

中文引用格式:陶润东,包志明,胡成,等. 硅泥双阶段放热特性及临界自燃温度研究[J]. 中国安全科学学报, 2026, 36(3): 162–170.

英文引用格式:TAO Rundong, BAO Zhiming, HU Cheng, et al. Study on dual-stage exothermic characteristics and critical spontaneous combustion temperature of silicon sludge [J]. China Safety Science Journal, 2026, 36(3): 162–170.

硅泥双阶段放热特性及临界自燃温度研究*

陶润东¹, 包志明^{2,3,4}研究员, 胡成^{2,3,4}副研究员, 徐晓楠^{**1}教授,
郝天姿^{2,3,4}, 李晶晶^{2,3,4}副研究员

(1 中国矿业大学(北京)应急管理与安全工程学院, 北京 100083; 2 应急管理部天津消防研究所, 天津 300381; 3 工业与公共建筑火灾防控技术应急管理部重点实验室, 天津 300381; 4 天津市消防安全技术重点实验室, 天津 300381)

中图分类号: X932

文献标志码: A

DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2026.03.0415

资助项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(2024SJ37)。

【摘要】 为解决光伏硅泥的自燃事故频发问题, 通过多试验方法揭示其双阶段放热特征及临界自燃尺寸。使用恒温微量热仪分析 30 °C 低温环境下硅泥的放热来源及 pH 值、粒径对放热特性的影响; 借助同步热分析仪研究 40~1 300 °C 程序升温过程中硅泥的热行为, 通过 Flynn-Wall-Ozawa 法求解氧化阶段活化能, 以揭示高温反应机制; 基于金属网篮自热试验结合 Frank-Kamenetski 理论计算不同环境温度、样品状态下硅泥的临界自燃温度与临界尺寸; 提出光伏硅泥安全储运的针对性管控建议。研究表明: 低温阶段(30 °C), 硅泥放热由硅-水反应与硅-碱反应主导, 碱性环境及小粒径可使最大放热功率增至 837.5 μW , 显著提升蓄热风险; 高温阶段(>405 °C), 硅-氧化反应成为主放热源, 氧化活化能从 177 kJ/mol 降至 141 kJ/mol, 反应由界面化学控制转向扩散控制。烘干硅泥、含碱硅泥及小粒径硅泥的临界自燃尺寸显著降低, 环境温度每升高 10 °C, 临界自燃尺寸呈倍数下降, 60 °C 时堆垛临界自燃尺寸最低为 2.2 m。

【关键词】 硅泥自燃; 放热特性; 临界自燃温度; pH 值; 放热功率; 活化能

Study on dual-stage exothermic characteristics and critical spontaneous combustion temperature of silicon sludge

TAO Rundong¹, BAO Zhiming^{2,3,4}, HU Cheng^{2,3,4}, XU Xiaonan¹, HAO Tianzi^{2,3,4}, LI Jingjing^{2,3,4}

(1 School of Emergency Management and Safety Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2 Tianjin Fire Science and Technology Research Institute of MEM, Tianjin 300381, China; 3 Key Laboratory of Fire Protection Technology for Industry and Public Building, Ministry of Emergency Management, Tianjin 300381, China; 4 Tianjin Key Laboratory of Fire Safety Technology, Tianjin 300381, China)

Abstract: To address the frequent spontaneous combustion accidents of photovoltaic silicon sludge, a multi-experimental approach was employed to reveal its dual-stage exothermic characteristics and critical spontaneous combustion size. An isothermal microcalorimeter was used to analyze the heat release sources

* 文章编号: 1003-3033(2026)03-0162-09; 收稿日期: 2025-10-06; 修稿日期: 2025-12-28

** 通信作者: 徐晓楠(1964—), 女, 辽宁辽阳人, 硕士, 教授, 硕士生导师, 主要从事阻燃材料开发及应用、消防工程理论与技术、火灾仿真模拟等研究。E-mail: xxn.pro@126.com。

of silicon sludge under a low-temperature environment of 30 °C, and to investigate the effects of pH and particle size on heat release characteristics. Simultaneous thermal analysis was applied to investigate the thermal behavior of silicon sludge during the programmed temperature rise process of 40–1 300 °C, and the flynn-wall-ozawa method was adopted to determine the activation energy of the oxidation stage, revealing the high-temperature reaction mechanism. Based on metal basket self-heating tests and Frank-Kamenetskii theory, the critical spontaneous combustion temperature and critical size of silicon sludge under different ambient temperatures and sample states were calculated. Targeted safety control suggestions for the safe storage and transportation of photovoltaic silicon sludge were proposed. The results show that in the low-temperature stage (30 °C), the heat release of silicon sludge is dominated by silicon-water and silicon-alkali reactions. The alkaline environment and small particle size can increase the maximum heat release power to 837.5 μW , significantly enhancing the heat accumulation risk. In the high-temperature stage (>405 °C), the silicon-oxygen oxidation reaction becomes the main heat release source, and the oxidation activation energy decreases from 177 kJ/mol to 141 kJ/mol, with the reaction transitions from interfacial chemical control to diffusion control. The critical spontaneous combustion size of dried silicon sludge, alkali-containing silicon sludge, and silicon sludge with small particle size is significantly reduced, and for every 10 °C increase in ambient temperature, the critical spontaneous combustion size decreases multiplicatively. The minimum critical stacking size is 2.2 m at 60 °C.

Keywords: silicon sludge spontaneous combustion; exothermic characteristics; critical spontaneous combustion temperature; pH value; exothermic power; activation energy

0 引言

光伏发电是我国大力推行的绿色可再生能源,截至2023年10月,我国(不含港澳台地区)太阳能发电装机容量达5.36亿kW,位居全球第一^[1]。目前,我国太阳能发电系统的电池主要原料为太阳能级晶体硅,而太阳能级晶体硅在切割过程中损耗巨大,为30%~40%^[2]。损耗的晶体硅与切削液及微量金属杂质混合后,经过压滤工艺形成的块状或粉体的固体废料即硅泥。硅泥易自燃,着火时伴有氢气产生,着火后难以扑灭,特别是使用水灭火时,会产生爆炸和复燃现象,这成为光伏产业链中的重大火灾隐患。2021年,“中华富强”轮的车辆仓内硅泥自燃,发生2次氢气爆燃,直接经济损失9 233.25万元,构成重大等级水上交通事故^[3]。硅泥自燃事故屡次发生,根本原因是对硅泥自燃特性的认知不足。为确保硅泥在生产、运输及储存过程中的安全性,必须对其自燃过程进行充分认识和科学评价。

对于物质自燃研究,国内外学者建立了诸多理论和试验方法,如交叉点温度法^[4]、热分析方法(差热分析法(Differential Thermal Analysis, DTA)、差扫描量热(Differential Scanning Calorimetry, DSC))^[5]、绝热氧化方法^[6]、量子化学法^[7]等。以煤为例,煤炭自燃过程划分为潜伏期、自热期、燃烧期^[8]。刘浩等^[9]定量计算了50 °C恒温条件下潜伏

期阶段煤自燃氧化产热量,发现其低温氧化热远低于常用的300 kJ/mol。ZHANG Yuanbo等^[10]利用DSC和红外光谱分析对煤在30~450 °C升温过程中的放热反应进行了详细的阶段划分及产物特性分析。煤自燃影响因素繁多,胡海峰等^[11]研究了火成岩侵蚀对煤自燃及结构的影响,发现火成岩侵蚀导致煤氧化活性、气体流通性变大,更易自燃。叶正亮等^[12]揭示了煤变质程度对煤自燃过程的影响,发现随着煤变质程度的提高,特征温度随之升高。曲国娜等^[13]使用数值模拟探究了风速、孔隙率对煤堆自燃升温速率的影响。此外,硫含量、水分含量、空气湿度等均不同程度地影响着煤自燃。煤作为典型自燃物质,其自燃影响因素复杂,自燃原因主要是与空气的氧化反应,无论是低温还是高温环境,氧化放热是其主要的放热来源。硅泥自燃过程中的影响因素和不同温度下的放热来源复杂,特别是低温环境中,其与水分、碱性、氧气三者均有反应放热。因硅泥存在较高的回收利用价值,国内外学者均聚焦于硅泥去除金属杂质^[14]、回收利用^[15]、杂质成分溯源^[16]、制氢反应机制^[17]等研究领域,还鲜有研究涉及硅泥火灾领域(如自燃特性)。

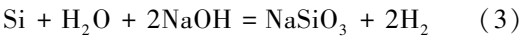
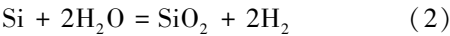
鉴于此,笔者采用恒温微量热、同步热分析及金属网篮自热试验等方法,探究光伏硅泥不同温度下的放热特性与临界自燃特性,并提出针对性防控策略,为光伏硅泥的安全储运提供科学依据与技术

支撑。

1 硅泥自燃试验方案及样品

1.1 试验样品及反应机制

试验样品来源于某硅泥回收公司回收的 92 硅泥。92 是指硅泥样品中的硅元素占比含量,一般为烘干后测得,将样品进行烘干处理,前后质量变化即为水分含量,约 46%。将烘干硅泥进行 X 射线荧光光谱测试,其只能测量元素周期表中排在钠之后的元素含量,测得硅元素含量为 99.781%,剩余为金属杂质。使用碳分析仪和氧氮氢分析仪测量钠之前的元素含量,C、H、O、N 含量分别为 3.58%、0.57%、4.66%、0.13%。这证明烘干硅泥成分中单质硅含量占寡头,其理化性质与高纯度硅粉相当,硅与氧气、水、碱性物质反应方程式如下:



硅泥粒径、水分、pH 值是硅泥自燃的重要影响因素。硅泥样品如图 1 所示,其粒径大小不一,使用筛网筛选可得到颗粒状硅泥和超细粉体硅泥,而粉体通常更活泼,易于反应;将试验硅泥样品浸泡在水中测量浸泡液的 pH 值,结果偏酸性,这是由于企业为了抑制硅泥自燃,使用柠檬酸调节硅泥中水分的

pH 值在 6.5 以下,但在运输、储存过程中受环境作用,其 pH 值会发生变化。如在“中华富强”轮火灾事故中抽样的硅泥,部分样品 pH 值偏碱性,而硅泥能够与碱反应放热,增大自燃危险性;在回收硅泥的过程中,第 1 步往往是晾晒硅泥,使得硅泥中水分彻底流失,而蒸发吸热可缓解硅泥自燃。因此,这些变化可能会导致硅泥的自燃危险性增大,针对这些影响因素,配制样品见表 1。其中,样品 1 为烘干硅泥未滴加溶液,目的是模拟水分散失的情况;样品 2、3、4 为未烘干不同目数筛网筛选的含水硅泥,目的是对比粒径对于硅泥自燃的影响;样品 5、6 为烘干硅泥与等质量溶液混合,目的是模拟硅泥中水分偏碱性的情况。



图 1 未筛选硅泥样品

Fig. 1 Unscreened silica sludge samples

表 1 6 种样品配制

Table 1 Preparation table for 6 samples

样品编号	1	2	3	4	5	6
硅泥状态	烘干	含水	含水	含水	烘干	烘干
硅泥粒径/目	10	10	40	100	10	10
溶液类型	—	压滤废水	压滤废水	—	NaOH 溶液	NaOH 溶液
水分 pH 值	—	偏酸性	偏酸性	—	9	11
含水率/%	—	~46	~46	~46	50	50

1.2 低温阶段放热特性的恒温微量热试验

为检测低温环境下,硅泥样品是否存在放热现象,明确不同因素对硅泥放热功率的影响,使用微量热仪精确测量 30 ℃ 下样品的微小热变化,其恒温槽精确度为 ±0.02 ℃,检测限为 4 μW,精确度为 ±20 μW,盛放硅泥的安瓿瓶规格为 20 mL,选取样品 1—6 进行试验,其中,样品 1 为 2 g,样品 2—6 均为 4 g,保证样品中单质硅质量一致。微量热试验装置如图 2 所示。



图 2 微量热仪

Fig. 2 Microcalorimeter

1.3 高温阶段放热特性的硅泥同步热分析试验

热重(Thermogravimetry, TG)-DSC 是 TG 测试与 DSC 联用的一种热分析方法,除能实时测量样品质量随温度的变化,还能测量样品与差比物之间的热量差随温度的变化,参比物一般为空的氧化铝坩埚,当样品发生物理、化学变化时会吸收或释放热量,在 DSC 曲线上则体现为吸热峰或放热峰。通过质量变化与热流变化可综合判断样品发生的物理和化学过程,通过反应动力学计算还可得到反应的活化能大小。试验设备为同步热分析仪,试验气氛为空气,选取样品 2—5 进行试验,升温速率为 20 ℃/min,温度范围为 40~1 200 ℃,目的是研究粒径、pH 值对于硅泥程序升温过程的影响。以样品 1 为代表,使用 Flynn-Wall-Ozawa 法计算硅泥氧化阶段的活化能,升温速率分别为 5、10、20、30 ℃/min,温度范围为 40~1 300 ℃。

1.4 硅泥临界自燃温度测定试验

金属网篮法是一种基于 Frank-Kamenetskii 模型的热动力学参数求解方法,主要用于研究可燃物质在不同环境温度下的自燃临界条件。该方法通过使用小尺寸金属网篮盛放样品,模拟可燃物质的热自燃过程,从而预测大尺寸情况下堆积物质的热自燃临界条件。试验装置为自热物质试验仪,包括样品容器(金属网篮)、恒温烘箱、样品中心测温热电偶、烘箱内测温热电偶、控温系统、数据记录输出系统等。根据《危险品易燃固体自热试验》(GB/T 21612—2008),样品中心温度高于环境温度 60 ℃或其温度曲线有明显拐点视为发生自燃^[18]。试验使用的金属网篮边长分别为 25、40、60 mm,考虑实际中粉状硅泥粒径 40 目占比较多,100 目硅泥大量筛选困难,且水分 pH 值偏弱碱可能性更大,选择样品 1、2、3、5 为代表进行试验,试验仪器如图 3 所示。

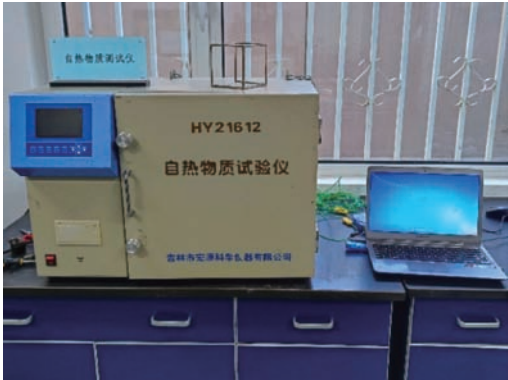


图 3 自热物质试验仪
Fig. 3 Self-heating substance tester

2 硅泥自燃双阶段放热特性试验结果与讨论

2.1 低温阶段放热特性试验结果与分析

试验结果如图 4 和表 2 所示,所有样品在 30 ℃低温环境中均有放热现象,除样品 2 以外,其他样品在试验开始时即出现放热峰值,样品 2 在试验开始时表现为吸热,5 h 后开始放热。样品 1 为烘干硅泥,硅泥中的单质硅缓慢氧化放热,其放热功率最低,试验 43 h 后的放热功率仅 18.1 μW。样品 2、3、4 均为未进行烘干处理的含水硅泥,与样品 1 相比多 2 g 的水分,但其放热功率明显高于样品 1,表明硅泥在低温环境中还会与水分发生反应放热。不同粒径的硅泥放热功率也有差异,40、100 目含水硅泥的最大放热功率为 10 目的 2.5 和 3.4 倍,粒径更小的含水硅泥放热功率更大,这可能由于粒径越小的硅泥与水、氧气的放热反应越活泼。样品 5、6 为烘干硅泥与碱溶液等质量混合,其最大放热功率为同粒径含水硅泥(样品 2)的 4.5 和 12 倍,这是由于硅泥与碱反应放热,而样品 6 的 pH 更高,溶液中氢氧根浓度更大,因此放热更大。综上所述,低温环境中,所有硅泥样品均会缓慢放热,其放热来源是与氧气、水分、碱性反应放热,且 pH 值越高、粒径越小的硅泥低温放热现象越明显。

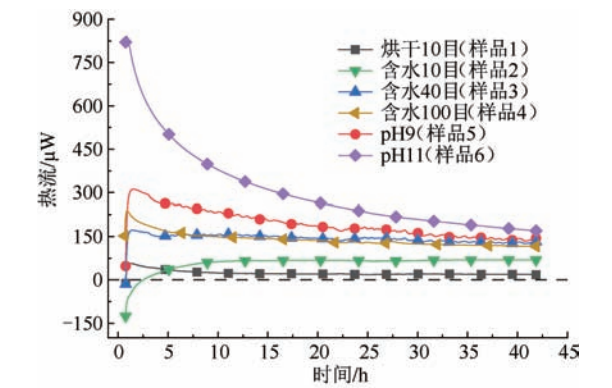


图 4 30 ℃恒温微量热曲线
Fig. 4 Microcalorimetry plot at 30 ℃

表 2 样品微量热试验放热功率 Table 2 Exothermic power of the sample microcalorimetry						
样品编号	1	2	3	4	5	6
最大放热功率/μW	57.2	69.2	171.7	238.5	311.2	837.5
43 h 放热功率/μW	18.1	68.8	132.3	116.0	143.7	170.0

2.2 高温阶段放热特性试验结果与分析

2.2.1 硅泥热过程划分

样品 2—5 的 TG-DSC 试验结果如图 5 所示, 4 个样品的质量变化和热流变化趋势高度吻合, 整个过程有 4 处明显的热变化, 划分为 4 个阶段。

第 I 阶段: 温度为 40~130 ℃, 4 个样品均含有大量水分, 首先失水失重, 在 DSC 曲线上相同温度范围内出现了明显吸热峰, 水分起到蒸发吸热作用。由微量热试验可知: 低温下样品自身放热微小, 而环境升温提供的热量远大于自身放热, 4 个样品失水过程并没有体现出明显的自身放热现象。

第 II 阶段: 温度为 130~405 ℃, 主要是硅泥样品内有机物杂质的热分解反应, 质量损失较小, TG 曲线下降幅度较小, 从 DSC 曲线看出, 热分解峰值温度约为 250 ℃, DSC 曲线出现一个小幅放热峰, 硅泥样品的初始放热温度较低。

第 III 阶段: 温度为 405~788 ℃, 从 TG 曲线看出, 此时样品呈现缓慢增重状态, 表明样品内的硅单质正在与空气中的氧气发生氧化反应, 反应速率较慢。从 DSC 曲线看出, 由于氧化速率较低, 第 2 个放热峰并不明显, 峰值温度约为 680 ℃。

第 IV 阶段: 温度为 788~1 300 ℃, 4 个样品升温过程中的主反应为该阶段的氧化放热, 此时硅泥样品的 TG 曲线明显上升, 这是由于样品中的单质硅与氧气发生剧烈的氧化反应, 生成氧化硅导致增重, DSC 曲线有明显放热峰存在, 峰值温度约 1 100 ℃。

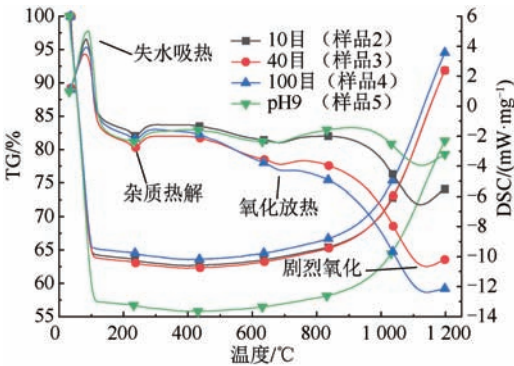


图 5 各硅泥样品 TG-DSC 曲线

Fig. 5 TG-DSC curves of silicon sludge

2.2.2 硅泥氧化过程表观活化能计算

无论是与碱溶液混合还是粒径更小的硅泥, 水分在升温过程初期会完全蒸发, 水分未参与到更高温度的氧化反应。因此, 选择 10 目烘干硅泥 (样品 1) 进行不同升温速率试验, 其氧化反应的动力学计算对其他硅泥样品同样有参考价值, 试验结果如图 6 所示。

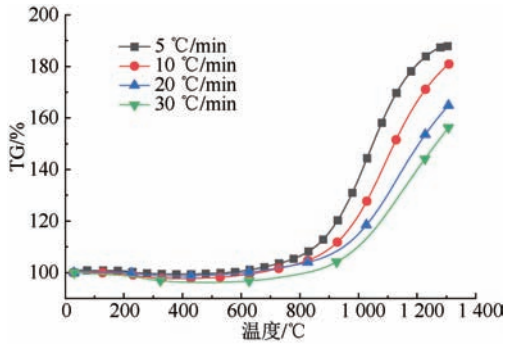


图 6 样品 1 不同升温速率 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of sample 1 at different heating rate

首先, 计算单质硅在不同温度下的氧化率, Si 的氧化率 α 按照如下公式计算:

$$m_1 = \frac{28.0855 \times m_2}{32} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: m_1 为发生氧化的单质硅质量; m_2 为升温过程中的质量上升; m_0 为升温过程中的质量最低点。以最低点计算氧化率, 这时有有机物杂质均发生分解, 样品内杂质含量最低, 氧化率计算最准确。以样品增重阶段开始, 硅泥样品单质硅氧化率随温度变化曲线如图 7 所示。4 个升温速率中, 硅泥在 400~800 ℃ 增重速率较慢, 800 ℃ 以上时氧化率曲线明显上升, 硅泥升温速率越快, 最终氧化率越小。

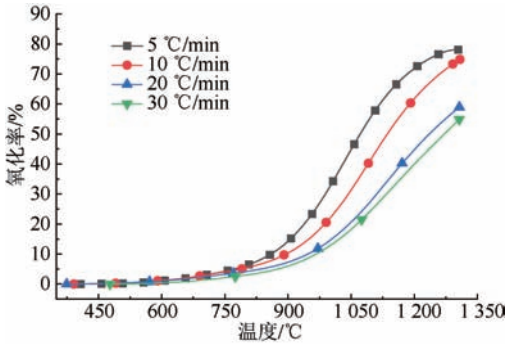


图 7 样品 1 不同升温速率的氧化率

Fig. 7 Oxidation rates of sample 1 at different heating rates

采用 Flynn-Wall-Ozawa 法计算表观活化能, 公式如下:

$$\lg \frac{\beta}{\beta_0} = \lg \frac{K_n E}{RG} 2.315 - 0.4567 \frac{E}{R\theta} \quad (6)$$

式中: β 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; β_0 为参考升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 目的是保证对数运算无量纲化; θ 为温度, $^{\circ}\text{C}$; R 为理想气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot ^{\circ}\text{C})$; E 为表观

活化能, kJ/mol ; K_n 为指前因子, $1/\text{min}$ 。

选择氧化率为 0.1~0.5, 间隔为 0.1, 得到不同升温速率下样品在 0.1~0.5 的氧化率对应的温度, 以 $\lg\beta$ 为纵坐标, $1/\theta$ 为横坐标进行拟合, 结果如图 8 所示。

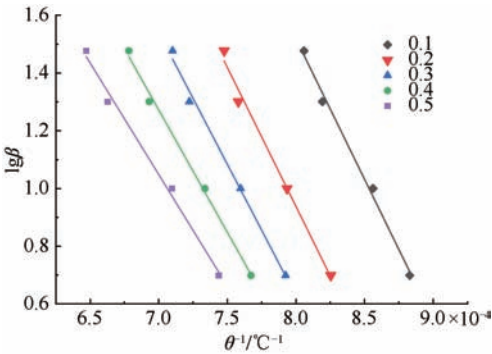


图 8 不同升温速率线性拟合曲线

Fig. 8 Linear fitting curves at different heating rates

采用 Flynn-Wall-Ozawa 法拟合的结果线性相关系数均大于 0.99, 所得结果可靠。根据拟合直线斜率求得氧化率 0.1~0.5 的表观活化能分别为 177.16、175.26、166.24、154.29、140.76 kJ/mol 。从活化能结果来看, 单质硅氧化前期为界面化学反应

控制, 活化能较高, 后期为氧扩散控制, 活化能较低。硅泥中单质硅氧化活化能从 177.16 kJ/mol 逐渐减小到 140.76 kJ/mol , 符合 Deal-Grove 模型对于单质硅氧化活化能的描述。由化学反应控制转向扩散控制这一过程, 解释了随着温度增高, 硅泥先缓慢氧化增重, 当温度进一步升高, 达到反应活化能后快速反应增重, 当氧化到一定程度后氧化速率下降的现象。

3 硅泥临界自燃温度与尺寸分析

3.1 各样品的临界自燃温度

弗兰克-卡梅涅茨基 (Frank-Kamenetskii F-K) 理论表示, 理论表示, 在描述 Bi 数 (>10) 的物质自燃时, 由于物质内部的温度分布不均匀性, 能否获得不随时间而变化的稳态温度分布是判断物质是否自燃的依据。将硅泥网篮自热试验结果中最低自燃环境温度称为非稳态临界温度, 最高不燃环境温度称为稳态临界温度, 而硅泥在该尺寸网篮中的临界自燃温度在这二者之间, 取二者平均值作为临界自燃温度。网篮自热试验烘箱温度曲线和样品温度曲线如图 9 所示, 各个样品的不同尺寸的临界自燃温度见表 3。

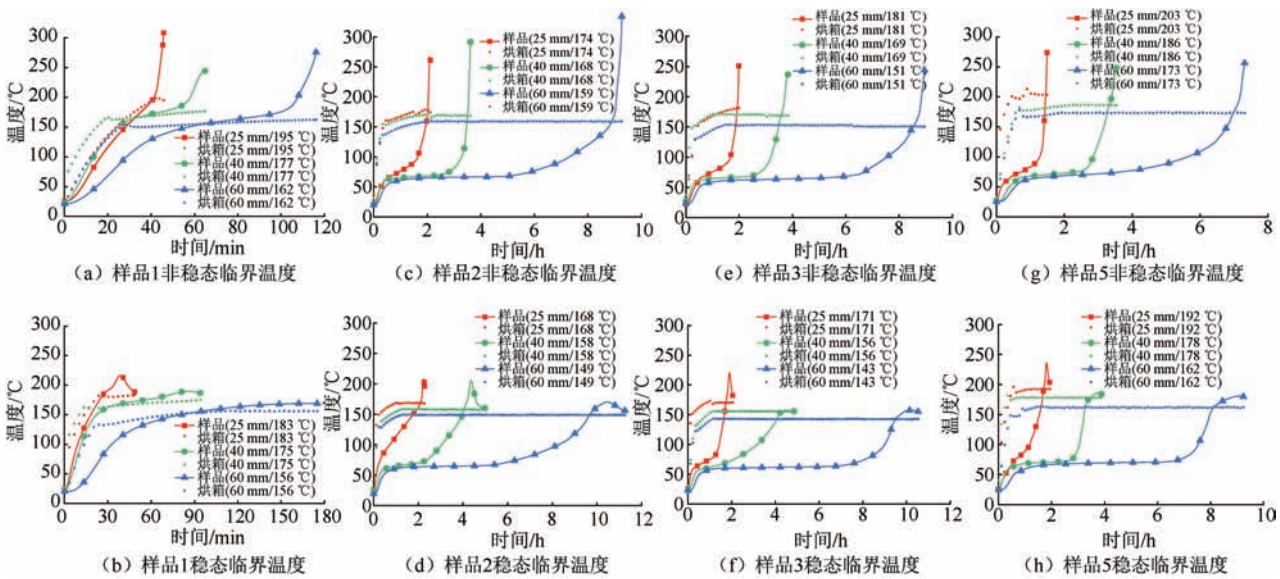


图 9 样品中心温度与烘箱温度曲线

Fig. 9 Temperature curves of the sample center and the oven

从图 9 看出, 烘干硅泥 (样品 1) 的试验时间分别为 20、40、120 min, 含水硅泥 (样品 2、3) 试验时间分别为 2、4、10 h, 烘干硅泥的试验时间远短于含水硅泥, 这是由于水分在试验初期的蒸发吸热效应减缓了含水硅泥的升温, 特别是 60 mm 尺寸的含水硅泥, 其中心温度在试验初期一直处于 60 $^{\circ}\text{C}$ 徘徊, 水分蒸发吸热作用明显, 这一现象对应 DSC 曲线中的失水阶段。当水分散失后, 样品温度迅速升高, 直至超过环境温度, 这是由于硅泥自身放热导致内部温度更高。由 TG-DSC 曲线可知: 250 $^{\circ}\text{C}$ 以内并未达到硅泥氧化的主反应阶段, 这个温度有机物分解、硅泥缓慢氧化是放热的主要原因。

从表3可以看出,随着网篮尺寸增大,4个样品的临界自燃温度分别下降了30、17、29、30℃,样品2的临界自燃温度随网篮尺寸增大下降幅度最小,反之,相同幅度的环境温度变化,样品2的临界自燃尺寸变化幅度最大,表明样品2的临界自燃尺寸更容易受到环境温度影响。

表3 样品的临界自燃温度

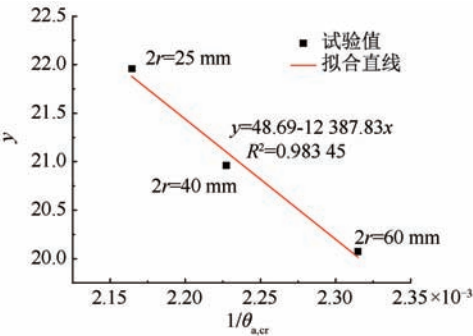
Table 3 Critical spontaneous combustion temperatures of samples				
立方体网篮尺寸/mm	25	40	60	
临界自燃温度 $\theta_{cr}/^{\circ}\text{C}$	样品1	189	176	159
	样品2	171	163	154
	样品3	176	162.5	147
	样品5	197.5	182	167.5

3.2 硅泥临界自燃尺寸拟合

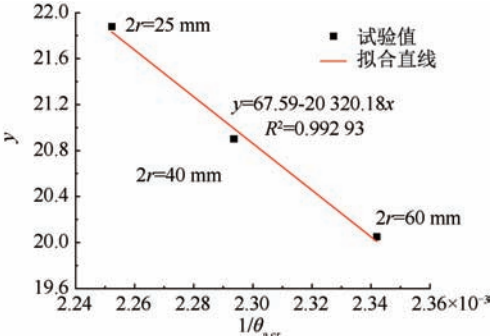
根据F-K自燃理论,样品是否自燃取决于 δ 与临界自燃温度 δ_{cr} 的相对大小,当 $\delta > \delta_{cr}$ 时,发生自燃;当 $\delta = \delta_{cr}$ 时,处于临界状态;当 $\delta < \delta_{cr}$ 时,不会自燃。 δ 值为:

$$\delta = \frac{\Delta H_c K_n C_{A0}^n E r^2}{K R T_a^2} \exp(-E/R\theta_a) \tag{7}$$

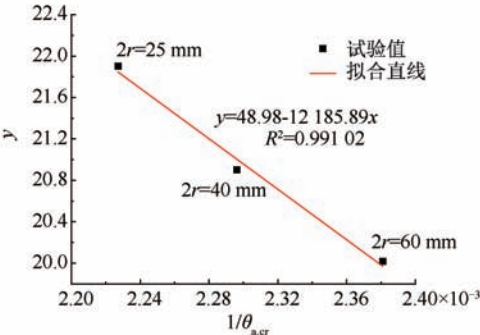
将式(7)两边取对数发现,样品的特征长度 r 与其临界自燃温度 θ_a 存在下列关系:



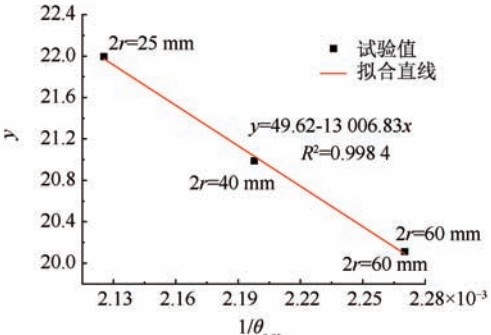
(a) 样品1拟合结果



(b) 样品2拟合结果



(c) 样品3拟合结果



(d) 样品5拟合结果

图10 临界自燃尺寸线性拟合

Fig. 10 Linear fitting of critical spontaneous combustion dimensions

$$\ln\left(\frac{\delta_{cr} \theta_a^2}{r^2}\right) = \ln\left(\frac{E \Delta H_c K_n C_{A0}^n}{K R}\right) - \frac{E}{R \theta_a} \tag{8}$$

式中: δ_{cr} 为F-K自燃理论的临界自燃参数,试验以立方体形态堆积,取值2.52; θ_a 为临界自燃温度, $^{\circ}\text{C}$; r 为试验网篮的半边长长度,m; ΔH_c 为单位放热量; K_n 为指前因子; C_{A0}^n 为反应物质量浓度, mol/m^3 ; K 为导热系数; R 取 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 。

$$\ln\left(\frac{\delta_{cr} \theta_a^2}{r^2}\right) \text{ 与 } \frac{1}{\theta_a} \text{ 为线性关系, } -\frac{E}{R} \text{ 为斜率, 用 } y$$

$$\text{表示 } \ln\left(\frac{\delta_{cr} \theta_a^2}{r^2}\right), k \text{ 表示 } -\frac{E}{R}, \text{ 式(8)表达为:}$$

$$y = b + k \frac{1}{T_a} \tag{9}$$

代入并拟合各样品不同网篮尺寸的临界自燃温度(表3),拟合结果如图10所示。根据斜率计算出样品1、2、3、5自燃过程的活化能分别为102.99、168.94、101.31、108.14 kJ/mol。通过对比活化能大小可知:相同粒径下,水分蒸发吸热作用要远大于其与单质硅反应的放热作用,导致样品2的活化能大于样品1;而相同含水条件下,由于粒径小的硅泥表面积更大,在放热反应中更活泼,粒径更小的含水硅泥(样品3)也更容易蓄热自燃;如果含水硅泥偏碱性(样品5),硅泥与碱反应放热导致其自燃危险性

大于酸性硅泥(样品 2)。

推导式(8)可得:

$$2r = 2 \sqrt{\frac{\delta_{cr} \theta_{a,cr}^2}{\exp\left(b + k \frac{1}{\theta_{a,cr}}\right)}} \tag{10}$$

将 30、40、50、60 ℃ 分别代入式(10)可得对应温度下硅泥以立方体方式堆积的临界自燃尺寸,结果见表 4。从 30~60 ℃,环境温度每上升 10 ℃,各样品的临界自燃尺寸下降 1/2,环境温度为 60 ℃ 时,硅泥临界自燃尺寸最小仅 2.2 m,随着环境温度升高,硅泥自燃风险呈倍数上升。样品 1、3、5 的临界自燃尺寸远小于样品 2,再次印证了水分的蒸发吸热、水分中碱性、硅泥粒径大小对于硅泥蓄热自燃有重要影响。

表 4 样品常温下的临界自燃尺寸

Table 4 Critical spontaneous ignition size of the sample at room temperature

环境温度/℃		30	40	50	60
临界尺寸 2r /m	样品 1	19.4	10.4	5.8	3.4
	样品 2	736.2	260.5	92.4	39.5
	样品 3	12.0	6.5	3.7	2.2
	样品 5	33.9	17.6	9.6	5.4

3.3 基于多试验方法的硅泥自燃管控建议

3.3.1 硅泥生产工艺优化

1) 出厂前检测 pH 值。检测生产出的硅泥 pH 值,确保其呈酸性,对 pH 值异常的硅泥重新压滤并调控 pH 值(微量热试验显示碱性环境硅泥放热功率为酸性的 10 倍以上,常温下热稳定性差)。

2) 增大硅泥粒径。筛选生产出的硅泥,保留块状硅泥,粉状硅泥进行二次压滤成块(微量热试验表明 100 目粒径原样硅泥放热功率是 10 目 4 倍)。

3.3.2 硅泥储存管理优化

1) 温度湿度双重控制。实时检测储存硅泥的温度湿度,当硅泥中心温度明显高于环境温度时立即将其摊开散热,并浇灌柠檬酸溶液,当硅泥含水率降低时(如<30%),立即补水,以水分蒸发吸热作用缓解硅泥放热。

2) 严格限制硅泥堆积规格。烘干或晒干硅泥的堆垛边长和高度需要严格限制(如<3.4 m),含水硅泥允许较大堆积,但需定期测量温度和含水率,防止因含水率降低,水分蒸发吸热作用减弱,导致自燃临界尺寸下降。

3) 改善储存环境。厂房内储存时,由于仓内的通风散热能力要弱于露天储存,仓内应加强通风散热(如风速>0.5 m/s),防止硅泥局部聚热自燃。露天储存时,应配备遮阳布,防止因环境温度升高导致其自燃危险性增大。

3.3.3 行业规范建议

行业应加快形成统一的硅泥安全储运规范,明确 pH 值、含水率、粒径、堆垛尺寸等硬性指标。针对从业人员开展硅泥自燃特性和应急演练培训,提高人员的风险识别能力。

4 结 论

1) 硅泥自燃呈现双阶段放热特性为:低温阶段(30 ℃),由硅-水与硅-碱反应主导,碱性环境及小粒径可使最大放热功率达 837.5 μW;高温阶段(>405 ℃),以硅-氧氧化反应为主,活化能从 177 kJ/mol 降至 141 kJ/mol,反应由界面化学控制转向扩散控制。

2) 硅泥临界自燃尺寸受样品状态与环境温度显著影响,烘干硅泥、含碱硅泥及小粒径硅泥的临界自燃尺寸大幅降低,环境温度每升高 10 ℃ 临界自燃尺寸呈倍数下降,60 ℃ 时堆垛临界尺寸最低为 2.2 m。

3) 烘干硅泥因失去水分蒸发吸热的抑制升温作用,自燃危险性高于含水硅泥;含水硅泥若发生失水,临界自燃尺寸会快速缩小,需重点防控该类工况下的自燃风险升级。

4) 提出安全管控硅泥需聚焦核心指标,即生产环节严控 pH 值(≤6.5)与粒径(减少 100 目以下粉体),储存环节控制堆垛尺寸(烘干硅泥≤3.4 m)、温湿度及通风条件(风速≥0.5 m/s)。建议行业层面加快制定统一储运规范。

参 考 文 献

[1] 国家能源局. 我国可再生能源发电总装机突破 14 亿千瓦占比接近 50%[EB/OL]. (2023-11-30). https://www.nea.gov.cn/2023-11/30/c_1310753052.htm.

[2] WÜRZNER S, HERMS M, KADEN T, et al. Characterization of the diamond wire sawing process for monocrystalline silicon by Raman spectroscopy and SIREX Polarimetry[J]. Energies, 2017, 10(4): 414-425.

- [3] 中华人民共和国海事局. 威海“4·19”“中华富强”轮火灾事故调查报告[R], 2021.
- [4] 彭思仪, 周思博, 庞家葆, 等. 微波辐射对神木烟煤自燃倾向性的影响[J]. 煤炭转化, 2022, 45(5): 35–41.
PENG Siyi, ZHOU Sibo, PANG Jiabao, et al. Effect of microwave radiation on spontaneous combustion tendency of Shenmu bituminous coal[J]. Coal Conversion, 2022, 45(5): 35–41.
- [5] 李珍宝, 王凤双, 魏高明, 等. 液态 CO₂ 溶浸无烟煤的氧化动力学特征[J]. 煤炭学报, 2020, 45(增 1): 330–335.
LI Zhenbao, WANG Fengshuang, WEI Gaoming, et al. Oxidation kinetics characteristics of anthracite leached by liquid CO₂[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(S1): 330–335.
- [6] 仲晓星, 侯飞, 曹威虎, 等. 基于等转化率法的煤氧化自热动力学参数测试方法[J]. 煤炭学报, 2021, 46(6): 1 727–1 737.
ZHONG Xiaoxing, HOU Fei, CAO Weihu, et al. Testing method for kinetic parameters of coal oxidation and self-heating based on isoconversional method[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(6): 1 727–1 737.
- [7] 王福生, 孙玮, 张渝, 等. 过渡金属离子促进煤自燃机理的量子化学计算[J]. 煤炭学报, 2024, 49(5): 2 347–2 359.
WANG Fusheng, SUN Wei, ZHANG Yu, et al. Quantum chemical calculation on mechanism of transition metal ions promoting coal spontaneous combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(5): 2 347–2 359.
- [8] 中国法制出版社编. 煤矿安全规程[M]. 北京: 中国法制出版社, 2016: 106–112.
- [9] 刘浩, 李增华, 王刚, 等. 煤自燃初期低温氧化产热特性及关键结构演变特征[J]. 煤炭学报, 2025, 50(7): 3 518–3 533.
LIU Hao, LI Zenghua, WANG Gang, et al. Heat generation characteristics and key structural evolution of coal during early low-temperature oxidation in spontaneous combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(7): 3 518–3 533.
- [10] ZHANG Yuanbo, ZHANG Yutao, LI Yaqing, et al. Determination and dynamic variations on correlation mechanism between key groups and thermal effect of coal spontaneous combustion[J]. Fuel, 2022, 310: DOI: 10.1016/j.fuel.2022.122454.
- [11] 胡海峰, 杨英兵, 张运增, 等. 火成岩侵蚀对煤自燃特性及其结构的影响[J]. 煤矿安全, 2024, 55(3): 111–119.
HU Haifeng, YANG Yingbing, ZHANG Yunzeng, et al. Effect of igneous rock intrusion on coal spontaneous combustion characteristics and its structure[J]. Coal Mine Safety, 2024, 55(3): 111–119.
- [12] 叶正亮, 郭曦蔓, 尚博, 等. 煤变质程度对微观结构与热解参数的影响及关联性分析[J]. 中国安全科学学报, 2025, 35(2): 57–65.
YE Zhengliang, GUO Ximan, SHANG Bo, et al. Influence of coal metamorphism degree on microstructure and pyrolysis parameters and their correlation analysis[J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(2): 57–65.
- [13] 曲国娜, 李红健, 贾廷贵, 等. 煤堆自燃特征的试验研究与数值模拟[J]. 中国安全科学学报, 2021, 31(12): 69–77.
QU Guona, LI Hongjian, JIA Tinggui, et al. Experimental study and numerical simulation on spontaneous combustion characteristics of coal pile[J]. China Safety Science Journal, 2021, 31(12): 69–77.
- [14] KONG Jian, JIN Xing, YANG Liu, et al. Study on the kinetics of iron removal from silicon diamond-wire saw cutting waste: comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 221: 261–268.
- [15] HECINI M, MEFTAH T, SALAEDDINE A, et al. Recovery of silicon carbide and synthesis of silica materials from silicon ingot cutting fluid waste[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 254: DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117556.
- [16] 朱永泽, 杨时聪, 谢克强, 等. 电镀金刚线硅片切割废料杂质溯源及源头控制[J]. 稀有金属, 2024, 48(1): 145–152.
ZHU Yongze, YANG Shicong, XIE Keqiang, et al. Impurity tracing and source control of waste from silicon wafer cutting by electroplated diamond wire[J]. Rare Metals, 2024, 48(1): 145–152.
- [17] 李秀凤. 利用金刚石线切割硅废料制备硅纳米材料及其制氢性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
LI Xiufeng. Study on preparation of silicon nanomaterials from diamond-wire cutting silicon waste and their hydrogen production performance[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [18] GB/T 21612—2008, 危险品易燃固体自热试验方法[S].
GB/T 21612—2008, Dangerous goods-test method for self-heating of flammable solids[S].

作者简介: 陶润东 (2001—), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要研究方向为火灾防治。
E-mail: cumtbt2001@126.com。

