

# 火场胶合板热解燃烧特性热重模拟 试验研究

岳海玲

中国人民武装警察部队学院消防工程系, 河北廊坊 065000

**摘要** 火场可燃物热解燃烧过程是火灾的初始阶段, 直接控制着火过程。本文采用热重分析仪, 通过中途变换气氛对胶合板在火场中的热解燃烧行为进行了热重分析和差热分析研究。结果表明, 在胶合板的第 1 热解阶段结束前变化气氛对热解过程影响不大。在第 2 热解阶段将空气变为氮气后, 胶合板热解失重趋势立即沿氮气气氛下趋势进行; 将氮气变为空气后, 热解迅速加快, 最终失重率与空气气氛下相同。

**关键词** 火场; 胶合板; 热解燃烧; 热重分析

中图分类号 TQ038.1

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.34.003

## Simulation of the Characteristics of Pyrolysis and Combustion on Typical Fire Scene of Plywood by Thermogravimetric Analysis

YUE Hailing

Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, Hebei Province, China

**Abstract** Pyrolysis and combustion process of combustible materials is the initial stage of fire, which has greatly influence on the development of fire. Through changing atmosphere in the halfway, the pyrolysis and combustion properties of plywood were studied by using a thermogravimetric analyzer in nitrogen under constant temperature conditions. The result indicates that effect of transforming atmosphere on the pyrolysis is little before the end of the first stage of plywood pyrolysis. In the second phase of plywood pyrolysis, atmosphere changing from air to nitrogen, the trend of weight loss is along with the trend of nitrogen atmosphere. After changing from nitrogen atmosphere to air atmosphere, pyrolysis rapidly accelerates, and final rate of weight loss is the same as that in air atmosphere.

**Keywords** fire scene; plywood; pyrolysis and combustion; thermogravimetric analysis

### 0 引言

固体可燃物的燃烧在室内火灾的发生和发展过程中占主导地位。可燃物的热解是引起阴燃、着火、燃烧和火焰蔓延等各种现象的重要因素。研究火灾的发生和发展规律, 建立相关的数学模型, 就要对这些可燃物的热解燃烧特性进行研究<sup>[1]</sup>。胶合板是室内装修中的常用材料, 因而研究胶合板在火灾中的热解燃烧行为, 可以对室内火灾的发生发展机制研究以及其阻燃处理提供理论基础。

目前对木质材料在火灾中热解燃烧行为的研究较少, 李迎旭<sup>[2]</sup>对火场中硬木地板材料变氧浓度燃烧过程进行研究,

分析了氧浓度对燃烧热失重过程的影响。宋常忠<sup>[3]</sup>、沈德魁<sup>[4]</sup>研究了杉木在燃烧中途变换 1 次气氛的情况, 以期模拟真实火灾中死灰复燃情况下木材的热解情况。刘滨等<sup>[5]</sup>在静态空气中模拟材料回燃过程的实际温度变化曲线, 测量了材料热分解的失重情况。目前, 有关模拟真实火灾场景回燃状况下胶合板的热解研究还未见报道。

在实际火灾中, 常会发生气氛变化的情况。本试验主要考虑火场氧气耗尽后, 缺氧状况下热解一段时间后突然有新鲜空气补充下木材的热解情况, 采用热重分析仪研究在不同阶段改变反应气氛对胶合板热解燃烧过程的影响。热解过程

收稿日期: 2011-08-15; 修回日期: 2011-11-09

作者简介: 岳海玲, 讲师, 研究方向为火灾风险评估, 电子邮箱: yue\_hailing@126.com

用一级动力学模型进行模拟,并确定了热解主反应段的动力学参数。

## 1 试验条件与方法

### 1.1 试验样品与设备

试验所用胶合板购自河北省廊坊市木材批发市场,由吉林森工股份有限公司生产。试验在梅特勒-托利多 TGA/SDTA851e 热重分析仪上进行。

### 1.2 试验方法

(1) 纯气氛:取胶合板约 5.2mg。在加热的全程中,分别通入流量为 30mL/min 的高纯氮气和干燥空气,温度为 50—600℃,升温速率为 20℃/min。

(2) 变气氛:取胶合板约 5.0mg。在加热的全程中,先通入空气,然后分别在 200—330℃、200—400℃、260—370℃、270—480℃、380—480℃阶段通入氮气,最后再通入空气,直到加热过程结束。整个加热过程温度为 50—600℃,反应气氛流速为 30mL/min,升温速率为 20℃/min。

## 2 结果和讨论

### 2.1 纯气氛工况

图 1、图 2 分别为胶合板在空气和氮气气氛下的热重(TG)和微商热重(DTG)曲线。约 230℃之前,胶合板在空气和氮气中热解曲线基本一致,这是因为这个阶段热解还没有开始,反应气氛影响不大。

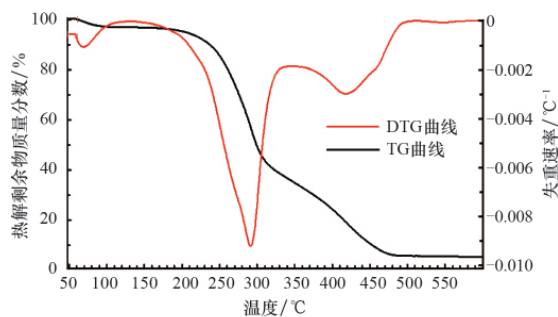


图 1 空气气氛下的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 1 TG and DTG curves in air atmosphere

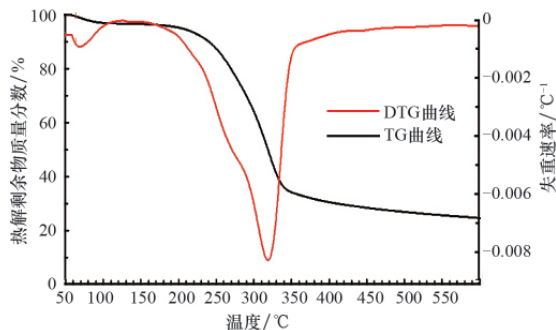


图 2 氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves in N<sub>2</sub> atmosphere

在空气气氛下,250—480℃是主要热分解失重阶段,失重量约占总失重量的 94%。在此阶段的 310℃附近,TG 曲线上出现 1 个拐点。480℃以后,试样失重基本不变,为残留物的缓慢热分解过程,最终残留物为灰分和不可分解的氧化物。

在氮气气氛下,试样干燥后质量保持稳定,直到约 160℃挥发分开始析出,试样质量继续下降。这一阶段是主要热失重阶段,该阶段失重量占整个热解失重的 65%。340℃以后热解失重曲线和热解速率曲线在高温区趋于平缓,试样中残留物质缓慢热解最终形成焦炭,试验结束后残留物为黑色焦炭和不可分解的氧化物。

### 2.2 变气氛工况

图 3—图 7 分别为胶合板在变气氛加热全程中,200—330℃、200—400℃、260—370℃、270—480℃、380—480℃阶段(氮气气氛)的 TG 和 DTG 曲线。图 8 是胶合板在不同工况下的失重曲线。

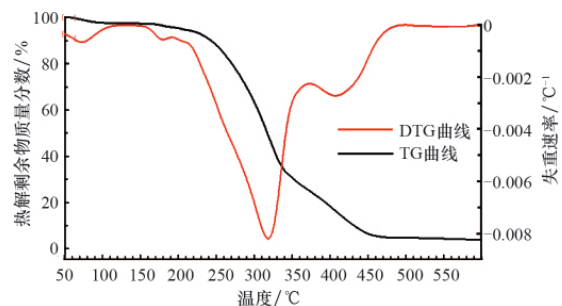


图 3 200—330℃阶段氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线图

Fig. 3 TG and DTG curves in N<sub>2</sub> atmosphere at the temperature of 200—330℃

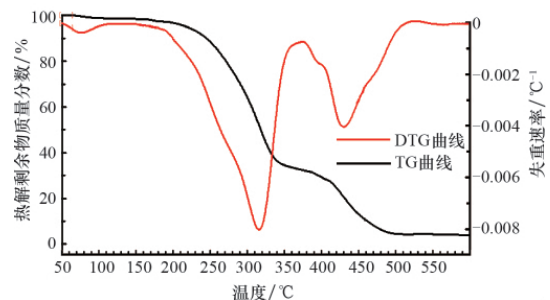


图 4 200—400℃阶段氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线图

Fig. 4 TG and DTG curves in N<sub>2</sub> atmosphere at the temperature of 200—400℃

由图 3—图 8 可知,在改变气氛前,失重趋势沿着空气工况下失重曲线进行。200℃和 260℃时由空气变为氮气工况中,在变气氛时第 1 热解阶段已经开始,变气氛升温约 20℃后脱离空气工况下的失重曲线逐渐向氮气工况下失重曲线靠近,第 1 阶段热解结束后失重趋势与氮气气氛下一致。370℃时由空气变为氮气工况中,第 1 热解阶段与空气气氛下一致,变气氛后立即沿氮气气氛下失重趋势进行。可见,第 1 阶段热解的气氛对热解失重趋势无显著影响。空气气氛下在第 1 阶段可能已经着火,而氮气气氛下不会着火,2 种情况对

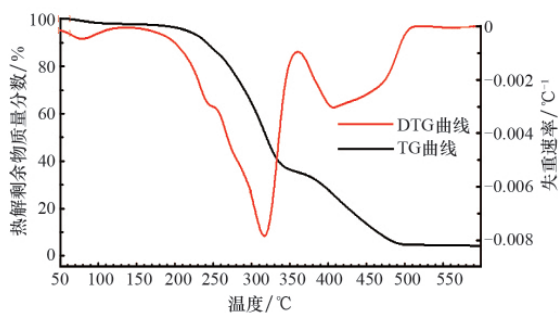


图 5 260—370℃阶段氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线图  
Fig. 5 TG and DTG curves in N<sub>2</sub> atmosphere at the temperature of 260—370℃

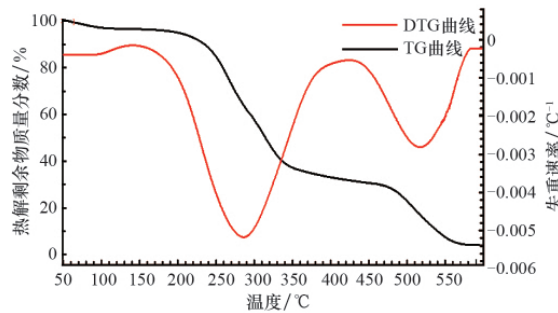


图 6 270—480℃阶段氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线图  
Fig. 6 TG and DTG curves in N<sub>2</sub> atmosphere at the temperature of 270—480℃

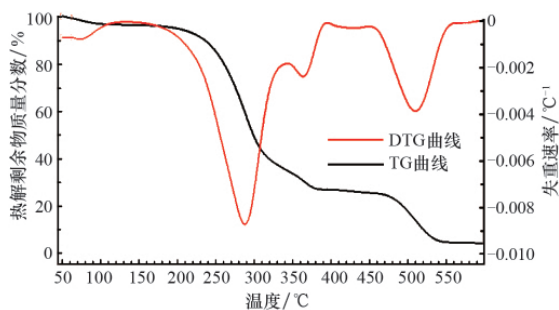


图 7 380—480℃阶段氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线图  
Fig. 7 TG and DTG curves in N<sub>2</sub> atmosphere at the temperature of 380—480℃

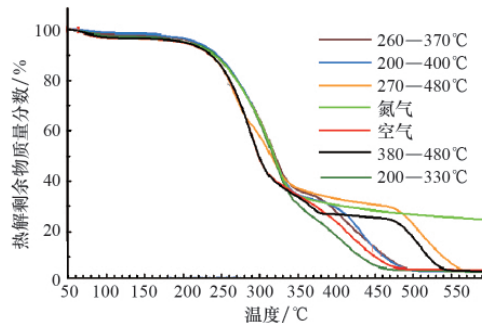


图 8 中途变换气氛时的 TG 曲线  
Fig. 8 TG curves of different atmosphere

最终的热解失重趋势无显著影响,这表明空气气氛下第 1 阶段的着火只发生在气相,不会影响焦炭的生成量。

在经过一段时间的升温,330℃时气氛再次由氮气变为空气,升温约 20℃后热解失重趋势逐渐与空气气氛下一致。400℃变空气气氛后,失重突然剧烈,失重曲线形成 1 个下凹的趋势,升温约 90℃后失重结束,失重结束温度以及总失重率与空气气氛下相同。在 400℃高温下,炽热的焦炭骤然与氧接触而发生氧化反应,使得反应速率增加且失重明显加快,但结束温度与空气气氛下相同。同理,480℃时变空气后,失重曲线急剧下降,约 560℃时失重结束,总失重率与空气气氛下相同。可见,变气氛工况下,在失重结束前一定温度内改变气氛不会对失重结束温度产生影响,在基本失重结束后改变气

氛会在升温 80℃后热解结束。

### 2.3 各种工况下特征参数

结合图 1—图 8,采用切线法得到胶合板在各种工况下热解燃烧特性参数(表 1,其中温度为 50—600℃;升温速率为 20℃/min;气流量为 30mL/min)。空气工况下第 1 个失重峰出现时的温度值为 286℃,在此之前变为氮气气氛时峰值降低,对应温度值升高,但是峰值低于氮气工况,且出现的温度值较氮气工况提前。这表明在 286℃之前变为氮气,会使第 1 阶段失重速率降低,但是又明显高于纯氮气气氛工况。第 2 个失重峰为焦炭氧化峰,峰值以及对应的温度值随着由氮气转变为空气温度点的升高而升高,但是在 380—480℃工况下较 270—480℃工况下提前,这可能是由于氮气气氛下温度区间

表 1 胶合板在不同气氛下热解燃烧的特征点值

Table 1 Characteristic values of pyrolysis and combustion of plywood in different atmospheres

反应气氛	热解开始温度 $T_{i1}/^{\circ}\text{C}$	低温段失重峰处温度 $T_{\text{max}1}/^{\circ}\text{C}$	热解结束温度 $T_{i2}/^{\circ}\text{C}$	高温段失重峰处温度 $T_{\text{max}2}/^{\circ}\text{C}$	低温段最大失重率 $X_1/( \% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	高温段最大失重率 $X_2/( \% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	总失重率 $X_3/( \% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	
空气	250	286	350	420	0.82	0.30	5.2	
氮气(200—330℃)	252	306	380	409	0.67	0.25	4.1	
氮气(200—400℃)	260	306	382	429	0.67	0.27	3.2	
空气	氮气(260—370℃)	258	302	386	425	0.59	0.28	3.9
	氮气(270—480℃)	254	302	398	521	0.59	0.29	4.1
	氮气(380—480℃)	251	286	400	512	0.82	0.39	4.3
氮气	250	316	330	—	0.78	—	25	

的大小影响整个失重过程的程度不同。在中途通入氮气的温度区间相近时,热解结束随着改变空气时温度值的升高而升高,但各种变气氛工况下最终失重率与空气相近。可见,只要有氧气补充,其余阶段气氛对总失重率影响不大。

### 3 胶合板热解燃烧动力学参数

根据试样的热解燃烧曲线,可以得出试样在热重分析仪上进行热解燃烧时任意温度下对应的质量。利用质量作用定律,可以得出试样的热解失重方程,以描述试样在试验过程中的质量变化过程。试样在试验中质量变化率为

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $m_0$  为试样初始质量;  $m_\infty$  为试样在试验结束时的质量;  $m$  为试样任一时刻的质量。根据质量作用定律可以得到试样热解速率方程为

$$f(\alpha) = k(1-\alpha)^n \quad (2)$$

其中,  $k$  为反应速度常数;  $n$  为反应级数。

阿累尼乌斯定律可表示为

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

其中,  $A$  为频率因子,  $\text{min}^{-1}$ ;  $E$  为活化能,  $\text{kJ/mol}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.31 \times 10^{-3} \text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为反应温度,  $\text{K}$ 。

根据以往的研究经验可选择  $n=1$ , 将式(3)代入式(2), 积分并整理可得

$$\ln \left[ \frac{(-\ln(1-\alpha))}{T^n} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

式中,  $\beta$  为升温速率, 本研究中为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

以  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^n} \right]$  对  $1/T$  作图, 其斜率为  $-E/R$ , 而截距中包含频率因子  $A$ , 可以从曲线的斜率项和截距项中分别求出活化能  $E$  和频率因子  $A$ 。

采用双阶段一级表观动力学模型求解胶合板热解燃烧主反应段的动力学参数<sup>[5-7]</sup>, 见表 2。

表 2 胶合板在空气和氮气气氛下热解燃烧主反应段的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of plywood during pyrolysis and combustion main reaction stage in air and  $\text{N}_2$  atmosphere

反应气氛	温度范围 $^{\circ}\text{C}$	活化能 $/( \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} )$	频率因子 $/\text{min}^{-1}$	相关系数 $\gamma$
空气	240—330	42.09656	4764147.064	0.99871
	310—450	28.39026	52579.37336	0.99032
氮气	210—340	47.35481	4059717.306	0.99207
	349—500	77.54161	48616.659	0.97119

由表 2 可知, 胶合板在空气中与氮气中的第 1 热解阶段活化能和频率因子差别不大, 表明此阶段气氛对反应进程影响不大, 这是因为此阶段为材料挥发物析出及气相燃烧过程。在第 2 热解阶段中, 空气中的胶合板活化能远低于氮气中, 而频率因子远高于氮气, 这表明此阶段氧气对反应进程

影响较大。失重第 2 阶段可认为是炭的氧化过程, 如果此时处于缺氧状态, 则焦炭处于阴燃阶段, 热解速度缓慢。

### 4 结论

针对实际火灾中氧气耗尽后在氮气气氛下热解一段时间后, 再次突然有新鲜空气补充的情况, 对胶合板热解燃烧过程的影响进行了研究。研究表明, 纯气氛下胶合板失重曲线均为 3 个部分, 在空气中第 2 失重部分出现拐点, 在氮气中则较为平滑。与氮气气氛相比较, 空气气氛下热解区间大, 最终剩余质量低。第 1 热解阶段结束前改变气氛, 胶合板失重会在升温约  $20^\circ\text{C}$  后沿着改变后气氛工况下的趋势进行。第 1 热解阶段结束后改变气氛, 变为氮气工况下, 胶合板失重立即沿氮气工况下趋势进行; 由氮气变为空气工况下,  $400^\circ\text{C}$  由氮气变为空气气氛时, 热解结束温度与空气相同;  $480^\circ\text{C}$  变气氛时, 则热解结束温度较空气升高约  $70^\circ\text{C}$ , 变气氛后失重突然剧烈增大, 最终产物量与空气相同。试样均在  $50\text{—}200^\circ\text{C}$  发生脱水, 而  $250\text{—}500^\circ\text{C}$  是失重的主要阶段, 主要热解过程符合 2 阶段热解模型, 反应气氛对胶合板的第 1 热解阶段进程影响不大, 对第 2 阶段影响较大。本研究结果可以为室内火灾的发生发展机制研究提供理论依据。

### 参考文献 (References)

- [1] 杨响, 张和平, 张军, 等. 用锥形量热仪研究胶合板的燃烧特性 [J]. 燃烧科学与技术, 2006, 12(2): 159-163.  
Yang Yun, Zhang Heping, Zhang Jun, et al. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2006, 12(2): 159-163.
- [2] 李迎旭. 火场木材热解燃烧表观动力学研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2005.  
Li Yingxu. Apparent kinetic study of woods pyrolysis and combustion [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [3] 宋长忠. 火灾可燃物热解动力学及着火特性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.  
Song Changzhong. Kinetic and ignition study of fire combustible materials [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [4] 沈德魁. 热辐射下积炭类可燃物热解与着火特性的机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2007.  
Shen Dekui. Mechanism studies on thermal decomposition and ignition of charring materials by irradiance [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [5] 刘滨, 张继明, 陈爱平. 装饰材料对室内回燃特性的影响分析 [J]. 消防科学与技术, 2011, 30(3): 190-192.  
Liu Bin, Zhang Jiming, Chen Aiping. *Fire Science and Technology*, 2011, 30(3): 190-192.
- [6] 林木森, 蒋剑春. 杨木屑热解过程及动力学研究 [J]. 太阳能学报, 2008, 29(9): 1135-1138.  
Lin Musen, Jiang Jianchun. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2008, 29(9): 1135-1138.
- [7] Fang M X, Shen D K, Li Y X, et al. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, 77 (1): 22-27.

(责任编辑 孙秀云, 代丽)