

文章编号: 1001-1455(2009)03-0333-04

气态 ClO_2 体积分数与爆炸压力的关系*

晋日亚, 胡双启, 薄涛, 张英浩, 袁宏魁
(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 采用 20 L 柱状爆炸罐研究了气态 ClO_2 的爆炸特性, 得出了气态 ClO_2 分解爆炸的体积分数下限为 9.5%, 不存在上限。在实验条件下, 气态 ClO_2 的爆炸压力随体积分数的增加而增大, 体积分数为 90% 时, 最大爆炸超压达到 0.64 MPa, 且气态 ClO_2 的爆炸压力与其体积分数梯度有关。最大爆炸超压出现的时间随气态 ClO_2 体积分数的增加而缩短, 体积分数为 10% 时, 最大爆压在 2 195 ms 时出现, 当体积分数达到 70% 时, 最大爆压出现的时间在 10 ms 以内, 体积分数继续增加, 最大爆压出现的时间基本维持在 8 ms。

关键词: 爆炸力学; 爆炸极限; 爆炸压力; 气态 ClO_2 ; 分解爆炸

中图分类号: O389; TQ560

国标学科代码: 130 · 3599

文献标志码: A

1 引言

ClO_2 由于其优异的高效广谱杀菌性能和较少的有毒副产物, 具有防腐、保鲜、除味、氧化等很多功能, 被广泛应用于水处理、纸浆漂白、食品加工和医疗等领域^[1-3]。目前, ClO_2 被联合国卫生组织列为 A1 级^[4], 已被发达国家广泛应用, 且应用范围越来越广^[5]。然而由于安全原因, 目前研究比较成熟的是稳定性液态复合式 ClO_2 , 主要用于液体和较小固体表面污染物的杀菌消毒, 而不能适用于果蔬、肉类食品及具有较大空间环境微生物的防治。因此, 发达国家近年来致力于气态 ClO_2 的开发研究^[6-8]。美国普渡大学的学者们^[9-13]研究了气态 ClO_2 在食品加工和安全领域的应用, 如对无菌包装果汁储藏的消毒和蔬菜水果的处理, 并取得了很好的结果。

由于气态 ClO_2 的爆炸特性, 反应器设计中的安全问题还未能很好解决, 使开发 ClO_2 气体发生器, 特别是具有较大产气量的发生器具有很大难度。美国研制采用化学方法产生 ClO_2 气体发生器的公司主要有 CDG Technology 和 ClorDisys Solution, 研制的发生器产气量分别为 900、1 300 g/次^[14-15], 还不能很好满足使用要求。目前, 对于气态 ClO_2 爆炸极限、爆炸压力的研究尚未见报道。研究气态 ClO_2 的爆炸特性, 弥补在气态 ClO_2 发生器设计及理论上的不足, 进而利用安全原理研究反应器的安全性, 是开发具有较大产气量 ClO_2 发生器的基础和关键。

气态 ClO_2 (下文中所述 ClO_2 均为气态 ClO_2) 的爆炸与一般可燃性气体的燃烧爆炸不同, 属于支链分解爆炸。本文中从 ClO_2 分解爆炸的危险性、体积分数与爆炸压力等方面进行研究, 试图得到气态 ClO_2 的分解爆炸极限、体积分数与爆炸压力的关系。

2 气态 ClO_2 分解爆炸危险性评价

ClO_2 受热或遇光易分解为氧和氯, 属于典型的不稳定物质, 因此应对它的爆炸危险性进行评价。

2.1 氧平衡评价

氧平衡表示 100 g 物质爆炸后完全反应为生成物所消耗氧的质量 (单位: g)。通过氧平衡可判断 ClO_2 的分解爆炸特性, 氧平衡接近 0 的反应爆炸威力最大, 为 ±120 g 时危险性居中, 为 ±240 g 时危险性较小^[16]。

ClO_2 受热或遇光易分解为氧和氯



可见, ClO_2 分解不需要氧。 ClO_2 的氧平衡为 0, 所以从氧平衡的角度来看, ClO_2 的爆炸危险性很大。

2.2 最大生成热评价

根据参考文献^[16], 当不稳定物质最大生成热超过 2 926 J/g 时, 表示该物质危险性大; 低于 1 254 J/g 时, 表示该

* 收稿日期: 2007-12-25; 修回日期: 2008-04-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50774068)

作者简介: 晋日亚 (1968—), 男, 博士, 副教授。

物质危险性小;为1 254~2 926 J/g时,表示该物质危险性居中。

已知: $\Delta H_f^0(\text{ClO}_2) = 1529.57 \text{ J/g}$, $\Delta H_f^0(\text{Cl}_2) = 0$, $\Delta H_f^0(\text{O}_2) = 0$,由反应式(1)得到

$$-\Delta H_{\max} = 2\Delta H_f^0(\text{ClO}_2) - \Delta H_f^0(\text{Cl}_2) - 2\Delta H_f^0(\text{O}_2) = 3\,059.14 \text{ J/g} \quad (2)$$

式中: ΔH_f^0 表示标准生成焓, $-\Delta H_{\max}$ 表示最大生成焓。从式(2)可以看出,反应放出大量的热,因此从最大生成热的角度同样说明了 ClO_2 的爆炸危险性大。

3 气态 ClO_2 分解爆炸特性实验

实验在20 L的柱状爆炸罐内进行。爆炸压力测量采用CY-YD-205T压电式传感器,测试系统参数如下:压力范围0~5 MPa;灵敏度11.37 mV;采样频率10.00 kHz;采样长度50 K;采样延时-5 K;触发电平15.6 mV;电荷放大器滤波频率0.3~100 kHz;点火输出电压8 kV。 ClO_2 体积分数低于(含)50%时,采集电压量程为 $\pm 1 \text{ V}$;体积分数高于(含)60%时,采集电压量程为 $\pm 2 \text{ V}$ 。爆炸罐结构和实物如图1所示。实验时,首先将爆炸罐抽真空,然后充入纯气态 ClO_2 ,根据压力表控制进入罐体内的 ClO_2 ,按与空气的体积比配制不同体积分数的 ClO_2 ,延时500 ms自动点火。

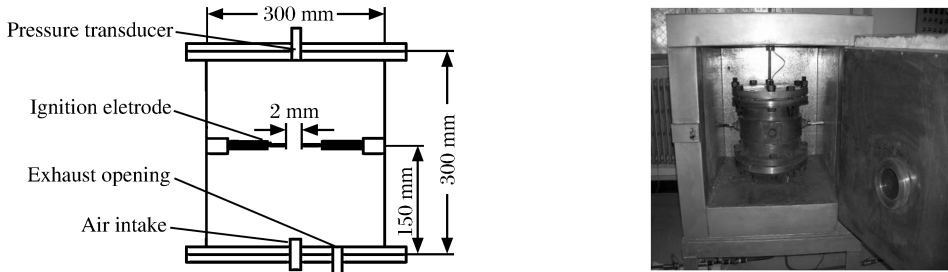


图1 气态 ClO_2 爆炸性能测试装置的结构图和实物照片

Fig. 1 The structure and entity of an exploder for ClO_2 gas

4 实验结果与讨论

从实验结果来看,当 ClO_2 的体积分数 $\varphi_{\text{ClO}_2} = 10\%$ 时,电极点火后,压力传感器只有1次采集到了微弱的信号,信号强度为24.414 mV,其余4次均未有变化;当 $\varphi_{\text{ClO}_2} = 9.5\%$ 时,5次实验均未采集到任何信号,实验结果如表1所示。

当 $\varphi_{\text{ClO}_2} > 20\%$ 时,压力信号强度较大,且信号强度随着体积分数的增大而增加。不同体积分数的 ClO_2 爆炸特性信号如图2所示。从图中可以看出,在采样参数和点火输出电压相同的情况下,除 $\varphi_{\text{ClO}_2} = 10\%$ 的信号图外,其他爆炸压力信号曲线的走势具有相同的规律,均为先出现最大爆炸压力峰,爆炸压力达到最大,然后压力逐渐减小形成负压波峰,随着时间延长,压力曲线又逐渐转为正压,形成较为平滑的、在正负压之间有较小振荡的波形曲线。

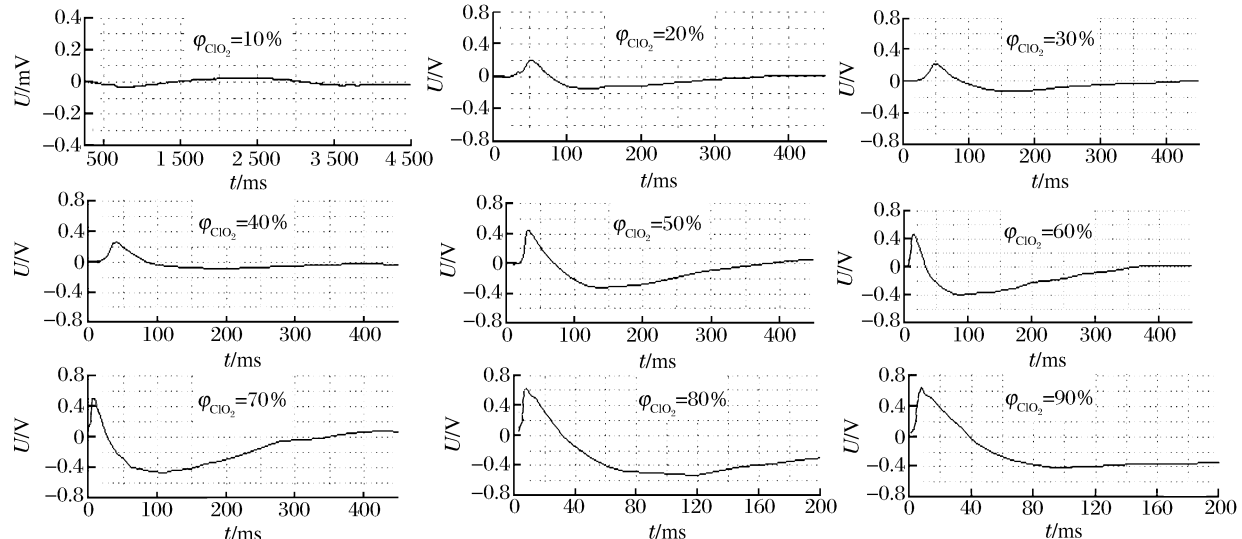


图2 气态 ClO_2 不同体积分数时的爆炸曲线

Fig. 2 The blast pressure curves of ClO_2 gas at different volume fraction

根据危险性评价,当对不同体积分数的 ClO₂ 用电极点火时,一方面迅速发生 ClO₂ 的分解反应,另一方面同时放出 3 059.8 J/g 的热,这二者协同作用使得压力迅速升高并达到最大值。随后,由于爆炸罐体壁面的冷却作用,使得靠近壁面的热量损失较大。此后,经过短暂的动态平衡后,罐体内各处的热量和气体分布趋于稳定,压力曲线也就开始在正负压之间进行微小的调整,波形趋于平缓。为了进一步分析 ClO₂ 的体积分数与爆炸压力以及最大爆炸压力的关系,将采集到的最大电信号转化为最大爆炸压力,以及最大爆压出现的时间,如表 2 所示。

表 1 气态 ClO₂ 爆炸实验结果

表 2 ClO₂ 体积分数不同时最大爆炸超压及出现的时间

Table 1 Results of explosive character of ClO₂ gas

$\varphi_{\text{ClO}_2} / \%$	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
9.5	×	×	×	×	×
10	×	√	×	×	×
20	√	√	√	√	√
30	√	√	√	√	√
40	√☆	√☆	√☆	√☆	√☆
50	√☆	√☆	√☆	√☆	√☆
60	√☆	√☆	√☆	√☆	√☆
70	√☆	√☆	√☆	√☆	√☆
80	√☆	√☆	√☆	√☆	√☆
90	√☆	√☆	√☆	√☆	√☆

Table 2 The maximum explosion pressures and their appearance times for ClO₂ gases with different volume fractions

$\varphi_{\text{ClO}_2} / \%$	$p_{\text{max}} / \text{kPa}$	t / ms
10	24	2 195.00
20	203	52.80
30	213	49.60
40	257	40.00
50	451	33.60
60	473	14.40
70	514	9.60
80	621	8.00
90	641	8.00

注:×表示没有燃烧或爆炸现象;√表示有燃烧或低水平爆炸现象;√☆表示发生爆炸。

随着 ClO₂ 体积分数的增加,最大爆压出现的时间越来越短: $\varphi_{\text{ClO}_2} = 10\%$ 时,最大爆压在 2 195.00 ms 时出现;当 $\varphi_{\text{ClO}_2} = 20\%$ 时,最大爆压出现的时间迅速缩减到 52.8 ms;当 $\varphi_{\text{ClO}_2} = 70\%$ 时,最大爆压出现的时间在 10 ms 以内。此后,体积分数继续增加到 80% 和 90%,最大爆压出现的时间基本维持在 8 ms。

可见,随着 ClO₂ 体积分数的增大,最大爆压增加,当 $20\% \leq \varphi_{\text{ClO}_2} < 40\%$ 时,最大爆炸超压大于 0.2 MPa,但低于 0.26 MPa,即在该范围内,ClO₂ 处于低水平分解爆炸。当 $\varphi_{\text{ClO}_2} > 40\%$ 时,如 90%,最大爆炸超压达到 0.64 MPa。

4 结 论

气态 ClO₂ 的爆炸特性存在以下特点:(1) 分解爆炸的体积分数下限为 9.5%,不存在上限,即气态 ClO₂ 在空气中的体积分数低于 9.5%是安全的。(2) 体积分数在 20%~40%、50%~70%和 80%~90%时,爆炸压力随体积分数的增加缓慢增大,而在 10%~20%、40%~50%和 70%~80%时,爆炸压力随体积分数的增加而急剧增大,最大爆炸超压达到 0.64 MPa。也就是说,气态 ClO₂ 的分解爆炸与它的体积分数梯度有关,在某一体积分数梯度范围内,爆炸过程变化较小,当体积分数超过某一值时,爆炸过程发生突变,所产生的压力会急剧增加。(3) 最大爆炸压力出现的时间随着 ClO₂ 体积分数的增加而缩短, $\varphi_{\text{ClO}_2} = 10\%$ 时,最大爆压在 2 195.00 ms 时出现,但是当 $\varphi_{\text{ClO}_2} = 20\%$ 时,最大爆压出现的时间迅速缩减到 52.8 ms,当 φ_{ClO_2} 达到 70%时,最大爆压出现的时间在 10 ms 以内。此后,体积分数继续增加,最大爆压出现的时间基本维持在 8 ms。(4) 由于实验过程抽真空达不到完全真空状态,无法测得 $\varphi_{\text{ClO}_2} = 100\%$ 时的爆炸压力。但是从图 2 中爆炸曲线的走势来看,认为气态 ClO₂ 的分解爆炸不存在上限。

综上所述,使用气态 ClO₂ 时,必须将其体积分数控制在 9.5%以内,否则容易引起体系爆炸。

参考文献:

[1] Du J, Han Y, Linton R H. Inactivation by chlorine dioxide gas (ClO₂) of *Listeria monocytogenes* spotted onto different apple surfaces[J]. Food Microbiology, 2002,19(5):481-490.

[2] Otterholm H, Jadesi G. Chlorine dioxides water treatment promise[J]. Water, 2000,21(10):22-23.

[3] Karl A. Factors for selection of high intensity UV disinfection system for 3601[J]. Water Environment Federation Portland OR, 1996,18(3):17-20.

[4] Purdue University. Food-borne illness: Chlorine dioxide gas kills dangerous biological contaminants[R]. Bio-Terrorism. Info, 2002.

- [5] Sweet D L. The use of chlorphenol red for the selective determination of chlorine dioxide in drinking water[J]. *Talanta*, 1996,43(2):103-108.
- [6] Gregory D S. Chlorine dioxide generator: U. S. 6171558[P]. 2001.
- [7] Klatte F. Method for producing chlorine dioxide: U. S. 20030077216[P]. 2003.
- [8] Anthony R P. Composition for generating chlorine dioxide: U. S. 6602442[P]. 2003.
- [9] Han Y, Selby T L, Schneider K K, et al. Decontamination of strawberries using batch and continuous chlorine dioxide gas treatments[J]. *Food Protection*, 2004,67(8):2450-2455.
- [10] Han Y, Applegate B, Linton R H, et al. Decontamination of *Bacillus thuringiensis* spores on selected surfaces by chlorine dioxide gas[J]. *Journal of Environmental Health*, 2003,66(4):16-20.
- [11] Du J, Han Y, Linton R H. Efficacy of chlorine dioxide gas in reducing *Escherichia coli* O157: H7 on apple surfaces[J]. *Food Microbiology*, 2003,20(5):583-591.
- [12] Han Y, Linton R H, Nielsen S S, et al. Reduction of *Listeria monocytogenes* on green peppers (*capsicum annuum*) by gaseous and aqueous chlorine dioxide and water washing, and its growth at 7 °C [J]. *Food Protection*, 2001,64(4):1730-1738.
- [13] Han Y, Guentert A M, Smith R S, et al. Experimental model for inactivation of spoilage microorganisms on storage tank surfaces by chlorine dioxide gas[J]. *Food Microbiology*, 1999,16(6):53-61.
- [14] Speronello Barry K, Appadurai T, YANG Xiao-lin. Method of composition and system for the controlled release of chlorine dioxide gas: U. S. 6676850[P]. 2004.
- [15] Klatte F, Two Spruce St, San Francisco. Method for producing chlorine dioxide: U. S. 6635230[P]. 2003.
- [16] 日本安全工学协会. 爆炸[M]. 陈汉亮, 译. 北京: 冶金部安全教育中心, 1986:121-141.

Relation between explosion pressure and volume fraction of ClO₂ gas

JIN Ri-ya^{*}, HU Shuang-qi, BO Tao, ZHANG Ying-hao, YUAN Hong-su
(Institute of Chemical & Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, Shanxi, China)

Abstract: The explosive characters of ClO₂ gas were investigated in a cylindrical explosion chamber of 20 liters capacity. Experimental results indicate that the lowest volume fraction of ClO₂ gas for its explosive decomposition is 9.5%, and the corresponding highest volume fraction is no existent. Under these experimental conditions, the explosion pressure of ClO₂ gas increases with its increasing volume fraction, its maximum explosion overpressure is 0.64 MPa when its volume fraction is 90%, and its explosive decomposition pressure is relevant with its volume fraction gradient. The appearance time of the maximum explosion overpressure is advanced with the increasing volume fraction of ClO₂. When the volume fraction of ClO₂ is 10%, the maximum explosion overpressure appears at 2 195.00 ms. When the volume fraction of ClO₂ is 70%, the maximum explosion overpressure appears at less than 10 ms. If the volume fraction of ClO₂ continues to increase, the appearance time of the maximum explosion overpressure keeps at about 8 ms.

Key words: mechanics of explosion; explosion limit; pressure of explosion; chlorine dioxide gas; explosive decomposition

^{*} Corresponding author: JIN Ri-ya
 Telephone: 86-351-3924142

E-mail address: jrya@nuc.edu.cn