

А.П. Ильин, А.А. Громов, Е.М. Попенко\*

## Тиксотропные металлические аэрозоли приземного слоя

*НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете*

*\*Бийский технологический институт Алтайского государственного технического университета*

Поступила в редакцию 9.02.2000 г.

Рассмотрены химико-технологические аспекты взаимодействия техногенных электровзрывных аэрозолей алюминия с воздухом и водой. Показано, что аэрозоли с твердой дисперсной фазой (АТДФ) являются особо опасным типом аэрозолей: они легко воспламеняются на воздухе и при горении выделяют большое количество тепла, в воде – взрывоопасный «горячий» водород. Малый размер частиц металлических АТДФ обуславливает значительный саморазогрев при их взаимодействии с реагентами, что приводит к стабилизации необычных для массивного состояния конечных продуктов.

### Введение

Одной из проблем оптики атмосферы как научного направления является всестороннее изучение состава и свойств возможных компонентов атмосферного аэрозоля в соответствии с тенденциями развития промышленности. Развитие технологий производства черных и цветных металлов в России, с одной стороны, и перспективы появления нанотехнологий [1] – с другой, уже в ближайшие годы будут способствовать увеличению доли химически высокоактивной твердофазной составляющей аэрозоля приземного слоя атмосферы. Такие техногенные аэрозоли с твердой дисперсной фазой (АТДФ) являются не только экологически опасными, но, зачастую, и пожаро-, и взрывоопасными [2]. К последним относится очень широкий класс веществ: металлы, сплавы, сера, фосфор, сахар, мука, полимеры и т.д.

В природе и технике значительные количества АТДФ возникают, например, в результате вулканической активности (вулканическая пыль) или сжигания золосодержащих твердых топлив (дымы котельных). АТДФ также являются продуктами функционирования различных цементных и силикатных заводов. Однако такие дымы пожаробезопасны – это, в основном, оксиды металлов и неметаллов. По иному делу обстоит на предприятиях, использующих в технологическом цикле, например, муку (элеваторы и пр.), угольную пыль (котельные, угледобывающие предприятия и т.д.) и металлы (заводы по производству металлических порошков, металлургические заводы и т.д.). На открытом воздухе и в воде аэрозоли подобного рода горят с выделением большого количества тепла при взаимодействии с кислородом, азотом воздуха и водой. Чрезвычайно опасным является появление и накопление таких аэрозолей в замкнутом объеме. Как правило, эти аэрозоли чувствительны к локальному тепловому импульсу, искре и т.д. Часто это приводит к переходу горения во взрыв с сильными разрушениями и человеческими жертвами.

Изучение свойств и структуры АТДФ как специфичных продуктов загрязнения атмосферы представляет значительный интерес в плане прогнозирования и предотвращения аварийных ситуаций на производстве.

### Объекты исследований

Нами исследовано поведение АТДФ металлов в атмосфере и водоемах (реакции аэрозолей металлов с воздухом и водой). Для таких аэрозолей характерна тиксотропия (инверсия дисперсионной среды и дисперсной фазы). Аэрозоли металлов (Al, Fe, Cu, Ni, Co, Ti и т.д.) получали с помощью электрического взрыва проводников (ЭВП) в инертных газовых средах (Ar, He, N<sub>2</sub>). В случае использования активных газовых сред в процессе ЭВП можно получать аэрозоли химических соединений [3].

Электрический взрыв проводников является сильнонеравновесным процессом, поэтому получаемые аэрозоли имеют потенциально высокую активность по сравнению с аналогичными, получаемыми, например, методами испарения-конденсации или зольгель-методами [4]. При охлаждении и седиментации электровзрывные аэрозоли конденсируются в аэрогели [5] (сотни г/м<sup>3</sup> воздуха), которые при небольшом механическом воздействии вновь переходят в концентрированные аэрозоли. Аэрозоли алюминия не имеют металлического блеска (они черного цвета); площадь их удельной поверхности составляет 10–30 м<sup>2</sup>/г при среднесплошном диаметре частиц 10–100 нм; бимодальное распределение частиц по размерам: толщина оксидной оболочки на частицах после мягкого пассивирования на воздухе составляет 2–5 нм. По данным рентгенофазового анализа сферическая частица представляет собой металлический алюминий, покрытый рентгеноаморфным оксидом [6, 7]. Для таких систем недостаточно обоснованным является употребление термина «порошки», так как они являются тиксотропными аэрозолями по классификации коллоидных систем Оствальда [8].

Модель сверхтонкой частицы дисперсной фазы аэрозоля металла предложена в работе [9]. Частица имеет не типичную коллоидную структуру с двойным электрическим слоем (ДЭС), формирующимся при медленном пассивировании компонентами атмосферы и протекании процессов переноса зарядов и массы. ДЭС обеспечивает устойчивость частиц и порошков при нагревании и при взаимодействии с реагентами. Разрушение коллоидной структуры аэрогелей, как будет показано далее, происходит при их взаимодействии с компонентами атмосферы и

водой. Большой объем информации накоплен и о поведении частиц металлов в атмосфере [10, 11], однако большинство работ не учитывают строение отдельных частиц и их внутреннюю структуру [12].

### Взаимодействие аэрогелей металлов с воздухом

Взаимодействие аэрогелей металлов с воздухом протекает в режиме горения и рассмотрено на примере электровзрывных аэрогелей алюминия. Такой подход к изучению возможен, так как некоторые закономерности характерны и для других металлов [2] в виде аэрогелей.

В литературе имеется значительное количество работ, авторы которых исследовали воспламенение и горение отдельных частиц алюминия [13, 14]. Как правило, частицы эти были отобраны из порошков АСД-1 и АСД-4, выпускаемых промышленностью СССР. Изучаемые сферические частицы имели минимальный диаметр 5–10 мкм. Температура воспламенения таких частиц, как видно из табл. 1, значительно превышает температуру плавления алюминия (660 °С).

Таблица 1

Зависимость температуры воспламенения частиц от их диаметра

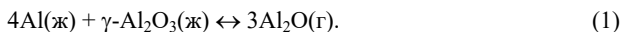
Диаметр частиц, мкм	Температура воспламенения, °С	Источник
6	995	[15]
20	1580	
30	1800	
40	2100	
130	2050	
165	2300–2700	[13]
400	2090 (пирометр)	[14]
680	2070±50 (термопара)	

К сожалению, методы исследования воспламенения и горения отдельных частиц из работ [13–15] не применимы к сверхтонким частицам (среднеповерхностный диаметр 10–100 нм). Кроме того, технически невозможным является выделение отдельной сверхтонкой частицы из объема аэрогеля. Поэтому взаимодействие с воздухом изучалось для совокупности частиц в объеме аэрогеля, что не требует специального оборудования (взрывной камеры), как для аэрозолей.

Горение аэрогелей алюминия протекает в многостадийном режиме [16]. Энергетический барьер – начало окисления сверхтонкой частицы при небольшом локальном ее нагреве преодолевается, по-видимому, за счет восстановления в первую очередь хемосорбированных поверхностью частицы атомов кислорода. На начальном этапе окисления кислород воздуха не играет существенной роли, так как гораздо более энергетически выгодным является «выгорание» имеющего неспаренный электрон (•) фрагмента –Al-O•, находящегося на поверхности сверхтонкой частицы. Это подтверждается тем, что на первой стадии горения давление газа при сжигании в закрытой бомбе изменяется незначительно: воздух практически не выгорает, в то время как на второй стадии давление существенно снижается – это выгорает азот из воздуха (рис. 1).

Низкая температура воспламенения (540 °С [6]) объясняется релаксацией энергонасыщенной структуры сверхтонкой частицы, что на первом этапе окисления значительно разогревает ее и инициирует реакцию, и ло-

кализацией тепла реакции внутри сверхтонкой частицы и затем в объеме аэрогеля. Температура уже на первой стадии может значительно превышать температуру плавления алюминия, что приводит, вероятно, к его частичному испарению и значительно смещает равновесие реакции (1) вправо:



При переходе в газовую фазу реакция резко самоускоряется. Начинает сказываться коллективный эффект, что приводит к почти адиабатическим условиям горения. Это мы наблюдаем на второй стадии горения. В объеме аэрогеля температура при горении может превышать температуры кипения алюминия и плавления оксида алюминия (2520 и 2044 °С соответственно). Интенсивные реакции окисления и высокие температуры приводят к тому, что образовавшийся в результате диссоциации (реакция 2)



электрофильный катион, вероятно, взаимодействует в газовой фазе с молекулой азота [17] и образует нитрид алюминия, а если реакция протекает не до конца, то оксинитрид. Образовавшийся в газовой фазе нитрид забирает на себя значительную часть тепла зоны реакции, что снижает температуру и стабилизирует фазу нитрида.

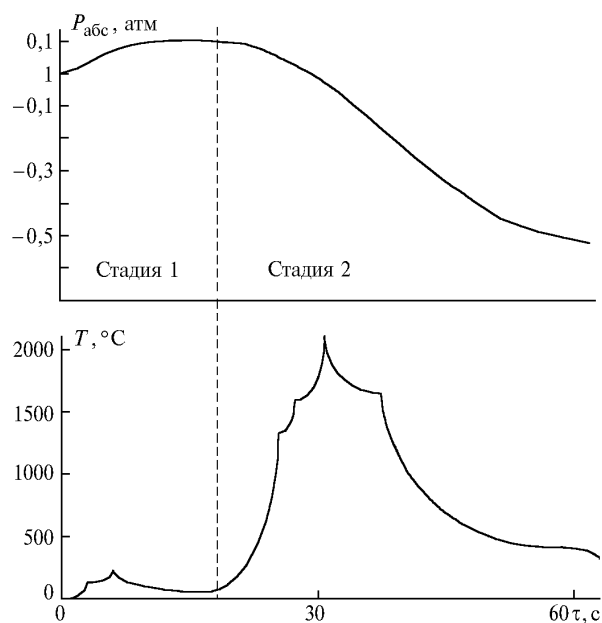


Рис. 1. Осциллограмма процесса горения электровзрывного аэрогеля алюминия (фоторегистратор ФР-11, мановакуумметрический датчик давления МП-3, светолучевой осциллограф Н-117/1)

При горении на воздухе очень активных аэрогелей алюминия наблюдаются процессы самоорганизации. При окислении на воздухе в условиях дериватографа Q-1500D на кривых ТГ (ДТГ) и ДТА наблюдается до 4 максимумов – минимумов по скорости окисления (рис. 2).

Резкое повышение скорости окисления приводит к повышению температуры и «запуску» эндотермических процессов. А это в свою очередь способствует снижению

температуры, уменьшению скорости окисления и «выключению» эндoproцессов. Нитрид конденсируется, слегка подокисляясь с поверхности, что приводит к затуханию реакции горения. Теоретические выкладки, ка-

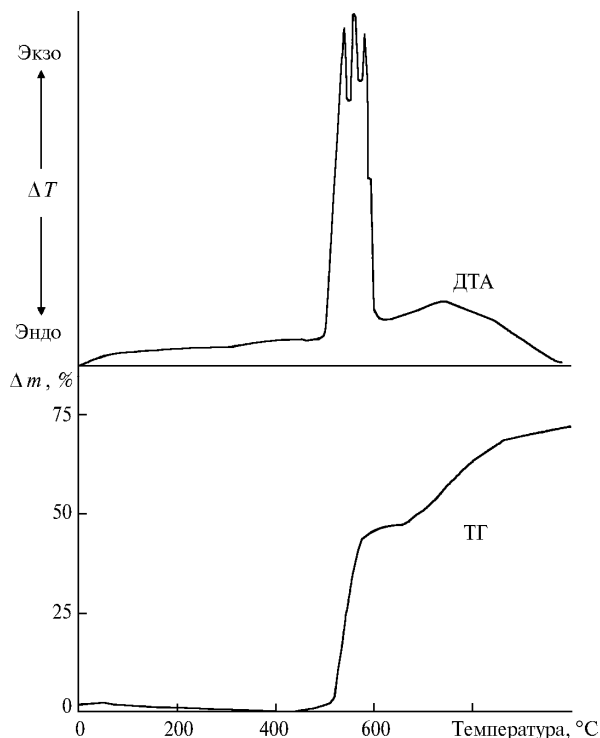


Рис. 2. Дериватограмма электровзрывного аэрогеля алюминия ( $m = 50,2$  мг);  $v = 10$  °/мин; атмосфера – воздух

В соответствии со схемой единственной экзотермической реакцией при  $T = 2000$  К является окисление алюминия кислородом, в то время как для образования нитрида требуется тепла даже несколько больше, чем выделяется.

Таким образом, при горении аэрогелей металлов (на примере Al) на открытом воздухе высокие температуры в сочетании с большой химической активностью малых частиц приводят к преимущественному выгоранию азота из воздуха. При горении аэрозолей металлов (большем распылении) степень их превращения в продукты еще более увеличится ( $> 85\%$ ) и это приведет к выгоранию больших объемов воздуха и пожарам даже при недостатке кислорода.

### Взаимодействие лиофильных гидрозолей алюминия с водой

Вследствие малого размера и особенностей структуры сверхтонкие частицы алюминия проявляют в реакции с водой и с органическими реагентами свойства обычного металлического натрия в массивном состоянии [18]. В начальный момент попадания в воду сверхтонкие частицы распределяются по объему, образуя коллоидную систему – лиофильный гидрозоль, т.е. легко смачиваются водой спустя некоторое время. После непродолжительного ин-

сающиеся механизма горения аэрогелей алюминия в воздухе, подтверждаются термодинамической схемой образования нитрида алюминия при высоких температурах (рис. 3).

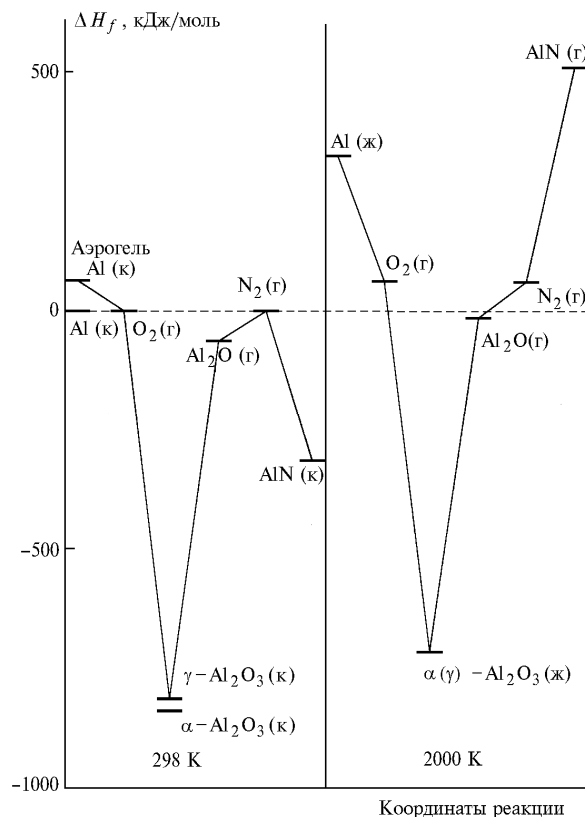
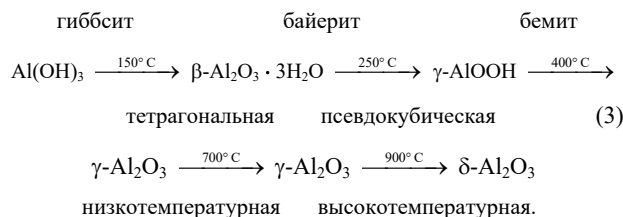


Рис. 3. Термодинамическая схема образования фазы нитрида алюминия при горении электровзрывного аэрогеля алюминия (индексы обозначают агрегатное состояние: к – конденсированное, ж – жидкое, г – газообразное)

дукционного периода (несколько минут) начинается бурная реакция алюминия с водой с выделением водорода. Трудности экспериментального определения температуры реакции в отдельных частицах заставили использовать конечные продукты в качестве индикатора достигаемой в химической реакции температуры. Критерием выбора таких реакций может быть зависимость фазового и химического состава продуктов от температуры, реакция алюминия с водой оказалась удобной для таких исследований. Более мягкие условия окисления, чем на воздухе, позволяют точнее выявить закономерности, связанные с особенностями участия сверхтонких частиц в процессах. При нагревании гидроксида алюминия наблюдается следующий ряд превращений [19]:



В отличие от грубодисперсных частиц для гидрозолей алюминия характерны высокие степени превращения в

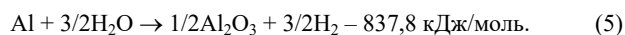
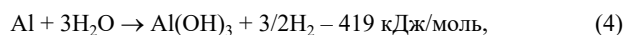
продукты (до 100%). При температуре воды менее 40 °С основным продуктом взаимодействия является кристаллический гидроксид алюминия, а при температуре выше 40–60 °С основными продуктами реакции становятся аморфный оксид алюминия и  $\gamma$ -AlOOH (псевдобемит) (табл. 2).

Таблица 2

Фазовый состав продуктов взаимодействия гидрозоля алюминия с водой

Площадь удельной поверхности дисперсного Al в аэрогеле, м <sup>2</sup> /г	Температура воды, °С	Фазовый состав продуктов, % мас.			
		Al(OH) <sub>3</sub>	AlOOH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (аморфный)	Al <sup>0</sup>
8,1±1,2	15	18	36	39	5
	55	0	10	84	6
13,5±0,8	15	0	26	72	2
	55	0	6	88	6

Повышение температуры воды и использование добавок органических реагентов позволяют не только увеличить скорость реакции, но и направить процесс по механизму с большим тепловыделением  $\Delta H_r$ , что, в свою очередь, увеличивает скорость реакций [20]:



Аналогичным образом при значительном саморазогреве реагируют с водой электровзрывные гидрозоли титана и железа. Особенностью является образование низших оксидов при окислении водой неактивированных металлов (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO соответственно) [21].

Изучение с использованием микрокалориметра МКДП-20 величин тепловых эффектов взаимодействия гидрозолей алюминия с водой показало, что повышение температуры воды только на 10 °С (с 60 до 70 °С) приводит к росту тепловыделения с (16,7±4,0) до (18,1±1,0) кДж/моль [20].

Таким образом, гидрозоли алюминия реагируют с водой при низких температурах почти полностью до конечного продукта с образованием значительных количеств «горячего» водорода как одного из высокотемпературных продуктов. Это еще более повышает их опасность: «горячий» водород легко образует очень чувствительные взрывчатые смеси с воздухом в широком диапазоне концентраций.

## Выводы

Полученные результаты исследований взаимодействия аэрогелей алюминия с воздухом и водой показали следующее.

На первой стадии горения аэрогелей алюминия при сжигании в закрытой бомбе давление изменяется несущественно. На второй стадии из воздуха выгорают азот и кислород, что создает разряжение в бомбе.

Скорость горения аэрогелей алюминия на воздухе настолько высока, что тепло горения не успевает рассеиваться и рост температуры ограничивается лишь протеканием эндотермических процессов.

Взаимодействие аэрогелей алюминия с водой приводит к значительному саморазогреву: реагирующие частицы алюминия в воде имеют температуру на сотни градусов выше температуры в объеме воды. Продуктом взаимодействия является «горячий» водород, который при высокой скорости реакции может накапливаться и образовывать взрывоопасные смеси с воздухом.

Рост-снижение температуры при горении аэрогелей алюминия может повторяться многократно (до 4 раз), что является элементом самоорганизации.

Таким образом, выбросы аэрогелей металлов в приземной слой представляют собой экологическую опасность, в том числе они привносят элементы повышенной пожаро- и взрывоопасности.

1. *Материалы IV Всероссийской конференции «Физико-химия ультрадисперсных систем»*. М.: МИФИ, 1998. С. 226.
2. Ильин А.П. Прогнозирование энергетических характеристик аэрозолей при горении и детонации // *Химическая физика процессов горения и взрыва: XI Симпозиум по горению и взрыву*. Черноголовка, 1996. Т. I. Ч. 1. С. 129–131.
3. Азаркевич Е.И., Ильин А.П., Тихонов Д.В., Яблуневский Г.В. Электровзрывной синтез ультрадисперсных порошков, сплавов и интерметаллических соединений // *Физика и химия обработки материалов*. 1997. № 4. С. 85–88.
4. Морехов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977. 264 с.
5. Ильин А.П., Громов А.А. Физико-химические свойства конденсированных аэрозолей металлов и их горение в атмосфере воздуха // *Оптика атмосферы и океана*. 1999. № 8. С. 573–578.
6. Ильин А.П., Громов А.А. Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора. Томск: ТПУ, 1999. 131 с.
7. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы – методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 200 с.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. М.: Химия, 1988. 464 с.
9. Ильин А.П. Особенности энергонасыщенной структуры малых металлических частиц, сформированных в сильно неравновесных условиях // *Физика и химия обработки материалов*. 1997. № 4. С. 93–97.
10. Каплинский А.Е., Суторихин И.А. Элементный состав приземного аэрозоля города Горняка // *Аэрозоли Сибири. VI Рабочая группа: Тез. докл.* Томск: ИОА, 1999. С. 94.
11. Белан Б.Д., Симоненков Д.В., Толмачев Г.Н. Ртуть в атмосферном аэрозоле // *Аэрозоли Сибири. V Рабочая группа: Тезисы докл.* Томск: ИОА, 1998. С. 123–124.
12. Громов С.А., Гинзбург С.А. Макромасштабная оценка антропогенной эмиссии свинца на территории России // *Оптика атмосферы и океана*. 1999. Т. 12. № 6. С. 530–535.
13. Dreizin E.L. Experimental Study of Stages in Aluminum Particle Combustion in Air // *Combust. Flame*. 1996. № 105. P. 541–556.
14. Ермаков В.А., Раздобрев А.А., Скорик А.И. и др. Температура частиц алюминия в момент воспламенения и горения // *Физика горения и взрыва*. 1982. № 2. С. 141–143.
15. Гуревич М.А., Озеров Е.С., Юринов А.А. О влиянии пленки окисла на характеристики воспламенения алюминия // *Физика горения и взрыва*. 1978. № 4. С. 50–55.
16. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // *Физика горения и взрыва*. 1990. Т. 26. № 2. С. 71–72.
17. Ильин А.П. О механизме образования нитридов при горении простых веществ на воздухе // *Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений*. Томск: НИИ ВН при ТПУ, 1993. С. 81.
18. Назаренко О.Б. Особенности формирования продуктов взрыва проводников в конденсированных средах: Дис. ... к.т.н. Томск: ТПУ, 1996. 129 с.
19. *Химическая энциклопедия*. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. 623 с.

20. Ильин А.П., Ляшко А.П., Федущак Т.А., Барбашин А.Е. Особенности взаимодействия малых частиц металлов с реагентами // Физика и химия обработки материалов. 1999. № 2. С. 37–42.

21. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: Дис. ... к.х.н. Томск, 1988. 178 с.

*A.P. Il'in, A.A. Gromov, E.M. Popenko. Thixotropic metal aerosols in the Earth ground layer.*

By the example of electro-explosive aluminum aerosols, the chemical-technological aspects of anthropogenic aerosols of solid disperse phase (ASDP) interaction with air and water are considered. It is shown, that ASDP belong to especially dangerous type of aerosols: they are easily ignited in the air and liberate much heat when burning; in water – explosive «hot» hydrogen. The small size of particles of an ASDP causes significant self-heating at their interaction with reagents, what results in stabilization of final products unusual for Al in massive state.