

DOI: 10.11883/bzycj-2023-0263

## 镁铝水滑石抑制聚乙烯粉尘爆炸特性与机理\*

纪文涛<sup>1,2,3</sup>, 郭潇潇<sup>1,2,3</sup>, 陈志滔<sup>1,2,3</sup>, 蔡冲冲<sup>1,2,3</sup>, 王燕<sup>1,2,3</sup>

- 河南理工大学安全科学与工程学院, 河南 焦作 454000;
- 河南省燃爆动力灾害预警与应急工程技术研究中心, 河南 焦作 454000;
- 河南理工大学煤炭安全生产与清洁利用省部共建协同创新中心, 河南 焦作 454000)

**摘要:** 为寻求新型、清洁、高效的聚乙烯粉尘爆炸抑制剂, 将镁铝水滑石用于聚乙烯粉尘爆炸抑制, 并从爆炸超压和最低着火温度两方面, 分析了镁铝水滑石抑制聚乙烯粉尘爆炸特性, 并与氢氧化铝、氢氧化镁进行对比。结果表明, 镁铝水滑石对聚乙烯粉尘爆炸超压和最低着火温度的抑制作用均优于氢氧化铝和氢氧化镁。在爆炸超压的抑制方面, 在抑制比为2时, 镁铝水滑石可完全抑制聚乙烯粉尘爆炸, 而氢氧化铝和氢氧化镁对聚乙烯达到完全抑爆所需的抑制比分别为4和5。最低着火温度的抑制方面, 抑制比为1时, 镁铝水滑石可使聚乙烯粉尘的最低着火温度提高290℃, 大于氢氧化铝的260℃和氢氧化镁的250℃。此外, 结合镁铝水滑石的热解特性及红外光谱, 从物理作用和化学作用两个方面对聚乙烯粉尘爆炸的抑制机理进行分析, 揭示了阻断爆炸反应的进程。

**关键词:** 镁铝水滑石; 聚乙烯; 抑爆特性; 最低着火温度

中图分类号: O389; X937

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

## Suppression characteristics and mechanism of polyethylene dust explosion by Mg-Al hydrotalcite

Ji Wentao<sup>1,2,3</sup>, Guo Xiaoxiao<sup>1,2,3</sup>, Chen Zhitao<sup>1,2,3</sup>, Cai Chongchong<sup>1,2,3</sup>, Wang Yan<sup>1,2,3</sup>

- College of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China;
- Explosion Dynamic Disaster Early Warning and Emergency Engineering Technology Research Center of Henan Province, Jiaozuo 454000, Henan, China;
- Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean High Efficiency Utilization, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China)

**Abstract:** In order to find a new, clean and efficient inhibitor of PE dust explosion, the Mg-Al hydrotalcite was used to inhibit PE dust explosion by using standard 20 L spherical explosion test system and minimum ignition temperature test system of dust cloud. The inhibition properties of Mg-Al hydrotalcite for PE dust explosion are analyzed from the aspects of explosion overpressure and minimum ignition temperature, and are compared with aluminum hydroxide and magnesium hydroxide. The results showed that the inhibition effect of Mg-Al hydrotalcite on explosion overpressure and minimum ignition temperature of polyethylene dust is superior to that of aluminum hydroxide and magnesium hydroxide. In terms of explosion overpressure, when the inhibition ratio is 2, Mg-Al hydrotalcite can completely inhibit the explosion of polyethylene dust, while the

\* 收稿日期: 2023-08-02; 修回日期: 2023-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(52374197); 国家重点研发计划“重大自然灾害防控与公共安全”重点专项(2022YFC3080700); 河南省优秀青年科学基金项目(212300410042)

第一作者: 纪文涛(1989—), 男, 博士, 副教授, [jiwentao@hpu.edu.cn](mailto:jiwentao@hpu.edu.cn)

通信作者: 王燕(1982—), 女, 博士, 教授, [yanwang@hpu.edu.cn](mailto:yanwang@hpu.edu.cn)

inhibition ratios required for aluminum hydroxide and magnesium hydroxide to achieve complete explosion suppression of polyethylene are 4 and 5 respectively. With the increase of inhibition ratio, the maximum explosion pressure rise rate of polyethylene dust decreased. The inhibition effect of Mg-Al hydrotalcite on the explosion pressure rise rate of polyethylene dust is also better than that of aluminum hydroxide and magnesium hydroxide. In terms of minimum ignition temperature, when the inhibition ratio was 1, Mg-Al hydrotalcite increased the minimum ignition temperature of polyethylene dust to 710 °C, which was 290 °C higher than that of pure polyethylene dust. Under the same conditions, aluminum hydroxide and magnesium hydroxide can increase the minimum ignition temperature of polyethylene dust by 260 °C and 250 °C respectively. Therefore, the inhibition effect of Mg-Al hydrotalcite on the minimum ignition temperature of polyethylene is also greater than that of aluminum hydroxide and magnesium hydroxide. In addition, the inhibition mechanism of Mg-Al hydrotalcite on polyethylene dust explosion was analyzed based on its pyrolysis characteristics and infrared spectra. The physical effect is mainly realized by absorbing heat from the reaction system and diluting the oxygen concentration. The chemical action is mainly achieved by the pyrolysis products carbon dioxide and water participating in and blocking the polyethylene explosion chain reaction.

**Keywords:** Mg-Al hydrotalcite; polyethylene; explosion suppression characteristic; minimum ignition temperature

聚乙烯作为一种由乙烯聚合而成的高分子材料,被广泛应用于工业、农业及日常生活中<sup>[1-4]</sup>。在聚乙烯生产过程中(如造粒、干燥、气力输送、卸料等环节)极易形成高浓度聚乙烯粉尘云<sup>[5]</sup>,存在较高爆炸风险。目前,国内外学者们已对不同粒径、质量浓度以及可燃气体等因素影响下的聚乙烯粉尘爆炸特性进行了研究,发现聚乙烯粉尘爆炸机理复杂,爆炸危险性高<sup>[6-10]</sup>,一旦发生爆炸事故将造成严重的人员伤亡和财产损失。例如,2002年辽阳石化烯烃厂聚乙烯装置改扩建过程中发生聚乙烯粉尘爆炸事故,导致8人死亡、19人受伤。2003年美国北卡罗来纳州一个生产合成橡胶药物传递原件的制药厂发生聚乙烯粉尘爆炸事故,造成6人死亡、38人受伤。因此开展相应的聚乙烯粉尘爆炸防治技术研究具有重要意义。

爆炸抑制技术因其积极、高效的爆炸防治效果,成为目前最为常用的爆炸防治技术之一。该技术的关键在于抑爆剂性能。粉体抑爆剂由于储运方便、经济高效而被广泛关注<sup>[11-13]</sup>。目前,研究人员已经开展了大量关于粉体抑爆剂抑制聚乙烯粉尘爆炸方面的研究。Zhang等<sup>[14]</sup>通过采用哈特曼管实验装置对比研究了化学抑制剂 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和物理抑制剂SiC对聚乙烯粉尘爆炸的抑制效果,并分析了两者的抑制机理。Wang等<sup>[15]</sup>实验研究了 $\text{NaHCO}_3$ 对聚乙烯粉尘的爆炸特性参数以及火焰传播行为的影响,发现 $\text{NaHCO}_3$ 粉末能有效抑制聚乙烯粉尘爆炸。Lin等<sup>[16]</sup>采用立式透明石英管爆炸装置,研究了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末对聚乙烯粉尘爆炸火焰传播的抑制作用及其机理。Addai等<sup>[17]</sup>通过实验研究发现物理抑制剂如MgO、沙子等可有效降低聚乙烯粉尘活性,MgO具有更好的惰化效果。上述抑爆剂均可在一定程度上抑制聚乙烯粉尘爆炸,但在使用过程中还存在性能有限、释放有毒有害气体<sup>[18]</sup>、易潮解团聚等问题<sup>[19-20]</sup>。因此寻求新型、清洁、高效的粉体抑爆剂是目前研究的热点。

镁铝水滑石是一种具有层间离子的层状双金属氢氧化物,如图1所示。由于其独特的结构和性质<sup>[21]</sup>,镁铝水滑石在水处理、催化与光催化、生物、农业、传感<sup>[22-27]</sup>等领域有着广泛应用。此外,高温下镁铝水滑石受热分解生成的金属氧化物能促进基体的催化碳化,形成物理屏障<sup>[28]</sup>,进而起到隔绝空气的目的,因此它还通常被用作固体材料的阻燃剂。粉尘爆炸的本质是粉末状固体材料的快速燃烧,因此从阻燃的角度分析,镁铝水滑石应具有一定的粉尘爆炸抑制潜力。但是粉尘爆炸比固体材料燃烧更快速、更

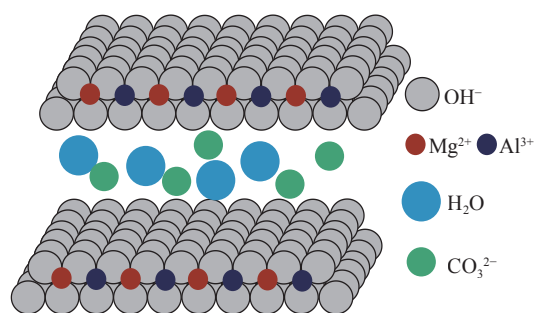


图1 镁铝水滑石结构图

Fig. 1 Structure diagram of Mg-Al hydrotalcite

剧烈, 镁铝水滑石抑制粉尘爆炸是否有效还有待验证。目前, 已有研究人员开展了和镁铝水滑石相似分子组成的氢氧化镁和氢氧化铝对粉尘的抑爆实验。Huang 等<sup>[29]</sup>研究了不同粒径和质量分数的超细氢氧化镁对木粉爆炸火焰的抑制作用, 发现氢氧化镁粉体对木尘爆炸火焰有明显的抑制作用。Zhang 等<sup>[30]</sup>研究了纳米氢氧化铝泡沫的阻燃抑烟性能, 阐明了纳米氢氧化铝泡沫的防火灭火机理。Wang 等<sup>[31]</sup>研究了氢氧化铝和氢氧化镁对镁铝合金粉尘爆炸的抑制作用, 发现提高氢氧化铝和氢氧化镁的质量分数, 可以有效降低爆燃火焰高度、火焰传播速度和爆燃压力。另外, 也有学者利用氢氧化镁和氢氧化铝对粉尘爆炸进行了研究<sup>[32-34]</sup>。上述研究表明氢氧化镁、氢氧化铝具有良好的吸热性能, 而且分解产生的氧化物可以附着在粉尘颗粒表面阻碍热传导, 进而起到降低火焰温度, 削弱爆炸强度的作用, 展现了良好的抑爆性能。由于镁铝水滑石的分子组成与氢氧化镁和氢氧化铝相似, 且高温下热解也具有吸热性能, 并能热解出 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物<sup>[35]</sup>, 因此从该角度分析, 镁铝水滑石应具有一定的粉尘爆炸抑制效果。但是目前关于镁铝水滑石抑制粉尘爆炸的研究较少, 相关性能和机理还不清楚。

基于此, 本文中以聚乙烯粉尘爆炸灾害防治为工业背景, 开展镁铝水滑石抑制聚乙烯粉尘爆炸特性和机理研究, 主要分析镁铝水滑石作用下聚乙烯粉尘爆炸最大爆炸压力、最大爆炸压力上升速率、最低着火温度等参数变化规律, 在此基础之上, 结合镁铝水滑石的物理化学性质来分析其抑爆机理, 同时与相似分子组成的氢氧化镁、氢氧化铝抑制聚乙烯粉尘爆炸特性作对比。研究成果一方面可为聚乙烯粉尘爆炸灾害防治提供参考和依据, 另一方面可为新型、清洁、高效抑爆剂的研发提供新思路。

## 1 实验装置与材料

### 1.1 实验装置

实验采用标准 20 L 球形爆炸装置测试抑爆粉体作用下聚乙烯粉尘爆炸超压, 该装置符合 GB/T 16426—1996《粉尘云最大爆炸压力和最大压力上升速率测定方法》标准的要求<sup>[36]</sup>。如图 2 所示, 标准 20 L 球形爆炸装置主要包括喷粉系统、点火系统、球形爆炸室、控制系统及数据采集系统。依据国标要求<sup>[36]</sup>, 实验采用 10 kJ 化学点火能点火, 点火延迟时间为 60 ms, 喷粉压力为 2 MPa。为确保实验结果的准确性和科学性, 每组实验至少重复 3 次。

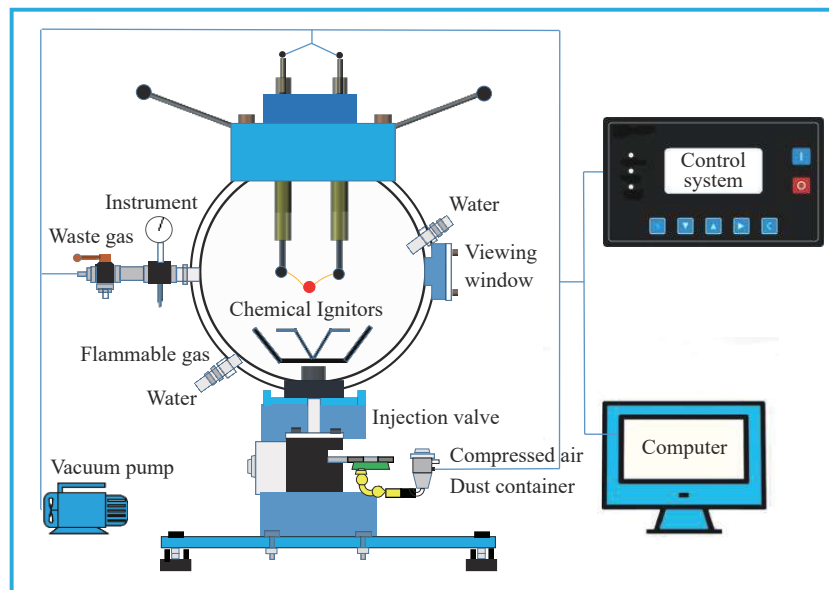


图 2 20 L 球形爆炸装置示意图

Fig. 2 Diagram of 20 L spherical explosion test system

实验采用的粉尘云最低着火温度测试装置符合 GB/T 16429—1996《粉尘云最低着火温度测定方法》<sup>[37]</sup>, 如图 3 所示, 主要包括喷粉系统和温控系统。根据国标要求<sup>[37]</sup>, 实验设置喷粉压力为 0.05 MPa, 温度梯度设置为 10 °C。通过金属抛光板观察容器内部点火的发生与否, 发生点火的最低温度被视为最低着火温度。

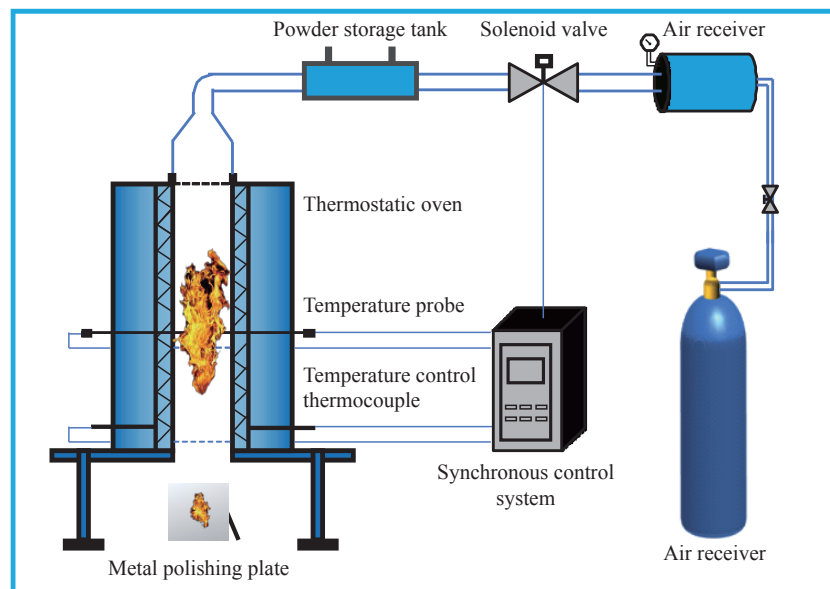
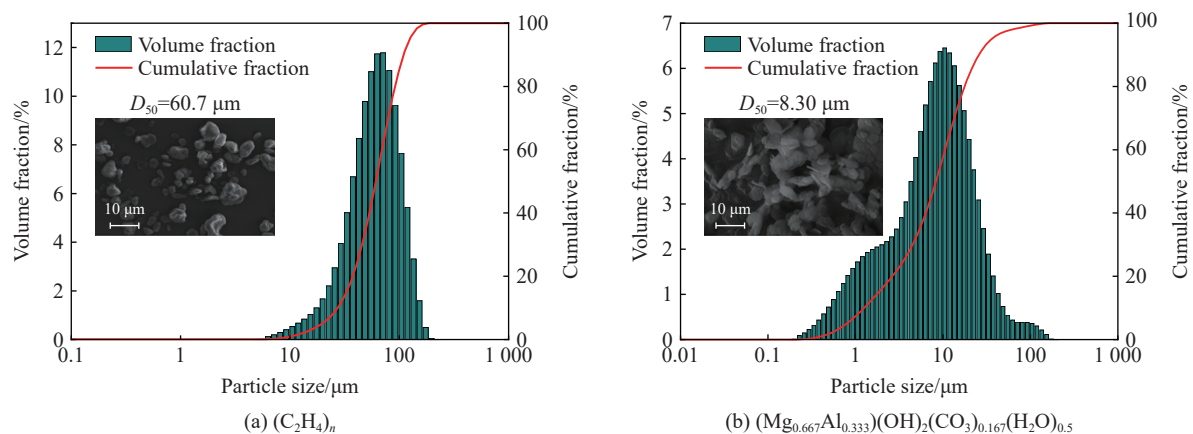


图 3 粉尘云最低着火温度测试装置

Fig. 3 Minimum ignition temperature test system of dust cloud

## 1.2 实验材料

实验中使用的聚乙烯粉尘由江苏豪胜塑料有限公司提供, 镁铝水滑石、氢氧化铝及氢氧化镁均由山东优索化工科技有限公司提供。选用的聚乙烯粉尘粒径和工业实际生产过程中形成的聚乙烯粉尘粒径一致。由于抑爆效果和抑爆粉体粒径相关, 为了避免粒径差异对抑爆性能的影响, 通过研磨调整粒径并检测粒径分布; 为进一步观察其表面形态, 了解其结构特征, 对 4 种粉体进行扫描电镜, 其粒径分布和扫描电镜如图 4 所示。由图 4 可知, 聚乙烯、镁铝水滑石和氢氧化铝及氢氧化镁的中位粒径  $D_{50}$  分别为 60.7、8.30、7.92 和 8.32  $\mu\text{m}$ 。镁铝水滑石、氢氧化铝、氢氧化镁这 3 种抑爆粉体的粒径分布基本一致, 进而避免了粒径差异对抑爆性能的影响。聚乙烯粉尘颗粒表面光滑, 分散均匀。镁铝水滑石粉体为不规则的六边形片状结构, 分散性相对较差。氢氧化铝和氢氧化镁的结构特征相似, 都为块状结构, 表面粗糙, 大小分布不均匀。



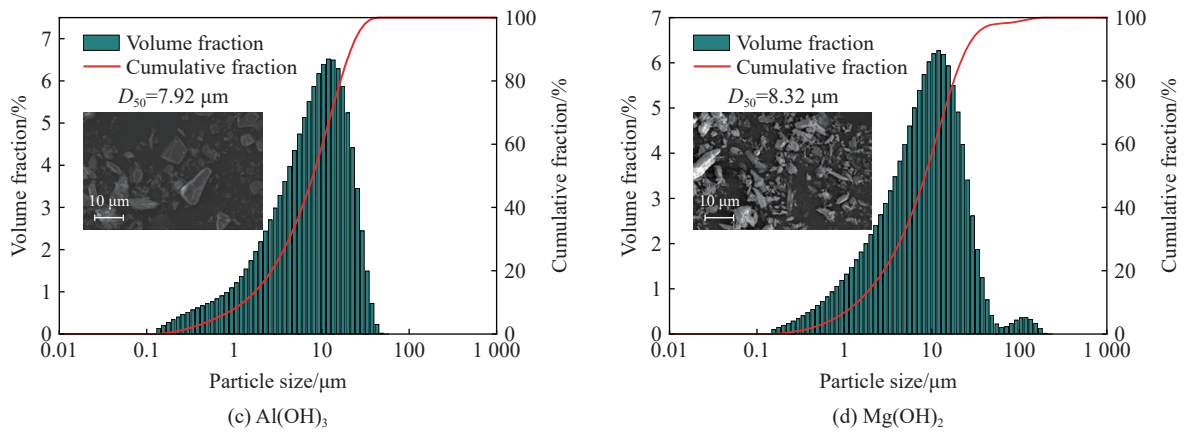


图 4 4 种粉体的粒径分布及扫描电镜图

Fig. 4 Particle size distribution and scanning electron microscopy of four powders

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 抑爆剂对聚乙烯粉尘爆炸超压的影响

作为对照和参考,实验首先对不同质量浓度聚乙烯粉尘爆炸超压进行了测量,结果如图 5 所示。由图 5 可知,聚乙烯粉尘的最大爆炸压力  $p_{\max}$  和爆炸压力的最大上升速率  $(dp/dt)_{\max}$  均随粉尘质量浓度的提高呈现先增大后减小的趋势,当聚乙烯粉尘质量浓度为  $300 \text{ g/m}^3$  时,爆炸压力和爆炸压力上升速率均达到最大值,分别为  $0.65 \text{ MPa}$  和  $22.46 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 。因此,抑爆实验中均选用  $300 \text{ g/m}^3$  的聚乙烯粉尘作为抑爆对象。

以  $300 \text{ g/m}^3$  聚乙烯粉尘为抑爆对象,对不同抑爆粉体质量浓度下聚乙烯粉尘的爆炸压力和爆炸压力上升速率进行了测量。为了便于对比分析镁铝水滑石、氢氧化铝和氢氧化镁等 3 种抑爆粉体对聚乙烯粉尘爆炸的抑制性能,特定义

无量纲参数抑制比为抑爆粉体与抑爆对象聚乙烯粉体的质量比,用符号  $\lambda$  表示,得到聚乙烯粉尘爆炸超压随抑制比的变化规律,如图 6~7 所示。

图 6 为 3 种抑爆粉体作用下聚乙烯粉尘最大爆炸压力  $p_{\max}$  随抑制比的变化规律。由图 6 可以看出,随着抑制比的不断增大,聚乙烯粉尘的最大爆炸压力逐渐减小。当抑制比为 1 时,在镁铝水滑石、氢氧化铝和氢氧化镁作用下,聚乙烯粉尘的最大爆炸压力分别为  $0.45$ 、 $0.46$  和  $0.49 \text{ MPa}$ ,较纯聚乙烯粉尘最大爆炸压力分别下降了  $30.13\%$ 、 $28.43\%$ 、 $24.62\%$ 。此时三者的抑爆性能差距较小,结合 3 种抑爆粉的扫描电镜可知,这可能是由于镁铝水滑石相对较差的分散性影响了其与聚乙烯粉体的充分混合,阻碍了其抑制性能的发挥。依据 EN 14034-3<sup>[38]</sup> 中规定容器中爆炸压力  $p_{\text{ex}} \geq p_{\text{ig}} + 0.05 \text{ MPa}$  时,可认为容器内粉尘发生了爆炸,本实验中  $p_{\text{ig}} \approx 0.10 \text{ MPa}$ ,因此将  $0.15 \text{ MPa}$  设为临界值,低于  $0.15 \text{ MPa}$  视为完全抑爆。由图 6 可知,随着抑制比的不断增大,镁铝水滑石的抑爆优势快速凸显,并在抑制比为 2 时实现完全抑爆,而氢氧化铝和氢氧化镁分别在抑制比为 4 和 5 时才能达到完全抑爆。由此可推断,相同抑制比条件下镁铝水滑石对聚乙烯粉尘爆炸压力的抑制性能优于氢氧化铝和氢氧化镁。

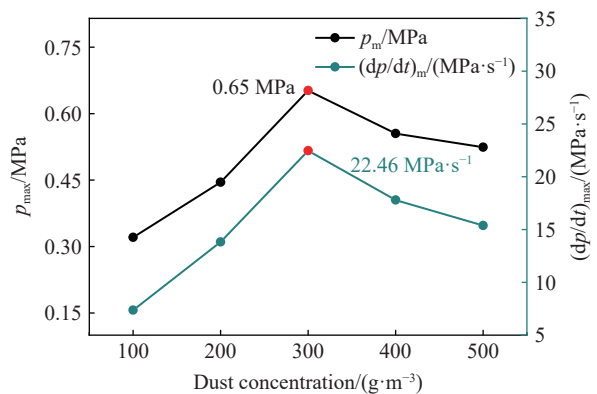


图 5 聚乙烯爆炸超压随粉尘质量浓度的变化规律

Fig. 5 Variation of polyethylene explosion overpressure with dust mass concentration

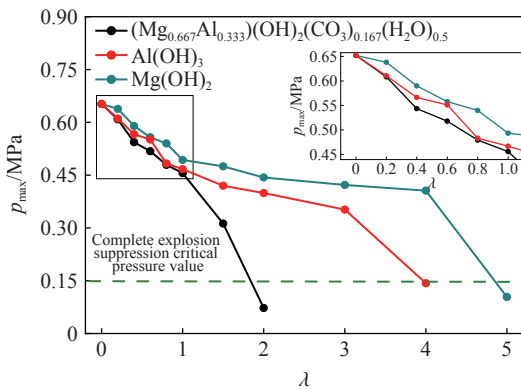


图 6 3 种抑爆粉体作用下聚乙烯粉尘最大爆炸压力随抑制比的变化规律

Fig. 6 Variation of the maximum explosion pressure of polyethylene dust with inhibition ratio under the action of three kinds of explosion suppression powders

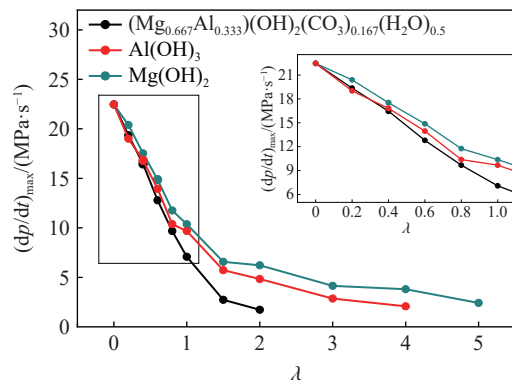


图 7 3 种抑爆粉体作用下聚乙烯粉尘最大爆炸压力上升速率随抑制比的变化规律

Fig. 7 Variation of the maximum explosion pressure rise rate of polyethylene dust with inhibition ratio under the action of three explosion suppression powders

图 7 所示为 3 种抑爆粉体作用下聚乙烯粉尘最大爆炸压力上升速率  $(dp/dt)_{\max}$  随抑制比变化规律。从图 7 可以看出, 抑爆粉体作用下聚乙烯粉尘最大爆炸压力上升速率呈现与爆炸压力相似的规律, 即聚乙烯粉尘最大爆炸压力上升速率随抑制比的增大逐渐减小。当抑制比为 1 时, 在镁铝水滑石、氢氧化铝、氢氧化镁作用下聚乙烯粉尘的最大爆炸压力的上升速率分别为 7.08、9.68 和 10.37 MPa/s, 较纯聚乙烯粉尘最大爆炸压力上升速率分别下降了 68.46%、56.92% 和 53.85%, 下降幅度高于最大爆炸压力降幅, 即 3 种抑爆粉体对聚乙烯粉尘爆炸压力上升速率的抑制效果优于爆炸压力的抑制效果。相同抑制比下, 镁铝水滑石导致聚乙烯粉尘的最大爆炸压力上升速率降幅最大, 即镁铝水滑石对聚乙烯粉尘最大爆炸压力上升速率的抑制性能同样优于氢氧化铝和氢氧化镁的。

## 2.2 抑爆剂对聚乙烯粉尘最低着火温度的影响

根据 GB/T 16429—1996《粉尘云最低着火温度测定方法》<sup>[37]</sup> 要求及相关文献调研结果, 以  $200 \text{ g/m}^3$  的质量浓度跨度对聚乙烯粉尘最低着火温度  $t_{i,\min}$  进行测试, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 随着聚乙烯粉尘质量浓度从  $600 \text{ g/m}^3$  增大到  $1400 \text{ g/m}^3$ , 聚乙烯粉尘的最低着火温度先减小后增大。当聚乙烯粉尘质量浓度为  $1000 \text{ g/m}^3$  时, 聚乙烯粉尘的最低着火温度最小, 为  $460 \text{ }^\circ\text{C}$ 。因此, 选取质量浓度为  $1000 \text{ g/m}^3$  的聚乙烯粉尘作为试验介质, 对不同抑制比下聚乙烯粉尘的最低着火温度进行了测试, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 3 种不同抑爆粉作用下, 聚乙烯粉尘的最低着火温度均随着抑制比的增大呈线性增

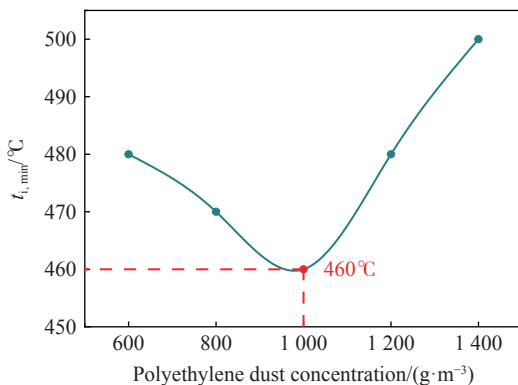


图 8 聚乙烯粉尘最低着火温度随粉尘质量浓度变化规律图

Fig. 8 Variation of minimum ignition temperature of polyethylene dust with dust mass concentration

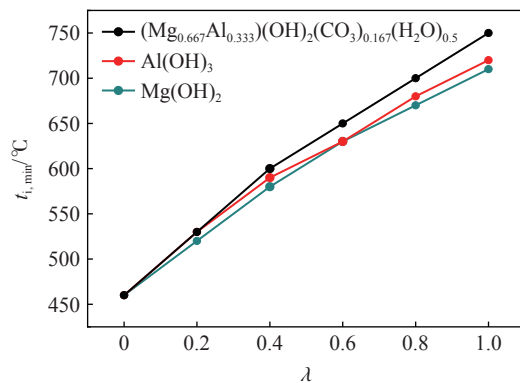


图 9 3 种抑爆粉体作用下聚乙烯粉尘最低着火温度随抑制比变化规律

Fig. 9 Variation of minimum ignition temperature of polyethylene dust with inhibition ratio under the action of three explosion suppression powders

大。当抑制比为 1 时, 在镁铝水滑石、氢氧化铝和氢氧化镁作用下聚乙烯的最低着火温度分别从 460 °C 增大至 750、720 和 710 °C, 增幅分别为 63.04%、56.52% 和 54.34%, 即镁铝水滑石对聚乙烯粉尘的最低着火温度具有最优的抑制性能。但是这 3 种抑爆粉体对聚乙烯粉尘的最低着火温度的抑制性能差异不大, 这可能是由于最低着火温度测试系统为半开放空间, 镁铝水滑石热解生成的二氧化碳气体无法积聚, 从而使得其抑爆优势不太明显。

### 2.3 抑爆机理分析

由上述分析可知, 镁铝水滑石对聚乙烯粉尘爆炸具有良好的抑制性能, 且优于氢氧化铝和氢氧化镁, 其原因和机理可以从物理作用和化学作用两个方面进行分析。

#### 2.3.1 物理作用

图 10 中给出了氢氧化铝、氢氧化镁和镁铝水滑石粉体的热重 TG(thermo gravimetric)测试曲线和 DSC(differential scanning calorimetry)曲线。如图 10(a)~(b) 所示, 氢氧化铝、氢氧化镁分别在 303 °C 和 412 °C 出现 1 个主要吸热峰, 且在该温度区间都有较大的失重。氢氧化铝在 225 °C 开始热解, 533 °C 结束, 失重率为 32.35%。氢氧化镁在 330 °C 开始热解, 702 °C 结束, 失重率为 29.15%。氢氧化铝、氢氧化镁都热解生成水和高温氧化物:



图 10(c) 所示为镁铝水滑石粉体热重分析图, 与氢氧化镁粉体和氢氧化铝粉体不同, 镁铝水滑石粉体在 234、320 和 418 °C 呈现 3 个主要的吸热峰。镁铝水滑石的热解分为 2 个质量损失阶段, 第 1 个阶段为 102~242 °C, 失重率为 13.46%, 层间结合水和物理吸附水脱除<sup>[39]</sup>。第 2 个阶段为 242~518 °C, 失重

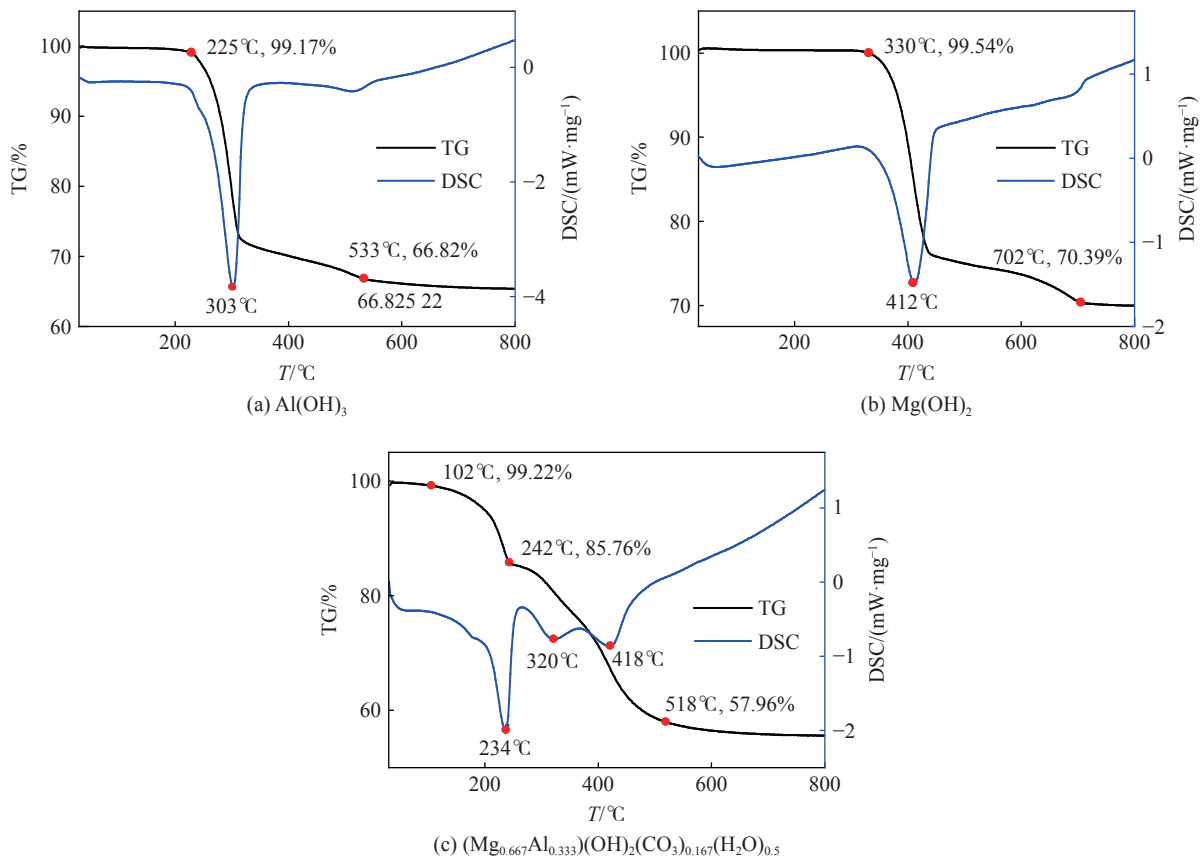


图 10 氢氧化铝、氢氧化镁和镁铝水滑石粉体的热重曲线和 DSC 曲线

Fig. 10 Thermogravimetric and DSC curves of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $(\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  powders

率为 27.8%, 该阶段镁铝水滑石层间的碳酸根受热分解产生二氧化碳, 层板上羟基逐渐脱除, 剩余相为氧化铝和氧化镁<sup>[40]</sup>。具体的分解产物:



从氢氧化镁、氢氧化铝和镁铝水滑石粉体的热重分析中能够发现, 3 种粉体的失重率由低到高依次为氢氧化镁粉体、氢氧化铝粉体、镁铝水滑石粉体。

镁铝水滑石一方面可以通过自身分解吸收聚乙烯粉尘爆炸过程中的热量, 另一方面热解过程中产生的高温氧化物会吸附在聚乙烯粉尘颗粒表面, 隔离热量传递, 这和氢氧化铝和氢氧化镁的抑制过程一致。镁铝水滑石、氢氧化铝和氢氧化镁的初始分解温度分别是 102、225 和 330 °C, 即镁铝水滑石具有最低的初始分解温度。这表明镁铝水滑石能够更加快速地分解出惰性物质, 及时抑制聚乙烯粉尘爆炸火焰的发展。镁铝水滑石、氢氧化铝和氢氧化镁的总质量损失分别为 42.04%、33.18%、29.61%, 其中镁铝水滑石的质量损失最多, 即镁铝水滑石可以分解出更多的惰性物质阻碍燃烧爆炸反应进行。用 Origin 软件计算 3 种粉体的吸热量, 得到镁铝水滑石、氢氧化铝和氢氧化镁的吸热量分别为 1578、1104 和 872 J/g, 其中镁铝水滑石的吸热量最多, 即镁铝水滑石可以更为有效的吸收反应体系的热量, 降低反应体系温度, 有效抑制反应进行。此外, 镁铝水滑石独特的二维层状分子结构可以有效地阻隔热量和可燃气体的传递<sup>[41]</sup>。热解出的二氧化碳还可以稀释反应体系中的氧气和可燃气体, 使得反应更难进行。

为了明确镁铝水滑石粉体对聚乙烯粉尘爆炸过程的影响, 分别对抑制比为 0 (纯聚乙烯)、0.6、1.0、1.5 和  $\infty$  (纯抑爆剂) 的混合粉体进行了热重测试, 结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出随着抑制比的增大, 混合粉体的热解速率减小, 粉体残余率增加。镁铝水滑石的初始热解温度低于聚乙烯粉体的初始热分解温度, 即在不同抑制比的混合粉体中, 镁铝水滑石优先发生热解, 吸收反应热量, 降低反应温度, 减缓聚乙烯燃烧爆炸发生, 从而达到抑爆目的。

### 2.3.2 化学作用

粉尘爆炸机理复杂, 目前学者们对聚乙烯粉尘爆炸机理已进行的研究<sup>[42-44]</sup>认为, 聚乙烯粉尘爆炸反应包括均相反应和非均相反应。均相反应主要是指聚乙烯热解生成的可燃性气体发生的燃烧爆炸反应。聚乙烯热解生成的可燃性气体主要包括乙烯、甲烷、乙烷和液态烷烃等, 这些可燃性气体遇氧反应。非均相反应主要是指在聚乙烯粉尘颗粒表面直接发生的燃烧爆炸反应。在高温以及均相反应产生热量的共同作用下, 小的聚乙烯粉尘颗粒表面直接发生燃烧爆炸反应。因此, 阻断聚乙烯粉尘爆炸均相反应和非均相反应进程即可有效抑制聚乙烯粉尘爆炸。基于链式反应, 高温条件下, 聚乙烯分子中的碳氢键先发生断裂, 形成大分子自由基, 链式反应开始。之后大分子自由基产生过氧化自由基和大分子过氧化物, 过氧化物分解产生的自由基又与聚合物发生反应, 使得整个反应过程不断进行。聚乙烯燃烧爆炸由许多基元反应组成, 在这些基元反应中,  $\text{O}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$  和  $\text{H}\cdot$  作为高能自由基, 在聚乙烯粉尘爆炸火焰传播中尤为重要<sup>[14-15]</sup>。因此, 阻断这些高能自由基的链式反应是抑制聚乙烯粉尘爆炸的理想途径。

图 12 为镁铝水滑石吸光度随波数变化规律图。3452  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于层表面/或层间水中的  $-\text{OH}$  伸缩振动, 而在 1562  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是水中的  $-\text{OH}$  弯曲振动<sup>[45-46]</sup>。1367  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的强特征吸收峰是由层间  $\text{CO}_3^{2-}$  的拉伸振动引起的<sup>[47]</sup>。400~800  $\text{cm}^{-1}$  波段对应的吸收峰归因于镁铝水滑石层板上金属氧晶格振动 ( $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Mg}-\text{O}$ 、 $\text{Mg}-\text{O}-\text{Al}$ ), 证明了其为层状结构<sup>[48-49]</sup>。其中水分子参与了聚乙烯热解产生可燃性气体的链式反应, 阻断了聚乙烯均相爆炸反应:

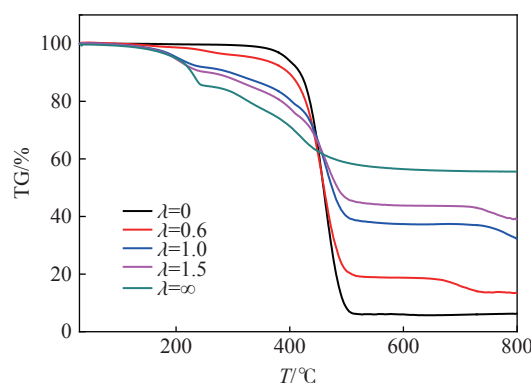
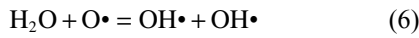
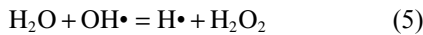
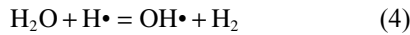


图 11 混合粉体热重曲线

Fig. 11 Thermogravimetric curves of mixed powders





这个抑制效应同氢氧化铝和氢氧化镁热解产生的水的抑制效应相同。不同的是, 镁铝水滑石热解产生的  $\text{CO}_2$  能够参与或阻断聚乙烯爆炸链式反应过程。一方面,  $\text{CO}_2$  捕捉  $\text{H}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$  自由基后减少了聚乙烯爆炸链式反应中的关键自由基, 使链分支反应速率下降; 另一方面, 当反应系统中  $\text{CO}_2$  的浓度增高时, 反应向生成  $\text{CO}$  的方向移动, 这使得聚乙烯的氧化过程不完全, 导致燃烧释放出的热量减少, 减缓了热量累积速率, 一定程度上阻断了聚乙烯粉尘爆炸均相反应和非均相反应的进程, 相关反应方程为:



因此, 镁铝水滑石粉体对聚乙烯粉尘爆炸有更好的抑制作用, 具体抑爆过程如图 13 所示。

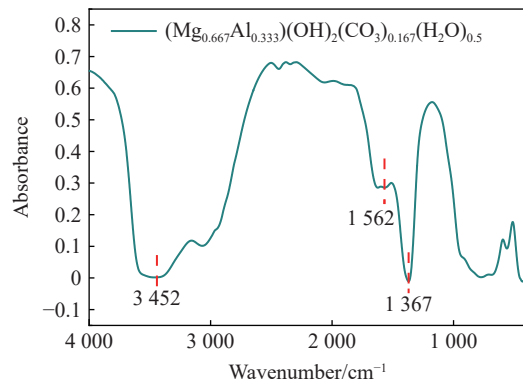


图 12 镁铝水滑石吸光度随波数变化规律图

Fig. 12 Figure showing the variation of absorbance of Mg-Al hydrotalcite with wavenumber

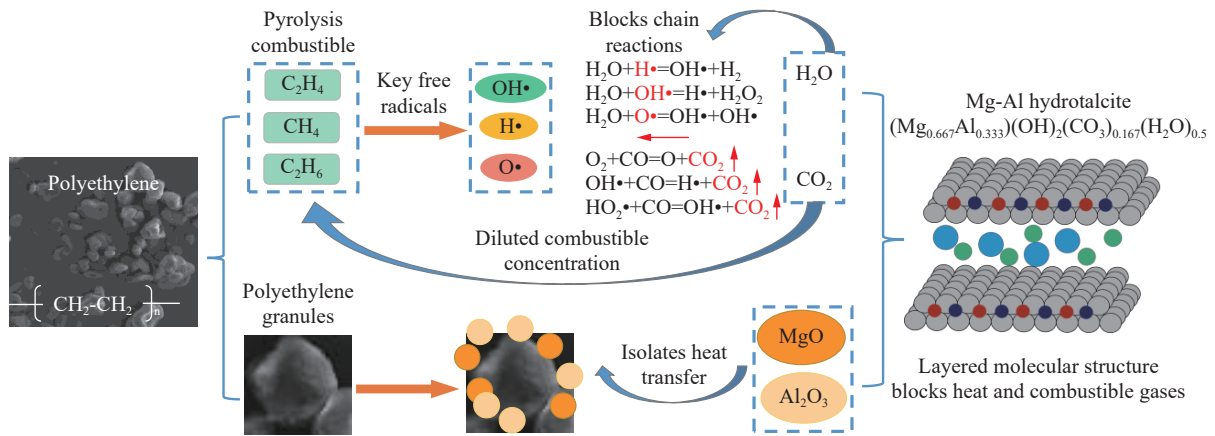


图 13 镁铝水滑石对聚乙烯粉尘爆炸的抑制机理

Fig. 13 Mechanism of Mg-Al hydrotalcite suppressing polyethylene dust explosion

### 3 结 论

本文中基于镁铝水滑石对聚乙烯粉尘爆炸的抑制特性, 并与氢氧化镁和氢氧化铝粉体进行对比。结合 3 种抑爆粉体的理化性质, 分析了其抑制聚乙烯粉尘爆炸机理, 得到如下结论。

(1) 镁铝水滑石对聚乙烯粉尘的爆炸超压和最低着火温度均有显著的抑制效果, 当抑制比为 1 时可使聚乙烯粉尘的最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率分别下降 30.13%、68.46%, 最低着火温度提高 63.04%; 当抑制比为 2 时即可实现对聚乙烯爆炸的完全抑制。

(2) 相同抑制比下, 镁铝水滑石具有显著优于氢氧化镁和氢氧化铝的抑制聚乙烯爆炸的性能, 且抑爆分解产物主要为  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  等无毒害产物, 是一种性能优异、环保高效的聚乙烯爆炸抑制剂。

(3) 镁铝水滑石粉体对聚乙烯粉尘爆炸的抑制机理是物理作用和化学作用耦合效应。物理作用方面, 镁铝水滑石较低的初始分解温度、较大的质量损失和较高的吸热量展现了优势, 且其独特的二维层状结构有利于阻隔热量和可燃气体的传递; 化学作用方面, 镁铝水滑石能够热解出水以及二氧化碳气体, 这些气体可以参与聚乙烯爆炸链式反应, 阻断聚乙烯爆炸反应进程, 使得反应不完全, 从而达到抑爆目的。

### 参考文献:

- [1] MAZUR K, JAKUBOWSKA P, ROMAŃSKA P, et al. Green high density polyethylene (HDPE) reinforced with basalt fiber and agricultural fillers for technical applications [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 202: 108399. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108399.
- [2] OKHOTNIKOVA E S, GANEEVA Y M, FROLOV I N, et al. Structural characterization and application of bitumen modified by recycled polyethylenes [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 316: 126118. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126118.
- [3] SAHI S, DJIDJELLI H, BOUKERROU A. Study of the properties and biodegradability of the native and plasticized corn flour-filled low density polyethylene composites for food packaging applications [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 36: 67–73. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.317.
- [4] 马龙. 全球聚乙烯供需分析与预测 [J]. *世界石油工业*, 2021, 28(4): 58–65.  
MA L. Anaysis and forecast of global polyethylene supply and demand [J]. *World Petroleum Industry*, 2021, 28(4): 58–65.
- [5] 马冉, 高建村, 杨凯, 等. 聚乙烯粉尘爆炸研究进展 [J]. *中国粉体技术*, 2017, 23(6): 59–63. DOI: CNKI:SUN:FTJS.0.2017-06-012.  
MA R, GAO J C, YANG K, et al. Progress research on polyethylene dust explosion [J]. *China Power Science and Technology*, 2017, 23(6): 59–63. DOI: CNKI:SUN:FTJS.0.2017-06-012.
- [6] YANG K, CAO J, ZHAO Y, et al. Inerting effect of N<sub>2</sub> on explosion of LDPE dust/ethylene hybrid mixtures [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2021, 70: 104431. DOI: 10.1016/j.jlp.2021.104431.
- [7] GAN B, GAO W, JIANG H, et al. Flame propagation behaviors and temperature characteristics in polyethylene dust explosions [J]. *Powder Technology*, 2018, 328: 345–357. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.01.061.
- [8] PANG L, MA R, HU S, et al. Flame propagation of local LDPE dust cloud in a semi-open duct [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2019, 101: 209–216. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2018.10.025.
- [9] 庞磊, 马冉, 高建村, 等. 粉尘云浓度对 HDPE 粉尘云最低着火温度的影响 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2017, 13(5): 5–9. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2017.05.001.  
PANG L, MA R, GAO J C, et al. Effect of dust cloud concentration on minimum ignition temperature of HDPE dust cloud [J]. *China Safety Science and Technology*, 2017, 13(5): 5–9. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2017.05.001.
- [10] 庞磊, 赵钰, 杨凯, 等. 低密度聚乙烯粉尘云爆炸敏感性实验 [J]. *消防科学与技术*, 2019, 38(9): 1211–1215. DOI: CNKI:SUN:XFKJ.0.2019-09-004.  
PANG L, ZHAO Y, YANG K, et al. Explosion susceptibility experiment of low-density polyethylene dust cloud [J]. *Fire Science and Technology*, 2019, 38(9): 1211–1215. DOI: CNKI:SUN:XFKJ.0.2019-09-004.
- [11] LIU J, MENG X, YAN K, et al. Study on the effect and mechanism of Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> powders on inhibiting the explosion of titanium powder [J]. *Powder Technology*, 2022, 395: 158–167. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.09.067.
- [12] LU K, CHEN X, LUO Z, et al. The inhibiting effects of sodium carbonate on coal dust deflagration based on thermal methods [J]. *Fuel*, 2022, 315: 123122. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.123122.
- [13] ZHAO Q, CHEN X, DAI H, et al. Inhibition of diammonium phosphate on the wheat dust explosion [J]. *Powder technology*, 2020, 367: 751–761. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.04.026.
- [14] ZHANG Y, PAN Z, YANG J, et al. Study on the suppression mechanism of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and SiC for polyethylene deflagration based on flame propagation and experimental analysis [J]. *Powder Technology*, 2022, 399: 117193. DOI: 10.1016/J.POWTEC.2022.117193.
- [15] WANG Y, QI Y, PEI B, et al. Suppression of polyethylene dust explosion by sodium bicarbonate [J]. *Powder Technology*, 2020, 367: 206–212. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.03.049.

- [16] LIN S, LIU Z, QIAN J, et al. Inertant effects and mechanism of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  powder on polyethylene dust explosions based on flame propagation behavior and thermal analysis [J]. *Fire Safety Journal*, 2021, 124: 103392. DOI: 10.1016/j.firesaf.2021.103392.
- [17] ADDAI E K, GABEL D, KRAUSE U. Experimental investigations of the minimum ignition energy and the minimum ignition temperature of inert and combustible dust cloud mixtures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 307: 302–311. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.018.
- [18] JIANG H, BI M, 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] SINGHAL A, SKANDAN G, WANG A, et al. On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis [J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(4): 545–552. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00343-8.
- [20] 余明高, 贺涛, 李海涛, 等. 改性高岭土抑爆剂对瓦斯煤尘复合爆炸压力的影响 [J]. *煤炭学报*, 2022, 47(1): 348–359. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.yg21.1731.
- YU M G, HE T, LI H T, et al. Influence of modified kaoline inhibitor on the explosion suppression pressure of the methane-coal dust mixture [J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(1): 348–359. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.yg21.1731.
- [21] XU S, ZHANG M, LI S Y, et al. The effect of ammonium polyphosphate on the mechanism of phosphorous-containing hydrotalcite synergism of flame retardation of polypropylene [J]. *Applied Clay Science*, 2020, 185: 105348. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105348.
- [22] SANTOSA S J, ASTUTI D P. Reusable high performance of calcined Mg/Al hydrotalcite for the removal of Navy Blue and Yellow F3G dyes [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38: 247–254. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.08.038.
- [23] CHEN J, WANG C, ZHANG Y, et al. Engineering ultrafine NiS cocatalysts as active sites to boost photocatalytic hydrogen production of Mg-Al layered double hydroxide [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 144999. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144999.
- [24] NAKAYAMA H, HATAKEYAMA A, TSUHAKO M. Encapsulation of nucleotides and DNA into Mg-Al layered double hydroxide [J]. *International journal of pharmaceutics*, 2010, 393(1/2): 105–112. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2010.04.013.
- [25] PÉREZ A, OTERO R, ESQUINAS A R, et al. Potential use of modified hydrotalcites as adsorbent of bentazon and metazachlor [J]. *Applied clay science*, 2017, 141: 300–307. DOI: 10.1016/j.clay.2017.03.007.
- [26] GUALANDI I, TESSAROLO M, MARIANI F, et al. Layered double hydroxide-modified organic electrochemical transistor for glucose and lactate biosensing [J]. *Sensors*, 2020, 20(12): 3453. DOI: 10.3390/s20123453.
- [27] ZHOU X, MU X, CAI W, et al. Design of hierarchical NiCo-LDH@PZS hollow dodecahedron architecture and application in high-performance epoxy resin with excellent fire safety [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(44): 41736–41749. DOI: 10.1021/acsami.9b16482.
- [28] QIAN Y, QIAO P, LI L, et al. Hydrothermal synthesis of lanthanum-doped MgAl-layered double hydroxide/graphene oxide hybrid and its application as flame retardant for thermoplastic polyurethane [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2020, 2020(3): 1–10. DOI: 10.1155/2020/1018093.
- [29] HUANG C, CHEN X, YUAN B, et al. Suppression of wood dust explosion by ultrafine magnesium hydroxide [J]. *Journal of hazardous materials*, 2019, 378: 120723. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.05.116.
- [30] ZHANG L, BIAN Y, KUAI D. Preparation and flame retardant property of nano-aluminum hydroxide foam for preventing spontaneous coal combustion [J]. *Fuel*, 2021, 304: 121494. DOI: 10.1016/J.FUEL.2021.121494.
- [31] WANG Z, MENG X, YAN K, et al. Inhibition effects of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  on Al-Mg alloy dust explosion [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, 66: 104206. DOI: 10.1016/j.jlp.2020.104206.
- [32] WANG Z, MENG X, YAN K, et al. Study on the inhibition of Al-Mg alloy dust explosion by modified  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [J]. *Powder Technology*, 2021, 384: 284–296. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.02.037.
- [33] WANG X, DAI H, LIANG G, et al. Flame propagation characteristics of mixed pulverized coal at the atmosphere of gasification [J]. *Fuel*, 2021, 300: 120954. DOI: 10.1016/J.FUEL.2021.120954.
- [34] WANG Q, SUN Y, JIANG J, et al. Inhibiting effects of gas-particle mixtures containing  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  particles, and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  particles on methane explosion in a 20-L closed vessel [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, 64: 104082. DOI: 10.1016/j.jlp.2020.104082.
- [35] YAHYAOU R, JIMENEZ P E S, MAQUEDA L A P, et al. Synthesis, characterization and combined kinetic analysis of

- thermal decomposition of hydrotalcite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) [J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 667: 177–184. DOI: 10.1016/j.tca.2018.07.025.
- [36] 国家技术监督局. 粉尘云最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率测定方法: GB/T 16426—1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [37] 国家技术监督局. 粉尘云最低着火温度测定方法: GB/T 16429—1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [38] Determination of explosion characteristics of dust clouds: Part 3: Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds: EN14034-3[S]. England: The Standards Policy and Strategy Committee, 2006: 5-16.
- [39] 邹瑜. 水滑石类功能材料的特性分析及其阻燃应用 [J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(12): 4034–4042. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2020.12.041.
- ZOU Y. Characteristic analysis of layered double hydroxides functional materials and its flame retardant application [J]. *Bulletion of the Chinese Ceramic society*, 2020, 39(12): 4034–4042. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2020.12.041.
- [40] 甘波. 乙烯/聚乙烯混合爆炸火焰传播机理研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019. DOI: 10.26991/d.cnki.gdllu.2019.001235.
- [41] 李运芝, 袁俊明, 王保民. 粉尘爆炸研究进展 [J]. *太原师范学院学报 (自然科学版)*, 2004(2): 79–82. DOI: 10.3969/j.issn.1672-2027.2004.02.024.
- LI Y Z, YUAN J M, WANG B M. Developing of dust exploding study[J]. *Journal of Taiyuan Normal University (Natural Science Edition)*, 2004(2): 79–82. DOI: 10.3969/j.issn.1672-2027.2004.02.024.
- [42] 袁长高. 轻烃对聚乙烯装置燃爆危险的影响研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2015.
- [43] JIN X, GU X, CHEN C, et al. The fire performance of polylactic acid containing a novel intumescent flame retardant and intercalated layered double hydroxides [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(20): 12235–12250. DOI: 10.1007/s10853-017-1354-5.
- [44] 鲍艳, 唐培, 刘超. 水滑石的制备及其阻燃性能研究进展 [J]. *精细化工*, 2022, 39(1): 24–33. DOI: 10.13550/j.jxhg.20210696.
- BAO Y, TANG P, LIU C. Research progress on preparation and flame retardant properties of layered double hydroxides [J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(1): 24–33. DOI: 10.13550/j.jxhg.20210696. DOI: 10.13550/j.jxhg.20210696.
- [45] DU J Z, JIN L, ZENG H Y, et al. Facile preparation of an efficient flame retardant and its application in ethylene vinyl acetate [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 168: 96–105. DOI: 10.1016/j.clay.2018.11.004. DOI: 10.1016/j.clay.2018.11.004.
- [46] XU S, LI S Y, ZHANG M, et al. Fabrication of green alginate-based and layered double hydroxides flame retardant for enhancing the fire retardancy properties of polypropylene [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 234: 115891. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115891.
- [47] ZHANG L, GUO D, TANTAI X, et al. Synthesis of three-dimensional hierarchical flower-like Mg-Al layered double hydroxides with excellent adsorption performance for organic anionic dyes [J]. *Transactions of Tianjin University*, 2021, 27(5): 394–408. DOI: 10.1007/s12209-020-00249-5.
- [48] SHAN R, YAN L, YANG Y, et al. Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg-Al-layered double hydroxide [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 561–568. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.019.
- [49] WEI P R, CHENG S H, LIAO W N, et al. Synthesis of chitosan-coated near-infrared layered double hydroxide nanoparticles for in vivo optical imaging [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(12): 5503–5513. DOI: 10.1039/C2JM16447G.

(责任编辑 王易难)