

Н. Л. ПОЛЕТАЕВ, д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник,
ВНИИПО МЧС России (Россия, 143903, Московская обл., г. Балашиха,
мкр. ВНИИПО, 12; e-mail: nlpvniipo@mail.ru)

УДК 614.841.4

О ВЗРЫВООПАСНОСТИ АЭРОВЗВЕСИ МЕЛАМИНА

Дан анализ особенностей опасности пыли, максимальное давление взрыва аэровзвеси которой $P_{\max}$ сопоставимо с величиной 100 кПа. Предложено такую пыль считать пылью с низкой взрывоопасностью в отличие от пыли с высокой взрывоопасностью, у аэровзвеси которой $P_{\max} \gg 100$ кПа. Показано, что для пыли с низкой взрывоопасностью минимальное взрывоопасное содержание кислорода (LOC) близко к содержанию кислорода в атмосфере $C_{OX,0} = (20,7 \pm 0,1) \% \text{ об.}$, и для оценки взрывоопасности такой пыли разумно, наряду с нормативным параметром $P_{\max}$, использовать параметр $\Delta_{OX} = C_{OX,0} - LOC$. Для пыли с низкой взрывоопасностью $0 < \Delta_{OX} < 0,5 \% \text{ об.}$ Иллюстрацию результатов работы проводили с использованием известных данных исследования в 20-л и 1000-л камерах взрывоопасности аэровзвесей трех образцов меламина со средним размером частиц d_m менее 10, 19 и 52 мкм соответственно. Показано, что взвеси всех рассмотренных образцов меламина в атмосферном воздухе являются невзрывоопасными при нормальных условиях (абсолютном давлении $P_0 = 100$ кПа, температуре $T_0 = 25$ °C). Поскольку исследование пыли в 20-л камере фактически производится при повышенных начальных значениях температуры и давления (Полетаев, 2017), удалось определить, что нагрев невзрывоопасной аэровзвеси образца меламина с $d_m = 19$ мкм до 68 °C заведомо переводит ее в аэровзвесь с высокой взрывоопасностью. Показано также, что для невзрывоопасной аэровзвеси, у которой $LOC \approx C_{OX,0}$, аналогичный переход возможен при нагреве всего на 10...20 °C.

Ключевые слова: взрыв пыли; критерий взрыва; низкая взрывоопасность; высокое LOC; меламина.

DOI: 10.18322/PVB.2017.26.09.15-28

Введение

Мелкодисперсный меламина является сырьем для производства многих полимерных изделий, стойких к механическим, температурным и химическим воздействиям. В то же время сведения об опасности меламина весьма ограничены и противоречивы. В частности, как следует из нижеизложенного, до сих пор нет даже формального ответа на вопрос: является ли пыль меламина взрывоопасной?

Под взрывоопасной горючей пылью (ВГП) принято понимать тонкоизмельченный твердый горючий материал, взвесь которого в воздухе внутри герметичного объема при нормальных начальных параметрах состояния (абсолютном давлении $P_0 = 100$ кПа, температуре $T_0 = 298$ К) и типичном содержании кислорода в атмосферном воздухе $C_{OX,0} = (20,7 \pm 0,1) \% \text{ об.}$ способна в определенном диапазоне концентраций горючего распространять пламя, представляющее опасность разрушения оболочки данного объема давлением продуктов горения [1]. С учетом данного определения термина ВГП результат стандартного испытания аэровзвеси в герметичной камере [2–7] относят к взрыву, если максимальное увеличение давления P_m , возникающее в камере после инициирования пиротехнического

источника зажигания, превышает пороговую величину P_m^* :

$$P_m > P_m^*. \quad (1)$$

Критерий взрыва аэровзвеси (1) позволяет определить границы диапазона взрывоопасных концентраций пыли в аэровзвеси, именуемые нижним (LEL) и верхним (UEL) концентрационными пределами взрыва (распространения пламени).

Из (1) и определения термина ВГП следует критерий взрывоопасности пыли:

$$P_{\max} > P_m^*, \quad (2)$$

где $P_{\max}$ — наибольшее из значений P_m , полученных в опытах с различными концентрациями пыли в аэровзвеси (более подробное описание экспериментального определения P_m и других параметров исследуемой аэровзвеси приводится в разд. 1.3).

Особенностью современной системы оценки взрывоопасности пыли является отсутствие единого мнения о величине P_m^* . В частности, для исследования в 1000-л камере, результаты которого считаются наиболее надежными, европейскими нормами устанавливается $P_m^* = 30$ кПа [2–5], а нормами США

— $P_m^* = 100$ кПа [6, 7]. При испытании меламина со средним размером частиц менее 10 мкм в 1000-л камере получено $P_{\max} = 50$ кПа [8]. Следовательно, данный образец меламина по европейским нормам относится к ВГП, а по нормам США считается невзрывоопасной горючей пылью (НГП).

Прежде чем рассматривать выводы из упомянутого выше противоречия норм, отметим несовершенство терминологии рассматриваемой здесь области оценки взрывоопасности пыли. Действительно, в определении термина “взрывоопасная горючая пыль (ВГП)” перечисляются фактически признаки взрывоопасности аэровзвеси горючей пыли. Во избежание противоречий при дальнейшем изложении будем, не вдаваясь в тонкости отличий критериев (1) и (2), при упоминании термина ВГП подразумевать, что речь идет о взрывоопасности взвеси ВГП в воздухе. С учетом сделанного замечания перейдем к анализу упомянутого противоречия и попыткам его разрешения.

Критерий (2) приводит к естественному разделению ВГП (и, следовательно, аэровзвесей ВГП) на две группы. К первой группе относятся пыли (аэровзвеси) с высокой взрывоопасностью ($P_{\max} \gg P_m^*$), ко второй — пыли (аэровзвеси) с низкой взрывоопасностью, для которых $P_{\max}$ и P_m^* являются величинами одного порядка. Можно заметить, что изложенное выше противоречие норм касается пылей с низкой взрывоопасностью, и корректному определению взрывоопасности таких пылей должно предшествовать уточнение критерия (2).

В работах [9] и [10] высказаны рекомендации по уточнению критерия (2) для случая испытания пыли с низкой взрывоопасностью в 20-л камере US Bureau of Mines и в 20-л камере Р. Сивека (R. Siwek) соответственно. Обе рекомендации сводятся к дополнению критерия (2) условием для нормированного значения максимальной скорости нарастания давления в камере K_{st} :

$$K_{st} \geq K_{st}^*, \quad (3)$$

где K_{st}^* — минимальное из значений K_{st} , отвечающих взрыву аэровзвеси, МПа·м/с.

Несмотря на разумное объяснение физического смысла дополнительного условия взрывоопасности пыли (3) и эффективность применения этого условия к некоторым пылям, оно не вошло в действующие нормы из-за того, что не была выявлена связь между K_{st}^* , особенностями методики исследования и разнovidностью пыли.

Более совершенный подход к уточнению критерия взрывоопасности пыли изложен в [11]. В этой работе предложено основной характеристикой взрывоопасности пыли считать не столько величину $P_{\max}$,

с которой связано толкование термина ВГП, сколько величину Δ_{OX} (% об.), определяемую выражением

$$\Delta_{OX} = C_{OX,0} - LOC, \quad (4)$$

где LOC — минимальное взрывоопасное содержание кислорода в аэровзвеси, % об.

Критерий взрывоопасности пыли в этом случае принимает следующий очевидный вид:

$$\text{Пыль} \begin{cases} \text{взрывоопасна,} \\ \text{если } \Delta_{OX} \geq 0 \text{ \% об.;} \\ \text{взрывобезопасна,} \\ \text{если } \Delta_{OX} < 0 \text{ \% об.} \end{cases}$$

Пыли с низкой взрывоопасностью характеризуются положительным значением Δ_{OX} , близким к 0. Именно такой подход к оценке взрывоопасности пыли и будет применяться в настоящей работе.

В дальнейшем изложении потребуются использовать понятие взрывоопасности для аэровзвеси при давлении $P \neq P_0$ и температуре $T \neq T_0$. В связи с этим обстоятельством, а также во избежание противоречий типа “взрывоопасная аэровзвесь невзрывоопасной пыли” в настоящей работе используется уточненное определение термина ВГП. Уточнение состоит в том, что взрывоопасность пыли считается зависящей от начальных параметров состояния аэровзвеси P и T , которые используются вместо P_0 и T_0 в заимствованном из [1] определении термина ВГП. Таким образом, параметр Δ_{OX} из (4) для пыли заданного химического состава не будет постоянной величиной, поскольку LOC зависит как от физических характеристик пыли (например, распределения частиц по размерам), так и от параметров начального состояния аэровзвеси (например, температуры) [12].

Настоящая работа посвящена:

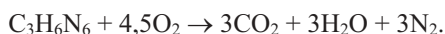
- оценке минимального значения P_m для случая взрыва пыли в камере;
- определению диапазона значений Δ_{OX} для пылей с низкой взрывоопасностью;
- определению взрывоопасности пыли меламина по известным результатам испытаний в 1000-л и 20-л камерах;
- оценке увеличения температуры аэровзвеси меламина, которое приводит к переходу от невзрывоопасной аэровзвеси к аэровзвеси с высокой взрывоопасностью.

1. Известные сведения о меламине

1.1. Справочные данные [13]

Химический состав меламина описывается выражением 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин; брутто-формула имеет вид $C_3H_6N_6$. Плотность 1571 кг/м³. Теплоемкость при нормальной температуре $c_D = 1230$ Дж/(кг·К). Температура плавления 364 °С,

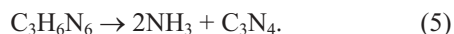
причем плавление сопровождается признаками разложения вещества. Теплота сгорания в чистом кислороде составляет 15,67 МДж/кг и отвечает окислению меламина по следующей реакции:



1.2. Сведения о пожарной опасности

В листах безопасности, выданных на меламина различными производителями, сведения о пожароопасных свойствах весьма ограничены. Меламин, как правило, относят к пожаробезопасным веществам, способным проявлять пожарную опасность лишь при очень высокой температуре. Косвенным подтверждением горючести меламина является весьма высокая теплота сгорания. Значения минимальных температур самовоспламенения аэровзвеси и аэрогеля меламина настолько высоки, что в процессе измерений по стандартным методам [14] они не достигаются и согласно [8] имеют значения соответственно более 850 и более 450 °С.

ДСК-анализ [15] выявляет две эндотермические зоны разложения меламина — 350–400 и 450–500 °С. Итоговый результат разложения молекулы меламина описывается реакцией



Образующийся при разложении меламина термостабильный полимер $(\text{C}_3\text{N}_4)_n$ представляет собой твердое пористое вещество, вспученное выделившимся аммиаком.

1.3. Сведения о взрывоопасности

В данном разделе сообщается об известных автору результатах экспериментальных исследований взрывоопасности меламина в 20-л и 1000-л камерах.

Для лучшего представления о сущности этих результатов на рис. 1 приводятся упрощенная схема экспериментальной установки для исследования взрывоопасности аэровзвеси (см. рис. 1,а) и типичная диаграмма изменения давления в камере P со временем t на протяжении единичного опыта (см. рис. 1,б), сопровождаемые необходимыми пояснениями.

Основная часть эксперимента (см. рис. 1) начинается с открытия электропневмоклапана на трубопроводе, соединяющем заполненный сжатым воздухом ресивер с камерой. Образец пыли массой m_D , предварительно размещенный у выходного отверстия ресивера, потоком воздуха выбрасывается в камеру, где образует турбулентную аэровзвесь. За время t_r давление в системе ресивер – камера приходит к равновесному значению P_i , превышающему начальное давление в камере P_{c0} . Концентрация пыли в аэровзвеси принимается равной ее среднеемному значению $C_D = m_D/V$ (где V — объем камеры). С задерж-

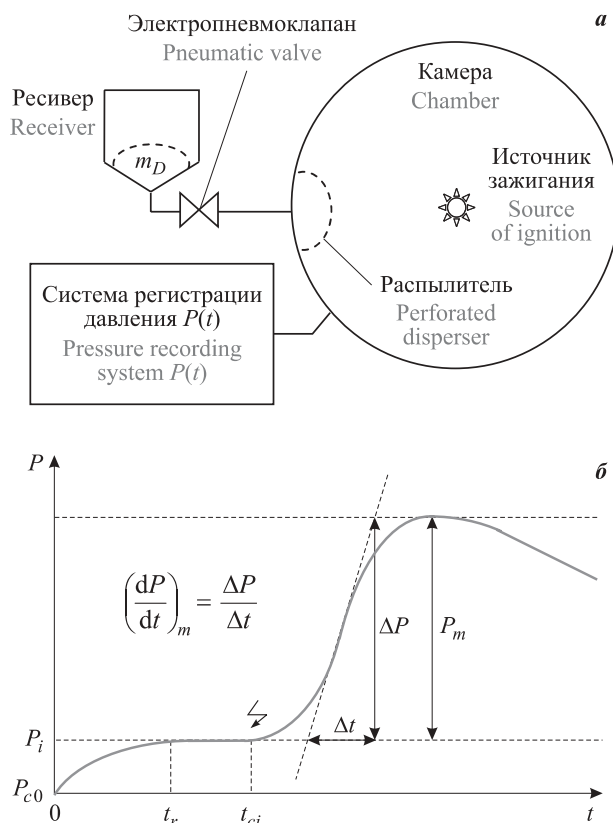


Рис. 1. Схема установки для исследования взрывоопасности аэровзвеси (а) и пример диаграммы изменения давления в камере P со временем t в единичном опыте (б)

Fig. 1. Schematic image of equipment for dust explosion investigation (a) and an example of a diagram of the pressure change in chamber P with time t in a single experiment (b)

кой $t_{ci} > t_r$ происходит срабатывание пиротехнического источника зажигания (ИЗ), после чего фиксируется рост давления в камере, вызванный выгоранием ИЗ и взвешенной пыли. Начиная с момента t_{ci} , график $P(t)$ принято характеризовать параметрами P_m и $(dP/dt)_m$, представляющими собой максимальное увеличение давления и максимальный наклон касательной к кривой $P(t)$ соответственно (см. рис. 1,б). Последний параметр выражают в нормированном виде $K_m = (dP/dt)_m V^{1/3}$, предполагающем независимость от объема камеры.

В экспериментах в 20-л камере ее объем предварительно откачивается до уровня (обычно до 40 кПа абсолютных), при котором давление в камере к моменту инициирования срабатывания источника зажигания P_i совпадает с атмосферным давлением P_0 . В экспериментах в 1000-л камере стандартами [2–5] допускается отсутствие предварительной откачки объема камеры. В этом случае $P_{c0} = P_0$ и P_i составят около 10 кПа избыточных.

Значение P_m в 20-л камере подвергают корректировке, приближающей значение данного параметра к ожидаемому значению по результатам испытания аэровзвеси в 1000-л камере [16]:

$$P_{m,cal} = \begin{cases} \frac{550(P_{m,20l} - P_{ci})}{550 - P_{ci}}, & \text{если } P_{m,20l} < 550 \text{ кПа;} \\ 0,388(P_{m,20l})^{1,15}, & \text{если } P_{m,20l} > 550 \text{ кПа,} \end{cases} \quad (6)$$

где $P_{m,20l}$, $P_{m,cal}$ — исходное и расчетное (скорректированное) значения давления соответственно, кПа;

P_{ci} — расчетное значение изменения давления в 20-л камере, вызванное горением пиротехнического ИЗ, кПа;

$$P_{ci} = 1,6 \cdot 10^{-2} E_{ci}; \quad (7)$$

E_{ci} — запас энергии ИЗ, Дж.

По результатам определения P_m (или, как в случае 20-л камеры, $P_{m,cal}$) и K_m в широком диапазоне концентраций пыли C_D находят их максимально возможные значения, которые обозначают соответственно P_{max} (максимальное давление взрыва) и K_{st} [2, 3].

Перейдем к известным сведениям о взрывоопасности меламина. Сведения, которые будут использованы в дальнейшем изложении, представлены в табл. 1. Здесь d_m — средний размер частиц, который делит полидисперсный материал на равные по массе фракции “менее d_m ” и “более d_m ” (мкм); C_{OX} — начальное содержание кислорода в газовой фазе взрывов (об. %). Влажность исследованных образцов меламина не более 0,4 % масс. Определение LEL, P_{max} и K_{st} проводилось по стандартам [2–4].

В базе данных IFA [17] можно обнаружить информацию о взрывоопасности еще четырех образцов меламина. К сожалению, этой информацией нельзя здесь воспользоваться из-за отсутствия необходимых сведений об энергии ИЗ и объеме реакционной камеры, в которой данные образцы меламина исследовались. Некоторые сведения о взрывоопасности меламина, исследованного в 20-л камере, можно найти в монографии [12], автор которой позаимст-

вовал их из диссертации [18]. Однако автор [12] результаты, полученные по ряду признаков для одного и того же вещества, относит то к меламину, то к полимеру меламина. Поскольку показатели взрывоопасности меламина и полимера меламина различаются [8], сведения о меламине из [12] в настоящей работе также не принимаются во внимание.

2. Условие появления малых P_{max}

Как сообщалось во введении, пыли с низкой взрывоопасностью характеризуются малым значением P_{max} — порядка 30...100 кПа. В настоящем разделе будет сформулировано условие появления таких значений параметра. Из-за отсутствия теории турбулентного горения [19] для выявления и объяснения условий появления малых P_{max} будем использовать эмпирические закономерности турбулентного горения взрывов, распространенные допущения и разумные предположения.

В [20] установлено эмпирическое правило, согласно которому температура горения взрыва при нормальных начальных условиях составляет не менее $T_{min} \approx 1300$ К. Приблизительную оценку такого значения T_{min} можно получить на основе данных о LOC и предположения о полном выгорании окислителя на этом пределе.

Из упомянутого правила и уравнения состояния газовой фазы, рассматриваемой в приближении идеального газа с постоянным числом молей, для случая однородного распределения пыли по объему 1000-л камеры следуют два неравенства:

$$P_m \geq P_{min}, \quad (8)$$

и, поскольку $P_{max} \geq P_m$,

$$P_{max} \geq P_{min}, \quad (9)$$

где $P_{min} \approx P_0(T_{min} - T_0)/T_0 \approx 330$ кПа.

Таблица 1. Сведения о показателях взрывоопасности меламина

Table 1. Information on the indicators of explosion hazard of melamine

Номер образца No. dust	V , л V , l	E_{ci} , кДж E_{ci} , kJ	Содержание, % масс., фракций, мкм Content, % by weight, of fractions, μm					d_m , мкм d_m , μm	C_{OX} , % об. C_{OX} , % by vol.	Показатели взрывоопасности Indicators of explosion hazard			Источник сведений Source of information
			<140	<100	<63	<32	<20			LEL, г/м ³ LEL, g/m ³	P_{max} , кПа P_{max} , kPa	K_{st} , МПа·м/с K_{st} , MPa·m/s	
1	1000	10	...	...	...	95	88	<10	$C_{OX,0}$	1000	50	0,1	[8]
2	1000	10	90	78	58	33	23	52	$C_{OX,0}$	...	10	0,0	*
3	20	2	...	100	96	69	51	19	$C_{OX,0}$	...	690	3,0	**
									18	...	20	0,6	
									17	...	10	0,0	

* INBUREX, Germany, Möhnesee, 2017 г.

** TÜV SÜD Schweiz AG, Swiss, Basel, 2017 г.

На практике, однако, неравенство (8) может нарушаться. Это происходит вблизи концентрационного предела распространения пламени (для определенности LEL), где можно получить значения P_m , которые намного меньше P_{min} . Данный эффект малых P_m иллюстрируется на рис. 2 зависимостями $P_m(C_D)$ для бурого угля, полученными в [21] для различных C_{OX} в 1000-л камере при начальной температуре аэровзвеси около 420 К (150 °С). Отметим, что относительная (к величине LEL) протяженность диапазона концентраций горючего η_c , в пределах которого не соблюдается (8), может достигать 0,5.

Разумно предположить, что эффект малых P_m вблизи LEL объясняется неоднородностью распределения частиц по объему камеры. Исследования пространственного распределения концентрации частиц в камере к моменту зажигания указывают на существование в аэровзвеси заметных объемов, в которых средняя концентрация пыли отличается от C_D (средней концентрации пыли по объему всей камеры) на десятки процентов [22]. В связи с этим естественно полагать, что для C_D вблизи LEL распространение пламени охватывает не всю аэровзвесь, а только ту ее непрерывную часть, в пределах которой содержится источник зажигания и локальная концентрация пыли превышает LEL. Отметим, что в пользу правоты предположения о ведущей роли неоднородности распределения частиц свидетельствует резкое (на порядок) уменьшение η_c при замене дисперсного горючего на однородно распределенный горючий газ [23].

Приблизительную оценку минимального значения P_m при частичном выгорании аэровзвеси вблизи LEL, но с сохранением возможности неограниченного распространения пламени можно выполнить на основе теории протекания (percolation theory) [16]. Эффект теории протекания демонстрируется следующим опытом. Кубический контейнер с двумя противоположными гранями из проводящего электрический ток материала случайным образом заполняют одинаковыми шарами двух видов (из проводящего электрический ток материала и из диэлектрика) с диаметром, намного меньшим длины ребра куба. Шары образуют структуру с симметрией кубической решетки. К упомянутым граням куба прилагается электрическое напряжение. Ток между этими гранями возникает, когда отношение числа проводящих шаров к общему числу шаров превышает 0,3. Дальнейшее увеличение числа проводящих шаров быстро приближает долю таких шаров, находящихся под электрическим напряжением, к единице.

В рамках аналогии с описанным опытом разумно полагать, что в качестве “проводящей структуры” в неоднородной аэровзвеси выступают участки объема с горючей (т. е. способной распространять пла-

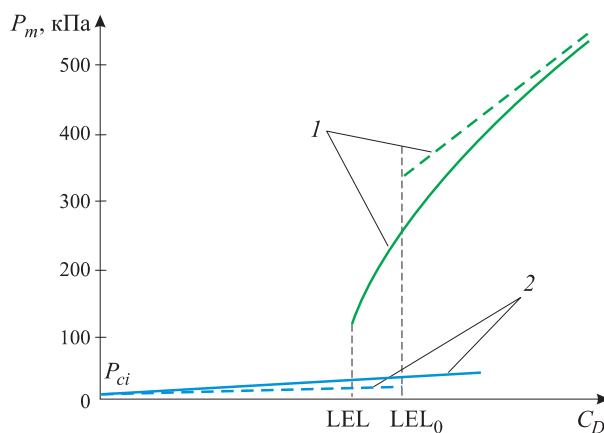


Рис. 2. Качественное представление зависимостей максимального давления в камере P_m от концентрации пыли C_D в аэровзвеси с равномерным (---) и реальным (—) распределением частиц: 1 — взрыв; 2 — локальное горение источника зажигания и аэровзвеси (в окрестности пламени источника зажигания)

Fig. 2. A qualitative representation of the dependences of the maximum pressure in the chamber P_m on the dust concentration C_D in the dust/air mixture with a uniform (---) and real (—) particle distribution: 1 — explosion; 2 — local burning of the ignition source and dust/air mixture (in the vicinity of the ignition source flame)

мя) аэровзвесью. Критический (для сколь угодно далекого распространения пламени) относительный объем таких участков должен превышать 0,3. Прирост давления в камере должен превышать такую же относительную (к случаю выгорания всей аэровзвеси) величину, т. е.

$$P_m^* > 0,3P_{min} \approx 100 \text{ кПа},$$

откуда следует, что величина P_m^* в нормах США (см. введение) имеет более реалистичное значение, чем в европейских нормах, поэтому в последующем изложении полагаем $P_m^* = 100$ кПа.

Качественное представление о характере зависимости $P_m(C_D)$ вблизи теоретического значения предела (LEL₀) в аэровзвеси с равномерным и реальным распределением частиц по объему камеры дают графики на рис. 2. Для случая реального распределения частиц график характеризует усредненную по диапазону возможных значений величину P_m .

Перейдем к условиям нарушения неравенства (9). Зависимости на рис. 3 демонстрируют выполнение этого неравенства. По мнению автора, для обнаружения условий нарушения неравенства (9) требуется более тщательное исследование, чем то, которое выполнено в [21]. Для обоснования такого мнения приводятся следующие доводы.

Зависимости на рис. 3 позволяют в координатах (C_{OX} , C_D) построить границу, разделяющую взрывоопасные аэровзвеси бурого угля от невзрывоопасных аэровзвесей. Такая граница, построенная на основе критерия (1) с $P_m^* = 100$ кПа, представлена

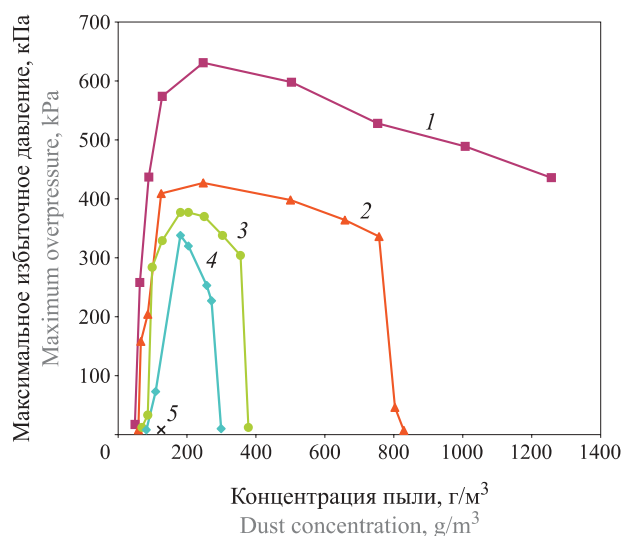


Рис. 3. Зависимость максимального увеличения давления P_m в 1000-л камере от концентрации пыли бурого угля C_D при различном начальном содержании кислорода в воздухе, разбавленном азотом, % об.: 1 — C_{OX0} ; 2 — 14; 3 — 12; 4 — 11,5; 5 — 11 [21]

Fig. 3. Dependence of the maximum increase in pressure P_m in a 1000-l chamber on the concentration of dust of brown coal C_D at a different initial oxygen content in air diluted with nitrogen, % by vol.: 1 — C_{OX0} ; 2 — 14; 3 — 12; 4 — 11,5; 5 — 11 [21]

кривой 1 на рис. 4. Нижняя и верхняя ветви кривой отвечают зависимостям соответственно LEL и UEL от C_{OX} . Пунктирная часть кривой 1 представляет собой попытку аппроксимации границы для диапазона 11 % об. $< C_{OX} < 11,5$ % об., в котором исследования [21] не проводились. Разумно предположить, что именно в этом диапазоне нарушается неравенство (9), когда с уменьшением C_{OX} с 11,5 % об. до LOC_1 величина P_{max} резко уменьшается с 340 до 10 кПа. Объяснение этого предположения проводится по аналогии с объяснением эффекта малых P_m в опытах при $C_D \approx LEL$ и состоит в следующем.

В соответствии с формой кривой 1 на рис. 4 распространение пламени по аэровзвеси бурого угля при конкретном значении C_{OX} возможно лишь в определенном диапазоне концентраций пыли: $LEL(C_{OX}) < C_D < UEL(C_{OX})$. Полагают, что при неравномерном распределении пыли по объему камеры распространение пламени затронет только те участки аэровзвеси, локальная концентрация пыли в которых соответствует этому диапазону. По мере приближения C_{OX} к LOC_1 распространение пламени по аэровзвеси становится возможным во все более узком диапазоне C_D , а объем аэровзвеси, охваченной пламенем, и, следовательно, P_{max} стремятся к нулевому значению.

Протяженность диапазона C_{OX} , в пределах которого ожидается резкое снижение P_{max} аэровзвеси, для бурого угля удовлетворяет неравенству

$$\Delta C_{OX} < 0,5 \text{ \% об.} \quad (10)$$

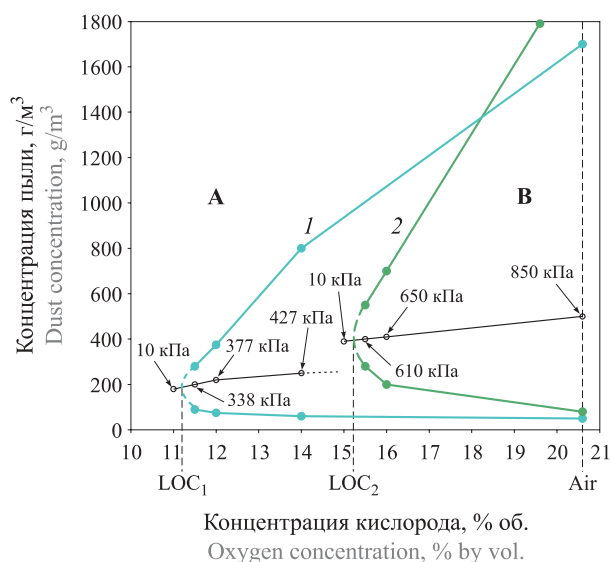


Рис. 4. Граница между областями невзрывоопасных (А) и взрывоопасных (В) аэровзвесей бурого угля (1) [21] и испанского лигнита (2) [24]. Стрелки указывают координаты (C_D , C_{OX}), отвечающие концентрации пыли C_D , при которой для заданного в опытах содержания кислорода C_{OX} в воздухе получено приведенное значение максимального давления P_{max}

Fig. 4. The boundary between the areas of non-explosive (A) and explosive (B) brown coal (1) [21] and Spanish lignite (2) [24] dust/air mixture. The arrows indicate the coordinates (C_D , C_{OX}) corresponding to the C_D dust concentration, at which the maximum pressure P_{max} is given for the C_{OX} oxygen content specified in the experiments

Выполнение неравенства (10) подтверждают также исследования зависимости взрывоопасности испанского лигнита от начального содержания кислорода в 1000-л камере при начальной температуре 293 К (20 °С) [24]. Граница, разделяющая взрывоопасные аэровзвеси этой пыли от невзрывоопасных, представлена на рис. 4 кривой 2. Пунктирная часть этой кривой является естественной аппроксимацией для диапазона 15 % об. $< C_{OX} < 15,5$ % об., с которым в [24] не работали. На границах этого диапазона C_{OX} для P_{max} получены значения около 10 и 610 кПа соответственно.

Справедливость (10) для бурого угля и испанского лигнита, у которых значения LOC существенно различаются (11 и 15 % об. соответственно), порождает уверенность в возможности распространения действия (10) на меламин, у которого $LOC \approx C_{OX0}$. В дальнейшем будем предполагать, что ΔC_{OX} для меламина также удовлетворяет правилу (10), хотя малочисленность опубликованных исследований зависимости P_{max} от C_{OX} в 1000-л камере не позволяет назвать такое обобщение статистически обоснованным.

Очевидно, что протяженность диапазона C_{OX} , в пределах которого наблюдаются малые значения P_{max} , меньше ΔC_{OX} и, следовательно, не превышает

0,5 % об. Отсюда с учетом (4) вытекают следующие ограничения на величину LOC для пылей с низким уровнем взрывоопасности:

$$C_{OX,0} > LOC > C_{OX,0} - 0,5. \quad (11)$$

3. Анализ сведений о взрывоопасности меламина

3.1. Результаты, полученные в 1000-л камере

Обратимся к надежным результатам исследования меламина в 1000-л камере, представленным двумя первыми строками табл. 1. Расчет по методам, изложенным в [11], показывает, что отличием реальных условий обращения аэровзвеси исследуемой пыли в 1000-л камере от нормальных условий можно пренебречь: повышение начальной температуры (менее 5 °C) и начального давления (менее 3 кПа) укладывается в диапазон возможных изменений комнатной температуры и атмосферного давления.

Рассмотрим данные табл. 1 для образца меламина № 2 с $d_m = 52$ мкм. Для этого образца меламина P_{max} имеет величину, которая в пределах допустимой точности измерений (± 10 кПа [2]) совпадает с оценкой (7) для скачка давления, вызванного срабатыванием ИЗ: $\Delta P_{ci} \approx 3,2$ кПа. Таким образом, разумно, не прибегая к критерию (2), полагать, что образец № 2 относится к НГП.

Рассмотрим данные табл. 1 для образца № 1 с $d_m < 10$ мкм. Для этого образца $P_{max} = 50$ кПа. Поскольку $P_{max} < P_m^* = 100$ кПа, данный образец меламина также относится к НГП.

3.2. Сравнение результатов, полученных в 1000-л и 20-л камерах

Рассмотрим три образца меламина, исследовавшихся при одинаковом начальном содержании кислорода в воздухе $C_{OX,0}$. Сведения о взрывоопасности данных образцов приводятся в первых трех строках табл. 1. Применим к данным образцам известное эмпирическое правило [8, 12], согласно которому взрывоопасность аэровзвеси любого конкретного дисперсного материала монотонно снижается (по направлению стрелок) с увеличением размера частиц:

образец № 1 $\rightarrow$ образец № 3 $\rightarrow$ образец № 2.

Данное правило распространяется не только на значения параметра P_{max} (убывают), но и на значения таких параметров, как LOC (растет) или LEL (растет).

Поскольку в рассматриваемой группе образцов меламина дисперсность образца № 3 занимает промежуточное значение, из упомянутого правила следует, что параметр P_{max} для аэровзвеси этого образца должен удовлетворять соотношению

$$50 \text{ кПа} \geq P_{max} \geq 10 \text{ кПа}. \quad (12)$$

Это означает, что аэровзвесь образца меламина № 3 должна относиться к невзрывоопасным аэровзвесям. С учетом (11) для аэровзвеси образца № 3 должно выполняться неравенство

$$LOC > C_{OX,0} = (20,7 \pm 0,1) \% \text{ об.} \quad (13)$$

3.3. Результаты исследования образца № 3 в 20-л камере

3.3.1. Случай $C_{OX} = C_{OX,0}$

Результат исследования образца № 3 в 20-л камере противоречит выводам предыдущего подраздела, демонстрируя высокую взрывоопасность данного образца: $P_{max} = 690$ кПа. Полученное расхождение оценок взрывоопасности образца № 3 обусловлено особенностями методики испытаний пыли в 20-л камере. В отличие от испытаний в 1000-л камере, которым подвергались образцы № 1 и 2, испытание в 20-л камере проводится фактически при повышенных (по отношению к P_0 и T_0) значениях начальных параметров состояния аэровзвеси [11]. Увеличение начальных значений температуры и давления исследуемой аэровзвеси в 20-л камере приводит к росту взрывоопасности аэровзвеси, что и продемонстрировано данными табл. 1.

Таким образом, реальная взрывоопасность образца меламина № 3, отвечающая нормальным начальным условиям испытания его аэровзвеси, находится в соответствии с оценками (12) и (13). Результаты исследования аэровзвеси образца меламина № 3 в 20-л камере интересны тем, что позволяют оценить начальные параметры состояния аэровзвеси этого образца, при которых наблюдается отмеченный выше переход от невзрывоопасной аэровзвеси к аэровзвеси с высокой взрывоопасностью. Ниже с этой целью используются расчетно-экспериментальные методы определения увеличения начальных значений температуры и давления исследуемой аэровзвеси в 20-л камере, предложенные в [11].

Для 20-л камеры, рекомендованной стандартами [2–5], первичное увеличение начальной температуры аэровзвеси меламина на ΔT_1 происходит с момента начала распыления порошка в камере до момента срабатывания ИЗ. Данное увеличение температуры обязано в основном работе по вытеснению воздуха из ресивера в объем камеры. Эту работу совершает та часть сжатого воздуха, которая не покидает ресивер. Оценка ΔT_1 имеет вид:

$$\Delta T_1 \approx \frac{1,3T_0}{1 + \Theta} \left[\left(\frac{P_{R,0}}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \right] \frac{V_R}{V} \approx 10 \text{ K},$$

где Θ — отношение теплосодержаний фаз аэровзвеси; $\Theta = c_D C_D / c_V C_a$;

c_D , c_V — средняя теплоемкость соответственно пыли и воздуха для рассматриваемого диапазона

Таблица 2. Результаты испытаний образца меламина № 3 в 20-л камере с учетом (6) (по данным TÜV SÜD Schweiz AG)
Table 2. Test results of melamine sample No. 3 in a 20-liter chamber, taking into account (6) (according to TÜV SÜD Schweiz AG)

Параметр Parameter	Значение C_{OX} , % об. / Value C_{OX} , % by vol.												
	$C_{OX,0}$							18			17		
	при C_D , г/м ³ / at C_D , g/m ³												
	30	60	125	250	500	750	1000	125	250	500	125	250	500
$P_{m,20l}$, кПа $P_{m,20l}$, kPa	...	...	...	50	670	50	...	...	50	50	...	...	...
$P_{m,cal}$, кПа $P_{m,cal}$, kPa	0	0	0	10	690	10	0	0	20	10	10	10	0

Примечание. Взрывоопасность образца № 3 может проявиться при энергоемком (10 кДж) ИЗ.

Note. Explosibility of sample No. 3 can occur with 10 kJ ignition source.

температур аэровзвеси от 298 до 353 К (от 25 до 80 °С); $c_D = 1230$ Дж/(кг·К); $c_V = 720$ Дж/(кг·К); $P_{R,0}$ — начальное абсолютное давление в ресивере; $P_{R,0} = 2100$ кПа; V_R — объем ресивера; $V_R = 0,6$ л; C_a , C_D — начальная концентрация соответственно воздуха и меламина в аэровзвеси, для которой получено $P_{max} = 50$ кПа; $C_a = 1,2$ кг/м³; значение C_D неизвестно, но с учетом высокого LEL = 1 кг/м³ для рассматриваемого образца № 3 предполагаем, что $C_D \sim 1,5$ кг/м³.

Дополнительное повышение температуры свежей аэровзвеси на ΔT_2 возникает при ее адиабатическом сжатии во время горения ИЗ и локального выгорания взвешенной пыли в некоторой окрестности пламени ИЗ. Оценка ΔT_2 имеет вид:

$$\Delta T_2 \approx (T_0 + \Delta T_1) \left[\left(1 + \frac{P^*}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma+\Theta}} - 1 \right], \quad (14)$$

где γ — показатель адиабаты для воздуха; $\gamma = 1,4$; P^* — максимальное регистрируемое в опытах давление в камере, при котором взрыв аэровзвеси не состоялся.

Из представленных в табл. 2 данных следует, что увеличение температуры аэровзвеси при адиабатическом сжатии до избыточного давления $P_{m,20l} \approx 50$ кПа оказывается недостаточным для перехода аэровзвеси во взрывоопасное состояние. Подставляя в (14) $P^* = 50$ кПа и $\Theta = 0,72$ (для $C_D = 500$ г/м³), получим $\Delta T_2 = 15$ К. Таким образом, аэровзвесь образца меламина № 3 для рассматриваемых концентраций горючего не взрывается при давлении $P = 50$ кПа и температуре $T = T_0 + \Delta T_1 + \Delta T_2 = 323$ К (или 50 °С).

Опыт, отвечающий кривой 2 на рис. 5, приводит к значению $P_{m,cal} > P_{max}$ и относится к случаю взрыва аэровзвеси. Имея единственный опыт со взрывом аэровзвеси, целесообразно верхней оценкой P^* считать уровень давления 60 кПа (пунктир на рис. 5), которому соответствует первый перегиб графика $P(t)$.

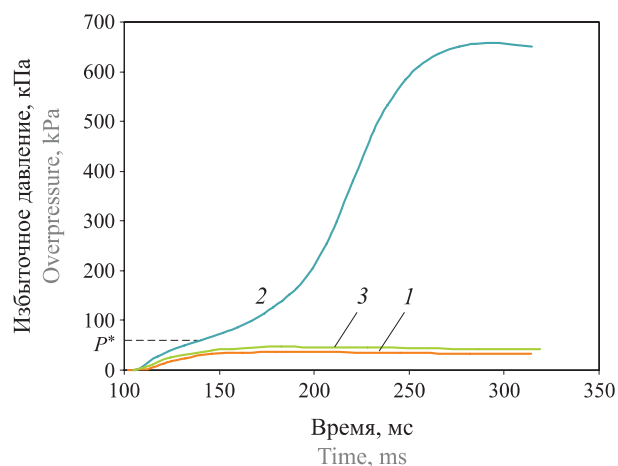


Рис. 5. Зависимость избыточного давления P в 20-л камере от времени t при начальном содержании кислорода в воздухе $C_{OX} = 20,8$ % об. для трех концентраций меламина C_D в аэровзвеси: 1 — 250 г/м³; 2 — 500 г/м³; 3 — 750 г/м³ (по данным TÜV SÜD Schweiz AG)

Fig. 5. Dependence of overpressure P in the 20-l chamber on the time t with the initial oxygen content in the air $C_{OX} = 20.8$ % by vol. for three concentrations of melamine C_D in dust/air mixture: 1 — 250 g/m³; 2 — 500 g/m³; 3 — 750 g/m³ (Data provided by TÜV SÜD Schweiz AG)

До этого уровня вторая производная зависимости $P(t)$ отрицательна, что характерно для опытов, в которых взрыв аэровзвеси отсутствовал (кривые 1 и 3 на рис. 5). С превышением уровня 60 кПа возникает ускоренный рост $P(t)$, характерный для случая взрыва. Подставляя в (14) $P^* = 60$ кПа и $\Theta = 0,72$, получим $\Delta T_2 = 26$ К. Таким образом, аэровзвесь образца меламина № 3 при концентрации горючего 500 г/м³, давлении 50 кПа и температуре $T_0 + \Delta T_1 + \Delta T_2 = 334$ К (или 61 °С) относится к аэровзвесьям с высокой взрывоопасностью.

Согласно [11] влияние на LOC увеличения начального давления может иметь различные знаки, но не превышает влияния, которое будет оказывать (при неизменном давлении) дополнительное увеличение начальной температуры на $\Delta T_3 = 0,25\Delta T_2 = 7$ К.

Следовательно, в рамках консервативного приближения следует ожидать, что при абсолютном давлении 100 кПа и обычном содержании кислорода в воздухе $C_{OX,0}$ аэровзвесь образца меламина № 3 будет заведомо взрывоопасной, если ее температура превысит $T_0 + \Delta T_1 + \Delta T_2 + \Delta T_3 = 341$ К (или 68 °С).

Пренебрегая слабым влиянием давления на взрывоопасность аэровзвеси, отметим в завершение следующее важное обстоятельство. Повышение температуры до 50 °С (в результате совместного влияния распыления и адиабатического сжатия) оказалось недостаточным для перехода невзрывоопасной аэровзвеси меламина в состояние взрывоопасной аэровзвеси. В то же время повышение температуры до 61...68 °С переводит невзрывоопасную аэровзвесь меламина в аэровзвесь с высокой взрывоопасностью.

3.3.2. Случай $C_{OX} < C_{OX,0}$

С учетом выводов п. 3.3.1 и правила (10) для аэровзвеси образца меламина № 3 справедливо соотношение (11). В связи с этим результаты исследований, подтверждающие взрывоопасность данного образца при начальном содержании кислорода в аэровзвеси ниже 20,2 % об., являются ошибочными. В частности, заключение специалистов фирмы TÜV SÜD Schweiz AG о том, что для образца меламина № 3 в соответствии с данными табл. 1 $LOC = 17$ % об., является ошибочным. Имеются следующие две причины такой ошибки.

1. Для пыли с низкой взрывоопасностью нельзя использовать формальный критерий взрыва аэровзвеси в 20-л камере вида (1) с $P_m^* = 30$ кПа. Соответственно, нельзя для этой пыли пользоваться правилом (6) при корректировке результата исследования.

2. Исследование в 20-л камере происходит при повышенных значениях начальной температуры аэровзвеси и давления воздуха, которые приводят к росту взрывоопасности пыли. При этом возможно возникновение качественной ошибки, когда невзрывоопасная при нормальных начальных условиях взвешенная пыль будет по результатам исследований в 20-л камере классифицирована как пыль с высокой взрывоопасностью.

4. Обсуждение результатов

Некоторые результаты данной работы, изложенные в предыдущих разделах, по мнению автора, нетривиальны и нуждаются в пояснениях либо в попытке объяснения, которые приводятся в настоящем разделе.

4.1. Согласно справочным данным (см. подразд. 1.1) меламин имеет значительную теплоту сгорания и в соответствии с эмпирическими правилами [20] аэровзвесь мелкодисперсного образца ($d_m < 10$ мкм) должна обладать высокой взрыво-

опасностью (P_{max}) и низким расчетным значением LEL (около 0,1 кг/м³). Однако в действительности этого не наблюдается (см. табл. 1).

По мнению автора, исключение меламина из общих правил можно объяснить спецификой его термического разложения, которое описывается реакцией (5). Из двух продуктов разложения меламина реальное участие в реакции горения принимает только аммиак, на который приходится около 25 % от всего запаса химической энергии исходного меламина. Второй продукт разложения меламина, представляющий собой термостабильный полимер $(C_3N_4)_n$, либо не участвует в реакции горения, либо участвует, но с таким опозданием, при котором это участие не дает существенного вклада в механизм самоподдерживающегося движения пламени по аэровзвеси меламина. Подобный механизм частичного участия горючей массы дисперсного материала во взрыве не уникален и отмечается, например, для угольной пыли, горение которой в условиях пылевого взрыва ограничивается в основном летучей составляющей [12].

Гипотеза об участии в горении аэровзвеси только аммиачной составляющей продуктов разложения меламина в соответствии с эмпирическими правилами [20] приводит к значению LEL порядка 0,4 кг/м³. Поскольку такое значение LEL подтверждается результатами исследования меламина в 1000-л и 20-л камерах (см. табл. 1 и 2), высказанная гипотеза получает экспериментальное подтверждение. Дополнительная термодинамическая оценка давления взрыва аэровзвеси меламина с концентрацией 500 кг/м³ в 20-л камере показывает, что участие второго компонента разложения меламина $(C_3N_4)_n$ в увеличении давления взрыва составляет не более 20 % масс.

4.2. Использованный в настоящей работе подход [11] к оценке низкой взрывоопасности пыли с использованием параметра Δ_{OX} (4) назван более совершенным по сравнению с подходом [9, 10], использующим критерий (3). Это объясняется тем, что неопределенная в критерии (3) величина K_{st}^* может быть рассчитана в явном виде на основе результатов, полученных в [11].

Схема расчета иллюстрируется геометрически построениями на рис. 6. График $K_{st}(C_{OX})$ имеет вид луча, берущего начало в точке на оси C_{OX} , отвечающей значению LOC [12]. При нормальных начальных условиях испытаний график $K_{st}(C_{OX})$ для невзрывоопасной аэровзвеси (1) полностью расположен в области $C_{OX} > C_{OX,0}$. Увеличение начальных значений температуры и давления приводит к параллельному оси C_{OX} смещению данного графика в сторону, указанную стрелками (с учетом малых изменений давления и температуры угол α предполагается постоянным, а влияние на изменение

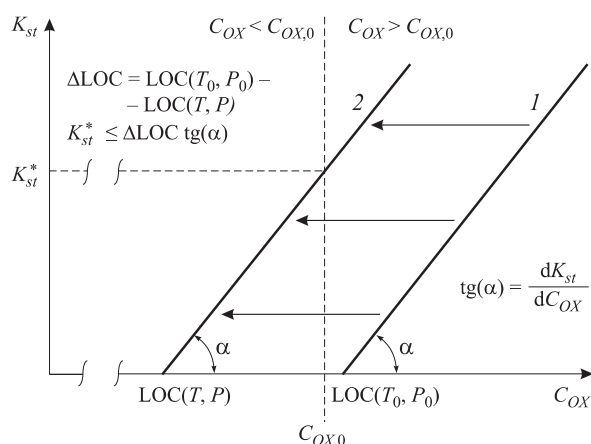


Рис. 6. Зависимости индекса взрывоопасности K_{st} от содержания кислорода в воздухе C_{OX} вблизи типичного для атмосферного воздуха значения параметра ($C_{OX,0}$) для аэровзвеси, невзрывоопасной при нормальных условиях (1), и для той же аэровзвеси при повышенных значениях температуры T и давления P (2)

Fig. 6. Dependences of the explosion index K_{st} on the oxygen content in air C_{OX} near the typical value for atmospheric air of the parameter value ($C_{OX,0}$) for dust/air mixture, non-explosive under normal conditions (1), and for the same dust/air mixture with elevated temperatures T and pressure P (2)

LOC — линейным). Смещение приводит к тому, что $LOC(T, P)$ опускается ниже $C_{OX,0}$, и аэровзесь становится взрывоопасной. Для такой аэровзвеси значение индекса взрывоопасности, отвечающего $C_{OX,0}$, сопоставимо с величиной K_{st}^* .

В рамках принятых допущений и с учетом соотношения между влиянием ΔT и ΔP на LOC [11] получим:

$$K_{st}^* \leq \left[\Delta T \left(-\frac{\partial LOC}{\partial T} \right)_P + \Delta P \left(-\frac{\partial LOC}{\partial P} \right)_T \right] \frac{dK_{st}}{dC_{OX}} \approx (1 \pm 0,25) \Delta T \left(-\frac{\partial LOC}{\partial T} \right)_P \frac{dK_{st}}{dC_{OX}},$$

где ΔT , ΔP — изменение начальных значений температуры и давления исследуемой аэровзвеси в процессе испытаний по конкретной методике (например, в 20-л камере Bureau of Mines [9] или в 20-л камере R. Siwek [10]); $\Delta T = T - T_0$, $\Delta P = P - P_0$;

$$\left(-\frac{\partial LOC}{\partial T} \right)_P \approx 2 \cdot 10^{-2} \% \text{ об.}/\text{K};$$

$\frac{dK_{st}}{dC_{OX}}$ — наклон зависимости $K_{st}(C_{OX})$ в области $C_{OX} > LOC$.

ти $C_{OX} > LOC$.

4.3. Малая протяженность диапазона C_{OX} , отвечающего аэровзвесям с низкой взрывоопасностью (следует допускать, что эта протяженность бывает заметно меньше 0,5 % об.), свидетельствует о принципиальной роли равномерного распределения кислорода по объему камеры. Разумно предположить,

что такая роль обусловлена существованием предела (по C_{OX}) для горения одиночной частицы.

В пользу предположения о микроскопической природе величины LOC свидетельствует близость значений этого параметра, полученных для аэровзвеси одного и того же образца пыли в камерах различного объема и конструкции [12].

Малая протяженность диапазона C_{OX} должна учитываться при обеспечении взрывобезопасности предприятий, на которых обращается невзрывоопасная аэровзесь, имеющая $LOC \approx C_{OX,0}$. При весьма незначительном нагреве такой аэровзвеси (на 10...20 °C) происходит ее переход в аэровзесь с высокой взрывоопасностью (с $P_{max} \gg 100$ кПа).

Заключение

Следует ожидать, что взрыв аэровзвеси при стандартных испытаниях в камерах объемом 20 и 1000 л сопровождается скачком давления, превышающим 100 кПа.

Для аэровзвеси с низкой взрывоопасностью, т. е. имеющей максимальное давление взрыва P_{max} порядка 100 кПа, минимальное взрывоопасное содержание кислорода (LOC) превышает 20,2 % об. Для такой аэровзвеси нельзя использовать правило европейских и американских стандартов по корректировке результата определения P_{max} в 20-л камере с целью привести этот результат в соответствие с ожидаемым результатом исследования в 1000-л камере. Нельзя также использовать предлагаемый европейскими стандартами формальный критерий взрыва аэровзвеси на основе требования о преодолении порогового значения давления, равного 30 кПа.

Анализ известных результатов исследования аэровзвесей трех образцов меламина со средним размером частиц d_m соответственно менее 10, 19 и 52 мкм показал, что при нормальных условиях (абсолютном давлении $P_0 = 100$ кПа, температуре $T_0 = 25$ °C) и содержании кислорода в воздухе $C_{OX,0} = (20,7 \pm 0,1) \% \text{ об.}$ данные аэровзвеси являются невзрывоопасными. В связи с этим результаты исследования аэровзвеси образца меламина с $d_m = 19$ мкм специалистами TÜV SÜD Schweiz AG, Swiss, Basel в 20-л камере Р. Сивека, согласно которым получено значение $LOC = 17 \% \text{ об.}$, следует признать ошибочными. Ошибочным также является утверждение этих специалистов о том, что аэровзесь образца меламина с $d_m = 19$ мкм может проявить себя как аэровзесь с высокой взрывоопасностью при условии ее воспламенения источником зажигания с большим запасом энергии (10 кДж).

Аэровзесь образца меламина с $d_m = 19$ мкм переходит в состояние аэровзвеси с высокой взрывоопасностью ($P_{max} \gg 100$ кПа) при нагреве. Следует ожидать, что такой переход заведомо произойдет

при увеличении температуры аэровзвеси до 68 °С. Важность данного результата обусловлена тем, что в производстве дисперсного меламина допускается транспортировка готового продукта воздухом с температурой свыше 100 °С.

Температура, при которой аэровзвесь меламина с $d_m = 52$ мкм переходит в состояние аэровзвеси с высокой взрывоопасностью, выше, чем для образца меламина с $d_m = 19$ мкм. Для уточнения температуры такого перехода требуется проведение дополнительных исследований.

Следует ожидать, что невзрывоопасная аэровзвесь, у которой $LOC \approx C_{OX,0}$, при нагреве на 10...20 °С переходит в аэровзвесь с высокой взрывоопасностью.

Перечень использованных сокращений и основных обозначений

ВГП (НГП) — взрывоопасная (невзрывоопасная) горячая пыль;

ИЗ — источник зажигания;

C_D — концентрация пыли в аэровзвеси;

$C_{OX} (\Delta C_{OX})$ — концентрация (диапазон концентраций) кислорода в воздухе;

$C_{OX,0}$ — концентрация кислорода в атмосферном воздухе;

Δ_{OX} — $C_{OX,0} - LOC$;

d_m — средний размер частиц пыли;

E_{ci} — энергия источника зажигания;

K_m — $(dP/dt)_m V^{1/3}$;

K_{st} — наибольшее значение K_m в опытах с различными C_D ;

K_{st}^* — минимальное значение K_{st} в опытах со взрывом аэровзвеси;

LOC — минимальное взрывоопасное содержание кислорода в воздухе;

$LEL (UEL)$ — нижний (верхний) концентрационный предел взрыва;

P — избыточное давление в камере;

P^* — максимальное значение P в опытах без взрыва аэровзвеси;

$P_m, (dP/dt)_m$ — максимум зависимостей $P(t)$ и (dP/dt) в единичном опыте;

P_m^* — минимальное значение P_m при взрыве аэровзвеси;

P_i — значение P к моменту инициирования ИЗ;

P_{max} — наибольшее из значений P_m в опытах с различными C_D ;

P_{c0} — начальное значение P ;

P_{ci} — изменение P при срабатывании ИЗ в отсутствие пыли;

P_0, T_0 — нормальные значения абсолютного давления и температуры;

t — время с момента начала создания аэровзвеси в камере;

t_{ci} — момент инициирования ИЗ;

t_r — момент выравнивания давления в системе *камера – ресивер*;

T — температура в камере;

T_{min} — ожидаемая минимальная температура горения аэровзвеси;

ΔT_1 — приrost температуры в камере во время распыления порошка;

ΔT_2 — приrost температуры в камере, вызванный горением в окрестности ИЗ;

V — объем взрывной камеры;

Θ — отношение теплосодержаний фаз аэровзвеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. NFPA 654. Standard for the prevention of fire and dust explosions from the manufacturing, processing, and handling of combustible particulate solids. — 2017 Edition. — Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association, 2012. — 72 p.
2. EN 14034-1:2004+A1:2011. Determination of explosion characteristics of dust clouds — Part 1: Determination of the maximum explosion pressure p_{max} of dust clouds. — European Committee for Standardisation (CEN), 2011. — 30 p.
3. EN 14034-2:2006+A1:2011. Determination of explosion characteristics of dust clouds — Part 2: Determination of the maximum rate of explosion pressure rise $(dp/dt)_{max}$ of dust clouds. — European Committee for Standardisation (CEN), 2011. — 30 p.
4. EN 14034-3:2006+A1:2011. Determination of explosion characteristics of dust clouds — Part 3: Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds. — European Committee for Standardisation (CEN), 2011. — 30 p.
5. EN 14034-4:2004+A1:2011. Determination of explosion characteristics of dust clouds — Part 4: Determination of the limiting oxygen concentration LOC of dust clouds. — European Committee for Standardisation (CEN), 2011. — 30 p.
6. ASTM E1515–14. Standard test method for minimum explosible concentration of combustible dusts. — West Conshohocken, PA : ASTM International, 2014. — 9 p. DOI: 10.1520/E1515-14.
7. ASTM E1226–12a. Standard test method for explosibility of dust clouds. — West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012. — 13 p. DOI: 10.1520/E1226-12A.

8. Brenn- und Explosions — Kenngrößen von Stäuben / Scholl E. W., Reeh D., Wiemann W. u. a. // SFT-Report. — 1979. — No. 2.2. — 100 s. (in German).
9. Hertzberg M., Cashdollar K. L., Zlochower I. A. Flammability limit measurements for dusts and gases: Ignition energy requirements and pressure dependences // Symposium (International) on Combustion. — 1988. — Vol. 21, Issue 1. — P. 303–313. DOI: 10.1016/S0082-0784(88)80258-3.
10. Proust Ch., Accorsi A., Dupont L. Measuring the violence of dust explosions with the “20l sphere” and with the standard “ISO 1 m³ vessel”: Systematic comparison and analysis of the discrepancies // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. — Vol. 20, Issue 4-6. — P. 599–606. DOI: 10.1016/j.jlp.2007.04.032.
11. Полетаев Н. Л. О проблеме экспериментального обоснования низкой взрывоопасности горючей пыли в 20-литровой камере // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. — 2017. — Т. 26, № 6. — С. 5–20. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.06.5-20.
12. Eckhoff R. K. Dust explosions in the process industries. — 3rd edition. — Boston : Elsevier Science, Gulf Professional Publishing, 2003. — 720 p.
13. Haynes W. M. (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. — 95 edition. — CRC Press, 2014. — P. 3–516.
14. ISO/IEC 80079-20-2:2016. Explosive atmospheres — Part 20-2: Material characteristics — Combustible dusts test methods. — 1st edition. — Geneva, Switzerland : ISO/IEC, 2016. — 100 p.
15. Morton J. S. The synthesis, reduction, and decomposition of novel high-nitrogen bis s-triazinyl hydrazines and diazines : Dr. chem. sci. diss. — University of Rhode Island, 2008.
16. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы : учебное пособие. — М. : Едиториал УРСС, 2002. — 113 с.
17. Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance. GESTIS-DUST-EX. URL: <http://staubex.ifa.dguv.de/explosuche.aspx>.
18. Glarner T. Temperatureinfluss auf das Explosions- und Zündverhalten brennbarer Stäube / Dissertation ETH Zürich, Nr. 7350, 1983; Glarner T. Mindestzündenergie — Einfluss der Temperatur / VDI-Berichte Nr. 494, Seite 109–118, 1984.
19. Lipatnikov A. Fundamentals of premixed turbulent combustion. — Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012. — 548 p. DOI: 10.1201/b12973.
20. Selle H., Zehr J. Beurteilung der Experimentalwerte für die untere Zündgrenze von Staub / Luft-Gemischen mit Hilfe Thermochemischer Berechnungen. — Staub und Reinhalt Luft, 1954. — Bd. 38. — S. 583 (in German).
21. Wiemann W. Influence of temperature and pressure on the explosion characteristics of dust/air and dust/air/inert gas mixtures // Industrial Dust Explosions / Kenneth L. Cashdollar, Martin Hertzberg (eds.). — Philadelphia : American Society for Testing and Materials, 1987. — P. 33–44. DOI: 10.1520/stp28164s.
22. Cashdollar K. L., Chatrathi K. Minimum explosible dust concentrations measured in 20-l and 1-m³ chambers // Combustion Science and Technology. — 1993. — Vol. 87, Issue 1-6. — P. 157–171. DOI: 10.1080/00102209208947213.
23. Bartknecht W. Explosionen, ablauf und schutzmaßnahmen. — Berlin : Springer-Verlag, 1980. — 259 s. DOI: 10.1002/cite.330530411.
24. Wilén C., Moilanen A., Rautalin A., Torrent J., Conde E., Lödel R., Carson D., Timmers P., Brehm K. Safe handling of renewable fuels and fuel mixtures / VTT Publications 394. Espoo : Technical Research Centre of Finland, 1999. — 125 p. URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/1999/P394.pdf> (дата обращения: 01.08.2017).

Материал поступил в редакцию 10 августа 2017 г.

Для цитирования: Полетаев Н. Л. О взрывоопасности аэрозвеси меламина // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. — 2017. — Т. 26, № 9. — С. 15–28. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.09.15-28.

English

ON EXPLOSIBILITY OF MELAMINE DUST/AIR MIXTURE

POLETAEV N. L., Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher,
All-Russian Research Institute for Fire Protection of Emercom of Russia
(VNIPO, 12, Balashikha, Moscow Region, 143903, Russian Federation;
e-mail address: nlpvniipo@mail.ru)

ABSTRACT

The work is mainly devoted to the analysis of dust hazard features, whose test in a standard blasting chamber with a volume of 20 liters to 1 m³ leads to a maximum pressure $P_{\max}$ comparable to a value of 100 kPa. Such dust is suggested to be considered dust with a low explosion hazard, in contrast to dust with high explosion hazard ($P_{\max} \gg 100$ kPa). The choice of the critical pressure level (≈ 100 kPa), indicating the flame propagation over a considerable distance from the ignition source, is based on the analogy between the models of percolation theory and the simplified combustion scheme for a macroscopically inhomogeneous dust/air mixture.

For dust with low explosion hazard (Poletaev, 2017), the limiting oxygen concentration (LOC) is close to the normal oxygen content in the atmosphere $C_{OX,0} = (20.7 \pm 0.1)$ % by vol. It was proposed to use the parameter $\Delta_{OX} = C_{OX,0} - \text{LOC}$ to evaluate the dust explosion hazard along with the standard parameter $P_{\max}$. It is shown that for dust with a low explosion hazard $0 < \Delta_{OX} < 0.5$ % by vol.

An illustration of the conclusions of the work was carried out using the known results of a study in 20-l and 1000-l blasting chambers of three melamine samples with an average particle size d_m of less than 10, 19 and 52 μm , respectively. It is shown that the mixtures of all the examined melamine samples with atmospheric air are non-explosive under normal conditions (absolute pressure 100 kPa, temperature 25 °C). To explain the non-explosive of melamine dust having a high calorific value (15.67 MJ/kg), it has been suggested that the volatile component of its thermal decomposition products (ammonia) is burned, which allows an analogy between the combustion of melamine and coal particles. On the basis of the fact that a study of dust in a 20-liter chamber is actually performed at elevated initial values of temperature and pressure (Cashdollar and Chatrathi, 1993, Poletaev, 2017), the temperature at which a melamine sample ($d_m = 19 \mu\text{m}$) forms dust/air mixture with a high explosive hazard was determined (68 °C). The importance of this result is due to the fact that in the production of dispersed melamine, the finished product can be transported by air with a temperature of over 100 °C.

In European standards EN 14034, the correction of the value of $P_{\max}$ obtained in a 20-liter chamber is proposed with the aim of predicting the value of this parameter, expected from the results of tests in a 1000-liter chamber. The above test feature in a 20-liter chamber makes such an adjustment erroneous in the case of dust with low explosion hazard. Taking into account this peculiarity and a number of empirical regularities of turbulent combustion of an dust/air mixture, an estimate of the minimum value of the index K_{st} , corresponding to the case of an explosion in a 20-liter chamber, is performed.

It is shown that for a subcritical non-explosive dust/air mixture ($\text{LOC} \approx C_{OX,0}$) the transition to a state of high explosion hazard is possible with heating by only 10...20 °C.

Keywords: dust explosion; explosion criterion; low explosibility; high LOC; melamine.

REFERENCES

1. NFPA 654. *Standard for the prevention of fire and dust explosions from the manufacturing, processing, and handling of combustible particulate solids*. 2017 Edition. Quincy, Massachusetts, National Fire Protection Association, 2012. 72 p.
2. EN 14034-1:2004+A1:2011. *Determination of explosion characteristics of dust clouds — Part 1: Determination of the maximum explosion pressure $p_{\max}$ of dust clouds*. European Committee for Standardisation (CEN), 2011. 30 p.
3. EN 14034-2:2006+A1:2011. *Determination of explosion characteristics of dust clouds — Part 2: Determination of the maximum rate of explosion pressure rise $(dp/dt)_{\max}$ of dust clouds*. European Committee for Standardisation (CEN), 2011. 30 p.
4. EN 14034-3:2006+A1:2011. *Determination of explosion characteristics of dust clouds — Part 3: Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds*. European Committee for Standardisation (CEN), 2011. 30 p.
5. EN 14034-4:2004+A1:2011. *Determination of explosion characteristics of dust clouds — Part 4: Determination of the limiting oxygen concentration LOC of dust clouds*. European Committee for Standardisation (CEN), 2011. 30 p.
6. ASTM E1515–14. *Standard test method for minimum explosible concentration of combustible dusts*. West Conshohocken, PA, ASTM International, 2014. 9 p. DOI: 10.1520/E1515-14.

7. ASTM E1226–12a. *Standard test method for explosibility of dust clouds*. — West Conshohocken, PA, ASTM International, 2012. 13 p. DOI: 10.1520/E1226-12A.
8. Scholl E. W., Reeh D., Wiemann W. u. a. Brenn- und Explosions — Kenngrößen von Stäuben. SFT-Report, 1979, No. 2.2. 100 s. (in German).
9. Hertzberg M., Cashdollar K. L., Zlochower I. A. Flammability limit measurements for dusts and gases: Ignition energy requirements and pressure dependences. *Symposium (International) on Combustion*, 1988, vol. 21, issue 1, pp. 303–313. DOI: 10.1016/S0082-0784(88)80258-3.
10. Proust Ch., Accorsi A., Dupont L. Measuring the violence of dust explosions with the “20l sphere” and with the standard “ISO 1 m³ vessel”: Systematic comparison and analysis of the discrepancies. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 20, issue 4-6, pp. 599–606. DOI: 10.1016/j.jlp.2007.04.032.
11. Poletaev N. L. On the problem of experimental justification of low explosibility for dust/air mixture in the 20-l chamber. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 6, pp. 5–20 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.06.5-20.
12. Eckhoff R. K. *Dust explosions in the process industries*. — 3rd edition. Boston, Elsevier Science, Gulf Professional Publishing, 2003. 720 p.
13. Haynes W. M. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 95th edition. CRC Press, 2014, pp. 3–516.
14. ISO/IEC 80079-20-2:2016. *Explosive atmospheres — Part 20-2: Material characteristics — Combustible dusts test methods*. 1st edition. Geneva, Switzerland, ISO/IEC, 2016. 100 p.
15. Morton J. S. *The synthesis, reduction, and decomposition of novel high-nitrogen bis s-triazinyl hydrazines and diazines*. Dr. chem. sci. diss. University of Rhode Island, 2008.
16. Tarasevich Yu. Yu. *Perkolyatsiya: teoriya, prilozheniya, algoritmy* [Percolation: theory, applications, algorithms]. Moscow, Editorial URSS Publ., 2002. — 113 p. (in Russian).
17. *Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance*. GESTIS-DUST-EX. URL: <http://staubex.ifa.dguv.de/explosuche.aspx>.
18. Glarner T. Temperatureinfluss auf das Explosions- und Zündverhalten brennbarer Stäube. In: *Dissertation ETH Zürich, Nr. 7350, 1983*; Glarner T. Mindestzündenergie — Einfluss der Temperatur. In: *VDI-Berichte Nr. 494*, Seite 109–118, 1984.
19. *Lipatnikov A.* Fundamentals of premixed turbulent combustion. Boca Raton, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012. 548 p. DOI: 10.1201/b12973.
20. Selle H., Zehr J. Beurteilung der Experimentalwerte für die untere Zündgrenze von Staub. In: *Luft-Gemischen mit Hilfe Thermochemischer Berechnungen*. Staub und Reinhalt Luft, 1954, Bd. 38, S. 583. (in German).
21. *Wiemann W.* Influence of temperature and pressure on the explosion characteristics of dust/air and dust/air/inert gas mixtures. In: Kenneth L. Cashdollar, Martin Hertzberg (eds.). *Industrial Dust Explosions*. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1987, pp. 33–44. DOI: 10.1520/stp28164s.
22. Cashdollar K. L., Chatrathi K. Minimum explosible dust concentrations measured in 20-l and 1-m³ chambers. *Combustion Science and Technology*, 1993, vol. 87, issue 1-6, pp. 157–171. DOI: 10.1080/00102209208947213.
23. Bartknecht W. *Explosionen, ablauf und schutzmaßnahmen*. Berlin, Springer-Verlag, 1980. 259 s. DOI: 10.1002/cite.330530411.
24. Wilén C., Moilanen A., Rautalin A., Torrent J., Conde E., Lödel R., Carson D., Timmers P., Brehm K. Safe handling of renewable fuels and fuel mixtures. In: *VTT Publications 394*. Espoo, Technical Research Centre of Finland, 1999. 125 p. URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/1999/P394.pdf> (Accessed 1 August 2017).

For citation: Poletaev N. L. On explosibility of melamine dust/air mixture. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 9, pp. 15–28 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.09.15-28.