

环氧粉末涂料爆炸危险性评估

秦文静¹, 肖秋平^{1,2,3}, 李良君¹, 陈网桦²

(1. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062; 2. 上海化学品公共安全工程技术研究中心, 上海 200062;
3. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:采用 20 L 球爆炸测试装置、哈特曼管式爆炸测试装置和 Godbert-Greenwald 炉等研究不同粒径环氧粉末涂料在不同质量浓度和喷粉压力下的爆炸敏感度和强度参数的变化规律。结果表明:粉尘云最小爆炸质量浓度为 30 ~ 40 g/m³, 且随粒径增加呈现非单调变化;爆炸压力随质量浓度增大呈现先增大后减小的趋势, 存在最佳爆炸浓度;粉末粒径对最大爆炸压力无显著影响, 最大压力上升速率随粒径增大而明显减小;最小点火能、粉尘云最低着火温度随粒径增加而单调递增, 粉尘云最低着火温度随喷粉压力增加而逐渐降低。

关键词:环氧粉末涂料;爆炸猛烈度;爆炸敏感度;危险性评估;半定量

中图分类号:X932

文献标志码:A

Assessment at dust explosion hazard of epoxy powder coatings

QIN Wenjing¹, XIAO Qiuping^{1,2,3}, LI Liangjun¹, CHEN Wanghua²

(1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd, Shanghai 200062, China;
2. Shanghai Engineering Research Center of Chemicals Public Safety, Shanghai 200062, China;
3. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The explosion sensitivity and severity parameters of epoxy powder coatings with different particle sizes under different mass concentration and spray pressure were studied using 20 L sphere, Hartmann tube and Godbert-Greenwald (G-G) furnace. The results show that the lower explosion limit (LEL) is nonmonotone with the increasing of particle size, and LEL is 30 ~ 40 g/m³. The explosion pressure increases first and then decreases with the increase of concentration. The particle size has no significant effect on the maximum explosion pressure, but the maximum pressure rise rate decreases with the increasing of the particle size. The minimum ignition temperature (MIT) of dust cloud and minimum ignition energy (MIE) of dust cloud increase monotonously with the increasing of particle size, while the MIT decreases with the increasing of powder injection pressure.

Keywords: epoxide powder coating; explosion severity; explosion sensitivity; hazard assessment; semi-quantitative

随着现代工业的发展,国内喷涂行业生产规模不断扩大,喷粉、喷漆和电泳等涂装工艺得到了广泛应用^[1]。喷粉工艺中的静电喷粉技术具有诸多优点,如无溶剂损耗、污染小、节省能源、涂膜均匀等,被广泛应用于金属表面涂装^[2],但静电粉末喷涂过程中存在爆炸性粉尘环境,一旦出现意外引火源,将

发生粉尘爆炸事故。粉尘爆炸具有破坏力大、突发性强、对人身伤害大的特点。我国发生过多起粉末涂料的爆炸事故。2018年5月8日某涂料企业在生产过程中发生爆炸事故,造成多人受伤。多年来,一些学者从不同角度对粉末喷涂工艺过程中的爆炸危险性进行了研究,广东省广州电器科学研究所^[3]

收稿日期:2018-10-10,修回日期:2018-11-08。

基金项目:上海市国资委企业技术创新和能级提升项目,编号:2016003;上海市科学技术委员会资助项目,编号:17DZ2200600。

第一作者简介:秦文静(1994—),女,硕士研究生,研究方向为安全工程。E-mail:qwjsrsci@163.com。

通信作者简介:肖秋平(1984—),男,博士,高级工程师,研究方向为安全工程。E-mail:xqp@ghs.cn。

着重研究了环氧粉末涂料静电喷涂的工艺装备和工艺施工;Li 等^[4]测试喷涂粉末的敏感度参数,提出以隔爆和泄爆为主的爆炸防护措施;刘道春^[5]分析了静电喷涂操作中可能发生爆炸事故的工序;沈立^[6]从粉末喷涂的工艺出发,总结了喷涂工艺目前的安全现状,提出了一系列的改进意见;覃欣欣等^[7]在 20 L 球形爆炸容器中研究了酚醛树脂的爆炸危险性,根据爆炸指数得出其爆炸危害等级为 St2。国内外对于喷涂行业的爆炸危险性研究主要集中在生产工艺,对于喷涂原料的爆炸性研究甚少。本文中对环氧粉末涂料的爆炸危险性参数进行系统研究,根据研究结果对环氧粉末涂料进行危险性的半定量评估,为后期喷涂行业的安全防护提供依据。

1 实验

1.1 样品处理

试样为某喷涂厂的环氧粉末涂料,由环氧树脂、颜料、填料和助剂等组成。经粒度仪(Mastersizer 2000 激光粒度仪,上海魁元科学仪器有限公司)测试粒径分布, d_{90} 为 81 μm ,属于超细粉体中的微米级粉体。在显微镜下观察到其颗粒大小差异较大(见图 1),说明环氧粉末粒子之间有团聚作用,分散不均匀。

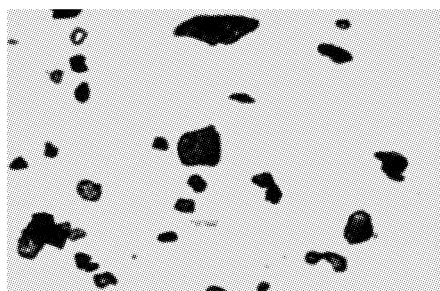


图 1 20 倍光镜下环氧粉末形态

Fig. 1 Morphology under 20 times microscope

采用振动筛选法选取不同粒径的粉末涂料作为实验样品(粒径结果见表 1)。对样品进行热干燥处理,确保实验时其含水量质量分数低于 5%。

表 1 环氧粉末的粒径分布

Tab. 1 Particle size distribution of epoxy powder μm

粒径范围	$d_{0.1}$	$d_{0.5}$	$d_{0.9}$
0 ~ 32	10.589	20.606	37.252
> 32 ~ 50	22.752	41.267	69.005
> 50 ~ 63	35.737	51.379	73.558
> 63 ~ 75	35.997	55.332	79.413
> 75 ~ 98	37.023	60.210	96.880

1.2 方法

实验在 20 L 球形爆炸容器(见图 2)、哈特曼管(见图 3)以及 G-G 炉(见图 4)中进行实验。

粉尘爆炸参数分为爆炸猛烈度参数和爆炸敏感度参数,爆炸猛烈度主要有粉尘云最大爆炸压力(p)、粉尘云最大爆炸上升速率(dp/dt)等参数,敏

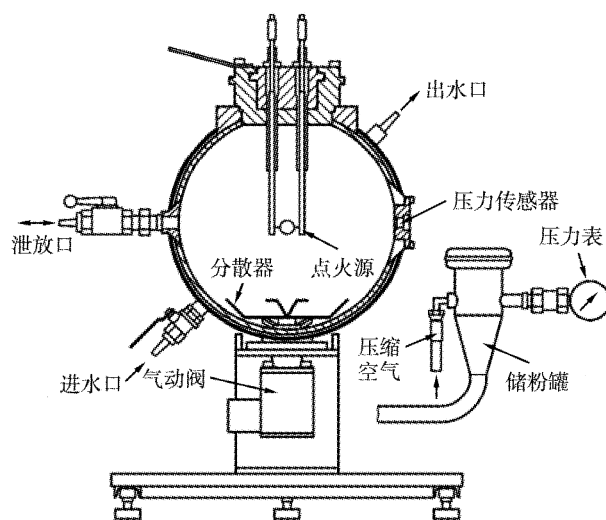


图 2 20 L 球形爆炸实验装置

Fig. 2 20 L sphere testing device

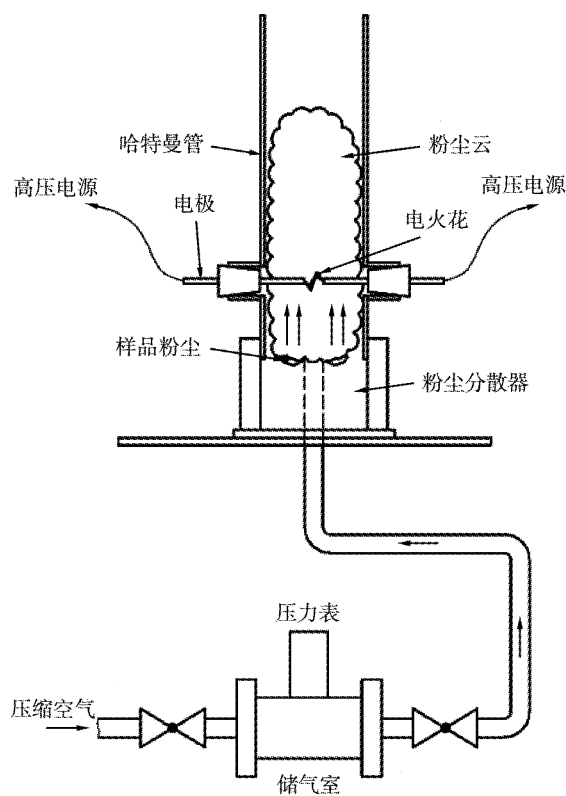


图 3 哈特曼管实验装置

Fig. 3 Hartmann tube

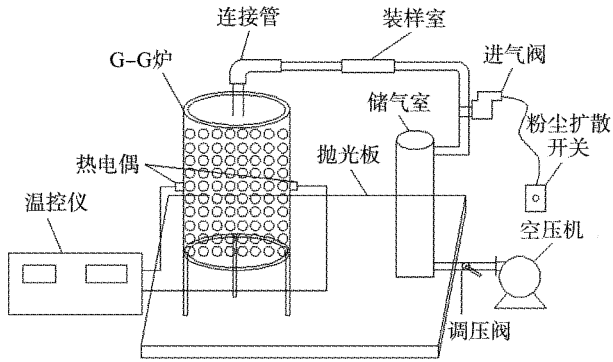


图4 Godbert-Greenwald 炉实验装置

Fig.4 Godbert-Greenwald furnace

感度参数主要由粉尘云最小爆炸质量浓度(ρ_{LEL})、粉尘云最小点火能量(E_{MIE})和粉尘云最低着火温度(T_{MIT})。

称量一定质量的环氧粉末,放入储尘罐内,密封。将爆炸球抽成真空状态(-0.06 MPa),启动计算机应用程序。自动开启喷尘电磁阀进气喷粉,以确保爆炸球在点燃时处于大气压状态下。滞后60 ms后引燃点火头,分析爆炸后产生的压力-时间曲线,得出粉尘爆炸的爆炸压力和压力上升速率。

以粒径为63~98 μm 的环氧粉末爆炸曲线为例,如图5所示。其中 t_1 为燃烧持续时间(ms); t_2 为诱导时间(ms); t_d 为出口阀延时(ms); t_v 为点火延时(ms); p_d 为储罐膨胀压力(MPa); dp/dt 为压力上升速率(MPa/s); p_{ex} 为最大爆炸压力(MPa)。

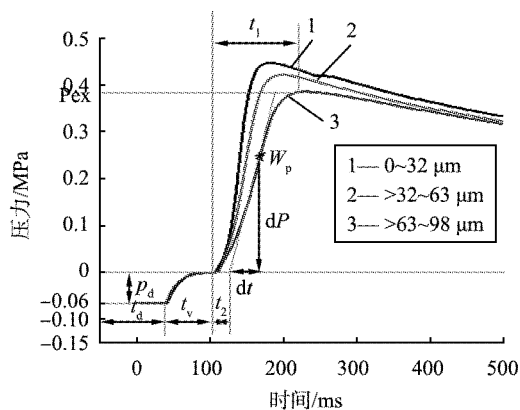


图5 爆炸压力曲线

Fig.5 Explosion pressure curve

在哈特曼管底部的储粉室放入一定质量的环氧粉末,经设定压力的空气吹扫后在玻璃管内形成一定浓度的粉尘云,通过一定间距的电极释放预先由电容储存的设定值能量。通过10次实验,观察管内

粉尘云是否传播燃烧或爆炸,以确定粉尘云的最小点火能量。

在确定的点火能量下,改变粉尘质量浓度继续实验,直至各质量浓度下连续10次都不发生燃烧或爆炸。最小点火能介于10次点火失败的最高能量(E_1 , mJ)和连续10次点火的最低能量(E_2 , mJ)之间。

为了更清楚地比较不同样品点火能之间的差别,本文中用统计数值 E_s (mJ)值表征点火能的大小。

$$E_s = 10(\lg E_2 - I[E_2](\lg E_2 - \lg E_1) / (NI + I[E_2] + 1)), \quad (1)$$

式中: $I[E_2]$ 为点火能量为 E_2 时点火成功实验次数; $(NI + I[E_2])$ 为点火能量为 E_2 实验总数。

实验时称量的环氧粉末加入到储尘罐,按照炉壁控温的方式将加热炉加热到预先设定的温度,然后将储气罐内的气压调到实验压力。当电磁阀开启时,储气罐内的压缩空气将储尘罐内环氧粉末快速喷入加热炉内,形成粉尘云。将储气罐中的压力和粉尘的质量进行变化,直到发生着火现象。保持实验条件,降低温度继续测试,直到10次实验均未观察到火焰,该温度即为粉尘云最低着火温度。

2 结果和讨论

2.1 爆炸猛烈度

2.1.1 粒径、浓度对爆炸压力的影响

依据GB/T 16426—1996实验方法对不同粒径范围、不同浓度的环氧粉末的爆炸压力分别进行实验研究,探究质量浓度和粒径对其影响。图6为不同粒径粉尘的质量浓度和爆炸压力关系图。

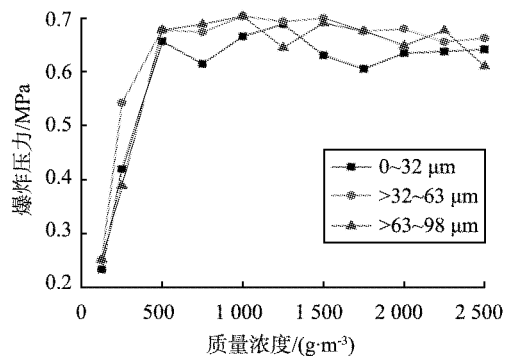


图6 不同粒径粉尘的质量浓度和爆炸压力关系图

Fig.6 Relationship between concentration and explosion pressure with different particle sizes

由图可知,不同粒径范围的环氧粉末都呈现了相似的变化规律。在质量浓度为 $125 \sim 500 \text{ g/m}^3$ 时,随着质量浓度的增大,爆炸压力迅速增大。随着粉尘浓度的增大,粉尘云爆炸压力略有上升,在 $1\,000 \text{ g/m}^3$ 时不同粒径范围的环氧粉末的爆炸压力分别达到峰值 0.689 、 0.704 、 0.706 MPa 。之后继续增大粉尘质量浓度,爆炸压力趋于稳定并有所下降,整体呈现出倒“U”型变化规律,说明粒径和质量浓度对于爆炸压力都有一定的影响。在低质量浓度范围内,氧气量充足,反应充分,爆炸压力增大,在较高的环氧粉末浓度、一定喷粉压力情况下,粉末颗粒过多会影响粉末的分散性,再加上氧气量的限制,爆炸压力越来越小。一般情况下,随着粒径的减小,环氧粉末的有效比表面积将大大增加,爆炸压力越大。

2.1.2 浓度、粒径对压力上升速率的影响

按照 GB/T 16426—1996 对不同粒径、不同质量浓度的环氧粉末涂料的爆炸压力分别进行了实验研究,探究质量浓度和粒径对其影响。

图7为不同粒径粉尘的质量浓度和压力上升速率关系图。

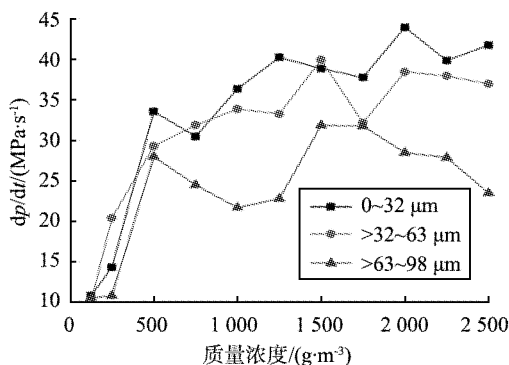


图7 不同粒径粉尘的质量浓度和压力上升速率关系图

Fig. 7 Relationship between concentration and dp/dt with different particle sizes

由图可知,对于不同粒径区间内的环氧粉末,在质量浓度为 $125 \sim 500 \text{ g/m}^3$ 时,随着质量浓度的增大, dp/dt 显著增大。随后出现不同程度的波动, $0 \sim 32 \mu\text{m}$ 粒径范围的环氧粉末在 $2\,000 \text{ g/m}^3$ 时达到了峰值 44.0 MPa/s ,其他粒径范围的粉末粒子在 $1\,500 \text{ g/m}^3$ 时也达到了峰值。最大值附近增幅有所波动主要是由于环氧粉末为热固性,在整个爆炸燃烧过程中容易软化流动,粘在反应容器壁上导致反应不完全^[8]。

同时,粉末粒径大小和质量浓度对于 dp/dt 有

一定的影响,粒径对 dp/dt 影响较大,随着粒径的逐步增大 dp/dt 会随着下降。因为在低粉尘浓度下,粒径较小的环氧粉末容易受热,在相同的条件下释放出更多的挥发性物质,从而产生较高的燃烧速率,产生较大的压力上升速率,所以,减小环氧粉末粒径会加速环氧粉末的燃烧速率,并使爆炸压力上升速率最大值显著增加。

2.2 爆炸灵敏度

2.2.1 粉尘云最低爆炸浓度

在 20 L 球爆炸测试装置中采用二分法来寻找最低爆炸浓度,以爆炸压力是否超过 0.15 MPa 作为爆炸标准,结果见表2。

表2 不同粒径环氧粉末的最小爆炸浓度

Tab. 2 LEL of epoxy powders with different particle sizes

粒径范围/ μm	最小爆炸浓度/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$
0 ~ 32	40 ~ 50
32 ~ 63	30 ~ 40
63 ~ 98	40 ~ 50

由于小颗粒间的团聚作用显著,小尺寸环氧粒子的有效比表面积减小,反应不完全。大粒径环氧粉末在相同浓度下有效环氧粒子数较少,总的比表面积减小,反应不完全,所以从最低爆炸浓度来看,粒径 $32 \sim 63 \mu\text{m}$ 的环氧粒子更易发生爆炸。

另外,最低爆炸浓度的实验研究采用的是 10 kJ 点火头,不同粒径范围的最低爆炸浓度差别不大,可能是点火头的能量过大,过强的点火行为会覆盖低浓度粉尘自身的爆炸行为,可能存在“过载”现象^[9]。

2.2.2 粉尘云最小点火能量

参照 EN 13821 关于最小点火能量的测试标准的实验方法探究粒径对 MIE 的影响,在某一点火能量下分别进行 300 、 600 、 900 、 $1\,200$ 、 $1\,500$ 、 $1\,800$ 、 $2\,400$ 、 $3\,000 \text{ g/m}^3$ 共8个质量浓度点的实验,每个点实验10次。

不同粒径粉尘的点火能实验结果如图8所示。由图可知,环氧粉末随着粒径的增大,粉尘云最小点火能量总体发展趋势为逐渐升高。粉尘粒径为 $75 \sim 98 \mu\text{m}$ 时,所需的点火能大幅度上升。这是因为粒径大小的改变影响着粉尘粒子的比表面积,粉尘粒径增大,比表面积降低,与氧气的接触面积也相对缩小^[10],参与反应的粉尘粒子不能充分燃烧,所以导致粉尘粒子参加反应所需要的能量升高。

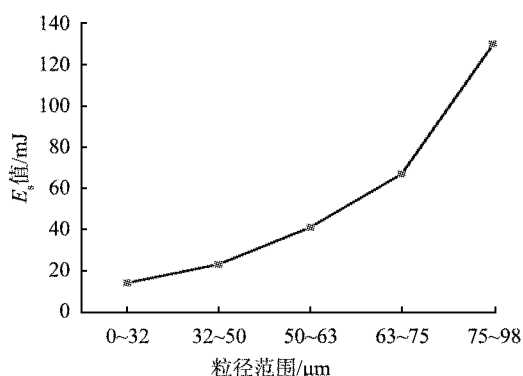


图8 不同粒径环氧粉末的 MIE 结果

Fig.8 MIE of epoxy powder with different particle size

2.2.3 粉尘云最低着火温度

基于 GB/T 16425—1996 实验方法,分别在质量浓度为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 g 条件下进行喷粉压力为 0.08、0.09、0.10 MPa 条件下的不同粒径范围环氧粉末涂料的粉尘云最低着火温度的实验。

表 3 为不同粒径、不同喷粉压力的环氧粉尘云最低着火温度的结果。

表 3 不同粒径、不同喷粉压力的环氧粉末 MIT 结果

Tab.3 MIE of epoxy powder with different particle size and pressure

粒径/μm	最低着火温度/℃		
	0.1 MPa	0.09 MPa	0.08 MPa
0 ~ 32	480 ~ 490	520 ~ 530	580 ~ 590
> 32 ~ 63	500 ~ 510	540 ~ 550	590 ~ 600
> 63 ~ 98	530 ~ 540	560 ~ 570	620 ~ 630

环氧粉末涂料的团聚作用使得喷粉压力小于 0.08 MPa 时不足以将粉末吹出形成粉尘云状态。当喷粉压力在 0.08、0.09、0.10 MPa 时,3 组不同粒径范围的粉末涂料变化规律相同,即随着喷粉压力增大,粉尘云最低着火温度降低。主要是由于环氧粒子之间存在相互作用力^[11],在一定范围内,越大的喷粉压力越有利于环氧粉尘云的形成,使得环氧粒子越分散,与空气接触越充分,环氧粒子燃烧所提供的热量越低。而喷粉压力较低的情况下,环氧粒子分散不完全,燃烧所需热量需要相互传递,需要更高的着火温度。在低喷射压力条件下,环氧粉末粒子分散不完全,燃烧所需热量相互传递^[12],点火温度较高。

相同喷粉压力条件下,随着粒径的增大,粉尘云

最低着火温度增高。粒径范围 0 ~ 32 μm 的粉尘云着火温度为 480 ~ 490 ℃,比粒径范围 > 63 ~ 98 μm 的粉尘云着火温度低,主要原因是粉尘的燃烧主要发生在环氧粒子的表面,环氧粒子的粒径越小,比表面积越大,与空气接触更充分,反应更完全。此外,环氧粒子越小,相同体积内的粉尘粒子数增加,有效参与反应的粉尘颗粒增加,产生的热量更多,反应更加剧烈,使最低着火温度降低,粉尘更容易被点燃,发生粉尘爆炸的潜在危险性增加。

3 半定量危险性评估

本文中从爆炸敏感度和猛烈度方面对环氧粉末涂料进行了实验研究,分别对应危险性评估时粉尘爆炸发生的可能性和严重性方面。粉尘爆炸的危险性评估评价可从定性和定量方面展开,目前国内外还没有形成统一有效的危险性评估方法。德国爆炸指数分级方法 (VDI 2263-1: Dust fires and dust explosions hazards-assessment-protective measures) 与爆炸容器的体积和最大爆炸压力上升速率有关,爆炸指数 $K_{st} = (dp/dt)_{max} V^{1/3}$ (0.1 MPa·m/s),评价标准见表 4。

表 4 德国爆炸指数法评价标准

Tab.4 Evaluation standard of German explosion index method

爆炸等级	K_{st}	爆炸危险强度
St1	$K_{st} \leq 200$	弱
St2	$200 \leq K_{st} \leq 300$	强
St3	$530 \sim 540$ °C	严重

根据上述实验结果,选取最危险的爆炸参数代入计算, $K_{st} = 1190.1$ MPa·m/s 属于弱爆型,但是,即使粉尘爆炸的危险程度是“弱”的情况下,并不意味着其不会造成任何危害后果,所以仅以 K_{st} 为判定依据的分级方法存在缺陷。

以美国彼兹堡煤粉为参考对象,按照爆炸指数^[13]进行分级方法更为科学,见式(2)—(4)及表 5。

$$\text{着火敏感度} = \frac{(\text{MIT} \times \text{MIE} \times \text{MEC})_{\text{彼兹堡煤}}}{(\text{MIT} \times \text{MIE} \times \text{MEC})_{\text{被测粉尘}}}, \quad (2)$$

$$\text{爆炸猛度} = \frac{\left[p_{\max} \times \left(\frac{dp}{dt} \right)_{\max} \right]_{\text{被测粉尘}}}{\left[p_{\max} \times \left(\frac{dp}{dt} \right) \right]_{\text{彼兹堡煤}}}, \quad (3)$$

$$\text{爆炸指数 } E = \text{着火敏感度} \times \text{爆炸猛度}, \quad (4)$$

表5 爆炸综合指数法相对应的爆炸危险等级
Tab.5 Explosion hazard grade corresponding to explosion synthesis index method

危险等级	着火敏感度	爆炸猛烈度	爆炸指数
弱	<0.2	<0.5	<0.1
中等	0.2~0.1	0.5~1.0	0.1~1.0
强	1.0~5.0	1.0~2.0	1.0~10.0
严重	>5.0	>2.0	>10.0

参考彼兹堡煤的爆炸参数^[14],按照环氧粉末上述实验过程中最危险的爆炸参数进行计算,对照表5中分类结果为:着火敏感度0.75,爆炸危险等级属于中等;爆炸猛度3.66,爆炸危险等级属于严重;爆炸指数2.74,爆炸危险等级属于强。

与一般的木粉尘和金属粉尘不同,粉末涂料在生产运输使用过程中,都以粉尘形态存在,所以依据全球化学品统一分类和标签制度手册(《GHS》)^[15],建议粉末涂料在整个生产使用过程中,制造商、进口商和分销商必须评估有关产品的危险性,完善标签制度。如果生产商意识到其产品的下游使用可能会产生可燃粉尘、发生粉尘爆炸,则应在标签上列入一项针对潜在爆炸危险的警告,以此来传递危险性。

4 结论

1) 粉末质量浓度对爆炸强度影响明显,最大爆炸压力和最大压力上升速率曲线随质量浓度变化趋势大致相同,由于氧气浓度限制和有效比表面积的大小,均呈现先升高后降低的现象,存在最佳爆炸质量浓度。

2) 在0~98 μm 粒径范围内,最大爆炸压力受粒径影响较小,但仍呈现减小趋势,分别为0.706、0.704、0.689 MPa;而最大压力上升速率随着粒径的增大明显减小,分别为44.0、40.0、31.9 MPa/s。

3) 在0~98 μm 粒径范围内,粒径增加,相同质量浓度下有效比表面积减小,导致粉尘云最小点火能逐渐升高, E_s 值最小为17 mJ。

4) 在0~98 μm 粒径范围内,粒径增加导致粉

尘云最低着火温度随之升高,另一方面,同一粒径范围内的粉尘随喷粉压力的上升,粉尘云最低着火温度逐渐降低。

5) 依据不同的评价方法对环氧粒子的爆炸过程的危险性进行评估,按照综合分级方法其爆炸危险等级则为强。建议企业按照《GHS》进行危险性传递,从根源上防止喷涂过程中爆炸事故的发生。

参考文献 (References):

- [1] 林凌,周斌. 粉末涂料概述[J]. 广东化工, 2012, 39(2): 79-80.
- [2] 王顺宝. 金属表面涂装类项目的环境影响评价[J]. 科技情报开发与经济, 2009, 19(12): 164-166.
- [3] 佚名. 环氧粉末涂料的静电喷涂[J]. 涂料工业, 1976(2): 28-34.
- [4] LI G, YUAN C M, CHEN B Z. Explosion risk evaluation during production of coating powder[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(2): 515-517.
- [5] 刘道春. 涂料涂装中的常见事故及安全预防[J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12(9): 44-45.
- [6] 沈立. 粉末涂装作业事故隐患与对策[J]. 材料保护, 1999, 32(10): 40-41.
- [7] 覃欣欣,李润之,司荣军. 酚醛树脂粉尘爆炸危险性实验研究[J]. 工业安全与环保, 2015, 41(12): 12-14.
- [8] 范健强,白建平,赵一姝,等. 硫磺粉尘爆炸特性影响因素试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2018, 28(2): 81-86.
- [9] 蒯念生,黄卫星,袁旌杰,等. 点火能量对粉尘爆炸行为的影响[J]. 爆炸与冲击, 2012, 32(4): 432-438.
- [10] 高聪,李化,苏丹,等. 密闭空间煤粉的爆炸特性[J]. 爆炸与冲击, 2010, 30(2): 164-168.
- [11] 谢恬,陈先锋,张洪铭,等. 玉米淀粉粒径对其粉尘云着火特性的影响[J]. 中国安全科学学报, 2018, 28(4): 53-58.
- [12] 巢曼,朱顺兵,吴倩倩,等. 三环唑粉尘爆炸特性研究[J]. 工业安全与环保, 2016, 42(7): 23-26.
- [13] JACOBSON M, NAGY J, COOPER A R. Explosibility of dusts used in the plastics industry[R]. Washington: US Bureau of Mines R15971, 1962:1-33.
- [14] CAO W, GAO W, PENG Y, et al. Experimental and numerical study on flame propagation behaviors in coal dust explosions[J]. Powder Technology, 2014, 266(6): 456-462.
- [15] UNITED NATIONS. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)[M]. 7ed. New York and Geneva: 2017.