученных материалов приведены в таблице.

Из таблицы видно, что из порошков графита, наиболее высокой удельной теплотой сгорания обладает порошок графита, полученный механическим дроблением. Из порошков графита, полученных электроискровым диспергированием, более высокое значение теплоты сгорания имеет порошок графита, диспергированный в воде. Это возможно объясняется тем, что продукты электроискрового диспергирования графита в спирте и воде отличаются по фазовому составу. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в составе этих продуктов

кроме высокодисперсного графита содержатся другие аллотропические модификации углерода. Одним из таких фаз является алмаз [6]. В составе продукта диспергирования графита в спирте содержание алмазной фазы более высокое, а соответственно содержание графитовой фазы меньше, чем в составе продукта, полученного в воде. Поэтому теплоты сгорания порошков графита, полученных методом диспергирования в спирте и воде на 10,4 % и 6,7% меньше, чем теплоты сгорания чистого графита, а теплоты сгорания продукта, полученного в спирте, на 3,4% меньше, чем продукта, полученного в воде. Согласно справочным данным теплота сгорания графита составляет -393,5 кДж/моль [7]. Экспериментально определенные значения теплоты сгорания для порошков графита значительно меньше, чем приведенные в справочниках.

Как показывают результаты эксперимента, величина теплоты сгорания высокодисперсной меди очень сильно зависит от природы жидкой среды, где происходит диспергирование металла. Высокодисперсная медь, полученная в гексане, имеет удельную теплоту сгорания более 40 раз превышающую теплоту сгорания порошка меди, полученной в спирте. Такая же закономерность наблюдается с теплотой сгорания высокодисперсного алюминия. Согласно справочным данным теплота сгорания меди составляет -162,0 кДж/моль [7]. Величина теплоты сгорания порошка меди, полученной в гексане, 27 раз превышает соответствующую величину, приведенную в справочнике.

Удельная теплота сгорания порошка алюминия, полученного в гексане 2,8 раза выше, чем теплота сгорания порошка алюминия, полученного в спирте и примерно близко к значению теплоты сгорания алюминия, приведенного в справочнике (-1667 кДж/моль).

Полученные нами экспериментальные данные можно объяснить тем, что при электроискровом диспергировании металлов в различных жидких средах кроме диспергирования металла происходит и образование новых фаз в результате взаимодействия активных частиц металлов с атомами элементов, входящих в состав молекулы жидкой среды. При электроискровом диспергировании металлов в гексане, кроме высокодисперсных порошков металлов, возможно, образование карбидных соединений соответствующего металла и свободного углерода в виде сажи. Действительно при электроискровом диспергировании меди и алюминия в гексане происходит образование карбидных соединений меди и алюминия, которые, наверно, оказывает определенное влияние на теплоту сгорания соответствующего продукта. При электроискровом диспергировании металлов в этиловом спирте образуются только высокодисперсные порошки соответствующих металлов и в небольшом количестве свободный углерод.

Таким образом, результаты калориметрического определения теплота сгорания высокодисперсных порошков меди, алюминия и графита, полученных методом электроискрового диспергирования в жидкой среде, показывают, что наиболее высоким значением теплоты сгорания характеризуются продукты электроискрового диспергирования меди в гексане.

Литература

1. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах.- М.: Наука, 1972. - 294 с.
2. Л.Т. Де Лука, Л. Галфетти, Ф. Северини и др. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва, 2005, т. 41, № 6. - С.80-94.
3. Коротких А.Г. Экспериментальное исследование процессов горения ультрадисперсных металлических порошков в высокоэнергетических композициях // Четвертая международная школа-семинар «Внутри камерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем»: Сборник материалов: Изд-во БалтГТУ, 2004. - С. 48-52.
4. Попок В.Н. Влияние нанодисперсных добавок на процесс горения высокоэнергетических композиций // III Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук»: Труды конференции: Издание Томского политехнического университета, 2006. - С. 56-57.
5. Амелькович Ю.А., Ильин А.П., Годымчук А.Ю. Нагревание в воздухе нанопорошков меди и алюминия в смесях с оксидами алюминия и кремния // Известия ТПУ, 2006, т.309, №4. – С.73-76.
6. Сатывалдиева Г.Э., Сатывалдиев А.С. О продуктах электроискрового диспергирования графита в воде// Наука и новые технологии, 2012, №7. – С.73-74.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник.- М.: Химия, 1977. – 376 с.

Рецензент: к.хим.н., доцент Саркелов Ж.