

Научная статья

УДК 536.46, 536.7

doi: 10.17223/19988621/87/9

Термодинамическое моделирование высокоэнергетических термитных систем на основе йодата кальция

Максим Олегович Енков¹, Татьяна Ивановна Горбенко²,
Михаил Владимирович Горбенко³

^{1,2} Томский государственный университет, Томск, Россия

³ Томский политехнический университет, Томск, Россия

¹ enkov_maksim@mail.ru

² gorbenkoti@rambler.ru

³ gmvski@rambler.ru

Аннотация. Представлены результаты термодинамического расчета энергетических характеристик систем термитного типа $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$, $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$ и $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$. Определены адиабатическая температура горения, энтальпия продуктов сгорания, удельный импульс, скорость истечения продуктов сгорания, массовая доля конденсированных фаз, содержание газообразных и конденсированных продуктов сгорания. Проведена оценка влияния содержания металлизированного окислителя и металлического горючего в составе термитной системы на основные теплофизические и энергетические характеристики.

Ключевые слова: термитная система, адиабатическая температура горения, удельный импульс, конденсированные продукты сгорания, термодинамический расчет

Для цитирования: Енков М.О., Горбенко Т.И., Горбенко М.В. Термодинамическое моделирование высокоэнергетических термитных систем на основе йодата кальция // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2024. № 87. С. 106–119. doi: 10.17223/19988621/87/9

Original article

Thermodynamic modeling of high-energy thermite systems based on calcium iodate

Maksim O. Enkov¹, Tatiana I. Gorbenko², Mikhail V. Gorbenko³

^{1,2} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

³ Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

¹ enkov_maksim@mail.ru

² gorbenkoti@rambler.ru

³ gmvski@rambler.ru

Abstract. The article presents the results of a thermodynamic study of the component content influence and their physical and chemical properties on the regulation of the

main energy characteristics and combustion product characteristics of thermite systems based on calcium iodate containing Al, B and Ti.

The adiabatic combustion temperature, enthalpy of combustion products, specific impulse, exhaust velocity of combustion products, mass fraction of condensed phases, content of gaseous and condensed combustion products are determined. The influence of the metal oxide/metal fuel content in the thermite system composition on the main energy characteristics was assessed.

Based on a comparison of the calculation results of the thermite systems thermodynamic and thermophysical characteristics, it seems possible to divide the studied thermite systems into 3 functional groups according to their application. Taking into account the ratio of components, these can be: 1) thermite systems for welding processes and 2) thermite systems for perforating, cutting metal structures ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ and $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$); 3) thermite systems as a component of energy compositions capable to inactivate harmful aerosol spores and bacteria ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$), since due to the low combustion temperature of $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$, a longer burning time of such systems leads to a gradual release of iodine.

Keywords: thermite system, adiabatic combustion temperature, specific impulse, condensed combustion products, thermodynamic calculation

For citation: Enkov, M.O., Gorbenko, T.I., Gorbenko, M.V. (2024) Thermodynamic modeling of high-energy thermite systems based on calcium iodate. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 87. pp. 106–119. doi: 10.17223/19988621/87/9

Введение

Термодинамическое моделирование возникло в связи с нуждами специалистов, занимающихся исследованием технологических процессов в металлургии, химии, производстве неорганических материалов. Термодинамическое моделирование целесообразно применять при решении задач, связанных с планированием и прогнозированием использования сырья, его количества, выбора эффективных параметров для реализации высокотемпературных процессов. Термодинамическое моделирование применяется для теоретического исследования и оценки энергетических характеристик термитных систем, что позволяет существенно сократить затраты на проведение в дальнейшем экспериментальных исследований.

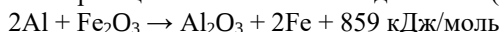
В настоящее время инженерные расчеты термодинамического моделирования в научных, образовательных и отраслевых лабораториях проводятся с использованием разработанных в России интегральных компьютерных программ термодинамического равновесия, таких как «Астра», TERRA (МГТУ им. Н.Э. Баумана [1]) и других, а за рубежом применяется программа NASA CEA. Программы термодинамического расчета содержат значительный архив данных, из которого автоматически выбираются все вещества, состав которых совместим с заданной эквивалентной химической формулой исследуемой системы. Для расчета равновесного состава гомогенной смеси решается система уравнений химического равновесия, включающая уравнения сохранения вещества, уравнения диссоциации и уравнение закона Дальтона. Программа термодинамического равновесия позволяет рассчитывать теплосмкости продуктов сгорания, теплотери, показатель адиабаты, среднюю молекулярную массу газов и другие параметры исследуемых систем.

Термитная система состоит из горючего (металла) и окислителя (оксида другого металла). Термитная реакция сопровождается значительным выделением тепла, образованием металла в жидком перегретом состоянии, что позволяет использовать его для проведения технологических процессов. Продуктами термитной реакции являются газообразные и конденсированные вещества. Термитные системы находят широкое применение в разных отраслях промышленности [2–8]. Безгазовые составы на термитной основе используются для создания тепловых источников импульсного действия, которые используются при монтаже и ремонте магистральных трубопроводов. Термитная сварка применяется при изготовлении, восстановлении и ремонте крупных деталей, при сварке железобетонных конструкций. При монтаже контактной сети, линий электропередачи применяют железомagneйные термитные системы. Интерес представляют исследования по разработке термитных систем для процесса сварки при низких давлениях, в вакууме; термитная реакция происходит за счет кислорода, содержащегося в окислах металлов.

Термитные системы могут быть использованы как компоненты в составе топлив, применяемых в специальных устройствах, а также в средствах пожаротушения, средствах биоцидного направления для обезвреживания биологических отходов.

Н.А. Имховик, В.В. Селиванов и соавт. [4] отмечают, что в США, Великобритании, Китае, России и других странах проводятся исследования новых типов высокоплотных энергетических материалов, механохимических активных композиционных материалов. По отношению к энергетическим материалам термитные системы характеризуются большой запасенной энергией и более рациональным ее использованием.

В последнее время широкое исследуются нанокompозитные термиты [5]. Нанотермиты содержат окислитель и восстановитель. Исследователи отмечают, что нанопорошки характеризуются стабильностью при нормальных условиях и при срабатывании запускающего импульса способны к взаимодействию друг с другом с выделением большого количества энергии [5]. Активно исследуются нанотермиты, содержащие в качестве металлического горючего порошки Al, Mg, Zr и других металлов, а в качестве оксидов металлов – Fe_2O_3 , MnO_4 , MoO_3 , Cr_2O_3 и др. На примере термической реакции алюминия и оксида железа (Fe_2O_3) [5]



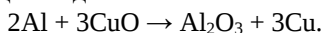
видно, что такая реакция сопровождается выделением большого количества тепла. Добавляя к термитным системам на основе металла и оксида металла полимерные материалы или связующие либо газообразующие реагенты, способные обеспечить получение необходимого рабочего тела в процессе горения в технологической установке, можно при горении термитной системы получить реактивную тягу. Таким образом, нанотермитные системы становятся возможным использовать, например, в микроэнергетических устройствах, применяемых в средствах аварийного спасения людей.

Авторы [6] исследовали влияние соотношения компонентов нанопорошков (НП) оксида алюминия (0.5–5.0 мас. %) и чистого алюминия (99.5–95.0 мас. %) в исходной термитной системе на изменение удельного тепловыделения при горении термитного топлива и снижение содержания жидкой фазы в продуктах сгорания. При горении такой смеси окислительно-восстановительные реакции идут в воз-

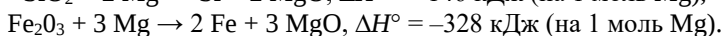
духе без участия специального окислителя. Результаты исследования показали наиболее оптимальный состав термитной смеси при содержании НП Al_2O_3 в пределах 1.5–3.0 мас. % и содержании НП Al 98.5–97 мас. %. При горении такого термита в продуктах его сгорания жидкая фаза не образуется.

Технологии изготовления и ремонта, основанные на сжигании термитных смесей, представляют большой интерес для космических приложений из-за низкого энергопотребления и самоподдерживающегося протекания химических реакций. В работе [7] описывается два метода: экзотермическая сварка медных стрижней и производство конструкционных материалов из лунного реголита путем сжигания. Экзотермическая сварка хорошо известна как надежный метод с низким энергопотреблением, например, для сварки электрических проводников, таких как медные провода или кабели, особенно в полевых условиях.

Реакция имеет следующий вид:



Проводятся исследования реакций термитного типа между лунным / марсианским реголитом и магнием. Результаты могут быть использованы для производства строительных материалов на Луне и Марсе. Авторы [8] провели термодинамическое и экспериментальное исследование горения двух марсианских имитаторов реголита с магнием:



Исследователи указывают, что каждая из реакций по-своему значима: кремнезем имеет наибольшую концентрацию в реголите (более 40 мас. %), а оксид железа термодинамически показывает более высокое тепловыделение [8].

В последнее время отмечается интерес американских исследователей к разработке энергетических материалов для утилизации биологически опасных веществ. Энергетические составы, содержащие галогены, например йод, генерируют бицидные продукты горения, способные инактивировать вредные для здоровья человека аэрозольные споры и бактерии [9, 10].

Авторы [9] исследовали горение двух термитных систем, содержащих в качестве окислителя йодат кальция, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, в качестве горючего одна система содержала алюминий, другая – бор. В ходе экспериментов было установлено, что более низкие температуры воспламенения, более короткие задержки воспламенения и более длительное время горения приводят к постепенному высвобождению йода. Таким образом, термитные композиты $\text{B} \cdot \text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ лучше подходят в качестве компонентов энергетических составов, предназначенных для уничтожения биологически опасных веществ, по сравнению с композитами $\text{Al} \cdot \text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

Исследование горения тройных композиций $\text{Al} \cdot \text{B} \cdot \text{I}_2$ и $\text{Mg} \cdot \text{B} \cdot \text{I}_2$ показало, что температуры воспламенения для композитов $\text{Mg} \cdot \text{B} \cdot \text{I}_2$ были ниже, чем композитов $\text{Al} \cdot \text{B} \cdot \text{I}_2$. Высвобождение йода происходит за счет образования AlB_2 и MgB_2 . Время горения композиций $\text{Al} \cdot \text{B} \cdot \text{I}_2$ и $\text{Mg} \cdot \text{B} \cdot \text{I}_2$ было больше, чем для чистых порошков Al и Mg. Время горения частиц композиции $\text{Mg} \cdot \text{B} \cdot \text{I}_2$ было короче, чем для того же размера частиц композиции $\text{Al} \cdot \text{B} \cdot \text{I}_2$ [10].

В статье [11] предложено использование железоалюминиевого термита для перфорирования, резания металлических конструкций в малодоступных местах, например при ликвидации аварий на нефтепромыслах. Термит содержит 25% алюминия марки АСД-4 и 75% Fe_2O_3 . Горение термита протекает с выделением

большого количества тепла – 3 878 кДж/кг, и образованием конденсированных веществ Al_2O_3 и Fe. Увеличение импульса газодисперсной среды достигалось за счет введения в состав образца чешуек газообразующей смеси эпоксидного клея с неорганическим веществом, содержащим калий в соотношении 1/1.

Обобщая вышеприведенный анализ публикаций, можно выделить следующие области применения термитных систем как топлив для малогабаритных газогенераторов, применяемых: в процессах сварки деталей из чугуна, стали, хрупких сплавов, арматуры железобетонных конструкций, телефонных коммуникаций, труб; в средствах пожаротушения; в средствах биоцидного направления для обезвреживания биологических отходов; в средствах аварийного спасения людей; в процессах сварки при низких давлениях; при проведении перфорирования или резания металлических конструкций под водой при ликвидации аварий. Также термитные системы могут быть использованы в газогенераторах для утилизации отработанных деталей космических объектов в космосе.

Цель данной работы – термодинамическая оценка энергетических параметров горения термитных систем на основе йодата кальция, содержащих Al, B и Ti. Представляет интерес термодинамическое исследование влияния содержания исходных компонентов и их физико-химических свойств на возможность регулирования теплофизических и энергетических характеристик и образования конденсированных и газообразных продуктов горения, а также выявления термитных систем, которые могут быть эффективно использованы в газогенераторах специального назначения.

Выбор систем термитного типа и расчет изобарного потенциала

Для исследования выбраны химические реакции взаимодействия йодата кальция с алюминием, бором и титаном:



На возможность и интенсивность протекания химических реакций оказывают влияние химическая природа и количество реагентов термитной системы, а также параметры протекания реакции (прежде всего температура).

Расчет изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) позволяет определить возможность протекания химических реакций в различных температурных условиях.

В табл. 1 представлены результаты расчета значений изобарных потенциалов для исследуемых реакций (1–3) в диапазоне температур от 2 000 до 5 000 К.

Таблица 1

Изобарный потенциал выбранных реакций

Номер реакции	ΔG (кДж)						
	2 000 К	2 500 К	3 000 К	3 500 К	4 000 К	4 500 К	5 000 К
1	–6 762	–6 638.5	–6 515	–6 391	–6 268	–6 144.5	–6 021
2	–5 217	–5 211	–5 205	–5 199	–5 193	–5 187	–5 181
3	–3 838	–3 811	–3 785	–3 758.5	–3 732	–3 705.5	–3 679

Отрицательное значение изобарного потенциала указывает на возможность самопроизвольного протекания реакции при заданных температурах.

Результаты термодинамических расчетов

Термодинамическое моделирование химически реагирующих термитных систем (ТС) проведено с помощью программного комплекса TERRA [12].

Цель термодинамических расчетов – моделирование соотношений компонентов термитных систем, эффективных для их применения в газогенераторах специального назначения. Для этого в ПК TERRA выбран расчет параметров адиабатического расширения. Термодинамический расчет проведен в допущении равновесных процессов преобразования химической энергии топлива в тепловую энергию в камере сгорания и далее в механическую работу при расширении продуктов сгорания в сопловом блоке газогенератора.

Течение газовых смесей, образующихся при сгорании термитных систем в камере сгорания, сопровождается изменением состава продуктов сгорания и их термодинамических свойств на всем пути истечения продуктов сгорания через сопло. На основе термодинамического моделирования скорость истечения продуктов сгорания (w), тяга двигателя (R), удельный импульс ($I_{уд}$) определяются по следующим формулам:

$$w = \sqrt{\frac{2k}{k-1} R_g T_k \left[1 - \left(\frac{p_a}{p_k} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]},$$

$$R = G \cdot w + F_a \cdot (p_a - p_n),$$

$$I_{уд} = R/G,$$

где R_g – индивидуальная газовая постоянная ($R_g = R_y/\mu$), R_y – универсальная газовая постоянная, μ – молярная масса газа, T_k – температура в камере, k – показатель адиабаты, F_a – площадь выходного сечения, G – секундный массовый расход газа.

При обращении к ПК TERRA были заданы следующие исходные данные:

1) исходный состав исследуемой термитной системы: химические формулы веществ, энтальпии образования этих веществ и их массовое содержание;

2) для проведения расчета по директиве «Расчет параметров адиабатического расширения в канале» задаются параметры камеры и сопла: давление в камере p_k (МПа), полная энтальпия H (кДж/кг), давление на выходе из сопла p_a (МПа).

Полная энтальпия является аддитивной функцией и вычисляется как сумма вкладов всех простых веществ, образующих исследуемую систему. При стандартной температуре 298.15 К полная энтальпия простого вещества численно равна его энтальпии образования. Это значение задается в исходных данных после химической формулы простого вещества.

Термодинамические расчеты характеристик горения термитных систем проведены при давлениях в камере сгорания 4 и 7 МПа, на срезе сопла 0.1 МПа. Для оценки энергетических характеристик термитных систем выбраны следующие термодинамические параметры: коэффициент избытка окислителя (α) термитных систем, адиабатическая температура горения ($T_{ад}$), энтальпия исходного топлива (H), энтальпия продуктов сгорания в выходном сечении сопла ($H_{вых}$), удельный импульс ($I_{уд}$), скорость истечения продуктов сгорания (W), массовая доля

конденсированных фаз (z), содержание газообразных и конденсированных продуктов сгорания (в значимом количестве).

Результаты термодинамического расчета ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$

На основе анализа результатов термодинамического моделирования была проведена оценка влияния соотношения компонентов металлизированный окислитель / металлическое горючее в составе термитной системы на основные энергетические характеристики.

Анализ результатов (табл. 2, 3) показал существенное влияние соотношения компонентов окислитель / горючее в составе ТС на значения адиабатической температуры горения ($T_{\text{ад}}$). При давлении в камере сгорания $p = 4$ МПа изменение содержания компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ в диапазоне 40/60–80/20 приводит к повышению $T_{\text{ад}}$ в 1.6 раза (от 2 828 до 4 552 К). При давлении 7 МПа наблюдается незначительный рост $T_{\text{ад}}$ на 123, 149 и 161 К при соответствующих соотношениях $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al} - 50/50, 60/40$ и $80/20$.

Таблица 2

Термодинамические параметры и содержание продуктов сгорания ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ при давлении 4 МПа

Термодинамические параметры	№ термитной системы				
	1	2	3	4	5
	Содержание компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ (мас. %)				
	40/60	45/55	50/50	60/40	80/20
α	0.156	0.185	0.217	0.293	0.525
Равновесные параметры в камере сгорания (СИ)					
$T_{\text{ад}}, \text{К}$	2 828.02	2 881.42	2 972.16	3 043.12	4 552.31
$H, \text{кДж/кг}$	–1 028.52	–1 157.08	–1 285.65	–1 542.78	–2 057.04
Равновесные параметры в выходном сечении (СИ)					
$H_{\text{вых}}, \text{кДж/кг}$	–1 173.9	–1 392.51	–1 619.11	–2 084.74	–2 801.13
$I_{\text{уд}}, \text{м/с}$	642.906	799.156	938.026	1 177.61	1 372.07
$W, \text{м/с}$	539	686	816	1 041	1 219
z	0.605	0.515	0.424	0.24	0.387
Газообразные продукты сгорания, моль/кг					
I	0.011	0.016	0.019	0.027	3.590
I_2	следы	следы	следы	следы	$0.868 \cdot 10^{-3}$
Конденсированные продукты сгорания, моль/кг					
Al_2O_3	1.732	1.782	1.825	1.905	3.470
Al	15.894	12.35	8.799	1.7	–
CaO	следы	следы	следы	следы	0.597

Энтальпия характеризует энергетическое состояние системы в термодинамическом равновесии, $H=U + p \cdot v$.

Энтальпия системы – это энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенных значениях температуры и давления. Энтальпия – величина аддитивная (экстенсивная), для сложной системы равна сумме энталь-

пий ее независимых частей. В случае экзотермических реакций система выделяет тепло, энтальпия является величиной отрицательной.

Таблица 3

Термодинамические параметры и содержание продуктов сгорания ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ при давлении 7 МПа

Термодинамические параметры	№ термитной системы		
	6	7	8
	Содержание компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ (мас. %)		
	50/50	60/40	80/20
α	0.217	0.293	0.525
Равновесные параметры в камере сгорания (СИ)			
$T_{\text{ад}}, \text{K}$	3 095.34	3 192.84	4 713.12
$H, \text{кДж/кг}$	–1 285.65	–1 542.78	–2 057.04
Равновесные параметры в выходном сечении (СИ)			
$H_{\text{вых}}, \text{кДж/кг}$	–1 655.99	–2 153.62	–2 895.35
$I_{\text{уд}}, \text{м/с}$	973.317	1 230.21	1 433.95
$W, \text{м/с}$	861	1 105	1 295
z	0.429	0.252	0.393
Газообразные продукты сгорания, моль/кг			
I	0.019	0.026	3.581
I_2	следы	следы	$0.902 \cdot 10^{-3}$
Конденсированные продукты сгорания, моль/кг			
Al_2O_3	1.851	1.955	3.487
Al	8.931	1.953	–
CaO	следы	следы	0.659

Результаты расчетов энтальпии показали, что увеличение содержания окислителя в термитной системе (соотношение $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ в диапазоне от 40/60 до 80/20) приводит к повышению выделения тепловой энергии системы (энтальпия продуктов сгорания в выходном сечении сопла) в 2.4 раза: $H_{\text{вых } 40/60} = -1173.9 \text{ кДж/кг}$, $H_{\text{вых } 80/20} = -2801.13 \text{ кДж/кг}$ (при $p=4 \text{ МПа}$), что согласуется с физикой процесса горения Al и окислителя йодата кальция. Изменение давления незначительно повышает значение энтальпии системы, и это говорит о том, что энтальпия в большей степени зависит от изменения внутренней энергии системы.

Удельный импульс характеризует эффективность применения исследуемой топливной системы в газогенераторах специального назначения. Анализ расчетов показал, что в исследованном диапазоне соотношения компонентов ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ (от 40/60 до 80/20) удельный импульс возрастает соответственно от 643 до 1 372 м/с при $p = 4 \text{ МПа}$. Повышение давления от 4 до 7 МПа позволяет повысить удельный импульс, и при соотношении компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al} = 80/20$ $I_{\text{уд}} = 1\,434 \text{ м/с}$.

Скорость истечения продуктов сгорания (W) при соотношении $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ в диапазоне 40/60–80/20 возрастает от 539 до 1 219 м/с при $p = 4 \text{ МПа}$. Увеличение давления от 4 до 7 МПа приводит к возрастанию W от 45 до 76 м/с.

Конденсированные и газообразные продукты сгорания термитных систем вносят значительный вклад в процесс передачи тепла, наибольший интерес в данном

исследовании представляют конденсированные алюминий и Al_2O_3 . Расчеты показали, что минимальное значение доли конденсированных фаз $z = 0.240$ реализуется при $p = 4$ МПа в термитной системе $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ при соотношении компонентов 60/40. Повышение давления незначительно увеличивает z , на 1.4–1.6%.

Содержание конденсированного Al_2O_3 в продуктах сгорания увеличивается в 2 раза (1.732–3.470 моль/кг), при изменении соотношения компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ в диапазоне 40/60–80/20 при $p = 4$ МПа. Повышение давления до 7 МПа незначительно увеличивает содержание конденсированного Al_2O_3 в продуктах сгорания.

С уменьшением содержания алюминия в термитной системе $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ в диапазоне значений от 40/60 до 80/20 содержание конденсированного алюминия в продуктах сгорания убывает с 15.9 до 0 моль/кг при $p = 4$ МПа. Повышение давления до 7 МПа незначительно увеличивает содержание Al на 0.132–0.253 моль/кг при соотношении компонентов в термитной системе соответственно 50/50 и 60/40. При соотношении компонентов в ТС 80/20 конденсированный алюминий в продуктах сгорания отсутствует.

Наибольшее содержание газообразного атомарного йода определено в термитной системе при соотношении компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al} = 80/20$ и составляет 3.581 моль/кг ($p = 7$ МПа).

Результаты термодинамического расчета ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{V}$

Расчеты показали, что изменение соотношения компонентов в ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{V}$ не оказывает влияния на значение $T_{\text{ад}}$ (табл. 4). Однако увеличение давления в камере сгорания от 4 до 7 МПа приводит к повышению адиабатической температуры горения на 116 К.

Таблица 4

Термодинамические параметры и содержание продуктов сгорания ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{V}$

Термодинамические параметры	№ термитной системы					
	1	2	3	4	5	6
	Содержание компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{V}$ (мас. %)					
Давление (p)	75/25	80/20	85/15	75/25	80/20	85/15
α	4 МПа			7 МПа		
	0.249	0.307	0.386	0.249	0.307	0.386
Равновесные параметры в камере сгорания (СИ)						
$T_{\text{ад}}$, К	2 565.49	2 565.49	2 565.49	2 681.9	2 681.9	2 681.9
H , кДж/кг	–1928.47	–2 057.04	–2 185.6	–1 928.47	–2 057.04	–2 185.6
Равновесные параметры в выходном сечении (СИ)						
$H_{\text{вых}}$, кДж/кг	–2 266.87	–2 503.2	–2 739.25	–2 287.55	–2 549.16	–2 810.54
$I_{\text{уд}}$, м/с	944.868	1 067.86	1 178.09	964.85	1 107.1	1 233.18
W , м/с	823	945	1 052	847	992	1 118
z	0.219	0.139	0.058	0.223	0.146	0.069
Газообразные продукты сгорания, моль/кг						
I	0.058	0.066	0.073	0.058	0.065	0.072
I_2	следы	следы	следы	следы	следы	следы
Конденсированные продукты сгорания, моль/кг						
V_2O_3	1.111	0.82	0.526	1.152	0.912	0.669
V	13.091	7.485	1.875	13.126	7.563	1.998
CaO	0.012	0.013	0.014	0.012	0.013	0.014

В термитных системах $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$ энтальпия продуктов сгорания (тепловыделение) незначительно повышается при увеличении давления от 4 до 7 МПа. Большее влияние на важный термодинамический параметр $H_{\text{вых}}$ оказывает соотношение компонентов в составе ТС. Так, при $p = 4$ МПа и изменении соотношения компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$ в диапазоне от 75/25 до 85/15 энтальпия $H_{\text{вых}}$ изменяется от $-2\,266.87$ до $-2\,739.25$ кДж/кг.

Расчеты показали возможность увеличения удельного импульса за счет повышения давления в камере сгорания и содержания йодата кальция при одновременном понижении содержания бора. Удельный импульс $I_{\text{уд}}$ изменяется от 945 до 1 178 м/с при $p = 4$ МПа в диапазоне соотношений компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$ от 75/25 до 85/15. При давлении 7 МПа изменение соотношения компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$ от 75/25 до 85/15 приводит к повышению удельного импульса: $I_{\text{уд}}$ изменяется от 965 до 1 233 м/с.

Скорость истечения продуктов сгорания аналогично удельному импульсу возрастает при увеличении давления от 4 до 7 МПа и содержания йодата кальция при одновременном понижении содержания бора. При $p = 4$ МПа W изменяется в диапазоне 823–1 052 м/с, при $p = 7$ МПа W изменяется от 847 до 1 118 м/с.

Снижение содержания бора от 25 до 15 мас. % в термитной системе $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$ приводит к уменьшению массовой доли конденсированных фаз (z) с 0.219 до 0.058 при $p = 4$ МПа. Увеличение давления до 7 МПа приводит к незначительному повышению z на 0.004–0.011.

Повышение давления от 4 до 7 МПа незначительно увеличивает содержание конденсированного бора и оксида бора в продуктах сгорания. При давлении 4 МПа содержание конденсированного бора в продуктах сгорания понижается от 13.091 до 1.875 моль/кг при уменьшении содержания бора в исходной ТС с 25 до 15 мас. %. Аналогично при давлении 7 МПа содержание конденсированного бора понижается от 13.126 до 1.998 моль/кг.

Содержание конденсированного оксида бора в продуктах сгорания понижается пропорционально уменьшению содержания бора в исходной термитной системе, от 1.111 до 0.526 моль/кг при $p = 4$ МПа и от 1.152 до 0.669 при $p = 7$ МПа.

Содержание газообразного атомарного йода в продуктах сгорания ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$ варьирует в небольшом интервале 0.058–0.073 моль/кг и практически не зависит от давления.

Результаты термодинамического расчета ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$

Максимальная адиабатическая температура горения в термитной системе $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$ наблюдается при соотношении компонентов 70/30, давлении 7 МПа и равна 4 660 К (табл. 5). При $p = 4$ МПа при уменьшении содержания титана в исходной ТС значение $T_{\text{ад}}$ снижается от 4 524 до 3 067 К.

В термитных системах $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$ энтальпия продуктов сгорания (тепловыделение) незначительно повышается (на 77–80 кДж/кг) при увеличении давления от 4 до 7 МПа. При $p = 4$ МПа и изменении соотношения компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$ в диапазоне от 75/25 до 85/15 энтальпия $H_{\text{вых}}$ имеет значения в от $-2\,532.67$ до $-2\,722.39$ кДж/кг.

В термитных системах $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$ при содержании титана от 20 до 25 мас. % возможно повышение удельного импульса за счет увеличения давления в камере сгорания. Максимальное значение удельного импульса $I_{\text{уд}} = 1\,290$ м/с достигается

при давлении 7 МПа и содержании титана в составе ТС 25 мас. %. При давлении 4 МПа снижение содержания Ti в составе ТС от 25 до 15 мас. % приводит к понижению удельного импульса от 1 234 до 1 156 м/с при одновременном понижении скорости истечения продуктов сгорания через сопловой блок камеры сгорания.

Таблица 5

Термодинамические параметры и содержание продуктов сгорания ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$

Термодинамические параметры	№ термитной системы						
	1	2	3	4	5	6	7
	Содержание компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$ (мас. %)						
	75/25	80/20	85/15	60/40	70/30	75/25	80/20
Давление (p)	4 МПа				7 МПа		
α	0.689	0.747	0.807	0.525	0.632	0.689	0.747
Равновесные параметры в камере сгорания (СИ)							
$T_{\text{ад}}$, К	4 523.99	3 855.7	3 066.59	4 475.6	4 660.36	4 644.85	3 902.62
H , кДж/кг	-1 928.47	-2 057.04	-2 185.6	-1 542.78	-1 799.91	-1 928.47	-2 057.04
Равновесные параметры в выходном сечении (СИ)							
$H_{\text{вых}}$, кДж/кг	-2 532.67	-2 658.6	-2 722.39	-2 009.22	-2 420.54	-2 609.91	-2 739.1
$I_{\text{уд}}$, м/с	1 233.98	1 228.57	1 156.19	1 077.1	1 235.95	1 290.36	1 288.16
W , м/с	1 099	1 097	1 036	966	1 114	1 167	1 168
z	0.447	0.431	0.372	0.533	0.459	0.454	0.435
Газообразные продукты сгорания, моль/кг							
I	3.808	4.093	4.299	2.232	3.1	3.809	4.093
I_2	0.001	0.003	0.028	следы	0.001	0.001	0.003
Конденсированные продукты сгорания, моль/кг							
TiO	–	–	–	7.428	–	–	–
TiO ₂	–	–	0.951	–	–	–	0.653
Ti ₂ O ₃	–	–	–	–	1.832	–	–
Ti ₃ O ₅	0.87	–	–	–	0.246	0.897	–
Ti ₄ O ₇	–	0.499	–	–	–	–	0.341
CaTiO ₃	1.853	2.051	2.18	0.432	1.033	1.864	2.051

Соотношения компонентов 75/25 и 80/20 в ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$ показывают наиболее высокие скорости истечения продуктов сгорания в зависимости от давления. Так, максимальная скорость W при 4 МПа составляет 1 099 м/с, а при 7 МПа $W = 1 168$ м/с, минимальное значение $W = 966$ м/с соответствует ТС с соотношением компонентов $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti} = 60/40$.

Снижение содержания титана в термитной системе $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$ приводит к понижению значений массовой доли конденсированных фаз (z) независимо от давления. Так при $p = 4$ МПа z изменяется в диапазоне 0.447–0.372, а при $p = 7$ МПа z изменяется от 0.533 до 0.435.

Содержание титаната кальция (CaTiO_3) в конденсированных продуктах сгорания ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$ практически не зависит от давления. При $p = 4$ МПа при уменьшении содержания Ti в исходной ТС от 25 до 15% содержание титаната кальция увеличивается от 1.853 до 2.18 моль/кг.

Содержание газообразного атомарного йода в ТС $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$ не зависит от давления и повышается от 3.808 до 4.299 моль/кг при уменьшении содержания Ti в исходной термитной системе от 25 до 15%.

Заключение

Термодинамические расчеты позволили установить, что основные термодинамические характеристики горения термитных систем $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$, $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$, $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$ при соотношении компонентов 80/20 и при $p = 7$ МПа можно представить в виде убывающего ряда значений:

- максимальное значение адиабатической температуры горения ($T_{\text{ад}}$)
4 713 К ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$) – 3 903 К ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$) – 2 682 К ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$);
- наибольшее тепловыделение (энтальпия продуктов сгорания, $H_{\text{вых}}$) в результате химических реакций
(–2 895.35 кДж/кг) ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$) – (–2 739.1 кДж/кг) ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$) –
(–2 549.16 кДж/кг) ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$);
- удельный импульс ($I_{\text{уд}}$)
1 433.95 м/с ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$) – 1 288.16 м/с ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$) – 1 107.1 м/с ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$);
- скорость истечения продуктов сгорания (W)
1 295 м/с ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$) – 1 168 м/с ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$) – 992 м/с ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$);
- массовая доля конденсированных фаз (z)
0.435 ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$) – 0.393 ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$) – 0.146 ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$);
- содержание в газообразных продуктах сгорания атомарного йода (I , моль/кг)
4.093 ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$) – 3.581 ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$) – 0.065 ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$).

На основании сравнения результатов расчетов термодинамических и теплофизических характеристик термитных систем представляется возможным разделить изученные термитные системы на три группы по их назначению. С учетом соотношения компонентов это могут быть:

- 1) термитные системы для сварочных процессов;
- 2) термитные системы для перфорирования, резания металлических конструкций ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Al}$ и $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{Ti}$);
- 3) термитные системы как компонент энергетических композиций, способных инактивировать вредные аэрозольные споры и бактерии ($\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$), так как за счет низкой температуры горения $\text{CaI}_2\text{O}_6/\text{B}$ более длительное время горения таких систем приводит к постепенному выделению йода.

Термодинамическое моделирование сложных физико-химических процессов при горении термитных систем при использовании ПК TERRA позволило получить аналитическую оценку работоспособности и области применения исследованных термитных систем. Полученные результаты позволяют отобрать целесообразные компоновки термитных систем как топлива для газогенераторов в соответствии с конкретными инженерными задачами для их дальнейшего изучения при проведении экспериментальных исследований.

Список источников

1. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем : учеб. пособие по курсу «Термодинамика» / МГТУ им. Н.Э. Баумана, фак. «Энергомашиностроение». М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. 1 CD-ROM.
2. Моногаров К.А., Мееров Д.Б., Фролов Ю.В., Пивкина А.Н. Особенности горения наноразмерных термитов в пиронагревателях // Химическая физика. 2019. Т. 38, № 8. С. 40–45. doi: 10.1134/S0207401X19080119

3. Енков М.О., Горбенко Т.И., Горбенко М.В. Топлива на основе термитных систем для двигателей малой тяги // Решетневские чтения : материалы XXVI Междунар. науч.-практ. конф., Красноярск, 9–11 ноября 2022. Красноярск : Сиб. гос. ун-т науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2022. Ч. 1. С. 246–248.
4. Имховик Н.А., Селиванов В.В., Симонов А.К., Сергеева А.И., Яшин В.Б. Об исследованиях по разработке за рубежом новых высокоплотных реактивных материалов (High-Density Reactive Materials) и их применению в боеприпасах повышенного могущества действия // Вооружение и экономика. 2014. № 1 (26). С. 53–63.
5. Бернер М.К., Зарко В.Е., Талавар М.Б. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49, № 6. С. 3–30. doi: 10.1134/S0010508213060014
6. Ильин А.П., Толбанова Л.О., Мостовицков А.В. Состав термитного топлива : описание изобретения к патенту // Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Бюл. № 14. 20.05.2011.
7. Alvarez F., Delgado A., Frias J., Rubio M., White Ch., Ashvin K., Shafirovich E. Combustion of Thermites in Reduced Gravity for Space Applications // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 2013. V. 27 (3). P. 576–583. doi: 10.2514/1.T3876
8. Delgado A., Shafirovich E. Thermite Reactions in the Mixtures of Magnesium with Lunar and Martian Regolith Simulants // AIAA. 2015-1179. Session: Lunar Resource Utilization. Published Online: 2 Jan 2015. doi: 10.2514/6.2015-1179
9. Wang S., Liu X., Schoenitz M., Dreizin E.L. Nanocomposite Thermites with Calcium Iodate Oxidizer // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2017. V. 42 (3). P. 284–292. doi: 10.1002/prep.201600213
10. Wang S., Abraham A., Zhong Z., Schoenitz M., Dreizin E.L. Ignition and combustion of boron-based AlBI₂ and MgBI₂ composites // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 293. P. 112–117. doi: 10.1016/j.cej.2016.02.071
11. Костин С.В., Барзыкин В.В., Нечаев М.А., Ловля С.А. Прожигание стальных труб газодисперсными продуктами горения термита // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 4. С. 79–82. doi: 10.1007/BF02699479
12. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М. : Научный Мир, 2002. 184 с.

References

1. Belov G.V., Trusov B.G. (2013) *Termodinamicheskoe modelirovanie khimicheski reagiruyushchikh sistem: uchebnoe. posobie po kursu "Termodinamika". MGTU im. N.E. Bauman, Fakul'tet "Energomashinostroyeniye"* [Thermodynamic modeling of chemically reacting systems: a textbook for a "Thermodynamics" course of the "Energy Engineering" faculty in Bauman MSTU]. Moscow: Publishing house of the Bauman MSTU.
2. Monogarov K.A., Meerov D.B., Frolov Yu.V., Pivkina A.N. (2019) Osobennosti goreniya nanorazmernykh termitov v pironagrevatelyakh [Peculiarities of combustion of nanosized thermites in pyroheaters]. *Khimicheskaya fizika – Russian Journal of Physical Chemistry B*. 38(8). pp. 40–45. doi: 10.1134/S0207401X19080119
3. Enkov M.O., Gorbenko T.I., Gorbenko M.V. (2022) Topлива na osnove termitnykh sistem dlya dvigateley maloy tyagi [Fuels based on thermite systems for low-thrust engines]. *Reshetnev Readings: Proceedings of the XXVI International Scientific and Practical Conference, Krasnoyarsk: Siberian State University of Science and Technology named after Academician M.F. Reshetnev*. 1. pp. 246–248.
4. Imkhovik N.A., Selivanov V.V., Simonov A.K., Sergeeva A.I., Yashin V.B. (2014) Ob issledovaniyakh po razrabotke za rubezhom novykh vysokoplotnykh reaktivnykh materialov («High-Density Reactive Materials») i ikh primeneniiyu v boeprisakh povyshennogo mogushchestva deystviya [About the abroad development research of new "High-Density

- Reactive Materials" and its appliance in high-lethality ammunition]. *Vooruzhenie i ekonomika – Armament and Economics*. 1(26). pp. 53–63.
5. Berner M.K., Zarko V.E. Talawar M.B. (2013) Nanoparticles of energetic materials: Synthesis and properties (review). *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 49(6). pp. 625–647. doi: 10.1134/S0010508213060014
 6. Il'in A.P., Tolbanova L.O., Mostovshchikov A.V. (2011) *Sostav termitnogo topliva. Opisanie izobreteniya k patentu* [Composition of thermite fuel. Description of the invention to a patent]. Federal'naya sluzhba po intellektual'noy sobstvennosti, patentam i tovarnym znakam – Federal Service for Intellectual Property, Patents and Trademarks. Bulletin No. 14.
 7. Alvarez F., Delgado A., Frias J., Rubio M., White C., Swamy N., Shafirovich E. (2013) Combustion of thermites in reduced gravity for space applications. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 27(3). pp. 576–583. doi: 10.2514/1.T3876
 8. Delgado A., Shafirovich E. (2015) Thermite reactions in the mixtures of magnesium with lunar and Martian regolith simulants. *American Institute of Aeronautics and Astronautics. Session: Lunar Resource Utilization*. 1179. doi: 10.2514/6.2015-1179
 9. Wang S., Liu X., Schoenitz M., Dreizin E.L. (2017) Nanocomposite thermites with calcium iodate oxidizer. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 42(3). pp. 284–292. doi: 10.1002/prep.201600213
 10. Wang S., Abraham A., Zhong Z., Schoenitz M., Dreizin E.L. (2016.) Ignition and combustion of boron-based AlB_{12} and MgB_{12} composites. *Chemical Engineering Journal*. 293. pp. 112–117. doi: 10.1016/j.cej.2016.02.071
 11. Kostin S.V., Barzykin V.V., Nechaev M.A., Lovlya S.A. (2000) Prozhiganiye stal'nykh trub gazodispersnymi produktami goreniya termitya [Burning through steel tubes by gas-dispersed products of thermite combustion]. *Fizika goreniya i vzryva – Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 36(4). pp. 79–82. doi: 10.1007/BF02699479
 12. Belov G.V. (2002) *Termodinamicheskoe modelirovaniye: metody, algoritmy, programmy* [Thermodynamic modeling: methods, algorithms, and programs]. Moscow: Nauchnyy mir.

Сведения об авторах:

Енков Максим Олегович – аспирант физико-технического факультета Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: enkov_maksim@mail.ru

Горбенко Татьяна Ивановна – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры прикладной газовой динамики и горения Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: gorbenkoti@rambler.ru

Горбенко Михаил Владимирович – кандидат технических наук, доцент отделения общетехнических дисциплин школы базовой инженерной подготовки Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: gmvski@rambler.ru

Information about the authors:

Enkov Maksim O. (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: enkov_maksim@mail.ru

Gorbenko Tatiana I. (Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: gorbenkoti@rambler.ru

Gorbenko Mikhail V. (Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: gmvski@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 19.07.2023; принята к публикации 12.02.2024

The article was submitted 19.07.2023; accepted for publication 12.02.2024