DOI: 10.11883/1001-1455(2017)03-0496-06

锆金属粉尘云的爆炸特性*

邓 军[1,2],任旭刚[1,2],王秋红[1,2],杨玉峰[1,2]
(1.西安科技大学安全科学与工程学院,陕西 西安 710054;
2.西安科技大学陕西省煤火灾害防治重点实验室,陕西 西安 710054)

摘要:采用 20 L 近球形爆炸实验系统对锆粉尘云的爆炸特性开展了实验研究,分别分析了初始点火能量、点火延迟时间、粉尘云浓度 3 种因素对锆粉尘云爆炸强度的影响,揭示了锆粉尘云在密闭容器中的爆炸特性。在本实验条件下,结果表明:初始点火能量对锆粉尘云最大爆炸压力有显著影响,锆粉尘云最大爆炸压力随初始点火能量的增大而增大;随点火延迟时间的增加,锆粉尘云最大爆炸压力先增大后减小,存在最佳点火延迟时间;随粉尘云浓度的增大,锆粉尘云最大爆炸压力先增大后减小,存在最佳锆粉尘云浓度,得到锆粉尘云的爆炸下限为 18~20 g/m^3。

关键词:锆;粉尘云;爆炸压力;初始点火能量;点火延迟时间
中图分类号:O381;X945 **国标学科代码**:13035 **文献标志码**:A

金属粉尘爆炸是指悬浮状金属颗粒被快速氧化,瞬间释放出大量热量,系统内温度和压力迅速升高的现象[1],占总粉尘爆炸事故的三分之一[2]。锆粉是一种高致热性金属粉,它具有较低的着火点低(约 210 ℃)、极易被氧化、燃烧速度大和释放热量高的特点,被广泛应用于民用、航天、新能源、军工以及核反应堆等领域。近年来,一些学者对锆粉的燃烧进行了相关研究,其中 W. L. Doyle 等[3]研究得到锆金属在压力为 1.013 MPa 的氧气中燃烧达到的最高温度为 4 930 K。K. H. Ewald 等[4]研究了锆粉在氧气中的燃烧规律,指出当气体压力升高时,锆粉的燃烧温度和波速随着增大;相对湿度较小的锆粉燃烧时,温度在初始时就急剧上升,而相对湿度较大的锆粉燃烧时,温度缓慢上升。C. Badiola 等[5]研究发现,锆颗粒的平均燃烧温度与其自身的绝热火焰温度非常接近,且颗粒燃烧温度与粒子大小无关,颗粒燃烧时间与颗粒尺寸存在函数关系。王秋红等[6-7]利用粉尘云瞬态火焰实验系统以及自行设计的粉尘云连续吹喷预混燃烧实验系统,研究了锆粉尘云火焰在管道中传播时的温度和速度特性以及锆粉尘云喷射火焰的火焰发射率和温度场分布。丁以斌[8]利用粉尘云火焰传播实验系统,结合粒子图像测速技术、高速显微和纹影技术,研究了锆粉尘云火焰传播特性和火焰的微观结构。以上研究主要侧重于锆粉的燃烧特性和锆粉的火焰传播特性,而对锆粉在密闭容器中的爆炸特性未见报道。本文中采用 20 L 近球形爆炸实验系统,以锆粉为研究对象,开展实验研究初始点火能量、点火延迟时间以及粉尘云浓度对爆炸压力的影响,揭示锆粉尘云的爆炸特性。

1 实验系统与实验材料

1.1 实验系统介绍

采用 20 L 近球形爆炸实验系统,该系统由容积为 20 L 的近球形爆炸罐、喷粉系统、点火系统、控制系统和数据采集系统组成,如图 1 所示。近球形爆炸罐高 35 cm,内径 30 cm。喷粉系统由压缩空气气瓶、电磁阀、储气罐、储粉罐、粉体扩散器和托粉皿组成,用来喷起粉尘,形成粉尘云。点火系统采用化学

* **收稿日期**:2015-10-08;**修回日期**:2015-11-25
基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0800102);国家自然科学基金项目(51504190,51134019);
中国博士后科学基金项目(2013M530430);陕西省教育厅专项科研计划项目(2013JK0947);
陕西省国际科技合作与交流计划项目(2016KW-070);西安科技大学博士后启动金项目(2016QDJ013)
第一作者:邓 军(1970—),男,博士,教授,博士生导师;**通信作者**:王秋红,wangqiuhong1025@126.com。

点火头作为点火源，采用中心点火方式。控制系统控制电磁阀的开启时间、喷粉时间以及点火延迟时间。数据采集系统包括压力传感器、采集卡和计算机等。压力传感器安装在爆炸罐内壁，位于点火电极上方，与点火电极的垂直距离为 6 cm，与爆炸罐底部的垂直距离为 22 cm。当爆炸罐内压力发生变化时，由安装在爆炸罐壁上的压力传感器接收爆炸压力信号，通过采集卡将数据传输给计算机，经过计算程序，显示出最大爆炸压力。

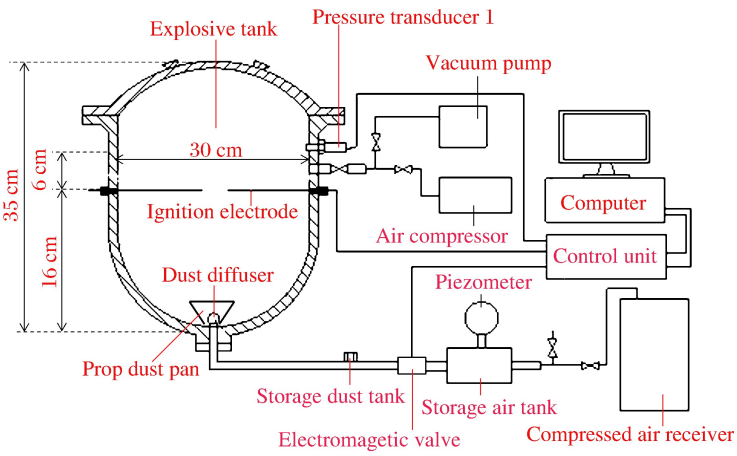

图 1　粉尘爆炸实验系统示意图

Fig. 1　Schematic diagram of experimental system for dust explosion

最初装粉尘的位置在储粉罐，实验中发现压缩空气在携带储粉罐中的锆粉颗粒向爆炸罐底部出口运动时，由于锆粉燃点较低，锆粉在喷入爆炸罐前的管道内就发生了燃烧，导致实验无法进行。为此，针对低燃点粉尘云爆炸测试，设计加工了托粉皿，将承载锆粉的托粉皿安装在粉体扩散器上方，压缩空气经过托粉皿时直接携带锆粉，从而在罐内形成锆粉尘云。经实验证实，在原有实验装置喷粉结构上加装托粉皿，能够保证粉体均匀地分散在罐内的整个空间，托粉皿对爆炸测试不产生影响。托粉皿由中空圆台、筛网、环形垫片和螺丝组成。安装方式是用均匀布置的螺丝穿过环状垫片将筛网紧固在圆台内侧，粉尘铺放于筛网中间位置，见图 2。

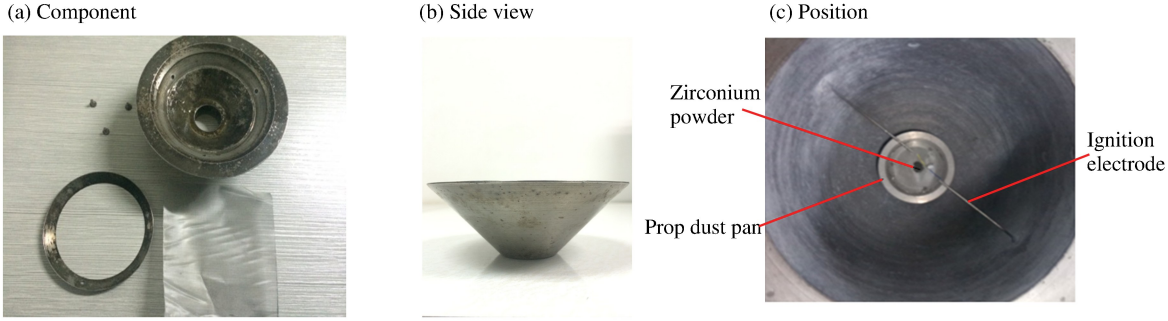

图 2　托粉皿

Fig. 2　Prop dust pan

1.2　实验过程及参数设置

实验过程：(1)检查爆炸罐气密性；(2)检查各仪器处于正常工作状态；(3)称量一定质量的锆粉，将锆粉平铺在托粉皿上；(4)将化学点火头缠绕在点火电极两端，并使点火头处于点火电极中心部位，盖好爆炸罐顶盖，并上紧螺丝；(5)对爆炸罐抽真空；(6)在控制软件中点击联动测试，会完成开启电磁阀-点火-压力曲线记录动作。该过程中的电磁阀开启会将储气罐中的 1 MPa 压缩空气喷入爆炸管内，使托粉皿上的锆粉分散于爆炸罐内，且使罐内的压力恰好达到常压。

控制软件参数设置：采样频率为 5 000 Hz，采样时间为 1 000 ms，电磁阀开启时间为 10 ms。

1.3　实验材料

1.3.1　锆粉颗粒的形貌分析

实验前，将锆粉置于 30 ℃的恒温真空干燥箱中干燥 12 h，可确保实验过程中样品的使用条件一致。干燥后的锆粉是灰色的，呈粉末状，如图 3 所示。先将锆粉分散，然后用 XL30 ESEM-TMP 环境扫描电镜观察分析，如图 4 所示，锆粉颗粒为鳞片状结构，颗粒间存在大量空隙。



图 3 锆粉实物图

Fig. 3 Picture of zirconium dust

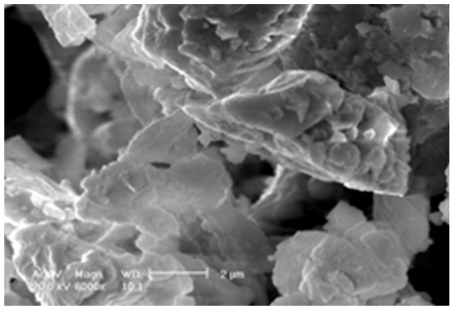

图 4 锆粉的 SEM 图

Fig. 4 SEM of zirconium dust

1.3.2 锆粉颗粒的粒度分析

使用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪对锆粉的粒度分布进行检测，得到锆粉的粒度分布体积百分比，如图 5 所示。

可知锆粉的粒度分布为：$d(0.1)=6.809\ \mu m$，$d(0.5)=21.029\ \mu m$，$d(0.9)=56.255\ \mu m$，其平均粒度为21.029 μm。

根据超细粉体的定义，可知本实验所使用的锆粉属于超细粉体中的微米级粉体。而超细粉体粒度较小，具有特殊的结构，处于热力学上极不稳定的状态。

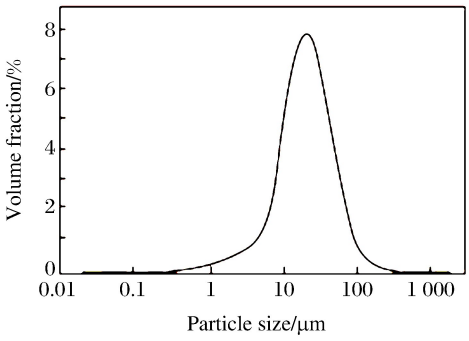

图 5 锆粉粒度分布

Fig. 5 Particle size distribution of zirconium powder

1.3.3 点火头制作

实验中采用的点火源是化学点火头，化学点火头的制作是以锆粉、硝酸钡、过氧化钡按照 4∶3∶3 的质量比混合而成[9]。共制备了能量为 1 ～10 kJ 的共 10 种点火能量 E 的化学点火头。各能量点火头所对应的药粉总质量 m 和在无粉尘参与条件下点火头点燃在罐中产生的压力 p，如表 1 所示。

表 1 不同工况下引燃后罐中的压力

Table 1 Pressure in the liter after ignition under different working conditions

E/kJ	m/g	p/kPa	E/kJ	m/g	p/kPa
1	0.24	1	6	1.44	37
2	0.48	9	7	1.68	46
3	0.72	15	8	1.92	52
4	0.96	21	9	2.16	59
5	1.20	28	10	2.40	68

2 实验结果分析

按照 GB/T 16425[10] 和 IEC[11] 标准，当爆炸升压（不包括点火头影响）超过 30～50 kPa 时可认为粉尘发生了爆炸，本文中采用 30 kPa。

2.1 锆粉尘云爆炸压力随时间变化过程

当锆粉浓度为 20 g/m^3 时，分别用 3、5、10 kJ 的点火能量点爆罐内可燃物，得到不同锆粉尘云爆炸后随时间变化的压力曲线，如图 6 所示。

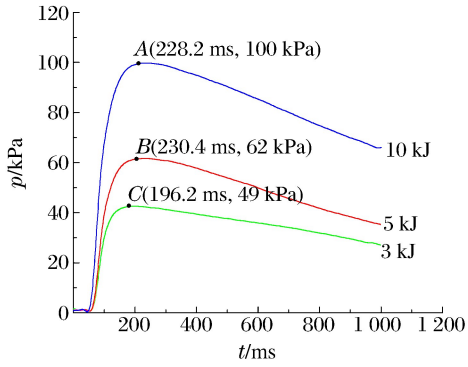

图 6 压力-时间曲线

Fig. 6 Pressure-time curves

从图 6 可以看到,3 条压力-时间曲线均可划分为压力上升、压力峰值和压力衰减 3 个阶段。压力上升是由于爆炸罐内的锆粉颗粒被点燃,快速氧化不断释放出的能量大于向周围损失的能量,能量不断蓄积,压力不断升高;压力峰值的大小与锆粉尘的反应热力学和动力学性质相关;压力衰减是由于锆粉颗粒氧化释放的能量小于系统损失的能量,压力开始逐渐降低。点火能量不同,压力峰值不同。

2.2　初始点火能量对锆粉尘云爆炸压力的影响

在考察初始点火能量对锆粉尘云爆炸压力的影响时,点火延迟时间设为 60 ms,符合 GB/T 16425[10]和 EN 14034[12]的要求。

在 20 升爆炸罐中,分别用 1、2、…、10 kJ 点火能量引爆浓度为 20 g/m^3 的锆粉尘云,分析初始点火能量对锆粉尘云最大爆炸压力 p_{max} 的影响。初始点火能量与锆粉尘云最大爆炸压力的关系如表 2 所示,t_{max} 为 p_{max} 对应的时刻。从表 2 可以得到,在锆粉尘云浓度为 20 g/m^3,点火延迟时间为 60 ms,其他条件不变,只改变初始点火能量的情况下:(1)点火能量为 1 和 2 kJ 的点火头无法引燃浓度为 20 g/m^3 的锆粉尘云;(2)锆粉尘云最大爆炸压力随初始点火能量的增大而增大,说明初始点火能量对锆粉尘云爆炸威力产生很大的影响。

表 2 不同初始点火能量下锆粉尘云最大爆炸压力

Table 2 Maximum explosion pressures of zirconium dust cloud at different initial ignition energies

E/kJ	p_{max}/kPa	t_{max}/ms	是否爆炸	E/kJ	p_{max}/kPa	t_{max}/ms	是否爆炸
1	28	225.6	不爆炸	6	69	198.2	发生爆炸
2	36	210.0	不爆炸	7	78	212.4	发生爆炸
3	49	196.2	发生爆炸	8	83	204.0	发生爆炸
4	54	230.0	发生爆炸	9	89	217.4	发生爆炸
5	62	230.4	发生爆炸	10	100	228.2	发生爆炸

2.3　点火延迟时间对锆粉尘云爆炸压力的影响

经空白实验测定,实验中采用的质量为 0.72 g 的以锆粉、硝酸钡和过氧化钡为原料按照 4∶3∶3 的质量比例混合而成的 3 kJ 点火头,本身爆炸产生升压约为 15 kPa,相对较低,且每次爆炸实验均同等地受到相同点火头的作用,因此其影响可忽略不计。

点火延迟时间是从电磁阀开启时刻到点火电极放电时刻之间的时间间隔。电磁阀开启是用于将粉尘喷入爆炸罐内,点火电极放电是用于将弥散在爆炸罐中的粉尘云点燃。如果点火延迟时间过短,爆炸罐内的粉尘还未充分沉降,分散状态不佳,此时点火必然造成测出的爆炸压力较低;如果点火延迟时间过长,爆炸罐内的粉尘已经沉降到爆炸罐底部,造成锆粉损失,此时点火必然造成测出的爆炸压力较低。点火延迟时间的长短直接影响装置内粉尘的分散状态,从而影响锆粉尘云的爆炸压力。点火延迟时间对粉尘云爆炸压力测定有十分显著的影响[13]。在 20 L 爆炸罐中,采用 3 kJ 点火头对浓度为 20 g/m^3 的锆粉尘云在点火延迟时间为 20、40、60、80、100 ms 等 5 种条件下进行引爆,点火延迟时间与锆粉尘云爆炸压力的关系见表 3。从表 3 可得到,在点火头能量为 3kJ,锆粉浓度为 20 g/m^3,其他条件不变,只改变点火延迟时间 t_d 的情况下:(1)随着点火延迟时间的递增,锆粉尘云最大爆炸压力先增大后减小;(2)当点火延迟时间为80 ms时,锆粉尘云最大爆炸压力达到峰值 56 kPa。以上表明锆粉尘云爆炸存在一个最佳点火延迟时间,在最佳点火延迟时间下锆粉尘云爆炸压力达到最大。下文实验均采用80 ms 的点火延时。粒度和浓度一定的锆粉,在其他条件保持不变的情况下,改变点火延迟时间,最大爆炸压力随之变化;存在一个最佳点火延迟时间,在该点火延迟时间下点火可使最大爆炸压力取得最大值。

表 3 不同点火延迟时间下锆粉尘云最大爆炸压力

Table 3 Maximum explosion pressures of zirconium dust cloud at different ignition delay times

t_d/ms	p_{max}/kPa	是否爆炸	t_d/ms	p_{max}/MPa	是否爆炸	t_d/ms	p_{max}/kPa	是否爆炸
20	42	不爆炸	60	49	发生爆炸	100	47	发生爆炸
40	46	发生爆炸	80	56	发生爆炸			

2.4 锆粉尘云浓度对锆粉尘云爆炸压力的影响

为了考察锆粉尘云浓度对锆粉尘云爆炸压力的影响,本文中采取点火延迟时间为 80 ms,点火能量为 3 kJ,在其他条件不变的情况下,只改变锆粉尘云浓度,考察爆炸压力随粉尘云浓度如何变化。在 20 L 爆炸罐中研究粉尘云浓度对锆粉尘云爆炸压力的影响。实验设定条件为点火能量 3 kJ、点火延迟时间 80 ms,对 20～100 g/m^3 浓度之间的锆粉尘云爆炸压力进行测试,其中递增浓度为 10 g/m^3。锆粉尘云最大爆炸压力与锆粉尘云浓度 c(Zr)的关系见表 4。

表 4 不同锆粉尘云浓度下锆粉尘云最大爆炸压力

Table 4 Maximum explosion pressures of zirconium dust cloud at different zirconium dust cloud concentrations

c(Zr)/(g·m^{-3})	p_{max}/kPa	是否爆炸	c(Zr)/(g·m^{-3})	p_{max}/kPa	是否爆炸
15	29	不爆炸	80	465	发生爆炸
18	30	不爆炸	90	254	发生爆炸
20	56	发生爆炸	100	220	发生爆炸
30	73	发生爆炸	110	163	发生爆炸
40	82	发生爆炸	120	147	发生爆炸
50	198	发生爆炸	130	135	发生爆炸
60	343	发生爆炸	140	131	发生爆炸
70	397	发生爆炸	188	113	发生爆炸

从表 4 可以得到,在点火头能量为 3 kJ,点火延迟时间为 80 ms,其他条件不变,只改变锆粉尘云浓度的情况下:(1)随着锆粉尘云浓度的增加,锆粉尘云最大爆炸压力先增大后减小,存在峰值压力;(2)锆粉尘云浓度为 80 g/m^3 时,锆粉尘云最大爆炸压力达到峰值 465 kPa。以上表明锆粉尘云爆炸存在一个最佳锆粉尘云浓度,在最佳浓度下锆粉尘云爆炸压力达到最大。

实验测得仅是 3 kJ 的点火头点燃(无锆粉尘云存在)在罐中引起的压力为 15 kPa,根据 GB16425[10] 和 IEC[11] 标准可知:对浓度为 18 g/m^3 的锆粉尘云用 3 kJ 点火头引爆导致罐内升压未超过 30 kPa,认为该浓度下锆粉尘云未发生爆炸;对浓度为 20 g/m^3 的锆粉尘云用 3 kJ 点火头引爆导致罐内升压超过 30 kPa,认为该浓度下锆粉尘云发生爆炸。由此可粗略推理知本实验条件下的锆粉尘云的爆炸下限为 18～20 g/m^3。

3 结 论

在容积为 20 L 的近球形爆炸装置中,分别研究了初始点火能量、点火延迟时间和粉尘云浓度对锆粉尘云爆炸压力的影响,得到结论如下:(1)在锆粉尘云浓度为 20 g/m^3、点火延迟时间为 60 ms 时,初始点火能量从 1 kJ 增加到 10 kJ,锆粉尘云最大爆炸压力从 28 kPa 增大到 100 kPa;锆粉尘云爆炸压力随初始点火能量的增加而增大,表明点火能量越低锆粉尘云爆炸压力越低。因此为了预防和控制锆粉火灾爆炸事故,在工业生产、储存、运输锆粉过程中应消除点火源或尽量降低点火能量。(2)在点火头能量为 3 kJ、锆粉浓度为 20 g/m^3 时,随着点火延迟时间的增长,锆粉尘云最高爆炸压力先升高后降低;点火延迟时间为 80 ms 时最高爆炸压力达到峰值 56 kPa;(3)在点火头能量为 3 kJ、点火延迟时间为 80 ms时,随着粉尘云浓度的增加,锆粉尘云最大爆炸压力先增大后减小;锆粉尘云浓度为80 g/m^3 时最大爆炸压力达到峰值 465 kPa;锆粉尘云的爆炸下限为 18～20 g/m^3。所以在生产、储存、运输使用等环节应尽量降低锆粉尘云浓度,可减少事故的发生。

参考文献:

[1] 赫茨贝格 M,凯什多勒 K L. 粉尘爆炸知识介绍[J]. 刘小滨,译. 防爆电机,1994(1):42-51.

[2] 张帆. 都是粉尘惹的祸:近 10 年来粉尘爆炸事故特点分析[J]. 湖南安全与防灾,2014(11):13-15.
Zhang Fan. All is dust disaster: Nearly 10 years the characteristics analysis of dust explosion accidents[J]. Hunan Safety and Disaster Prevention, 2014(11):13-15.

[3] Doyle W L, Conway J B, Grosse A V. The combustion of zirconium in oxygen[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1958,6(2):138-142.

[4] Ewald K H, Anselmi-Tamburini U, Munir Z A. Combustion of zirconium powders in oxygen[J]. Materials Science and Engineering A, 2000,291(291):118-130.

[5] Badiola C, Dreizin E L. Combustion of micron-sized particles of titanium and zirconium[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013,34(1):2237-2243.

[6] 王秋红,孙金华,周琪,等.锆粉空气预混物多管喷射燃烧的火焰温度特征[J].燃烧科学与技术,2012,18(5):448-455.
Wang Qiuhong, Sun Jinhua, Zhou Qi, et al. Flame temperature characteristics of multi-tube injection combustion of zirconium-air cloud mixtures[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2012,18(5):448-455.

[7] 王秋红,孙金华,邓军.管道中锆粉云火焰传播的温度与速度特性[J].北京科技大学学报,2014,36(10):1378-1383.
Wang Qiuhong, Sun Jinhua, Deng Jun. Flame temperature and propagation speed characteristics of zirconium dust cloud flame propagation in pipelines[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014,36(10):1378-1383.

[8] 丁以斌.锆粉云火焰传播特性的实验研究[D].合肥:中国科学技术大学,2010:31-33,93.
Ding Yibin. Experimental study on flame propagation characteristics of zirconium particle cloud[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010:31-33,93.

[9] Kenneth L C. Coal dust explosibility[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 1996,9(1):65- 76.

[10] 中华人民共和国国家技术监督局.粉尘云爆炸下限浓度测定方法:GB/T 16425-1996[S].北京:中国标准出版社,1996:1-3.

[11] Chawla N, Amyotte P R, Pegg M J. A comparison of experimental methods to determine the minimum explosible concentration of dusts[J]. Fuel, 1996,75(6):654-658.

[12] Determination of explosion characteristics of dust clouds: Part 3: Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds: EN 14034-3[S]. England: The Standards Policy and Strategy Committee, 2006:5-16.

[13] 袁旌杰,伍毅,陈瑜,等.点火延迟时间对粉尘最大爆炸压力测定影响的研究[J].中国安全科学学报,2010,20(3):65-69.
Yuan Jingjie, Wu Yi, Chen Yu, et al. Effect of ignition delay time on measurement of maximum explosion pressure of dusts[J]. China Safety Science Journal, 2010,20(3): 65-69.

Explosion characteristics of zirconium dust cloud

Deng Jun[1,2], Ren Xugang[1,2], Wang Qiuhong[1,2], Yang Yufeng[1,2]

(1. *School of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an* 710054, *Shaanxi, China*;
2. *Shaanxi Key Laboratory of Prevention and Control of Coal Fire, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an* 710054, *Shaanxi, China*)

Abstract: A 20-liter nearly-spherical container was employed to examine the influence of initial ignition energy, ignition delay time and zirconium dust concentration on the characteristics of zirconium dust cloud explosion. The experimental results indicate that the maximum explosion pressure of zirconium dust cloud increases as the initial ignition energy increases, however, with the increase of ignition delay time, the maximum explosion pressure of the dust cloud increases at first and decreases thereafter. At the same time, there exists an optimal ignition delay time. In addition, with the increase of dust concentration, the maxmum explosion pressure of the dust cloud increases at first and decreases thereafter as well. Finally, there exists an optimal dust concentration, and the lower explosion limit of zirconium dust cloud is 18 to 20 g/m^3.

Keywords: zirconium; dust cloud; explosion pressure; initial ignition energy; ignition delay time

(责任编辑　张凌云)