

硬脂酸包覆铝粉爆炸火焰的传播机理*

黄钰雄¹, 郭瑞^{1,2}, 秦江¹, 牛艳杰¹, 徐畅¹, 张新燕^{1,3,4}

(1. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590;

2. 西安科技大学 安全与工程学院, 陕西 西安 710054;

3. 山东科技大学 矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266590;

4. 青岛市生产安全火灾事故智能控制工程中心, 山东 青岛 266590)

摘要: 为了探究包覆铝粉爆炸火焰发展演化规律与传播机理, 本文采用溶剂蒸发法制备了壳-核结构硬脂酸包覆铝粉 (SA@Al), 应用改进的哈特曼管, 实验研究了粉尘云浓度对 5%、10% 与 15% 包覆浓度 SA@Al 粉尘爆炸火焰传播特性的影响; 同时应用 CHEMKIN 模拟分析其气相爆炸反应动力学特征, 进而揭示 SA@Al 爆炸火焰传播机理。结果表明, 随粉尘云浓度增大, 5%、10% 和 15% 包覆浓度 SA@Al 粉尘爆炸火焰饱满度与连续性均先增强后减弱, 平均火焰传播速度均呈先增大后减小的趋势, 当粉尘云浓度为 500 g/m³ 时火焰传播速度均达到最大。相比而言, 纯铝粉爆炸火焰传播速度在 750 g/m³ 时达到最大, 表明硬脂酸包覆层促进了铝粉爆炸火焰的传播。此外, 各粉尘云浓度下, 10% 包覆浓度 SA@Al 爆炸火焰最剧烈, 平均火焰传播速度最大。SA@Al 爆炸火焰升温主要包括两个阶段, 快速升温阶段 R2、R11 和 R10 的温度敏感性较高, 缓慢升温阶段 R5、R11 的温度敏感性较高。粉尘云浓度对缓慢升温阶段升温速率影响显著, 使得 500 g/m³ 时 SA@Al 的爆炸平衡温度最高。硬脂酸包覆层的燃烧促进了铝核的氧化, 使爆炸反应得以强化, 但过高的粉尘云浓度会导致 O 自由基受限, 在一定程度上削弱反应强度。

关键词: 包覆铝粉爆炸; 粉尘云浓度; 火焰传播; 化学反应动力学

中图分类号: X932

国标学科代码: 13035

文献标识码: A

Study on the mechanism of explosion flame propagation of aluminum powder coated with stearic acid

HUANG Yuxiong¹, GUO Rui^{1,2}, QIN Jiang¹, NIU Yanjie¹, XU Chang¹, ZHANG Xinyan^{1,3,4}

(1. College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

2. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710054, China;

3. Mine Disaster Prevention and Control-Ministry of State Key Laboratory Breeding Base, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

4. Qingdao Intelligent Control Engineering Center for Production Safety Fire Accident, Qingdao Shandong 266590, China)

Abstract: In order to investigate the coated aluminum powder explosion flame development and propagation mechanism, a shell and core structure of stearic acid coated aluminum powder (SA@Al) was prepared by solvent evaporation method; the improved

*收稿日期: 2024-08-06; 修回日期: 2025-01-10;

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2024ME195); 国家自然科学基金 (51904170); 国家重点研发计划项目课题 (2023YFC3010604)

第一作者: 黄钰雄 (1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 13966342593@163.com;

通信作者: 张新燕 (1987-), 女, 博士, 副教授. E-mail: xyzhang_safety@sdust.edu.cn.

Hartmann tube was applied to experimentally study the influence of dust cloud concentration on the explosion flame propagation characteristics of SA@Al dust with 5%, 10%, and 15% coating concentration, **observing the flame propagation behavior through high-speed photography and calculate flame propagation speed**; and the CHEMKIN-PRO software was applied to analyze the kinetic characteristics of gas-phase explosion reaction, thereby revealing the mechanism of SA@Al dust explosion flame propagation. The results indicated that with the increase of dust cloud concentration, the fullness and continuity of **5%, 10%, and 15% SA@Al** dust explosion flames were enhanced firstly and then weakened, and the average flame propagation speed showed a trend of first increasing and then decreasing. The flame propagation speed reached its maximum when the dust cloud concentration was 500 g/m^3 . In comparison, the pure aluminum powder explosion flame propagation velocity reached a maximum at 750 g/m^3 , indicating that the stearic acid coating layer **promotes** the propagation of the aluminum powder explosion flame. In addition, under each dust cloud concentration, 10% coating concentration SA@Al explosion flame were the most intense, and the average flame propagation velocity was maximized. The temperature rise of the SA@Al explosion flame with different dust cloud concentrations mainly consisted of two stages: **rapid heating stage and slow heating stage**. The rapid heating stage had higher temperature sensitivity for R2, R11, and R10, while the slow heating stage had higher temperature sensitivity for R5 and R11. The dust cloud concentration **has** a significant effect on the rate of temperature rise in the slow heating stage, resulting in the highest explosion equilibrium temperature for SA@Al at 500 g/m^3 . The combustion of stearic acid coating promotes the oxidation of the aluminum core, which strengthens the explosion reaction, but high dust cloud concentration leads to the limitation of O radicals, which weakens the reaction intensity to some extent.

Keywords: coated aluminum powder explosion; dust cloud concentration; flame propagation; chemical reaction kinetics

为了防止超细铝粉氧化, 保持铝粉活性, 国内外研发了一系列包覆技术以改良超细铝粉的综合性能, 诸如镍、金属氧化物、有机酸、聚合物、含氟高聚物以及碳氢化合物^[1-7]等皆可作为表面包覆材料。目前, 包覆型铝粉因其卓越的抗氧化性、耐水化性和良好的流变性^[1,2]被广泛应用于含能材料、耐火材料和颜料涂料等领域^[3,4]。然而, 铝粉具有爆炸危险性^[5,6], 研究表明, 大部分表面包覆材料在一定程度上可以提升铝粉的点火及燃烧性能, 加强铝粉的爆炸强度。例如 Bocanegra 等人^[7]发现微米 Al 颗粒经 Ni 包覆后, 由于液态 Al 核和 Ni 固体壳之间的高能金属间反应, 粒子点火时间大大减少。Jiang^[8]等人研究了 Al-Ni 机械合金的爆炸强度和点火敏感度。结果表明, 随着镍含量的增加, 镍铝化物的合成热先增大后减小, 铝粉的爆炸强度也随之先增大后减小。粉末对静电点火的敏感性将随着镍含量的增加而增加。Lv 等人^[9]研究了 n-Al/CuO 铝热剂对煤油燃料点火和燃烧性能的影响, 研究表明 CuO 的加入促进了 n-Al 颗粒的放热过程, 从而促进了 n-Al 基煤油液滴的着火和燃烧, 其中 n-Al/CuO (5%) /煤油在团聚体燃烧阶段表现出最高的发射光谱强度, 燃烧产物粒度均匀, 燃烧效率最高。Xiao 等人^[10]对单宁酸 (TA) 和 Fe(III) 离子包覆铝粉 (Al@TA-Fe) 的着火温度进行了研究。结果表明, Al@TA-Fe 中的 TA-Fe 界面层能有效促进铝粉着火, 抑制燃烧过程中铝液的团聚, 使其具有更高的燃烧速度。Xu 等^[11]研究了 Al/PTFE 复合材料中 PTFE 含量对铝基材料爆炸特性的影响。结果表明随着 F 含量的增加, 火焰传播速度先降低后增加。PTFE 添加剂可以加速氧化过程, 释放更多的热量, 避免或减少了因生产冷凝相而造成的两相损失。

硬脂酸是一种成本低廉的长链饱和脂肪酸, 常用作铝粉的表面包覆剂。其良好的疏水性能能够有效防止电解液和水分渗透至铝表面, 从而抑制铝的腐蚀反应, 提高铝粉的适应性、耐水性和稳定性^[12]。此外, 硬脂酸易受热分解氧化, 其燃烧焓变较高, 可提高铝单位质量释放的燃烧焓, 有利于提高铝在固体推进剂中的转化率和热释放率^[13]。这一特点也说明硬脂酸包覆铝粉在生产、处理和加工过程中具有潜在的爆炸危险性。Li 等人^[14]研究了硬脂酸包覆铝粉尘的爆炸特性, 结果表明, 硬脂酸包覆铝粉的最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率均大于铝粉, 硬脂酸显著增强了铝粉的爆炸危险性和破坏性。研究硬脂酸包覆铝粉的火焰传播特性及机理有助于了解其爆炸发生的本质规律, 对

于从根源上防控硬脂酸包覆铝粉爆炸事故具有重要的理论意义。因此，本文以硬脂酸为表面包覆剂，采用溶剂蒸发法制备了壳-核结构的硬脂酸包覆铝粉（SA@Al），并利用改进的哈特曼管实验装置进行实验，研究在半开敞空间内不同粉尘云浓度的 SA@Al 粉尘爆炸时的火焰传播特性，分析 SA@Al 粉尘爆炸的火焰传播规律并探讨其爆炸火焰传播机理，为预防包覆型铝粉的爆炸和制定有效防护措施提供依据。

1 实验

1.1 实验材料的制备与表征

1.1.1 实验材料的制备

实验采用的高纯铝粉样品由湖南省宁乡市吉伟鑫金属粉末有限公司提供，平均粒径为 30 μm 。实验采用的硬脂酸样品由上海 TCI 化成工业发展有限公司提供，并对硬脂酸样品进行破碎过筛（200 目标准筛）处理。在实验开始前，将两种材料全部放置在真空干燥箱中，在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 小时，以减小水分的影响。

实验用硬脂酸包覆铝粉的制备方法如图 1 所示。具体制备方法为：称取一定质量硬脂酸与铝粉，将硬脂酸至于无水乙醇中，待硬脂酸完全溶解后，将铝粉分散到硬脂酸溶液中^[15,16]，在 65 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 2 小时，直至充分混合，然后用无水乙醇清洗 3 遍。在溶剂蒸发即将干燥的阶段，将样品放入 10 $^{\circ}\text{C}$ 的冷水中急冷，以防止液态硬脂酸从铝粉表面流失，保证硬脂酸完全固化在铝粉表面，最后将样品放入真空干燥箱中常温烘干，即可得到硬脂酸包覆铝粉（SA@Al）样品。定义理论硬脂酸包覆浓度 C_{SA} 为硬脂酸的质量 m_{SA} 与铝粉质量 m_{Al} 的比值，即 $C_{\text{SA}}=m_{\text{SA}}/m_{\text{Al}}$ 。制备的不同硬脂酸包覆浓度的 SA@Al 样品，分别记为 5%、10% 和 15% SA@Al。

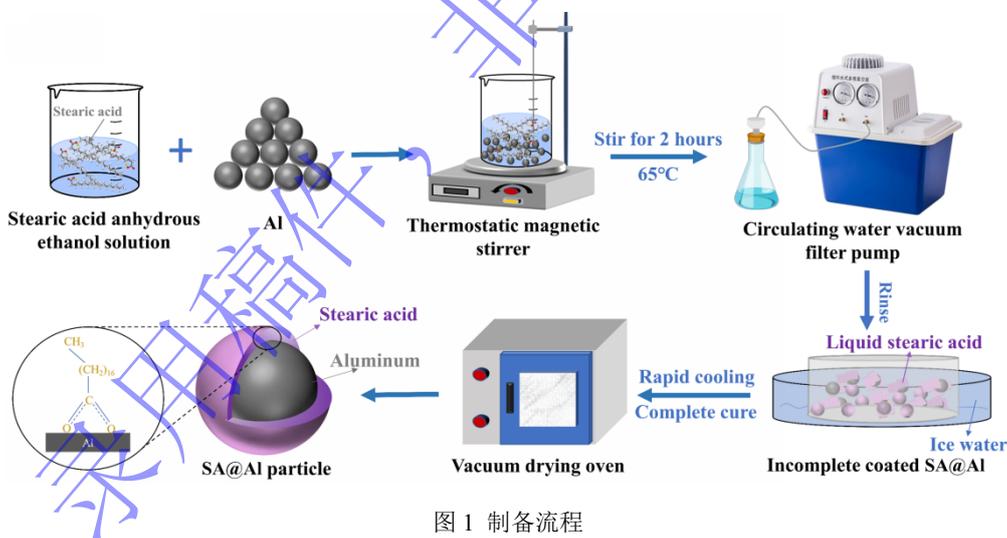
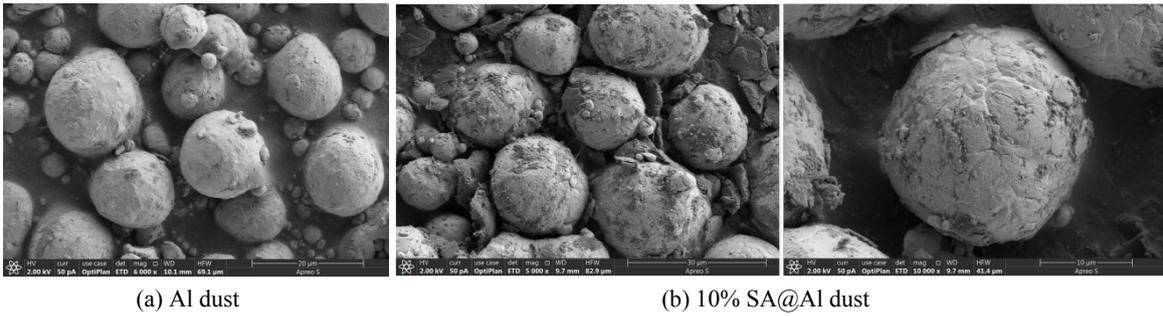


图 1 制备流程

Fig.1 Preparation process

1.1.1 实验材料的制备

为了验证硬脂酸成功包覆于 Al 粉表面，采用扫描电子显微镜（FEI Nova NanoSEM 450）和 X-射线衍射仪（D8 Advance）对 Al 和 10% SA@Al 粉尘样品的微观形貌及物质成分进行了测试，结果如图 2 和图 3 所示。从图 2 可以看出，Al 颗粒的形状近似球形，表面光滑，有良好的分散性。10% SA@Al 颗粒表面不平整，有明显的包覆痕迹。



(a) Al dust

(b) 10% SA@Al dust

图2 铝粉和 10% SA@Al 的扫描电子显微镜图像

Fig.2 Scanning electron microscope images of Al and 10% SA@Al dusts

图3为Al和10% SA@Al 粉体的 X-射线衍射图谱。如图所示, SA 在 11.25° 、 16.12° 、 22.23° 、 24.74° 的特征衍射峰在 10% SA@Al 谱图中有微弱呈现。与铝晶体的 PDF 标准卡片 (JCPDS: 89-4037) 比较, 10% SA@Al 在 $2\theta = 38.47^\circ$ 、 44.72° 、 65.09° 、 78.20° 及 $2\theta = 82.43^\circ$ 角度的衍射峰与标准 Al 的衍射峰一致, 且该图谱中五条衍射峰的角度对应的衍射晶面分别为(111)、(200)、(311)、(220)及(222), 说明铝粉的晶体结构并未发生改变, 硬脂酸以包覆的形式粘附于铝粉表面。

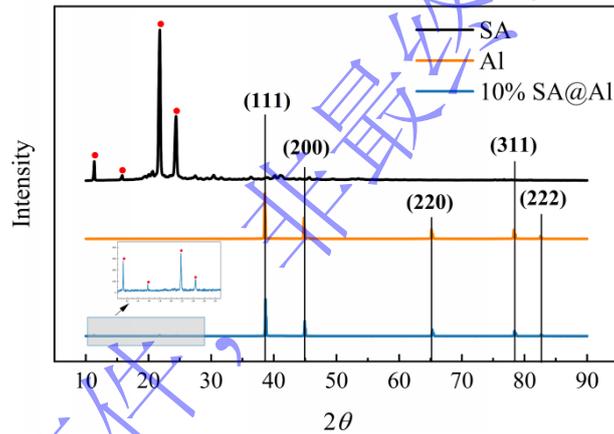


图3 铝粉和 10% SA@Al 的 X-射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction images of Al and 10% SA@Al dusts

此外, 采用激光粒度分析仪 (Malvern Mastersizer 3000) 对 Al 和 10% SA@Al 的粒度分布进行表征, 结果如图4所示。可以看出, Al 粉的粒径分布范围为 $13.32 \mu\text{m} \sim 49.70 \mu\text{m}$, 其中 $D[3,2]$ 为 $25.27 \mu\text{m}$, $D[4,3]$ 为 $30.04 \mu\text{m}$, $D[50]$ 为 $28.44 \mu\text{m}$ 。10% SA@Al 粒子直径分布为 $16.73 \mu\text{m} \sim 50.0 \mu\text{m}$, 其中 $D[3,2]$ 为 $26.59 \mu\text{m}$, $D[4,3]$ 为 $31.98 \mu\text{m}$, $D[50]$ 为 $28.97 \mu\text{m}$ 。10% SA@Al 的粒径与 Al 相比整体均有所增大, 这也从侧面验证了硬脂酸成功包覆于铝粉表面。

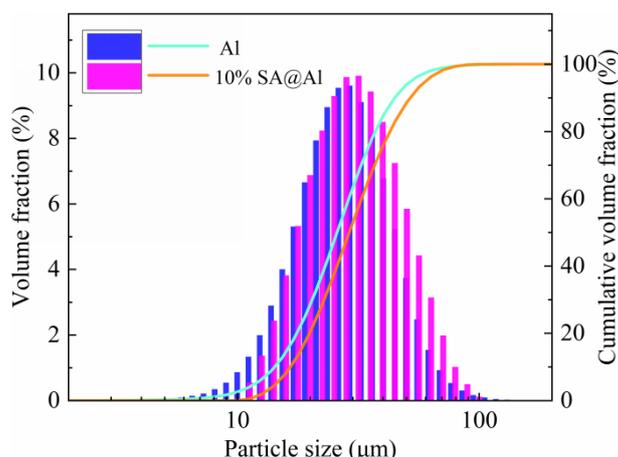


图4 纯铝粉及 10% SA@Al 粉尘的粒度分布

Fig.4 Particle size characteristic parameters of Al and 10% SA@Al dusts

1.2 实验仪器

采用改进的哈特曼管实验装置测定实验样品的火焰传播特性^[17]，装置如图 5 所示。该装置主要由哈特曼燃烧管、扬尘点火系统及高速摄影系统等组成。改进的哈特曼燃烧管作为爆炸发生室，是一个半封闭透明圆柱形石英玻璃管道，其上端开口，体积为 2.4 L。扬尘系统包括高压气罐、进气阀、储气罐、电磁阀及蘑菇状喷头。点火系统包括高压储能器、电火花能量发生器和安装在蘑菇状喷头上部 50 mm 处的点火电极。高速摄影系统使用 Phantom 系列 v641 高速摄像机，使用 Phantom Camera Control 软件实现对实时图像区间的处理。实验设定粉尘扩散压力和点火延迟时间分别为 0.3 MPa 和 30 ms，点火能量为 20 J。

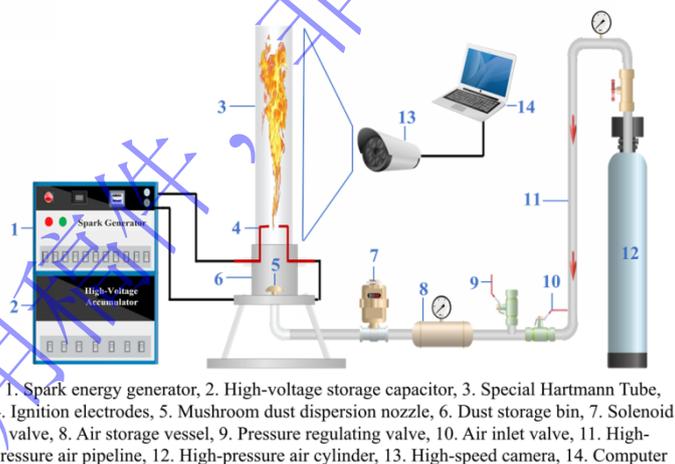


图5 改进的哈特曼管实验装置示意图

Fig.5 The improved Hartmann tube explosion test device

2 结果与分析

2.1 硬脂酸包覆铝粉的爆炸火焰传播规律研究

以 5%、10%和 15% SA@Al 粉尘及纯铝粉为研究对象开展爆炸火焰传播实验，研究粉尘云浓度对 SA@Al 粉尘爆炸火焰传播特性的影响，结果如图 6~图 9 所示。理论粉尘云浓度由 $c=m/V$ 计算，其中， c 是粉尘云浓度 (g/m^3)， m 是粉尘质量 (g)， V 是半开放燃烧管的体积 (m^3)。

如图 6 所示，Al 粉尘云燃烧反应剧烈，爆炸火焰发出刺眼的黄白亮光，火焰前锋扩散特征显著。

随着粉尘云浓度的增大，爆炸火焰传播连续性及其火焰饱满度不断增加，火焰前锋传播至燃烧管道顶端的时间呈先减小后增大的趋势。其中， $c=250\text{ g/m}^3$ 时，粉尘云浓度较低，热量传递效率较弱，反应过程中燃料的持续消耗使得火焰在 171 ms 时燃烧强度骤然降低，火焰下方连续性减弱，亮度及饱满度急剧下降，火焰于 190 ms 时停止继续向上扩散传播，逐渐消逝。 $c=750\text{ g/m}^3$ 时，Al 粉尘云火焰整体发光强度较高，连续性与饱满度较好，火焰传播时间最短，燃烧强度最大。 $c=1000\text{ g/m}^3$ 时，粉尘颗粒过量，形成贫氧燃烧，未燃区内粒子数增加，铝微粒燃烧不够充分，此时火焰虽然仍较为饱满，但亮度略有降低。

如图 7 所示，对于 5% SA@Al 粉尘，当 $c=250\text{ g/m}^3$ 时，粉尘云浓度较低，火焰非常微弱，火焰前锋未能传播至燃烧管顶端。当粉尘云浓度增加到 500 g/m^3 时，参与反应的粒子数增多，粒子间距缩短，铝粉表面的硬脂酸热解产生的高浓度挥发分相互融合，在铝粒子周围形成较为连续的橙色预混气相火焰，可促进铝核的氧化燃烧进程，火焰内部颜色分布较为均匀，火焰亮度及饱满度显著提升，火焰前锋于 100 ms 时传播至燃烧管顶端。当粉尘云浓度继续增大到 750 g/m^3 和 1000 g/m^3 时，火焰传播不规则性增大，火焰亮度及传播连续性均有所减弱，火焰传播后期均出现了明显断层，火焰内部出现大量向上聚集的明暗相间的火焰纹理，火焰前锋离散特征显著，这可能是因为当粉尘云浓度继续增大时，单位体积内粉尘颗粒数量激增，单个 SA@Al 粒子可利用的氧气相对较少，同时高浓度下硬脂酸包覆层燃烧需要消耗更多氧气，导致铝核燃烧不充分。 750 g/m^3 和 1000 g/m^3 的 5% SA@Al 粉尘云火焰分别于 110 ms 和 131 ms 时传播至燃烧管顶端，传播时间显著延长。

如图 8 所示，不同粉尘云浓度下的 10% SA@Al 爆炸火焰均能较为连续地传播至燃烧管口，火焰整体亮度及传播时间随粉尘云浓度的增加呈现先增大后减小的趋势。当 $c=250\text{ g/m}^3$ 时，参与燃烧的粒子数密度较小，火焰连续性与饱满的较低，亮度较暗。当 $c=500\text{ g/m}^3$ 时，爆炸火焰整体亮度最大，火焰传播到燃烧管顶端的时间最短。当粉尘云浓度增加至 750 g/m^3 和 1000 g/m^3 时，火焰前期发展较缓慢，亮度较低，火焰颜色类似硬脂酸爆炸火焰，火焰发展到中后期，燃烧强度增大，管道上半部分火焰局部亮度明显。此外，与图 7、图 9 相比，10% SA@Al 粉尘云爆炸火焰的发光强度和火焰形态的饱满度均大于其他包覆浓度的 SA@Al 粉尘云爆炸火焰，表明此包覆浓度下硬脂酸包覆层良好地发挥了铝的爆炸活性，对铝爆炸反应的促进作用最强。

图 9 为 15% 的 SA@Al 粉尘云火焰传播过程，与 5% 和 10% SA@Al 粉尘云火焰相比较，各粉尘云浓度下的 15% SA@Al 粉尘燃烧强度均大幅降低，火焰传播极其微弱。这是因为在高包覆浓度之下，包覆层热解产生的短链烷烃类气相组分增加，形成的预混可燃气体主导了粉尘云的燃烧过程，使得火焰亮度大幅减弱；且粉尘云浓度越大，粉尘颗粒和包覆层热解吸收的燃烧热增加，粉尘云燃烧不充分，对爆炸燃烧火焰的发展具有一定抑制作用。粉尘云浓度低于 500 g/m^3 时，随着粉尘云浓度逐渐增大，爆炸火焰亮度略有提升，火焰饱满度及连续性有所增强；当粉尘云浓度继续增大到 750 g/m^3 和 1000 g/m^3 时，火焰亮度显著降低，火焰传播连续性及其火焰饱满度均大幅减弱。相比之下，当 $c=500\text{ g/m}^3$ 时，爆炸火焰能够自持传播至燃烧管顶端，且火焰连续性较强。

除此之外，从图 6~图 9 可以发现，铝粉表面包覆不同浓度的硬脂酸后，SA@Al 的火焰亮度及饱满度均有所下降，火焰前锋扩散程度逐渐减小，这可能是由于包覆浓度的增大使得硬脂酸的热解燃烧对铝爆炸的干预作用逐渐加强，由铝粉尘燃烧所驱动的扩散火焰逐渐转变为硬脂酸燃烧所驱动的预混气相火焰^[18]。

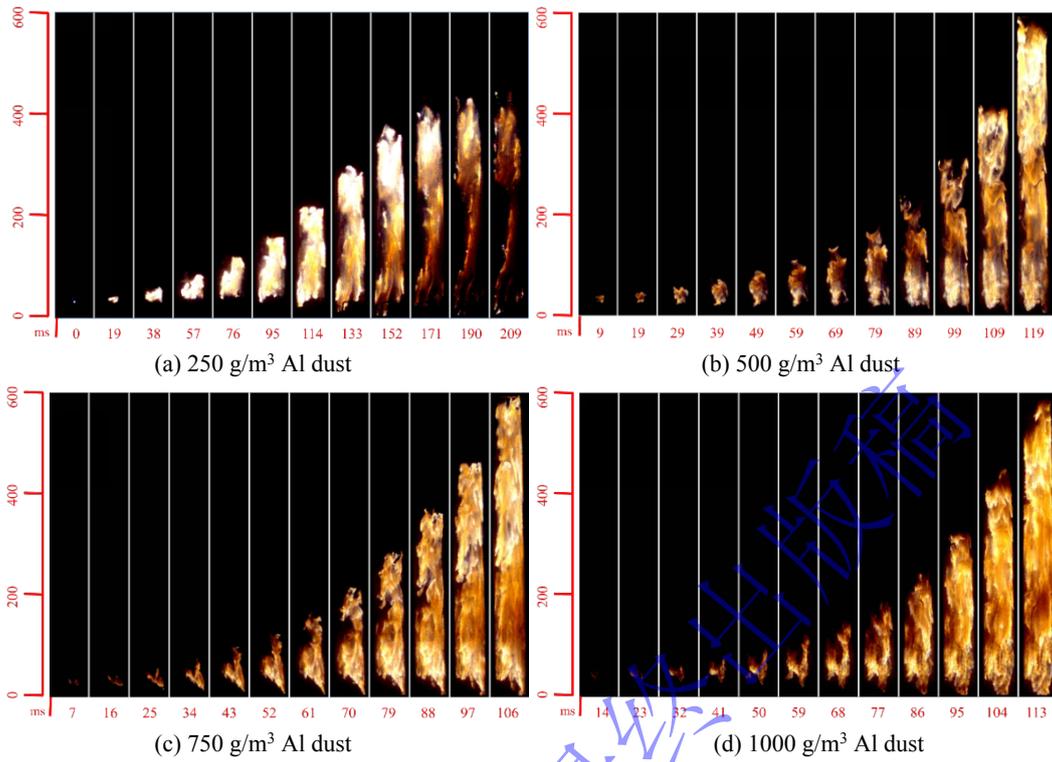


图 6 不同浓度的 Al 粉尘云爆炸火焰传播行为
Fig.6 Flame propagations of Al dust clouds with various concentrations

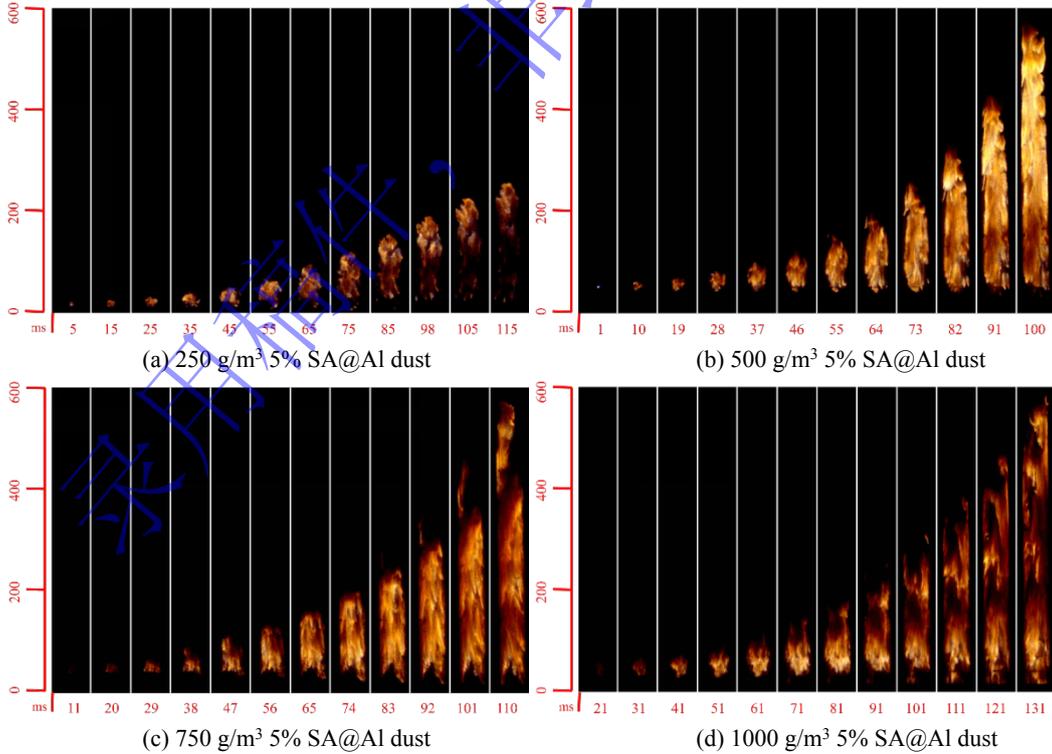


图 7 不同浓度的 5% SA@Al 粉尘云爆炸火焰传播行为
Fig.7 Flame propagations of 5% SA@Al dust clouds with various concentrations

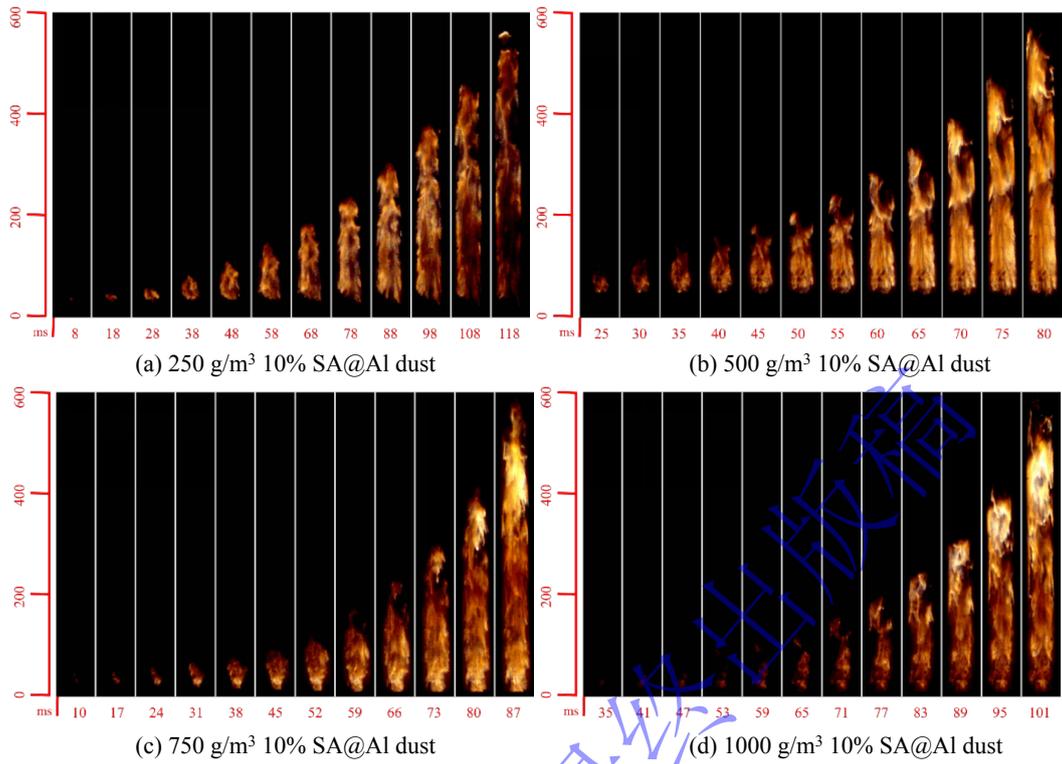


图 8 不同浓度的 10% SA@Al 粉尘云爆炸火焰传播行为

Fig.8 Flame propagations of 10% SA@Al dust clouds with various concentrations

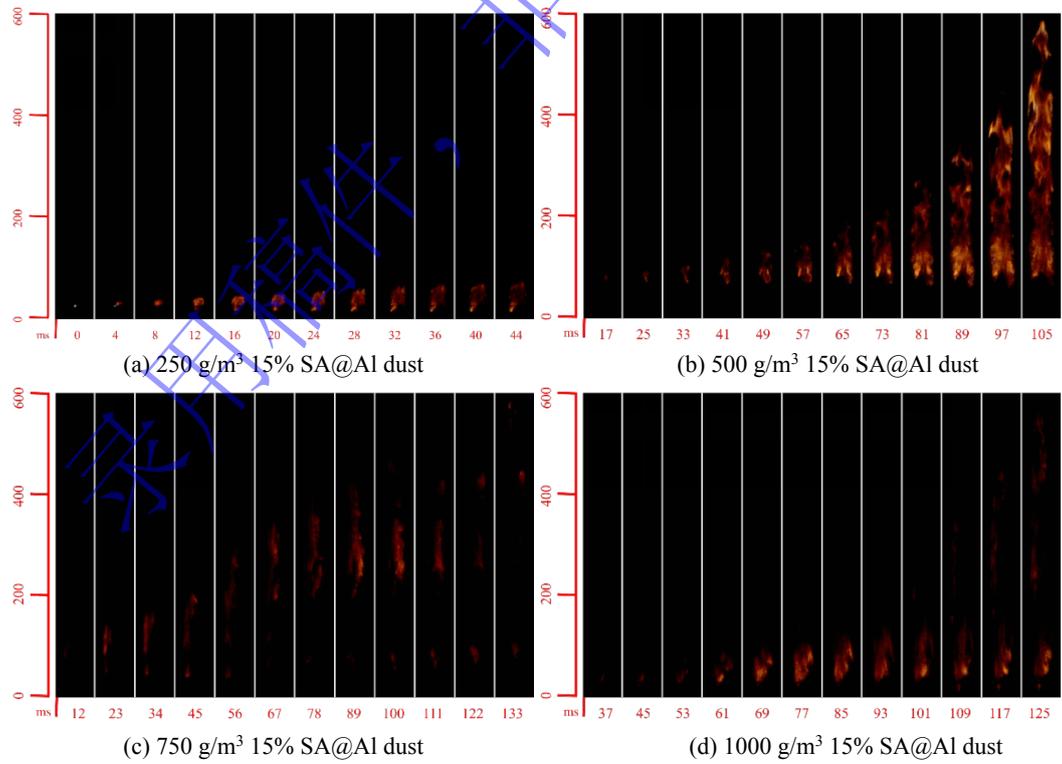


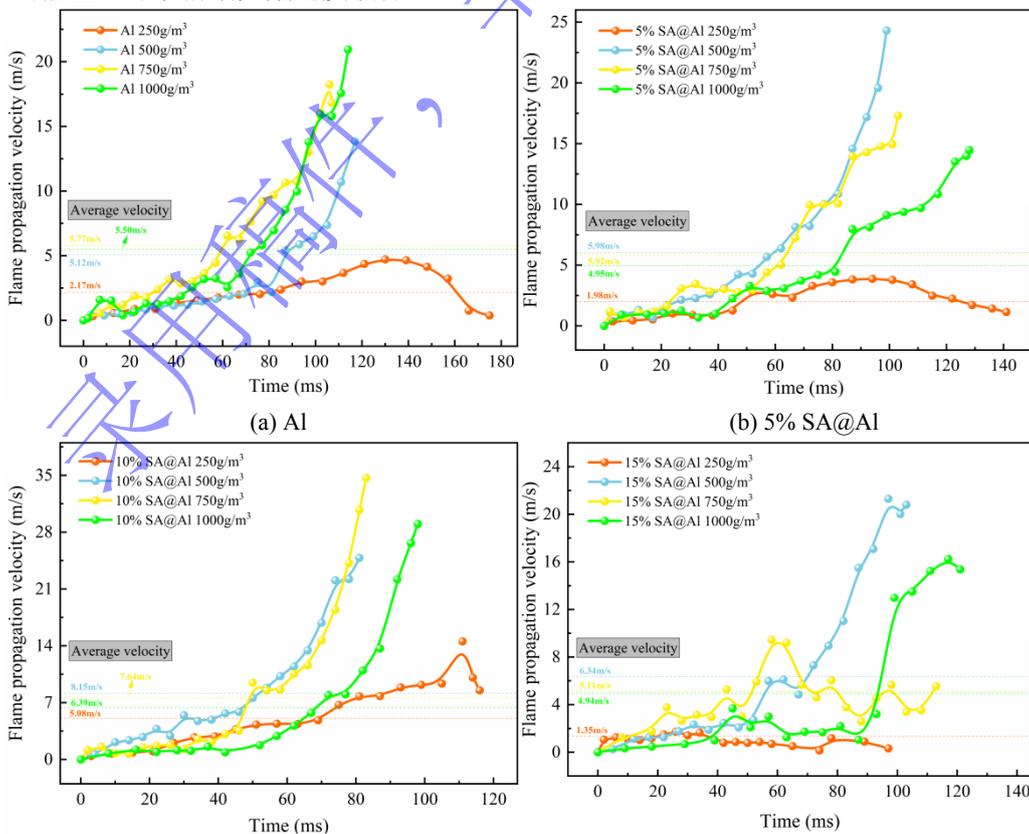
图 9 不同浓度的 15% SA@Al 粉尘云爆炸火焰传播行为

Fig.9 Flame propagations of 15% SA@Al dust clouds with various concentrations

图 10 所示为不同粉尘云浓度下的 Al、5%、10%和 15% SA@Al 粉尘云爆炸火焰传播速度曲线。

从图 10(a)中可以看出, Al 火焰传播速度随粉尘云浓度增加呈现先增大而后减小的变化趋势, 750 g/m^3 的 Al 粉尘火焰传播速度明显快于其他三种浓度, 且平均火焰速度最大, 为 5.77 m/s , 火焰传播最迅速; 而从图 10(b)和(c)中可看出, 5%和 10% SA@Al 火焰传播速度亦随粉尘云浓度增加出现先增大而后减小的变化。不同的是, 在 500 g/m^3 粉尘云浓度时, 5%和 10% SA@Al 粉尘云火焰传播最快, 平均火焰速度分别为 5.98 m/s 和 8.15 m/s , 爆炸破坏性最强。可见包覆层的存在促进了 Al 爆炸火焰的传播, 使其在更低的粉尘云浓度下达到了最佳火焰传播效果。15% SA@Al 粉尘云火焰传播速度曲线如图 10(d)所示, 与 5%和 10% SA@Al 粉尘云相比变化明显。当 $c=250 \text{ g}/\text{m}^3$ 时, 粉尘云爆炸火焰传播速度极小, 基本维持在 1.35 m/s 左右且波动不大, 结合图 9 可以看到, 这与其火焰并未充分向上扩散燃烧有关。而粉尘云浓度为 750 g/m^3 时, 火焰传播速度呈波动状态。当粉尘云浓度为 1000 g/m^3 时, 火焰传播速度前中期较低, 后期出现了一个较大的攀升, 结合图 9 可知, 这由于其火焰稀疏暗淡不连续以至断层导致火焰前锋位置出现跳跃所致。其原因可能是在高包覆比例和高粉尘云浓度下, 硬脂酸包覆层热解挥发需要更多的热量以及燃烧需要消耗大量氧气, 导致铝核燃烧不充分进而减弱了火焰强度。当粉尘云浓度为 500 g/m^3 时, 火焰传播速度则随时间增加整体上保持不断增长的趋势, 爆炸火焰传播最快, 平均火焰速度为 6.34 m/s , 破坏性最强。

综合来看, 在 $c=250 \text{ g}/\text{m}^3$ 时, 不同包覆浓度的 SA@Al 粉尘云火焰传播速度随时间的延长均呈现先增大后减小的趋势, 此时, 由于粉尘云浓度较低, 始终处于贫燃料燃烧, 爆炸强度较低, 火焰传播速度整体基本保持在较低水平。当 c 增加到 500 g/m^3 时, 参与爆炸反应的粒子数密度增大, SA@Al 的火焰传播速度均随传播时间增加而增大, 相比之下, 10% SA@Al 爆炸火焰传播速度增幅最大。当 c 增加为 750 g/m^3 和 1000 g/m^3 时, Al、5%和 10% SA@Al 粉尘云火焰传播速度变化趋势与 500 g/m^3 时类似, 呈不断攀升状态, 直至火焰传播到燃烧管口仍未出现下降趋势, 15% SA@Al 粉尘云火焰传播速度则分别呈现一定波动性和较大的后期攀升, 且由于包覆比例较大, 包覆层热解挥发需要更多的能量, 导致前期火焰速度较低。



(c) 10% SA@Al

(d) 15% SA@Al

图 10 不同粉尘云浓度下的 Al、5%、10%和 15% SA@Al 粉尘云爆炸火焰传播速度

Fig.10 Explosion flame propagation velocity of Al, 5%, 10%, and 15% SA@Al dust clouds under different dust cloud concentrations

2.2 SA@Al 粉尘爆炸动力学研究

为了进一步研究 SA@Al 的爆炸反应动力学机理，通过 CHEMKIN-PRO 软件中的 0 维闭式均相反应器（Close Homogeneous Batch Reactor）在 2500 K 的初温下建立了 10% SA@Al 的爆炸反应动力学模型^[19]，并对爆炸反应过程中主要物质与自由基摩尔分数的变化规律、温度上升演化趋势及温度敏感度特征进行了系统分析。

图 11 为 500 g/m³ 的 Al 和 10% SA@Al 在爆炸过程中主要物质摩尔分数的变化。相较于 Al 而言，SA@Al 在 10⁻¹⁶ s 时开始反应，此时体系中 C₂H₃ 和 C₂H₄ 等小分子开始生成，同时 H 自由基逐渐增加，可见此时有机气体开始燃烧，系统内热导效率增强，引起部分 Al 发生氢化和氧化反应，其含量出现轻微下降。10⁻¹⁰ s 时铝开始发生氧化反应，10⁻⁹ s 时 Al 和 O₂ 的含量开始快速下降，AlO 和 O 含量逐渐增加，点火发生后，反应愈加剧烈，部分 AlO 转化 Al₂O 和 Al₂O₂，随着反应的进行，燃料基本耗尽，AlO、Al₂O 和 Al₂O₂ 等中间产物最终均转化为 Al₂O₃(l)，于此同时，SA@Al 中残余的有机分子在高温下迅速分解并发生复杂氧化还原反应，最终生成 H₂、H₂O 和 CO₂ 气体。

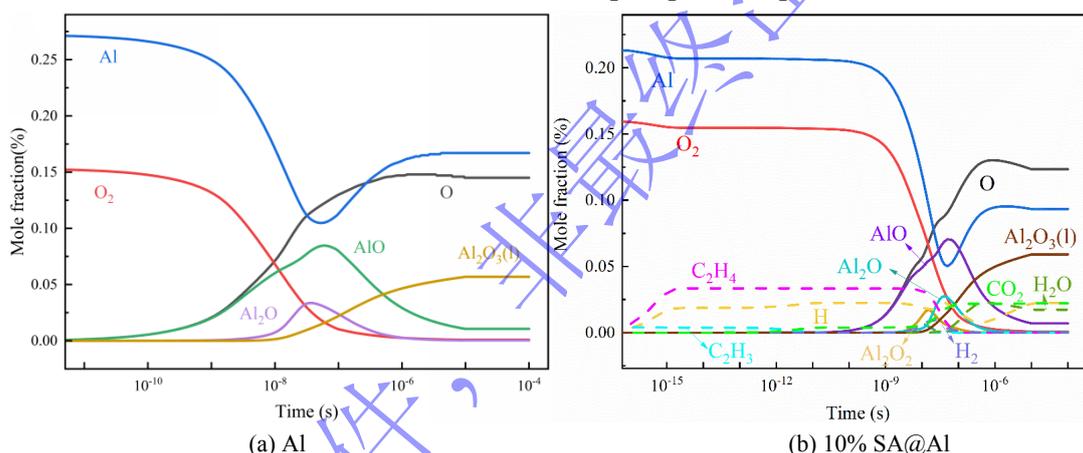


图 11 Al 和 10% SA@Al 粉尘爆炸火焰中主要物种的摩尔分数分布

Fig.11 Mole fraction distribution of major components in the explosion flame of Al and 10% SA@Al dusts

图 12 为各浓度下的 Al 和 10% SA@Al 在爆炸过程中的温度变化过程，图 13 呈现了 10% SA@Al 爆炸过程中温度敏感度变化。如图 12 所示，Al 和 10% SA@Al 在不同浓度下的爆炸过程中温度随时间变化均可分为三个阶段：第一阶段为初步反应阶段，第二阶段为快速升温阶段，第三阶段为缓慢升温阶段。值得注意的是，由于硬脂酸包覆层的存在，10% SA@Al 第一阶段存在明显的温度降低，并且爆炸反应过程中的自由基种类更为丰富。对于 Al 的爆炸反应过程已有较详细和深入的研究，此处重点分析 SA@Al 的各阶段温度变化进行分析。第一阶段，SA@Al 出现了明显的降温现象，且浓度越大，温度降幅越大。结合图 13 可知是由于 SA@Al 中有机小分子的分解反应 R22 (C₄H₉ <=> C₂H₄+C₂H₅) 吸热所导致。进入第二阶段后，铝核发生爆炸反应，反应空间内温度急剧升高，且在爆炸初始阶段，高浓度的 SA@Al 爆炸温度逐渐反超低浓度下 SA@Al 的爆炸温度，由图 13 可知是由于 R2 (Al+O₂<=>AlO+O)、R11 (Al₂O<=>AlO+Al) 和 R10 (AlO₂<=>AlO+O) 在此时间段内的温度敏感性系数迅速提升，且其开始反应时间随浓度增大而不断提前所导致，可见此时浓度越高，SA@Al 中硬脂酸燃烧所起的预热作用越强，可以极大程度地促进铝的初步氧化燃烧。在快速升温阶段，粉尘云浓度越大，温度上升越快，反应温度越高，当粉尘云浓度超过 750 g/m³ 时，继续增加粉尘云浓度，由于氧含量的限制，温度上升速率基本不变。

随着爆炸的进行, 约 10^{-7} s 时进入第三阶段, 在缓慢升温阶段, 对温度上升做主要贡献的化学反应为 R5 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_2 + \text{O}$), 对温度下降起主要作用的是 R11 ($\text{Al}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlO} + \text{Al}$)。在此阶段, 250 g/m^3 和 500 g/m^3 SA@Al 温度上升速率均有所下降, 且 500 g/m^3 SA@Al 的升温速率减小更明显, 由图 13 知这由于 R5 的反应强度减弱所致, 但最终平衡温度较 250 g/m^3 SA@Al 更大, 归因于快速升温阶段 500 g/m^3 SA@Al 达到的反应温度更高。 750 g/m^3 SA@Al 的温度变化趋势与 500 g/m^3 SA@Al 相近, 但由于粉尘云浓度增大使得 O 自由基相对不足, 以及未燃反应物的吸热, 750 g/m^3 SA@Al 在缓慢升温阶段 R5 的敏感度更小, 反应温度渐渐低于 500 g/m^3 SA@Al。 1000 g/m^3 的 SA@Al 升温趋势在这一阶段减缓最明显, 过高的粉尘云浓度下氧气更显匮乏, O 自由基严重不足, 燃烧更为不充分, 750 g/m^3 、 500 g/m^3 和 250 g/m^3 的 SA@Al 爆炸温度分别于 1×10^{-7} s、 2.2×10^{-7} s 和 2.3×10^{-6} s 时超过 1000 g/m^3 的 SA@Al。随着燃料和氧气逐渐消耗, 爆炸反应逐渐达到平衡, 不同浓度的 SA@Al 爆炸温度均逐渐趋向平稳, 250 g/m^3 、 500 g/m^3 、 750 g/m^3 和 1000 g/m^3 的 10% SA@Al 的平衡温度分别为 4297 K、4427 K、4380 K 和 4256 K, 可见当粉尘云浓度为 500 g/m^3 时, SA@Al 爆炸平衡温度最高。

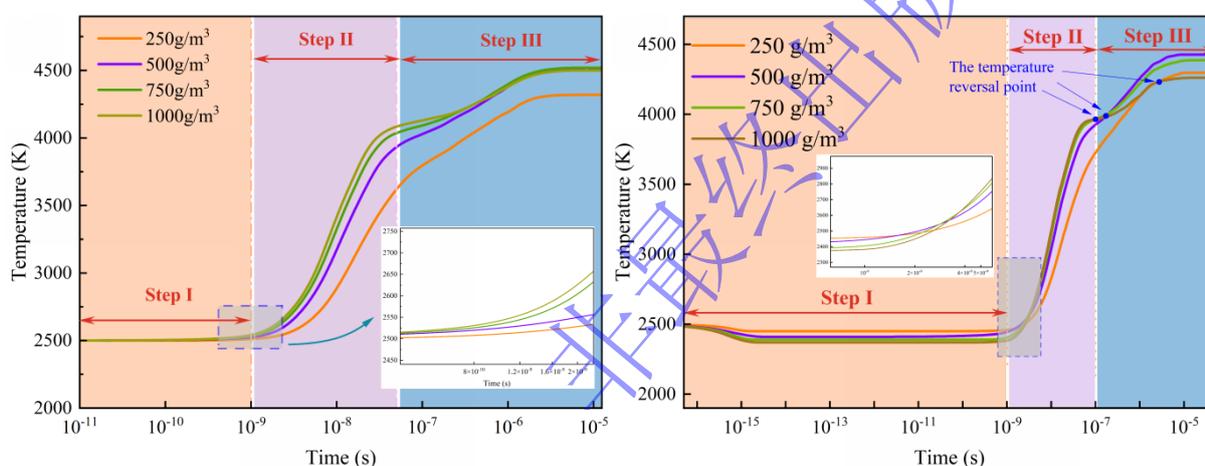
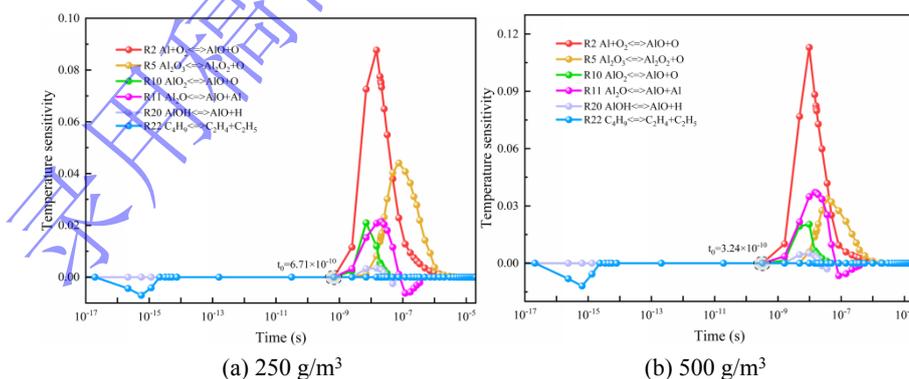


图 12 Al 和 10% SA@Al 粉尘爆炸温度变化曲线

Fig.12 Variation curves of explosion temperature for Al and 10% SA@Al dusts



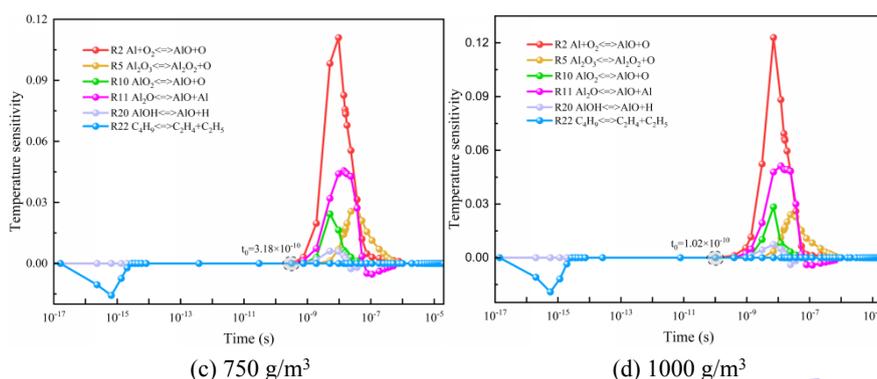


图 13 不同浓度 10% SA@Al 粉尘爆炸过程中的温度敏感度变化

Fig.13 Variation of temperature sensitivity during explosion of 10% SA@Al dust at different concentrations

由于快速升温阶段的主要反应 R2、R11、R10 和缓慢升温阶段的主要反应 R5、R11 均与 O 自由基密切相关，为进一步分析爆炸升温过程中的基元反应动力学特征，作出不同浓度下 10% SA@Al 爆炸过程中的 O 自由基含量变化图和敏感度分析图，如图 14 和图 15 所示。通过图 14 可以看出，一方面，粉尘浓度越高，O 自由基在 10^{-9} s~ 10^{-8} s 内的产生速度越快，但当粉尘云浓度高于 500 g/m^3 时，由于 O_2 含量的限制，O 自由基浓度的增长速率相差无几；另一方面，随着粉尘云浓度的增大，O 自由基开始缓慢增长的时间节点在不断提前，这是因为氧气含量受限以及浓度的增大加快了反应进程。从图 15 中可以看出，O 自由基主要来自于 R2 ($\text{Al}+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{AlO}+\text{O}$)，粉尘云浓度逐步增大，氧气主要被 R2 所消耗，R4 ($\text{AlO}+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{AlO}_2+\text{O}$) 的敏感度系数在不断减小，当粉尘云浓度为 1000 g/m^3 时，R4 对 O 自由基含量变化的贡献度已低于 R11 ($\text{Al}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlO}+\text{Al}$) 而未在图中显示出来。此外，结合图 12、图 14 和图 15 可以发现，R5 的敏感度系数随粉尘云浓度的增加逐渐减小，因此在缓慢升温阶段，SA@Al 粉尘云浓度越高，O 自由基浓度变化越小，升温速率增幅越小。

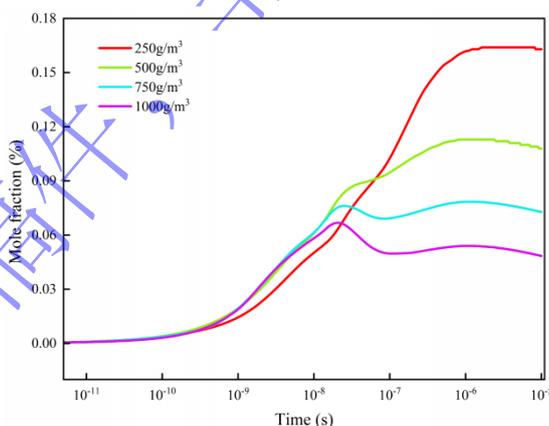


图 14 不同浓度 10% SA@Al 粉尘爆炸过程中的 O 自由基含量变化

Fig.14 Variation of O radical content during the explosion of different concentrations of 10% SA@Al dust

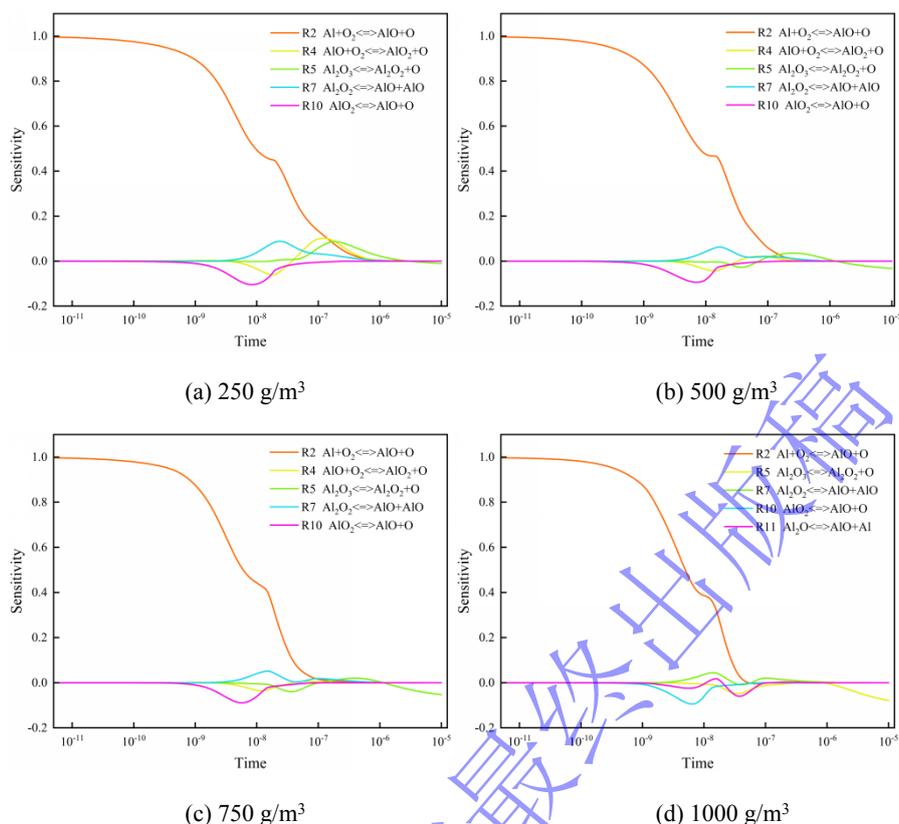


图 15 250 g/m³、500 g/m³、750 g/m³ 和 1000 g/m³ 的 10% SA@Al 粉尘爆炸过程中的 O 自由基敏感度分析
Fig. 15 O radical sensitivity analysis during explosion of 10% SA@Al dust at 250 g/m³, 500 g/m³, 750 g/m³ and 1000 g/m³

2.2 SA@Al 粉尘爆炸火焰传播机理

综合考虑 SA@Al 粒子中硬脂酸包覆层和铝核从热解到燃烧的全过程，结合 Al 粉尘云和 SA@Al 粉尘云爆炸火焰传播特性及爆炸反应动力学分析，建立了描述 SA@Al 粉尘云火焰传播机理的物理模型。如图 16 所示，该模型将 SA@Al 粉尘云火焰阵面传播结构分为 4 个区域进行阐述。在预热区，铝颗粒表面的硬脂酸涂层开始被加热，逐渐熔化，随着燃烧区的接近，熔化的硬脂酸层首先受热分解为小分子可燃气体，产生 C₂H₄、C₂H₅ 和 C₃H₃ 等有机小分子，这些可燃气体迅速与空气混合形成可燃预混气，*c* 越大，包覆层吸热越强，初始降温越明显。与此同时，由于硬脂酸的剥离导致铝表面暴露在空气中，且由于预混气体和铝颗粒之间发生热量和质量传递，促使铝核在较早时间内迅速发生初始氧化反应，爆炸体系中的铝和 O₂ 含量有所下降。在燃烧区，可燃预混气发生氧化燃烧反应，在铝颗粒周围形成预混气相火焰，火焰的热传递和热辐射作用促使铝表面温度迅速升高，加快了铝核熔化和氧化膜的破裂进程。当温度达到 Al₂O₃ 熔点时，氧化膜开始发生晶型转变^[20]，熔化的铝核心向外扩散，当温度达到铝沸点时，铝粒子开始蒸发并进行气相燃烧，在预混气相火焰内部形成大量发光点。因此，SA@Al 粒子的传播火焰类似于可燃预混气相火焰耦合铝粒子的扩散燃烧火焰。粉尘云浓度低于 500 g/m³ 时，反应空间内氧气相对充足，包覆层挥发分形成的预混气相火焰与铝核燃烧之间相互促进效果明显，火焰强度与传播速度随粉尘云浓度增加而增大。当粉尘云浓度高于 500 g/m³，单位空间内粒子数增多，氧气相对不足，能够产生的 O 自由基有限，随着粉尘云浓度增加，SA 形成的预混气相火焰会消耗较多的 O 自由基，阻碍铝核燃烧的进一步扩大，以致于在较高的粉尘云浓度下，火焰传播速度减小，爆炸平衡温度更低。

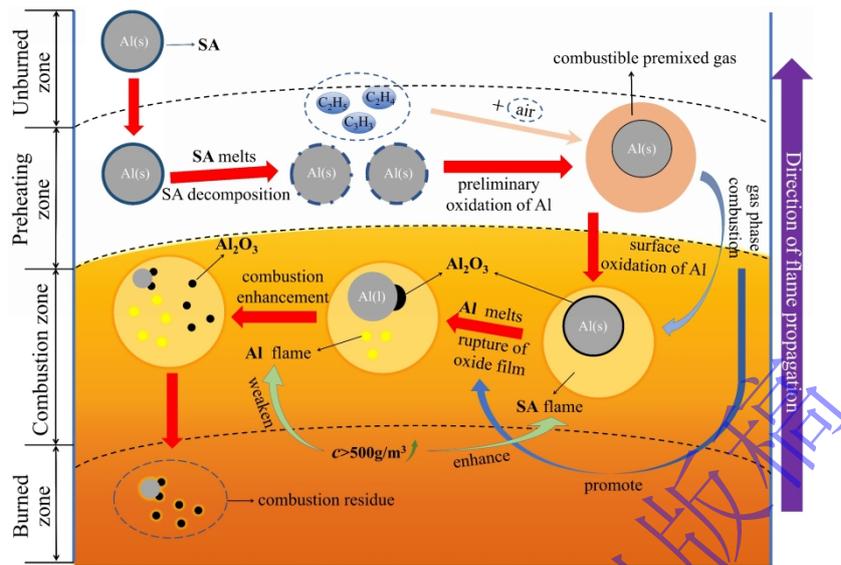


图 16 SA@Al 粉尘云火焰传播机理物理模型

Fig. 16 Physical model of SA@Al dust cloud flame propagation

3 结论

为了探究包覆铝粉尘的爆炸火焰发展演化过程及爆炸燃烧机理，本文采用溶剂蒸发法制备了壳-核结构的硬脂酸包覆铝粉，对 SA@Al 粉尘云爆炸火焰传播特性及爆炸反应动力学展开了一系列研究。主要结论如下：

(1) 探究了粉尘云浓度对 SA@Al 粉尘爆炸火焰传播的影响，当粉尘云浓度为 500 g/m^3 时，SA@Al 粉尘云火焰传播最快，爆炸破坏性最强，硬脂酸包覆层的存在促进了 Al 爆炸火焰的传播，使其在更低的粉尘云浓度下达到了最佳火焰传播效果。

(2) 在研究范围内，10% SA@Al 爆炸火焰平均速度最大，爆炸火焰传播效果最佳，对其进行爆炸反应动力学分析，发现粉尘云浓度为 500 g/m^3 时，爆炸平衡温度最高。

(3) SA@Al 火焰传播机制类似于预混气相燃烧耦合铝粒子的扩散燃烧。硬脂酸包覆层的燃烧加快了铝核的熔化及爆炸反应进程，使燃烧反应得以强化，但粉尘云浓度过高又会对反应产生削弱作用，在此基础上提出了粉尘云浓度影响下的 SA@Al 爆炸火焰传播物理模型。

参考文献

- [1] LI L, GUO X D, LIAO X, et al. Improve the interfacial adhesion, corrosion resistance and combustion properties of aluminum powder by modification of nickel and dopamine [J]. Applied Surface Science, 2020, 508: 144790. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144790.
- [2] SHANG F J, WANG W X, YANG T, et al. Interaction mechanism and wear resistance of Ni-encapsulated Al_2O_3 particles reinforced iron matrix composites [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(02): 422-428. DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20200982.
- [3] SUN J, PANTOYA M L, SIMON S L. Dependence of size and size distribution on reactivity of aluminum nanoparticles in reactions with oxygen and MoO_3 [J]. Thermochemica Acta, 2006, 444(2): 117-127. DOI: 10.1016/j.tca.2006.03.001.
- [4] GROMOV A A, BARTH U F, TEIPEL U. Aluminum nanopowders produced by electrical explosion of wires and passivated by non-inert coatings: Characterisation and reactivity with air and water [J]. Powder Technology, 2006,

- 164(2):111-115. DOI: 10.1016/j.powtec.2006.03.003.
- [5] LIU H, YE H Q, ZHANG Y C. Preparation and characterization of PMMA/flaky aluminum composite particle in the presence of MPS [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 315(1): 1-6. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.06.057.
- [6] CHEN J S, CHEN K, SHI W X, et al. The preparation of novel core-shell suppressor and its suppression mechanism on coal dust explosion flame [J]. *Fuel*, 2022, 313: 122997. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122997.
- [7] BOCANEGRA P E, CHAUVEAU C, GÖKALP I. Experimental studies on the burning of coated and uncoated micro and nano-sized aluminum particles [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2007, 11(1): 33-38. DOI: 10.1016/j.ast.2006.10.005.
- [8] JIANG H P, BI S M, ZHANG J K, et al. **Explosion hazard and prevention of Al-Ni mechanical alloy powders** [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2022; 75: 104714. DOI: 10.1016/j.jlp.2021.104714.
- [9] LV X, GAO Y, CUI Y S, et al. **Study of ignition and combustion characteristics of kerosene-based nanofluid fuel containing n-Al/CuO thermite** [J]. *Fuel*, 2023, 331(1): 125778. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125778.
- [10] XIAO F, LIU Z H, LIANG T X, et al. Establishing the interface layer on the aluminum surface through the self-assembly of tannic acid (TA): Improving the ignition and combustion properties of aluminum [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021: 420(3): 130523. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130523.
- [11] XU J T, HUANG L, JIANG H P, et al. Explosion characteristics of aluminum-based activated fuels containing fluorine [J]. *Defence Technology*, 2023, 20: 34-43. DOI: 10.1016/j.dt.2021.12.008.
- [12] KWON Y S, GROMOV A A, STROKOVA J I. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(12): 5558-5564. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.12.124.
- [13] 商琦伟. 铝粉/氟化物的研制及其性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2023. DOI: 10.27470/d.cnki.ghbgc.2023.001368.
- [14] LI N, ZHANG Y S, GUO R, et al. Effect of stearic acid coating on the explosion characteristics of aluminum dust [J]. *Fuel*, 2022, 320: 123880. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123880.
- [15] SOSSI A, DURANTI E, PARAVAN C, et al. Non-isothermal oxidation of aluminum nanopowder coated by hydrocarbons and fluorohydrocarbons [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 271: 337-343. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.01.197.
- [16] 堵同宽, 朱宝忠, 李浩, 等. 硬脂酸包覆纳米铝粉燃烧特性[J]. *安徽工业大学学报*, 2016, 33(01). DOI: 10.3969/j.issn.1671-7872.2016.01.006.
- DU T K, ZHU B Z, LI H, et al. Combustion characteristics of stearic acid-coated aluminum nanopowder [J]. *Journal of Anhui University of Technology*. 2016, 33(01). DOI: 10.3969/j.issn.1671-7872.2016.01.006.
- [17] GUO R, LI N, ZHANG X Y, ZHANG Y S, et al. Suppression mechanism of micron/nano PMMA dust flame based on thermal analysis [J]. *Advanced Powder Technology*, 2022, 33(12): 103848. DOI: 10.1016/j.apt.2022.103848.
- [18] 张延松, 李南, 郭瑞, 等. 月桂酸与硬脂酸粉尘爆炸过程热解动力学与火焰传播特性关系[J]. *爆炸与冲击*, 2022, 42(07): 161-172. DOI: 10.11883/bzycj-2021-0470.
- ZHANG Y S, LI N, GUO R, et al. Relationship between pyrolysis kinetics and flame propagation characteristics during the explosion of lauric acid and stearic acid dust [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2022, 42(07): 161-172. DOI: 10.11883/bzycj-2021-0470.
- [19] KIM K T, KIM D W, KIM S H, et al. Synthesis and improved explosion behaviors of aluminum powders coated with nano-sized nickel film [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 415: 104-108. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.056.
- [20] LI Q Z, WANG K, ZHENG Y N, et al. Explosion severity of micro-sized aluminum dust and its flame propagation properties in 20 L spherical vessel [J]. *Powder Technology*, 2016, 301: 1299-1308. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.08.012.

(责任编辑 爆炸与冲击)

录用稿件，非最终出版稿