

微米和纳米钛粉尘层着火蔓延特性研究

蔡景治¹, 苑春苗¹, 孟凡一¹, 李 畅²

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 沈阳建筑大学 土木工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘 要: 为了解微细钛粉的层火灾危险性,采用标准热板测试装置和自制的粉尘层火蔓延实验装置,研究了微米和纳米钛粉尘层最低着火温度和火蔓延速率变化规律,并验证了热爆炸理论模型和粉尘层火蔓延速率模型的适用性.结果表明:钛粉尘层最低着火温度随粒径减小而降低,33 μm 钛粉和 60 ~ 80 nm 钛粉的粉尘层最小着火温度分别为 $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,与 Thomas 模型计算结果基本吻合;钛粉的层火灾危险性受粒径影响较大,实验测得微米和纳米钛粉的粉尘层火蔓延速率分别为 13.60 和 500.57 mm/s,均大于理论模型计算结果.研究结果对微细钛粉的层火灾安全评价和工业防火防爆设计具有参考价值.

关 键 词: 微米尺度;纳米尺度;钛粉;层火灾;粉尘爆炸

中图分类号: X 932 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2020)01-0137-06

Study on Ignition and Flame Spread Characteristics of Micron and Nano Titanium Dust Layers

CAI Jing-zhi¹, YUAN Chun-miao¹, MENG Fan-yi¹, LI Chang²

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Civil Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China. Corresponding author: YUAN Chun-miao, E-mail: yuanchunmiao@mail.neu.edu.cn)

Abstract: In order to understand the layer fire hazard of fine titanium powders, the minimum ignition temperature(MIT) and flame spread velocity(FSV) of micron and nano titanium dust layers were studied by using standard hot plate test device and self-made dust layer flame spread experimental device. The applicability of thermal explosion theory model and FSV model was verified. The results showed that the minimum ignition temperature of titanium dust layer decreases with the decrease of particle size, and the MIT of 33 μm titanium powder and 60 ~ 80 nm titanium powder dust layer are $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively, which are basically in consistent with calculation results of Thomas model. The fire hazard of titanium powder layer is greatly affected by particle size. The experimental results showed that the FSV of the dust layer of micron and nano titanium powder are 13.60 and 500.57 mm/s, respectively, which are larger than those calculated by the theoretical model. The results can be used as reference for fire safety evaluation and industrial fire protection design of fine titanium powder.

Key words: micron scale; nano scale; titanium powder; layer fire; dust explosion

金属钛粉常作为粉末冶金的原材料,且被广泛应用于航空航天、车辆加工以及石油化工等领域^[1-2].微细钛粉由于具有较高的化学反应活性,存在粉尘火灾爆炸的风险^[3-4].由层火灾引发的粉尘爆炸事故屡见不鲜,其中以2014年江苏昆山金属粉尘爆炸事故较为严重,共造成75人死亡,

185人受伤,直接经济损失达3.51亿元^[5].因此粉尘层着火蔓延特性一直是粉尘防爆研究领域的热点问题.

目前可燃粉尘层火灾的研究主要集中在两个方面:一是粉尘层着火及火蔓延规律的实验研究;二是粉尘层着火及火蔓延的理论研究.其中以热

板作用下粉尘层的着火温度研究最多;Wu 等^[6]研究了富氧环境下煤粉尘层的自燃温度;钟英鹏等^[7]和 Jaskolkowski 等^[8]采用热板测试装置分别研究了粉尘粒径对本粉和镁粉粉尘层最低着火温度的影响规律. 而关于粉尘层火蔓延的研究,多集中在堆积粉尘的阴燃特性,如煤自燃规律的研究^[9],对于层表面明焰燃烧研究涉及较少,然而明焰燃烧相比阴燃有更大的火灾爆炸危险性^[10]. 关于粉尘层着火及火蔓延理论研究主要是借鉴固体连续介质燃烧理论,杨红霞等^[11]采用 Thomas 热自燃模型研究了油页岩的粉尘层着火特性;Kudo 等^[12]结合实验测量和理论模型计算结果验证了三种火蔓延速率模型. 前人研究多从较大粒径的可燃粉尘着火危险性展开,而关于微、纳米尺度的金属粉尘层火灾特性研究较少.

因此,本文以微米和纳米两种尺度的钛金属粉尘为例,研究微细金属颗粒在热板作用下的着火敏感性以及强迫引燃条件下的粉尘层火蔓延特性,为涉及钛粉加工、运输、储存的过程工业安全评价和防爆设计选型提供技术依据.

1 实验材料和实验方法

1.1 实验材料

实验所用微米钛粉为 American Element 公司生产, $w(\text{Ti})$ 为 99% 左右,根据图 1 马尔文粒度分析仪(Master Particle Sizer M3.1)测试结果,中位径为 30 μm . 纳米钛粉为 Skyspring Nanomaterials 公司生产,黑色粉末, $w(\text{Ti})$ 为 99.9% 左右,中位径为 60 ~ 80 nm.

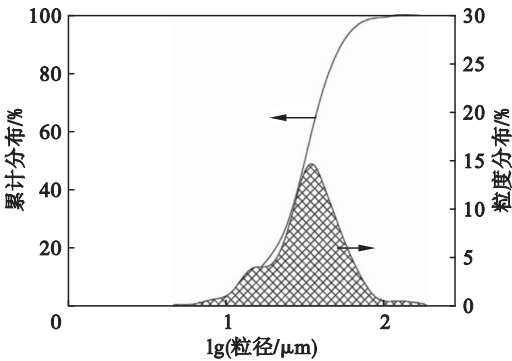


图 1 微米钛粉粒度分布图

Fig. 1 Particle size distribution of micro Ti powder

微米和纳米钛粉扫描电镜图 (scanning electron micrograph, SEM) 如图 2 所示,微米颗粒外观呈不规则块状,而纳米粒子外观基本呈球形. 为减小粉尘团聚现象对实验结果的影响,实验前

所有测试粉样均需在 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱内干燥 8 h 以上.

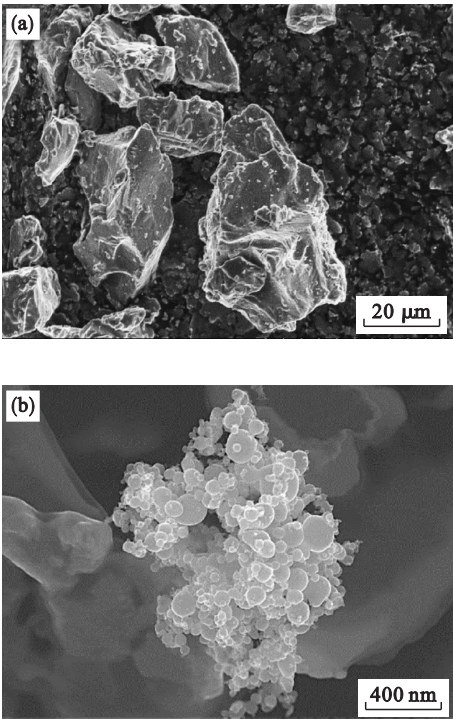


图 2 钛粉扫描电镜图
Fig. 2 SEM of Ti powders

(a)—33 μm 钛粉; (b)—60 ~ 80 nm 钛粉.

1.2 实验方法

1.2.1 粉尘层最低着火温度测试

根据国家标准 GB/T16430—1996《粉尘层最低着火温度测定方法》,实验测试装置如图 3 所示. 测温热电偶和控温热电偶均为 K 型热电偶,其正极材料为镍铬合金,负极材料为镍硅合金,测温范围为 $-200 \sim 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$. 测温热电偶用于记录实验过程中粉尘层内部温度变化规律,结点处于热板上表面 2 mm 高的平板中心处;控温热电偶用于调控热板温度,结点在热板表面下 1 mm 处. 实验前,首先通过 ND8000 控温模块使热板表面达到初始设定温度,然后将待测粉样平铺在高 5 mm、直径 10 cm 的盛粉杯内,30 min 内若观察到有焰/无焰燃烧或粉尘层内部温度高出热表面温度 250 $^{\circ}\text{C}$,则视为着火,下调热板温度继续测试,反之则升高温度. 粉尘层最高未着火温度的验证实验进行 3 次,如果热表面温度已达 400 $^{\circ}\text{C}$,粉尘层仍未出现着火现象,则实验结束.

1.2.2 粉尘层火蔓延特性测试

图 4 是粉尘层火蔓延特性测试装置示意图. 实验选用的承烧板主要材质为耐高温石英玻璃,粉尘试样通过一个矩形模具水平均匀堆积在承烧板上,堆积长 \times 宽 \times 高尺寸为 200 mm \times 20 mm \times

3 mm. 实验前, 通以 12 V, 60 W 直流电源加热氮化硅点火棒, 待温度稳定后移动至粉尘层一端, 其有效点火区域大于粉尘层横截面积, 最高温度可达 1 000 ℃. 实验过程通过红外热像仪和高清数

码相机分别记录粉尘层火蔓延过程温度场分布和火焰特征变化规律, 并用于计算粉尘层火蔓延速率. 所有实验在自然对流条件下进行, 环境温度为 20 ~ 25 ℃, 相对湿度为 50% ~ 60% .

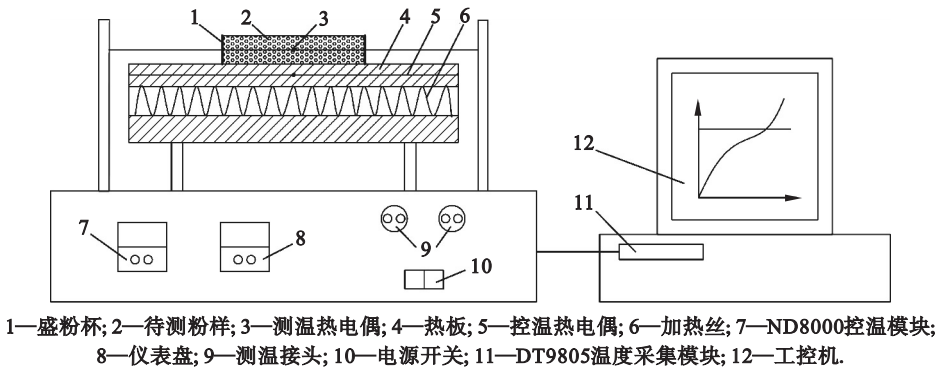


图 3 粉尘层最低着火温度测试原理图
Fig. 3 Schematic diagram of the minimum ignition temperature test

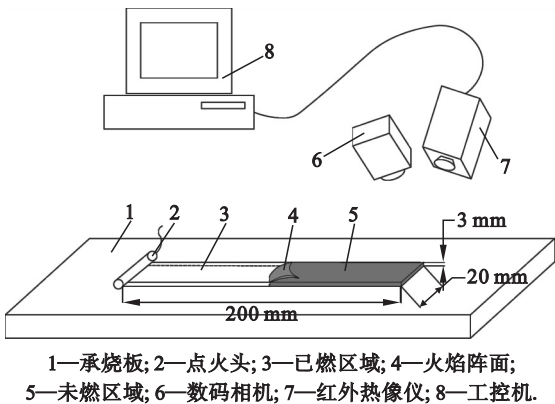


图 4 粉尘层火蔓延测试装置
Fig. 4 Flame spread testing device of dust layers

2 结果与讨论

2.1 粉尘层最低着火温度实验结果

基于标准热板测试装置测得的实验结果如图 5 所示, 33 μm 钛粉和 60 ~ 80 nm 钛粉的粉尘层最小着火温度分别为 $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. 由于热板测试装置的有效恒温范围为 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而微米钛粉在热板温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时加热 30 min 内均未出现着火现象, 粉尘层加热 146 s 后达到 $334\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并在很小温度范围波动, 因此, 该实验条件下, 无法达到 33 μm 钛粉的着火条件. 实验发现 60 ~ 80 nm 钛粉在热板温度为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 3 次实验均未着火, 因此调节热板温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 重新实验, 观察发现粉尘层加热 37 s 后表面钛粉颗粒出现明焰燃烧, 并迅速向周围蔓延. 记录粉尘层内部温度变化的热电偶测量结果显示, 从着火到达到最高温

度 $1\,420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 仅需 6 s, 2 min 后层内温度逐渐降低至热板温度.

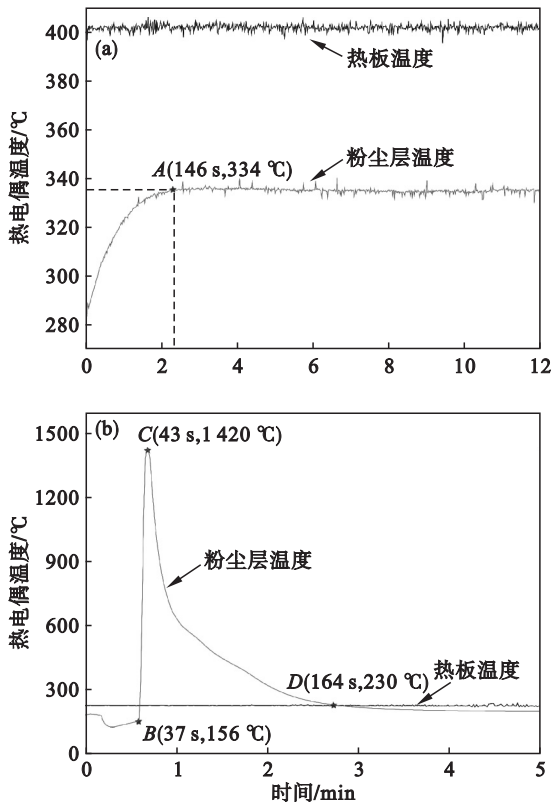


图 5 微、纳米钛粉尘层最低着火温度测试结果
Fig. 5 Test results of the minimum ignition temperature of micron and nano titanium powders
(a)—微米钛粉热板温度 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 未着火;
(b)—纳米钛粉热板温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 着火.

由于纳米钛粉颗粒较微米钛粉颗粒有更大的比表面积, 相同热表面作用下纳米钛粉更易与空气发生氧化反应, 继而引燃周围的粉尘层. 粒径从

微米粒度降低到纳米粒度有效增加了钛粉燃烧特性,降低其粉尘层最低着火温度,这与 Yuan 等对相同微、纳米钛粉尘云的研究结果一致^[13]. 基于 ASTM E1491—2006 标准 BAM 炉的测试结果,33 μm 钛粉和 60 ~ 80 nm 钛粉的粉尘云最低着火温度分别为 460 ℃ 和 240 ℃. 由于可燃粉尘在层状和云状时加热方式的差异,钛粉的层状最低着火温度略高于其粉尘云最低着火温度^[14],因此对于这种堆积在热表面的钛粉层火灾隐患也应引起重视,同时在涉及钛粉尘层最低着火温度的安全评价和工业防爆设计选型时不应忽视粒径的影响,尤其是纳米尺度的钛粉.

2.2 最低着火温度理论计算结果及分析

关于粉尘层最低着火温度的理论模型研究大多基于热爆炸理论^[11, 15],研究放热系统化学反应的动力学过程、热传递过程和着火点三者之间的联系. 目前被广泛接受的是基于 Thomas 模型提出的一维稳态能量守恒方程:

∂T/∂t - κ ∂²T/∂y² = AΔH_Rρe^(-E/RT). (1)

其中: T 为粉尘温度, K; t 为时间, s; κ 为导热系数, W/(m · K); y 为粉尘层厚度方向距离, m; A 为指前因子, s⁻¹; ΔH_R 为反应热, J/kg; ρ 为粉尘堆积密度, kg/m³; E 为反应活化能, J/mol; R 为普适气体常数, 8. 314 J/(mol · K).

根据 Thomas 边界条件,粉尘层从底部 y = 0 至上表面 y = 2 处温度先升高后降低,着火点在粉尘层内部某一温度最高点. 因此,将各参数代入方程通过数值方法可解得粉尘层临界着火温度,其中,根据实验结果计算微米和纳米钛粉的活化能分别为 165. 39 和 62. 62 kJ/mol,其他计算参数来源于文献^[13].

通过 C 程序计算得到 33 μm 钛粉的粉尘层最低着火温度为 458. 24 ℃,而 60 ~ 80 nm 钛粉的理论最低着火温度为 215. 98 ℃,略低于实验测量结果,相对偏差为 6. 1%,这可能与模型假设中忽略的径向传热有关. 研究发现,钛粉尘层最低着火温度随着粒径减小而降低,理论计算结果与实验测量较吻合. 事实证明,Thomas 模型适用于预测过程工业中由热表面引起的钛粉尘层最低着火温度.

2.3 粉尘层火蔓延特性实验结果

实验观察得到的 33 μm 钛粉和 60 ~ 80 nm 钛粉尘层火蔓延过程如图 6 和图 7 所示. 与微米粒径的钛粉相比,纳米钛粉不仅点火敏感性高,而且火蔓延过程更剧烈. 点火阶段,微米钛粉有明显的

反应时间,而纳米钛粉在距离点火棒 1 cm 范围内就发生了着火. 在整个火蔓延过程,微米钛粉和纳米钛粉均有明显的火焰波阵面,但纳米钛粉由于火焰传播较快,其火焰前沿更齐整,微米钛粉两侧蔓延较快.

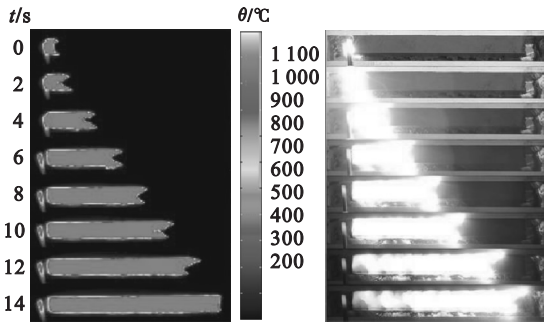


图 6 33 μm 钛粉尘层火蔓延过程
Fig. 6 Flame spreading process of 33 μm Ti powder layer

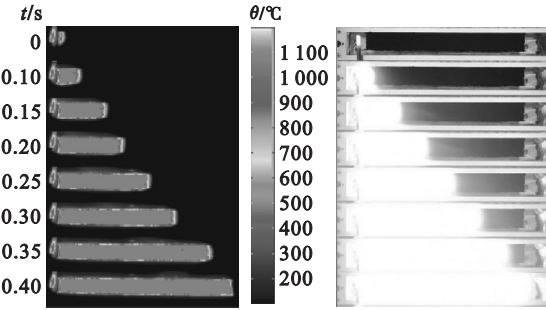
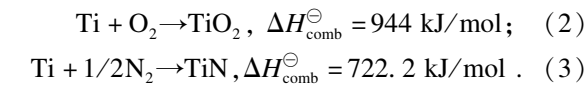


图 7 60 ~ 80 nm 钛粉尘层火蔓延过程
Fig. 7 Flame spreading process of 60 ~ 80 nm Ti powder layer

由于金属剧烈的氧化燃烧反应,可见光下难以分辨热解前沿移动的位置,因此以红外热像捕捉的热解前沿移动速率作为粉尘层火蔓延速率. 取稳定传播阶段热解前沿随时间推移的变化规律,通过线性拟合得出微米和纳米钛粉的粉尘层火蔓延速率分别为 13. 60 和 500. 57 mm/s,拟合度分别为 0. 997 和 0. 999. 除了粒径导致的化学反应活性和点火性能差异,纳米钛粉比微米钛粉火蔓延过程中有更高的火焰高度和更大的火焰面积,因此其火蔓延过程非常迅速,传播机理与气体火焰传播类似^[16]. 对燃烧产物的 X 射线荧光光谱分析(XRF)结果表明,由于反应产生的高温,微米和纳米钛粉均有不同程度的氧化反应(式(2))和氮化反应(式(3))出现,且两个反应均能放出大量的热量^[17],对环境和设备造成恶劣影响,因此关于此类微细钛粉的防火防爆设计应同时考虑这两类反应的影响.



2.4 火蔓延速率理论计算结果及分析

与固体连续性介质相比,粉尘层火蔓延过程相对比较复杂,因此目前关于粉尘层火蔓延速率理论模型的研究较少,Kudo 等^[12]利用 de Ris 模型、一维火焰传播模型和表面闪燃模型对微米镁粉尘层火蔓延速率的模拟结果与实验结果吻合较好,因此本文采用这三种模型用于计算微米和纳米钛粉的粉尘层火蔓延速率。

为了简化理论模型,提出以下假设:火焰以恒定速率 v 传播;预热区的热特性恒定;粉尘层与环境之间没有热量损失。基于一维能量守恒方程提出的一维火焰传播模型,火焰传播速率可以表示为

$$v = \sqrt{\frac{\beta K \lambda_s}{\rho_s c_{ps}} \left(\frac{T_f - T'}{T' - T_a} \right)}. \quad (4)$$

根据 de Ris 火焰传播模型,火焰传播速率可以表示为

$$v = \frac{\sqrt{2} \lambda_g}{\rho_s c_{ps} d} \left(\frac{T_f - T'}{T' - T_a} \right). \quad (5)$$

基于不连续粉尘层火焰的传播特性提出的表面闪燃模型,火焰传播速率可以表示为

$$v = \sqrt{\frac{w \lambda_s (T_f - T')}{\rho_s^2 [\Delta h_p + c_{ps} (T_f - T')]}}. \quad (6)$$

其中: β 为一个温度分布的线性近似修正系数; K 为化学反应速率; λ_s 为样品热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; ρ_s 为凝聚相体积密度, kg/m^3 ; c_{ps} 为固相的比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; T_f 为火焰温度, K ; T' 为蒸发温度, K ; T_a 为环境温度, K ; λ_g 为气相热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; d 为凝聚相厚度, m ; w 为反应速率; Δh_p 为热解颗粒所需的热量, kJ/mol 。

实验所用微米和纳米钛粉的体积质量分别为 1 513 和 240 kg/m^3 ^[13],根据文献[18–19]中提供的参数数值,代入三种火蔓延速率模型中,结果如图 8 所示。三种模型下粉尘层火蔓延速率随粉尘粒径的变化规律基本相同,均随着粒径减小而增加。对于微米尺度的钛粉,de Ris 模型的估计结果明显小于其他模型估计结果,这可能与该模型只考虑气相热反馈有关;而对于纳米尺度的钛粉,三种模型计算结果相差不大。对比发现,实验测量结果均高于三种火蔓延速率模型计算结果,其中一维火焰传播模型更适用于估算钛粉尘层火蔓延速率,导致这一现象的原因可能是模型假设中忽视了粉尘层与外部环境之间的热交换作用。

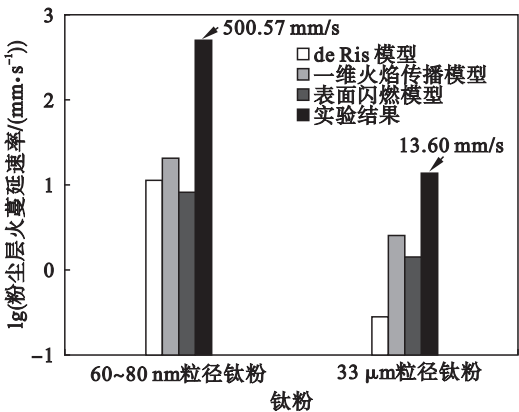


图 8 钛粉尘层火蔓延速率的理论值与实验值对比

Fig. 8 Comparison of theoretical and experimental values of flame spread velocity of Ti dust layers

3 结 论

1) 根据标准热板测试装置测量结果,33 μm 钛粉和 60 ~ 80 nm 钛粉的粉尘层最低着火温度分别为 $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,钛粉粒径越小,反应活性越大,粉尘层最低着火温度越低。

2) 基于热爆炸理论计算的微米和纳米钛粉尘层最低着火温度分别为 458.24 和 215.98 $^{\circ}\text{C}$,与实验测量结果基本吻合;Thomas 模型的适用性和准确性较好,应用该模型可估算钛粉最低着火温度。

3) 实验测得微米钛粉和纳米钛粉的粉尘层火蔓延速率分别为 13.60 和 500.57 mm/s ,钛粉粒径由微米尺度降低到纳米尺度,其层火灾危险性明显增加。

4) 对比三种火蔓延速率模型计算结果发现,一维火焰传播模型更适用于估算微细钛粉的粉尘层火蔓延速率。

参考文献:

[1] Qian M, Froes F H. Titanium powder metallurgy: science, technology and applications [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015.

[2] 徐志超,王迪,史庆南,等. 国内钛粉应用现状[J]. 材料导报, 2017, 31 (29) : 70 – 77.
(Xu Zhi-chao, Wang Di, Shi Qing-nan, et al. Titanium powder application situation in China[J]. Materials Reports, 2017, 31 (29) : 70 – 77.)

[3] Eckhoff R K. Dust explosions in the process industries[M]. 3rd ed. Boston: Gulf Professional Publishing, 2003.

[4] Boilard S P, Amyotte P R, Khan F I, et al. Explosibility of micron- and nano-size titanium powders[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2013, 26 (6) : 1646 – 1754.

- [5] Li G, Yang H X, Yuan C M, et al. A catastrophic aluminium-alloy dust explosion in China[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 39: 121 – 130.
- [6] Wu D J, Norman F, Verplaetsen F, et al. Experimental analysis of minimum ignition temperature of coal dust layers in oxy-fuel combustion atmospheres [J]. *Procedia Engineering*, 2014, 84: 330 – 339.
- [7] 钟英鹏, 刘庆明, 李蓓, 等. 镁粉尘层最低着火温度实验研究[J]. 消防科学与技术, 2018, 37(1): 18 – 21.
(Zhong Ying-peng, Liu Qing-ming, Li Bei, et al. Experimental study on minimum ignition temperature of magnesium dust layer [J]. *Fire Science and Technology*, 2018, 37(1): 18 – 21.)
- [8] Jaskolkowski W, Ptak S, Laskowski A, et al. Effects of particle size on minimum ignition temperature of dust layers and dust clouds of selected wood dusts [J]. *Forestry and Wood Technology*, 2014, 86: 138 – 143.
- [9] Wu D J, Schmidt M, Huang X Y, et al. Self-ignition and smoldering characteristics of coal dust accumulations in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(2): 3195 – 3202.
- [10] Gummer J, Lunn G A. Ignitions of explosive dust clouds by smouldering and flaming agglomerates[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2003, 16(1): 27 – 32.
- [11] 杨红霞, 李刚, 苑春苗, 等. 油页岩粉尘层着火的理论模型与实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(12): 1768 – 1771.
(Yang Hong-xia, Li Gang, Yuan Chun-miao, et al. Theoretical model and experimental study on the ignition of oil shale dust layer [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2016, 37(12): 1768 – 1771.)
- [12] Kudo Y, Kudo Y, Torikai H, et al. Effects of particle size on flame spread over magnesium powder layer[J]. *Fire Safety Journal*, 2010, 45(2): 122 – 128.
- [13] Yuan C M, Amyotte P R, Hossain M N, et al. Minimum ignition temperature of nano and micro Ti powder clouds in the presence of inert nano TiO₂ powder [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275: 1 – 9.
- [14] Polka M, Salamonowicz Z, Wolinski M, et al. Experimental analysis of minimal ignition temperatures of a dust layer and clouds on a heated surface of selected flammable dusts[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 45(3): 414 – 423.
- [15] Yuan C M, Huang D Z, Li C, et al. Ignition behavior of magnesium powder layers on a plate heated at constant temperature[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 246: 283 – 290.
- [16] Yuan C M, Cai J Z, Amyotte P R, et al. Fire hazard of titanium powder layers mixed with inert nano TiO₂ powder [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 346: 19 – 26.
- [17] Gao W, Zhang X Y, Zhang D W, et al. Flame propagation behaviours in nano-metal dust explosions [J]. *Powder Technology*, 2017, 321: 154 – 162.
- [18] Winter M. Web elements periodic table[EB/OL]. (1993 – 09 – 01) [2019 – 02 – 17]. [http://www. webelements. com/](http://www.webelements.com/).
- [19] U. S. Department of Commerce. NIST chemistry webbook [EB/OL]. (2018 – 10 – 01) [2019 – 02 – 17]. [http:// webbook. nist. gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/).