

**PRORAČUN I ANALIZA ADIJABATSKE TEMPERATURE  
REAKCIJA SAMORASPROSTIRUĆE VISOKOTEMPERATURNE  
SINTEZE U SISTEMU  $\text{CaWO}_4 + \text{Mg(Al)}$**

**THE CALCULATION AND ANALYSIS OF THE ADIABATIC  
TEMPERATURE OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE  
SYNTHESIS IN  $\text{CaWO}_4 + \text{Mg(Al)}$  SYSTEM**

P. ŽIVANOVIĆ<sup>1</sup>, M. GAVRILOVSKI<sup>1</sup>, S. STOPIĆ<sup>2</sup>,  
S. MATIĆ<sup>3</sup>, Z. LAJIĆ<sup>4</sup>, A. TIANO<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Naučnoistraživački centar, Užice, Srbija i Crna Gora, <sup>2</sup> IME Process Metall. & Metal Recycling  
Dep. of RWTH Aachen, Germany, <sup>3</sup> Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija i Crna Gora,

<sup>4</sup> Università di Pavia, Dipartimento di Informatica e Sistemistica, Pavia, Italia

IZVOD

Cilj ovog rada je predstaviti termodinamičku prognozu redukcije šelita magnezijumom i aluminijumom koristeći Samorasprostruću visokotemperaturnu sintezu, takodje poznatu kao samoodržavajuća visokotemperaturna sinteza (SHS od engl. Skraćenice) odnosno sinteza sagorevanjem. Adijabatska temperatura ( $T_{ad}$ ) predstavlja ključni parametar za razumevanje SHS. Stoga je proračun adijabatskih temperatura suštinski deo ovoga rada. Dve analizirane reakcije su vrlo egzotermne sa visokim adijabatskim temperaturama. Proračunate adijabatske temperature reakcije  $\text{CaWO}_4 + (2+x)\text{Mg}$  su više od proračunatih adijabatskih temperatura reakcije  $\text{CaWO}_4 + (2+x)\text{Al}$  za sve posmatrane slučajeve. Sledstveno proračunatih adijabatskim temperaturama, u obema analiziranim reakcijama SHS je moguća.

**Ključne reči:** SHS, adijabatska temperatura, termodinamika, šelit

ABSTRACT

The objective of this paper is to present a thermodynamic forecast for the reducing of scheelite by magnesium and aluminium using Self-propagating High-temperature Synthesis also called Self-Sustained High-Temperature Synthesis (SHS) or else Combustion Synthesis. The adiabatic temperature ( $T_{ad}$ ) presents a key parameter for the understanding of SHS. So, calculation of adiabatic temperatures is essential part of this paper. The two analysed reaction are very exothermic with high adiabatic temperatures. Calculated adiabatic temperatures of the reaction  $\text{CaWO}_4 + (2+x)\text{Mg}$  are higher than calculated adiabatic temperatures of the reaction  $\text{CaWO}_4 + (2+x)\text{Al}$ , for all observing cases. In consequence of calculated adiabatic temperature, in both analysed reaction SHS is achieved.

**Keywords:** SHS, adiabatic temperature, thermodynamic, scheelite

**TEORIJSKE OSNOVE PRORAČUNA ADIJABATSKE  
TEMPERATURE U REAKCIJAMA SHS**

Poznavanjem karakterističnih termodinamičkih veličina kod egzotermnih hemijskih reakcija može se izračunati maksimalna - adijabatska temperatura ( $T_{ad}$ ), koja se postiže tokom procesa. Kod jednostavnih i veoma brzih procesa, gubici toplote su uglavnom ograničeni na male količine energije, i kod velikih uzoraka sa malom površinom u odnosu na zapreminu, posmatrane temperature reakcija mogu se približiti adijabatskoj temperaturi  $T_{ad}$ . Ako uzmemo u obzir da je brzina reakcije izuzetno velika, kao i da se

celokupna toplota reakcije zadržava u sistemu bez razmene sa okolinom, takav sistem možemo smatrati adijabatskim a maksimalnu temperaturu u sistemu koja se postiže, adijabatskom temperaturom. S obzirom na karakteristike reakcija SHS, ovaj pristup možemo iskoristiti za izračunavanje adijabatskih temperatura reakcija SHS. Poznavanje adijabatske temperature od veoma velike je praktične vrednosti kod proučavanja reakcija SHS [1-5].

Imajući u vidu vrlo kratko vreme u kome se odvijaju reakcije SHS, egzotermnost reakcija je izražena preko adijabatske temperature koja može biti procenjena iz sledećih opštih kriterijuma:

$$R_1 + R_2 + \dots + R_i \rightarrow P_1 + P_2 + \dots + P_j + \Delta H_{\text{reaction}}^{\circ}(T_0) \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ}(T_0) = \sum_{j=1}^N \left\{ \int_{T_0}^{T_j^1} C_{p,P_j}(T) dT + \Delta H_t^1(T_j^1) \right. \\ \left. + \sum_{l=2}^M \left[ \int_{T_j^{l-1}}^{T_j^l} C_{p,P_j}(T) dT + \Delta H_t^l(T_j^l) \right] \right. \\ \left. + \int_{T_j^M}^{T_{\text{ad}}} C_{p,P_j}(T) dT \right\} \quad (2)$$

gde su:

$R_i$  – reaktanti ili razblaživači,

$P_j$  – produkti ili razblaživači,

$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ}(T_0)$  - promena entalpije reakcije na temperaturi  $T_0$ ,

$\Delta H_t^l(T_j^l)$  - entalpija transformacije  $l$  (fazne promene) produkta  $P_j$  na prelaznoj temperaturi  $T_j^l$ ,

$l$  – transformacioni indeks,

$T_0$  – reakciona temperatura,

$T_j^1$  - temperatura transformacije  $l$  u produkt  $P_j$ ,

$N$  – ukupan broj produkata,

$M$  – ukupan broj transformacija,

$T_{\text{ad}}$  – adijabatska temperatura i

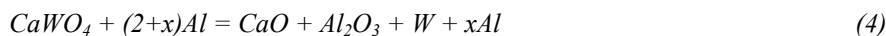
$C_{p,P_j}(T)$  - molarni toplotni kapacitet proizvoda  $P_j$ , koji važi za temperaturnu oblast granica integrala.

Poznato je da  $T_{\text{ad}}$  u mnogome zavisi od početne temperature reaktanata  $T_0$  na kojoj se i računa toplota stvaranja. Stoga, kada je u pitanju adijabatska temperatura, mora se uzeti u obzir početna temperatura. Pri proračunu adijabatske temperature, uobičajeno se za početnu temperaturu uzima sobna temperatura (298 K) i tablična vrednost toplote stvaranja na 298 K.

### PRORAČUN ADIJABATSKE TEMPERATURE - - REZULTATI I DISKUSIJA

Korišćenjem jednačina iz prethodnog poglavlja izračunali smo adijabatsku temperaturu za dva sistema data sledećim hemijskim jednačinama:





U jednom slučaju uzeli smo da je  $x = 0$ , tj. da jednačine odgovaraju stehiometrijskim količinama reaktanata i produkata, i u drugom da je  $x = 1$  tj. da imamo jedan mol u višku Mg(Al). Višak reducenta se vrlo često koristi u cilju sigurnog postizanja potpune redukcije ili pak za kontrolu temperature sagorevanja i mikrostrukture. Jedan mol viška izabran je samo iz razloga jednostavnosti proračuna i predstavljanja hemijskih jednačina.

Mada adijabatska temperatura predstavlja maksimalnu temperaturu koju produkti reakcije mogu dostići kao rezultat egzotermne reakcije, u realnim uslovima ta teoretska temperatura se veoma retko postiže, ukoliko se uopšte i može postići usled gubitaka toplote pri odvijanju reakcije.

U opštoj jednačini (2) razblaživač se nalazi samo sa desne strane, strane produkata u jednačini, s obzirom da je njegova uloga absorpcija jednog dela entalpije reakcije. Međutim, u hemijskim jednačinama (3 i 4) razblaživač egzistira sa obe strane jednačine, iako sam ne uzimajući udela u njima, mada može imati uticaj na krajnje faze i mikrostrukтуру. Ukoliko imamo dovoljno podataka možemo izračunavajući Gibsovu slobodnu energiju termodinamički odrediti verovatnoću odvijanja reakcija (3 i 4) u funkciji promene temperature. Primenom vrednosti termodinamičkih parametara datih u Tabelama 1 i 2 u jednačini 2, možemo odrediti promenu entalpija ( $\Delta H_{(T)}$ ) reaktanata i produkata u zavisnosti od temperature. Energetski bilans predstavljen je krivim promene entalpije u funkciji od temperature na slikama 1 i 2, sa kojih možemo proceniti maksimalnu temperaturu produkata za adijabatske procese. Moramo, međutim, uzeti u obzir da praktična merenja sa slika 1 i 2 mogu imati i odgovarajuću grešku u zavisnosti od izvora termodinamičkih podataka, datih u Tabelama 1 i 2.

Tabela 1. Molarni toplotni kapaciteti korišćeni za pravljenje krivih zavisnosti  $H(T)$  od  $T^a$

Table 1. Molar capacities used to generate the  $H(T)$  versus  $T$  curves

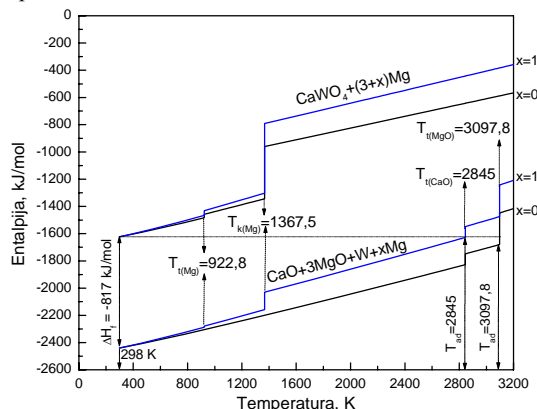
Element ili jedinjenje	$C_{p(T)} = a + (b \times 10^{-3}T) + (c \times 10^{-5}T^2)$			Temperaturna oblast važenja (K)	Lit.
	a	b	c		
$\text{CaWO}_{4(s)}$ <sup>b</sup>	26,481	10,939	0	298-1000	[6]
$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	2,337	70,441	-0,594	100-800	[7]
$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	27,419	3,741	-10,585	800-2326,9	[8]
$\text{Al}_2\text{O}_{3(l)}$	46,00	0	0	2326,9-4000	[7]
$\text{MgO}_{(s)}$	11,349	1,11	-2,471	298-1700	[9]
$\text{MgO}_{(s)}$	18,713	-4,64	-40,878	1700-3097,8	[10]
$\text{MgO}_{(l)}$	16,00	0	0	3097,8-4000	[10]
$\text{CaO}_{(s)}$	13,803	-2,576	-2,751	298-1400	[11]
$\text{CaO}_{(s)}$	4,87	5,32	33,08	1400-2845	[11]
$\text{CaO}_{(l)}$	15,00	0	0	2845-3500	[6]
$\text{Mg}_{(s)}$	6,801	-1,541	-0,593	298-922,8	[8]
$\text{Mg}_{(l)}$	8,198	0	0	922,8-1367,5	[8, 11]
$\text{Mg}_{(g)}$	5,890	-1,003	20,716	1367,5-5500	[11]
$\text{Al}_{(s)}$	7,881	-4,942	-0,989	298-933,3	[9]
$\text{Al}_{(l)}$	7,588	0	0	933,3-2793,6	[9]
$\text{Al}_{(g)}$	6,71	-0,66	-36,42	2793,6-5000	[11]
$\text{W}_{(s)}$	4,612	4,948	0,092	298-450	[9]
$\text{W}_{(s)}$	5,55	0,98	0	450-2500	[9]

Tabela 2. Termodinamički podaci korišćeni za pravljenje krivih zavisnosti  $H(T)$  od  $T^a$ Table 2. Thermodynamic data used to generate the  $H(T)$  versus  $T$  curves

Element ili jedinjenje	$\Delta H_f^0$ (298) kJ/mol	Tačka topljenja (K)	$\Delta H_m$ kJ/mol	Tačka ključanja (K)	$\Delta H_b$ (J) kJ/mol	Lit.
$\text{CaWO}_4^b$	-168,5	1893	-	-	-	[6, 12]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1678	2326,9	118,41	-	-	[7, 8]
$\text{MgO}$	-601,41	3122	-	-	-	[13]
$\text{CaO}$	-635	2845	79,5	-	-	[11]
$\text{Mg}$	0	922,8	8,5	1367,5	127,85	[8, 11]
$\text{Al}$	0	933,30	10,71	2793,6	293,97	[9]
$\text{W}$	0	3695	-	-	-	[9]

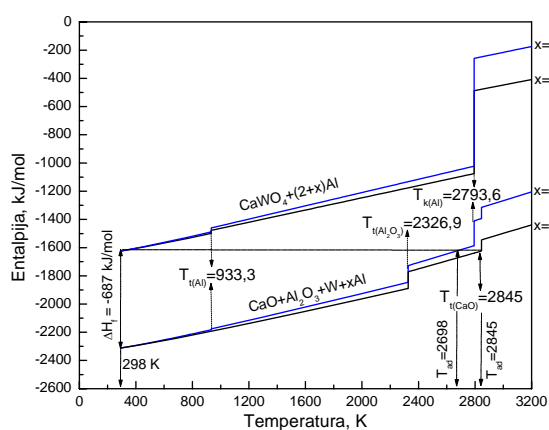
<sup>a</sup> U tabelama nisu navedeni podaci koji nisu bili relevantni za izračunavanja.

<sup>b</sup> Za šelit nema literaturnih podataka za temperature preko 1000 K, tako da su izračunavanja na višim temperaturama aproksimirana dostupnim podacima. Ova aproksimacija nema uticaj na izračunavanja koja su sprovedena u ovom radu.



Slika 1. Zavisnost entalpije od temperature reaktanata i produkata za reakciju (3)

Figure 1. Dependence of enthalpy on the temperature of reactants and products for the reaction (3)

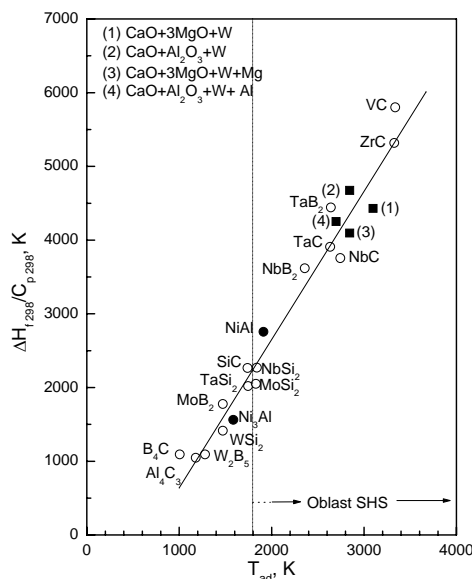


Slika 2. Zavisnost entalpije od temperature reaktanata i produkata za reakciju (4)

Figure 1. Dependence of enthalpy on the temperature of reactants and products for the reaction (4)

Kao što se sa slika 1 i 2 vidi rezultati proračuna su pokazali da je promena entalpije za reakciju (3),  $-817$  kJ/mol, a za reakciju (4)  $-687$  kJ/mol. Povećanje količine razblaživača ne utiče na visinu promene entalpije, dok na adijabatsku temperaturu utiče tako što dovodi do njenog snižavanja. Sa istih slika se takodje uočava da su adijabatske temperature za jednačinu (3),  $T_{ad} = 3097,8$  K ( $x = 0$ ), što je ujedno i temperatura topljenja MgO odnosno  $T_{ad} = 2845$  K ( $x = 1$ ), što je temperatura topljenja CaO. Kod sistema sa aluminijumom  $T_{ad} = 2845$  K za  $x = 0$  (temperatura topljenja CaO) i  $T_{ad} = 2698$  K ( $x = 1$ ). Uočljiv je pad  $T_{ad}$  sa povećanjem količine razblaživača na  $x = 1$ . Adijabatska temperatura se takodje može i povećavati, predgrevanjem reaktanata. Veća promena entalpije kod reakcije (3) ukazuje na veću egzotermnost i brzinu prostiranja talasa sagorevanja SHS što je pokazano eksperimentalno u ranijem radu [14]

Munir [15] i Munir i Anselmi-Tamburini [16] su svojim eksperimentalnim razmatranjima pokazali da je odnos entalpije stvaranja produkata i njegov toplotni kapacitet na 298 K dobar pokazatelj prirode reakcije SHS. U tim radovima utvrđeno je da su reakcije SHS ostvarljive u slučaju kada je odnos  $\Delta H_{f,298}^0/C_{p,298} \geq 2000$  ili  $T_{ad} \geq 1800$  K. Na slici 3 prikazan je odnos  $\Delta H_{f,298}^0/C_{p,298}$  u zavisnosti od adijabatske temperature za neka sintetizovana jedinjenja kao i vrednosti dobijene u ovom radu.



Slika 3. Odnos između  $\Delta H_{f,298}^0/C_{p,298}$  i adijabatskih temperatura za odabrana jedinjenja ( $\circ$ ) [15], ( $\bullet$ ) [4] i reakcije navedene u ovom radu

Figure 3. Relationship between  $\Delta H_{f,298}^0/C_{p,298}$  and the adiabatic temperatures for selected compounds ( $\circ$ ) [15], ( $\bullet$ ) [4] and the reactions suggested in this work

Sa slike 3 se može videti da razblaživač u reakcijama (3) i (4), dodat u granicama naznačenim u ovom radu, u osnovi ne utiče na prirodu reakcije SHS, s obzirom na izuzetno visoke adijabatske temperature za sve četiri posmatrane reakcije, tj. reakcija SHS se inicira, a talas sagorevanja se prostire kroz uzorak bez dodatnih izvora energije [14].

### ZAKLJUČAK

Proračun adijabatske temperature pruža nam vrlo praktičnu mogućnost predviđanja verovatnoće odvijanja reakcije SHS u posmatranim sistemima. Reakcija (3) ima veću promenu entalpiju od reakcije (4), kao i veće adijabatske temperature za sve posmatrane slučajeve. Dodavanje razblaživača u posmatranim sistemima u granicama ( $0 \leq x \leq 1$ ) snižava adijabatsku (maksimalnu) temperaturu koju mogu dostići produkti posmatranih reakcija, ali istovremeno ne utiče na prirodu reakcije SHS, s obzirom na visoke vrednosti adijabatskih temperatura, tj. reakciju SHS je moguće inicirati i voditi bez dodatnih izvora energije.

### LITERATURA

- [1] N.P. Novikov, I.P. Borovinskaya, A.G. Merzhanov, in *Protsessy Gorenija v Khimicheskoy Tekhnologii i Metallurgii*, A.G. Merzhanov, ed., Chernogolovka, SSSR (1975) p. 174.
- [2] *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, Z.A. Munir, J.B. Holt, eds., VCH Publishers, New York, 1990.
- [3] A. Martinelli, M. Ferreti, *Int. J. Self-Propagating High Temp. Synt.*, **10**, (2001) 23.
- [4] P. Zhu, J.C.M. Li, C.T. Liu, *Mat. Sci. & Eng. A*, **357**, (2003) 248.
- [5] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, S.I. Lee, C.W. Wan, *Comb. & Flame*, **135**, (2003) 539.
- [6] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, Deutschland, (1989).
- [7] **NIST-JANAF, Thermochemical tables**, by M.W Chase, Woodbury, N.Y., Am. Chem. Soc., Am. Inst. of Phys. for the National Institute of Standards and Technology, Washington, D.C. (1998).
- [8] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin and New York, NY (1973) Supplement 1977.
- [9] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1991).
- [10] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances, Part I.*, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, Deutschland, (1993).
- [11] Series: Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series Group 4: Physical Chemistry Vol. 19: Thermodynamic Properties of Inorganic Materials*, Subvolume A: *Pure Substances*, ed. P. Franke, D. Neuschütz, Part 2 Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) (1999).
- [12] O. Guo, O.J. Kleppa, *Thermochim. Acta*, 288(1-2), (1996) 53.
- [13] Series: Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series Group 4: Physical Chemistry Vol. 19: Thermodynamic Properties of Inorganic Materials*, Subvolume A: *Pure Substances*, ed. P. Franke, D. Neuschütz, Part 4 Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) (2001).
- [14] P. Živanović, R. Čurčić, G. Djurković, V. Jakanović, D. Uskoković, *Int. J. Self – Propagating High Temp. Synt.*, **10(1)**, (2001) 91.
- [15] Z.A. Munir, *Ceramic Bull.* **67(2)**, (1988) 342.
- [16] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, *Mater. Sci. Rep.* **3(7,8)**, (1989) 277.