

细水雾作用下固体 PMMA 燃烧特性的实验研究*

丛北华 秦俊 廖光焯 姚斌 张和平

中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室, 合肥 230026

摘要 利用三维激光粒子动态分析仪对细水雾喷嘴的雾场特性进行了测量, 选择固体 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯) 作为典型燃料研究细水雾与聚合物火焰的相互作用过程, 重点考察细水雾抑制熄灭 PMMA 火的机理以及细水雾对 PMMA 燃烧特性的影响. 结果表明, 在细水雾扑灭 PMMA 火的不同阶段, 主导灭火机理不同. 在火焰抑制初期, 火焰冷却与氧气稀释起主导灭火作用; 但火焰完全被熄灭, 依赖于细水雾对燃料表面的有效冷却. 细水雾可以有效降低 PMMA 火的热释放速率与组分生成速率, 但氧浓度的降低会使燃烧变得更加不充分, 有毒产物的生成比例提高. 细水雾对烟气也具有显著的洗涤与冲刷作用, 不仅提高了火场的能见度, 还能吸附与溶解有毒产物, 促使烟颗粒凝聚, 从而降低聚合物火灾烟气的危害性.

关键词 细水雾 聚甲基丙烯酸甲酯 燃烧特性

以聚合物为基础的有机合成材料正日益广泛应用于生产和生活的各个领域, 但聚合物材料本质上具有可燃性和易燃性, 容易发生火灾并引发一系列危险^[1].

因聚合物材料引起的火灾安全问题主要包括如下几个方面^[2, 3]: (1) 聚合物易受热分解、产生大量可燃气体, 燃烧释放出大量的热, 促进室内火灾的发展, 缩短轰燃出现的时间, 轰燃的过早出现, 将给人员安全疏散和灭火救援造成巨大的威胁; (2) 聚合物的某些燃烧产物, 如 CO, HCl, HCN 等有很大毒性, 而有毒烟气是火灾中人员致死的主要原因; (3) 大多数聚合物燃烧时表面形成炭层, 扑灭可燃物表面火焰后, 位于残炭层下的热解区如果不能得到有效抑制, 仍会不断释放出可燃气体, 遇到高温表面或明火时容易复燃. 因此, 需要采用适当的阻燃与灭火技术降低聚合物材料的火灾危险性.

近年来发展迅速的细水雾灭火技术以其无环境污染(不破坏大气臭氧层和不产生温室效应)、灭火

高效、清洁安全、对保护对象破坏性小以及适用于特殊火灾(如计算机房、航空器火灾)的特点, 被看作是哈龙灭火剂的主要替代, 已成为国际火灾科学前沿研究热点之一^[4, 5]前人有关细水雾的大部分工作是针对液体或气体可燃物, 研究其与火焰相互作用的机理, 灭火有效性以及细水雾在不同领域的应用^[6-10], 而对固体可燃物, 尤其是聚合物材料研究较少. 而聚合物的燃烧过程较液体与气体更为复杂, 不仅包括气相化学反应, 还存在可燃物热解与固体炭燃烧. 这些都会影响细水雾的灭火作用. 因此需要开展细水雾抑制熄灭聚合物火焰的研究, 这对充分挖掘细水雾灭火技术的内在潜力, 进一步扩大应用范围, 具有重要的意义.

本文选取典型可燃聚合物——聚甲基丙烯酸甲酯又称有机玻璃 (polymethyl methacrylate, PMMA) 作为研究对象. 首先利用三维激光粒子动态分析仪 (LDV/APV 系统) 测量了冷态条件下细水雾喷嘴的雾场特性 (包括雾滴粒径、雾滴下落速度与雾通量), 其次利用 ISO ROOM 大型热释放速率测量

2005-03-11 收稿, 2005-04-26 收修稿

* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2001CB409600) 和高等学校博士点专项科研基金 (批准号: 20020358044) 资助项目

E-mail: power@mail.ustc.edu.cn

装置研究了不同压力下细水雾抑制熄灭 PMMA 固体火的过程, 揭示细水雾扑灭聚合物火的机理以及聚合物在细水雾作用下燃烧特性的变化规律。

1 热释放速率测量原理

热释放速率是指单位时间内材料燃烧所释放的热量, 它是燃烧过程的基本特征参数之一, 也是衡量火灾危害程度的一个重要参数. ISO ROOM 大型实验装置是采用氧耗原理测量材料的热释放速率^[1]. 它将全部燃烧产物收集起来并从排气管移走, 经过充分混合后在下游测量气体的流量与成分. 流入系统的空气各组分浓度在实验开始前测量, 并确定在实验过程中不发生变化. 根据两次测量的氧浓度差值, 计算燃烧过程中释放的热量 \dot{q} ,

$$\dot{q} = \left[E\varphi - (E_{CO} - E) \frac{1-\varphi}{2} \frac{X_{CO}^A}{X_{O_2}^A} \right] \frac{\dot{m}_e}{1+\varphi(\alpha-1)} \frac{M_{O_2}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^o) X_{O_2}^{Ao} \quad (1)$$

式中 α 为膨胀因子, 一般对碳氢化合物的取值为 1.105; \dot{m}_e 为排气管道中质量流量; M_a 为流入空气的摩尔质量; M_{O_2} 为氧气摩尔质量; $X_{O_2}^{Ao}$ 为流入空气的氧浓度; $X_{H_2O}^o$ 为流入空气的水蒸汽浓度; 上标 o 表示进入系统的气体组分浓度, 未标 o 的表示流出系统的气体组分浓度; 上标 A 表示通过仪器测得的干浓度. φ 为氧气消耗因子, 定义为氧气质量流量的减少与初始氧气质量流量的比值.

上式表示了通常情况下热释放速率的测量原理, 施加细水雾后, 雾滴受热蒸发形成的水蒸汽将改变进入系统的气体浓度, 这相当于增大了进入气体中水蒸汽含量, 而上式只考虑了环境空气中水蒸汽含量, 并未包括细水雾蒸发形成的水蒸汽, 因此必然影响测量结果的准确性, 需作合理修正.

当细水雾喷入火区后, 一部分受热气化, 另一部分仍保持液态, 定义细水雾的气化率 β 为受热气化的水蒸汽质量流量与喷入细水雾质量流量之比, 考虑到细水雾的影响可推导出修正后的热释放速率为,

$$\dot{q} = \left[E\varphi - (E_{CO} - E) \frac{1-\varphi}{2} \frac{X_{CO}^A}{X_{O_2}^A} \right]$$

$$\frac{\dot{m}_e}{1+\varphi(\alpha-1)} \frac{M_{O_2}}{M_a} (1 - X_{aH_2O}^o) X_{O_2}^{Ao} \left[1 - \frac{M_a}{M_{H_2O}} \frac{\dot{m}_w \beta}{\dot{m}_t (1 + X_{aH_2O}^o)} \right], \quad (2)$$

上式中: $X_{aH_2O}^o$ 为无细水雾作用下(1)式中的 $X_{H_2O}^o$, 则

$$\dot{q} = \dot{q}'(1 - \epsilon), \quad (3)$$

式中 \dot{q}' 为未考虑修正时热释放速率测量值; $\epsilon = \frac{M_a}{M_{H_2O}} \frac{\dot{m}_w \beta}{\dot{m}_t (1 - X_{aH_2O}^o)}$ 为细水雾作用下热释放速率的修正因子. 显然 $\epsilon \geq 0$, 若不考虑修正, 测量值必高于实际值. 在本文实验条件下, 差值约为 10%, 因此本文中所有热释放速率数据均已按照实验条件进行了合理修正.

2 实验方法

本文的实验装置如图 1 所示, 包括 ISO ROOM 全尺寸量热计、燃料试样盒、电子秤和细水雾发生装置. ISO ROOM 是按照 ISO9705 标准建造的全尺寸标准实验间. 本文所报道的工作利用 ISO ROOM 装置的测量功能, 实验在 3.0 m × 3.0 m 集烟罩下方的开放空间内进行.

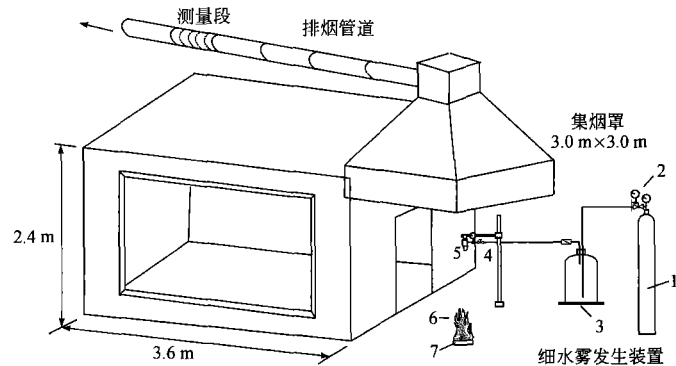


图 1 实验装置示意图

1. 氮气瓶; 2. 减压阀; 3. 储水罐; 4. 阀门;
5. 细水雾喷嘴; 6. 燃料试样盒; 7. 电子秤

将 0.5 m × 0.5 m × 10 mm 固体 PMMA 试样放置在电子秤上, 离地 20 cm. 细水雾喷嘴位于试样的正上方, 距离试样上表面 2.0 m. 细水雾发生装置最

大工作压力为 1.2 MPa, 最大储水容量 50 L, 全套管线均为不锈钢制成, 并配有过滤器以防堵塞喷头. 高压氮气经减压阀达到所需工作压力, 对储水罐中的水加压, 打开阀门后, 通过雾化喷头流出, 形成细水雾. 本实验选用喷头为 7N 改进型喷头^[12], 流量较小, 在较长时间内压力保持稳定, 可得到平稳的细水雾流场. 细水雾喷头的雾场特性利用三维 LDV/APV 装置测量确定. 实验中通过调节工作压力, 即可得到不同雾场特性下的细水雾.

实验时, 首先在试样表面均匀铺上 250 mL 的甲醇燃料, 用火炬点燃并开始计时. 大约经过 200 s 后, PMMA 固体试样开始被引燃, 800 s 后开始充分燃烧. 保持 PMMA 充分燃烧 100 s 后打开阀门开始施加细水雾. 火焰完全熄灭后继续保持施加细水雾 100 s, 防止火焰复燃. 每 5 s 测量系统采集一次数据, 所有原始数据经计算机自动采集存盘, 经后期分析处理即可得到细水雾与固体 PMMA 火相互作用信息. 实验时环境温度为 16 °C, 相对湿度约为 40%, 环境空气中的氧浓度为 20.95%.

3 实验结果与讨论

3.1 细水雾喷嘴的雾场特性

图 2, 3 给出了利用三维 LDV/APV 系统测量 7N 改进型喷嘴得到的雾滴平均粒径与下落速度沿径向的分布. 从图中可以看出, 压力越高, 雾滴粒径越小, 下落速度越大. 从中心线到雾场边缘, 雾滴粒径不断增加, 边缘处达到最大值, 这与大粒子具有较大的惯性有关; 雾滴的下落速度则是中心线附近保持较大值, 远离中心线后开始下降, 在边缘处趋于稳定. 这是因为中心线附近的雾滴具有较大的动量, 离开中心线后雾滴与空气相互作用增大, 空气阻力减小了雾滴的下落速度, 而到达雾场边缘处液滴受到阻力与重力已基本平衡, 雾滴下落速度趋于稳定.

图 4 给出了利用收集法得到的不同压力下细水雾雾通量沿径向的分布. 从图中可以看出, 在细水雾的雾场范围内, 雾通量的分布是不均匀的, 中心线附近雾滴密度大, 雾通量处于最大值, 至边缘处, 雾通量逐步减小, 仅为中心最大值的 1/3—1/4. 增大压力, 雾通量随之增加, 但是雾通量分布的不均匀性更趋显著.

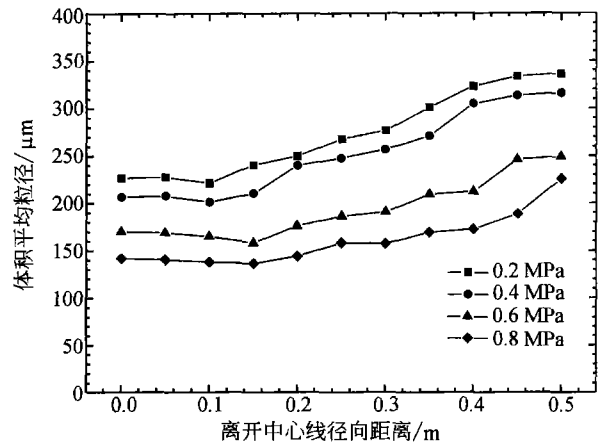


图 2 不同压力下细水雾雾滴体积平均粒径沿径向的分布 (测量平面位于喷嘴出口处 1.0 m)

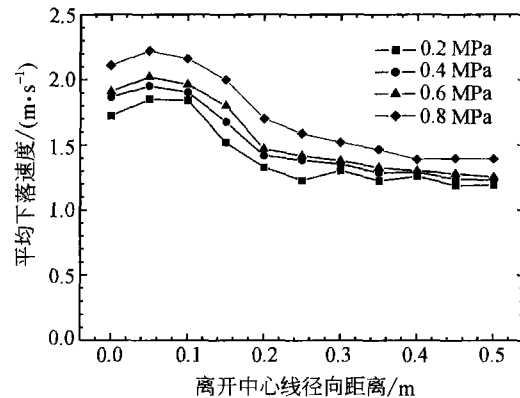


图 3 不同压力下细水雾雾滴下落速度沿径向的分布 (测量平面位于喷嘴出口处 1.0 m)

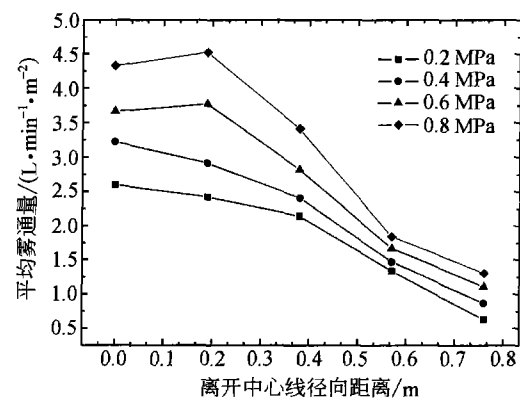


图 4 不同压力下细水雾雾通量沿径向的分布 (测量平面位于喷嘴出口处 1.0 m)

3.2 细水雾与固体 PMMA 火焰的相互作用

在细水雾与固体 PMMA 火焰相互作用的实验中, 所有过程都用摄像机进行了记录. 图 5 给出了记录的火焰高度在细水雾施加前后的变化. 从图中可以看出, 细水雾施加之前, 固体 PMMA 处于稳定燃烧状态, 火焰高度基本维持不变. 细水雾施加后, 火焰瞬间增大, 随后逐渐减小, 并在固体表面维持较长时间后熄灭. 这表明: 细水雾开始施加时刻, 雾动量加大了对流场的扰动, 使得湍流燃烧速度增大, 因此火焰未能受到有效抑制反而得到加强. 当雾滴继续向下运动进入高温羽流内时, 将会受热蒸发, 产生大量的水蒸汽, 并吸收大量的热, 有效降低火场温度与气相燃烧速度, 因此减弱了雾滴向下运动时受到的火羽流向上阻力作用. 这不仅增大了雾滴穿透火羽流到达燃烧表面的几率, 同时在火羽流中产生的大量水蒸汽也会被细水雾推进到可燃物表面, 降低了燃烧所需的氧气浓度. 当雾滴接触燃烧表面的瞬间, 在水雾的冲击点上, 可以观察到火焰立即被扑灭. 但下一时刻, 同一位置如果没有连续雾滴的冲击, 火焰仍可能复燃. 随着细水

雾雾滴连续不断撞击固体燃料表面, 一个水膜开始形成并不断扩张开来, 火焰尺寸逐渐缩小, 最终完全熄灭. 由于 PMMA 燃烧时表面起泡, 细水雾喷嘴产生的雾通量也是中心大、边缘小, 因此水膜的厚度与扩张速度并不一致, 这导致火焰在熄灭之前可在试样边缘处维持较长一段时间, 如表 1 所示.

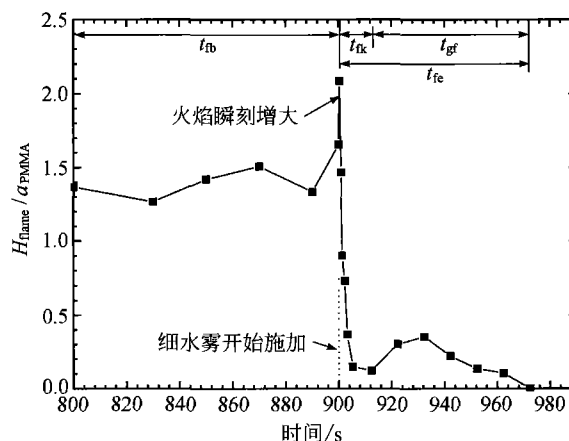


图 5 细水雾作用下固体 PMMA 火焰高度随时间的变化
压力 0.2 MPa, t_{fb} : 火焰稳定燃烧持续时间, t_{fe} : 火焰完全熄灭所需时间 t_{ik} : 细水雾作用下火焰高度降低至 10% 所需时间, t_{gf} : 固体表面残余火焰持续时间

表 1 不同压力下细水雾扑灭固体 PMMA 火焰时间的比较

| 压力 /MPa | 平均粒径 / μm | 平均雾通量 / $(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$ | 火焰抑制时间 t_{ik}/s | “边缘火”附着时间 t_{gf}/s | 完全熄灭时间 t_{fe}/s |
|---------|----------------------|--|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 0.2 | 246 | 2.17 | 3.3 | 69.0 | 72.3 |
| 0.4 | 213 | 2.45 | 2.9 | 29.0 | 31.9 |
| 0.6 | 178 | 3.04 | 2.8 | 22.6 | 25.4 |
| 0.8 | 152 | 3.75 | 2.2 | 5.0 | 7.2 |

通过上述对细水雾与固体 PMMA 火焰相互作用过程的分析, 不难看出在本实验条件下, 细水雾的三种主要灭火机理, 即火焰冷却、燃料表面冷却与氧气稀释都发挥了作用. 但在灭火的不同阶段, 主导灭火机理并不相同. 在火焰被抑制初期, 即细水雾开始施加阶段, 火焰冷却与氧气稀释占据灭火作用的主导, 但最终火焰完全被熄灭, 依赖于细水雾对燃料表面的有效冷却作用.

3.3 细水雾对固体 PMMA 燃烧特性的影响

图 6—9 给出了不同压力下, 细水雾施加前后固体 PMMA 燃烧特性的变化. 其中图 6 表示热释放速率的变化, 图 7 表示烟气生成速率的变化, 图 8, 9

分别表示二氧化碳和一氧化碳生成速率的变化. 从图中可以看出, 施加细水雾后开始的一段时间内, 因为 PMMA 的燃烧并未受到有效抑制而是有所增强, 所以热释放速率与各组分生成速率都得到不同程度的增加. 并且细水雾压力的变化对此影响较小. 而对于烟气生成而言, 火势增大应增加烟气生成速率, 但图 7 曲线显示, 实测烟气生成量是不断减小的, 并且压力越高, 开始减小时刻越提前, 减小速度越快, 这表明细水雾洗涤了火灾烟气, 一方面吸附与溶解了烟气中部分固体颗粒及某些气体, 另一方面促进了固体颗粒的凝聚. 这与实验观察到细水雾施加后, 火场能见度的提高一致. 当火焰得到了

有效抑制后, 燃烧速率大幅度降低, 因此热释放速率、烟气生成速率以及各组分生成速率均迅速减小, 并且压力越高, 减小值越大, 表明细水雾灭火有效性越高.

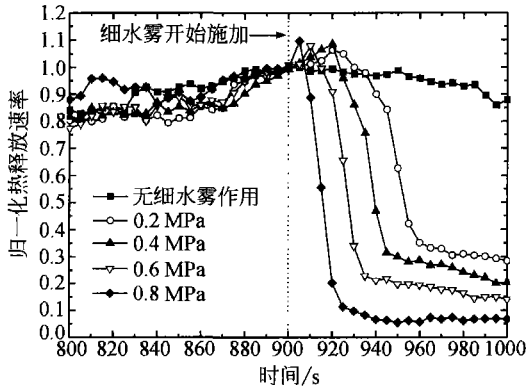


图6 细水雾作用前后固体PMMA火热释放速率的变化

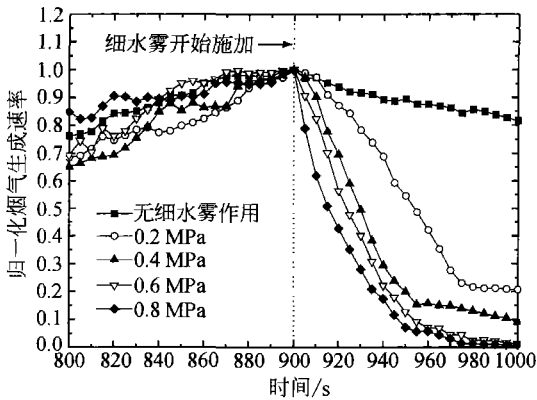


图7 细水雾作用前后固体PMMA火烟气生成速率的变化

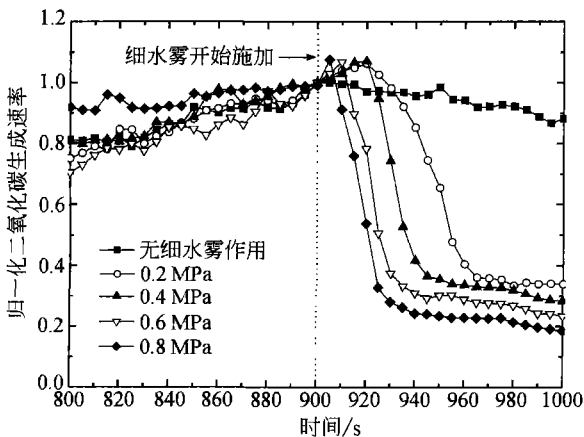


图8 细水雾作用前后固体PMMA火二氧化碳生成速率的变化

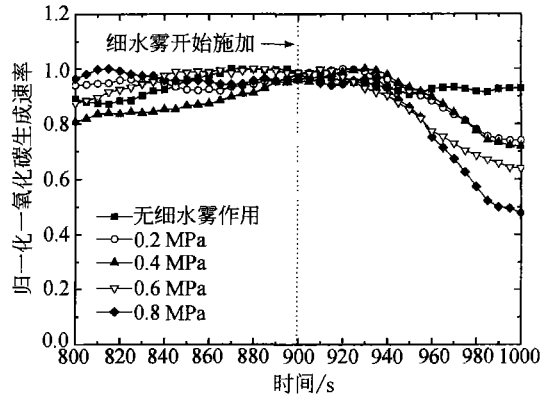


图9 细水雾作用前后固体PMMA火一氧化碳生成速率的变化

图10给出了不同压力下, 细水雾施加前后PMMA燃烧时CO/CO₂生成比率的变化. 从图中可以看出, 细水雾施加之后, CO/CO₂生成比率提高, 与未加细水雾时基态值相比, 增加了两倍以上. 这表明在细水雾作用下, 虽然热释放速率与组分生成速率是不断变小的, 但是雾滴蒸发形成的水蒸汽降低了可燃物表面的氧浓度, 导致PMMA的燃烧更加不充分, 生成了相对比例更高的一氧化碳有毒气体, 这对人员的安全疏散与灭火救援是不利的. 因此必须做到快速扑灭聚合物火灾, 减少细水雾灭火时的不利影响.

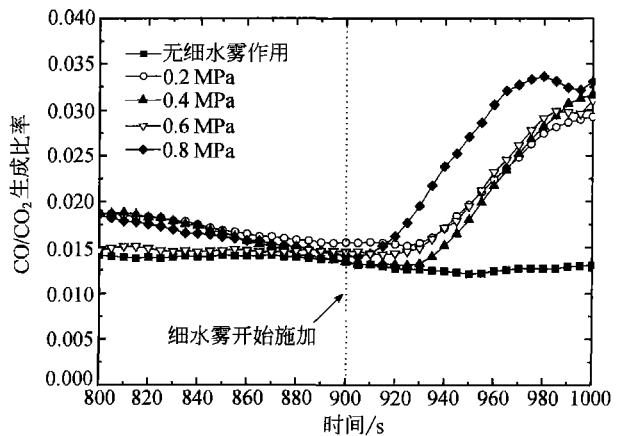


图10 细水雾作用前后固体PMMA燃烧生成CO/CO₂比率的变化

4 结论

本文对细水雾作用下固体 PMMA 燃烧特性进行了研究, 得出如下结论:

(1) 通过对 7N 改进型喷嘴雾场特性的测量和细水雾与固体 PMMA 火相互作用过程的分析, 表明本实验中细水雾的三种灭火机理, 即火焰冷却、燃料表面冷却与氧气稀释, 都发挥了作用. 但在灭火的不同阶段, 主导作用不相同. 在火焰的抑制初期, 火焰冷却与氧气稀释起主要灭火作用; 但火焰完全被熄灭, 依赖于细水雾对燃料表面的有效冷却. 因此提高细水雾压力, 减小雾滴粒径和增大雾动量与雾通量, 有利于增强细水雾扑灭聚合物火的性能.

(2) 细水雾与固体 PMMA 火相互作用时, 在细水雾施加的初始时刻, 雾动量加大了对流场的扰动, 强化了火势, 但随后雾滴进入到火羽流内, 蒸发吸收大量的热, 有效控制住燃烧, 使得火势强化过程的持续时间十分短暂, 不会对细水雾的整体灭火性能产生影响.

(3) 在细水雾作用下, 固体 PMMA 的燃烧特性发生了显著变化. 随着灭火时间的推移, 热释放速率与组分生成速率均表现为短暂上升, 然后快速下降, 直至火焰熄灭. 但细水雾产生的大量水蒸汽会降低可燃物表面燃烧所需的氧气浓度, 使得 PMMA 的燃烧变得更加不充分, 生成更多的有毒物质, 因此必须做到快速灭火, 减少灭火副作用.

(4) 细水雾对 PMMA 燃烧生成的烟气具有显著的洗涤与冲刷作用, 不仅提高了火场的能见度, 还能吸附与溶解有毒产物, 促进固体颗粒的凝聚, 降低了火灾烟气危害.

参 考 文 献

1 Nelson G L. Fire and Polymers; Hazards Identification and Pre-

- vention, USA: American Chemical Society, 1990
- 2 Beyler C L, Hirschler M M. Thermal decomposition of polymers. In: SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Second Edition. Boston: Society of Fire Protection Engineers and Quincy, National Fire Protection Association, Chapter 1-7, 1995
- 3 Staggs J E J. Modelling thermal degradation of polymers using single-step first-order kinetics. Fire Safety Journal, 1999, 32 (1): 17-28
- 4 Mawhinney J R, Richardson J K. A state-of-the-art review of water mist fire suppression research and development -1996. Internal Report No 718, National Research Council, Ottawa
- 5 Grant G, Brenton J, Drysdale D. Fire suppression by water sprays. Progress in Energy and Combustion Science, 2000, 26: 79-130
- 6 Alpert R L. Incentive for use of misting sprays as a fire suppression flooding agent. In: Water Mist Fire Suppression Workshop Proceedings, NISTIR 5207, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 1993: 31-35
- 7 Downie B, Polymeropoulos C, Gogos G. Interaction of water spray with a buoyant methane diffusion flame. Fire Safety Journal, 1995, 24: 359-381
- 8 Kim M B, Jang Y J. Burning rate of a pool fire with downward-directed sprays. Fire Safety Journal, 1996, 27: 37-48
- 9 Yao B, Fan W C, Liao G X. Interaction of water mists with diffusion flames in a confined space. Fire Safety Journal, 1999, 33 (2): 129-139
- 10 Liu J H, Liao G X, Li P D, et al. Experimental study on the interaction of fine water mist with solid pool fires, Science In China, Series E, 2003, 46(2): 218-224
- 11 Babrauskas V, Grayson S J. Heat Release in Fires. London and New York: Elsevier Applied Science, 1992
- 12 Qin J, Liao G X, Fan W C, et al. A new single-fluid nozzle for fire fighting. China Patent: 02245559. 0, 2002