

火灾科学与消防技术

—公安部天津消防研究所

建所四十周年学术论文集

主 编 经建生
副主编 张清林

内蒙古人民出版社

火灾科学与消防技术

——公安部天津消防研究所

建所四十周年学术论文集

主 编 经建生

副主编 张清林

内蒙古人民出版社

2005·呼和浩特

图书在版编目(CIP)数据

火灾科学与消防技术/经建生主编.

—呼和浩特:内蒙古人民出版社,2005.10

ISBN 7-204-08098-X

I.火… II.经… III.消防—研究

IV. TU998.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第115127号

火灾科学与消防技术

经建生 主编

内蒙古人民出版社出版发行

(呼和浩特市新城区新华大街祥泰大厦)

天津市武清开发区腾龙印业有限公司印刷

开本:889×1194 1/16 印张:11 字数:300千

2005年10月第1版 2005年10月第1次印刷

印数:1—1000册

ISBN 7-204-08098-X/Z·452 定价:40.00元

如发现印装质量问题,请与我社联系。联系电话:(0471)4971562 4971659

《火灾科学与消防技术》编委会

主 编：经建生

副主编：张清林

编 委：（按姓氏笔画排序）：

王 颖、王万钢、王铁强、田 亮、
刘 征、邢玉军、吴 宏、张清林、
李椿年、经建生、席连桐、韩伟平

序

《中共中央关于进一步加强和改进公安工作的决定》明确指出,“实现公安工作现代化,必须走科技强警之路。”要求我们,弘扬科学精神,牢固树立向科技要警力、要战斗力的思想。

“科学技术是第一生产力”。消防工作必须贯彻和坚持科学发展观,坚持消防事业的发展必须依靠科学技术,消防科学技术必须面向消防事业的发展,走可持续发展道路,是推动我国消防事业发展的关键。

经历四十年的努力,特别是改革开放以来,我国消防科技工作从无到有,从弱到强发生了史无前例的发展变化。我们在全国内已建起了一支具有较强创新能力的跨行业、跨部门的专业化消防科技队伍,公安部天津消防研究所就是这支队伍的典型代表。该所经过最近三十年的飞速发展,科研基础设施及人才储备已具备相当规模,与国内、外十多所专业研究机构有着密切的联系和长期的合作,有能力紧密跟踪国际消防科学技术的最新发展动态,结合当前国内、外消防科学研究的新问题,积极开展消防科学基础理论与消防工程应用领域的研究,现已取得了一大批有价值的科技成果。其中一些成果达到了国际先进水平。在火灾预防、消防监督、火灾调查、产品检测等方面发挥着重要作用。

值此公安部天津消防研究所建所四十周年庆典之际,我向广大读者推荐《火灾科学与消防技术——公安部天津消防研究所建所四十周年学术论文集》。该论文集内容丰富,科学观点鲜明,涉及学科范围广,涵盖了火灾发展的基础理论、性能化防火设计的理论与方法、消防设计规范与产品标准、火场勘查与物证鉴定技术、消防检测技术、自动灭火技术、灭火剂与阻燃材料的研究开发,在一定程度上反映了我国消防科学研究的理论水平及技术发展趋势,将对我国消防科学技术的提高和发展起到积极的推动作用。

消防是永恒的事业,消防科学是一门富有生命力的新兴学科,在21世纪科技飞速发展的新时代,一定会给我们带来灿烂辉煌的新篇章。

郭铁男
二〇〇五年八月

目 次

RABT-ZTV 曲线的拟合	董学京、张志宏(1)
轻柴油闪点降低后火灾危险性参数的实验研究	李 晋、张 网、王 钢(5)
橡胶的热不稳定性分析	陈迎春(9)
几种物质燃烧性能试验方法——氧指数法	薛思强(14)
性能化防火设计在钢结构建筑构件耐火性能分析中的应用研究	施 梁、蒋首超、唐 军(18)
大空间钢结构的性能化防火设计	张小宏、吴和俊(23)
重庆中国三峡博物馆性能化防火设计	雍艾华、董平明(27)
古建筑火灾危险性分析及防御体系建设	张 欣、张 网(30)
自动灭火系统用玻璃球动态响应性能的研究	李 毅、啜凤英(33)
细水雾灭火系统全淹没应用的探讨	啜凤英、张少禹、李 毅(36)
洒水喷头开裂原因的分析	张少禹、啜凤英(39)
七氟丙烷气体灭火系统设计探讨	高振锡、董海滨、徐震雄,等(42)
消防双动力给水设备的技术创新	赵永顺、郑 浩、潘 烽,等(46)
厨房设备灭火装置的结构设计与应用	王舒艳(53)
液化烃(轻质油)储罐区消防监控系统应用	王 忠、陈 南(59)
基于头像确认型的火灾自动报警系统	储胜华(64)
阻燃聚合物/粘土纳米复合材料研究进展	董振江(66)
纳米材料在有机高分子聚合物阻燃化中的应用	卓 萍、韩伟平(70)
PVC 纳米复合阻燃材料的锥形量热仪(CONE)法研究	梁婵英、常保卫、王凌冬(77)
新型可膨胀石墨超薄型钢结构防火涂料研究	梁清泉、傅卫民(80)
聚氨酯防火密封胶的研究	胡胜利、卓 萍、徐震雄(84)
干粉灭火剂吸湿性能测试方法	庄 爽、李 姝、刘慧敏,等(91)
提高泡沫体灭火性能的研究	李德成(94)
溶胶灭火剂的现状及发展趋势	刘玉恒、张君娜、白利生(98)
气溶胶灭火剂的发展	傅学成、李 铭(103)
车用乙醇汽油初期火灾的应对	胡英年(106)
构筑灭火救灾力量评估体系提高城市抗御灾害的整体能力	连辉煌(109)
论强制性国家消防工程规范和国家消防产品标准的特点及其异同	唐祝华(114)
浅谈发展适合我国国情的消防中介组织	张清林、韩伟平(119)
建筑消防设施检测管理信息系统的设计	刘 昆、董学京、徐震雄(124)

国内外火场逃生知识普及教育现状分析	孙金香、嵇艳红(127)
不同环境温度下短路熔痕样品的鉴定分析	刘振刚、孟庆山(130)
汽车火灾中铜导线熔痕鉴定技术的研究	陈克、刘振刚(137)
电气火灾中铝导线熔痕特征分析	邱曼、张明(142)
气相/质谱鉴定放火易燃液体助燃剂案例	田桂花、鲁志宝、邓震宇(145)
火场助燃剂残留物鉴定的现代分析方法	邓震宇(149)
火场勘查与技术鉴定的应用	鲁志宝、张贺(153)
技术鉴定在火灾原因调查中的应用	梁国福(158)
火灾现场中油品痕迹物证的系统鉴定	孙忠武、陈浩宇(162)
低位燃烧痕迹在火灾现场勘查中的应用	孙一飞、王肖虹、曹顺学,等(166)

RABT-ZTV 曲线的拟合

董学京¹, 张志宏²

(1. 公安部天津消防研究所, 天津 300381; 天津大学, 天津 300072)

摘 要:通过使用数学方法和计算机处理进行火灾升温曲线 RABT-ZTV 的拟合, 以便于在耐火构件检测中采用实时计算机控制。

关键词:最小二乘法; 曲线; 指数; 拟合; 检测

随着工程建设和交通事业的发展以及人类生产、生活的不断需求, 世界各国所建交通隧道不断延长。据统计, 2000 年整个欧洲地区交通隧道网络总长超过 10 000 km; 由于隧道交通流量的不断增加和路况改善以及运输物品的复杂性, 加大了交通隧道的火灾风险, 引发了不少严重的火灾事故。例如, 1999 年 3 月 24 日发生在法国和意大利之间的 Mont Blanc 隧道火灾, 死亡 41 人, 36 辆汽车被毁; 1999 年 5 月 29 日发生的奥地利 Tauern Motorway 隧道火灾, 死亡 12 人, 伤 50 人; 2000 年 11 月 11 日奥地利卡布伦山过山缆车火灾, 死亡 155 人, 伤 18 人。

为了更好地模拟火灾在隧道中发生发展的情况, 以及隧道火灾对建筑构件的影响。各国通过不断的探索和研究, 找出了一些规律, 并制定了相应的检测标准。有关文献和标准中, 有碳氢曲线的公式、慢升温曲线的公式以及外部火灾的升温曲线公式, 笔者一直未找到 RABT 曲线的公式。为此, 笔者用数学方法和计算机处理进行数据拟合, 通过计算机程序的不断调整, 找出了一条曲线公式, 该公式很好地拟合了该升温曲线。

1 最小二乘数据拟合

数据拟合是已知一组数据 $(x_i, y_i), i=1, 2, \dots, N$, 要求在某个函数类中找 $\varphi(x)$ 使 $\varphi(x_i) = y_i, i=1, 2, \dots, N$ 。不过等号未必能对所有 i 都成立, 或者说这是个矛盾方程组。对照插值法的提法, 保证解存在唯一。

矛盾方程组无法给出通常意义下的解, 有必要将解的意义推广, 一个自然的想法是要求 $r_i = y_i - \varphi(x_i), i=1, 2, \dots, N$ 尽可能地小。那么如何度量大小? 一般是用以下公式表示。

$$Q = \|r\|^2 = \sum_{i=1}^N r_i^2 = \sum_{i=1}^N |y_i - \varphi(x_i)|^2$$

即所谓剩余平方和或残差平方和表示。

这样求剩余平方和最小意义下解的方法叫最小二乘法, 所得曲线叫最小二乘拟合曲线, 所得矛盾方程组的解也叫矛盾方程组最小二乘解。

1.1 拟合直线

1.1.1 问 题

已知一组数据 $(x_i, y_i), i=1, 2, \dots, N$, 求拟合直线 $y=a+bx$ 满足:

$$\begin{aligned} a+bx_1 &= y_1 \\ a+bx_2 &= y_2 \\ &\vdots \\ a+bx_N &= y_N \end{aligned}$$

在最小二乘意义下,即

$$\varphi(a, b) = \sum_{i=1}^N (y_i - (a + bx_i))^2$$

最小值 a, b 所确定的直线。

1.1.2 正规方程组

二元函数最小点偏导数为零

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^N (y_i - (a + bx_i)) = 0$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^N x_i (y_i - (a + bx_i)) = 0$$

整理后得正规方程组:

$$Na + \sum x_i b = \sum y_i$$

$$\sum x_i a + b \sum x_i^2 = \sum x_i y_i$$

由此可以求得 a, b 如下:

$$a = \frac{\sum x_i \sum x_i y_i - \sum x_i^2 \sum y_i}{(\sum x_i)^2 - N \sum x_i^2}$$

$$b = \frac{\sum x_i \sum y_i - N \sum x_i y_i}{(\sum x_i)^2 - N \sum x_i^2}$$

可以证明正规方程组有通常意义的解。

1.2 指数曲线拟合

已知一组数据 $(x_i, y_i), i=1, 2, \dots, N$, 试作指数曲线拟合

$$y = ae^{bx}$$

两边取对数

$$\lg y = \lg a + (b \lg e)x$$

可令 $u = \lg y, \quad A = \lg a, \quad B = b \lg e$

则 $u = A + Bx$

从而对数据 (x_i, u_i) 作线性拟合, 再变换成 x, y 的指数关系。

2 国外已有的试验曲线及其公式

国外在耐火构件方面做了大量的工作, 并且制定了相应的检测标准, 其中部分试验曲线的公式如下:

标准曲线

$$T = 345 \lg(8t + 1) + 20$$

碳氢曲线

$$T = 1080(1 - 0.325 e^{-0.167t} - 0.675 e^{-2.5t}) + 20$$

慢升温曲线

$$T = 154 t^{0.25} + 20 \quad 0 < t \leq 21$$

$$T = 345 \lg(8(t - 20) + 1) + 20 \quad t > 21$$

外升温曲线

$$T = 660(1 - 0.687 e^{-0.32t} - 0.313 e^{-5.8t}) + 20$$

式中: t 为从开始检测到当前的时间, min; T 炉内平均温度, $^{\circ}\text{C}$, 试验曲线见图 1:

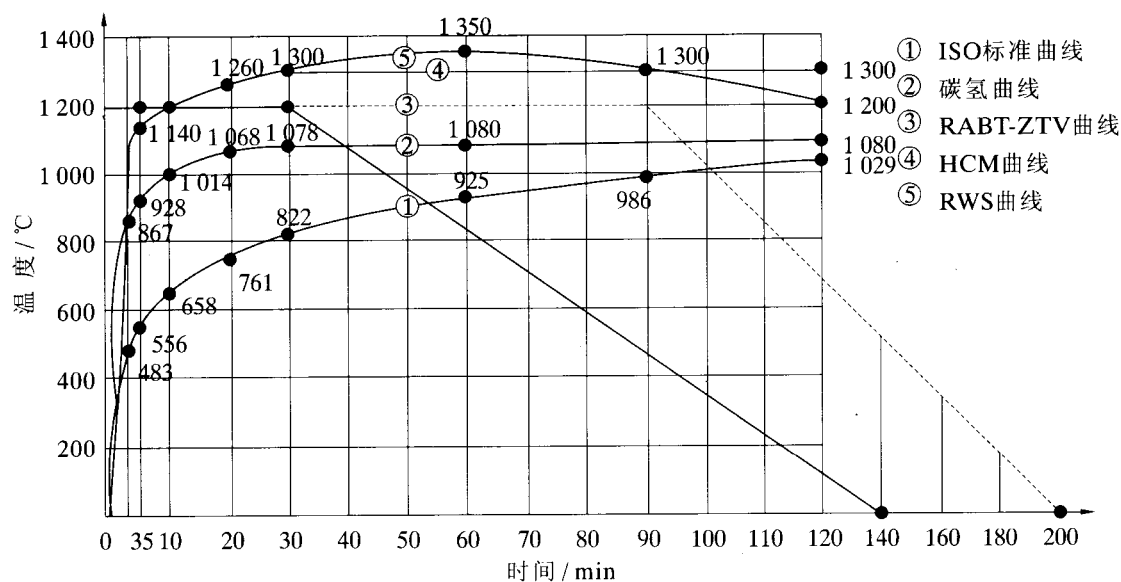


图1 各种升温曲线

目前,笔者未查阅到RABT-ZTV的相关曲线公式,只通过图表得到试验数据表1。

表1 RABT-ZTV 试验数据

t/min	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
$T/^\circ\text{C}$	20	222	401	554	685	796	890	972	1 046	1 118	1 200

同样,时间段碳氢曲线的数据见表2。

表2 碳氢曲线试验数据

t/min	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
$T/^\circ\text{C}$	20	568	743	810	844	867	887	904	920	934	948

3 曲线的拟合过程

首先通过图形可以看出,该曲线近似于直线,用直线拟合,取 $N=11$,由公式可求得 a, b :

$$a=152.18 \quad b=226.55$$

拟合的直线公式为:

$$T'=226.55t+152.18$$

由此拟合的直线得到各点的数据见表3。

表3 拟合直线数据

t/min	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
$T/^\circ\text{C}$	152	265	379	492	605	719	832	945	1 058	1 172	1 285

和表1比较该曲线差别很大,实际上无法操作。如果保证在 $t=0, t=5$ 时的数值,采用直线得到的公式如下:

$$T=236t+20$$

该直线的数据见表4。

表4 两点直线数据

t/min	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
$T/^\circ\text{C}$	20	138	256	354	492	610	728	846	964	1 082	1 200

可见该曲线无法用直线来拟合,笔者参照碳氢曲线,由表1和表2的数据可以看出,碳氢曲线在3 min以前上升得很快,而以后上升的幅度远远小于RABT-ZTV曲线上升的幅度,RABT-ZTV曲线上升的趋势没有减弱的迹象。碳氢曲线的极限为1 100℃,也就是说碳氢曲线的升温幅度受到系数1 080的影响,也就是系数越大,最后上升的温度越高。首先从曲线的发展趋势来看,笔者认为该曲线应该是指数形式的曲线。因为,对数曲线的上升幅度也不能满足要求,例如假设函数 y 和变量 x 的关系如下:

$$y = a \lg(bx + 1) + 20$$

由表1可以看出3 min时RABT曲线的数据为890℃,而到5 min时温度已经高达1 200℃。 $3^{1.464\ 98} \approx 5,870 \times 1.464\ 98 \approx 1\ 275$ 。因此笔者参考碳氢曲线假设该曲线的形式为:

$$T = a(1 - (1+b)e^{-c} + be^{-dt}) + 20$$

式中: $a=1\ 280, 0 \leq b < 1, 0 < c < 1, 0 < d < 1$ 。但是,该曲线的斜率随着 t 的增加越来越小,而RABT-ZTV曲线的斜率随着时间的增加没有减弱,因此,笔者考虑到在 $t=0$ 点处的值和 $t=5$ 处的数值,将该曲线修改为:

$$T = a(1 - (1+b)e^{-c} + be^{-d(5-t)}) + 20$$

式中: $a=1\ 280, 0 \leq b < 1, 0 < c < 1, d=0.2$ 。现在该曲线剩下两个待定系数 b 和 c ,根据最小二乘法的公式 $\varphi(c, b)$,设 $\varphi(c, b)$ 如下:

$$\varphi(c, b) = \sum_{i=1}^N (T_i - (1\ 280(1 - (1+b)e^{-c} + be^{-d(5-t)}) + 20))^2$$

采用计算机编程,首先随意给定一个 c ,假设为0.5,然后循环系数 b ,首先使该曲线在5 min的时候温度接近1 200℃,然后调整系数 c ,直至温度特别接近1 200℃时,然后用最小二乘法的公式 $\varphi(c, b)$ 判定系数 b 的步长以及增加或减少,直到找到一个系数,使 $\varphi(c, b)$ 满足自己要求的范围,或者根本无法找到一个系数,满足要求范围,那么找到一个使 $\varphi(c, b)$ 值最小的,然后调整系数 c ,方法同系数 b ,采用逐步逼近,不断调整两个系数,使 $\varphi(c, b)$ 的值满足要求。笔者通过长期的不断调整修改系数,最终得到如下公式:

$$T = 1\ 280(1 - 1.083\ 044\ 33e^{-0.381\ 15\ 125t} + 0.083\ 044\ 33e^{(0.2(5-t))}) + 20$$

式中: $0 \leq t \leq 5$, t 为从开始检测到当前的时间, min; T 为炉内平均温度,℃。该曲线很好地拟合了RABT-ZTV曲线,并且在其关键点处的温度,和图表给出的没有很大出入。

4 结 论

笔者通过长期的努力,经过不断调整得出了RABT-ZTV在5 min内的升温曲线。拟合的曲线光滑,在进行炉温控制中易于操作,可以使炉温在5 min内沿着平滑的升温曲线升高到1 200℃,便于检测耐火构件在火灾中的变化。该拟合曲线最大优点在关键点的温度满足要求,不是简单的最小二乘法的曲线拟合。最小二乘法的曲线拟合,最终得到的曲线,只能使整体曲线误差很小,不能保证关键点处的数值一样。由于时间的问题,笔者无法证明该曲线的唯一性,笔者希望他人有更好的拟合公式和笔者一起探讨。

参考文献:

- [1] BS EN 1363-2:1999, Fire resistance tests.
- [2] GB 9978-88, 建筑构件耐火试验方法.

轻柴油闪点降低后火灾危险性参数的实验研究

李 晋, 张 网, 王 钢

(公安部天津消防研究所, 天津 300381)

摘 要:该项实验研究针对实验室配置的闪点为 55℃ 和 65℃ 的标准柴油样品, 进行了轻柴油的火灾危险性相关参数的测定, 目的在于研究轻柴油产品标准中闪点由 65℃ 降低到 55℃ 后, 轻柴油的火灾危险性的变化。实验结果表明: 低闪点、低标号的柴油, 由于初馏点低, 轻组分含量相对较多, 导致火灾危险程度和危害程度相对提高。

关键词:轻柴油; 闪点; 火灾危险性

1 引 言

国家标准《轻柴油》(GB252-2000) 已正式发布并实施。在该标准中规定: 轻柴油的闪点从 65℃ 降低到 55℃。根据《石油化工企业设计防火规范》、《石油库设计规范》及《建筑设计防火规范》等(以下均简称为《规范》) 规定, 新标准轻柴油的火灾危险性从丙_A 上升到乙_B。新标准轻柴油的闪点降低 10℃ 后, 其火灾危险性增加、危险等级提高, 主要的问题是原按《规范》设计、建设的轻柴油储罐区, 目前已有部分不符合《规范》的要求。因此, 新、旧标准轻柴油的火灾危险性及其危害性究竟有多大差别, 是本实验要解决的关键问题。

2 参数的确定及依据

本研究的参数测定包括理化性能和燃烧特性两部分。理化性能参数有: 密度、凝固点、黏度、分子量、比热、导热系数、饱和蒸气压、净热值等指标。对于这些参数进行测试, 除了比较其理化性能之间的差异外, 火灾模拟软件计算时也同样需要这些参数。燃烧特性以燃烧、爆炸为界, 分为两个方面: 引发火灾的危险性和发生火灾后的危害性。引发火灾的危险性主要从样品的闪点、爆炸极限、自燃点等参数考虑; 发生火灾后的危害性从燃烧速率、火焰高度、辐射热等参数进行分析。

3 实验研究

理化性能参数依据相应的国家标准进行测试, 测试数据见表 1。燃烧特性部分的闪点、爆炸极限、自燃点等参数按相应的国家标准进行测试, 测试结果见表 2。由于对火焰高度、燃烧速率及辐射热的测定没有国家标准的试验方法, 因此, 根据要求设计了一些工况, 在规定的装置和方法中进行平行对比试验, 以期找出它们之间的差异。

火焰高度、燃烧速率及辐射热测定均在模拟油池上进行, 实验总体装置如图 1 所示。主要包括: 模拟油池、电子天平、热流计、数据采集仪(包括微伏记录仪)、数字摄像机等。实验时, 先将模拟油池盛入待测柴油(注意离池沿留有适当高度), 将电子天平置初值, 小心地向池内加入适量无水乙醇, 然后点燃。等到天平指示值回到初值时, 开始记录油池内柴油损失质量、火焰图像, 测定热辐射通量。

根据油池内柴油损失质量记录结果, 选取连续采集 3 min 的数据, 以获得质量损失速率, 再根据油池面积求出质量燃烧速率。测定火焰高度时, 用摄像机(25 帧/s) 对火焰连续拍摄, 并将连续

1 000 帧图像输入计算机。通过程序读取 1 000 帧图像中的火焰高度,作出其频率分布图,除去出现次数少于 10 的火焰高度值,将剩余的值加权平均,作为火焰高度。

火焰热辐射的测量元件是热流计。为防止空气流动以及燃烧非稳定性对火焰热辐射的影响,实验时在油池四周等距离、等高位置对称布置了 4 只同型号的热流计,以 4 只热流计测量结果的平均值作为相应条件下被测柴油火焰的热流量,这样可以减小因风流和燃烧非稳定、非对称性而引起的测量误差。火焰高度、燃烧速率及热辐射的测试结果,见表 3。

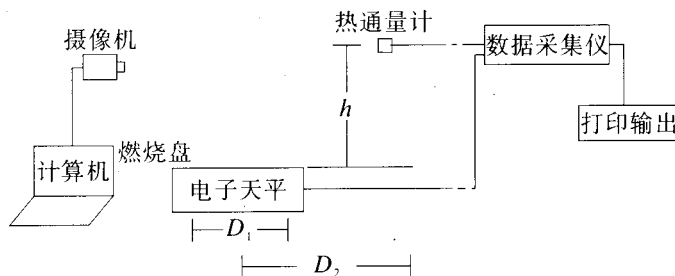


图 1 模拟油池燃烧特征参数测定示意图

表 1 理化性能参数测定结果

样 品	燃烧热/J/g	饱和蒸气压/Pa		平均分子量	密度(20℃)	平均比热 /kJ/(kg·K) (20℃~30℃)	凝点/℃	初馏点/℃
		17℃	15℃					
55℃柴油	2 452	200	667	195	0.823 8	3.79	-26	183
65℃柴油	2 453	200	706	186	0.815 5	2.90	-42	169

表 2 闪点、爆炸极限、自燃点测定结果

样 品	闪点/℃	自燃点/℃	爆炸下限/%
55℃柴油	55	248	50℃最大进样 0.5%,不燃不爆
65℃柴油	64	253	50℃最大进样 0.3%,不燃不爆

表 3 火焰高度、燃烧速率及热辐射的测试结果

样 品	燃烧速率 /g/(m ² ·s)	辐射通量 /W/cm ²	火焰高度 /cm
55℃柴油	8.8	0.458	33.8
65℃柴油	8.7	0.432	32.5

4 结论分析

在理化性能指标中,着重对其热值、比热、导热系数等参数进行测定。从实验的结果看,两种柴油样品的热值为 2 453 J/g,导热系数为 $0.144 \pm 3\%$,相差不大。而比热的实验结果差异较大,比较分散,从中可以看出闪点低的轻柴油样品比热要大些。

关于爆炸极限(下限),在 GB 12474 条件下,未能测出两种轻柴油样品的爆炸下限值,但这并不能表示样品本身在任何条件下都不会发生爆炸。因为,影响燃烧爆炸的因素很多,而在实际的油品火灾案例中也确有柴油蒸气发生爆炸的现象,尽管几率较小。与空气混合的可燃蒸气,若其混合比例低于其爆炸下限,则燃烧仅在着火源处产生,火焰不会离开着火源蔓延扩散。液体的闪点大致相当于液体的饱和蒸气压足以产生可燃混合气、达到爆炸下限的最低温度,见图 2 所示。图 2 是乙醇的闪点、爆炸极限、饱和蒸气压之间的关系图,可燃液体都存在类似的关系曲线。假设已知某种液体的闪点和闪点温度下的饱和蒸气压,就可以计算出在标准大气压下该种可燃液体的爆炸下限(以体积百分比计):

$$LFT = V / 1.01 \quad (1)$$

式中:LFT 为爆炸下限的体积百分比;V 为在闪点温度下的饱和蒸气压。

对于本研究的两种轻柴油样品,由于其闪点均高于 50℃,而在 GB 12474 的条件下未能测出其爆炸下限,但依据上述理论,可根据饱和蒸气压来推算爆炸下限。虽然没有都测出各柴油样品闪点温度下的饱和蒸气压,但根据现有数据可估算出它们在闪点温度下的饱和蒸气压都在 0.6

kPa 左右,或者说其爆炸下限都在 0.6%左右。从量值来说,它们的爆炸下限相当,但达到爆炸下限的温度条件却与闪点密切相关。

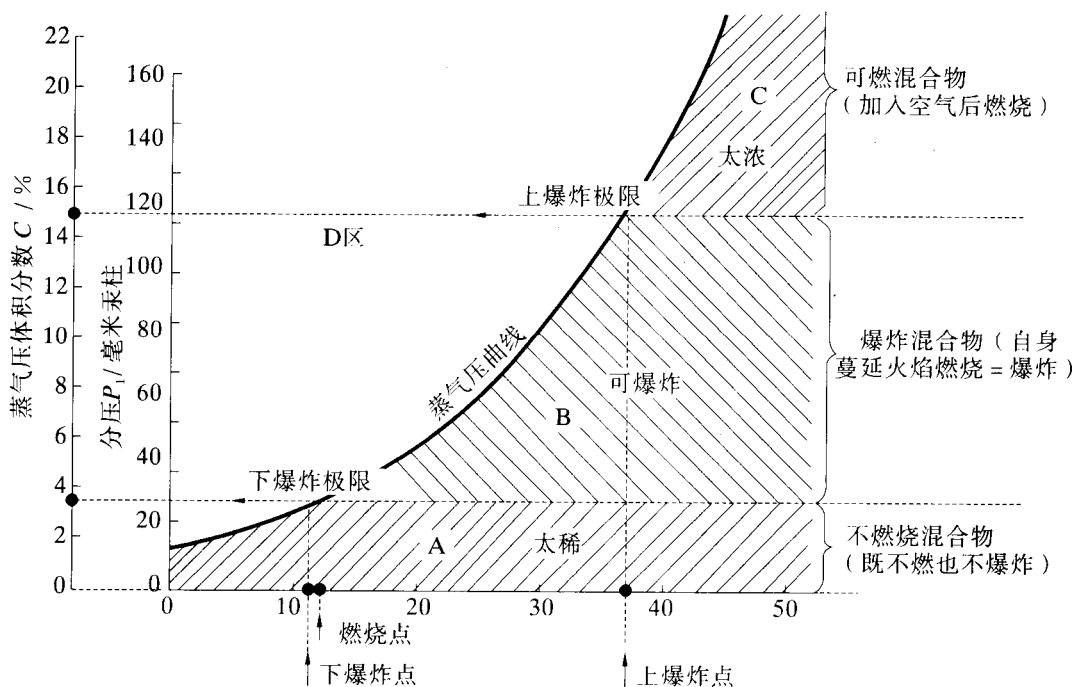


图2 乙醇的闪点、爆炸极限、饱和蒸气压之间的关系图

燃烧速率直接说明了火势的强弱,同时也反映了灭火的难易程度。燃烧速率主要取决于油品的种类、油罐直径与容积的比值、液位的高低、当时的风速等。一般认为,燃烧速率随着燃烧池的直径增大而增大,当直径达到一个较大数值时,燃烧速率达到最大值。此时,如果燃烧池的直径再增大,燃烧速率将基本保持不变。公式(2)可以说明这个现象。

$$m = m_{\infty} (1 - e^{-k' D}) \quad (2)$$

不同的油品 m_{∞} 和 k' 不同,柴油的 m_{∞} 约为 $50 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \sim 65 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, k' 为 $1.3 \text{ m}^{-1} \sim 2.8 \text{ m}^{-1}$ 。本实验对两种柴油样品在 150 mm 直径的燃烧池中的燃烧速率进行了测试,虽不能完全反映工程应用中的实际情况,但对比分析可以看出它们之间的一些差异。闪点低的样品燃烧速率略大,主要是轻组分多,易于蒸发的原因。

储罐油品燃烧的火焰高度取决于油罐横截面积和油品种类,即油罐的横截面积越大、油品品质越轻,则火焰越高。火灾案例统计资料表明,当 $S > 6 \text{ m}^2$ 时敞口油罐的火焰高度是:汽油为 $1.5 D \pm 20\%$,柴油为 $0.9 D \pm 20\%$,原油为 $0.7 D \pm 20\%$ 。 S 为油罐的横截面积, D 为油罐直径。而本实验对两种柴油样品在 150 mm 直径的燃烧池中燃烧的火焰高度进行了测试。实验数据表明,由于油品组分的差异,火焰高度相差 4% 左右,闪点低的样品火焰高度高。

油罐对某一目标物的辐射热常常是重要的指标,它可以用来衡量其它目标物体被辐射引燃可能性的大小。它与油品的品质、油罐直径、火焰高度、辐射角、当时的风速等因素有关。资料表明,储罐中油品燃烧产生的辐射热,汽油为 $97\,000 \text{ W}/\text{m}^2$,柴油为 $73\,000 \text{ W}/\text{m}^2$,原油为 $60\,000 \text{ W}/\text{m}^2$,而且这种辐射热对周围环境的辐射强度由近及远依次降低。本实验对两种柴油样品在 150 mm 直径的燃烧池中燃烧的辐射热进行测试,由于规模较小,不能排除传导和对流的影响。但实验数据表明,闪点低的柴油样品,对相同距离的目标物的辐射热要大 6% 左右。

5 结 论

综上所述,本实验研究对两种不同闪点柴油样品的理化性能及燃烧特性进行了系统测试。当然,实验室规模的实验数据不能完全反映实际油罐的燃烧状态,但通过对比分析,可以发现它们之间在某些性能方面存在差异。实验表明:低闪点、低标号的柴油由于初馏点低,轻组分含量相对较多,导致火灾危险程度和危害程度相对提高。

参考文献:

- [1] Koseki, H & Yumoto. Air entrainment and thermal radiation from heptane pool fires'. *Fire Technology*, February 1988; 33-47.
- [2] Koseki, H & Yumoto. Burning characteristics of heptane in 2.7 m² dike fires'. *Fire Safety Science, Proceedings of the Second International Symposium*, 1988.
- [3] Kung, H C & Stavrianidis. Buoyant plumes of large-scale pool fires'. 19th symp. (intl) on Combustion/The Combustion Inst., 1982; 905-912.
- [4] Lautkaske, R. Validation of flame drag correlations with data from large-scale pool fires'. *J Loss Prevention in the Process Industries*, 1992, 5(3).
- [5] Johnson, A D. A model for predicting thermal radiation hazards from large-scale pool fires'. *ICHEME Symposium Series*, 1992, (130); 507-524.
- [6] K 纳伯特,等.可燃性气体和蒸气的安全技术参数手册.北京:机械工业出版社,1983.
- [7] 杜满香.可燃气体、蒸气、粉尘火灾危险性参数手册.哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1989.
- [8] GB50160-92,石油化工企业设计防火规范.
- [9] GB252-2000,轻柴油.
- [10] GBJ16-87,建筑设计防火规范.
- [11] GBJ74-84,石油库设计规范.

橡胶的热不稳定性分析

陈迎春

(公安部天津消防研究所, 天津 300381)

摘 要:以部分原料橡胶和橡胶制品为对象,运用 TG-DTA 热分析实验方法,在不同升温速率和不同实验气氛下进行热分析实验,分析橡胶类物质的分解燃烧反应机理,求解动力学参数,评估其热不稳定性。

关键词:热不稳定性;热分析;动力学参数

1 概 述

橡胶制品性能优良而应用广泛,在工业材料中占特殊的地位,所以,运用热分析技术研究橡胶类物质的热稳定性具有重要的意义。

通常,橡胶类制品是用以硫磺为主的交联剂形成三维网格(即交联过程)保持其制品的柔韧性和高弹性;采用碳黑作为补强剂,增强橡胶制品的耐磨性能;此外还有共聚和共混效应等工艺过程形成多种多样性能各异的橡胶制品。

如此种类繁多的橡胶制品,在生产工艺过程中、运输仓储环节以及使用、老化条件下,其稳定性可能有相当大的变化。这种变化可能是引起自燃火灾的潜在危险因素,所以本文探讨了部分橡胶原料和橡胶制品在初始条件和不同老化条件下的热分析实验结果,探索评价橡胶类物质的热不稳定性参数,为今后自燃火灾的鉴定和某些场所火灾危险性的评估提供有益的技术支持。

2 样品的制备和实验条件

2.1 实验仪器

热分析实验使用日本 SHIMADZU 公司的 DTG-60 热分析仪,该仪器可进行热重-差热(TG-DTA)联用分析。

老化实验使用北京中兴 101 型电热鼓风干燥箱。

2.2 实验条件

实验气氛有两种选择:(1)静态空气;(2)高纯度氮气,流量为 30 mL/min。

反应容器为铝坩埚,参比为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末。

升温速率分别为 10 °C/min、15 °C/min、20 °C/min。

实验温度范围为室温至 550 °C。

实验改变样品的不同条件,以观察样品的不同反应特征。

2.3 实验样品

本实验选取的原料橡胶是目前工业上常用的几种和橡胶制品以及它们经老化后的样品:

(1)丁苯橡胶 styrene-butadiene rubber,简称 SBR,由丁二烯和苯乙烯共聚制得的一种合成橡胶。

(2)氯化丁基橡胶 chlorobutyl rubber,一种卤化丁基橡胶。是氯与丁基橡胶作用而成的产物,含氯量约 1.1%~1.3%。除具有丁基橡胶的耐透气和稳定性能外,还具有耐高温分解、硫化速度快、适用的硫化剂较多、与其它橡胶共混性较好等优点。

(3) 顺丁橡胶 *cis*-1,4-polybutadiene rubber, 顺式-1,4-聚丁二烯橡胶或BR。由丁二烯聚合而成的结构规整的合成橡胶,有95%以上为顺式构型。

(4) 天然橡胶 natural rubber, 天然的高弹性高分子化合物。由栽培的橡胶树(主要由三叶橡胶树)割取的胶乳,经稀释、过滤、凝聚、滚压、干燥等步骤而制得,俗称生橡胶或生胶。

(5) 氯丁橡胶 neoprene 又称氯丁二烯橡胶,一种合成橡胶。是氯丁二烯的 α -聚合体。相对密度为1.23,玻璃化温度 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $230\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分解。

(6) 乳胶胶管一种医用胶管。作为橡胶制品的一个例子进行热分析实验。

(7) 是(5)和(6)号样品经不同老化条件处理后,作为样品分别进行热分析实验。

3 热分析实验结果及反应机理的分析

3.1 分别对1~6号样品进行的热分析实验,观察原料橡胶在空气条件下的热分解反应特征

丁苯橡胶样品在 $201\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 237\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间有一小放热峰。这是由于丁二烯和苯乙烯共聚物的分解造成的,这一过程有少量失重,约占3.74%,失去的是解聚时链断裂生成的少量苯乙烯单体。在 $290\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间,表现为放热反应,这是解聚的丁二烯链段分别发生双键的饱和或环化反应。部分丁二烯主链断裂生成游离基,经转移再键合,部分形成环状结构。在此放热峰顶部有一微小凹陷,这是解聚的苯乙烯链段吸热造成的。 $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上温度范围,观察到由丁二烯的环式和链式结构以及苯乙烯的不同链段分子吸热挥发造成的吸热峰达9个之多,共失重占95%以上。丁苯橡胶的TG-DTA,见图1所示。

氯化丁基橡胶约在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始分解,有少量的放热,分解产物挥发吸热,故在 $330\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间有吸热峰。汽化的分解产物 $433\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生自燃,放热量较大。氯化丁基橡胶的TG-DTA,见图2所示。

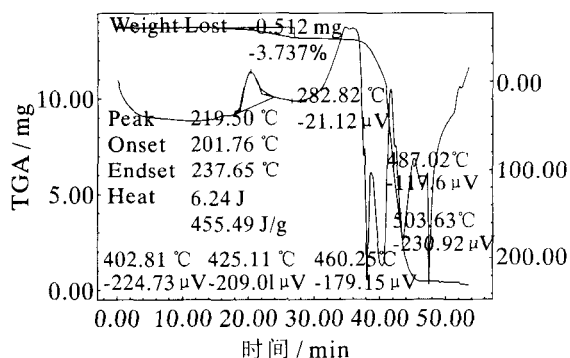


图1 丁苯橡胶的TG-DTA实验

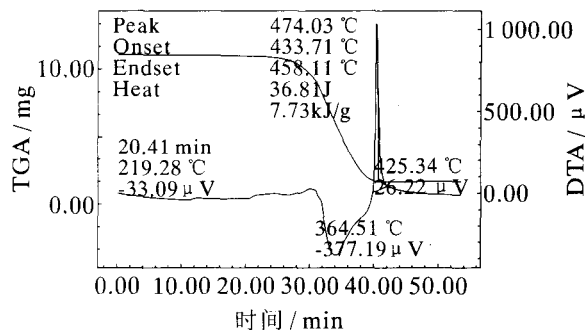


图2 氯化丁基橡胶的TG-DTA实验

顺丁橡胶在 $175\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 215\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间出现一个较小的放热峰。这是聚丁二烯长链断开的放热效应。在 $288\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始,样品逐渐失重并放热,直至 $419\text{ }^{\circ}\text{C}$,为聚合物分解放热过程,分解产物中某成分在 $445\text{ }^{\circ}\text{C}$ 自燃,其余成分逐渐吸热挥发。分解产物具有橡胶类样品分解的相同机理和类似分解产物。顺丁橡胶的TG-DTA,见图3所示。

天然橡胶的主要成分是约占总重91%~94%的橡胶烃,橡胶烃中主要是顺-1,4-异戊二烯,约占98%~100%。天然橡胶的分解过程从 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始至 $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 结束,其中包含三个放热峰。前两个放热峰较小,第三个放热峰较大,为分解产物自燃放热。随后的吸热峰为分解产物异戊二烯的长短不同的链式结构分子,在较高温度下挥发吸热。天然橡胶的TG-DTA,见图4所示。