

用锥形量热仪研究酥油的燃烧性

李海朝, 贾普友

(青海民族大学化学与生命科学学院, 青海西宁 810007)

摘要:利用锥形量热仪在 50 kW/m^2 热辐照条件下,研究了工业酥油、食用酥油和石蜡的燃烧性,获得了点燃时间、比消光面积、最大热释放速率、总释放热、有效燃烧热、最大烟产生速率、总烟释放量及质量损失速度等参数。实验结果表明,工业酥油、食用酥油比石蜡容易点燃;工业酥油和石蜡燃烧性能接近,可燃性和火灾指数均高于食用酥油;石蜡和食用酥油燃烧过程的碳烟量比工业酥油低,石蜡和食用酥油比工业酥油燃烧完全。三种材料燃烧过程中热量的释放滞后于烟气的释放,其质量的损失主要由烟气的释放造成。稳定燃烧时烟气释放速率降低,热释放速率达到最大。
关键词:锥形量热仪,工业酥油,食用酥油,石蜡,燃烧性

An investigation of flammability of ghee by using cone calorimeter

LI Hai-chao, JIA Pu-you

(School of Chemistry and Life Science, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China)

Abstract: The behavior of flammability of industrial ghee, edible ghee and paraffin had been investigated by using cone calorimeter at incident heat flux of 50 kW/m^2 in this paper, basing upon the parameters, such as time to ignition (TTI), specific extinction area (SEA), peak heat release rate (pk-HRR), total heat release (THR), effective heat of combustion (EHC), peak smoke production rate (pk-SPR), total smoke production (TSP) and mass loss rate (MLR), etc. The results were obtained as follows: industrial ghee and edible ghee were easily ignited than paraffin. The flammability of industrial ghee was close to the flammability of paraffin, their flammability and fire index were higher than edible ghee. The amount of soot of edible and paraffin were lower than industrial ghee in the combustion process, edible and paraffin burned completely than industrial ghee. The heat release rate lagged behind the smoke release rate, the mass loss was mainly caused by the release of the flue gas. In a steady state, the combustion was characterized by decreasing the smoke release rate and increasing the heat release rate.

Key words: cone calorimeter; industrial ghee; edible ghee; paraffin; flammability

中图分类号: TS252.56

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)14-0091-04

锥形量热仪 (ISO5660-1) 由美国国家标准技术研究所 (NIST) 与 20 世纪 80 年代推出, 测试参数包括热释放速率、质量损失速率、一氧化碳释放速率、比消光面积等 30 多种, 数据采集和处理完全由计算机控制。采用锥形量热仪是近年来在材料燃烧性能领域应用研究的一种先进方法, 在获得材料燃烧重要信息的同时还与大型实验结果之间存在良好的相关性^[1-6]。目前锥形量热仪法已成为国际上公认的研究材料真实燃烧过程的权威方法, 被许多国家、地区级国际标准组织广泛用于建筑材料、高分子材料、木材制造、材料阻燃和火灾预防等领域^[7]。酥油是一种乳制品, 类似黄油, 是从牛奶、羊奶中提取的脂肪。在西藏、青海随处都能见到酥油。酥油除食用和制作酥油花外, 还用来制作蜡烛即酥油灯, 在西藏、青海所有寺庙里, 可以看到千盏酥油灯闪闪烁烁的壮观场面,

在藏族人家中, 也能看到长明不灭的酥油灯。这给寺庙建筑和家庭居室埋下了火灾隐患, 1985 年甘肃省著名佛教圣地拉卜楞寺 (建于 1709 年) 的火灾原因, 经过调查就是酥油灯点燃了附近沾了酥油的木料引起的^[8-9]。由于酥油燃烧时火光持久稳定、燃烧完全并且时刻散发着清淡的天然奶香味, 部分物理性质和燃烧现象与石蜡非常相似, 考虑到酥油特殊的燃烧性能和预防火灾的必要性, 通过对比石蜡与酥油的燃烧性对于研究酥油的燃烧性具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

工业酥油 购自西宁塔尔寺; 食用酥油 购自西宁共和路酥油批发市场; 石蜡 购自兰州石化公司; 分别将工业酥油、食用酥油、石蜡按表 1 制备。

锥形量热仪 英国 FTT 公司, 按照 ISO 5660-1 标准进行分析。锥形量热仪工作原理为有机材料燃烧时每消耗 1 kg 氧气放出 13.2 mJ 的热量, 选用的热源辐射强度为 50 kW/m^2 , 各实验条件下重复 3 次得到各燃烧性能参数。实验数据使用锥形量热仪专用软件 Origin 7.5 配合 EXCEL 进行分析处理。

收稿日期: 2013-03-21

作者简介: 李海朝 (1973-), 男, 博士, 教授, 主要从事生物质利用领域方面的研究。

基金项目: 教育部科学技术重点项目 (210236)。

表1 试样制备参数

Table 1 Specimen preparation parameters

指标	工业酥油	食用酥油	石蜡
质量(g)	20.48	23.62	31.569
厚度(mm)	3.16	3.61	4.15
表面积(cm ²)	88.4	88.4	88.4
辐射强度(kW/m ²)	50	50	50

1.2 评价指标

选择以下燃烧性能指数评价材料的燃烧特性^[10]:

a.引燃时间:指材料从加热开始到出现稳定火焰的时间,单位为s,它反映了材料被点燃的难易程度,是评价材料燃烧性能的重要指标。

b.热释放速率:指单位面积释放热量的速率,单位为kW/m²。

c.热释放总量:指材料从燃烧实验开始到实验结束,单位面积所释放的热量总和,单位为mJ/m²。

d.质量损失速率:材料燃烧后单位面积、单位时间的质量变化值,g/(s/m²)。

e.有效燃烧热:即单位质量损失所放出的热量,mJ/kJ,有效燃烧热=热释放速率/质量损失速率。

f.比消光面积:单位为m²/kg,比消光面积= $K \cdot V / (M \cdot A_s)$ (K为消光系数,单位为/m,V为烟道体积流速,m³/s,M为质量损失速率,A_s为样品面积,单位为m²)。

g.生烟速率:单位时间内烟释放量的多少,单位为m²/s;

h.生烟总量:表示酥油从燃烧开始到燃烧结束生烟量的总和,生烟总量=比消光面积×质量损失速率×样品面积/燃烧时间。

2 结果与分析

2.1 工业酥油、食用酥油和石蜡主要燃烧性能

通过实验得到具体参数见表2。

表2 试样在50kW/m²热辐射功率下测定参数Table 2 Cone calorimetric data at incident heat flux of 50kW/m²

燃烧性能参数	工业酥油	食用酥油	石蜡
引燃时间(s)	50	60	74
平均热释放速率(kW/m ²)	286.219	238.946	356.924
热释放速率峰值(kW/m ²)	723.808	788.328	1063.567
热释放总量(mJ/m ²)	82.702	72.573	112.494
质量损失(g)	20.883	23.274	27.542
平均有效燃烧热(mJ/kJ)	35.136	27.631	36.182
平均烟释放速率(m ² /s)	1022.504	1001.374	810.894
生烟总量(m ²)	9.039	8.852	7.168
平均比消光面积(m ² /kg)	433.67	377.245	260.261

2.2 工业酥油、食用酥油、石蜡燃烧性能对比分析

2.2.1 引燃时间 由表2可知,在50kW/m²热辐射强度作用下,工业酥油、食用酥油和石蜡的引燃时间分别为50、60、74s,说明在相同条件下,工业酥油容易被点燃,石蜡相对难点燃。

2.2.2 热释放速率和热释放总量 采用Origin7.5处理数据得到三种试样热释放速率曲线图和热释放总

量曲线图,见图1和图2。由图1可以看出,三种材料的热释放速率曲线的趋势相近,都有一个峰值,食用酥油和工业酥油峰值大小相近,都比石蜡峰值小;工业酥油和石蜡峰值出现的时间接近,都比食用酥油出现的要晚,说明在燃烧性上两者接近。从实验数据得到工业酥油、食用酥油和石蜡的热释放速率平均值和峰值分别为286.219、238.946、356.924kW/m²和723.808、238.946、1063.567kW/m²,说明在相同热辐射强度作用下,石蜡和工业酥油燃烧反馈给其表面的热量较多,热解速度较食用酥油快,挥发性可燃物生成量比食用酥油多,从而加速了火焰的传播;所以石蜡和工业酥油的火灾危险性比食用酥油大的多。从图2可以看出,3种材料的总释放热随着时间的延长而增加,石蜡的总释放热平均速率远大于工业酥油和食用酥油,说明石蜡比工业酥油、食用酥油可燃性更强。

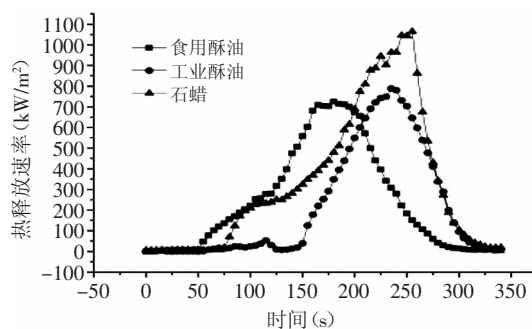


图1 热释放速率曲线图

Fig.1 Heat release rate curves

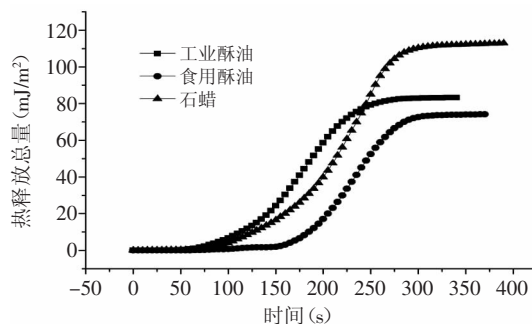


图2 热释放总量曲线图

Fig.2 Total heat release curves

2.2.3 质量损失速率和质量损失 质量损失速率表征材料在燃烧时质量损失的变化速度,反映了材料在一定热辐射强度下热裂解速度和热裂解行为。酥油和石蜡的质量损失率曲线如图3所示。随时间延长,三种材料的质量损失速率曲线有明显的下降趋势,说明三种物质较易热裂解;质量损失率曲线从陡到缓依次为石蜡、工业酥油和食用酥油,这也说明三种物质易燃性即火灾危险性从大到小依次为石蜡、工业酥油和食用酥油。

2.2.4 有效燃烧热 有效燃烧热表征可燃性挥发气体在气相火焰中的燃烧程度,指在某时刻测得的热释放量与质量损失之比。实验测得工业酥油、食用酥

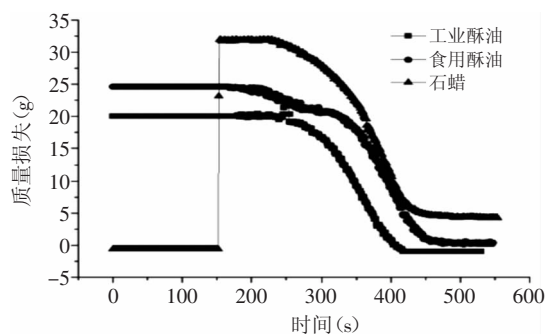


图3 质量损失曲线图

Fig.3 Mass loss curves

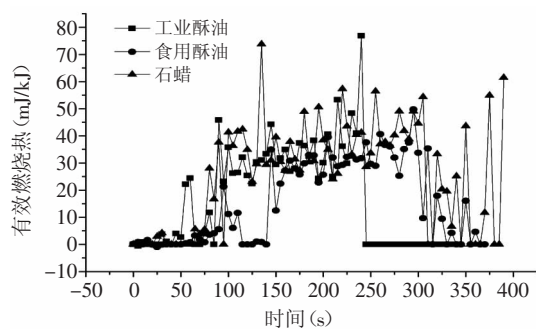


图4 有效燃烧热曲线图

Fig.4 Effective heat of combustion curves

油和石蜡的有效燃烧热均值分别为35.136、27.631和36.182mJ/kJ,在评价材料的燃烧性方面,与热释放速率的结果是一致的,即石蜡的燃烧性能与工业酥油相近,可燃性都比食用酥油强。见图4。

2.2.5 比消光面积 比消光面积反映材料受热分解消耗单位材料时的碳烟量。材料燃烧时产生的不完全燃烧有机质、碳质悬浮粒子以及水汽是形成烟雾的主要物质,不完全燃烧也降低了热释放^[1]。本研究中,工业酥油、食用酥油和石蜡的平均比消光面积分别为433.67,377.245和260.261m²/kg。见图5。说明在整个燃烧过程中,工业酥油产烟量速率最大,食用酥油次之,石蜡产烟量速率最小。可以推断工业酥油燃烧最不完全,食用酥油次之,石蜡燃尽率最高。

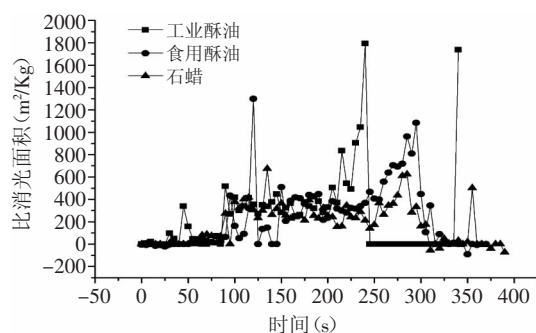


图5 比消光面积曲线图

Fig.5 Specific extinction area curves

2.2.6 生烟速率和生烟总量 材料生烟速率曲线图见图6。材料在燃烧过程中,未能燃烧的组分以烟雾的形式释放,锥形量热仪采用氦-氖激光测定消光系

数,获得燃烧过程中的动态烟释放速率和总烟释放量。由图6可以看出,工业酥油、食用酥油和石蜡生烟速率曲线皆存在峰值,是因为随着辐射时间的持续,各样品缓慢分解释放出来的气态挥发物逐渐逸出,浓度越来越大,直到气相中可燃物浓度达到临界燃烧浓度,样品瞬间被点燃,烟释放速率显著提高直至达到峰值。随后有焰燃烧后烟气中可挥发性小分子得以燃烧,转变为二氧化碳以及部分一氧化碳,烟释放速率降低^[7]。整个燃烧过程,工业酥油、食用酥油和石蜡烟释放率图的趋势相近,烟释放速率分别为1022.504,1001.374和810.894m²/s,烟释放速率峰值由大到小的顺序为食用酥油、工业酥油和石蜡,工业酥油、食用酥油和石蜡碳烟总量分别为9.039、8.852、7.168m²,即工业酥油燃尽率比较低,石蜡最高,这与平均比消光面积数据相符。

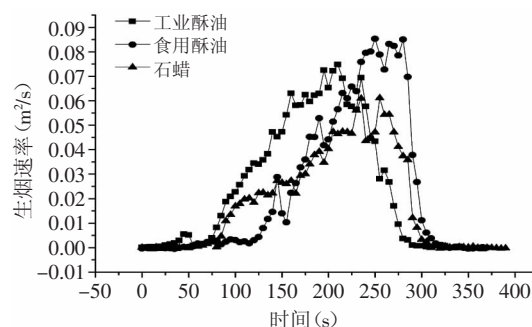


图6 生烟速率曲线图

Fig.6 Rate of smoke curves

2.2.7 各指标对比分析 工业酥油、食用酥油和石蜡出现生烟速率峰值的时间均为200s左右(见图6),此时三种材料质量急剧损失(见图3),说明三种材料质量损失主要是由释放出的烟气造成的。由图2和图6可以看出,工业酥油、食用酥油和石蜡的热释放速率曲线的趋势和生烟速率曲线几乎一致,但任意时刻峰值前者总是滞后于后者,结合图3,说明工业酥油、食用酥油和石蜡燃烧过程中热量的释放滞后于烟气的释放;稳定燃烧时表现为烟气释放速率减低,热释放速率增大。

3 结论

比较点燃时间,在50kW/m²热辐射强度作用下,工业酥油容易被点燃,食用酥油次之,石蜡相对难以点燃。

对比热释放速率、热释放总量和有效燃烧热发现,材料被点燃后,燃烧速率由大到小的顺序为石蜡最快,工业酥油次之,食用酥油最慢。燃烧到终点,释放热总量由多到少的顺序为,石蜡最多,工业酥油次之,食用酥油最少。工业酥油和石蜡燃烧性能相近,可燃性要强于食用酥油,火灾发生指数也要高于食用酥油。

由工业酥油、食用酥油和石蜡的比消光面积、生烟速率和生烟总量数据可知,石蜡在燃烧过程中碳烟量最少,燃尽率较高,食用酥油次之,工业酥油燃

(下转第98页)

考察并比较了乙酰化EGCG、未改性EGCG、BHT、TBHQ在不同油脂油中的抗氧化性能。结果表明,在添加量同为200mg/kg时,乙酰化EGCG在油脂中的抗氧化活性要高于未改性EGCG、BHT,略低于TBHQ。综上所述,乙酰化EGCG既具有EGCG良好的抗氧化活性,又具有油溶性好的特点,是一种天然、有效的油脂抗氧化剂。

参考文献

- [1] Chaturvedula V S P, Prakash I. The aroma, taste, color and bioactive constituents of tea[J]. Journal of Medicinal Plants Research, 2011, 5(11): 2110-2124.
- [2] Dai F, Chen W F, Zhou B. Antioxidant synergism of green tea polyphenols with α -tocopherol and L-ascorbic acid in SDS micelles[J]. Biochimie, 2008, 90: 1499-1505.
- [3] Devika P T, Stanely M P P. Protective effect of (-)-epigallocatechin-gallate (EGCG) on lipid peroxide metabolism in isoproterenol induced myocardial infarction in male Wister rats: A histopathological study[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2008, 62(10): 701-708.
- [4] Saffari Y, Hossein S S M. Green tea metabolite EGCG protects membranes against oxidative damage *in vitro*[J]. Life Sciences, 2004, 74(12): 1513-1518.
- [5] Mitsuyo N, Masatoshi Y, Sumiko W, et al. Inhibitory effect of the tea polyphenol, (-)-epigallocatechin gallate, on growth of cervical adenocarcinoma cell lines[J]. Cancer Letters, 2006, 234(2): 135-142.
- [6] Larsen C A, Dashwood R H. (-)-Epigallocatechin-3-gallate inhibits Met signaling, proliferation, and invasiveness in human

colon cancer cells[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2010, 501(1): 52-57.

- [7] Zhang L Z, Jie G L, Zhang J J, et al. Significant longevity-extending effects of EGCG on *C. elegans* under stresses[J]. Free Radical Biology and Medicine, 2009, 46: 414-421.
- [8] Patti A, Piattelli M, Nicolosi G. Use of Mucor miehei lipase in the preparation of long chain 3-O-acylcatechins[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2000, 10: 577-582.
- [9] Sang S, Lambert J D, Yang C S. Bioavailability and stability issues in understanding the cancer preventive effects of tea polyphenols[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(14): 2256-2265.
- [10] Zhu Q Y, Zhang A, Tsang D, et al. Stability of green tea catechins[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(12): 4624-4628.
- [11] 卢聪聪, 邵卫梁. 两种茶多酚化学改性制备的脂溶性茶多酚抗氧化性能研究[J]. 安徽医药, 2008, 12(3): 201-204.
- [12] 曾磊, 张玉军. 脂溶性茶多酚的研制及其抗氧化性能研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(11): 54-57.
- [13] 张健希, 张玉军, 华琳. 茶多酚脂溶性改性条件的确定及其抗氧化性能的研究[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2008, 29(3): 15-19.
- [14] Kahl R, Kappus H. Toxicology of the synthetic antioxidant BHA and BHT in comparison with the natural antioxidant vitamin E[J]. Z Lebensm Unters Forsch, 1993, 196(4): 329-338.
- [15] Van Esch G J. Toxicology of tert-butyl hydroquinone (TBHQ)[J]. Food and Chemical Toxicology, 1986, 24: 1063-1065.
- [16] 郑妍, 朱利民. 酚酸类化合物的应用及改性研究新进展[J]. 应用化工, 2007, 36(9): 918-921.

(上接第93页)

烧过程中碳烟量太大, 燃烧最不完全。试样燃烬率的高低与其组成有关, 石蜡由大量的直链烷烃和环烷烃组成, 而食用酥油和工业酥油组成较为复杂, 其主要成分为脂肪, 脂肪中含有大量的不饱和脂肪酸, 在锥形量热仪的燃烧环境中, 这是其燃烬率较低的原因。

工业酥油、食用酥油和石蜡在燃烧过程中热量的释放滞后于烟气的释放, 其质量的损失主要由烟气的释放造成。稳定燃烧时烟气释放速率降低, 热释放速率达到最大。

通过使用锥形量热仪研究工业酥油、食用酥油和石蜡的燃烧性能, 可以从材料的易点燃性, 热释放速率和热释放总量, 以及碳烟量的多少等指标来评价。不仅可以为其他材料燃烧性能的研究提供经验总结, 预防火灾, 也可改善材料燃烧性能并进一步开发研究新材料提供基础数据。

参考文献

- [1] 王庆国, 张军, 张峰. 锥形量热仪的工作原理[J]. 现代仪器分析, 2003(6): 36-39.
- [2] 徐晓楠. 新一代评估方法-锥形量热仪(Cone)法在材料阻燃研究中的运用[J]. 中国安全科学学报, 2003, 13(1): 19-23.

[3] HSH IEH F Y, BEEON H D. Flammability testing of flame-retarded epoxy composites and phenolic composites[J]. Fire and Materials, 1997, 21(1): 41-49.

- [4] GILMAN JW, RITCHE S J, KASHIWAGIT, et al. Fire retardant additives for polymeric materials char formation from silica gel potassium carbonate[J]. Fire and Materials, 1997, 21(1): 23-32.
- [5] 田晓瑞, 贺庆棠, 舒立福. 利用锥形量热仪分析树种阻燃性能[J]. 北京林业大学学报, 2001, 23(1): 48-51.
- [6] 王勇, 魏兆春, 黄鑫, 等. 阻燃PVC性能的锥形量热仪CONE研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(3): 367-371.
- [7] 王晓春, 王然, 滕万红, 等. 锥形量热仪法在涤纶织物阻燃整理中的应用[J]. 印染, 2011(5): 6-9.
- [8] 秦俊, 翁文国. 酥油等温燃烧化学动力学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2006, 12(2): 101-104.
- [9] Fan W C. Fire safety research of historical building in China [C]. Australia: Proceedings of 5th Asia-oceania Symposium of Fire Science and Technology, 2001: 83-96.
- [10] 吴玉章, 杨忠. 锥形量热仪法研究超细 $Al(OH)_3$ 处理中密度纤维板的燃烧性能[J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(2): 47-49.
- [11] 王清文, 张志军, 陈琳, 等. 氧浓度对阻燃木材发烟性能的影响[J]. 林业科学, 2006, 42(12): 95-100.