

DOI: 10.11883/bzycj-2021-0322

Al(OH)₃ 对聚丙烯腈粉火焰传播特性影响研究*

郝 峥, 许开立, 张毓媛, 刘 博

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 为研究 Al(OH)₃ 粉体抑爆剂对聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN) 粉尘爆炸的抑制作用, 利用透明管道爆炸传播测试系统, 研究不同含量的 Al(OH)₃ 对 PAN 粉尘爆炸火焰传播形态、温度等参数的影响, 并采用扫描电镜、热重分析仪、傅里叶红外光谱仪研究 Al(OH)₃ 抑制 PAN 粉尘爆炸的微观特征, 总结出 Al(OH)₃ 对 PAN 粉尘爆炸的抑制机理。测试结果表明, 随着 Al(OH)₃ 质量分数的增加, PAN 粉尘爆燃的最大火焰传播距离和传播速度逐渐减小。同时压力监控及温度监控结果显示, 随着 Al(OH)₃ 质量分数的增加, PAN 粉尘的最大爆炸压力及最大温度均逐渐减小, 由此验证了 Al(OH)₃ 对 PAN 粉尘爆炸的抑制作用, 且 60% 质量比的 Al(OH)₃ 的抑制效果最好。通过对 PAN 粉尘爆炸固态产物表征及热分析的研究, 从物理和化学两个方面分析了 Al(OH)₃ 对 PAN 粉尘火焰的抑制机理, 物理抑制包括包覆、吸热降温、气体惰化 3 种方式, 化学抑制主要通过消耗维持燃烧爆炸连锁反应的关键自由基 $\cdot\text{O}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 减少了自由基 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}$ 之间的放热反应。

关键词: Al(OH)₃; 聚丙烯腈(PAN); 火焰特性; 抑制剂; 热重分析

中图分类号: O389; X932

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

Study on the effect of Al(OH)₃ on the flame propagation characteristics of polyacrylonitrile powder

HAO Zheng, XU Kaili, ZHANG Yuyuan, LIU Bo

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: In order to study the inhibitory effect of Al(OH)₃ powder explosion suppressant on polyacrylonitrile (PAN) powder explosion, a transparent pipeline explosion propagation test system was used to study the influence of mass fractions of Al(OH)₃ on the flame propagation shape, temperature and other parameters of PAN powder explosion. The scanning electron microscope, thermogravimetric analyzer and Fourier infrared spectrometer were used to study the microscopic characteristics of Al(OH)₃ inhibiting PAN powder explosion, and the mechanism of Al(OH)₃ inhibiting PAN powder explosion was summarized. The results show that the maximum flame propagation distance and the velocity of PAN powder deflagration gradually decrease with the increase of the mass fraction of Al(OH)₃. At the same time, pressure monitoring and temperature monitoring showed that with the increase of the mass fraction of Al(OH)₃, the maximum explosion pressure and maximum temperature of PAN powder gradually decrease. Thus, the inhibition effect of Al(OH)₃ on PAN powder explosion was verified, and the inhibition effect of Al(OH)₃ at mass ratio of 60% was the best. Through the study of characterization and thermal analysis of PAN powder explosion solid products, the inhibition mechanism of PAN powder flame by Al(OH)₃ was analyzed from both physical and chemical aspects. Physical suppression includes coating, endothermic cooling, and gas inerting. Chemical suppression is mainly by reducing the exothermic reaction between free radicals $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}$ through consuming the key free radicals $\text{O}\cdot$ and $\text{OH}\cdot$ that maintain the chain reaction of combustion and explosion.

Keywords: Al(OH)₃; polyacrylonitrile (PAN); flame characteristics; inhibitor; thermogravimetric analysis

* 收稿日期: 2021-07-30; 修回日期: 2021-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(52074066)

第一作者: 郝 峥(1997—), 男, 硕士研究生, 18240138430@163.com

通信作者: 刘 博(1991—), 男, 博士, liub@mail.neu.edu.cn

在现代工业生产过程中,可燃性粉尘是引起火灾、爆炸的重要影响因素之一。近年来,随着工业化不断发展,粉尘火灾、爆炸事故也时有发生^[1]。据学者统计,粉尘爆炸发生在粮食、冶金、木材、纺织等多个行业^[2-6]。粉尘爆炸事故具有事故后果严重,易发生二次爆炸等特点,因此针对粉尘爆炸的起因和抑制研究,对预防粉爆事故有着重要的意义。

各国学者对各类粉尘的火焰传播特性、爆炸成因及抑爆机理等进行了研究^[7-11]。Amyotte 等^[12]从粉尘爆炸特性及爆炸机理出发阐释了引起粉尘爆炸的原因,并提出了一些预防和控制措施。员亚龙等^[13]通过搭建垂直开口方管道燃烧实验平台研究了不同质量分数下聚磷酸铵对糖粉火焰的抑制效果,分析了聚磷酸铵对糖粉火焰的抑制机理。覃小玲等^[14]利用 20 L 球形爆炸实验装置分析了蔗糖粉尘爆炸特性及抑爆剂的选择。Gieras^[15]通过模拟玉米淀粉在空气中的爆炸过程及开展相应的抑爆实验,得出水雾相较于干粉灭火剂有更好的抑爆效果。苏爱玲^[16]从氢氧化铝的外观出发介绍了 6 种制备氢氧化铝的方法,分析了其作为阻燃剂的可行性,并介绍了氢氧化铝在工业上的应用且预测了未来发展趋势。

通过对工业粉尘爆炸特性的已有研究成果进行分析总结发现:不同种类的工业粉体爆炸特性和爆炸机理有所不同,不同抑爆剂对粉尘抑爆机理也不一样,而对大分子聚合物聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)的爆炸特性及抑爆机理未见有相关报道,聚丙烯腈在工业上主要用于制作合成纤维^[17],在纺织设备加工纤维时会所分离出的细小尘屑颗粒,其粒径大多为 1~400 μm ,在一定条件下会发生爆炸事故。聚丙烯腈极限氧指数(limiting oxygen index, LOI)仅为 17% 左右,属于易燃纤维。聚丙烯腈在燃烧过程中还会产生 HCN、CO、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ 等有毒气体,严重危害工业生产中工人的生命安全^[18-19]。在抑爆剂方面,多选用 NaHCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进行气体粉尘爆炸抑爆研究,由于较好的热解特性, NaHCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在抑爆领域有着广泛的应用。Wang 等^[20]研究了封闭系统中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对甲烷-空气预混气体的抑爆特性,发现 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对甲烷-空气预混气体的抑爆效果相对较好。余明高等^[21]对不同材料的热重实验进行了分析,研究了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和尿素的分解,通过热重分析和差示扫描量热分析,得出了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的热解降温性能较好的结论。另外,诸多学者利用 NaHCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 针对气体粉尘进行了抑爆特性研究^[22-26]。

目前,人们对某些化学活性粉末对气体粉尘爆炸的抑制作用和机理有了明确的认识。然而,关于抑制 PAN 粉尘爆炸的抑制剂的种类研究不常见。为了有效抑制 PAN 的爆炸,需要研究目前应用较广泛、效果较好的抑爆材料 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉尘爆炸的抑制效果和作用机理。本文通过搭建透明管道爆炸传播测试系统,研究抑爆剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 火焰的影响,并通过热解分析及红外分析研究抑爆剂的抑爆机理。

1 实 验

1.1 实验材料和装置

本实验使用的材料 PAN 由大庆腈纶厂提供,外观呈白色粉末状,密度为 1.14~1.15 g/cm^3 ,为相对分子质量约 1.5×10^5 的高纯度粉尘。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 购买自中国上海麦克林公司,外观呈白色非晶形粉末状。利用激光粒度分析仪(laser particle size analyzer, LPSA)测定 PAN 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度分布,采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对 PAN 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的颗粒形状及表面微观形貌进行观察。如图 1 所示, PAN 粉尘的粒径在 2~30 μm 之间, PAN 颗粒呈球状,且表面有不均匀裂隙。如图 2 所示, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉尘粒径在 1~15 μm 之间, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 呈

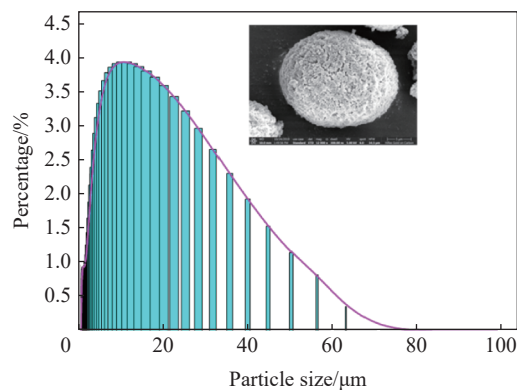


图 1 PAN 粉尘粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of PAN powder

现为块状晶体结构。

如图 3、图 4 和图 5 所示, 为模拟工业环境条件下的 PAN 粉尘爆炸火焰传播状态, 实验采用透明管道爆炸传播测试系统, 该系统的管道直径为 0.15 m, 管道共分 6 节, 每节长 0.5 m, 管道总长 3 m, 包括管道系统、喷粉系统、点火系统、数据采集系统和高速摄影机。管道组件为带法兰的玻璃管, 内设有压力传感器及温度传感器 (图 5 中, S1、S2、……、S6 为布置的传感器)。喷粉系统主要由高压空气瓶、减压阀、输气开关、储气罐、电磁阀、粉尘仓和分散阀组成。实验过程中, 将目标粉体置于粉尘仓中, 打开输气开关, 将压缩空气充入储气罐中直至压力达到额定喷粉压力 (1 MPa) 停止进气, 设定好点火能量参数 ($E=20 \text{ J}$) 和点火延迟时间 ($t=20 \text{ ms}$)。由控制系统控制实验开始, 电磁阀打开, 压缩空气将粉尘仓中的粉尘通过分散阀喷入管道中, 延迟时间后激发点火。点火系统由点火电极、点火能量发生器组成。压力传感器采用 CYG 系列固态压阻压力传感器, 在测试过程中通过数据线接入动态测试分析系统。采用 Photron 公司生产的高速摄影机拍摄记录粉尘云火焰传播过程。数据采集系统用于收集温度、压力等数据。

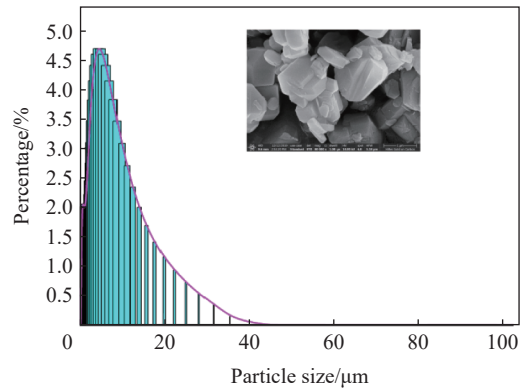


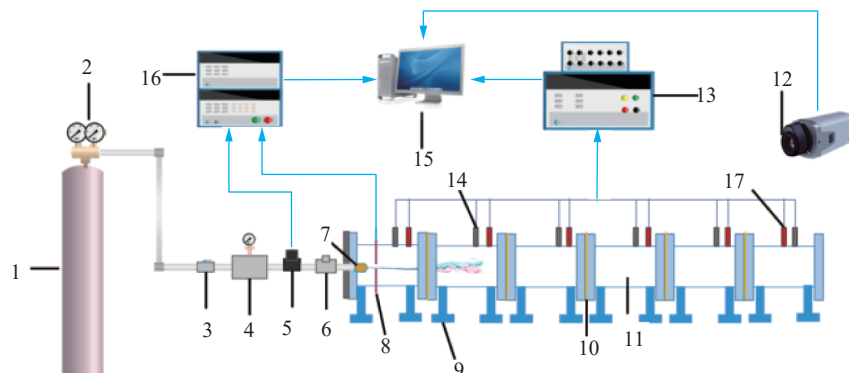
图 2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of $\text{Al}(\text{OH})_3$



图 3 透明管道爆炸传播系统

Fig. 3 Transparent pipeline explosion propagation test system



1. High pressure air; 2. Pressure reducing valve; 3. Gas switch; 4. Gas tank; 5. Electromagnetic valve; 6. Dust bin; 7. Dispersion valve; 8. Ignition electrode; 9. Support; 10. Rubber pad; 11. Transparent pipe; 12. High-speed photography; 13. Data collector; 14. Pressure sensor; 15. Computer; 16. Ignition control system; 17. Temperature sensor

图 4 透明管道爆炸传播系统

Fig. 4 Transparent pipeline explosion propagation test system

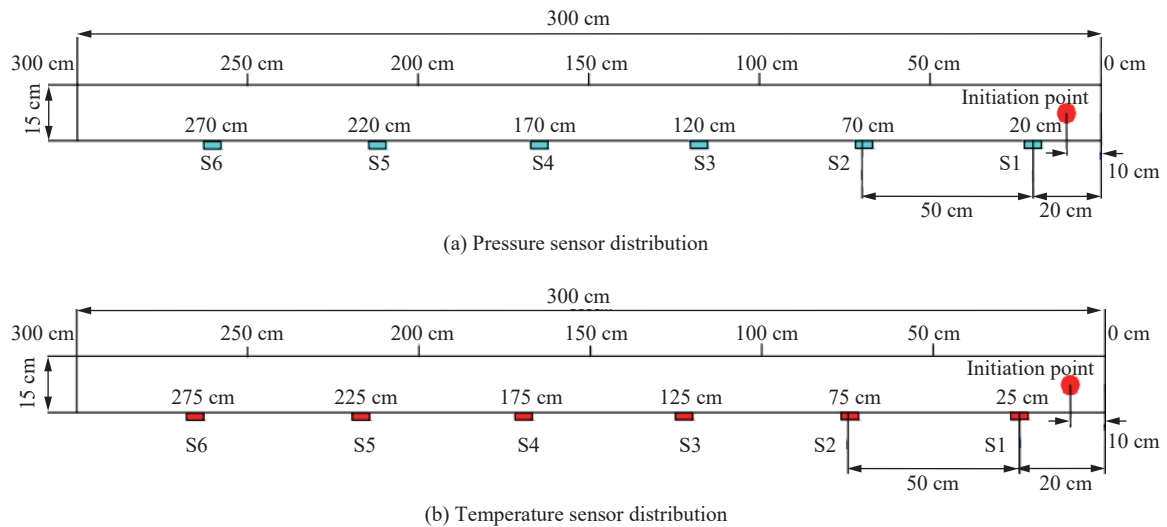


图 5 透明管道爆炸传播系统及传感器布置

Fig. 5 Transparent pipeline explosion propagation system and arrangement of the sensors

1.2 实验过程

利用透明管道爆炸传播测试系统, 将 PAN 粉尘和 Al(OH)₃ 按照表 1 所示的材料比例进行混合。如图 6 所示, 纯 PAN 粉尘在 20 ms 时的喷粉长度达到 1 m, 经计算, 6 g PAN 粉尘在管道内爆炸浓度为 340 g/m³。数据采集系统记录温度及压力数据, 高速摄像机记录火焰传播图像。

表 1 混合粉尘物质比例

Table 1 Material proportions of the mixed powder

Al(OH) ₃ 质量比/%	PAN质量/g	Al(OH) ₃ 质量/g
0	6	0
20	6	1.2
40	6	2.4
60	6	3.6
70	6	4.2

对混合物燃烧产物进行扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 分析和傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) 分析, 从微观分析抑爆机理。采用热分析仪对实验材料进行热解实验分析, 得出粉体的 TG (thermogravimetric) 曲线和 DSC (differential scanning calorimeter) 曲线, 分析 PAN 粉尘、Al(OH)₃ 的热解行为, 得出升温过程中 Al(OH)₃ 对 PAN 粉热解的抑制机理。

2 结果与分析

2.1 Al(OH)₃ 对 PAN 粉尘爆炸火焰抑制特性研究

利用 PCC 软件处理高速摄像机记录下来的火焰传播影像, 得到 PAN 粉尘与不同含量 Al(OH)₃ 的混合物爆炸的火焰传播图像, 如图 7 所示。

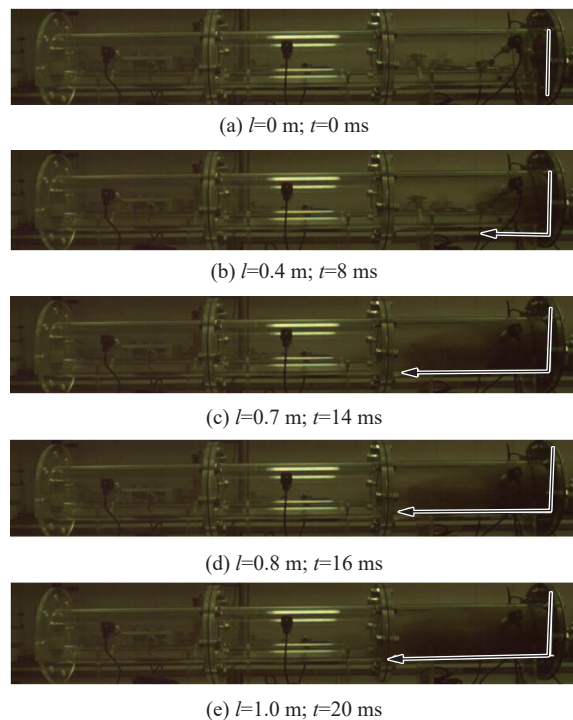


图 6 PAN 粉尘喷粉

Fig. 6 PAN powder spraying

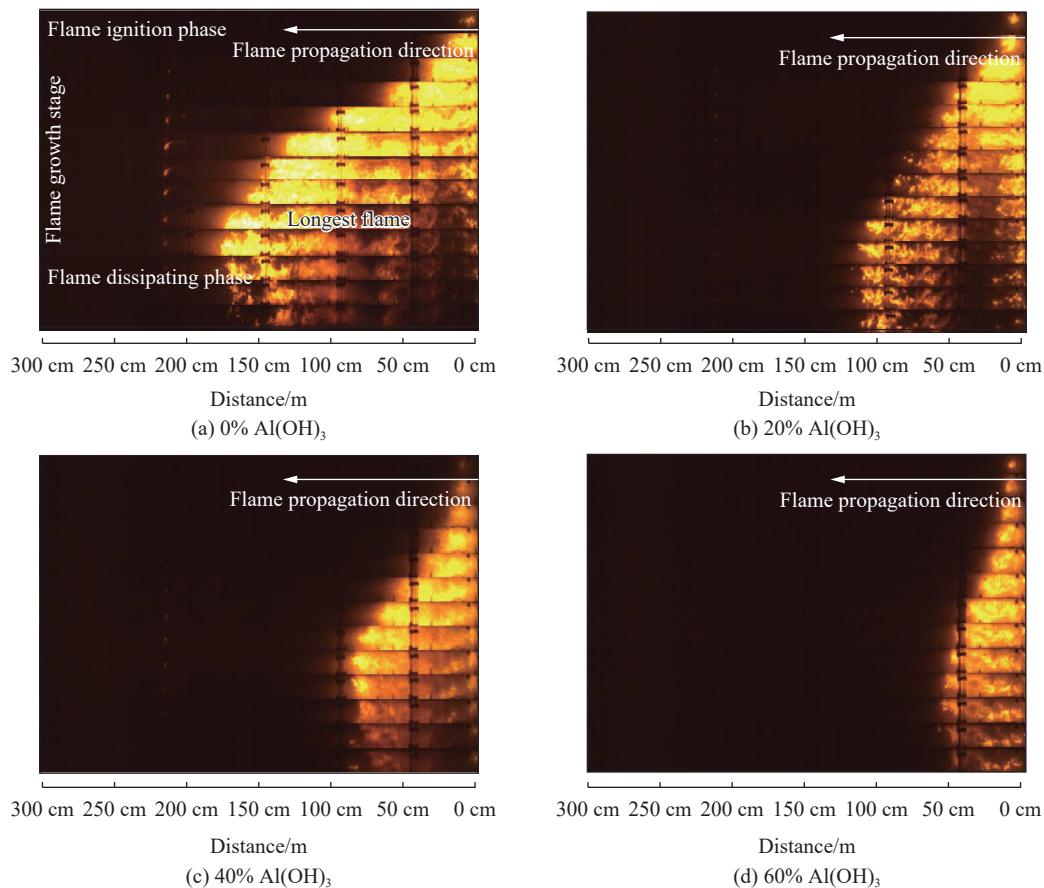
图 7 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 PAN 粉混合物测试样品的火焰传播规律Fig. 7 Flame propagation law of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ and PAN powder mixtures

图 7(a) 为不添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 时的火焰传播图像, 火焰发展过程可分为 3 个阶段: (1) 火焰点火阶段, 在此阶段, PAN 粉尘在管道内被喷出后形成粉尘云, 系统在 20 ms 后将粉尘云点燃, 同时火焰开始出现; (2) 火焰增长阶段, 粉尘云被点火后, 火焰不断扩张, 在火焰增长阶段前期, 火焰前锋呈抛物线形状向前发展, 火焰前锋形状规则、连续、轮廓清晰; 在火焰增长阶段后期, 由于火焰前端粉尘粒子减少以及管道内部湍流的影响, 火焰轮廓最终演变为不规则形状, 火焰后方出现不连续火焰, 最终火焰在管道中传播至 1.8 m 时, 火焰停止向前传播, 此时, PAN 粉尘爆炸火焰在管道中传播的最长距离为 1.8 m; (3) 火焰消散阶段, 受到管道内火焰前后压差和粉尘粒子减少的影响, 火焰出现后退现象并且完整火焰区域变小, 火焰随着时间增长而逐渐消失。

接下来, 可以利用爆炸火焰在管道中传播的最长距离来对比不同含量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉尘的抑爆效果。从图 7(b) 和图 7(c) 可以看出, 在添加抑爆剂后, PAN 火焰亮度明显变低, 且完整火焰区域变小, 不连续火焰区域占比增大, 随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的比例增长, 爆炸火焰在管道中传播的最长距离明显缩短, 分别为 1.25 和 0.95 m, 火焰亮度较图 7(a) 明显变暗, 且火焰形状更加离散。这表明在该实验条件下, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉火焰的传播有一定抑制效果。观察图 7(d), 在添加质量比为 60% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后, 点火后管道内产生火焰较暗且范围较小, 爆炸火焰在管道中传播的最长距离为 0.65 m, 经过多次实验验证, 在该质量比下 PAN 粉未能完全引燃。添加质量比为 70% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 多次实验验证, 管道内未出现火焰。表明在 60% 质量比下的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是抑制 PAN 粉火焰传播的临界点。从图 7 中分析得出, 混合粉尘中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的含量越高, 对 PAN 粉尘爆炸的抑制效果越明显, 添加超过 60% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能够将 PAN 粉尘爆炸抑制住。

2.2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉尘爆炸压力的影响

针对每个压力传感器测得的数据,取最大压力值为压力波经过该测点的压力值,做出混合物粉尘爆炸压力变化离散曲线。如图 8(a) 所示, PAN 粉尘被点燃后,由于生成大量反应产物,燃烧产物在短时间内被大量释放,在管道空间内形成压力,随着压力的不断推进形成压力波,压力波后的化学反应不断为压力波提供能量,所以在点燃阶段管道内压力逐渐上升,在 0.2 m 处被压力传感器 1 采集到,该点压力值为 PAN 粉尘爆炸最大压力 0.48 MPa。随着爆炸过程的发生,参与爆炸的 PAN 粉尘减少,产生的爆炸产物减少,压力波后的化学反应不能及时给压力波提供能量,使得压力波快速衰减,同时压力波受管道器壁的阻力作用而逐渐削弱,所以管道空间内释放出的压力逐渐降低,在 1.7 m 的传感器 4 测得的压力值降低至 0.18 MPa。在 PAN 粉尘中加入抑爆剂后,抑爆剂降低了 PAN 粉尘的燃烧反应速度,减少了 PAN 粉尘的爆炸参与量,使爆炸产生的反应物质减少,从而降低了管道内的压力。数据显示,60% 质量比的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 使 PAN 粉尘最大爆炸压力变为 0.1 MPa,最大爆炸压力下降率达到 78.2%。实验中采用高速摄影机采集火焰传播图像,采用基于 Roberts 算子的 MATLAB 程序,提取了粉尘火焰的边缘。通过改变火焰前缘的水平位置获得火焰传播速度,如图 8(b) 所示,爆炸初始火焰传播速度逐渐升高,在 0.75 m 附近,火焰传播速度速度达到最大,之后速度的变化开始逐渐减缓。同时可以看出,在添加不同质量比的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后混合物的最大爆炸压力及火焰传播速度都明显下降,说明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对于 PAN 粉爆炸有抑制效果,质量比为 60% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 混合物产生的最大爆炸压力和火焰传播速度下降最为明显,也验证了 2.1 节得出的结论。

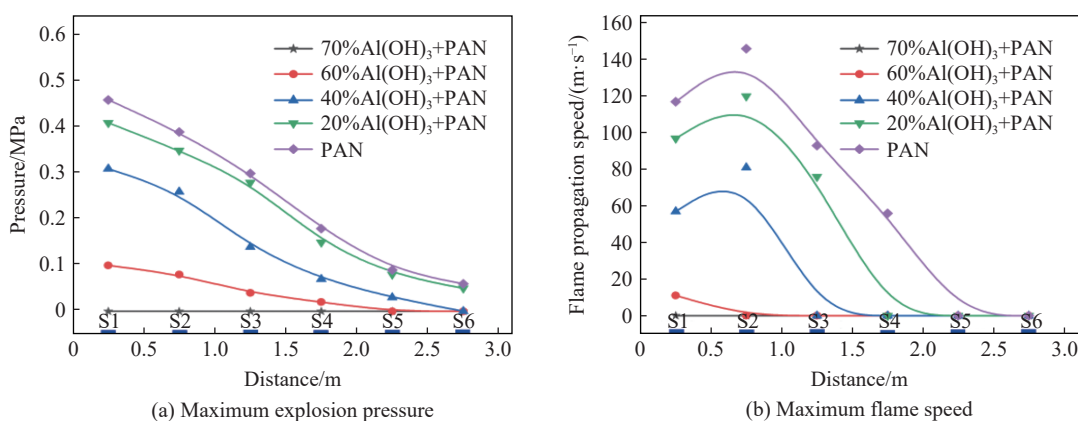


图 8 混合物爆炸压力离散图

Fig. 8 Maximum explosion pressure and maximum flame speed distributions of the mixture explosions

2.3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 含量对 PAN 粉尘爆炸火焰温度的影响

实验选用直径 25 μm 的 Pt-Pt/Rh13% 为材料制作 R 型微细热电偶,用于 PAN 粉尘爆炸火焰温度的采集。利用温度传感器记录火焰传播过程中管道内的温度,取值为火焰经过温度传感器时的最大温度值。混合物爆炸温度曲线取 6 个温度监测点的最大温度数据,有助于研究整个爆炸环境中的温度演化规律。如图 9 所示,纯 PAN 粉尘爆炸时,火焰整体温度最高,且在传感器 1 处温度达到最大值 981.5 $^{\circ}\text{C}$,随着火焰的传播,参与爆炸的 PAN 颗粒减少,另外受管壁的冷却作用和爆炸能量的辐射衰减,爆炸火焰温度逐渐降低,在传感器 6 测得的温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 。在分别添加不同含量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后,与不添加抑制剂的火焰温度变化趋势基本相同,但最高温度均明显下降,由于抑爆剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在高温下会发生热分解反应,吸收大量环境热量,所以环境温度降低。60% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能够将火焰最高温度降低至 452 $^{\circ}\text{C}$,最高火焰温度下降率达到 53.9%。结合图 7 火焰的明亮度可知,火焰越暗,火焰温度越低, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 产生的抑制效果越好。

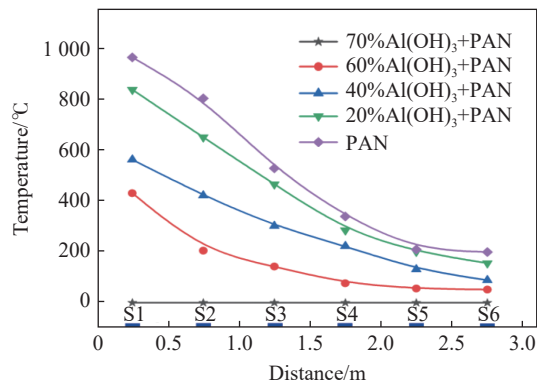


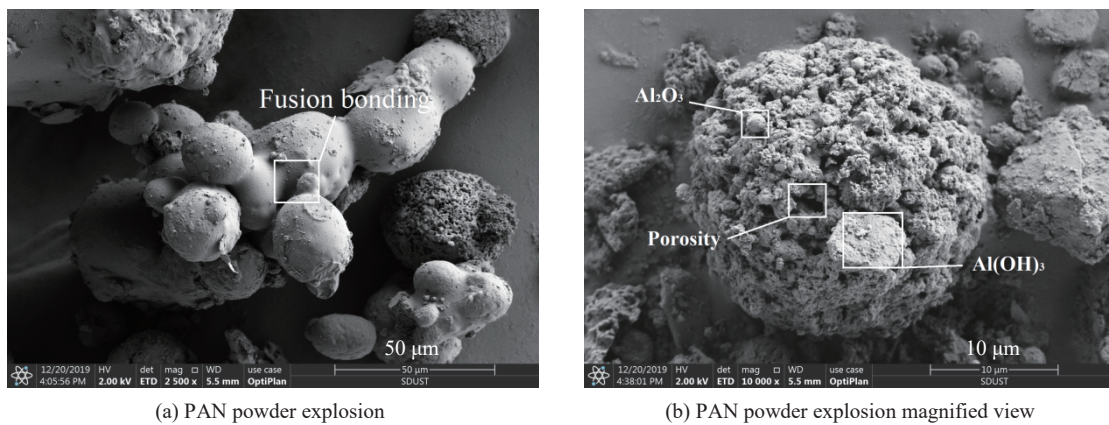
图 9 混合物爆炸温度监测结果

Fig. 9 The detected explosion temperature of the mixtures

2.4 PAN 粉尘爆炸固态产物的表征

为了从微观角度分析 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉的抑爆表现, 利用 SEM 和 FTIR 分析爆炸后的爆炸残留物的颗粒状态和官能团的变化, 分析结果可以为抑爆剂对 PAN 粉爆炸的抑爆机理提供依据。

如图 10(a) 所示, 可以看出添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 PAN 粉尘爆炸后较为完整, PAN 粉尘在高温作用下达到熔融状态, 多个颗粒发生粘连, 出现多数的未爆颗粒和爆炸不完全的颗粒。将爆炸不完全颗粒的图像放大得到图 10(b), 图 10(b) 显示颗粒表面有较为细小的球状颗粒 Al_2O_3 和块状物质 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 是因为爆炸过程中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 热解为 H_2O 和 Al_2O_3 , Al_2O_3 和未爆炸的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能够将 PAN 颗粒包覆, 阻碍外界能量对 PAN 颗粒的热对流、热辐射等加热作用, 从而抑制 PAN 粉尘的爆炸。



(a) PAN powder explosion

(b) PAN powder explosion magnified view

图 10 爆炸产物 SEM 图

Fig. 10 SEM images of the explosion products

采用 FTIR 检测爆炸前混合粉尘和爆炸后混合粉尘样品中官能团种类。在红外光谱中, 选取 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的波段。

图 11 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体抑爆剂对 PAN 粉尘抑爆的 FTIR 分析。红外光谱表明: 1600 cm^{-1} 处表现为水分子的吸收谱带, 爆炸后振动峰强度增加; 1400 cm^{-1} 附近应 $\text{Al}-\text{O}$ 的伸缩振动, 爆炸后振动峰强度增加; 3450 cm^{-1} 附近为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的羟基伸缩振动, 爆炸后 3451 、 3529 和 3621 cm^{-1} 处的振动峰消失。这是因为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在爆炸过程中参与反应, 分解生成 Al_2O_3 和 H_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的羟基减少, 水分子和 $\text{Al}-\text{O}$ 增加。

2.5 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉热分解行为的影响

分别对 PAN 粉尘、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒、PAN 粉尘与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 混合物 (40%) 进行热解实验研究, 热分析仪

设定参数中气氛条件为空气, 气体流量 20 mL/min, 升温速率为 20°C/min, 升温区间为 25~800 °C。图 12 为 PAN、Al(OH)₃ 及混合物的热重分析曲线。

PAN 粉尘燃烧爆炸反应涉及环化-脱氢反应、氧化反应和碳化反应^[27], 如图 12(a) 所示。TG 曲线显示: 在 50~290 °C 阶段, 主要发生的反应为相邻氰基间低聚环化反应; 在 290~480 °C 曲线有一个突然下降的过程, 该阶段的主要反应为环化分解和炭化反应; 在 480~800 °C 曲线趋于稳定, 对应炭渣的继续氧化分解。DSC 曲线在 310 °C 处有一个向上的放热峰, 表明在 310 °C 时分解反应最剧烈, 放出大量热。结合 PAN 粉

尘 TG-DSC 曲线可知, PAN 粉尘火焰发生发展过程为: PAN 粉尘在管道内被点燃后, PAN 颗粒经历环化-脱氢反应、氧化反应和碳化反应等 3 个燃烧反应; 燃烧反应在 310 °C 时分解反应最剧烈, 短时间内持续释放出较多热量, 使得管道内的环境温度急剧升高; 在传感器 1 处(点火源附近)采集到了 PAN 粉尘爆炸火焰的最高温度达到了 981.5 °C(如图 9 所示)。在温度上升的同时, 颗粒燃烧过程释放出的大量气体在局部空间形成压力波, 压力波后的化学反应不断为压力波提供能量, 推动压力波在管道内进行传播, 传感器 1 采集到了 PAN 粉尘爆炸最大压力为 0.48 MPa(如图 8(a) 所示)。由于反应释放的热量和生成的自由基等活性中心向四周扩散传输, 使得紧挨着的一层未燃颗粒发生燃烧反应, 形成一层新的火焰, 火焰

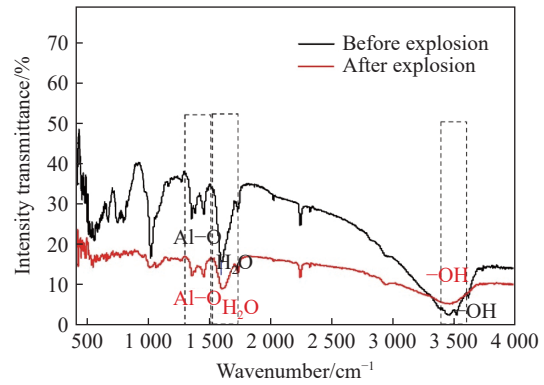


图 11 Al(OH)₃ 对 PAN 粉抑爆的 FTIR 分析
Fig. 11 FTIR analysis of the suppression effect of Al(OH)₃ on PAN powder explosion

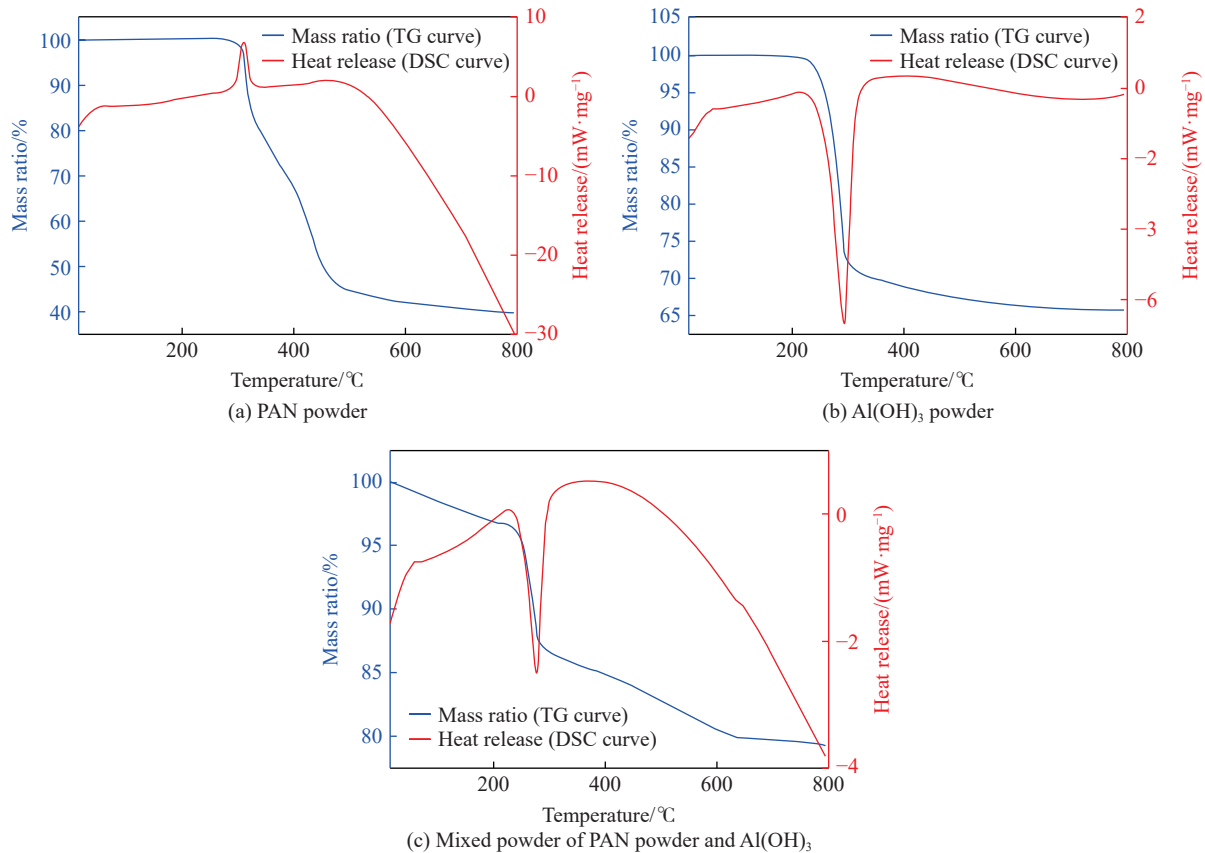


图 12 热重曲线图
Fig. 12 Thermogravimetric curves

由燃烧区向未燃区的扩散, 形成了火焰传播行为, 在传感器 1 采集到了 PAN 粉尘爆炸火焰速度为 117 m/s (如图 8(b) 所示)。火焰在管道内的传播受到压力波的相互作用、外受管壁的冷却作用和爆炸能量的辐射衰减等综合影响, 使得火焰速度、火焰温度和爆炸压力随着火焰传播距离的增加逐渐减小, 火焰在管道内传播至 1.8 m 后火焰熄灭 (图 7(a) 所示), 在传感器 4 处, 测得的火焰温度为 387 °C, 爆炸压力为 0.18 MPa, 火焰速度为 56 m/s。

研究 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 TG-DSC 曲线可以得知 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作用于 PAN 粉尘爆炸的最佳阶段。观察图 12(b) 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的热重曲线, TG 曲线显示: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 140 °C 左右开始分解, 320 °C 左右分解结束, 320~800 °C 曲线趋于平稳。DSC 曲线存在一个强烈的吸热峰, 峰值为 290 °C。图 12(c) 为 PAN 粉尘和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的混合粉体 TG-DSC 曲线。与图 12(a) 对比, 混合粉体的 TG 曲线显示: 混合粉体的失重量为 20%, 低于 PAN 粉的 60%。DSC 曲线显示: 混合粉体在 290 °C 有明显的吸热峰, 表明 290~310 °C 时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的热解吸热效率能够高于 PAN 粉尘的放热效率, 有效降低爆炸环境温度。在 310 °C 以上时, DSC 曲线出现向上的放热峰, 是由于随着反应时间的增加, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的完全反应, PAN 粉尘持续发生放热反应。所以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉的最佳抑制温度为 290~310 °C, 另外, 要想抑制 PAN 粉的爆炸, 要达到较高的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的掺入量, 使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的热解吸热作用能够降低环境温度至临界爆炸温度以下^[28]。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在爆炸反应中起到吸热降温作用, 结合爆炸产物的 SEM 和 FTIR 分析, 可以看出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和金属氧化物 Al_2O_3 对 PAN 颗粒的包覆作用也能够起到抑爆作用, 另外由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 反应生成 H_2O , 在高温作用下 H_2O 气化, 形成的水蒸气也能够占用一部分氧气空间, 在爆炸过程中起到气体惰化作用。

2.6 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉的爆炸抑制机制

综合 SEM、FTIR 和热重分析, 可以得出: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体抑爆剂在 PAN 粉爆炸抑爆过程中存在物理抑制和化学抑制的协同作用。

物理抑制作用有以下 3 方面。(1) 物理包覆作用: 在爆炸过程中, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体抑爆剂在抑爆过程中的包覆作用分为两个, 首先受外力破碎分离, 颗粒嵌入或附着在爆炸颗粒表面, 对爆炸颗粒进行包覆, 减少和隔绝外界对爆炸颗粒的热对流、热辐射等; 其次少量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 生成金属氧化物 Al_2O_3 , 附着在爆炸颗粒表面, 对爆炸颗粒进行包覆。(2) 物理吸热降温作用: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 热解过程吸收大量热量, 生成的产物 H_2O 气化过程也吸收大量的热, 有效降低环境温度。(3) 气体惰化作用: 抑爆剂在爆炸过程中生成的 H_2O , 在爆炸环境中蒸发成水蒸气, 会占有一部分爆炸空间, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的热分解反应产生的气化水蒸气在有限环境中与氧气争夺空间, 起到降低爆炸环境中氧浓度的作用。

化学抑制作用体现在以下方面: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体颗粒进入燃烧爆炸火焰区后可发生均相与非均相化学反应, 能与燃烧爆炸链式反应过程中的自由基进行多次链反应, 这些反应消耗了维持燃烧爆炸连锁反应的关键自由基 $\cdot\text{O}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 减少了自由基 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}$ 之间的放热反应, 从而抑制了燃烧爆炸反应。

3 结 论

利用透明管道爆炸传播测试系统, 研究不同含量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉火焰传播行为的影响, 分析抑制剂作用机理, 研究结论如下:

(1) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉火焰传播有明显抑制效果, 在一定范围内, 添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的含量越大, 对 PAN 粉抑制效果越好, 当添加质量比为 60% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 时, PAN 粉尘不能完全燃烧;

(2) 对混合物粉尘的热重分析实验发现, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉尘的最佳抑制温度区间为 290~310 °C, 较高的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 掺入量, 能够利用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的热解吸热作用将环境温度降低至临界爆炸温度以下, 从而中断爆炸反应, 起到抑爆作用;

(3) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PAN 粉尘燃烧的抑制机制包括物理抑制和化学抑制; 物理抑制包括包覆、吸热降温、气体惰化 3 种方式; 化学抑制主要通过消耗维持燃烧爆炸连锁反应的关键自由基 $\cdot\text{O}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 减少了自由基 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}$ 之间的放热反应。

参考文献:

- [1] 多英全, 刘垚楠, 胡馨升. 2009~2013 年我国粉尘爆炸事故统计分析研究 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2015, 11(2): 186–190. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2015.02.030.
DUO Y Q, LIU Y N, HU X S. Statistical analysis on dust explosion accidents occurring in China during 2009–2013 [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2015, 11(2): 186–190. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2015.02.030.
- [2] 钱松. 粉尘爆炸事故的统计数据分析 [J]. *电气防爆*, 2018(3): 1–3; 6. DOI: 10.14023/j.cnki.dqfb.2018.03.001.
QIAN S. Statistical analysis of dust explosion accidents [J]. *Electric Explosion Protection*, 2018(3): 1–3; 6. DOI: 10.14023/j.cnki.dqfb.2018.03.001.
- [3] 刘贞堂, 周西方, 林松, 等. 我国工业粉尘爆炸事故统计及趋势分析 [J]. *消防科学与技术*, 2020, 39(6): 879–882. DOI: 10.3969/j.issn.1009-0029.2020.06.039.
LIU Z T, ZHOU X F, LIN S, et al. Statistics and trend analysis of industrial dust explosion accidents in China [J]. *Fire Science and Technology*, 2020, 39(6): 879–882. DOI: 10.3969/j.issn.1009-0029.2020.06.039.
- [4] 覃小玲, 李晓泉. 粮食粉尘爆炸事故统计分析 [J]. *工业安全与环保*, 2020, 46(5): 78–82. DOI: 10.3969/j.issn.1001-425X.2020.05.018.
QIN X L, LI X Q. Statistical analysis of accidents in grain dust explosion [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2020, 46(5): 78–82. DOI: 10.3969/j.issn.1001-425X.2020.05.018.
- [5] 刘静如, 张帆, 徐伟, 等. 化工粉尘爆炸事故原因分析 [J]. *安全、健康和环境*, 2015, 15(11): 1–3. DOI: 10.3969/j.issn.1672-7932.2015.11.001.
LIU J R, ZHANG F, XU W, et al. Analysis of the causes of chemical dust explosion accidents [J]. *Safety, Health & Environment*, 2015, 15(11): 1–3. DOI: 10.3969/j.issn.1672-7932.2015.11.001.
- [6] 刘彦. 解读十年粉尘爆炸数据 [J]. *中国消防*, 2015(13): 34–35.
- [7] 王玉杰, 陈曦, 陈先锋, 等. 碳酸氢钠粉体粒径对铝粉火焰传播特性的影响 [J]. *中国安全科学学报*, 2016, 26(3): 53–58. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2016.03.009.
WANG Y J, CHEN X, CHEN X F, et al. Effect of sodium bicarbonate particle size on characteristics of aluminum dust flame propagation [J]. *China Safety Science Journal*, 2016, 26(3): 53–58. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2016.03.009.
- [8] 谢波, 王克全. 工业粉尘爆炸抑制技术研究现状及存在的问题 [J]. *矿业安全与环保*, 2000, 27(1): 13–15, 20. DOI: 10.3969/j.issn.1008-4495.2000.01.005.
XIE B, WANG K Q. Study status of industrial dust explosion suppression techniques and existent problems [J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2000, 27(1): 13–15, 20. DOI: 10.3969/j.issn.1008-4495.2000.01.005.
- [9] 唐文文, 陈先锋, 牛奕, 等. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 SiO_2 粉体对铝粉火焰传播特性的影响 [J]. *中国安全科学学报*, 2017, 27(8): 44–49. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2017.08.008.
TANG W W, CHEN X F, NIU Y, et al. Effects of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and SiO_2 powder on propagation characteristics of aluminum dust flame [J]. *China Safety Science Journal*, 2017, 27(8): 44–49. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2017.08.008.
- [10] YUASA S, ZHU Y, SOGO S. Ignition and combustion of aluminum in oxygen/nitrogen mixture streams [J]. *Combustion and Flame*, 1997, 108(4): 387–390. DOI: 10.1016/0010-2180(95)00104-2.
- [11] GORDON S, MCBRIDE B J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations: NASA SP-273 [R]. Springfield: NASA, 1976.
- [12] AMYOTTE P R, ECKHOFF R K. Dust explosion causation, prevention and mitigation: an overview [J]. *Journal of Chemical Health and Safety*, 2010, 17(1): 15–28. DOI: 10.1016/j.jchas.2009.05.002.
- [13] 员亚龙, 陈先锋, 袁必和, 等. 聚磷酸铵对糖粉火焰传播特性的影响研究 [J]. *中国安全科学学报*, 2019, 29(11): 71–76. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2019.11.012.
YUAN Y L, CHEN X F, YUAN B H, et al. Effects of ammonium polyphosphate on flame propagation characteristics of sugar dust [J]. *China Safety Science Journal*, 2019, 29(11): 71–76. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2019.11.012.
- [14] 覃小玲, 李晓泉. 惰性粉体对蔗糖粉尘最小点火能的影响研究 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2019, 15(11): 72–77. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2019.11.011.
QIN X L, LI X Q. Research on the influence of inert powder on the minimum ignition energy of sucrose dust [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2019, 15(11): 72–77. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2019.11.011.

- [15] GIERAS M. Studies on process of dust explosion suppression by water spray [J]. *Archivum Combustionis*, 2011, 31(1/2): 63–77.
- [16] 苏爱玲. 阻燃剂氢氧化铝生产方法及性能研究 [J]. *河南化工*, 2012, 29(5): 17–19. DOI: 10.3969/j.issn.1003-3467.2012.05.027.
SU A L. Production method and application performance research of $\text{Al}(\text{OH})_3$ flame retardant [J]. *Henan Chemical Industry*, 2012, 29(5): 17–19. DOI: 10.3969/j.issn.1003-3467.2012.05.027.
- [17] 张跃, 陈英斌, 刘建武, 等. 聚丙烯腈基碳纤维的研究进展 [J]. *纤维复合材料*, 2009, 26(1): 7–10. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6423.2009.01.002.
ZHANG Y, CHEN Y B, LIU J W, et al. Research development of PAN-based carbon fibers [J]. *Fiber Composites*, 2009, 26(1): 7–10. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6423.2009.01.002.
- [18] 李青山, 沈新元. 腈纶生产工学 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2000.
- [19] 张顺, 陈洞, 刘杰, 等. 带型聚丙烯腈纤维制备及其预氧化反应特性研究 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(12): 156–159.
ZHANG S, CHEN D, LIU J, et al. Preparation and pre-oxidation characteristics of strip polyacrylonitrile fiber [J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(12): 156–159.
- [20] 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. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.031.
- [21] 余明高, 王天政, 游浩. 粉体材料热特性对瓦斯抑爆效果影响的研究 [J]. *煤炭学报*, 2012, 37(5): 830–835. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2012.05.025.
YU M G, WANG T Z, YOU H. Study on gas explosion suppression influence of thermal properties of powder [J]. *Journal of China Coal Society*, 2012, 37(5): 830–835. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2012.05.025.
- [22] GE J, XU K L, ZHENG X, et al. The main challenges of safety science [J]. *Safety Science*, 2019, 118: 119–125. DOI: 10.1016/j.ssci.2019.05.006.
- [23] LIU B, ZHANG Y S, ZHANG Y Y, et al. Experimental study on multiple explosions during the development and utilization of oil shale dust [J]. *Shock and Vibration*, 2019, 2019: 8679724. DOI: 10.1155/2019/8679724.
- [24] CHEN S K, XU K L, ZHENG X, et al. Linear and nonlinear analyses of normal and fatigue heart rate variability signals for miners in high-altitude and cold areas [J]. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 2020, 196: 105667. DOI: 10.1016/j.cmpb.2020.105667.
- [25] CHEN J S, ZHU L J, XIANG Y Z, et al. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic performance of novel amorphous NiP/H β catalyst for n-hexane isomerization [J]. *Catalysts*, 2020, 10(7): 811. DOI: 10.3390/catal10070811.
- [26] YAO X W, HU Y L, GE J, et al. A comprehensive study on influence of operating parameters on agglomeration of ashes during biomass gasification in a laboratory-scale gasification system [J]. *Fuel*, 2020, 276: 118083. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118083.
- [27] YUAN B H, FAN A, YANG M, et al. The effects of graphene on the flammability and fire behavior of intumescent flame retardant polypropylene composites at different flame scenarios [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 143: 42–56. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.06.015.
- [28] 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.

(责任编辑 王小飞)