# NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂的制备及对 PP 粉尘爆燃 火焰的抑制机理

王菲<sup>1</sup>,韩金<sup>1</sup>,陈金射<sup>1,2,3</sup>,陈海燕<sup>1,2,3</sup>,张延松<sup>1,2,3</sup>,羊阳<sup>1</sup>,张阳<sup>4</sup>,朱玉 镇<sup>5</sup>

(1.山东科技大学安全与环境工程学院,山东 青岛 266590; 🔫

2.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;

3.青岛市生产安全火灾事故智能控制工程中心,山东 青岛 266590;

4.山东鲁轻安全评价技术有限公司,山东 济南 250101;

5.中国中化正和集团股份有限公司,山东东营 257300)

摘 要: 抑爆剂在防止粉尘爆炸事故中起着至关重要的作用。通过原位合成方法制备了一种新型的 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂,采用哈特曼管道爆炸测试系统,对爆燃火焰的传播行为进行实验研究、测定 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂对聚 丙烯 (PP)爆炸火焰的抑制作用,以及添加不同比例 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂条件下对 PP爆炸火焰的抑制效果。实验 结果表明: NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂能够显著降低 PP 粉尘爆燃火焰的温度和燃烧速度,当添加 70wt% NiP@Fe-SBA-15 时,基本实现了对 PP爆燃火焰的高效抑制。此外,结合爆炸产物的实验分析结果,提出了 NiP@Fe-SBA-15 对 PP 粉尘爆燃的物理和化学抑制机制。

关键词: PP 粉尘; NiP@Fe-SBA-15; 原位合成; 抑爆机理 中图分类号: X932 国标学科代码: 62030

文献标识码: A

## Preparation of NiP@Fe-SBA-15 suppressant and its inhibition

# mechanism on PP dust deflagration flames

WANG Fei<sup>1</sup>, HAN Jin<sup>1</sup>, CHEN Jinshe<sup>1,2,3</sup>, CHEN Haiyan<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Yansong<sup>1,2,3</sup>, YANG Yang<sup>1</sup>, ZHANG Yang<sup>4</sup>, ZHU Yuzhen<sup>5</sup>

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

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

3. Qingdao Intelligent Control Engineering Center for Production Safety Fire Accident, Qingdao 266590, Shandong, China;

4. Shandong Luqing Safety Assessment Technology Co., Ltd., Jinan 250101, Shandong, China;

5. Sinochem Zhenghe Group Co., Ltd., Dongying 257300, Shandong, China)

*收稿日期	20	)24-	11-04		;	修回E	明:	2025-01-15;
基金项目:	国家	(自参	然科学基金	金(	52374	4215, 5	519741	179)
第一作者:	王	菲	(1999—	),	女,	硕士研	F究生.	wangf9903@163.com;
通信作者:	陈金	射	(1985-	),	男,	博士,	副教	授. skd1643@sdust.edu.cn。

Abstract: Polypropylene (PP) is a widely utilized plastic material in industrial production. However, during its production and

#### Explosion and Shock Waves

transportation, PP dust can form explosive dust clouds, leading to dust explosion accidents that pose severe threats to personnel and equipment safety. In this study, a novel explosion suppressant NiP@Fe-SBA-15 was synthesized to suppress the propagation of PP dust combustion flames. The synthesis method employed was in situ, whereby SBA-15 mesoporous silica was modified with Fe ions, followed by the loading of NiP to obtain a composite powder with uniformly dispersed active components and wellpreserved mesoporous structure. Characterization results from SEM-Mapping and N2 adsorption-desorption experiments revealed that NiP@Fe-SBA-15 maintains a high specific surface area, exhibits a regulated pore structure, and shows no obvious particle agglomeration. The Hartman tube explosive testing system was used to evaluate the effect of NiP@Fe-SBA-15 explosion suppressor on PP dust deflation. The results show that, with the increase of NiP@Fe-SBA-15 additive, the flame propagation speed, brightness, and flame length of PP deflagration decreases significantly. The flame propagation is almost completely inhibited when the suppressant dosage reaches 70wt%. The double explosion suppression mechanism of NiP@Fe-SBA-15 inhibiting the deflagging of PP dust is analyzed. On the physical level, NiP@Fe-SBA-15 inhibitor occupies the reaction space and reduces the concentration of oxygen and combustible volatiles. At the same time, the SBA-15 molecular sieve exposed by thermal decomposition of the suppressor absorbs heat by forming a physical barrier, thus reducing the intensity of the combustion reaction. At the chemical level, NiP decomposition releases Ni· and P· radicals, which effectively consume key free radicals (H • , O • , OH • ) in the combustion reactions, interrupting the explosion chain reactions. Meanwhile, Fe-based species reduce oxygen availability by rapidly oxidizing to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, further weakening the overall combustion intensity. In summary, the present study has demonstrated that NiP@Fe-SBA-15 is an effective explosion suppressant for PP dust explosions, reducing the combustion intensity of PP dust by combining physicochemical synergies. The research results can provide a new idea and method for improving the safety of polypropylene industry. Future research will focus on optimizing the application of NiP@Fe-SBA-15 explosion suppressors in industry, while solving the problems of cost, environmental sustainability and stability, so as to further promote the dust explosion prevention technology.

Keywords: PP dust; NiP@Fe-SBA-15; in situ synthesis; explosion suppression mechanism

抑爆剂作为一种重要的安全防护材料,广泛应用于爆炸危险场所。随着工业生产的发展,粉尘爆 炸事故频发,对抑爆剂的研究和应用提出了更高的要求<sup>[1-2]</sup>。聚丙烯(Polypropylene, PP)是一种具 备优良性能的热塑性轻质通用塑料材料,具有轻量性、耐化学性、耐热性、优良的机械性能、电绝缘 性、易加工性和环保性等良好性能<sup>[3]</sup>,在不同领域得到广泛应用<sup>[4-5]</sup>。在生产和运输过程中,PP 粉尘 容易形成高浓度的粉尘云<sup>[6]</sup>,可能在除尘管道和作业区域积聚,若遇到外部热源和充足的氧气,这些 粉尘就有可能引发爆炸事故,其爆燃火焰具有很高的温度和燃烧速度,对人员和设备安全构成严重威 胁,导致重大人员伤亡和经济损失<sup>[7-9]</sup>。因此,开发有效的 PP 粉尘爆炸抑制技术已经成为影响聚丙烯 乃至聚烯烃行业安全、快速发展的关键<sup>[10]</sup>。

抑爆剂主要通过捕获自由基、降低火焰温度和燃烧速度等途径,实现对爆燃火焰的抑制<sup>[11-12]</sup>。然 而,现有的抑爆剂如细水雾、惰性气体及固体抑爆剂在实际应用中各有利弊。其中,细水雾主要以物 理方式发挥抑爆作用,但受环境限制往往效果并不理想<sup>[13]</sup>;惰性气体以物理抑爆作用为主,研究人 员选择 N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>为惰化介质进行低密度聚乙烯(Low density polyethylene, LDPE)粉尘环境下的爆 炸抑制研究,结果表明,两者均能有效抑制 LDPE 粉尘的爆炸<sup>[14]</sup>。但惰性气体抑爆性能有限且可能 对周围人员造成窒息伤害,相较之下,粉体抑爆剂以其反应迅速、安全性高、使用便捷、成本低廉等 优势,在工业安全防护领域成为研究热点<sup>[15-17]</sup>。

目前,对于聚丙烯爆炸粉体抑制技术学者们展开的研究较少,仍处在初步阶段,远不能适应聚丙 烯工业快速发展的需求。同时单一化学粉体抑爆剂,像聚氰胺聚磷酸盐(Melamine polyphosphate, MPP)及聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate, APP)等抑爆活性组分,由于缺少载体分散等作用, 还存在易聚集等问题,影响了粉体抑爆性能<sup>[18]</sup>。研究者们通过实验研究了 APP 对 PP 粉尘爆炸特性

#### 爆 炸 与 冲 击 Explosion and Shock Waves

的惰性作用,发现 80wt%的 APP 可以完全惰化 PP 粉末的爆炸<sup>[19]</sup>。同时,也有研究表明,MPP 对 PP 粉尘爆炸有良好的抑制效果<sup>[20]</sup>。此外,ABC 粉体抑爆剂通过吸热、隔氧、导热的物理作用以及消除 爆炸自由基的化学作用抑制乙烯/聚乙烯混合爆炸,它有效降低了爆炸链式反应速率和热释放速率 <sup>[21]</sup>。还有研究指出,碳酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)和碳化硅(SiC)都能有效抑制聚乙烯(Polyethylene, PE)粉尘爆炸,其中(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>抑爆效果更优<sup>[22]</sup>。对于微米级丙烯酸酯共聚物(Acrylates copolymer,ACR)粉尘,结晶 II 型多磷酸铵(APP-II)具有显著的抑制作用,80wt%的 APP-II 能完 全惰化 ACR 粉末<sup>[23]</sup>。

SBA-15 是一种具有高度有序二维六方孔道结构的介孔二氧化硅材料,因其高比表面积、有序介 孔结构以及良好的热稳定性而在催化、吸附及抑爆领域广泛应用。其孔道结构特性使得 SBA-15 具有 高效负载功能,适合负载多种活性物质,同时提高活性组分的分散性。研究表明,SBA-15 在 1000℃ 左右仍能保持良好的介孔结构,这一特性不仅为高温条件下的应用提供了保证,同时在抑爆剂负载过 程中能够有效保持孔道的完整性和抑爆活性组分的均匀分布<sup>[24-25]</sup>。具体而言,SBA-15 的稳定孔道在 爆燃反应中能够提供快速的自由基捕获通道和热量吸收载体,从而增强抑爆效果。本文采用原位合成 法制备了 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂,充分利用 SBA-15 的高比表面积和热稳定性,在材料内部实现了 NiP 和 Fe 的高效负载与分散。通过哈特曼爆炸测试装置对该抑爆剂的特性进行研究,结果表明, NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂能够有效降低 PP 粉尘爆燃火焰的传播速度,并通过表征爆炸产物进一步验证 了其优异的抑爆性能。

综上所述,本文通过对 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂的制备及其对 PP 粉尘爆燃火焰抑制机理的研究, 为新型高效抑爆剂的开发和应用提供了新思路。然而,抑爆剂的工业生产和实际应用仍面临许多问题, 如成本、效率、稳定性等。未来的研究将继续优化 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂的爆炸抑制效果,探索其 在不同条件下的应用潜力,为消除 PP 粉尘爆炸事故提供保障。

#### 2 实验

#### 2.1 实验装置

利用哈特曼爆炸测试装置进行 PP 粉尘爆燃火焰传播特性研究,实验装置如图 1 所示。为了延长 可观察的火焰传播时间,哈特曼管采用高 600mm、直径 65mm 的圆柱形石英玻璃管。实验装置主要 包括哈特曼管、高压喷粉系统、点火系统、能量储存系统和高速摄影系统。实验开始前,将 1g 的 PP 粉尘与抑爆剂混合均匀的混合粉体在点火电极下的蘑菇头扩散器上平铺,设定点火延迟时间为 30ms,点火能量为 1J,储气室压力充至 0.4MPa,实验高速摄影机以每秒 1000Hz 的速度拍摄火焰传 播过程。实验过程中,控制系统启动后,高压喷粉系统将粉尘扬起,形成均匀的粉尘云。经过设定的 延迟时间,点火电极间释放电火花,点燃粉尘云,火焰在玻璃管内传播,高速摄影系统实时记录火焰 瞬态演化。通过哈特曼爆炸测试装置,可以深入研究粉尘云的火焰传播特性,以及抑爆剂对粉尘爆炸 的抑制作用,为粉尘爆炸机理研究和防爆安全措施制定提供重要的实验数据和理论支持。 爆 炸 与 冲 击 Explosion and Shock Waves



1-Control valve ignition generator;2-Quartz glass tube;3-Electrode;4-High speed camera;5-Computer;6-Solenoid valve;
 7-Air storage chamber;8-Barometer 1;9-Intake valve 1;10-Barometer 2;11-Intake valve 2;12-High-pressure air tank
 图 1 哈特曼管道爆炸测试系统示意图



#### 2.2 实验材料

本实验所用 PP 粉体、SBA-15 分子筛、九水硝酸铁、六水氯化镍、次磷酸、三正丙胺、氨水、 无水乙醇均为分析纯试剂。实验所用 PP 粉尘购自中国石油化工股份有限公司,呈白色颗粒状。SBA-15 分子筛购于中国石化扬子石油化工有限公司,九水硝酸铁购于天津希恩思奥普德科技有限公司, 次磷酸和三正丙胺均购于济南斯百特生物技术有限公司,六水氯化镍、氨水、无水乙醇均购于青岛精 科仪器试剂有限公司。PP 粉尘粒度分布图及 SEM 图如图 2 所示,利用激光粒度分析仪分析 PP 粉尘 粒度范围,其粒度范围大致在 23.855-181.375µm 之间,其中位粒度为 55.885µm;采用扫描电子显微 镜观测到 PP 粉尘颗粒呈形态不规则,表面粗糙,且有裂纹和分层现象。





#### 爆 炸 与 冲 击 Explosion and Shock Waves

#### 2.3 实验方案

对 SBA-15 分子筛进行改性。采用等体积浸渍法对 SBA-15 分子筛进行金属 Fe 离子改性,将金属 Fe 离子负载于分子筛以增强其抑爆效果。金属 Fe 离子在改性 SBA-15 分子筛中的负载量为 5wt%。将 4.5g 预处理后的 SBA-15 分子筛浸渍到 6.3ml 的 0.05mol/L 的九水硝酸铁溶液中,搅拌,密 封浸渍 24h, 80°C 干燥 4h。干燥后的样品在 450°C 下焙烧 3h,得到 Fe 离子改性的 SBA-15 分子筛 (Fe-SBA-15)。

负载活性组分 NiP。将 11.8g 的氯化镍溶解于盛有 40mL 蒸馏水的三口烧瓶中,再加入 19.12ml 次磷酸,35°C搅拌反应 0.5h。加入一定量 Fe-SBA-15。然后向反应物中加入适量的三正丙胺调节反应 溶液 pH 至 7 左右。向上述反应溶液中加入适量引发剂,在 35°C条件下搅拌 3h。反应结束后,固体 产物先用氨水洗至滤液无色,随后用蒸馏水洗至滤液 pH 值达 7,再用乙醇洗涤,最后 70°C干燥 4h, 得到 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂。

#### 2.4 表征分析

图 3 为 NiP@Fe-SBA-15 的 SEM-Mapping 图,可以看出,Fe-SBA-15 中的 Fe 与 NiP 中的 Ni 与 P 元素均呈现出良好的均匀分布状态,其中 Fe 元素的密度要略大于其它两种元素。以上结果表明,制备的 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂中各组分具有良好的分散性。



Fig.3 SEM Mapping of NiP@Fe-SBA-15

图 4 为 SBA-15 和 NiP@Fe-SBA-15 的粒径分布情况。SBA-15 的中位粒径为 38.723µm,改性之后得到的 NiP@Fe-SBA-15 的中位粒径为 35.519µm。由以上结果可以看出,与作为载体的 SBA-15 的中位粒径相比,复合抑制剂的中位粒径相差不大。这说明改性对颗粒的表面修饰均匀,不会显著影响颗粒粒径,甚至有利于颗粒粒径大小分布更加均匀。





采用 N<sub>2</sub>吸附-脱附实验对合成的 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂进行表征分析,通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)公式计算得到材料的比表面积,孔径分布曲线则基于 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型进行评估。

从图 5(a)所示的吸附-脱附等温线可以看出,NiP@Fe-SBA-15 呈现典型的 IV 型等温线,并伴有 H1 型滞后环,这通常表征具有规则孔道结构的介孔材料。滞后环的存在与毛细凝聚现象相对应,也 是典型 SBA-15 材料的重要特征之一。从图中可见,此处的 H1 型滞后环较规则,吸附和脱附分支之 间的差距在中高压区较明显,说明孔道结构分布相对均一且孔径较集中,符合 SBA-15 的结构特点。

图 5(b)的 NiP@Fe-SBA-15 孔径分布结果及孔隙面积分布图显示,孔径主要集中在 4~5nm 左右,属于典型的介孔孔径范围,这说明材料经负载后仍保持良好的介孔结构。分布曲线主峰较尖锐且集中,表明大部分孔道孔径相似,孔结构均一性良好;在 10nm 以上区域基本无明显分布峰,也进一步证明孔径主要集中在介孔范围内。

由表 1 可知, NiP@Fe-SBA-15 负载金属组分后,比表面积为 262.5751m<sup>2</sup>/g,低于文献报道的 SBA-15<sup>[26]</sup>,仍保持了较为好的比表面积。这是由于负载引入了部分活性组分,使得部分孔道被占据, 从而降低了比表面积,但并未显著降低材料的介孔结构完整性。

由以上分析可知, NP@Fe-SBA-15 成功实现了改性,同时保持了良好的介孔结构及较高的比表面积。





#### 3 实验结果与分析

#### 3.1 NiP@Fe-SBA-15 对 PP 粉尘火焰传播行为 🗙

为评估 NiP@Fe-SBA-15 抑制剂抑制 PP 粉尘爆炸的性能,使用哈特曼装置研究 PP 爆燃火焰在竖 直管道中的传播过程,结果如图 6 所示。由图 6(a)可知,t=0ms 时高压点火系统经点火电极释放出电 火花,两点火电极之间的 PP 粉尘瞬间被点燃,形成明黄色火焰。随着火焰向上传播,t=24ms 后火焰 下端的 PP 燃烧产物膨胀,火焰传播速度加快,火焰不断增大,火焰亮度较之前相比明显增强。同时 火焰整体较为连续,火焰前沿清晰可见,t=140ms 到达玻璃管顶端。

与图 6(a)相比,图 6(b~d)为添加抑爆剂后的火焰传播过程,从图中可以看出爆炸火焰持续时间显 著增加。当抑爆剂的添加量分别为 10wt%、30wt%、50wt%、70wt%时,火焰传播到玻璃管顶部的时 间显著延迟,火焰更加稀疏无序,火焰颜色由明亮主火焰变成红色的漂浮火焰,白光发光面积明显减 小。这是由于加入 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂后,发生了吸热反应,使 PP 粉尘粒子的热解、挥发时间 较长,更没有充足的时间使浓度分布不均匀的可燃挥发分混合均匀。火焰前沿在向上传播的过程中, 未燃区受到火焰传递的热量越少,所以预热区面积越小。加入 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂后,火焰逐渐 变得稀疏无序,轮廓模糊、离散且不规则。甚至在火焰传播的后期,管道中上部出现大面积火焰缺失, 这是由于粉尘颗粒上升和氧气缺乏造成的。NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂添加到 70wt%后,基本实现了对 PP 粉尘火焰传播的高效抑制。随着 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂用量的增加, PP 火焰的亮度逐渐下降, 呈现出明显的暗淡趋势,火焰饱满度也逐渐减弱,体积明显收缩,同时火焰前沿的形态轮廓由原本的 集中状态转变为更加松散分散的结构。这一系列现象清晰地说明了 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂对 PP 颗

爆 炸 与 冲 击 Explosion and Shock Waves





Fig.6 Flame Structure of 400 g/m<sup>3</sup> PP Dust Explosion with Different Concentrations of Explosion Suppression Powder 从图 7 可见, SBA-15 与改性 SBA-15 后得到的 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂在抑制 PP 粉尘爆燃过程 中存在明显差异。如图 7(a)所示, 仅添加 60wt%的 SBA-15 时,火焰随时间仍呈明显上升趋势,这表 明 PP 粉尘在受热后仍会迅速产生可燃气体并沿着竖直方向迅速扩散。然而,如图 7(b)所示,在添加 含量相同以及时间相同的条件下,加入 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂时,则表现出更为明显的抑制作用。 虽然仍可观察到火焰形成,但其亮度与强度较添加 SBA-15 时更低,表明此时火焰生成受到明显延缓。 同时,火焰的蔓延速度明显放缓,火焰前端无法传播至最高处,火焰整体更加分散。通过对比火焰传 播结果可知,添加 SBA-15 能对聚丙烯的燃烧有一定抑制作用,但抑制效果有限;而负载 NiP 与 Fe 改性后,抑爆剂的抑爆性能得到显著提升。



爆炸与冲击 Explosion and Shock Waves

Fig.7 Comparison of inhibition properties of SBA-15 and NiP@Fe-SBA-15 on deflagrant flame propagation of PP dust 3.2 NiP@Fe-SBA-15 对 PP 粉尘火焰平均传播速度的影响

图 8 为添加不同质量分数抑爆剂的 PP 爆燃火焰前沿位置随时间变化的曲线。在不添加抑爆剂时, PP 火焰前沿到达管道顶端的时间为 140ms。当添加 10wt%、30wt%、50wt%的 NiP@Fe-SBA-15 时, PP 火焰前沿到达管道顶端的时间增长,变为 146ms、166ms 和 190ms;当 NiP@Fe-SBA-15 的添加量 为 70wt%时,火焰速度更加缓慢,PP 火焰前沿到达管道顶部的时间增加到 440ms。由此可以说明, NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂可以使 PP 火焰速度明显降低,对 PP 爆燃火焰传播具有一定的抑制作用。





添加不同质量分数抑爆剂的 PP 火焰传播速度如图 9 所示。通过测算可得,在未添加抑爆剂时, PP 火焰传播的平均速度约为 4.29m/s,最高瞬时速度可达 8.75m/s。当加入质量分数为 10%的 NiP@Fe-SBA-15 时, PP 火焰传播的平均速度降为 4.11m/s。从图中可以看出,随着 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂质量的不断增加,火焰速度逐渐减慢。当添加 70wt%的 NiP@Fe-SBA-15 时,平均火焰传播速 度减小到 1.36m/s,降低了 68.3%。由此可得,NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂对 PP 爆燃火焰传播具有一定 的抑制作用。研究发现,添加抑爆剂后,PP 火焰传播速度总体上呈现先增大后减小的趋势。这是因 为 PP 粉尘燃烧所释放的大量热量被用于热解管道中未燃区域内的 PP 颗粒,因此在燃烧反应初期, PP 火焰传播速度相对较小。而随着火焰向上传播,由 PP 热解生成的可燃性气体燃烧大量放热,这使 得燃烧中期强度增加。当 PP 粉尘及其热解产物与空气中的氧气剧烈反应时,氧气浓度迅速降低,同 时 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂受热发生分解反应,吸收反应热量,PP 燃烧反应开始减弱,因而火焰传播 速度降低。

图 7 SBA-15 及 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂对 PP 粉尘爆燃火焰传播抑制性能对比

爆炸与冲击 Explosion and Shock Waves · PF - PP+10wt%NiP@Fe-SBA-15 PP+30wt%NiP@Fe-SBA-15 PP+50wt%NiP@Fe-SBA-15 PP+70wt%NiP@Fe-SBA-15 Velocity(m/s) 100 150 200 250 450 50 300 350 400 Times(ms) 图 9 不同浓度抑爆剂粉体作用下对 PP 粉尘火焰平均传播速度的影响

Fig.9 Effect of Explosion Suppressant Powder Concentration on the Average Flame Propagation Velocity of PP Dust 3.3 爆炸产物分析

如图 10 所示,利用傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform infrared spectroscopy, FTIR)分析了 PP、PP燃烧产物、NiP@Fe-SBA-15及其混合燃烧产物的结构特征。结果显示, PP在 2950cm<sup>-1</sup>和 2870cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰分别对应于 CH<sub>3</sub>和 CH<sub>2</sub>基团的伸缩振动, 而在 1465cm<sup>-1</sup>和 1375cm<sup>-1</sup>处的吸 收峰则归属于 CH3 基团的弯曲振动。NiP@Fe-SBA-15 的 FTIR 光谱在 3600-3400cm<sup>-1</sup>范围内表现出宽 广的吸收带,对应于 O-H 键的伸缩振动,这可能源于其表面羟基的存在。此外,在 1100cm<sup>-1</sup> 处观察 到强吸收峰,归属于 Si-O-Si 键的不对称伸缩振动。通过对比纯 PP 燃烧产物与添加 NiP@Fe-SBA-15 后的混合燃烧产物的 FTIR 光谱,可以发现, PP 的特征吸收峰在两者中均存在,但未添加抑爆剂的 燃烧产物中吸收峰的强度明显较弱。相较之下,添加抑爆剂 NiP@Fe-SBA-15 后,燃烧产物中 PP 的 特征吸收峰强度更高,这表明 NiP@Fe-SBA-15 能够有效抑制 PP 粉尘爆炸。进一步分析发现, 1100cm<sup>-1</sup>处的 Si-O-Si 吸收峰在燃烧后依然清晰可见,这说明 NiP@Fe-SBA-15 在爆燃环境中可以保 持良好的介孔结构。然而,Fe-O或Ni-O的吸收峰在燃烧过程中发生了变化,这是由于在爆燃过程中, 负载于 SBA-15 骨架上的活性组分发生了吸热分解,并参与了化学反应,生成了新的含氧化物或其它 反应产物,从而抑制了 PP 的燃烧。

综上所述, FTIR 分析结果表明, NiP@Fe-SBA-15 作为抑爆剂在 PP 粉尘爆燃过程中表现出良好 的结构稳定性和抑爆性能,能够有效减少 PP 的完全燃烧程度,降低爆燃反应的强度。



爆 炸 与 冲 击 Explosion and Shock Waves

Fig.10 FTIR images of PP, PP products, explosion suppressors and mixed explosive products 添加抑爆剂后的 PP 粉尘爆炸产物的形貌和微观结构分别如图 11 和图 12 所示。在未添加抑爆剂的条件下,大部分 PP 粉尘经历了剧烈的燃烧反应,爆炸前的粉尘以独立颗粒形式存在,表面光滑平整(图 2)。然而,爆炸后,粉尘颗粒由于高温和燃烧作用发生了显著变化,表面出现裂隙或整体破碎,如图 11 所示。在添加抑爆剂后,PP 的燃烧情况则有所不同。如图 12 所示,添加 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂后,只有个别 PP 粒子表面或周边呈现明显的高温氧化或碳化特征,表面出现凹陷、变形、或部分分解形成的疏松结构,而相邻或同一团聚体中的其他 PP 粒子仍保持较为完整的颗粒状外形,缺乏明显高温反应的特征。这表明 NiP@Fe-SBA-15 粉尘及其热分解产物能够有效抑制 PP 粉尘的燃烧,从而阻止相关反应的进一步进行。因此,可以看出,NiP@Fe-SBA-15 粉尘对 PP 具有显著的抑制效果。



图 11 添加抑爆剂前 PP 爆炸产物 SEM 图

图 10 PP、PP 产物、抑爆剂及混合爆炸产物的 FTIR 图像





图 12 添加抑爆剂后爆炸产物 SEM 图

Fig.12 SEM Image of Explosion Products After Adding Explosion Suppressant

#### 3.4 抑爆粉体的作用机理

综合以上分析可知,NiP@Fe-SBA-15 粉体对 PP 粉尘爆炸的抑爆机理可分为物理作用与化学作用 两个方面,具体如图 13 所示。通过物理与化学协同效应,NiP@Fe-SBA-15 粉体抑爆剂在爆燃体系中 实现了对火焰的有效抑制。

(1) 物理作用机理:

空间占据与稀释效应: NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂在 PP 粉尘爆炸火焰反应体系的气相中占据了大量 空间,使氧气和可燃挥发分的局部浓度下降,从而延缓并削弱燃烧反应的进行。

高比表面积吸附与隔绝: 高温条件下,抑爆剂的活性组分在 PP 燃烧反应中发生分解,暴露出载体 SBA-15 分子筛。SBA-15 具有高比表面积的特点,可以有效附着在燃料粉尘表面,形成物理隔层,阻止外界能量传递到燃烧区域,隔绝氧气与热量,减缓热传导和热解过程。

波能耗散与吸热降温: SBA-15 分子筛的有序孔道结构能够反射和散射爆炸波,消耗其能量,从 而降低爆炸压力。同时,NiP@Fe-SBA-15 分解过程吸收大量热量,进一步降低系统温度,从而降低 反应速率,进而减弱火焰传播速度与强度。

(2) 化学作用机理:

自由基捕获,在外力作用下,抑爆剂颗粒破碎,活性组分 NiP 从中释放。在爆炸高温环境下, NiP 分解生成 Ni<sup>•</sup>和 P<sup>•</sup>自由基<sup>[27-28]</sup>,这些自由基能够与爆炸反应中的关键自由基(如 H<sup>•</sup>、O<sup>•</sup>和 OH<sup>•</sup>) 发生反应<sup>[29-31]</sup>,消耗这些活性自由基,阻断爆炸链式反应。

氧气消耗: Fe 元素在高温下形成 Fe 自由基,并与系统内的氧气结合,迅速氧化生成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,进 一步降低氧气浓度,从而使可燃气体和氧气的浓度同时下降,阻止链式反应的进行,削弱爆炸反应的 强度。

综上所述,NiP@Fe-SBA-15的抑爆机制通过同时发挥物理和化学的抑制作用,实现了对 PP 粉尘 爆燃链式反应的高效阻断,包含了吸热降温、自由基消耗、氧气浓度降低和物理隔离等多方面的协同 效应,从而实现了 PP 爆燃的高效抑制。



图 13 NiP@Fe-SBA-15 对 PP 粉尘爆炸的抑制机理图

Fig.13 Schematic Diagram of the Inhibition Mechanism of NiP@Fe-SBA-15 on PP Dust Explosion

#### 4 结论

本文采用原位合成方法成功制备了 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂,通过燃烧火焰传播抑制实验及爆炸 产物分析表明该抑爆剂可有效抑制 PP 粉尘的爆燃反应,最后得到了 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂对 PP 粉 尘爆燃反应的抑制机理。获得具体结论如下。

1、利用原位合成法,制备了一种以 SBA-15 分子筛为载体,负载了 Ni、P 和 Fe 等活性组分的复合材料 NiP@Fe-SBA-15,通过 SEM-Mapping 结果表明,活性组分呈现出均匀分布的状态,制备的 NiP@Fe-SBA-15 复合抑爆剂中各组分无明显的团聚现象,具有良好的分散性。

2、利用哈特曼爆炸测试装置开展了火焰传播抑制实验,随着 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂的加入, PP 粉尘爆燃火焰的传播速度、火焰长度和亮度均明显降低。当抑爆剂添加量达到 70wt%时,能够有 效地抑制火焰的传播。

3、研究了 NiP@Fe-SBA-15 抑爆剂对 PP 爆燃的物化协同抑制作用。物理抑制方面,抑爆剂通过 占据反应空间、形成物理隔层、吸收热量等方式,降低了燃烧反应的激烈程度。化学抑制方面,抑爆 剂分解产生的 Ni•、P•和 Fe 基团能够捕获燃烧反应中的活性自由基,达到减缓爆炸反应进程的目 的。

### 参考文献

[1]左前明,程卫民,汤家轩. 粉体抑爆剂在煤矿应用研究的现状与展望 [J]. 煤炭技术,2010,29(11):78-80.

ZUO Q M, CHENG W M, TANG J X. Current Status and Prospects of Application and Research of Powder Coal Mine Explosion Suppression Agent [J]. Coal Technology, 2010, 29(11): 78-80.

[2]林晨迪. 不同抑爆粉体对聚乙烯粉尘爆炸的抑制作用研究 [D]. 河南理工大学, 2020. DOI: 10.27116/d.cnki.gjzgc.2020.000223.

[3] 敖万路, 吴书杭, 邢璐, 等. 二次回收 PP 无纺布条单螺杆挤出技术研究 [J]. 模具工业, 2024, 50(02): 60-63. DOI: 10.16787/j.cnki.1001-2168.dmi.2024.02.012.

AO W L, WU S H, XING L, et al. Research on single screw extrusion technology for secondary recovery of PP non-woven fabric strip [J]. Die & Mould Industry, 2024, 50(02): 60-63. DOI: 10.16787/j.cnki.1001-2168.dmi.2024.02.012.

[4]WANG S X, MUIRURI J K, SOO X Y D, et al. Bio-polypropylene and polypropylene-based biocomposites: solutions for a sustainable future [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2023, 18(2): e202200972. DOI: 10.1002/asia.202200972.

[5]ZHANG S L, YAN X, WEN Z, et al. Study on flame propagation characteristic and mechanism of polypropylene dust explosion [J]. Powder Technology, 2024, 440: 119794. DOI: 10.1016/j.powtec.2024.119794.

[6]ABBASI M R, SHAMIRI A, HUSSAIN M A. Dynamic modeling and molecular weight distribution of ethylene copolymerization in an industrial gas-phase fluidized-bed reactor [J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(4): 1526-1538. DOI: 10.1016/j.apt.2016.05.014

[7]LI C, ZHANG C T, GHOLIZADEH M, et al. Different reaction behaviours of light or heavy density polyethylene during the pyrolysis with biochar as the catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials. 2020: 399. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123075.

[8]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(7): 159-170. DOI: 10.11883/bzycj-2021-0470.

ZHANG Y S, LI N, GUO R, et al. Relationship between pyrolysis kinetics and flame propagation characteristics of lauric acid and stearic acid dust explosion.[J]. Explosion and Shock Waves, 2022, 42(7): 159-170. DOI: 10.11883/bzycj-2021-0470.

[9]ZHANG C B, JIN P G, CHEN C F, et al. Flame propagation characteristics and surface functional groups changes of corn starch dust during the combustion process [J]. Powder Technology, 2023, 430: 118995. DOI: 10.1016/j.powtec.2023.118995.

[10]LI Y D, MENG X B, SONG S Z M, et al. Piperazine pyrophosphate-functionalized Ni-MOF metal framework: Fabrication and synergistic explosion suppression mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 155870. DOI: 10.1016/j.cej.2024.155870.

[11]NAN F, LUO Z M, CHENG F M, et al. Research progress and development trends of hydrogen explosion suppression materials and mechanisms [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 184: 1318-31. DOI: 10.1016/j.psep.2024.02.062.

[12]WINGERDEN M V, SKJOLD T, ROOSENDANS D, et al. Chemical inhibition of hydrogen-air explosions: Literature review, simulations and experiments [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 176: 1120-9. DOI: 10.1016/j.psep.2023.03.042.

[13]贾海林, 项海军, 李第辉, 等. 含 NaCl 超细水雾对不同阻塞率管道内爆炸的抑制 [J]. 爆炸与冲击,

2020, 40(04): 34-43. DOI: 10.11883/bzycj-2019-0268.

JIA H L, XIANG H J, LI D H, et al. Suppression of explosion in pipelines with different blocking ratios by ultrafine water mist containing sodium chloride [J]. Explosion and Shock Waves, 2020, 40(04): 34-43. DOI: 10.11883/bzycj-2019-0268.

[14]马冉. LDPE 粉尘爆炸特性及惰化研究 [D]. 北京:北京石油化工学院, 2018.

[15]WANG Z, MENG X B, YAN K, et al. Study on the inhibition of Al-Mg alloy dust explosion by modified Mg(OH)<sub>2</sub> [J]. Powder Technology, 2021, 384: 284-296. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.02.037.

[16]ZHANG P P, ZHOU Y H, CAO X Y, et al. Mitigation of methane/air explosion in a closed vessel by ultrafine water fog [J]. Safety Science, 2014, 62: 1-7. DOI: 10.1016/j.ssci.2013.07.027.

[17]ZHANG C B, JIN P G, CHEN C F, et al. Flame propagation characteristics and surface functional groups changes of corn starch dust during the combustion process [J]. Powder Technology, 2023, 430: 118995. DOI: 10.1016/j.combustflame.2023.112842.

[18]王燕,何佳,杨晶晶,等. 草酸盐和碳酸氢盐抑制聚乙烯粉尘爆炸特性 [J].化工学报, 2022, 73(09) :4207-4216. DOI: 10.11949/0438-1157.2022079.

WANG Y, HE J, YANG J J, et al. Inhibition of polyethylene dust explosion by oxalate and bicarbonate [J]. CIESC Journal, 2022, 73(09): 4207-4216. DOI: 10.11949/0438-1157.2022079.

[19]YANG J, YU Y, LI Y H, et al. Inerting effects of ammonium polyphosphate on explosion characteristics of polypropylene dust [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 130: 221-30. DOI: 10.1016/j.psep.2019.08.015.

[20]王保, 江丙友, 苏明清, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐抑制聚丙烯粉尘爆炸研究 [J]. 消防科学与技术, 2022, 41(3): 5.

WANG B, JIANG B Y, SU M Q, et al. Research on suppression of polypropylene dust explosion by melamine polyphosphate [J]. Fire Science and Technology, 2022, 41(3): 5.

[21]WEI L J, SU M Q, WANG K, et al. Suppression effects of ABC powder on explosion characteristics of hybrid  $C_2H_4$ /polyethylene dust [J]. Fuel, 2022, 310. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122159.

[22]ZHANG Y S, PAN Z C, YANG J 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.

[23]YU Y, LI Y H, ZHANG Q W, et al. Experimental investigation of the inerting effect of crystalline II type ammonium polyphosphate on explosion characteristics of micron-size acrylates copolymer dust [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 558-565. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.060.

[24]SHAH P, RAMASWAMY V. Thermal stability of Mesoporous SBA-15 and Sn-SBA-15 Molecular Sieves: An in situ HTXRD study [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1): 270-80. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.01.013.

[25]PARLETT C M A, ARANDIYAN H, DURNDELL L J, et al. Continuous-flow synthesis of mesoporous
SBA-15 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 329: 111535. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111535.

[26]桑净净,赵君华,李玲,等.不同制备条件对 SBA-15 介孔氧化硅的形貌、比表面积和孔径分布的影响 [J]. 化学工程师, 2011(12): 1-5. DOI: 10.3969/j.issn.1002-1124.2011.12.001.

SANG J J, ZHAO J H, LI L, et al. Effect of preparation conditions on the morphology, surface area and pore size distribution of mesoporous SBA-15 [J]. Chemical Engineer, 2011(12): 1-5. DOI: 10.3969/j.issn.1002-1124.2011.12.001.

[27]牛振江, 吴廷华, 李则林. 化学镀镍-高磷合金晶化行为的现场 XRD 研究 [J]. 物理化学学报, 2003,

19(08), 705-708. DOI: 10.3866/PKU.WHXB20030806.

NIU Z J, WU T H, LI Z L. In situ XRD Investigation on the Crystallization Behaviors of Electroless High-Phosphorous Ni-P Alloys [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2003, 19(08), 705-708. DOI: 10.3866/PKU.WHXB20030806.

[28]WANG B, HUANG X, ZHU, Z B, et al. Hydrothermal synthesis of nano nickel phosphides and investigation of their thermal stability [J]. International Journal of Materials Research, 2013, 104(5): 507-510. DOI: 10.3139/146.110890.

[29]MALAKAR M, SHUKLA P K. Effects of boron/nitrogen/phosphorus doping on the scavenging action of armchair single-walled carbon nanotubes (armchair-SWCNT) for OH radicals: a DFT study [J]. Carbon Letters, 2023, 33: 99-113. DOI: 10.1007/s42823-022-00407-w.

[30]POON K C, WAN W Y, SU H B, et al. One-Minute Synthesis via Electroless Reduction of Amorphous Phosphorus-Doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction [J]. Acs Applied Energy Materials, 2021, 4: 5388-5391. DOI: 10.1021/acsaem.1c01075.

[31]LIU J Y, WANG L, GAO J, et al. Inhibition mechanism of metal barrier explosion-proof materials on ethane explosion [J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 312: 128652. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128652.

A HARAN