

环氧丙烷蒸气-铝粉-空气杂混合物的爆炸特性研究^{*}

谭汝媚^{1,2}, 张 奇¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 西南科技大学环境与资源学院, 四川绵阳 621010)

摘要: 为了评估环氧丙烷蒸气-铝粉-空气杂混合物的爆炸危险性, 在 5 L 圆柱形爆炸装置中分别对铝粉、环氧丙烷蒸气及铝粉与环氧丙烷蒸气共存条件下的杂混合物进行了爆炸浓度下限的实验研究。结果表明: 环氧丙烷蒸气可使杂混合物的爆炸下限浓度降低; 杂混合物的最大爆炸压力上升速率由于环氧丙烷蒸气的存在而增强; 当铝粉浓度较低时, 环氧丙烷蒸气的加入使最大爆炸压力明显增加, 之后随着铝粉浓度的增加, 最大爆炸压力反而减小。

关键词: 粉尘爆炸; 杂混合物; 环氧丙烷蒸气; 爆炸严重度; 爆炸浓度下限

中图分类号: O382.1; X932 **文献标志码:** A

doi: 10.11858/gywlxb.2014.01.008

1 引 言

近年来, 在工业领域由杂混合物引发的爆炸事故有逐渐增加的趋势。杂混合物是指粉尘-空气混合物中含有可燃气或可燃蒸气。在实际情况下, 当可燃性气体浓度超过其爆炸浓度下限的 10% 时, 被认为是杂混合物^[1]。工业生产中, 杂混合物经常出现, 如食品行业中的小麦粉与发酵气体(己烷)、油漆行业中的颜料与稀释剂、塑料厂贮槽内的副产物聚乙烯粉尘夹杂的乙烯气体等, 它们均具有爆炸危险性。

1885 年, Engler 研究了在有甲烷存在的情况下煤尘的爆炸特性^[2], 这可能是最早的关于杂混合物爆炸特性的研究。此后, 更多的关于加入甲烷对煤尘爆炸浓度下限的影响研究相继开展^[3-8]。在大多数杂混合物爆炸事故中, 可燃气或可燃蒸气的含量并没有达到爆炸浓度的下限, 因此很多学者研究了当浓度低于爆炸浓度下限时可燃气对粉尘爆炸的影响^[8-13]。

环氧丙烷和铝粉是高能推进剂和燃料空气炸药中的常用组分。由于环氧丙烷和铝粉具有高挥发性和悬浮性, 在高能推进剂和云爆燃料的生产过程中存在环氧丙烷蒸气-铝粉-空气杂混合物的爆炸可能, 因此研究杂混合物的爆炸浓度下限有着重要意义, 可为评估和预测杂混合物的爆炸危险性提供指导。

2 实 验

2.1 实验装置

气体-粉尘爆炸实验装置主要由点火系统、控制系统、采集系统、喷粉系统以及 5 L 的圆柱形爆炸容器组成, 见图 1。点火系统利用常规的电容储能放电, 采用中心点火方式。点火电极为钨电极, 曲率半

^{*} 收稿日期: 2012-04-07; 修回日期: 2012-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(11372044)

作者简介: 谭汝媚(1976—), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事事故演化动力学研究. E-mail: yiran76@163.com

通讯作者: 张 奇(1956—), 男, 博士, 教授, 主要从事爆炸安全研究. E-mail: qzhang@bit.edu.cn

径为 0.5 mm,电极间距 3 mm。控制系统是由 PLC(可编程逻辑控制器)控制的延迟电路,电磁阀的开启时间、喷粉时间以及点火延迟时间都由该控制系统控制。喷粉系统由空压机、储气室、电磁阀、单向阀、储粉室和蘑菇形喷头组成,用来扩散粉尘。5 L 的爆炸容器高 160 mm,内径 199 mm,装置外加装加热带和温控仪,用于调节容器内的初始温度。采集系统与参考文献[14-15]类似,由安装在爆炸容器上的 Kistler 压力传感器、K 型热电偶、电荷放大器、信号处理器、采集卡和瞬态爆炸参数测试软件组成。

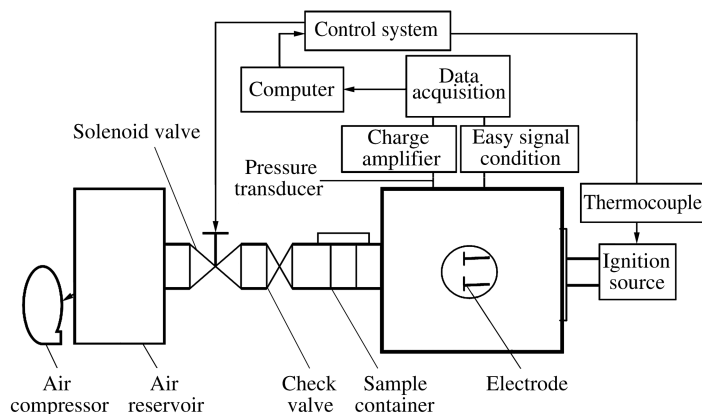


图 1 蒸气-粉尘爆炸实验装置

Fig. 1 Explosive experimental devices of vapour-dust

2.2 实验条件

本实验采用的点火电容为 14 μF ,点火电压为 1.8 kV,电容器储能约 22.68 J。吹粉压力为 0.6 MPa,电磁阀开启时间为 10 ms。点火延迟时间是指从电磁阀开启到开始点火的时间间隔。实验在室温 20 $^{\circ}\text{C}$ 、环境湿度为 33%的条件下进行。

3 实验结果与讨论

本研究中,爆炸浓度下限是指连续 7 次点火均未起爆的可燃气体或可燃粉尘的最小爆炸浓度。

3.1 铝粉的爆炸浓度下限

实验使用的样品为片状铝粉,与刘庆明等人^[16]使用的样品相同,平均粒径为 10~16 μm ,厚度为 1.5~2.0 μm ,在常温常压下储存,储存温度为 20 $^{\circ}\text{C}$,湿度为 30%。

点火延迟时间是粉尘爆炸的一个重要参数,用于表征与点火瞬时对应的扬尘湍流强度。点火延迟时间的不同会导致在点火瞬时燃烧室内的湍流强度和粉尘的悬浮状态(悬浮粉尘的浓度)不同,进而影响粉尘爆炸的最大爆炸压力和压力上升速率^[17]。存在一个最佳的点火延迟时间,使爆炸的最大爆炸压力及其上升速率最大。因此,本实验测量铝粉在其最佳点火延迟时间下的爆炸浓度下限。

粉尘的爆炸浓度下限与实验条件有很大关系。为了得到本实验条件下的铝粉爆炸浓度下限,选取高于铝粉的化学当量浓度开始实验。表 1 列出了在爆炸浓度下限的测量过程中不同浓度的铝粉在不同延迟时间下的爆炸参数,其中 C_{Al} 为铝粉浓度, t_d 为点火延迟时间, p_{max} 为最大爆炸压力, $(dp/dt)_{\text{max}}$ 为最大爆炸压力上升速率。

实验中发现:当铝粉浓度为 500 和 310 g/m^3 时,起爆非常容易;当铝粉浓度为 200 g/m^3 时,起爆比较困难;当铝粉浓度为 150 g/m^3 时,连续 7 次点火均未起爆。根据本研究对爆炸浓度下限的定义,150 g/m^3 即为铝粉的爆炸浓度下限。

由实验结果可知,铝粉浓度为 200、310 和 500 g/m^3 时,平均最大爆炸压力最大时的最佳点火延迟时间分别为 20、60 和 60 ms,在最佳点火延迟时间下得到的最大爆炸压力的平均值分别为 0.546、0.667 和 0.811 MPa,最大爆炸压力上升速率的平均值分别为 15.8、21.7 和 54.2 MPa/s。在最佳点火延迟时间下,铝粉的最大爆炸压力及最大爆炸压力上升速率随铝粉浓度的变化如图 2、图 3 所示。

表 1 不同点火延迟时间下不同浓度铝粉-空气混合物的爆炸参数

Table 1 Explosion parameters of aluminium dust-air mixtures at different ignition delay time

$C_{Al}/(g/m^3)$	$t_d/(ms)$	$p_{max}/(MPa)$	$(dp/dt)_{max}/(MPa/s)$	$C_{Al}/(g/m^3)$	$t_d/(ms)$	$p_{max}/(MPa)$	$(dp/dt)_{max}/(MPa/s)$
500	60	0.851	47.8	200	20	—	—
500	60	0.766	51.9	200	20	—	—
500	60	0.817	62.8	200	20	0.546	11.0
500	70	0.715	25.3	200	20	—	—
500	70	0.670	36.0	200	20	—	—
500	70	0.813	48.5	200	20	—	—
500	50	0.772	50.3	200	20	—	—
500	50	0.762	40.1	200	20	0.570	18.6
500	50	0.758	57.6	200	30	—	—
500	40	0.794	55.2	200	30	—	—
500	40	0.722	39.4	200	30	—	—
500	40	0.701	54.9	200	30	0.605	12.3
310	80	0.434	7.5	200	30	0.451	5.0
310	80	0.377	12.1	200	30	—	—
310	80	0.484	8.5	200	30	—	—
310	70	0.500	16.0	200	30	0.432	21.4
310	70	0.528	15.5	200	40	—	—
310	70	0.546	15.2	200	40	—	—
310	60	0.670	22.5	200	40	—	—
310	60	0.637	18.8	200	40	0.444	6.8
310	60	0.694	24.0	200	40	—	—
310	50	0.601	19.0	200	40	—	—
310	50	0.511	18.3	200	40	—	—
310	50	0.624	16.1	200	40	—	—
200	60	—	—	200	40	—	—
200	60	—	—	200	40	0.590	8.9
200	60	—	—	200	40	—	—
200	60	0.413	6.6	200	40	—	—
200	60	—	—	200	40	—	—
200	60	0.270	2.1	200	40	0.486	5.9
200	60	—	—	150	20	—	—
200	60	—	—	150	20	—	—
200	60	0.382	3.4	150	30	—	—
200	20	—	—	150	30	—	—
200	20	—	—	150	60	—	—
200	20	—	—	150	60	—	—
200	20	—	—	150	40	—	—
200	20	—	—	150	40	—	—
200	20	0.607	17.7				

Note: “—” denotes that the mixture in the vessel was not initiated in the experiment.

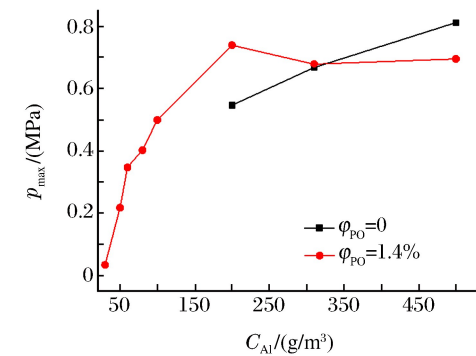


图 2 环氧丙烷蒸气浓度为零和 1.4% 时不同浓度铝粉的最大爆炸压力

Fig. 2 Maximum overpressures as a function of the aluminum dust content at the volume fraction of gaseous epoxypropane of 0 or 1.4%

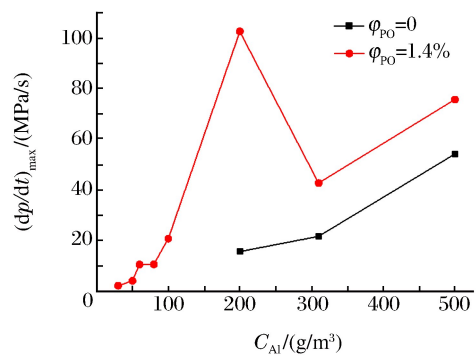


图 3 环氧丙烷蒸气浓度为零和 1.4% 时不同浓度铝粉的最大爆炸压力上升速率

Fig. 3 Maximum rates of pressure rise as a function of the aluminum dust content at the volume fraction of gaseous epoxypropane of 0 or 1.4%

3.2 环氧丙烷蒸气的爆炸浓度下限

常温下环氧丙烷为液态。为了保证实验中环氧丙烷完全蒸发成气体,需要对爆炸容器进行加热,以增加空气热对流,提高蒸发速度。本实验通过绑在爆炸罐上的加热带和温控仪,对环氧丙烷进行预加热和温度控制。当罐体温度达到预设温度(25 ℃)时,停止加热,保持 10 min,保证环氧丙烷蒸气与空气混合均匀。实验的初始温度为 25 ℃。

表 2 列出了不同体积分数的环氧丙烷蒸气与空气混合的爆炸参数,其中 φ_{PO} 为环氧丙烷的体积分数。从表 2 可以看出,当环氧丙烷蒸气的体积分数为 1.4% 时,连续 7 次点火均未起爆,因此 1.4% 为环氧丙烷蒸气的爆炸浓度下限。

表 2 环氧丙烷蒸气-空气混合物的爆炸参数

Table 2 Explosion parameters of gaseous epoxypropane-air mixtures

$\varphi_{PO}/(\%)$	$p_{max}/(\text{MPa})$	$(dp/dt)_{max}/(\text{MPa/s})$	$\varphi_{PO}/(\%)$	$p_{max}/(\text{MPa})$	$(dp/dt)_{max}/(\text{MPa/s})$
2.8	0.320	13.20	1.4	—	—
2.8	0.227	3.51	1.4	—	—
2.8	0.234	3.93	1.4	—	—
2.8	0.290	9.13	1.4	—	—
2.1	0.240	4.08	1.4	—	—
2.1	0.221	4.93	1.4	—	—
2.1	0.258	4.62	1.4	—	—

Note: “—” denotes that the mixture in the vessel was not initiated in the experiment.

3.3 环氧丙烷蒸气-铝粉-空气杂混合物的爆炸浓度下限

在本实验条件下,测得的铝粉在空气中的爆炸浓度下限为 150 g/m³,环氧丙烷蒸气的最小爆炸浓度为 1.4%。考虑到本实验的爆炸容器只有 5 L,为了保证实验的精确性,选取环氧丙烷蒸气的爆炸浓度下限(1.4%)进行杂混合物爆炸浓度下限实验。点火延迟时间取各浓度的最佳点火延迟时间,即低于铝粉爆炸浓度下限(150 g/m³)时点火延迟时间取 20 ms。实验的初始温度为 25 ℃,实验结果见表 3。

液体环氧丙烷预热蒸发后,爆炸罐内的初始压力增加 0.001 MPa,对最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率的影响不大,因此对比铝粉-空气系统与环氧丙烷蒸气-铝粉-空气系统的爆炸参数时,可忽略因液体蒸发而产生的初始压力差异。

实验中可观察到:随着铝粉浓度的降低,当铝粉浓度达到 200 g/m³ 时,杂混合物的爆炸经历从两相

到一相的转变;铝粉浓度为 310 和 500 g/m³ 时,杂混合物的爆炸压力波形类似,加入环氧丙烷后,压力波峰均由 1 个变为 2 个。表 3 中铝粉浓度为 310 和 500 g/m³ 时的实验数据均为第 1 个压力波形所对应的数据。图 4 和图 5 分别给出了 310 g/m³ 的铝粉在加入环氧丙烷前、后的爆炸压力曲线。

表 3 环氧丙烷的体积分数为 1.4% 时环氧丙烷蒸气-铝粉-空气杂混合物的爆炸参数
Table 3 Explosion parameters of gaseous epoxypropane-aluminum dust-air hybrid mixtures
with a volume fraction of gaseous epoxypropane of 1.4%

$C_{Al}/(g/m^3)$	$t_d/(ms)$	$p_{max}/(MPa)$	$(dp/dt)_{max}/(MPa/s)$	$C_{Al}/(g/m^3)$	$t_d/(ms)$	$p_{max}/(MPa)$	$(dp/dt)_{max}/(MPa/s)$
500	60	0.685	72.3	50	20	—	—
500	60	0.694	85.9	50	20	—	—
500	60	0.707	68.8	50	20	—	—
310	60	0.645	40.7	50	20	0.218	4.2
310	60	0.716	50.4	30	20	—	—
310	60	0.674	37.2	30	20	—	—
200	20	0.748	131.0	30	20	—	—
200	20	0.749	102.6	30	20	—	—
200	20	0.721	74.2	30	20	—	—
100	20	0.484	14.2	30	20	—	—
100	20	0.485	11.4	30	20	0.035	2.3
100	20	0.528	37.0	25	20	—	—
80	20	0.345	11.4	25	20	—	—
80	20	0.417	8.5	25	20	—	—
80	20	0.445	12.3	25	20	—	—
60	20	0.203	4.3	25	20	—	—
60	20	0.403	11.1	25	20	—	—
60	20	0.435	16.2	25	20	—	—
50	20	—	—				

Note: “—” denotes that the mixture in the vessel was not initiated in the experiment.

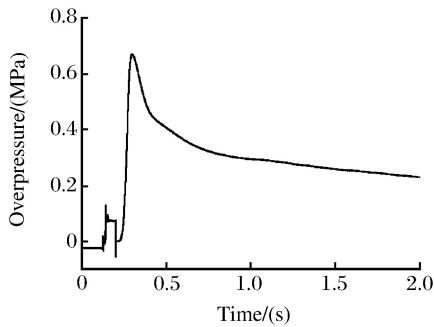


图 4 310 g/m³ 铝粉-空气混合物的爆炸压力曲线

Fig. 4 Pressure evolution for 310 g/m³ aluminum dust-air hybrid mixture

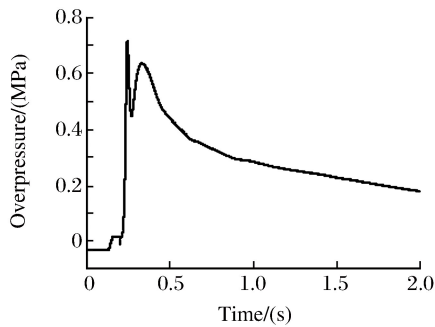


图 5 1.4% 环氧丙烷-310 g/m³ 铝粉-空气混合物的爆炸压力曲线

Fig. 5 Pressure evolution for the 1.4% gaseous epoxypropane-310 g/m³ aluminum dust-air hybrid mixture

从表 3 可以看到:加入体积分数为 1.4% 的环氧丙烷蒸气后,铝粉的爆炸浓度下限由纯铝粉时的 150 g/m³ 下降到 25 g/m³,下降十分明显,对应的爆炸参数也发生了相应的改变,如图 2、图 3 所示。从图 2 可以看到:铝粉浓度较低(30~200 g/m³)时,随着环氧丙烷的加入,最大爆炸压力明显增加,在铝粉

浓度为 200 g/m^3 时达到最大(平均值为 0.739 MPa);当铝粉浓度为 310 g/m^3 时,最大爆炸压力增加不明显;当铝粉浓度较高、达到 500 g/m^3 时,最大爆炸压力反而降低。同样,从图3可以看到,加入环氧丙烷后,铝粉爆炸的最大爆炸压力上升速率明显增加,在铝粉浓度为 200 g/m^3 时,平均值达到最大,为 102.6 MPa/s ;之后随着铝粉浓度的增加,最大爆炸压力上升速率有所下降,但仍高于纯铝粉时的最大爆炸压力上升速率。

显然,加入环氧丙烷后,铝粉的最佳爆炸浓度由 500 g/m^3 降为 200 g/m^3 。在杂混合物中,当铝粉浓度低于最佳爆炸浓度时,由于氧气充足,最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率随着铝粉浓度的增加而增大;之后,随着铝粉浓度的增加,铝粉的爆炸能力越来越强,但氧含量明显下降,因此当铝粉浓度高于最佳爆炸浓度时,环氧丙烷和铝粉不可能同时参与完全反应。通过压力上升速率也可以对此进行说明,如图3所示, 310 和 500 g/m^3 铝粉的最大爆炸压力上升速率远远低于 200 g/m^3 (最佳爆炸浓度)的铝粉。因此,氧含量下降可能是造成最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率减小的一个原因。

当铝粉浓度为 310 和 500 g/m^3 时,杂混合物第1个压力波的平均最大爆炸压力上升速率高于具有相同浓度的纯铝粉,说明环氧丙烷参与了第1个压力波的反应,但体积分数为 1.4% 的环氧丙烷蒸气本身并不能起爆,而且,环氧丙烷蒸气的最小点火能为 0.12 mJ ^[18],明显低于铝粉的最小点火能 13 mJ ^[19],因此可以推断,第1个压力波为环氧丙烷蒸气和铝粉的混合爆炸,第2个压力波为纯铝粉爆炸。同样地,通过第2个压力波的最大爆炸压力上升速率也可进行验证。当铝粉浓度为 310 和 500 g/m^3 时,第2个压力波的最大爆炸压力上升速率的平均值为 5.1 和 14.8 MPa/s ,分别接近于 200 和 310 g/m^3 纯铝粉的最大爆炸压力上升速率。加入环氧丙烷后,铝粉爆炸由一次爆炸转为二次爆炸,可能也是导致 500 g/m^3 铝粉最大爆炸压力减小的原因。

4 结 论

(1) 环氧丙烷对铝粉的爆炸浓度下限有显著影响,当环氧丙烷蒸气的体积分数为 1.4% 时,铝粉的爆炸浓度下限由 150 g/m^3 降到 25 g/m^3 。

(2) 环氧丙烷的加入使杂混合物的最大爆炸压力上升速率明显增加;当铝粉浓度较低($30 \sim 200 \text{ g/m}^3$)时,最大爆炸压力明显增加,但当铝粉浓度达到 500 g/m^3 时,最大爆炸压力反而降低。

(3) 环氧丙烷蒸气-铝粉-空气杂混合物的爆炸机理非常复杂,当铝粉浓度为 310 和 500 g/m^3 时,爆炸压力波有两个波峰。

特别感谢张 博、罗 苇等对实验工作的支持和帮助。

References:

- [1] Britton L G. Avoiding Static Ignition Hazards in Chemical Operations [M]. New York, USA: Center for Chemical Process Safety/AIChE, 1999: 172.
- [2] Dufaud O, Perrin L, Traore M, et al. Explosions of vapour/dust hybrid mixtures: A particular class [J]. Powder Technol, 2009, 190(1/2): 269-273.
- [3] Cashdollar K L, Sapko M J, Weiss E S, et al. Laboratory and mine dust explosion research at the Bureau of Mines [C]//Cashdollar K L, Hertzberg M. Industrial Dust Explosions: Symposium on Industrial Dust Explosions. West Conshohocken, USA: ASTM International, 1987: 107-123.
- [4] Cashdollar K L. Coal dust explosibility [J]. J Loss Prev Process Ind, 1996, 9(1): 65-76.
- [5] Chatrathi K. Dust and hybrid explosibility in a 1 m^3 spherical chamber [J]. Process Saf Prog, 1994, 13(4): 183-189.
- [6] Pilão R, Ramalho E, Pinho C. Explosibility of cork dust in methane/air mixtures [J]. J Loss Prev Process Ind, 2006, 19(1): 17-23.
- [7] Denkevits A. Explosibility of hydrogen-graphite dust hybrid mixtures [J]. J Loss Prev Process Ind, 2007, 20: 698-707.
- [8] Foniok R. Hybrid dispersive mixtures and inertized mixtures of coal dust: Explosiveness and ignitability [J]. Staub

- Reinhalt Luft, 1985, 45(4):151-154.
- [9] Liu Y, Sun J, Chen D. Flame propagation in hybrid mixture of coal dust and methane [J]. J Loss Prev Process Ind, 2007, 20(4/5/6):691-697.
- [10] Si R J, Wang C Q. Experimental research on the influence of gas on the character of coal dust explosion [J]. China Safety Science Journal, 2006, 16(12):86-91. (in Chinese)
司荣军, 王春秋. 瓦斯对煤尘爆炸特性影响的实验研究 [J]. 中国安全科学学报, 2006, 16(12):86-91.
- [11] Garcia-Agreda A, Di Benedetto A, Russo P, et al. Dust/gas mixtures explosion regimes [J]. Powder Technol, 2011, 205(1/2/3):81-86.
- [12] Nifuku M, Tsujita H, Fujino K, et al. Ignitability assessment of shredder dusts of refrigerator and the prevention of the dust explosion [J]. J Loss Prev Process Ind, 2006, 19(2/3):181-186.
- [13] Dufaud O, Perrin L, Traoré M. Dust/vapour explosions: Hybrid behaviours? [J]. J Loss Prev Process Ind, 2008, 21(4):481-484.
- [14] Zhang Q, Li W, Lin D C, et al. Influence of nitromethane concentration on ignition energy and explosion parameters in gaseous [J]. J Hazard Mater, 2011, 185(2/3):756-762.
- [15] Tan R M, Zhang Q, Huang Y. Ambient humidity influence on explosion characteristics parameters of gaseous epoxypropane [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2013, 27(3):325-330. (in Chinese)
谭汝媚, 张 奇, 黄 莹. 环境湿度对环氧丙烷蒸气爆炸参数的影响 [J]. 高压物理学报, 2013, 27(3):325-330.
- [16] Liu Q M, Li X D, Bai C H. Deflagration to detonation transition in aluminum dust-air mixture under weak ignition condition [J]. Combust Flame, 2009, 156(4):914-921.
- [17] Wang P L, Wang H F, Li S, et al. A study on the pressure and rate of pressure rise in energetic material dusts [J]. Acta Armamentarii, 1995(3):59-63. (in Chinese)
汪佩兰, 王海福, 李 盛, 等. 含能材料粉尘爆炸压力和压力上升速率的研究 [J]. 兵工学报, 1995(3):59-63.
- [18] Zhang Q, Tan R, Huang Y, et al. Effects of humidity on minimum ignition energy of gaseous epoxypropane/air mixtures [J]. J Loss Prev Process Ind, 2012, 25(6):982-988.
- [19] Dufaud O, Traoré M, Perrin L, et al. Experimental investigation and modelling of aluminum dusts explosions in the 20 L sphere [J]. J Loss Prev Process Ind, 2010, 23(2):226-236.

Research on the Explosibility of Gaseous Epoxypropane-Aluminum Dust-Air Hybrid Mixtures

TAN Ru-Mei^{1,2}, ZHANG Qi¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Environmental Resources and Engineering, Southwest University of
Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: To evaluate the hazard of combined gaseous epoxypropane-aluminum dust explosions, a 5 L spherical exploding device was used to measure the lower limit of explosion densities of aluminum dust in aluminum dust-air mixtures and gaseous epoxypropane-aluminum dust-air hybrid mixtures, and gaseous epoxypropane in gaseous epoxypropane-air mixtures. The results show that the existence of gas epoxypropane can reduce the lower limit of explosion density of the hybrid mixtures, and enlarge the rate of pressure rise of the hybrid mixtures; at low aluminum dust concentration, the maximum overpressures rise due to the existence of gaseous epoxypropane, and then fall with increasing aluminum dust concentration.

Key words: dust explosions; hybrid mixture; gaseous epoxypropane; explosion severity; lower limit of explosion density