

无机惰性介质对面粉爆炸的抑制效果与机理

关文玲, 李雪源, 董呈杰

(天津理工大学 环境科学与安全工程学院, 天津 300384)

摘要:为研究 CaCO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 NaHCO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 4种无机惰性介质对面粉爆炸现象的抑制效果,采用20 L球形爆炸仪进行面粉爆炸实验;通过进行粒径分析和热重分析,探讨无机惰性介质的抑爆机理。结果表明:4种惰性介质对面粉粉尘的爆炸均有抑制作用,最大爆炸压力随着无机惰性介质的质量分数的增大而减小;当无机惰性介质质量分数 $\leq 50\%$ 时,粒径是影响最大爆炸压力的最主要的因素,粒径越小抑爆效果就越好, CaCO_3 由于其粒径小、分散度高而抑爆效果最好;当无机惰性介质质量分数 $> 50\%$ 时, NaHCO_3 因其分解温度最低、分解产物能够吸热并中断面粉爆炸链式反应而抑爆效果最好。

关键词:粉尘爆炸;无机惰性介质;粒径;最大爆炸压力;抑爆机理

中图分类号:X932

文献标志码:A

Inhibition effect and principle of inorganic inert medium on flour explosion

GUAN Wenling, LI Xueyuan, DONG Chengjie

(School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: In order to study the inhibition effect of CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaHCO_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ these four kinds of inorganic inert media on the flour explosion phenomenon, the experiments of flour explosion were carried out with 20 L spherical explosive apparatus. The explosion suppression mechanism of inorganic inert medium was discussed by particle size analysis and thermogravimetric analysis. The results show that the dust explosion can be inhibited by four inert media and the maximum explosion pressure decreases with the increase of the mass fraction of inorganic inert medium. When the mass fraction of inorganic inert medium is less than or equal to 50%, the particle size of the inhibitor is of great significance on the maximum explosion pressure. The smaller the particle size is, the better the explosion suppression effect will be. CaCO_3 has the best inhibition effect due to its small particle size and high dispersion. When the mass fraction of inorganic inert medium is more than 50%, NaHCO_3 has the best explosion suppression effect because of its lowest decomposition temperature. The decomposition products of NaHCO_3 can absorb heat and interrupt the chain reaction of flour explosion.

Keywords: dust explosion; inorganic inert medium; particle size; maximum explosion pressure; explosion suppression mechanism

因粮食粉尘爆炸事故的低频性,国内学者对其关注度较金属粉尘、煤粉粉尘爆炸低,但粮食粉尘爆炸事故一旦发生,所产生的人员伤亡和财产损失不容小觑。

不可燃的无机惰性介质对粉尘爆炸兼有物理和化学抑制作用,在经济性和实用性方面均有较大的优势,通常是粉尘抑爆介质的首选。袁帅^[1]研究了无机惰性介质对于玉米淀粉的抑爆效果,发现惰化效果由强到弱依次为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 > \text{NaHCO}_3 > \text{SiO}_2$ 。Jiang等^[2]测定发现 NaHCO_3 对生物质粉尘爆炸的抑制效果优于 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。李凯^[3]使用20 L近球形爆炸仪进行了惰性介质对跑彩粉的抑制性能实验,结果发现3种介质的抑爆效果顺序为 $\text{NaHCO}_3 > \text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Mg}(\text{OH})_2$ 。Wang等^[4]制备的核壳结构 NaHCO_3 /赤泥(RM)复合粉体具有良好的协同抑爆效果,比单纯的RM粉体和 NaHCO_3 粉体具有更好的

收稿日期:2020-06-28,修回日期:2020-09-24。

第一作者简介:关文玲(1978—),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为危险化学品安全技术。E-mail:hjgwl@163.com。

通信作者简介:董呈杰(1978—),男,博士,讲师,主要从事计算流体力学模拟等方面的研究。E-mail:dongchj@tjut.edu.cn。

抑制性能。黄子超等^[5]通过 20 L 球形爆炸装置对不同浓度、不同粒径的抑爆剂在瓦斯爆炸过程中的抑制效果进行了测试,研究抑爆剂浓度、粒度与瓦斯爆炸最大压力、最大压力上升速率的关系。

国内外学者的相关研究表明,影响惰性介质发挥作用的因素很多。在不同设置条件下,惰性介质对于可燃粉尘的抑爆作用往往会出现不同的结果及规律。可燃性粉尘的热分解行为和自燃机理是粉尘爆炸的内在因素^[6]。惰性介质抑制爆炸的原理是由物质的固有特性决定的,掌握惰性介质高温分解的特性,更好地从原理上了解其抑爆机理,从而控制爆炸事故的发生。

目前,大多数研究都局限于比较 2~3 种惰性物质抑制粉尘爆炸效果,因此,本文中拟综合考虑多种惰性介质的粒径、热解特性及高温下发生的化学反应对于面粉爆炸的影响。选取碳酸钙(CaCO_3)、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)、碳酸氢钠(NaHCO_3)及磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)这 4 种无机惰性介质,使用 20 L 球形爆炸仪器进行面粉爆炸实验,研究不同惰性介质质量分数对面粉最大爆炸压力的减弱作用,结合粒径分析和热重分析探讨抑爆机理。

1 实验

1.1 材料

采用平均粒径小于 $75\ \mu\text{m}$ 的面粉进行爆炸实验;选用碳酸钙、氢氧化铝、碳酸氢钠及磷酸二氢铵这 4 种材料作为抑爆材料。

为了避免水分对实验结果的影响,在进行实验之前,提前使用干燥箱烘干所有实验材料,于 $50\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h。

1.2 仪器

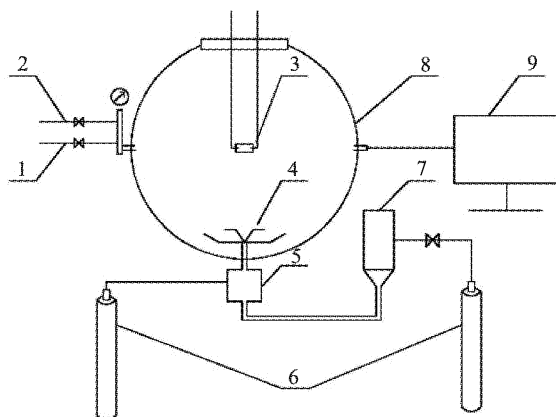
HY16426B 型 20 L 球形爆炸仪,DSC-TGA Standard 0600-1747 型热重分析仪,BT-9300LD 激光粒度分布仪。

1.3 目的和方法

使用 20 L 球形爆炸实验系统,可以得到面粉粉尘的最大爆炸压力(P_{max})及最大压力上升速率(dP/dt)。加入惰性介质后,可以通过最大爆炸压力值的变化直观地观察无机惰性介质对于面粉爆炸的抑制程度。

20 L 球形爆炸实验系统示意图如图 1 所示。球形爆炸系统由爆炸仓、粉尘仓、排气口、进气口、点火电极、粉尘喷嘴、气固两相阀、数据采集与分析系统等组成。实验前,在储粉仓内分别加入混合均匀的面粉和无机惰性介质。点火头能量为 5 kJ,粉尘喷射压力设定 2.1 MPa。采用 60 ms 的点火延时进行实验。

为了研究无机惰性介质对于面粉的抑爆原理,分析惰性介质的热解特性,采用 DSC-TGA Standard 0600-1747 型热重分析仪,分别对 4 种无机惰性介质进行热重分析。精确称取样品 5~8 mg 置于坩埚内;气氛氛围为氮气;设置起始温度为室温,终止温度为 $800\ ^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$;得到热重(TG)图谱后对其进行求导得到 DTG 曲线。



1—排气口; 2—进气口; 3—点火电极; 4—粉尘喷嘴;
5—气固两相阀; 6—气瓶; 7—粉尘仓; 8—爆炸仓;
9—数据采集与分析系统。

图 1 20 L 球形爆炸实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of 20 L spherical explosion experimental system

2 结果与讨论

2.1 惰性介质对面粉最大爆炸压力的影响

由多次实验可知,质量浓度为 400 g/m^3 的面粉的粉尘爆炸危险性最大,所以设定面粉质量浓度为 400 g/m^3 。惰性介质与面粉样品的质量比为惰性介质的质量分数。在空气预混气体爆炸条件下,将 NaHCO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CaCO_3 这4种惰性介质质量分数分别设为10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%,进行惰性介质与面粉混合粉体爆炸实验。不同惰性介质的质量分数与最大爆炸压力的关系曲线如图2所示。

从图2可以看出:未添加惰性介质时,质量浓度为 400 g/m^3 的面粉最大爆炸压力为 0.563 MPa ;随着无机惰性介质的质量分数的增大,最大爆炸压力减小,各惰性介质对面粉粉尘的爆炸均有抑制作用;当无机惰性介质的质量分数 $\leq 50\%$ 时, CaCO_3 的抑制效果最好, CaCO_3 质量分数为50%时面粉的最大爆炸压力减小了 0.064 MPa ,下降了11.4%;而当加惰性介质的质量分数 $> 50\%$ 时, NaHCO_3 的抑制效果最好, NaHCO_3 质量分数为80%时面粉的最大爆炸压力减小了 0.093 MPa ,下降了21.7%。

2.2 惰性介质粒径对面粉爆炸效果的影响

由于 NaHCO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 是晶体, CaCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是粉末,它们的粒径分布有较大差距。通常使用 CaCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末作为惰性介质时平均粒径均取小于 $50 \mu\text{m}$;而 NaHCO_3 作为惰性介质发挥最佳抑爆效果的粒径分布范围为 $70 \sim 300 \mu\text{m}$ ^[7]。由于4种惰性介质发挥最佳作用的粒径范围不一致,因此粒径的影响也必须加以考虑。使用粒径分析仪测试得到4种无机惰性介质的粒径分布,如表1所示。

表1 4种无机惰性介质的粒径分布

Tab. 1 Particle size distribution of 4 kinds of inorganic inert media

惰性介质	粒径/ μm		
	D_{10}	D_{50}	D_{90}
CaCO_3	1.31	5.61	13.75
$\text{Al}(\text{OH})_3$	2.47	9.31	23.00
NaHCO_3	28.79	114.30	288.10
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	58.90	316.60	616.40

由表1可知,惰性介质粒径从小到大的顺序为: $\text{CaCO}_3 < \text{Al}(\text{OH})_3 < \text{NaHCO}_3 < \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。从图2可知,惰性介质的质量分数 $\leq 50\%$ 时,惰性介质的抑爆效果从强到弱的顺序为: $\text{CaCO}_3 > \text{Al}(\text{OH})_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。因此,在惰性介质质量分数 $\leq 50\%$ 时,惰性介质粒径越小,抑爆效果越好。对该结论的合理解释为:由于 CaCO_3 粉末粒径最小,比表面积较大,与面粉进行混合时接触面积也相应较大,覆于面粉表面可以隔绝面粉与氧气的接触,因此可以有效地抑制面粉爆炸的发生;同时,惰性介质的粒径越小,喷粉后受到的重力影响就越小,越不容易沉降,分散程度就更好,导致参与抑制面粉爆炸的 CaCO_3 数量更多,与面粉混合更加充分,附着在面粉表面的 CaCO_3 会分解吸收面粉发生爆炸时产生的热量,导致面粉爆炸不充分爆炸从而降低爆炸压力。

综上,在无机惰性介质质量分数 $\leq 50\%$ 时,粒径最小的 CaCO_3 的抑制面粉爆炸效果最好。

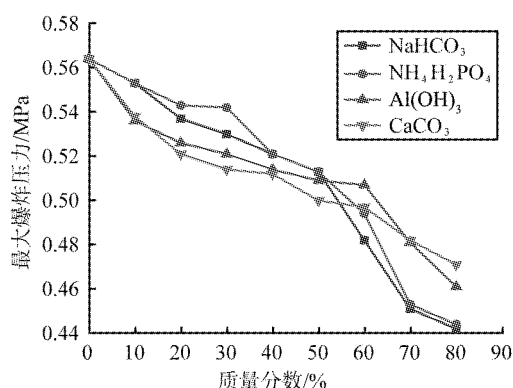


图2 不同惰性介质的质量分数与最大爆炸压力的关系曲线

Fig. 2 Relationship between mass fraction of different inert media and the maximum explosion pressure

2.3 惰性介质对面粉爆炸的抑爆机理

为了进一步研究惰性介质的抑爆机理,使用热重分析仪分别对4种惰性介质进行热解特性实验。在氮气氛围下,以10℃/min的升温速率加热到800℃,得到无机惰性介质的失质量曲线(TG),如图3所示。通过DTG曲线可以更加直观地看到几种惰性粉尘在温度升高过程中的失质量峰。对失质量曲线求导得到DTG曲线,如图4所示。

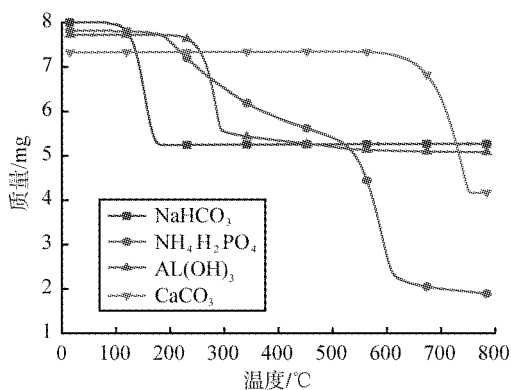


图3 无机惰性介质的TG曲线

Fig. 3 TG curves of inorganic inert medium

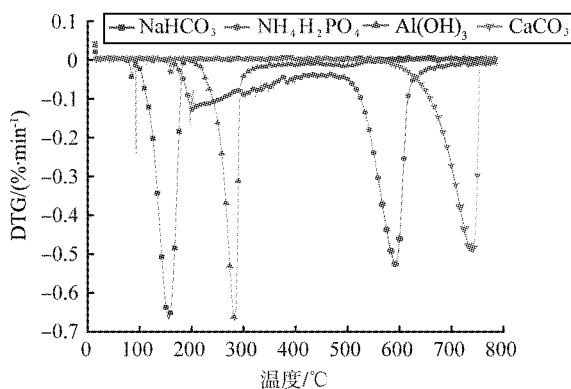


图4 无机惰性介质的DTG曲线

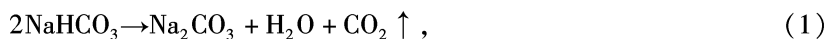
Fig. 4 DTG curves of inorganic inert medium

由图3和图4可知:NaHCO₃分解温度范围为100~180℃,NaHCO₃的分解温度最低;在温度较低的爆炸早期,NaHCO₃的分解吸热功能使得面粉爆炸不易发生。

因此,当惰性介质质量分数超过50%时,与另外3种惰性介质相比,NaHCO₃分解温度最低,对于面粉爆炸的抑爆效果最好。

2.3.1 NaHCO₃抑爆机理分析

NaHCO₃分解反应方程式^[8]为

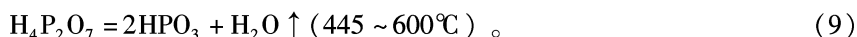
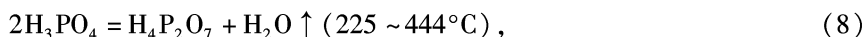
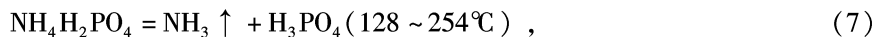


由式(1)~(6)可知:NaHCO₃受热分解为CO₂和H₂O,水蒸气能够吸收大量的热量,降低了火焰表面温度和火焰传播速度;产生的碳酸盐Na₂CO₃充当一种不可燃的障碍物阻碍了火焰和热量的传播,阻挡了氧气与可燃性粉尘颗粒的接触,使其燃烧不能完全进行,大大地增加了爆炸的难度;NaHCO₃分解产生的CO₂能起到降低氧气浓度的作用;火焰前沿高温下会形成气态NaOH^[9],NaOH可以通过关键自由基的催化复合改变火焰化学性质从而降低火焰温度^[10];反应使高度活性的自由基(如H·和OH·)转化为稳定的燃烧产物(如H₂O)。Na·和Na₂O·自由基与面粉的OH·和H·自由基发生反应,可以阻断链式反应,抑制爆炸。

由于NaHCO₃受热分解温度最低,因此在温度较低的爆炸早期就开始分解吸热影响面粉爆炸发生。受热分解产物对于面粉爆炸既有阻隔氧气的物理抑制作用,又有中断爆炸链式反应的化学抑制作用,因此当无机惰性介质质量分数超过50%时,NaHCO₃的抑爆效果最好。

2.3.2 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 抑爆机理分析

从图3中的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 失质量曲线(TG)可以直观地看到, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的热解过程出现了3个峰,这表明 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的热解分为3个阶段。分解反应过程为



由式(7)—(9)可知:在挥发性火焰中, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 分解出的小磷化合物,如 HPO_3 、 HPO_2 和 PO_2 ,通过自由基捕获和抑制循环(如 $\text{HPO}_2 \rightleftharpoons \text{PO}_2$)可以有效地消除 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 自由基^[11-12];磷化合物在抑制粉尘燃烧的气相反应和表面反应中起着关键作用,对粉尘爆炸有很好的抑制作用^[13-14]。含磷物种促进了自由基的催化复合, $\text{HOPO}-\text{PO}_2$ 形成催化循环,其净效应是 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 重组形成 H_2O 。

2个主要抑制周期为^[15]



由式(10)—(13)可以看出:2个循环中的化学抑制主要是通过含磷物质的催化循环,消耗自由基 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 来实现抑制面粉的链式爆炸反应^[2]。由 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 分解及抑爆反应分析可见, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 对于面粉爆炸的抑制作用有物理抑制和化学抑制两方面,且受热分解温度较低,因此对于面粉爆炸的抑制效果较好。

2.3.3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 抑爆机理分析

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 的受热分解反应化学式为



由式(14)可知: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分解反应产生的水蒸气能够吸收热量,在一定程度上阻碍了火焰传播;反应产物 Al_2O_3 能够在淀粉颗粒表面形成一层致密薄膜,阻隔挥发分的释放和氧气扩散;此外,金属氢氧化物的比热容高,其热分解能吸收爆炸反应释放的大量热量,降低容器的系统温度,并抑制爆炸波的传播。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对于面粉爆炸的抑制只有物理抑制作用,没有化学抑制作用,因此其对于面粉的抑爆效果不如 NaHCO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的效果好。

2.3.4 CaCO_3 抑爆机理分析

CaCO_3 的受热分解反应化学式为



由式(15)可知: CaCO_3 分解产生了 CaO 和 CO_2 气体; CaCO_3 为极细的粉末,在粉尘爆炸过程中附着在粉尘颗粒表面,阻隔了粉尘与氧气接触面积,同时吸收一定热量,起到稀释氧气和冷却温度的双重作用,减小爆炸最大压力及最大爆炸压力上升速率。分解产生的 CO_2 也具有降低氧气浓度的作用。由于 CaCO_3 高温下分解对于面粉爆炸的抑制原因仅有 CO_2 降低氧气浓度,因此,当粒径不是最主要影响因素时, CaCO_3 对于面粉爆炸的抑制效果最差。

2.4 小结

综合粒径分析及热重分析可知:无机惰性介质质量分数 $\leq 50\%$ 时,粒径是影响爆炸程度最主要的因素,无机惰性介质粒径越小,抑爆效果越好;而当无机惰性介质质量分数 $> 50\%$ 后,粒径的影响就减小

了, NaHCO_3 高温下发生分解, 分解产物 CO_2 可以降低氧气浓度, H_2O 蒸发吸热, $\text{Na}\cdot$ 和 $\text{Na}_2\text{O}\cdot$ 自由基与面粉的 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 自由基发生反应, 可以阻断链式反应, NaHCO_3 对于抑制爆炸有明显优势。

3 结论

1) CaCO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 NaHCO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 这4种惰性介质对面粉粉尘的爆炸均有抑制作用; 随着无机惰性介质的质量分数的增大, 最大爆炸压力减小。

2) 当无机惰性介质质量分数 $\leq 50\%$ 时, 粒径是影响最大爆炸压力的最主要的因素, 无机惰性介质粒径越小, 抑爆效果越好。 CaCO_3 的粒径小, 分散度高, 在4种惰性介质中抑爆效果最好。

3) 当无机惰性介质质量分数 $> 50\%$ 时, 由于 NaHCO_3 分解温度最低, 而且分解产物能够吸热并中断面粉爆炸链式反应, 因此在4种惰性介质中 NaHCO_3 的抑爆效果最好。

参考文献 (References):

- [1] 袁帅. 玉米淀粉燃烧爆炸特性及其惰化实验研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018.
- [2] JIANG H P, BI M S, PENG Q K, et al. Suppression of pulverized biomass dust explosion by NaHCO_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [J]. Renewable Energy, 2020, 147: 2046–2055.
- [3] 李凯. 彩跑粉燃爆特性及抑爆实验研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2017.
- [4] WANG Y, CHENG Y S, YU M G, et al. Methane explosion suppression characteristics based on the NaHCO_3 /red-mud composite powders with core-shell structure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 335: 84–91.
- [5] 黄子超, 司荣军, 薛少谦. 抑爆粉剂浓度及粒度对瓦斯爆炸抑制效果的影响[J]. 中国安全生产科学技术, 2018, 14(4): 89–94.
- [6] LI X, SHANG Y J, CHEN Z L, et al. Study of spontaneous combustion mechanism and heat stability of sulfide minerals powder based on thermal analysis[J]. Powder Technology, 2017, 309: 68–73.
- [7] BIRCHALL J D. On the mechanism of flame inhibition by alkali metal salts[J]. Combustion and Flame, 1970, 14(1): 85–95.
- [8] JIANG H P, BI M S, GAO W, et al. Inhibition of aluminum dust explosion by NaHCO_3 with different particle size distributions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 902–912.
- [9] MITANI T. Flame retardant effects of CF_3Br and NaHCO_3 [J]. Combustion and Flame, 1983, 50: 177–188.
- [10] JENSEN D E, JONES G A. Kinetics of flame inhibition by sodium[J]. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions Physical Chemistry in Condensed Phases, 1982, 78: 2843–2850.
- [11] JAYAWEEERA T M, MELIUS C F, PITZ W J, et al. Flame inhibition by phosphorus containing compounds over a range of equivalence ratios[J]. Combustion and Flame, 2004, 140(1): 103–115.
- [12] KNYAZKOV D A, BOLSHOVA T A, SHVARTSBERN V M, et al. Effect of inhibitors on flammability limits of dimethyl ether/air mixtures[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(3): 4267–4275.
- [13] FUMIAKI T, VISWANATH R K, GREGORY T L, et al. Numerical study of gas-phase interactions of phosphorus-containing compounds with co-flow diffusion flames[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(3): 4145–4153.
- [14] JIANG H P, BI M S, MA D Q, et al. Flame suppression mechanism of aluminum dust cloud by melamine cyanurate and melamine polyphosphate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 368: 797–810.
- [15] ZHOU J H, LI B, MA D Q, et al. Suppression of nano-polymethyl methacrylate dust explosions by ABC powder[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 122: 144–152.