

DOI: 10.11883/bzycj-2020-0306

# 惰性粉体对油页岩粉尘爆炸火焰的抑制性能和作用机理研究\*

孟祥豹<sup>1,2,3</sup>, 王俊峰<sup>1</sup>, 张延松<sup>1,2,3</sup>, 李志勇<sup>4</sup>

- (1. 山东科技大学安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590;  
2. 青岛市生产安全火灾重大事故智能控制工程研究中心, 山东 青岛 266000;  
3. 山东科技大学公共安全研究院, 山东 青岛 266590;  
4. 山东能源集团兴隆庄煤矿, 山东 济宁 272102)

**摘要:** 为了研究惰性粉体对油页岩粉尘爆炸火焰的抑制性能和作用机理, 利用粉尘爆炸火焰传播测试系统, 选取了五种常用惰性粉体和两种不同油页岩粉尘进行了爆炸火焰抑制实验。通过对爆炸火焰长度、最低惰化比和火焰形态结构的分析, 结合惰性粉体的 TG-DTG-DSC 热特性曲线, 系统研究了惰性粉体对油页岩粉尘爆炸火焰的抑制性能和作用机理。研究表明, 惰性粉体对两种油页岩粉尘爆炸火焰的抑制性能优劣排序为: ABC 干粉 > Al(OH)<sub>3</sub> > Mg(OH)<sub>2</sub> > NaHCO<sub>3</sub> > 岩粉, 且两种惰性粉体均对桦甸油页岩 (HDOS) 的抑爆性能优于龙口油页岩 (LKOS); 本文建立了惰性粉体对油页岩粉尘爆炸火焰的抑制机理物理模型, 并分析了作用机理, 通过作用机理分析表明: 高效抑爆粉体应具有热稳定性较好 (分解温度在 200~400 °C), 吸热量大, 且分解中间态产物能够与燃烧反应活性自由基相结合发挥化学抑制作用等特点。

**关键词:** 油页岩粉尘; 爆炸火焰抑制; 抑制性能; 抑制作用机理

中图分类号: O389 国标学科代码: 13035 文献标志码: A

## Study on the inhibitory property and mechanism of inert powder on dust explosion flame of oil shale

MENG Xiangbao<sup>1,2,3</sup>, WANG Junfeng<sup>1</sup>, ZHANG Yansong<sup>1,2,3</sup>, LI Zhiyong<sup>4</sup>

- (1. College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, Shandong, China;  
2. Qingdao Intelligent Control Engineering Center for Production Safety Fire Accident, Qingdao 266000, Shandong, China;  
3. Institute of Public Safety, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, Shandong, China;  
4. Shandong Energy Group Xinglongzhuang Coal Mine, Jining 272102, Shandong, China)

**Abstract:** In order to study the inhibitory property and mechanism of inert powder on dust explosion flame in oil shale, five common inert powder and two types of oil shale were selected for the explosion flame inhibition experiment by using the dust explosion flame propagation test system. First, a high-speed camera was used to record the flame image during the inhibition of oil shale dust explosion by inert powder, and the differences in explosion flame length, minimum inerting ratio and flame morphology and structure were analyzed in detail. Then, the thermal decomposition and endothermic characteristics of the inert powder were tested by Thermogravimetric-Differential Scanning Calorimetry (TG-DSC), and the TG-DTG-DSC thermal characteristic curve of the inert powder was analyzed. Combined with the analysis of the inhibition effect of the inert powder in the preheating zone and the combustion flame zone, the inhibitory property and the mechanism of the inert powder on the oil shale dust explosion flame were systematically studied. The research results show that the inhibitory performance of inert

\* 收稿日期: 2020-08-31; 修回日期: 2020-10-10

基金项目: 中国博士后科学基金(2018M632693)

第一作者: 孟祥豹(1980—), 男, 博士, 副教授, [mxbsdust@sdust.edu.cn](mailto:mxbsdust@sdust.edu.cn)

powder to the explosion flame of two kinds of oil shale dust is ranked as: ABC dry powder > Al(OH)<sub>3</sub> > Mg(OH)<sub>2</sub> > NaHCO<sub>3</sub> > rock powder, and their explosion inhibition performance against Huadian oil shale (HDOS) is better than that of Longkou oil shale (LKOS). In this paper, the physical model of the inhibition mechanism of inert powder on the explosion flame of oil shale dust is established and the inhibition mechanism is analyzed. Through the mechanism analysis, it is shown that the high-efficiency explosive inhibition powder should have good thermal stability (decomposition temperature around 200–400 °C), high heat absorption, and the decomposition of intermediate products can combine with the combustion reactive radical to play a chemical inhibition effect. The research results can provide theoretical basis and basis for the design of explosion inhibition of oil shale dust and the development of explosive inhibition powder.

**Keywords:** oil shale dust; explosion flame inhibition; inhibition property; inhibition mechanism

油页岩是一种含可燃有机质的沉积岩,可以直接作为燃料用来发电,也可以经低温干馏得到页岩油<sup>[1]</sup>。据不完全统计,全球蕴藏资源量约有 10 万亿吨,比煤炭资源量多 40%。我国油页岩储量在 7000 亿吨以上,折算成页岩油近 500 亿吨,有巨大的综合开发利用价值<sup>[2-3]</sup>。油页岩的开采方式主要同采煤一样,开采到地面再进行利用。油页岩作为一种易燃固体,在开采、运输、储存和加工利用过程中,会伴有大量的悬浮粉尘产生,悬浮的油页岩粉尘云一旦遇到足够能量的点火源,很有可能引发灾难性的爆炸,这将会造成巨大的人员伤亡以及财产损失<sup>[4-6]</sup>。美国职业安全与健康研究所(NIOSH)报道过油页岩粉尘的爆炸风险<sup>[7]</sup>。因此,为了保障油页岩资源的安全开发利用,对油页岩粉尘爆炸防治的研究就显得尤为重要。

目前,采用惰性粉体对可燃粉尘进行惰化或抑制是防治粉尘爆炸的一种常用手段<sup>[8-9]</sup>。例如,煤矿通常在井下撒播岩粉,与产生的煤尘掺混形成不具爆炸性的混合粉尘,达到惰化煤尘的作用;或在巷道顶部架设岩粉棚,当爆炸发生时可形成浓厚的岩粉带,从而抑制爆炸火焰的传播;或采用主动喷粉抑爆装置,在爆炸发生初期,迅速喷出惰性粉体来抑制爆炸火焰的传播<sup>[10-11]</sup>。因此,惰性粉体的抑爆性能是抑爆设计的重要依据,也是粉尘爆炸能否有效成功抑制的关键所在。对于油页岩粉尘抑爆的研究,Hamdan 等<sup>[12-13]</sup>采用 Godbert-Greenwold 炉装置和 Hartmann 装置研究了碳酸钙、沙子和黏土 3 种惰性粉体对油页岩最低着火温度(minimum ignition temperature, MIT)和爆炸下限浓度(minimum explosion concentration, MEC)的影响,发现惰化效果从优到劣依次为碳酸钙、沙子、黏土。Sweis<sup>[7]</sup>利用 Hartmann 装置对石灰石、石屑和粗粒径油页岩对油页岩的爆炸下限浓度(MEC)的影响进行了研究,惰化效果从优到劣依次为石灰石、石屑、粗粒径油页岩。然而,目前对于油页岩粉尘爆炸抑制的研究还不足,对惰性粉体抑制油页岩粉尘爆炸的性能和作用机理的认识不够充分。文献<sup>[14-16]</sup>表明,油页岩粉尘相对于煤尘,更容易被点燃,有更快的爆炸火焰传播速度( $v_f$ )和更高的最大爆炸压力上升速率( $(dp/dt)_{max}$ ),其爆炸机理也存在差异。因此,也不能简单地将煤尘抑爆研究成果应用于油页岩粉尘的抑爆设计,关于惰性粉体对油页岩粉尘的抑爆性能和作用机理的研究有必要进一步完善,掌握惰性粉体的抑爆性能和作用是有效抑制油页岩粉尘爆炸的基础和关键所在。

鉴于此,本文将通过对爆炸火焰长度、最低惰化比和火焰形态结构的分析,结合惰性粉体的 TG-DTG-DSC(thermogravimetric analysis-differential thermogravimetric analysis-differential scanning calorimeter)热特性曲线,系统研究惰性粉体对油页岩粉尘爆炸火焰的抑制性能和作用机理。

## 1 实验

### 1.1 实验装置和方法

本文采用粉尘爆炸火焰传播测试系统开展惰性粉体对油页岩粉尘爆炸火焰传播的抑制实验。如图 1 所示,该实验系统由粉尘云生成系统、点火系统、火焰传播管道和除尘系统 4 部分组成。粉尘云生成系统主要包括空气压缩机、储气罐、电磁阀、压力表和样品管;点火系统主要包括加热温度高达 1100 °C 的铂丝加热器和自动控温装置,铂丝加热器位于距离管道右端(喷粉端)400 mm 的位置;火焰传播管道是内径为 80 mm、总长为 1400 mm 的透明耐高温石英玻璃管,为避免封闭管道导致火焰从点火端向两侧传播存在速度差,将管道左端进行了开口改进,实现了管道两端开口;除尘系统主要包括除尘箱和吸尘器。

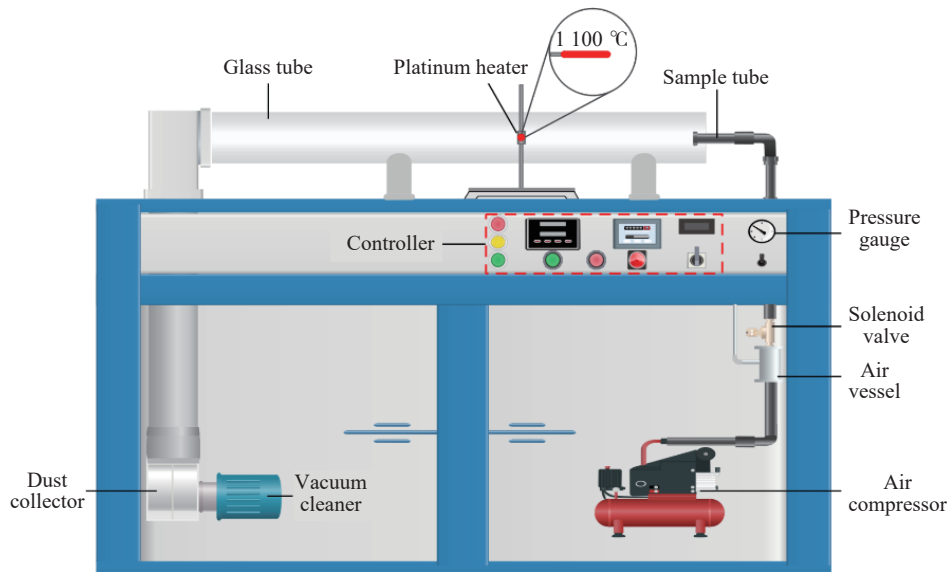


图 1 粉尘爆炸火焰传播测试系统

Fig. 1 Dust explosion flame propagation test system

抑爆实验是在油页岩粉尘的最佳爆炸浓度下进行的, 我们先前研究得到了油页岩粉尘的最佳爆炸浓度约为  $1000 \text{ g/m}^3$ <sup>[14]</sup>。本文实验系统所形成的粉尘云是在点火位置两侧, 长度约 200 mm, 体积约为 1 L, 因此采用 1 g 油页岩粉尘可形成质量浓度约为  $1000 \text{ g/m}^3$  的粉尘云。实验时, 将干燥后的 1 g 油页岩粉尘与一定质量比的惰性粉体充分混合均匀, 装入样品管中。然后, 启动自动控温装置, 使铂丝加热器升温至  $(1000 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ , 启动空气压缩机使储气罐加压至 0.5 MPa。最后, 按下电磁阀的启动按钮, 储气罐内的高压空气将样品管中的粉尘样品扩散至玻璃管道内, 形成悬浮粉尘云。同时, 利用高速摄影机(拍摄速度为 1000 Hz)记录粉尘云在高温铂丝作用下的爆炸火焰传播过程。每次实验结束后, 启动吸尘器将爆炸烟气和残留物吸入除尘箱内。为了保证实验的准确性, 同一实验重复 5 次。在抑制实验中, 逐渐增加惰性粉体的质量比, 直至混合粉尘在 5 次重复实验中均不出现火焰, 此时, 该混合粉尘中的惰性粉体的质量分数即为抑制粉尘爆炸所需最低惰化比。

### 1.2 实验材料及表征

本研究选取了两个不同地区的油页岩, 分别为龙口油页岩(Longkou oil shale, LKOS)和桦甸油页岩(Huadian oil shale, HDOS)。根据实验设计, 对两种油页岩样品进行了粉碎筛分, 并采用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪对过筛后的粉尘样品的粒径分布情况进行测定。为防止粒度差异对实验造成影响, 选取了粒度相同的两种油页岩。图 2 给出了两种油页岩的粒度分布情况( $D_{[3,2]}$  为表面积平均粒径;  $D_{[4,3]}$  为体积平均粒径;  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  和  $D_{90}$  分别为样品的累计粒度分布体积百分数达到 10%、50% 和 90% 时所对应的粒径, 其中  $D_{50}$  也称为中位粒径), 从图中可见, HDOS、LKOS 中位粒径( $D_{50}$ )分别为  $15.45 \text{ }\mu\text{m}$  和  $14.78 \text{ }\mu\text{m}$ 。

实验前将两种油页岩粉尘在真空干燥箱中于  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 12 h, 以去除水分。利用 WS-G818 全自动工业分析仪对干燥后的两种油页岩粉尘样品分别进行了工业分析。如表 1 所示, 油页岩的灰分( $A_{ad}$ )含量很高, 这是由于油页岩是

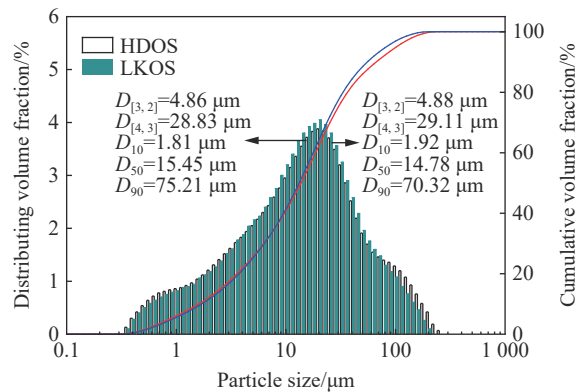


图 2 油页岩粉尘粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of oil shale dust

以沉积岩为载体的, 其中含有大量的矿物质成分; 油页岩的挥发分( $V_{ad}$ )含量很高, 而固定碳( $FC_{ad}$ )含量较少, 这表明油页岩中有机质主要以轻质挥发分为主; LKOS 的  $V_{ad}$  和  $FC_{ad}$  含量均高于 HDOS, HDOS 则含有更多的  $A_{ad}$ , 这表明 LKOS 含有更多的可燃有机质成分。

本文选取 ABC 干粉、岩粉、 $NaHCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$  和  $Al(OH)_3$  等 5 种典型惰性粉体作为抑爆材料。ABC 干粉购于浙江援邦消防科技有限公司, 有效成分为质量分数为 75% 的  $NH_4HPO_4$  和质量分数为 15% 的  $(NH_4)_2SO_4$ 。岩粉则采用石灰岩为原料, 主要成分为  $CaCO_3$ 。 $NaHCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$  和  $Al(OH)_3$  均购于天津致远化学试剂有限公司, 纯度不低于 99.5%(分析纯)。5 种惰性粉体均为粒度相接近的微米级粉尘, 在使用前均使用 200 目金属丝筛网进行过筛, 除去较大颗粒, 并利用真空干燥箱进行干燥处理。为避免粒度差异对抑爆实验结果造成影响, 对五种惰性粉体的粒度分布也进行了测定, 表 2 中给出了惰性粉体的统计粒径结果, 可以看出 5 种惰性粉体的粒度分布差异很小, 可以忽略粒度差异的影响。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 惰性粉体对火焰传播长度的影响

在粉尘爆炸火焰传播测试系统中, 开展了 5 种惰性粉体抑制两种油页岩粉尘爆炸火焰的实验, 利用高速摄影记录了火焰传播抑制过程。图 3 和图 4 中分别给出了由高速摄影捕捉到的惰性粉体对 HDOS 和 LKOS 爆炸火焰抑制图像。

从图 3(a) 和 4(a) 中可以看出, 当不添加惰性粉体时, 油页岩粉尘在接触到加热铂丝的瞬间, 爆炸火焰在管道中迅速传播至管道口边缘, 达到火焰最大长度, HDOS 和 LKOS 的火焰总长度均达到了 900 mm 左右, 说明两种油页岩均具有很强的爆炸性。由于 LKOS 的  $V_{ad}$  含量明显更高、 $FC_{ad}$  含量略高、 $A_{ad}$  含量相对较低等原因, 使得 LKOS 的燃烧火焰更加明亮和剧烈。通过图 3 和图 4 可以清晰地看出, ABC 干粉对两种油页岩爆炸火焰的抑制效果均最好。如图 3(b) 所示, 当添加质量分数为 10% 的 ABC 干粉后, HDOS 的最大火焰长度为 550 mm, 缩短了近 40%, 抑制效果明显。逐渐增加 ABC 干粉的比例, HDOS 的最大火焰长度明显逐步缩短, 如图 3(b), 当 ABC 干粉的质量分数达到 30% 时, 不再出现任何火焰, 即 HDOS 被成功抑制。如图 3(c)、3(d)、3(e) 和 3(f) 所示, 而当分别添加质量分数为 30% 的岩粉、 $NaHCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$  和  $Al(OH)_3$  时, HDOS 均未被成功抑制, 其最大火焰长度分别减少了 43%、50%、64% 和 75%, 这表明 ABC 干粉的抑制性能明显优于其它惰性粉体。如图 3(c)、3(d)、3(e) 和 3(f) 所示, 当岩粉、 $NaHCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$  和  $Al(OH)_3$  的质量分数分别增加到 60%、50%、40% 和 35% 时, HDOS 才被成功抑制。如图 4(b)~4(e) 所示, 当添加 10% 的 ABC 干粉后, LKOS 的最大火焰长度为 825 mm, 缩短了不到 10%, 但是最大长度状态下的火焰变得稀疏和离散, 亮度也明显变暗。逐渐增加 ABC 干粉的比例, LKOS 的最大火焰长度明显递减, 当 ABC 干粉的质量分数到 40% 时(见图 4(e)), 爆炸被成功抑制, 比 HDOS 的最低惰化比高了 10%, 这表明 LKOS 相比 HDOS 更难被抑制。如图 4(e)、4(h)、4(g) 和 4(i) 所示, 当分别添加 40% 的岩粉、 $NaHCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$  和  $Al(OH)_3$  时, LOOS 最大火焰长度分别减少了 22%、52%、74% 和 81%。如图 4(g)、

表 1 油页岩样品的工业分析结果

样品	质量分数/%			
	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$
LKOS	3.39	39.37	39.49	17.75
HDOS	4.37	58.89	33.90	2.84

注:  $M_{ad}$ , 水分;  $A_{ad}$ , 灰分;  $V_{ad}$ , 挥发分;  $FC_{ad}$ , 固定碳

表 2 惰性粉体的统计粒径

惰性粉体	$D_{10}/\mu m$	$D_{50}/\mu m$	$D_{90}/\mu m$
ABC 干粉	5.63	29.69	69.24
岩粉	4.26	28.52	73.58
NaOH	6.58	33.28	67.18
$Mg(OH)_2$	5.34	26.86	72.62
$Al(OH)_3$	4.82	30.24	70.16



4(h)、4(k) 和 4(m) 所示、当岩粉、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的添加量分别增加到 80%、65%、50% 和 45% 时, LKOS 才被成功抑制。

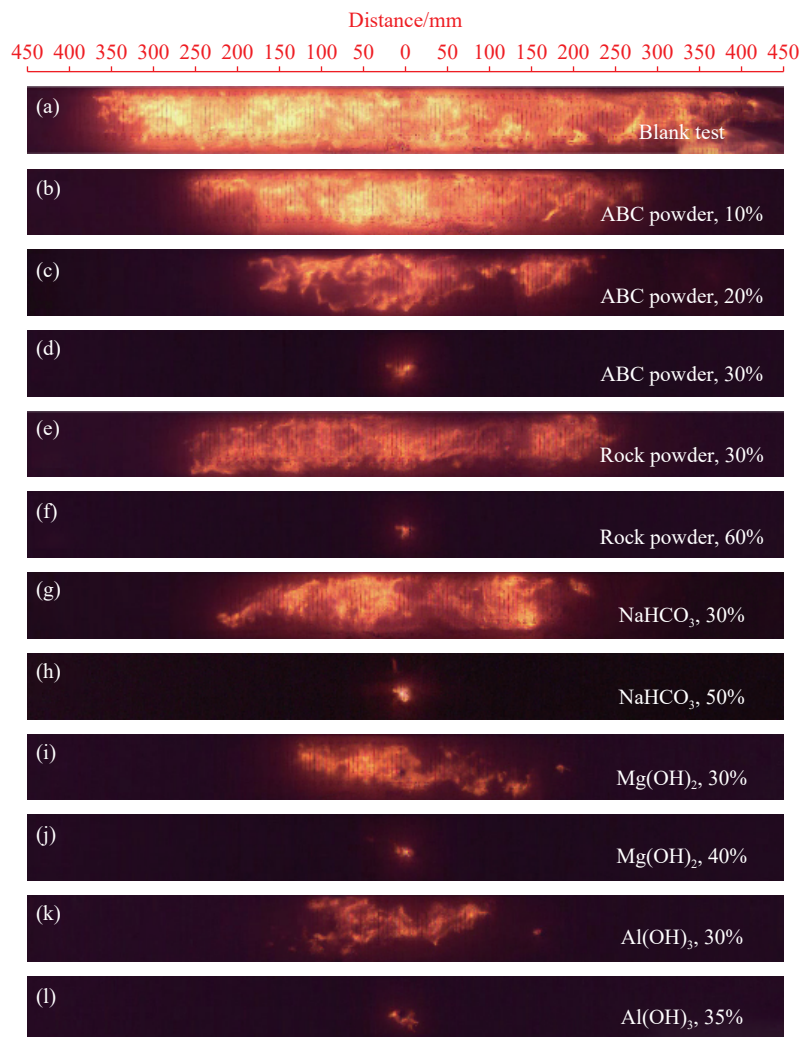


图 3 惰性粉体对 HDOS 粉尘火焰的抑制图像

Fig. 3 Suppression images of inert powder on dust flame of HDOS

图 5 中给出了 5 种惰性粉体对油页岩粉尘的最低惰化质量分数比较, 可以明显看出, 5 种惰性粉体抑爆性能从优到劣依次为: ABC 干粉、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、岩粉。且 5 种惰性粉体对 HDOS 的抑爆效果均强于对 LKOS。

为了具体研究惰性粉体添加比对油页岩爆炸火焰长度的抑制影响规律, 在图 6 中给出了惰性粉体的质量分数与火焰从点火位置向单侧传播长度(取火焰长度最长的一侧)的关系。如图 6 所示, 随着惰性粉体质量分数的增加, 两种油页岩最大火焰长度逐渐减小。值得注意的是, 减小趋势为先缓慢再快速最后再缓慢, 直至火焰消失。这是因为, 当惰性粉体添加量较小时, 不能够有效阻止火焰向前传播, 当添加到一定比例时, 燃烧反应热释放率减慢至燃烧反应不能自持的温度, 此时会发生淬熄, 使得火焰无法传播, 但只有再增加一定的惰性粉体时, 才能彻底使得油页岩粉尘不能够被点燃, 达到成功抑制的效果。但是, 如图 6(a) 所示, 由于 ABC 干粉和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  具有良好的抑爆性能, 仅添加 10% 时, HDOS 的火焰长度就得到了有效减小, 但由于 LKOS 的强爆炸性, 其火焰长度未得到有效降低, 如图 6(b) 中所示。因此, 当惰性粉体添加比较小时, 很难有效阻止油页岩粉尘爆炸火焰的传播发展, 当增加到一定比例时, 可

以有效阻止火焰的自持燃烧发展, 但仍然具有一定的爆炸危险性, 只有添加至最低惰化浓度时, 才能使油页岩粉尘完全被抑制。

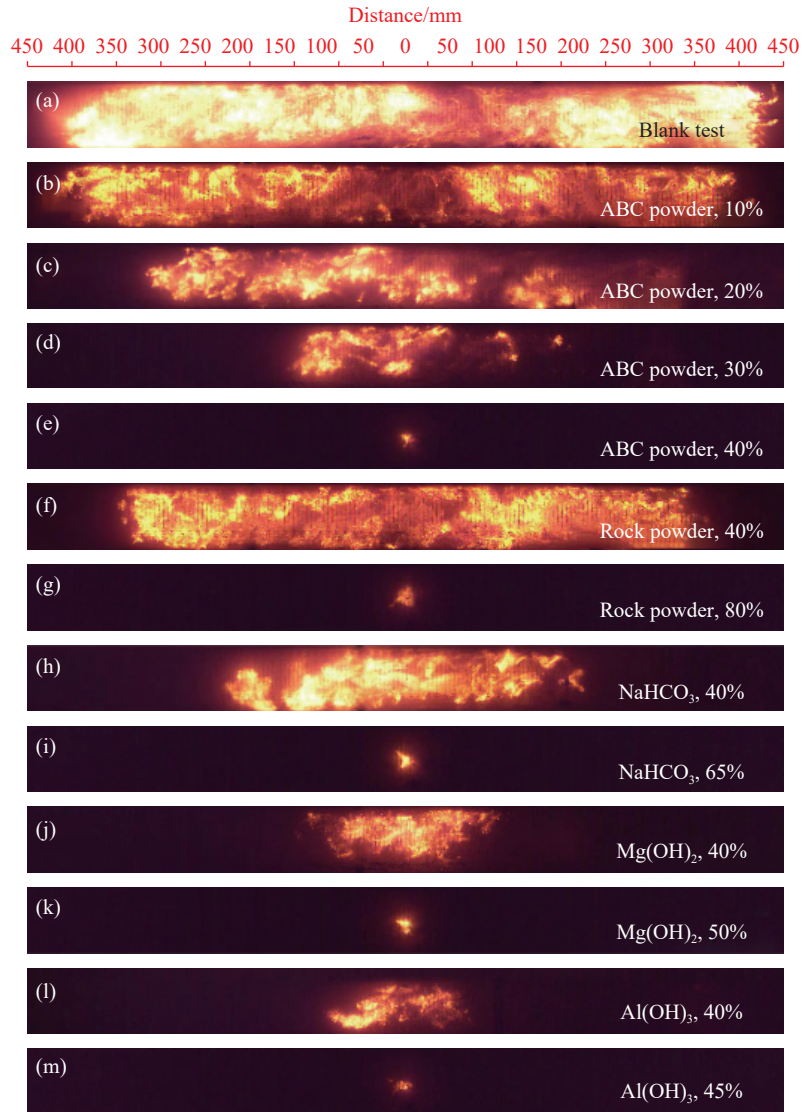


图 4 惰性粉体对 LKOS 粉尘火焰的抑制图像

Fig. 4 Suppression images of inert powder on dust flame of LKOS

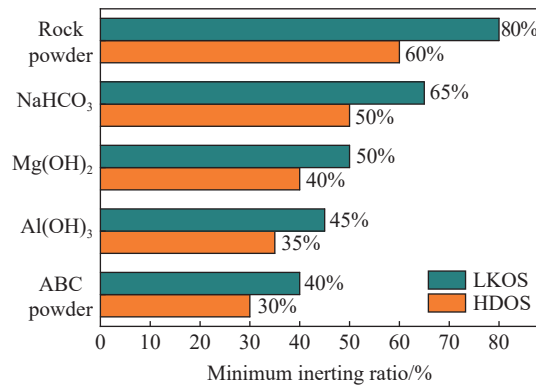


图 5 惰性粉尘对油页岩粉尘的最低惰化比

Fig. 5 Minimum inerting ratio of inert dust to oil shale dust

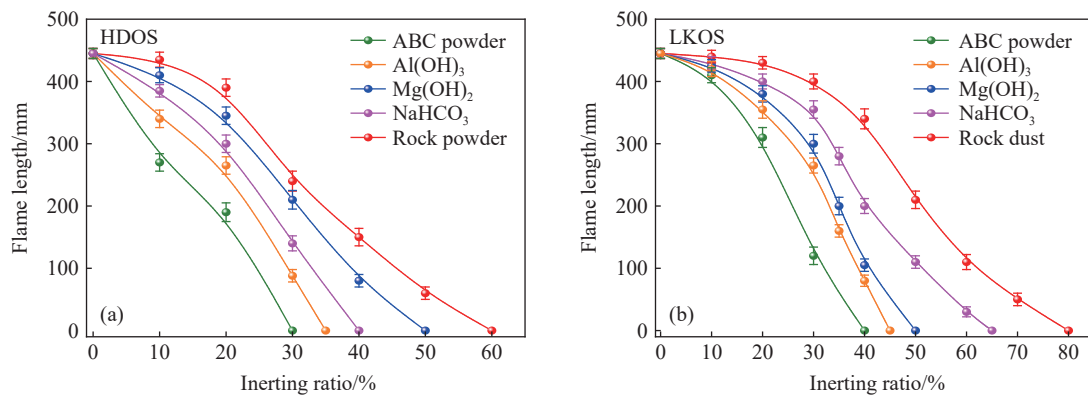


图 6 惰化比与油页岩粉尘爆炸火焰长度的关系

Fig. 6 Relationship between inerting ratio and explosive flame length of oil shale dust

## 2.2 惰性粉体对传播火焰形态和结构的影响

为了研究惰性粉体对油页岩粉尘爆炸传播火焰形态和结构的影响,取添加质量分数为 20% 的惰性粉体时爆炸火焰传播抑制过程中的图像进行分析。图 7 和图 8 分别为燃烧火焰从点火位置向一侧传播至约 200 mm 时的火焰状态。

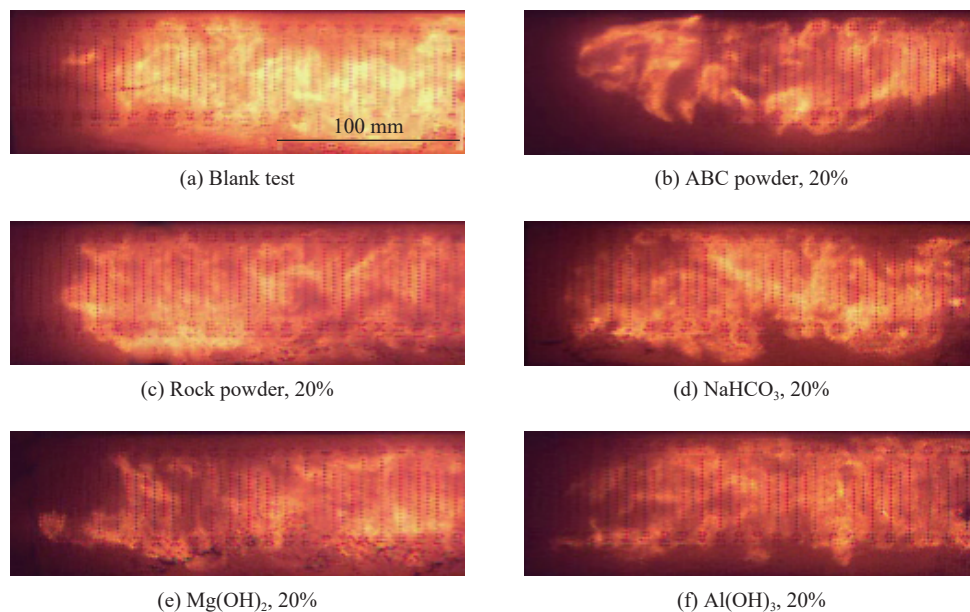


图 7 HDOS 粉尘爆炸火焰结构

Fig. 7 Dust explosion flame structure of HDOS dust

图 7(a) 显示了不添加任何惰性粉体时 HDOS 粉尘的火焰状态,从图中可以看出其传播火焰形态较为饱满、结构较均匀、火焰明亮。图 8(a) 显示了不添加任何惰性粉体时 LKOS 粉尘的火焰状态,其传播火焰形态结构更加饱满均匀、火焰更明亮。添加质量分数为 20% 的 ABC 干粉时(如图 7(b) 和 8(b) 所示),油页岩粉尘的燃烧火焰变得不规则,火焰变薄,并且出现了许多空腔,火焰前锋变窄,火焰亮度明显变暗,这说明 ABC 干粉对火焰燃烧区挥发分的气相燃烧反应有很好的抑制作用。添加质量分数为 20% 的岩粉时(如图 7(c) 和 8(c)),燃烧火焰形态结构较均匀,亮度有少许变暗,抑制效果不明显。添加质量分数为 20% 的  $\text{NaHCO}_3$  粉末时(如图 7(d) 和 8(d) 所示),可以明显看出,火焰前锋变窄变弱,但前锋后的燃烧火焰区无明显变化,这说明  $\text{NaHCO}_3$  对火焰前锋有一定的抑制效果,但对前锋后燃烧火焰区的影响不大。添加质量分数为 20% 的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末(如图 7(e)、7(f)、8(b) 和 8(f) 所示),燃烧火焰结构变得不规则,火焰变薄,亮度变暗,火焰前锋变窄,但不如 ABC 干粉的抑制效果明显。



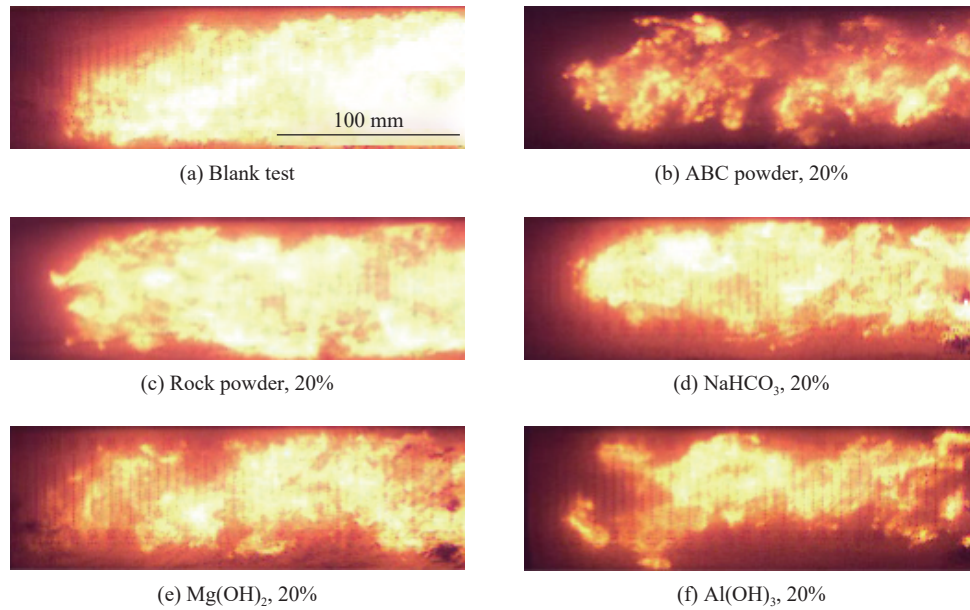


图 8 LKOS 粉尘爆炸火焰结构

Fig. 8 Dust explosion flame structures of LKOS dust

### 2.3 惰性粉体的抑制作用分析

分析惰性粉体的热分解特性是研究其抑制作用的重要手段<sup>[17-18]</sup>。本文利用热重-差示扫描量热联用仪(Thermogravimetric analysis-differential scanning calorimeter, TG-DSC)分析了 4 种惰性粉体的热分解特性。实验升温速率为 10 °C/min, 升温范围是从室温至 800 °C, 实验气氛为高纯空气、气流速度为 100 ml/min。图 9 中给出了惰性粉体的 TG、DTG 和 DSC 曲线与温度的变化关系(TG 曲线: 热重曲线, 在程序控制温度下待测样品的剩余质量百分比与温度的变化关系; DTG: 微商热重, TG 曲线求微分, 即质量变化率; DSC 曲线: 在程序控制温度下待测样品的吸热或放热速率, 单位为 W/g)。

如图 9(a) 所示, ABC 干粉的失重过程总共经历 4 个阶段。第 1 阶段是在室温至 120 °C 之间, 失重率不到 1%, 为样品中少量吸附水分的蒸发。第 2 阶段是在 155~278 °C 之间, 失重率为 13.41%, 主要为 ABC 干粉中的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  吸热分解生成磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )和  $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3(\text{g})$ ), 该阶段 DSC 曲线上出现明显的吸热峰, 吸热量为 390.6 J/g。第 3 阶段是在 278~530 °C 之间, 失重率为 22.26%, 主要为  $\text{H}_3\text{PO}_4$  脱水分解为偏磷酸( $\text{HPO}_3$ )和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ); 同时 ABC 干粉中的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  也开始分解生成  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{N}_2$ ( $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{NH}_3(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{SO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ ); 该阶段 DSC 曲线上有 3 个小的吸热峰, 吸热量分别为 31.89、26.98 和 12.37 J/g。第 4 阶段是在 530~800 °C 之间, 失重率为 8.49%, 主要为  $\text{HPO}_3$  分解生成五氧化二磷( $\text{P}_2\text{O}_5$ )和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ( $2\text{HPO}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ )。ABC 干粉的总失重率为 55.15%, 总吸热量为 461.84 J/g。

如图 9(b) 所示,  $\text{NaHCO}_3$  粉末的热稳定性差, 失重过程只有一个快速分解阶段: 当温度达到 80 °C,  $\text{NaHCO}_3$  就开始迅速分解生成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  和  $\text{CO}_2$ ( $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ); 当温度到达 185 °C 时,  $\text{NaHCO}_3$  完全分解, 失重率为 36.43%。DSC 曲线上有 2 个明显的吸热峰, 吸热量分别为 36.9 J/g 和 754.9 J/g, 总共为 791.8 J/g。

如图 9(c) 所示,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  粉末的失重过程分 2 个阶段: 第 1 阶段是在 310~429 °C 之间,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  快速脱水分解生成  $\text{MgO}$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ), 失重率为 20.41%, 相对应的 DSC 曲线上出现明显的吸热峰, 吸热量为 587.54 J/g; 第 2 阶段是在 429~711 °C,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  缓慢脱水, 失重率为 9.81%。

如图 9(d) 所示,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末的失重过程也分两个阶段。第一阶段是在 215~350 °C 之间,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  快速脱水分解生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ( $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ), 失重率为 29.07%, 相对应的 DSC 曲线上出现明显的吸热峰, 吸热量为 1151.45 J/g。第 2 阶段是在 350~793 °C 之间,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  缓慢脱水, 失重率为 4.26%。



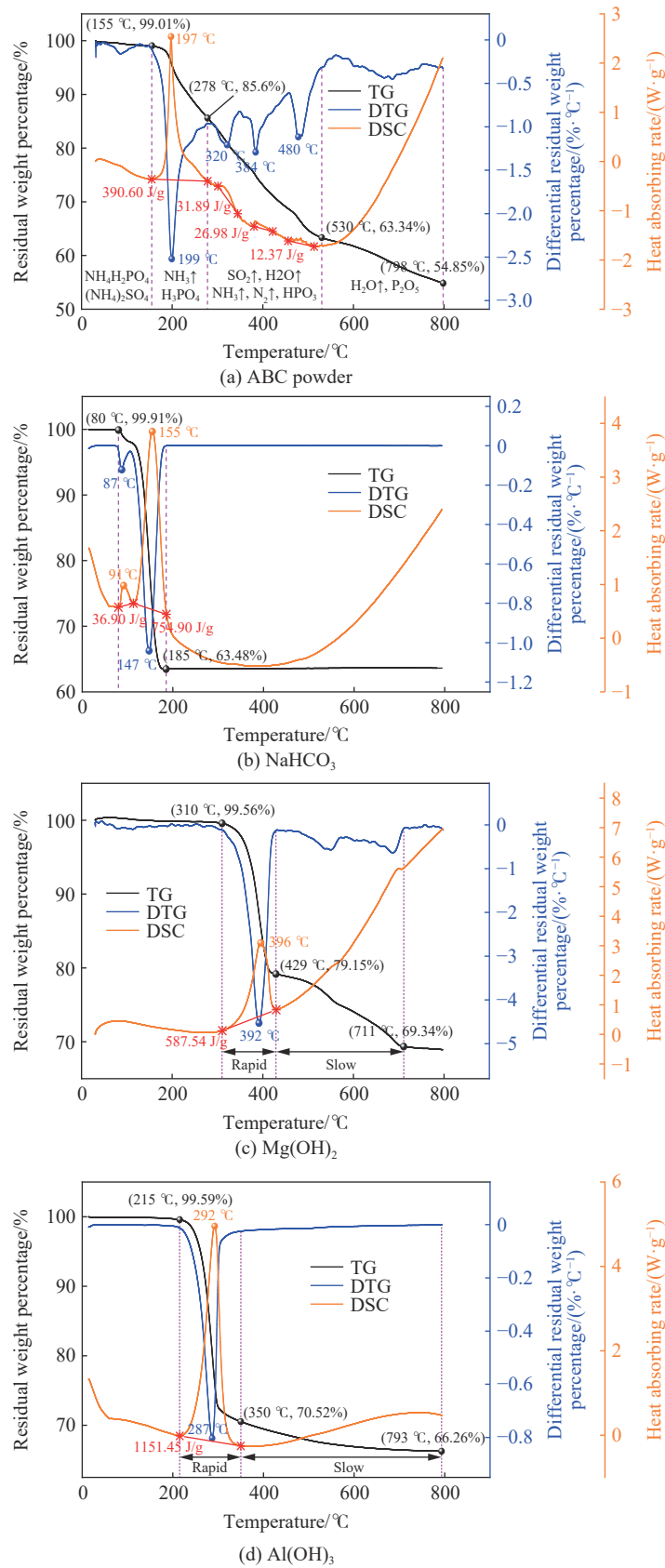


图 9 惰性粉体的 TG-DTG-DSC 曲线

Fig. 9 TG-DTG-DSC curves of inert powders

惰性粉体对油页岩粉尘爆炸的抑制过程涉及化学反应、气固两相燃烧、热分解、传热传质、吸热隔热等复杂过程,但总的来说可以概括为两类:物理抑制作用和化学抑制作用<sup>[19]</sup>。可燃粉尘爆炸火焰传播过程主要可以分为未燃区、预热区、燃烧火焰区和火焰后区<sup>[20-21]</sup>,惰性粉体主要在预热区和燃烧火焰区发挥抑制作用。为研究惰性粉体的抑制作用机理,本文建立了基于预热区和燃烧火焰区的抑制机理物理模型,如图 10 所示,在预热区,温度达到油页岩热解温度时,油页岩颗粒开始热解并析出挥发分。预热区温度达到惰性粉体颗粒的热解温度时,惰性粉体也开始吸热分解,通过吸收预热区热量来降低预热区温度,减缓油页岩颗粒的热解。在燃烧火焰区,油页岩析出的可燃挥发分发生气相燃烧、油页岩颗粒则继续加速热解并伴随着表面异相燃烧反应,燃烧过程释放大热量。惰性粉体由于燃烧火焰的高温,则会加速分解反应过程,并通过吸收燃烧热、降低火焰区温度、减缓反应速率等方式对油页岩的燃烧进行抑制;同时,惰性粉体分解产生的中间态自由基与燃烧反应活性自由基相结合,消耗燃烧反应自由基,从而中断链反应;分解  $H_2O(g)$ 、 $CO_2$  等气态产物能够稀释挥发分和氧气浓度;分解固态产物可覆盖在油页岩颗粒表面来阻止表面燃烧反应,并弥散在燃烧区空间中,达到隔热作用。

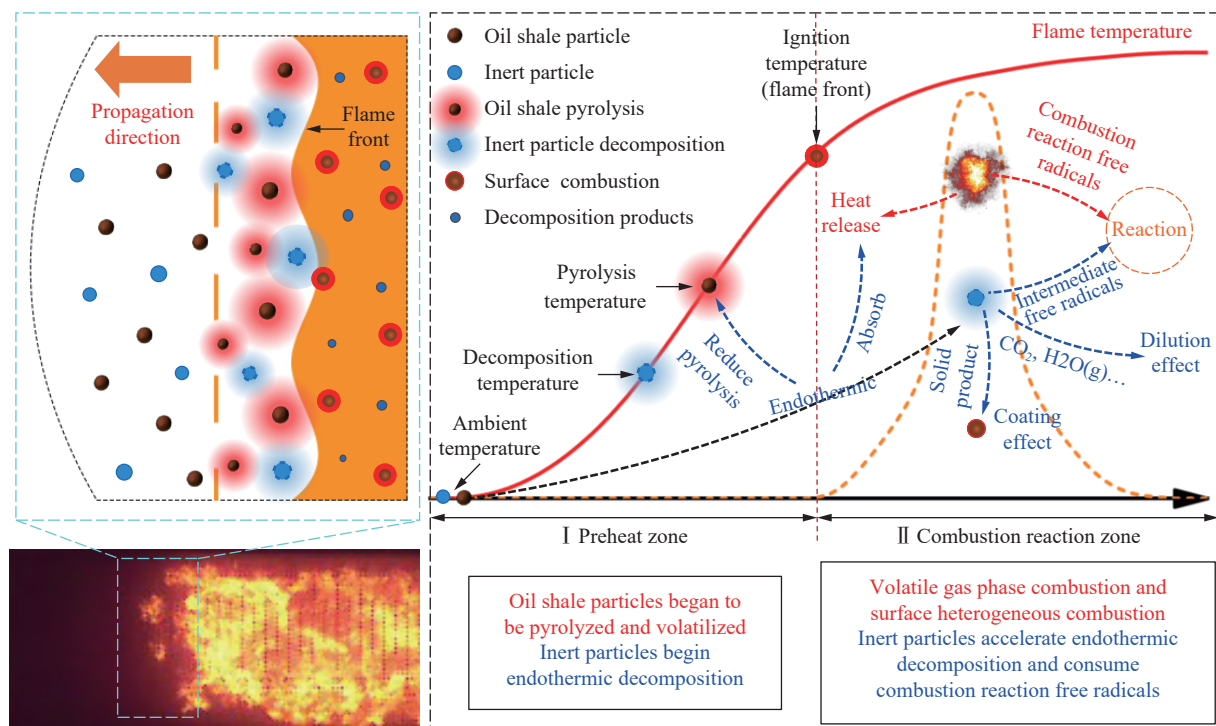


图 10 惰性粉体抑制油页岩粉尘爆炸火焰机理

Fig. 10 Inhibition mechanism of inert powder on dust explosion flame in oil shale

岩粉的主要成分为  $CaCO_3$ , 其热稳定性很好, 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以上高温时才会发生分解, 生成  $CaO$  和  $CO_2$ 。在爆炸瞬间, 仅会有少部分岩粉发生吸热分解, 而主要抑制作用为物理隔热, 因此抑制性能最差, 需要大量的  $CaCO_3$  才能有效抑制油页岩粉尘的爆炸。

$NaHCO_3$  粉末分解吸热量较高, 但其热稳定性差, 温度较低时就能快速分解, 因此它在预热区就容易完全分解, 难以在燃烧火焰区发挥作用, 它的主要抑制作用为吸热降低预热区温度, 减缓油页岩的热解挥发分过程, 因此对火焰前锋有一定的影响, 对火焰区的影响较小, 因此抑制性能也较差。

$Mg(OH)_2$  和  $Al(OH)_3$  粉末的分解温度在  $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ , 热稳定性相对较好, 在预热区会有少部分发生分解, 大多数能够穿过火焰前锋进入燃烧火焰区吸热分解, 主要抑制作用为吸收燃烧反应所释放的热量、降低火焰温度, 生成的  $MgO$  或  $Al_2O_3$  能够有效隔热和阻碍油页岩颗粒的表面燃烧反应, 生成的  $H_2O(g)$  还可以有效稀释挥发分和氧气浓度, 因此抑制性能比较好。因  $Al(OH)_3$  的吸热量 ( $1151.45\text{ J/g}$ ) 高于  $Mg(OH)_2$  的吸热量 ( $587.54\text{ J/g}$ ), 因此  $Al(OH)_3$  的抑制性能要优于  $Mg(OH)_2$ 。

ABC 干粉的热稳定性也相对较好, 分多阶段分解。一部分在预热区会发生分解, 降低预热区温度。一部分穿过火焰前锋进入火焰区分解, 吸收大量燃烧热, 降低火焰温度。分解固态产物  $P_2O_5$  能够有效隔热和阻碍表面反应, 分解气态产物  $NH_3$ 、 $H_2O(g)$ 、 $N_2$  和  $SO_2$  有效稀释挥发分和氧气浓度。分解含 P 原子中间态自由基能够与爆炸燃烧反应中的  $OH\cdot$  和  $H\cdot$  活性自由基结合生成稳定产物  $H_2O$ <sup>[22]</sup>, 消耗活性自由基数量从而终止燃烧链反应, 起到化学抑制作用。故 ABC 干粉具有物理化学协同抑制作用, 因此抑制性能最好。

由上述分析可知, 抑爆性能优良的惰性粉体主要应具备以下特性: 具有较好的热稳定性(分解温度在  $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  左右), 具有好的吸热能力, 分解中间态产物能够与燃烧反应过程活性自由基结合发挥化学抑制作用。

### 3 结 论

本文通过实验研究了 5 种惰性粉体对油页岩粉尘爆炸火焰长度、火焰形态和结构的影响, 对比了惰性粉体的抑制性能, 建立了基于预热区和燃烧火焰区的惰性粉体对油页岩粉尘爆炸火焰的抑制机理物理模型。研究了惰性粉体对油页岩粉尘爆炸火焰的抑制作用机理, 得出以下结论。

(1) 五种惰性粉体对油页岩粉尘爆炸火焰的抑制性能优劣依次为 ABC 干粉、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $NaHCO_3$ 、岩粉。少量的惰性粉体很难有效阻止油页岩粉尘爆炸火焰的传播发展, 当增加到一定比例时, 可以有效阻止火焰的自持燃烧发展, 使得火焰长度明显缩短, 但仍然具有一定的爆炸危险性, 只有添加至最低惰化比时, 才能使得油页岩粉尘完全被抑制。

(2) 在爆炸过程中, 因岩粉的热稳定性强, 仅有少部分分解, 主要抑制作用为物理隔热, 因此抑制性能最差。 $NaHCO_3$  热稳定性差, 难以进入燃烧火焰区发挥抑制作用, 主要抑制作用为吸热降低预热区温度, 减缓油页岩的热解脱挥发分过程, 对火焰区的影响较小, 因此抑制性能也较差。 $Mg(OH)_2$  和  $Al(OH)_3$  粉末的分解温度在  $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ , 能够穿过火焰前锋进入燃烧火焰区发挥物理抑制作用, 因此抑制性能比较好,  $Al(OH)_3$  的吸热量更大, 因此其抑制性能更好。ABC 干粉热稳定性也较好, 分多阶段分解, 具有物理化学协同抑制作用, 因此抑制性能最好。

(3) 对油页岩粉尘具有优良抑爆性能的惰性粉体应具有较好的热稳定性(分解温度在  $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和较高的吸热能力, 同时分解产生的中间态产物需要能够与燃烧反应过程活性自由基结合, 从而发挥化学抑制作用。

### 参考文献:

- [1] HAN X X, KULAOTS I, JIANG X M, et al. Review of oil shale semicoke and its combustion utilization [J]. *Fuel*, 2014, 126: 143–161. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.02.045.
- [2] LIU Z J, MENG Q T, DONG Q S, et al. Characteristics and resource potential of oil shale in China [J]. *Oil Shale*, 2017, 34(1): 15–41. DOI: 10.3176/oil.2017.1.02.
- [3] 柳蓉, 刘招君. 国内外油页岩资源现状及综合开发潜力分析 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2006, 36(6): 892–898. DOI: 10.13278/j.cnki.jjuese.2006.06.004.  
LIU R, LIU Z J. Oil shale resource situation and multi-purpose development potential in China and abroad [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2006, 36(6): 892–898. DOI: 10.13278/j.cnki.jjuese.2006.06.004.
- [4] YU L F, LI G, LIU W C, et al. Experimental investigations on ignition sensitivity of hybrid mixtures of oil shale dust and syngas [J]. *Fuel*, 2017, 210: 1–7. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.06.082.
- [5] 刘天奇, 李雨成, 罗红波. 不同变质程度煤尘爆炸压力特性变化规律实验研究 [J]. *爆炸与冲击*, 2019, 39(9): 095403. DOI: 10.11883/bzycj-2018-0265.  
LIU T Q, LI Y C, LUO H B. Experimental study on explosion pressure variation law of coal dust with different degrees of metamorphism [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2019, 39(9): 095403. DOI: 10.11883/bzycj-2018-0265.
- [6] LIU H, CHEN H Y, ZHANG X X, et al. Effects of different factors on the minimum ignition temperature of the mixed dust cloud of coal and oil shale [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2019, 62: 103977. DOI: 10.1016/j.jlp.2019.

- 103977.
- [7] SWEIS F K. The effect of admixed material on the minimum explosible concentration of oil shale [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2006, 19(6): 701–704. DOI: 10.1016/j.jlp.2006.04.003.
- [8] 黄子超. 抛光铝粉爆炸及 ABC 粉体抑爆特性的实验研究 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2020, 16(7): 119–124. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2020.07.019.
- HUANG Z C. Experimental study on explosion of polished Aluminum powder and explosion suppression characteristics of ABC powder [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2020, 16(7): 119–124. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2020.07.019.
- [9] 覃小玲, 李晓泉.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  对蔗糖粉尘爆炸的抑制作用试验研究 [J]. *中国安全科学学报*, 2020, 30(4): 41–46. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2020.04.007.
- QIN X L, LI X Q. Experimental research on suppression of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  on sucrose dust explosion [J]. *China Safety Science Journal*, 2020, 30(4): 41–46. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2020.04.007.
- [10] 薛少谦. 抑制瓦斯煤尘爆炸传播的主动喷粉抑爆技术 [J]. *煤矿安全*, 2013, 44(7): 66–69. DOI: 10.13347/j.cnki.mkaq.2013.07.051.
- XUE S Q. Active dusting explosion suppression technology for inhibiting the spread of the gas and dust explosion [J]. *Safety in Coal Mines*, 2013, 44(7): 66–69. DOI: 10.13347/j.cnki.mkaq.2013.07.051.
- [11] WANG X, ZHANG Y S, LIU B, et al. Effectiveness and mechanism of carbamide/fly ash cenosphere with bilayer spherical shell structure as explosion suppressant of coal dust [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 555–564. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.044.
- [12] HAMDAN M A, QUBBAJ A. Inhibition effect of inert compounds on oil shale dust explosion [J]. *Applied Thermal Engineering*, 1998, 18(5): 221–229. DOI: 10.1016/S1359-4311(97)00085-9.
- [13] HAMDAN M A, SAKHRIEH A. Dust explosion of oil shale and olive cake solid fuels: a comparison study [J]. *International Journal of Energy Research*, 2005, 29(10): 871–878. DOI: 10.1002/er.1055.
- [14] WANG J F, MENG X B, MA X S, et al. Experimental study on whether and how particle size affects the flame propagation and explosibility of oil shale dust [J]. *Process Safety Progress*, 2019, 38(3): e12075. DOI: 10.1002/prs.12075.
- [15] WANG J F, ZHANG Y S, SU H F, et al. Explosion characteristics and flame propagation behavior of mixed dust cloud of coal dust and oil shale dust [J]. *Energies*, 2019, 12(20): 3807. DOI: 10.3390/en12203807.
- [16] LIU B, ZHANG Y Y, MENG X B, et al. Study on explosion characteristics of the inert substances at Longkou oil shale of China [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 136: 324–333. DOI: 10.1016/j.psep.2019.12.033.
- [17] 王燕, 程义伸, 曹建亮, 等. 核-壳型  $\text{KHCO}_3$ /赤泥复合粉体的甲烷抑爆特性 [J]. *煤炭学报*, 2017, 42(3): 653–658. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2016.0434.
- WANG Y, CHENG Y S, CAO J L, et al. Suppression characteristics of  $\text{KHCO}_3$ /red-mud composite powders with core-shell structure on methane explosion [J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(3): 653–658. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2016.0434.
- [18] JIANG H P, BI M S, LI B, et al. Inhibition evaluation of ABC powder in aluminum dust explosion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 361: 273–282. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.045.
- [19] 曹卫国. 褐煤粉尘爆炸特性实验及机理研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2016: 73–74.
- CAO W G. Experimental and mechanism study on explosion characteristic of lignite coal dust [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016: 73–74.
- [20] 陈曦, 陈先锋, 张洪铭, 等. 惰化剂粒径对铝粉火焰传播特性影响的实验研究 [J]. *爆炸与冲击*, 2017, 37(4): 759–765. DOI: 10.11883/1001-1455(2017)04-0759-07.
- CHEN X, CHEN X F, ZHANG H M, et al. Effects of inerting agent with different particle sizes on the flame propagation of aluminum dust [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2017, 37(4): 759–765. DOI: 10.11883/1001-1455(2017)04-0759-07.
- [21] 朱小超, 郑立刚, 于水军, 等. 阻塞比对竖直管道中铝粉爆炸特性的影响研究 [J]. *爆炸与冲击*, 2019, 39(10): 105402. DOI: 10.11883/bzycj-2019-0006.
- ZHU X C, ZHENG L G, YU S J, et al. Effect of blocking ratio on aluminum powder explosion's characteristics in vertical duct [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2019, 39(10): 105402. DOI: 10.11883/bzycj-2019-0006.
- [22] JIANG H P, BI M S, PENG Q K, et al. Suppression of pulverized biomass dust explosion by  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  [J]. *Renewable Energy*, 2020, 147: 2046–2055. DOI: 10.1016/j.renene.2019.10.026.

(责任编辑 王小飞)