

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

Чиби́сов А.Л.^{*}, Соина Е.А., Смирнова Т.М., Копылов Н.П.

Федеральное государственное учреждение «Всероссийский ордена «Знак Почета»
научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России
(ФГУ ВНИИПО МЧС России),

г. Балашиха Московской обл., мкр. ВНИИПО, 12, 143903, Россия

^{*} Факс: (095)5298252, E-mail:chibisov2@zebra.ru

Введение

Условия и параметры горения дисперсного гидрида алюминия (ГА) в виде аэрозвеси существенным образом отличаются от горения других известных химических веществ. Прежде всего это касается аномально низких предельных условий воспламенения и горения ГА, а также параметров и последствий взрыва аэрозвеси частиц ГА.

Целью данной работы было исследование особенностей горения дисперсного ГА в слое и в аэрозвеси.

Исследования проводили на образцах ГА, поверхность частиц которого специально обрабатывали для обеспечения ее минимальной окисленности. Дисперсность различных образцов ГА изменялась в пределах от 5 до 23 мкм.

Результаты и обсуждение

С помощью стандартных методик, изложенных в ГОСТе 12.1.044-89 /1/, определяли следующие характеристики пожаровзрывоопасности образцов ГА: температуру самовоспламенения ($T_{\text{св}}$, °C), нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР, г·м⁻³), максимальное давление взрыва (P_{max} , кПа); максимальную скорость нарастания давления (dP/dt , МПа·с⁻¹).

Кроме того определяли: ударную пиропорность ($E_{\text{уд}}$, Дж), энергию зажигания методом раскаленной нити ($E_{\text{зж}}$, Дж); скорость распространения фронта горения по поверхности порошка ($V_{\text{гор}}$, мм·с⁻¹).

Методики определения $E_{\text{уд}}$, $E_{\text{зж}}$, $V_{\text{гор}}$ подробно изложены в работе /2/ и являются качественными, позволяющими проводить сравнение различных материалов по степени их пиропорности и динамике распространения фронта горения на основании количественных результатов испытаний.

Дериватографический анализ показывает, что разложение гидрида алюминия, сопровождающееся выделением водорода, происходит в интервале температур 160-200 °C. Об этом свидетельствует резкое уменьшение массы образцов и пик эндотермического эффекта на кривой ДТА (что согласуется с положительным значением

энтальпии процесса разложения ГА). Уменьшение массы образца ГА на воздухе значительно превышает массу всего выделившегося водорода. Связано это с тем, что разложение ГА сопровождается растрескиванием частиц, выделением водорода, который выносит мелкие частицы порошка.

Уменьшение массы образца ГА в атмосфере азота и аргона несколько меньше, чем в атмосфере воздуха. Связано это, вероятно, с частичным спеканием поверхностного слоя порошка ГА и уменьшением выноса его частиц.

Следует отметить, что в атмосфере азота взаимодействие алюминия, который образовался после термолиза образца, с азотом протекает намного интенсивнее, чем процесс окисления алюминия в атмосфере воздуха. Причем интенсивное взаимодействие образующегося при разложении ГА алюминия с азотом начинается при температуре 580 °C до его расплавления. Процесс интенсивного взаимодействия алюминия с азотом, содержащимся в воздухе, начинается после его плавления при температурах 650-660 °C. Возможно, причиной этого является различие защитных свойств нитрида и оксида алюминия.

Факт того, что алюминий, образующийся при разложении ГА, обладает повышенной химической активностью, подтверждает сравнение дериватограмм алюминиевого порошка марки АСД-4, полученных в воздухе, с дериватограммой ГА.

Следует отметить, что скорость процесса взаимодействия алюминия с азотом при температуре 580 °C позволяет предположить возможность самовоспламенения ГА в атмосфере азота при этой температуре.

Анализ дериватограмм и имеющиеся литературные данные по механизму разложения ГА позволяют предположить следующий механизм его воспламенения.

Термолиз ГА – типичная топокхимическая реакция, протекающая через стадию образования зародышей разложения (фазы металлического алюминия), которые являются потенциальными центрами возникновения реакционных ядер. С уменьшением скорости выделения водорода поверхность частиц

металла становится доступной для кислорода воздуха. При этом создаются предпосылки для срыва теплового равновесия, т.к. реакция окисления является экзотермической, а рост ядер проходит по автокаталитическому разветвленному механизму.

Наличие экзотермических пиков на кривой ДТА после прекращения разложения и сравнение со стандартным значением $T_{св}$ ГА ($\approx 230^\circ\text{C}$) подтверждает, что именно в этот момент образец воспламеняется. Максимальные значения показателей пожаровзрывоопасности образцов ГА представлены в таблице.

Таблица

дср, мкм	Еуд., Дж	Езаж., Дж	НКПР, г/м ³	МВСК, % об.
6,3	17	93	35,2	0,8
23,2	2,5	59,9	12,3	4,5

$T_{св}$ образцов составила 230°C ; $P_{взр}=1840\text{кПа}$; $dP/dt=366,7\text{ МПа}\cdot\text{с}^{-1}$.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Образцы порошков ГА с чистой неокисленной поверхностью обладают аномально высокими характеристиками взрывоопасности:

Высокое значение давления взрыва (1840кПа) превышает обычно получаемые значения давления при взрыве металлических порошков, причем максимальное значение давления взрыва достигнуто не было из-за ограниченных возможностей стандартной установки. Расчет параметров взрыва порошка ГА в воздухе показывает, что в адиабатических условиях максимальное значение давления взрыва может составить 6800 кПа .

Химический анализ продуктов сгорания после взрыва аэровзвеси ГА концентрацией $1000\text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$ показал, что газовая фаза состоит из водорода и азота. Кислород в газовой фазе отсутствует.

Твердые продукты горения имеют переменный состав, который можно описать формулой $\text{AlN}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$, где $n=2,3-6,0$;

Скорость нарастания давления взрыва составила $366,7\text{ МПа}\cdot\text{с}^{-1}$. Взрыв сопровождается характерным металлическим щелчком. Вполне возможно, что этот процесс в реальных условиях может протекать в режиме детонации. При разрушении технологического оборудования после взрыва произойдет контакт воздуха с выделившимся водородом и вторичный взрыв водородо-воздушной смеси.

Результаты дериватографического и химического исследования позволяют сделать предположение о механизме горения аэровзвеси порошка ГА:

-частицы ГА растрескиваются во фронте горения (что также подтверждают сделанные под микроскопом фотографии этого процесса), при этом значительно увеличивается их удельная поверхность;

-образующиеся мелкодисперсные частицы алюминия очень активные, пирофорные и активно взаимодействуют с кислородом и азотом воздуха;

-выделяющийся при разложении ГА водород способствует распространению процесса горения аэровзвеси, увеличению объема и давления в газовой среде.

Одновременно с растрескиванием частиц ГА следует учесть эффект образования гибридных смесей, повышающих взрываемость ГА по сравнению с аэровзвесями порошков горючих металлов /5/.

Взрывоопасность аэровзвеси ГА сильно зависит от дисперсности частиц. Увеличение размеров частиц (от 5 до 20 мкм) приводит к аномальному снижению НКПР (от 40 до 12 г/м³). При этом с уменьшением размера частиц ГА минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) падает. При дисперсности частиц 6-9 мкм МВСК аэровзвеси ГА составляет всего 0,8% об. Аппроксимация полученной регрессионной зависимости показывает, что при дисперсности ГА 2-3 мкм возможен взрыв его аэровзвеси в чистом азоте.

Различное влияние дисперсности частиц ГА на НКПР и МВСК можно объяснить (с учетом результатов химического анализа продуктов горения) и тем, что горение происходит при различных условиях: НКПР определяют при избытке O_2 , а МВСК – при недостатке.

Выводы

Полученные экспериментальные результаты позволяют объяснить аномально высокую взрывоопасность аэровзвесей порошка ГА.

Литература

- ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.
- Пожаровзрывоопасность дисперсных металлов и сплавов / Воробьев Е.И., Куприянова Л.И., Смирнова Т.М., Соина Е.А.: Обзорная информ. - М., 1988. – 50с.
- Попов М.С. Прогнозирование и предотвращение взрывов порошков металлов в присутствии горючих газов. Дис.к.т.н. МИСиС, М., 1988.