

УДК 372.854:378.1

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПО АЛЮМИНОТЕРМИИ В СТУДЕНЧЕСКОМ ПРАКТИКУМЕ ПО ХИМИИ

^{1,2}Богословский С.Ю., ¹Кузнецов Н.Н., ¹Атангулова А.Д.

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»,
Москва, e-mail: b.su@bmstu.ru;

²ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

Алюминотермический процесс осуществляли в цилиндрическом негерметичном реакторе с дном и крышкой. Шихту располагали в центре реактора и инициировали процесс электроподжигом. Состав смеси подбирали таким образом, чтобы процесс протекал самопроизвольно с выбросом части продуктов в стороны от центра на цилиндрическую подложку, расположенную вокруг шихты внутри реактора. Реактор размещали в вытяжном шкафу. Форма и цвет покрытия на подложке зависели от состава шихты и от массового соотношения между алюминием и оксидом металла. В качестве подложки использовали бумагу, холст, картон, керамику, фанеру или пластмассу. Бумагу, картон и холст использовали и необработанными, и после пропитки огнезащитным составом. Продукты алюминотермического восстановления лучше всего закреплялись на акварельной бумаге. Прогары при использовании бумаги без огнезащитной пропитки были небольшими. Использование фильтровальной бумаги без пропитки приводило к ее воспламенению. После нанесения покрытия на подложку его фиксировали лаком и разрезали подложку на фрагменты. Студенты по подгруппам изучали геометрические параметры и однородность покрытия и сопоставляли полученные характеристики с составом смеси и ее термодинамическими характеристиками. Для проведения эксперимента использовали смесь на основе алюминия и оксида меди (II) чистую или с добавкой оксида железа (III), молибдена и вольфрама (VI), хрома (III) и т.д. Газотермический эффект реакции, протекающей после воспламенения таких смесей, обеспечивал нанесение существенной части продуктов на подложку на расстоянии до десяти сантиметров. При добавлении флюса на основе фторалюминатов калия распределение продуктов на подложке становилось более равномерным. В качестве защитной пропитки для бумаги, холста и картона использовали гидроортофосфат натрия.

Ключевые слова: лабораторный практикум по химии, алюмотермия, алюминотермия, художественное творчество, оксид меди (II), оксид железа (III)

MODIFIED EXPERIMENT ON ALUMINOTHERMY IN THE STUDENT CHEMISTRY MANUAL

^{1,2}Bogoslovskiy S.Yu., ¹Kuznetsov N.N., ¹Atangulova A.D.

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, e-mail: b.su@bmstu.ru;

²Moscow Power Engineering Institute (MEI), Moscow

The aluminothermic process was carried out in a cylindrical leaky reactor with a bottom and lid. The charge was placed in the center of the reactor and the process was initiated by electric ignition. The composition of the mixture was selected in such a way that the process proceeded spontaneously with the release of part of the products away from the center onto a cylindrical substrate located around the charge inside the reactor. The reactor was placed in a fume hood. The shape and color of the coating on the substrate depended on the composition of the charge and on the mass ratio between aluminum and metal oxide. Paper, canvas, cardboard, ceramics, plywood or plastic were used as a substrate. Paper, cardboard and canvas were used both untreated and after impregnation with a flame retardant. The products of aluminothermic restoration were best fixed on watercolor paper. Burnouts when using paper without flame retardant impregnation were small. The use of filter paper without impregnation led to its ignition. After coating the substrate, it was fixed with varnish and the substrate was cut into fragments. Students studied the geometric parameters and uniformity of the coating in subgroups and compared the obtained characteristics with the composition of the mixture and its thermodynamic characteristics. For the experiment, a mixture based on aluminum and copper (II) oxide, pure or with the addition of iron (III) oxide, molybdenum and tungsten (VI), chromium (III), etc., was used. The gas-thermal effect of the reaction occurring after ignition of such mixtures ensured the deposition of a significant part of the products on the substrate at a distance of up to ten centimeters. When adding a flux based on potassium fluorosalts, the distribution of products on the substrate became more uniform. Sodium hydroorthophosphate was used as a protective impregnation for paper, canvas and cardboard.

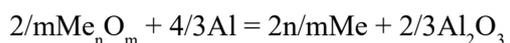
Keywords: laboratory workshop in chemistry, aluminothermy, aluminothermy, artistic creativity, copper (II) oxide, iron (III) oxide

При изучении энергетики химических процессов в курсе химии для бакалавров и специалистов технических специальностей предусмотрен лабораторный практикум. Обычно он включает колориметрические исследования процессов нейтрализации растворов кислот и оснований или изучение тепловых эффектов раство-

рения кристаллогидратов и безводных солей [1]. Представляется целесообразным дополнить практикум работой по изучению тепловых эффектов алюминотермических процессов. Большая вариативность составов алюминий / оксид металла позволяет включить в работу элементы научного исследования [2]. Проведение работы

после освоения лекционного материала и выполнения соответствующего домашнего задания позволит закрепить пройденный материал и выработать приемы его практического применения [3–5].

Восстановление металлов из их соединений более активными металлами при высокой температуре известно как металлотермия и относится к пирометаллургическим методам. Возможность осуществления процесса восстановления оксидов алюминием, протекающего по реакции



была впервые обоснована С. Девиллем в 1856 г. и получила широкое распространение после появления дешевых алюминиевых порошков. Величина энтальпии реакции алюминотермии $\Delta_f H_{298}^\circ$ в кДж может быть рассчитана по уравнению

$$\Delta_f H_{298}^\circ = \frac{2 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Me}_n\text{O}_m)}{m} - 1117,$$

где $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Me}_n\text{O}_m)$ – стандартная энтальпия образования оксида Me_nO_m .

Энтальпия этой реакции зависит от используемого оксида, и для многих из них обеспечивает протекание процесса без подвода тепла извне. Газотермический эффект помимо используемого оксида определяется степенью измельчения и соотношением реагентов. Избыток алюминия повышает температуру и приводит к вспениванию и разбрызгиванию загрузки из-за испарения алюминия и воспламенения его паров. При традиционном осуществлении процесса в тигле, процесс самопроизвольно распространяется на всю шихту, вызывая расплавление металла и последующее разделение жидкого металла и шлака. При величине теплового эффекта процесса более 4600 кДж/кг продукта происходит существенное испарение алюминия и, часто, восстановленного металла, приводящее к выбросу продуктов реакции [3, 6], особенно при осуществлении процесса без тигля. Этот газодинамический эффект может быть использован для нанесения покрытия на подложку [7].

Сложность использования алюминотермии в лабораторном практикуме связана с высокими температурами в процессе эксперимента (более 2700 К), его пожароопасностью и отсутствием недорогих инструментов контроля параметров процесса, которые, ввиду их наглядности, могли бы быть использованы в студенческом практикуме. Поэтому при проведении реакции в тигле обычно исследуют остывшие

продукты реакции после завершения синтеза [3]. Так как температура алюминотермического процесса превышает допустимые значения для термопар, а использование пирометра неинформативно из-за слоя шлака на поверхности и быстрого изменения температуры в зоне горения, не получается с очевидностью судить об энтальпии процесса и о влиянии на термодимические параметры различных добавок [8]. Требуется предложить безопасный и простой способ проведения синтеза, наглядно иллюстрирующий величину теплового эффекта реакции, а также равномерность протекания процесса. Важно, чтобы в распоряжении у студентов был такой материальный носитель, который можно легко анализировать простейшим способом.

По нашему мнению, перечисленным критериям отвечает проведение эксперимента в металлическом или керамическом реакторе цилиндрической формы с дном и крышкой с центральным расположением шихты и электроподжигом. Выбор оксидов должен обеспечивать протекание реакции с избыточной энтальпией таким образом, чтобы после инициирования процесса он протекал самопроизвольно с выбросом части продуктов в стороны от центра. Для их фиксации предназначена подложка, представляющая из себя свернутую в цилиндр полоску бумаги, холста, пластика, фольги и т.д., находящаяся внутри реактора вблизи его цилиндрической стенки. Реактор размещали в вытяжном шкафу для удаления газообразных продуктов реакции, закрывали негерметичной крышкой и дистанционно зажигали шихту. В результате опыта получали королек металла с шихтой в центральной части реактора и подложку с покрытием. Эти объекты полностью безопасны и могут быть исследованы студентами на своих рабочих местах.

Предложенная методика была реализована с оксидами, которые из-за большого теплового эффекта процесса обеспечивают расплавление и испарение восстановленного металла. Например, при использовании оксида железа (III) расчетное значение температуры процесса превышает 3134 К (температура кипения железа), что обеспечивает и расплавление, и испарение железа, а при использовании оксида железа (II) максимально достижимая расчетная температура равна 3038 К и испарения железа не происходит [9]. Таким образом, оксид железа (III) подходит для данной методики, а оксид железа (II) – нет. На практике наилучшее напыление получается при использовании смеси оксида меди

(II) с алюминием [7]. Температура кипения алюминия 2792 К близка к температуре кипения меди 2840 К, энтальпия реакции составляет -1441 кДж/моль CuO , и эта смесь оптимально подходит для газотермического выброса продуктов на подложку. Использование оксида меди в качестве окислителя удобно также потому, что медь, полученная в результате восстановления оксида, не успевает окислиться за время нанесения на подложку. Слой меди красного цвета легко отличить на подложке от частиц оксида алюминия и иных оксидов. Также медь образует достаточно плотное покрытие с явной границей [7]. Для контроля степени восстановления оксида полезно использовать окрашенные оксиды, например оксид хрома (III) зеленого цвета, оксид молибдена (VI) желтого цвета. В случае оксида хрома (III), характеризующегося высокой температурой плавления, лимитирующей стадией является перенос восстановителя к поверхности оксида без заметной диффузии кислорода оксида, и восстановление протекает на поверхности частиц [10]. Газодинамический эффект обеспечивается парами алюминия, а в случае сходной температуры кипения также парами восстановленного металла. Пары алюминия в окислительной атмосфере подвергаются гомогенному горению [11], и на подложку попадает оксид алюминия. Состав королька металла может отличаться от состава покрытия на подложке, так как жидкий алюминий в тигле в меньшей степени подвержен воздействию атмосферы. В состав королька может входить как восстановленный из оксида металл, так и интерметаллиды алюминия [12, 13].

Для придания им огнестойкости горючие подложки были пропитаны раствором гидроортофосфата натрия, который при пиролизе катализирует процессы карбонизации за счет образования фосфорных кислот [14].

Материалы и методы исследования

Использовали порошок алюминий ПА-4 основная фракция частиц 21–30 мкм, содержание основного вещества 98%; и оксиды 99% чистоты: оксид меди (II), оксид железа (III), оксид хрома (III), оксиды вольфрама и молибдена (VI). Аллюминотермическая смесь содержала порошок алюминий и один или несколько оксидов из перечисленных в близком к стехиометрическому соотношении.

Для выполнения работы группу разбивали на подгруппы из двух-четырех студентов, каждая из которых готовила шихту своего состава и проводила опыт с двумя

подложками: пропитанной огнезащитным составом (5% раствор гидроортофосфата натрия с высушиванием в сушильном шкафу) и непропитанной. Подложки в форме полуколец помещали в негерметичный реактор вблизи цилиндрических стенок, аллюминотермическую смесь располагали в центре (рис. 1). Реактор помещали в вытяжной шкаф для удаления образующихся газобразных продуктов и поджигали смесь электроподжигом. Для завершения одного эксперимента требовалось около минуты, поэтому группа из 20–30 студентов работала с одним реактором, в котором подгруппы инициировали одну шихту за другой, заменяя подложки. Покрытие, полученное после завершения реакции, закрепляли на подложке лаком, разрезали подложку на фрагменты по числу студентов и изучали ширину полосы напыления, ее однородность, наличие термических повреждений подложки; сопоставляли полученные результаты с составом шихты и величиной энтальпии реакции.

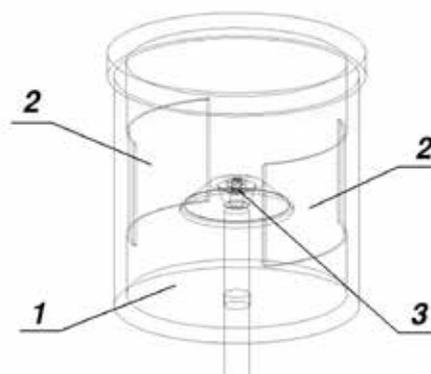


Рис. 1. Схема установки: 1 – цилиндрический реактор с дном и негерметичной крышкой, 2 – две симметрично расположенные подложки в виде полуколец, 3 – шихта с устройством электроподжига

Результаты исследования и их обсуждение

В результате опыта получали корольки металла и подложку (полоса бумаги, картона, холста, пластмассы прямоугольной формы) с нанесенным на нее покрытием (рис. 2). Покрытие вдоль всей подложки имело наибольшую плотность в центральной части, ближе к периферии плотное покрытие переходило в двустороннюю кайму меньшей плотности. На периферии полосы находились симметричные участки без покрытия, часто содержащие небольшие локальные набрызги.

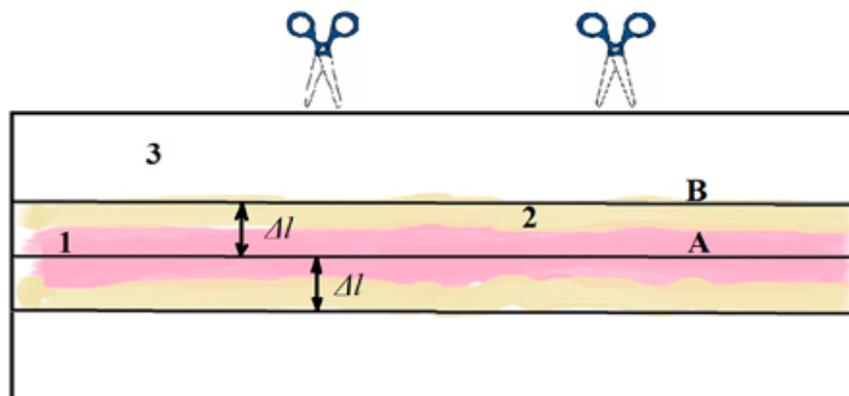


Рис. 2. Подложка после нанесения покрытия: А – срединная линия, В – линия, обозначающая границу напыления, 1 – центральная плотная часть покрытия, 2 – кайма с меньшей плотностью покрытия, 3 – участок подложки без покрытия. Обозначены линии разреза

Для обработки результатов эксперимента подложку разрезали на последовательные фрагменты по числу учащих в подгруппе. Для каждого фрагмента проводили срединную линию и линию, обозначающую границу напыления и измеряли расстояние между ними Δl . Также фиксировали число и площадь периферийных набрызгов. При наличии прогаров фиксировали их число и площадь. Данные усредняли для каждой подгруппы. Затем сопоставляли полученные данные с составом шихты и строили график зависимости Δl от ΔH_{298}^0 для всех составов шихты. Также для объяснения результатов использовали данные о температуре кипения металлов. Например, близость температур кипения алюминия и меди (расхождение в 48 К) обеспечивает отличное газотермическое напыление продуктов на подложку. Наличие металлической меди на подложке доказывает, что температура процесса превышала 2840 К. Легкое отделение шлака от расплава металла обусловлено также превышением плотности меди над плотностью алюминия в 3,31 раза. Замена части или всего оксида меди на оксид железа (III) несколько снижает газовыделение, ослабляя газотермический эффект, так как разность температур кипения алюминия и железа составляет 294 К. В этом случае масса навески должна быть достаточной для испарения железа. Наличие металлического железа на подложке означает, что температура процесса превышала температуру кипения железа 3134 К. Плотность железа превышает плотность алюминия в 2,9 раза, что обеспечивает разделение железа и шлака. Также было рассмотрено влияние на газотермическое напыление веществ, изменяющих вязкость

шлака. Добавление 5 (мас. %) MoO_3 привело к значительному увеличению вязкости шлака. Выбросы становились локальными в виде редких четко очерченных пятен. На подложке было видно характерное для оксида молибдена (VI) желтое окрашивание. Это свидетельствует, что из-за повышенной вязкости, смесь не до конца восстанавливалась алюминием, и часть оксида молибдена испарялась и выбрасывалась на подложку. И температура плавления чистого оксида молибдена (VI) (1074 К), и температура кипения (1428 К), значительно меньше температуры кипения алюминия, так что причина повышения вязкости, видимо, связана с образованием оксидом молибдена (VI) комплексных соединений [15]. Добавление фторалюмината натрия, наоборот, делало распределение продуктов на подложке более равномерным.

Интересный эффект наблюдался при добавлении к смеси оксида хрома (III), который обладает высокой температурой плавления и кипения (2708 и 4273 К соответственно). Так как температура кипения алюминия лишь на 74 К превышает температуру плавления оксида хрома (III), в восстановлении такой смеси основную роль играет перенос восстановителя к поверхности оксида. Время контакта реагентов мало, а из-за отсутствия диффузии кислорода в оксиде процесс протекает в тонком приграничном слое, и оксид хрома восстанавливается лишь частично. Поэтому на подложке присутствует значительное количество невосстановленного оксида хрома (III), имеющего характерный зеленый цвет. Для получения более заметного газодинамического эффекта в этом случае использовали смесь оксидов меди (II) и хрома (III).

Использование подложек из горючего материала позволяет продемонстрировать влияние огнезащитной пропитки на устойчивость бумаги, картона или холста к высокотемпературному воздействию. Для пропитки не подходят составы, увеличивающие объем при разложении, например силикатные системы с карбонатом калия, мешающие закреплению покрытия на подложке. По этой же причине не использовали соли аммония. Оптимальным материалом для пропитки подложки оказался гидроортофосфат натрия, который после пропитывания 5%-ным раствором и высушивания не мешал нанесению покрытия.

Заключение

Показана возможность проведения лабораторной работы по термохимии с использованием алюминотермических реакций и фиксации части продуктов на подложке газотермическим напылением. Газотермическое напыление продуктов на доступные подложки позволяет удобно и наглядно продемонстрировать особенности протекания процесса, сопоставить термодинамические характеристики с результатами реакции. Наиболее удобна для этих целей смесь алюминия с оксидом меди (II), дающая покрытие из металлической меди характерного красного цвета. Добавление к смеси оксида молибдена (VI) желтого цвета повышает вязкость шлакового расплава, что приводит к неоднородным выбросам на подложку. Добавление оксида хрома (III) зеленого цвета, имеющего высокую температуру плавления, удобно демонстрирует более медленное восстановление, лимитированное диффузией алюминия к поверхности оксида. Одновременное помещение в реактор подложек из акварельной бумаги, холста и картона без пропитки и с огнезащитной пропиткой позволяет изучить огнезащитное действие гидроортофосфата как катализатора карбонизации.

Список литературы

1. Березина С.Л., Голубев А.М., Гончаренко Е.Е., Горшкова В.М., Горячева В.Н., Двудличанская Н.Н., Ермолаева В.И., Слынько Л.Е., Фадеев Г.Н. Лабораторный практикум по курсу химии для бакалавров технических специальностей. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. 116 с.
2. Kuznetsov N.N., Bogoslovskii S.Yu., Boldyrev V.S. Specifics of studying electrochlorination in a student chemistry practical. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1348. Art. No. 012033. DOI: 10.1088/1742-6596/1348/1/012033.
3. Гуров А.А., Слитиков П.В., Медных Ж.Н. Химия: теория и практика. Металлы и сплавы. 2-е изд., испр. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. 359 с.
4. Богословский С.Ю., Голубев А.М., Гуров А.А., Медных Ж.Н., Слитиков П.В., Смирнов А.Д. Выполнение домашних заданий по курсу химии: метод. указания. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. 98 с.
5. Слитиков П.В., Гуров А.А., Голубев А.М. Выполнение домашних заданий по курсу общей и неорганической химии. Ч. 2. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 40 с.
6. Комаров О.Н., Жилин С.Г., Попов А.В., Предеин В.В. Влияние соотношения компонентов термитных смесей на структуру и свойства получаемых алюмотермитных сплавов // Тезисы докладов Международной конференции (Томск, 05–09 октября 2020 г.). Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2020. С. 231–232. DOI: 10.17223/9785946219242/152.
7. Кузнецов Н.Н., Атангулова А.Д., Богословский С.Ю. Использование быстропротекающих химических процессов в художественном творчестве // Необратимые процессы в природе и технике. Труды Одиннадцатой Всероссийской конференции: в 2 т. Т. 2. М., 2021. С. 59–60.
8. Предеин В.В. Особенности регистрации термовременной характеристики при алюмотермитном получении расплава // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. 2018. Т. 1. № 3 (35). С. 114–118.
9. Яценко В.В. Горение гранулированной железоалюминиевой термитной смеси при получении железа и его композита с карбидом титана: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Самара, 2011. 19 с.
10. Агафонов С.Н. Физико-химические закономерности формирования и разделения металлической и оксидной фаз в процессе металлотермического восстановления циркония из оксидов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Челябинск, 2014. 22 с.
11. Макаров Г.С. О горении алюминия // Технология легких сплавов. 2021. № 1. С. 81–91. DOI: 10.24412/0321-4664-2021-1-81-91.
12. Гостищев В.В., Химухин С.Н., Теслина М.А., Астапов И.А. Получение сплавов на основе алюминидов никеля металлотермическим восстановлением оксидов // Вопросы материаловедения. 2013. № 4 (76). С. 30–34.
13. Астапов И.А., Сердюк А.В., Ри Х., Гостищев В.В. Получение сплавов на основе алюминидов никеля металлотермией оксидов // Ученые заметки ТОГУ. 2013. Т. 4. № 4. С. 1019–1023.
14. Анохин Е.А., Полищук Е.Ю., Сивенков А.Б. Применение огнезащитных пропиточных композиций для снижения пожарной опасности деревянных конструкций с различными сроками эксплуатации // Пожаровзрывобезопасность. 2017. Т. 26. № 2. С. 22–35. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.02.22-35.
15. Ким Е.Д., Гостищев В.В., Ри Э.Х. Получение лигатуры из шеелитового концентрата // XVIII Международная конференция по науке и технологиям Россия – Корея – СНГ: труды конференции (Москва, 26–28 августа 2018 г.). Новосибирский государственный технический университет, 2018. С. 270–276.