

МАКРОКИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В. Г. Иванов, М. Н. Сафронов, О. В. Гаврилюк

Институт химии нефти СО РАН, 634021 Томск

Методом непрерывной регистрации газовыделения исследованы процессы окисления электро-взрывного ультрадисперсного порошка (УДП) алюминия водой в интервале температур $50 \div 75$ °С. Установлено, что электровзрывные УДП алюминия способны активно окисляться водой с образованием оксидно-гидроксидных фаз и выделением водорода уже при умеренном нагреве. При температурах более 75 °С процесс окисления протекает в виде вырожденного теплового взрыва. Определены макрокинетические параметры процесса окисления УДП алюминия. Полученные данные могут быть использованы для оценки пожароопасности УДП в присутствии влаги, а также для анализа горения УДП алюминия в составе энергетических материалов.

Хорошо известно, что размер частиц порошков металлов оказывает сильное влияние на их свойства и реакционную способность, в том числе и на процессы их горения в составе различных энергетических материалов [1–5]. С этой точки зрения ультрадисперсные порошки (УДП) металлов со средним размером частиц в десятки и сотни нанометров, при котором отношение числа активных атомов на поверхности к их общему числу в объеме частицы резко возрастает, занимают особое положение [1, 2]. Но и среди УДП металлов, полученных различными методами, выделяются порошки металлов, образующиеся в результате электрического взрыва проводников [6, 7]. Достаточно устойчивые в обычных условиях вследствие наличия защитных газовых оболочек, электровзрывные УДП становятся высокоактивными при $T = 200 \div 500$ °С, а в контакте с жидкими реагентами — и при более низких температурах [6–8].

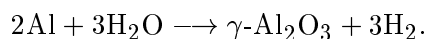
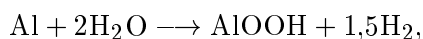
Электровзрывные УДП металлов представляют собой перспективные компоненты для процессов СВС, их применение позволяет во многих случаях получать ценные продукты в ультрадисперсном состоянии [6]. Для использования же в энергетических материалах различного назначения наибольший интерес представляют электровзрывные УДП алюминия [5]. Сферические частицы УДП алюминия с удельной поверхностью $5 \div 25$ м²/г при контакте с умеренно нагретой водой ($T = 50 \div 70$ °С) проявляют свойства щелочных металлов, непосредственно окисляясь с выделением водорода [5–8]. Перевод воды в гелеобразное состояние

путем загущения ее небольшими (до 3 %) добавками водорастворимых полимеров, например полиакриламидом, позволяет осуществить эту реакцию в режиме послойного горения с температурами до 2927 °С [5, 9, 10].

Изучение кинетики окисления электровзрывных УДП алюминия жидкой водой дает ценную информацию для анализа процессов их горения в составе энергетических материалов, для определения условий хранения УДП, оценки их пожаро- и взрывобезопасности, тем более что прямой термогидролиз УДП водой сопровождается сильным саморазогревом, выделением большого количества водорода (1244 см³/г) и уже практически используется для получения ультрадисперсных оксидных адсорбентов [11]. Для оптимальной организации технологического процесса кинетические характеристики взаимодействия УДП с водой просто необходимы.

Качественная оценка процесса прямого окисления УДП алюминия водой проводилась в [8–12]. В настоящей работе представлены результаты количественного исследования макрокинетических закономерностей окисления электровзрывного УДП алюминия дистиллированной водой в интервале $T = 50 \div 75$ °С методом непрерывной автоматической регистрации выделения водорода по методике [13]. В качестве основных количественных параметров процесса окисления выбраны объем выделившегося водорода V , см³/г, и скорость газовыделения W , см³/(г·мин), отнесенные к 1 г УДП алюминия. Взаимодействие УДП алюминия с водой сильно зависит от свойств исходного

УДП — его удельной поверхности (как правило, $5 \div 25 \text{ м}^2/\text{г}$), содержания адсорбированных газов, условий предварительной пассивации УДП, т. е. содержания оксидно-гидроксидных фаз в поверхностном слое частиц исходного порошка, и в общем случае носит многостадийный характер. Количество выделяющегося водорода и скорость его выделения могут быть использованы в качестве непосредственной характеристики степени превращения алюминия в оксидно-гидроксидные продукты по одной из вероятных реакций:



Рентгенофазовый анализ продуктов окисления УДП алюминия водой позволяет сделать заключение о протекании в интервале $T = 50 \div 75 \text{ }^\circ\text{C}$ всех трех реакций, поскольку все эти фазы присутствуют в продуктах окисления. Тем не менее из уравнений реакций нетрудно заметить, что в любом случае на 1 г-атом Al выделяется 1,5 моля водорода, т. е. $1244 \text{ см}^3/\text{г Al}$, независимо от состава конденсированных продуктов окисления. Меняется лишь соотношение между алюминием и водой. В наших опытах с целью снижения саморазогрева системы в процессе окисления УДП алюминия воду брали в большом избытке, но ее содержание не лимитировало любую из вышеприведенных реакций. В данной работе основное внимание уделялось динамике процесса окисления УДП алюминия водой и выделения водорода.

В экспериментах использовали навески УДП массой 10 мг. Их помещали в герметичную ячейку с 20 см^3 дистиллированной воды. Ячейку предварительно термостатировали при температуре от 50 до $75 \text{ }^\circ\text{C}$ с интервалом в $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Перемешивание осуществлялось магнитной мешалкой. С помощью автоматической газометрической установки [13] непрерывно регистрировались объем выделившегося газа и скорость газовой выделенности с записью на запоминающем цифровом осциллографе С9-8 и выводом данных на компьютер. Принцип работы установки [13] основан на подсчете количества пузырьков газа, выделяющихся из калиброванного капилляра в единицу времени и имеющих строго определенный для данных условий объем. Система регистрации позволяет получить интегральную кривую газовой выделенности

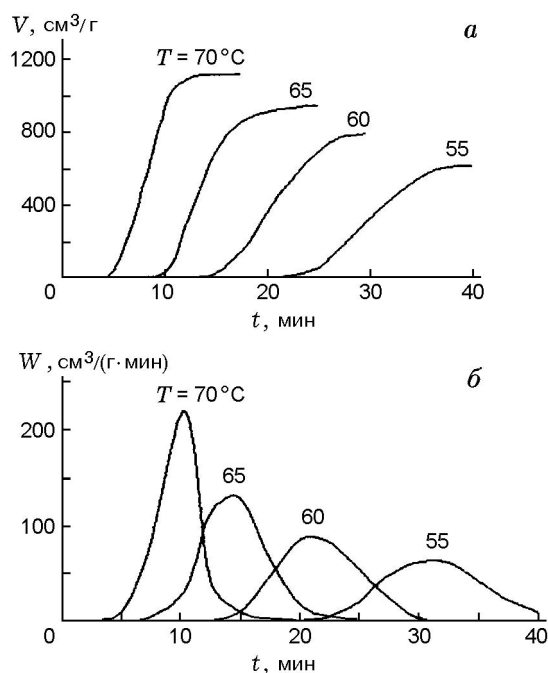


Рис. 1. Кинетические кривые выделения водорода в процессе окисления электровзрывных УДП алюминия водой при различных температурах:

a — суммарное газовыделение, *б* — скорость газовой выделенности

$V(t)$ (рис. 1, *a*) и ее производную $W(t)$, т. е. скорость газовой выделенности (рис. 1, *б*). Компьютерная обработка данных обеспечивает получение всех необходимых для анализа кинетических параметров процесса. При этом текущее значение степени окисления УДП η (глубина превращения) в данный момент времени рассчитывалось по газовой выделенности, отнесенному к теоретически возможному значению — $1244 \text{ см}^3/\text{г}$ алюминия — для любой из трех вышеприведенных реакций или при их совместном протекании.

Как отмечается в [8, 12], отдельные партии исходного УДП алюминия, полученные на одном и том же производстве, могут сильно различаться характером взаимодействия с водой, что связано со значением удельной поверхности ($16 \div 23,5 \text{ м}^2/\text{г}$) но, главным образом, с составом и свойствами первичных поверхностных оксидно-гидроксидных пленок, образованных при предварительной пассивации электровзрывных УДП.

Для всех типов УДП алюминия характерно наличие индукционного периода (t_{ind}) — с момента контакта УДП с водой при дан-

ной температуре до начала заметного окисления алюминия и выделения водорода. Измерение величины рН в процессе реакции показывает ее заметное изменение еще до начала газовой выделения, т. е. во время индукционного периода, что хорошо видно при синхронизации кривых изменения рН и газовой выделения. Отсюда следует, что процессу заметного окисления основной массы частицы УДП водой предшествуют поверхностное взаимодействие и, очевидно, химическая и структурная перестройка поверхностного оксидно-гидроксидного слоя на частицах УДП. С этим, вероятно, связано и наличие индукционного периода, который в зависимости от свойств исходного УДП и температуры термогидролиза длится от 0,5 до 100 мин. Помимо конденсированных продуктов окисления алюминия, представляющих самостоятельную ценность, в процессе реакции образуется большое количество водорода, и данная система может быть использована в качестве газогенераторной смеси.

Количественно макрокинетические закономерности жидкофазного окисления (термогидролиза) УДП алюминия водой исследовались на примере «слабопассивированного» (более 90 % активного металла) УДП алюминия производства Сибирского химического комбината со следующими характеристиками: содержание активного алюминия — 92,6 %; суммарное содержание примесей других металлов — 0,2 %; насыщенная плотность — 0,15 г/см³; средний размер частиц — 0,14 мкм; удельная поверхность — 16 м²/г. Кроме указанных компонентов, УДП содержали оксидно-гидроксидные продукты первичной пассивации порошков ($\approx 5,5$ %), адсорбированные газы (аргон 0,8 %) и пары воды (0,9 %). Окисление УДП такого типа водой, судя по исходным кривым газовой выделения и скорости газовой выделения (см. рис. 1), происходит в одну макроскопическую стадию с индукционным периодом. Индукционный период t_{ind} (до 78 мин) и максимальная скорость газовой выделения W_{max} экспоненциально зависят от температуры (рис. 2). Это дает основание полагать, что в условиях интенсивного перемешивания влияние диффузионных факторов в объеме смеси несущественно.

Как видно из рис. 1, быстрое развитие процесса окисления (после индукционного периода) переходит в стадию с практически постоянной скоростью реакции, после чего на-

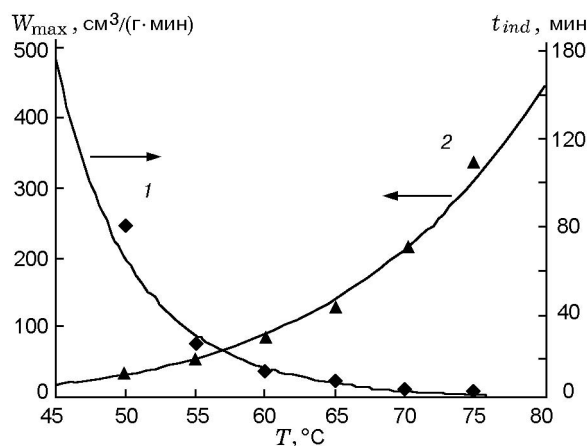


Рис. 2. Влияние температуры на индукционный период (1) и максимальную скорость газовой выделения (2)

блюдается сильное автоторможение процесса, связанное с нарастанием и уплотнением слоя продуктов окисления на поверхности частиц УДП и возрастанием диффузионного сопротивления оксидно-гидроксидной пленки, препятствующей как подводу реагента (воды) к поверхности металла, так и удалению продукта (водорода) из реакционной зоны. Этот достаточно типичный для низкотемпературного окисления эффект указывает на смену линейного кинетического закона окисления по достижении некоторого значения степени окисления алюминия ($\eta = \eta_1$).

В зависимости от температуры длительность индукционного периода изменяется от 2,5 до 78 мин, а максимальная скорость выделения водорода (скорость окисления) — от 30 до 330 см³/(г·мин) (см. рис. 2). В данном случае длительность индукционного периода не отражает кинетику окисления алюминия, а определяется свойствами поверхности частиц. Смена линейного закона окисления логарифмическим, сопровождающимся сильным автоторможением процесса, приводит в большинстве случаев к неполноте окисления на конечной стадии, когда суммарное газовой выделение меньше расчетного теоретического значения, а конечная степень окисления $\eta_f < 1$. Конечная степень окисления алюминия (глубина превращения), определяемая как $\eta_f = V_f/1244$ (где V_f — суммарный объем выделившегося водорода по окончании процесса, теоретическое газовой выделение при полном окислении алюминия — 1244 см³/г), приближается к единице лишь при

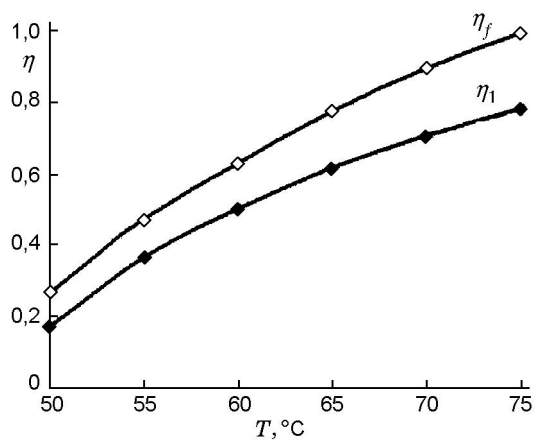


Рис. 3. Влияние температуры на степень окисления УДП алюминия на линейном участке (η_l) и на конечную глубину превращения (η_f)

$T = 75$ °C (рис. 3). При $T > 75$ °C реакция протекает весьма бурно, с заметным саморазогревом, сильным вспениванием, что затрудняет термостатирование смеси, регистрацию газовыделения и не позволяет точно оценить температуру в зоне реакции. При уменьшении соотношения воды к УДП алюминия (степени разбавления) и $T = 78 \div 80$ °C процесс окисления переходит в режим вырожденного теплового взрыва, развитие которого лимитируется лишь выкипанием воды при $T = 100$ °C.

Торможение окисления (см. рис. 1) начинается при характерной для данной температуры глубине превращения $\eta_l = 0,17 \div 0,77$ и сильно зависит от температуры (см. рис. 3). С этим значением η_l коррелирует и конечная степень окисления η_f (см. рис. 3), по достижении которой процесс практически останавливается. То есть чем больше алюминия успевает прореагировать до начала торможения, тем выше и конечная глубина превращения его в оксидно-гидроксидные фазы и меньше содержание остаточного алюминия после завершения процесса.

Основная кинетическая характеристика процесса — скорость окисления — по аналогии с СВС-процессами в наиболее общем виде может быть представлена как

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \eta^{-n} \exp(-k_1\eta), \quad (1)$$

где $d\eta/dt$ — относительная скорость реакции, с^{-1} , k_0 — предэкспонент, n — показатель степени для степенного закона окисления, k_1 — коэффициент для логарифмического закона окисления. Значения n и k_1 в соответствии с [14, 15]

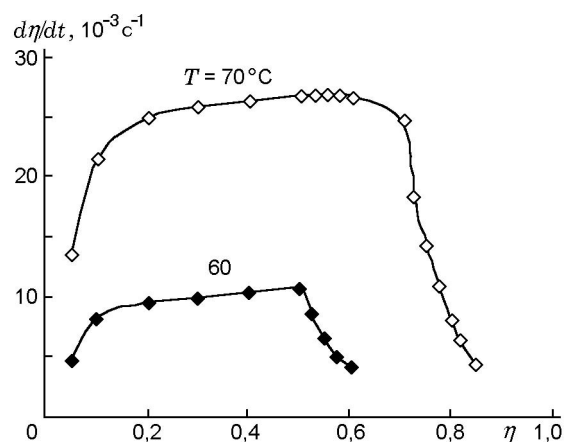


Рис. 4. Зависимости скорости окисления от глубины превращения (степени окисления алюминия) при различных температурах

определяют законы окисления на отдельных участках процесса.

Если не учитывать начальный участок самоускорения, не отражающий стационарных кинетических характеристик процесса (до $\eta \approx 0,1$), то можно заметить, что скорость газовой выделения в довольно широком интервале значений η практически не зависит от глубины превращения (рис. 4), а незначительное увеличение скорости $d\eta/dt$ может быть связано с локальным разогревом поверхности частиц УДП [8]. Поэтому на данном участке $n \approx 0$, что соответствует линейному закону окисления без торможения процесса пленкой продуктов, аналогичному реакции нулевого порядка. По достижении конкретного для каждой температуры значения η_l (см. рис. 3) начинаются автоторможение процесса сформировавшейся достаточно плотной пленкой продуктов окисления и падение скорости с ростом глубины превращения (см. рис. 4) и, как следствие, меняется макрокинетический закон окисления.

При $T = \text{const}$, как это следует из формулы (1), в случае степенного закона окисления ($n \geq 0$, $k_1 = 0$) $\ln(d\eta/dt)$ линейно зависит от $\ln \eta$, а в случае логарифмического закона ($n = 0$, $k_1 > 0$) — от значения η . Эта зависимость действительно наблюдается при $\eta > \eta_l$, и угол ее наклона позволяет определить среднее значение $k_1 = 11$ для логарифмического участка окисления. В общем случае и сам коэффициент k_1 логарифмического закона окисления зависит от температуры, однако в данном случае эта зависимость довольно слабая (k_1 изменяется в пределах $10,6 \div 11,4$).

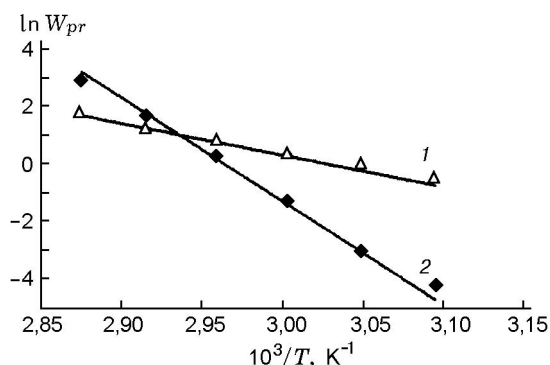


Рис. 5. К определению величины энергии активации окисления УДП алюминия водой:

1 — линейный закон окисления, 2 — логарифмический закон окисления

До значений $\eta < \eta_1$ наблюдается линейный закон окисления ($n = 0, k_1 = 0$), при котором скорость реакции почти не зависит от η (см. рис. 4). Следует отметить, что такой же характер смены линейного закона окисления логарифмическим и значение $k_1 \approx 11$ наблюдаются и для процесса окисления УДП алюминия воздухом в области более высоких температур ($T = 400 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$) [16].

Полученные результаты с использованием уравнения (1) позволяют определить значения параметров уравнения Аррениуса для обоих участков окисления: для линейного — по зависимости максимальной скорости от $1/T$, для логарифмического — исходя из зависимости $\ln W_{pr} = \ln(d\eta/dt) + k_1\eta$ от $1/T$. Экспериментальные данные для логарифмов приведенных значений скорости реакции хорошо спрямляются в общепринятой системе координат (рис. 5), что дает возможность определить энергию активации E и предэкспонент k_0 для обоих участков процесса окисления УДП алюминия водой (таблица).

В результате жидкофазного окисления УДП алюминия водой образуются продукты с развитой поверхностью и рядом ценных свойств, что позволяет применять их в качестве высокоэффективных адсорбентов для

решения широкого круга экологических задач [11]. Но и сам процесс прямого окисления электровзрывных УДП алюминия водой с выделением большого количества водорода может найти себе разнообразные области применения.

Полученные результаты в какой-то степени позволяют объяснить уникальную способность электровзрывных УДП алюминия к послойному горению в смесях с водой [9, 10], могут послужить основой для оценок их устойчивости и пожароопасности во влажной атмосфере, а также для расчетов газогенераторов водорода на основе УДП алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морохов И. Д., Трусков Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
2. Морохов И. Д., Петин В. И., Трусков Л. И., Петрунин В. Ф. Структура и свойства малых частиц // Успехи физ. наук. 1983. Т. 133, № 4. С. 653–692.
3. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов и др. М.: Наука, 1972.
4. Взрывоопасность металлических порошков / В. В. Недин, О. Д. Нейков и др. Киев: Наук. думка, 1971.
5. Ivanov G. V., Ivanov V. G., Surkov V. G., Gawrilyuk O. V. Nanosize electroexplosion powders: assesment of safety in the production and application // Prevention of Hazardous Fires and Explosions / V. E. Zarko et al. (Eds). Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 329–340.
6. Яворовский Н. А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Изв. вузов. Физика. 1996. № 4. С. 114–136.
7. Физикохимия ультрадисперсных порошков: Сб. науч. тр. Томск: ТПИ, 1990.
8. Ляшко А. П., Медвинский А. А., Савельев Г. Г. и др. Особенности взаимодействия субмикронных порошков алюминия с жидкой водой: макрокинетика, продукты, проявление саморазогрева // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, вып. 4. С. 967–972.

Закон окисления	k_1	k_0		E , кДж/моль
		с^{-1}	$\text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$	
Линейный	0	$2,3 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^{13}$	85
Логарифмический	11	$2,3 \cdot 10^{43}$	$3,1 \cdot 10^{46}$	270

9. **Иванов В. Г., Леонов С. Н., Савинов Г. Л. и др.** Горение смесей ультрадисперсного алюминия с гелеобразной водой // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 167–168.
10. **Ivanov V. G., Ivanov G. V., Gawrilyuk O. V., Glazkov O. V.** Combustion of ultrafine aluminium in fluid media // Chemical Gasdynamics and Combustion of Energetic Materials (Workshop-95). Tomsk, 1995. P. 40–41.
11. **Сироткина Е. Е., Иванов В. Г., Глазков О. В. и др.** Применение новых адсорбентов для комплексной очистки воды // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5, № 4. С. 429–437.
12. **Иванов В. Г., Волкова Г. И., Гаврилюк О. В. и др.** Получение оксидно-гидроксидных адсорбентов прямым взаимодействием УДП алюминия с водой / Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всерос. конф. М.: МГИФИ, 1998. С. 245–246.
13. **А. с. СССР 4766346.** Газометрическая установка / В. И. Пынченков, С. И. Писарева, Т. Л. Пшеничникова и др. 1992.
14. **Хайкин Б. И.** К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах / Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 227–244.
15. **Грива В. А., Розенбанд В. И.** Некоторые методологические приемы определения кинетики низкотемпературного окисления металлов неизотермическим термографическим методом // Проблемы технологического горения. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981. Т. 1. С. 26–30.
16. **Иванов В. Г., Глазков О. В., Гаврилюк О. В. и др.** Свойства и реакционная способность электровзрывных порошков металлов / Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всерос. конф. М.: МГИФИ, 1998. С. 139–140.

*Поступила в редакцию 15/IX 1999 г.,
в окончательном варианте — 9/III 2000 г.*