

秸秆纤维墙体结构高温性能和火灾温度场研究^{*}

王海蓉 陈振中 梁旭东 李涛 梁栋

(中山大学工学院, 广州 510275)

【摘要】 以秸秆纤维轻质墙体为研究对象,分析其结构和组成及其对材料高温性能的影响;通过 TG-FTIR 分析,研究了高温作用下的秸秆纤维墙体材料的物理化学变化过程。在上述基础上,针对该种新型建筑材料进行了烧失量实验,利用 DRS2.6 数据回归分析软件,建立了火灾温度-烧失量的一元回归模型。同时,以 200 mm 厚的秸秆纤维外墙保温板为例,在 ISO9705 标准火灾实验间对温度-烧失量回归模型进行了校验。结果表明:回归方程准确可信,可用于火灾后各部位的温度变化情况、起火原因的认定和灾后强度评估。

关键词: 秸秆纤维轻质墙体 高温性能 火灾 温度场 模型

中图分类号: S210.7; TU531.6 **文献标识码:** A

Research in High Temperature Performance and Fire Temperature Field of Straw Fiber Composite Material

Wang Hairong Chen Zhenzhong Liang Xudong Li Tao Liang Dong

(School of Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract

Straw fiber wall structure is a new structural system with properties of lightweight and energy-saving, heat preservation and sound isolation. Firstly, the impact of chemical component, structure on basic thermal performance such as activation energy, heat productivity, heat release rate was studied in details. Secondly, the chemico-physics reaction in high temperature were studied through TG-FTIR experiment. Finally, the linear stepwise regression model about fire temperature and loss on ignition was established based on loss on ignition experiment and DRS2.6 software analysis system. Furthermore, a 200 mm thickness straw fiber external thermal insulation plate was chosen and burned in independent designed ISO9705 standard fire test room in order to verify the accuracy of the regression model. The results show that the model is correct and can be applied to the real engineering computation and assessment.

Key words Straw fiber composite material, Thermal performance, Fire, Temperature field, Model

引言

发展新型墙体材料和节能建筑材料是我国节约能源与保护环境的基本措施之一。以秸秆等农业废弃物制造的新型复合节能墙体材料,因具有轻质、保湿、隔热及吸音等特性,已经成为一种理想的建筑材料,具有广阔的发展前景^[1~2]。针对秸秆纤维墙体

结构等新型建筑材料,进行高温下的温度场特性研究,对于火灾温度、火灾时间和火灾原因的证明以及结构耐火设计具有重要意义。

由于秸秆纤维墙体结构热工性能的差异性、复杂性和多样性,至今其火灾实验研究和理论分析等都不完善。传统建筑材料的火灾温度判定主要有两种途径:一种是利用火灾后的现场残留物,运用超声

收稿日期: 2009-05-26 修回日期: 2009-09-14

^{*} 中山大学青年起步计划资助项目(3171916)和广东省科技计划资助项目(2009A030302002、2009A030302004)

作者简介: 王海蓉,讲师,博士,主要从事燃烧火灾领域研究,E-mail: wanghairong11@126.com

通讯作者: 梁栋,教授,博士生导师,主要从事矿山安全领域研究,E-mail: liangdong@163.com

检测、回弹法、钻芯取样以及热重和差热分析等方法,获得构件表面和内部各点曾经历的最高温度。这些方法只能定性地推测结构的受火温度。另一种途径是根据火灾荷载的数量和分布、通风条件等,通过数值模拟的方法确定室内温度场和构件截面温度场。这种方法易受不确定因素的影响,如不完全燃烧产生的大量无定形炭会覆盖在混凝土表面,与表皮硬壳及浅表的蜂窝状组织一起形成绝热层;混凝土受热后水化产物脱水、碳化产物会分解产生吸热反应,并通过蒸汽及二氧化碳的逸出带走大量的热,这些因素都会使混凝土内部得到保护,导致热传导理论计算的结果很难与实际相符^[3-4]。随着火灾科学的发展,近年来人们开始利用各种现代实验技术手段分析混凝土的受火温度。如:利用红外热像技术,根据与外部相同热源条件下的红外热像图谱变化规律,推断混凝土的表面温度,但其内部温度场仍需通过热传导和数值方法计算;利用X衍射和电子显微镜扫描等方法通过混凝土的物相变化和微观结构变化判断受火温度,但其物相变化不是温度的连续函数,且仪器和实验费用昂贵^[5-7],所以目前国内还没有能准确测定混凝土内部火灾温度的有效方法。本文通过秸秆纤维墙体结构的组成和高温性能分析,结合烧失量实验,探讨火灾时该种墙体结构的温度场特性,以期新型建材的火灾物证鉴定和灾后强度评估提供理论依据。

1 秸秆纤维墙体结构组成及高温性能

1.1 秸秆纤维墙体结构组成

秸秆纤维墙体结构通常以秸秆、粉煤灰、水泥为主要原材料,并配以各种改性外加剂制成。其中粉煤灰由各种球形玻璃体颗粒机械混合而成,比表面积较大,其主要矿物组成如表1所示^[8]。

表1 粉煤灰化学组成

Tab.1 Chemical composition of fly-ash

组分	碳粒	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
质量分数/%	7.78	59.93	20.16	4.24	0.92	1.45

而填入基体中的秸秆是经切断形成的纤维碎料,其宽度约1~2 mm,长度约1~1.5 mm。秸秆纤维碎料不仅具有保温作用,还能在受拉时吸收大量能量,提高秸秆纤维墙体结构的断裂韧性和抗冲击强度。作为一种天然纤维素纤维,其化学组成如表2所示^[8]。

当水泥、秸秆、粉煤灰、改性材料与水拌合后生成各种水化产物,形成秸秆纤维墙体结构的基材。水化完全的秸秆纤维墙体结构的主要成分包括凝胶

体(3CaO·2SiO₂·3H₂O)、晶体(Ca(OH)₂、3CaO·Al₂O₃·6H₂O、CaO·Fe₂O₃·H₂O)及未水化的颗粒、游离水、气孔等。

表2 植物秸秆纤维化学组成

Tab.2 Chemical composition of straw fiber

组分	粗纤维	灰分	果胶质	木质素	纤维素	半纤维素
质量分数/%	29.30	4.66	0.45	22.00	34.00	37.50

1.2 高温下秸秆纤维墙体结构物理化学变化过程

高温作用时,秸秆纤维墙体结构在水化过程中产生的水化物将被分解而失去结晶水,并发生成分分解和晶相改变。采用德国耐驰公司TG209热重分析仪,在升温速率 β 分别为5、10、15 K/min时,对墙体材料在18~910℃范围内的热解特性进行研究,其结果如图1~3所示。

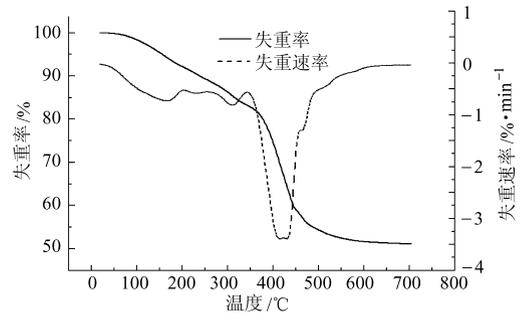


图1 $\beta = 10$ 时材料失重率和失重速率曲线

Fig.1 TG and DTG curves of straw fiber composite material when $\beta = 10$

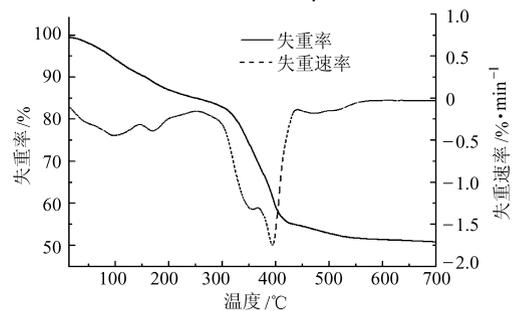


图2 $\beta = 5$ 时材料失重率和失重速率曲线

Fig.2 TG and DTG curves of straw fiber composite material when $\beta = 5$

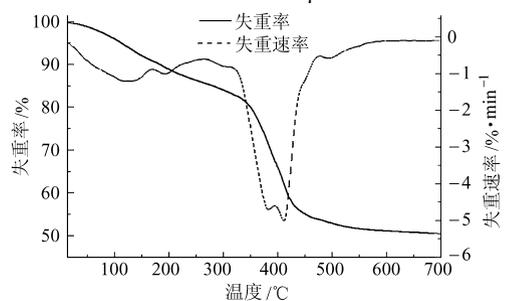


图3 $\beta = 15$ 时材料失重率和失重速率曲线

Fig.3 TG and DTG curves of straw fiber composite material when $\beta = 15$

根据 Coats-Redfern 积分方法,以 $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ 对 $1/T$ 作图, α 是剩余质量,并采用 origin7.5 进行线性拟合,通过斜率项和截距项可分别求出材料的活化能 E 和频率因子 A 。因材料的

热解主要在 $340\sim 480^\circ\text{C}$ 之间发生,本文仅对这一温度区间进行拟合,求得的热分解动力学方程和特性参数如表 3 所示。

试样热解产生的气体同时通入红外光谱仪的气

表 3 秸秆纤维墙体材料热解动力学参数

Tab.3 Pyrolysis kinetic parameters calculated by Coats-Redfern method

样品序号	$\beta/\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	拟合关系式	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	温度/ $^\circ\text{C}$
1	5	$y = -23.67544x + 0.00149$	22.63372	16205.94	340~480
2	10	$y = -43.73575x + 0.00152$	41.68017	59887.27	340~480
3	15	$y = -77.43474x + 0.00154$	73.56300	158280.70	340~480

体池中进行检测,以定性分析热解气体中包含物质的基团和结构。实验所用仪器为德国布鲁克 T27 型傅里叶变换红外光谱仪,气体池容积为 49 mL。

图 4~6 为秸秆纤维墙体材料在不同时刻的红外特性曲线。

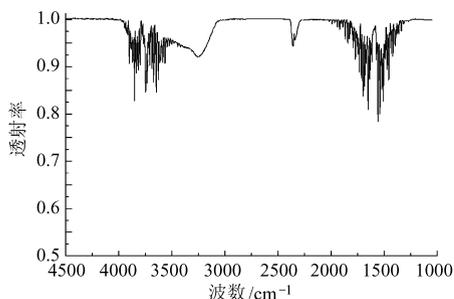


图 4 964 s 时热解物质红外谱图

Fig.4 FTIR spectrum of straw fiber composite material when 964 s

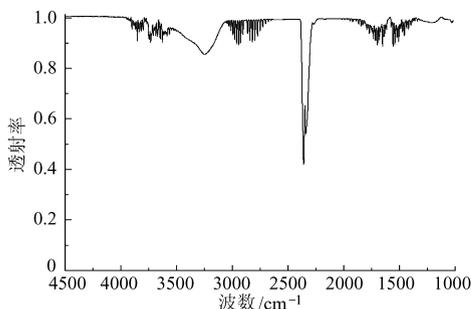


图 5 2776 s 时热解物质红外谱图

Fig.5 FTIR spectrum of straw fiber composite material when 2776 s

综合材料的热重和红外特性分析可知,高温下该材料的物理化学变化过程如下:①温度达到 105°C 时,秸秆纤维墙体结构中的毛细水、吸附水开始脱离。②当温度达到 200°C 时, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 胶体开始脱去键结水。③当温度达 $205\sim 300^\circ\text{C}$ 时,含 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 的水化物(如 $(\text{CaO})_6\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{SiO}_2)_3\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$)中的键结水大部分皆散失。④当温度达到 $340\sim 600^\circ\text{C}$ 时, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 胶体中剩余的键结水将完全分解。在 500°C 左右,秸秆纤

维中的大部分水分都已散失。⑤当温度达 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 时, SiO_2 的晶相发生改变。木质素和纤维素开始分解,试样的 CH_4 析出量明显高于 CO_2 、 H_2O 的量。其主要原因是由于生物质纤维素、半纤维素以及木质素的分子结构都是环状结构的葡萄糖基,己、戊糖基或苯基等单元通过 $\text{C}-\text{C}$ 键或 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键连接而成。在热解反应中, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键比 $\text{C}-\text{C}$ 键容易断裂,因此在 500°C 热解温度以下时,有机分子首先发生的裂解反应是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键断裂形成环状结构单位,或侧链键断裂形成部分小分子碳氢化合物^[9]。当温度超过 500°C 以上的某一温度点时, $\text{C}-\text{C}$ 键开始断裂,形成较小的碳氢化合物,这就造成了甲烷的量明显增多。⑥温度超过 700°C 时,水化物被烧结。

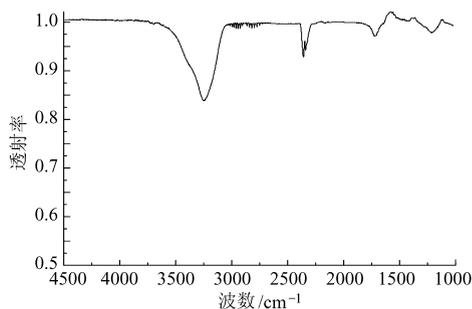


图 6 4206 s 时热解物质红外谱图

Fig.6 FTIR spectrum of straw fiber composite material when 4206 s

2 烧失量实验原理与步骤

2.1 实验原理

由上文可知,火灾发生时,由于受高温作用,秸秆纤维墙体结构将发生一系列的物理化学变化和失水,并逐渐失重。温度在 $20\sim 170^\circ\text{C}$ 之间时,构件中所含的自由水蒸发,失重较快;温度在 $170\sim 340^\circ\text{C}$ 之间时,化学结合水脱出,失重缓慢增大;温度超过 340°C 时,骨料成分开始分解;温度达到 460°C 以上时,表层开始破损、崩裂。也就是说,不同的火灾温

度导致的单位体积失重程度是不一样的。如果将经受过一定火灾温度的建筑构件灼烧至失水、成分完全分解,其二次失重率即“烧失量”也将不同。因此,根据不同温度所对应的秸秆纤维墙体结构的烧失量,运用数学回归分析方法,可得到相应的回归关系。利用实际受火构件的烧失量和回归关系式,即可确定该构件曾经遭受的火灾温度。

2.2 实验方法和步骤

通过烧失量实验确定秸秆纤维墙体结构内部各点的温度分布可分为3个阶段:未受火(预处理)构件的烧失量实验、回归分析、受火构件的烧失量实验和受火温度计算。具体步骤如下^[3]:①将未受火生物质墙体样品分成若干组,分别进行不同温度的高温预处理(每组对应一种预处理温度)。②将瓷坩埚编号,在电热干燥箱烘干,并称量,其质量记为 w_1 。③从经过预处理的生物质墙体样品中各取出一部分作为该组试样,盛于已称量编号的瓷坩埚中。将每组试样连同坩埚置于105℃的电热干燥箱中干燥24 h后,移至干燥器内冷却至室温,称其总质量为 w_2 。④将盛有试样的坩埚置于1 010℃无氧气氛的马弗炉中灼烧8 h。灼烧结束后,取出坩埚,先在石棉垫上放冷1~3 min,再移至干燥器内冷却至室温。冷却后称量瓷坩埚和试样的总质量记为 w_3 ,则每组试样对应的烧失量(%)可表示为 $I_L = 100 \times (w_2 - w_3) / (w_2 - w_1)$ 。⑤对预处理温度与烧失量的回归关系进行分析,根据实验测得的数据,确定回归方程中的回归系数。⑥从火场返回的秸秆纤维墙体中取出一份试样,重复步骤①~④,得到受火构件的烧失量 I'_L 。⑦将 I'_L 代入回归方程 $T = T(I_L)$,计算出受火试样受火温度 T 。

3 计算实例

3.1 实验数据

同一秸秆纤维墙体结构取10份并捣碎,编号后分别在不同温度下进行预处理。每一温度的预处理时间为2 h。测定不同预处理温度下的样品烧失量,其中的3组数据如图7所示。

对普通混凝土结构的实验中,发现100℃时烧失量约为0.104 2;200℃时烧失量约为0.074 0;300℃时烧失量约为0.055 2;其他情况不一——列举,这一结论与重庆大学付祥钊等的实验结果一致^[3]。与图7对比可以看出,相对普通混凝土结构而言,同等温度条件下秸秆纤维墙体结构的烧失量更大。这主要是因为:秸秆纤维墙体结构是热惰性材料,比表面较大,当与温度充分接触时,在一定的温度和时间,其组分分解更彻底。秸秆纤维墙体结构的烧失

量实验分析是基于材料在高温作用下,组成成分分解和失水,并逐渐失重的原理。从图7可以看出,秸秆纤维墙体结构的烧失量随温度规则变化,运用秸秆纤维墙体结构的烧失量实验判定构件受火温度,其结果准确。

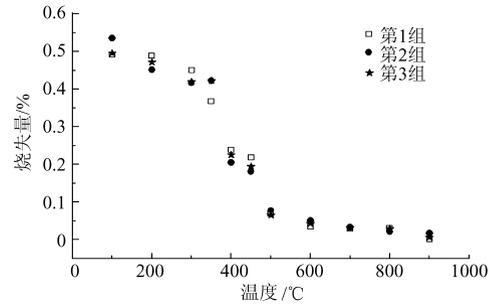


图7 不同预处理温度下样品烧失量

Fig. 7 Loss on ignition curve at different temperatures

因为用秸秆制人造板的原料多样,故其成分和热工性能的复杂性对烧失量有显著影响。一般来说,钙质骨料比硅质骨料失重明显;比表面积较大的材料失重较大。因此,原料类型、烧失量实验的加热温度和持续时间、水化过程造成的墙体结构的粒度不同对烧失量的影响还有待于进一步研究。

3.2 回归分析

3.2.1 回归方程

根据最小二乘法的原理,利用爱华数据回归分析软件DRS2.6确定一元线性回归方程 $T = T(I_L)$ 的系数,得温度-烧失量回归方程为

$$T = \begin{cases} 1\,338.823\,282 - 2\,410.827\,55 I_L & (I_L \leq 0.228) \\ 549.395\,9 - 592.127\,55 I_L & (0.228 < I_L < 0.077) \\ 983.520\,197 - 8\,443.591\,8 I_L & (I_L \geq 0.077) \end{cases} \quad (1)$$

3.2.2 相关系数显著性检验

相关系数计算公式为

$$\rho_{xy} = \frac{\sum xy - \frac{1}{n} \sum x \sum y}{\sqrt{\left[\sum x^2 - \frac{1}{n} \left(\sum x \right)^2 \right] \left[\sum y^2 - \frac{1}{n} \left(\sum y \right)^2 \right]}} \quad (2)$$

式中 ρ_{xy} ——相关系数 x ——烧失量
 n ——自由度 y ——温度,℃

若显著水平 $\alpha = 0.01$,自由度 $n - 2 = 9$,则临界相关系数 $\rho_\alpha = 0.847$ 。代入 $\rho_{xy} = 0.924\,585\,7$,由于 $\rho_{xy} > \rho_\alpha$,回归方程在99%的可信度下特别显著。且回归方程的平均误差为15℃,相对误差控制在3.27%以内,如图8所示。因此,温度-烧失量回归方程可用于实际工程分析。

3.3 秸秆纤维墙体结构火灾温度场特性

以200 mm厚的秸秆纤维外墙保温板为例,外

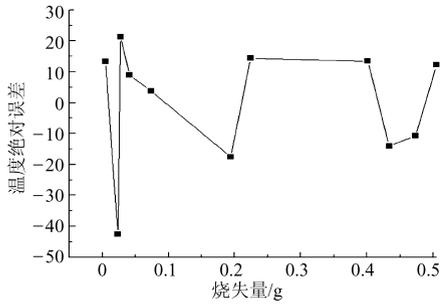


图 8 温度-烧失量回归方程误差曲线

Fig.8 Error curve of temperature regression model

墙保温板的发热量为 326.8 kJ/kg,将墙体结构放在图 9 所示的 ISO9705 标准火灾实验间单面过火。火场环境稳定后,用数据采集仪和铠装热电偶测试构件截面和表面的受火温度。5 组实验的受火时间分别为 10、20、30、40、50 min。每组实验结束后,在保温板截面上钻孔取 5 个小样进行烧失量实验,测定其烧失量,并将烧失量代入式(1)计算得到截面的温度分布。实验与计算结果如图 10~15 所示。

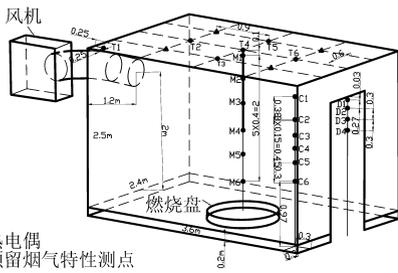


图 9 ISO9705 标准火灾实验间

Fig.9 ISO9705 fire test room

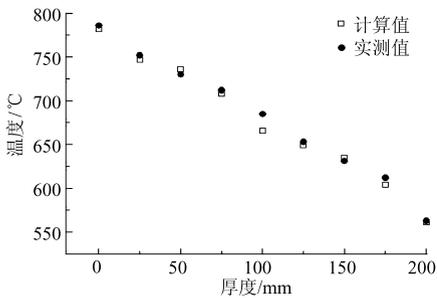


图 10 10 min 时保温板截面温度场分布

Fig.10 Sectional temperature distribution of straw fiber composition when 10 min

图 11 表明,火灾发生后的 10 min 内,火灾温度即达到 800~900℃,此后进入一个较长的衰减熄灭阶段。在这一过程中,随着加热时间的延续,受火板表面和火灾空间之间的温差逐渐减小,至 10℃ 左右。另外,随着绝对温度值的增加,两者之间的温差也随之减少。但因最高温度的加热持续时间不长,对受火板表面温度的影响较小。从图 10~15 可以看出,火灾发生时墙体结构的截面实测温度值大于由回归模型得到的计算值。这主要是因为回归模型

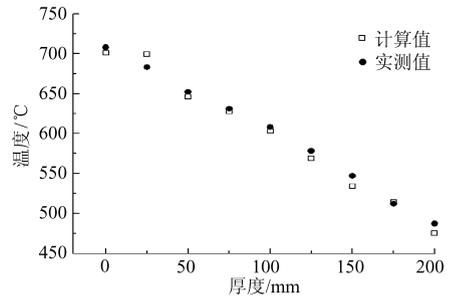


图 11 20 min 时保温板截面温度场分布

Fig.11 Sectional temperature distribution of straw fiber composition when 20 min

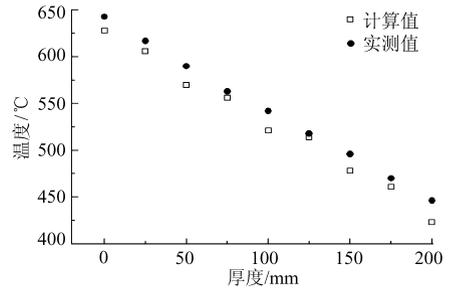


图 12 30 min 时保温板截面温度场分布

Fig.12 Sectional temperature distribution of straw fiber composition when 30 min

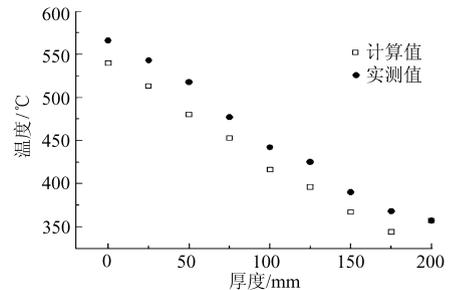


图 13 40 min 时保温板截面温度场分布

Fig.13 Sectional temperature distribution of straw fiber composition when 40 min

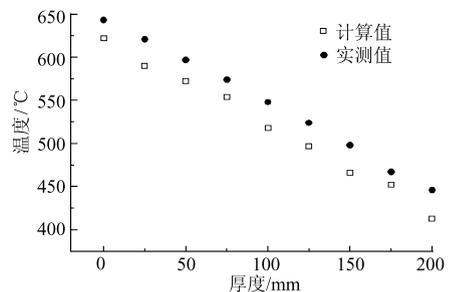


图 14 50 min 时保温板截面温度场分布

Fig.14 Sectional temperature distribution of straw fiber composition when 50 min

建立在烧失量实验的基础之上,而实际的火场远较实验环境复杂。在火场中,墙体秸秆不仅受到热辐射、热对流作用的影响,燃烧产生的大量烟气流动与表皮硬壳及浅表蜂窝状组织的对流换热,使结构内部传热得到加强,从而导致在相同温度外源条件下,受热结构实测温度略高。

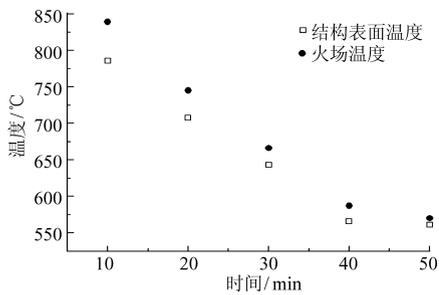


图 15 保温板表面与火灾空间的温度分布

Fig. 15 Sectional distribution of straw fiber composition and fire room

4 结论

(1) 采用 TG-FTIR 方法, 对高温条件下秸秆纤维轻质墙体进行了材料组成和高温特性分析。实验结果表明: 高温作用下的秸秆纤维墙体材料的物理

化学变化过程主要分为 6 个阶段, 材料的热解主要在 340~480°C 之间发生。当升温速率 β 分别为 5、10、15 K/min 时, 材料的活化能分别为 22.633 72、41.680 17、73.563 00 kJ/mol, 频率因子分别为 16 205.94、59 887.27、158 280.70 s⁻¹。

(2) 采用烧失量实验和 DRS2.6 数据回归分析相结合的方法, 能获得秸秆纤维墙体结构的烧失量随温度的变化规律。因此, 根据各部位的烧失量特征可推演出该部位火灾时曾经遭受过的火灾温度和持续时间的变化情况。

(3) 在火场温度接近或小于 850°C 时, 采用本文提出的烧失量回归方程可以快速、准确地判定结构的截面温度, 为结构的定损提供可靠的理论依据。且回归方程平均误差为 15°C 左右, 相对误差控制在 5% 以内, 可用于工程分析与计算。

参 考 文 献

- Bowyer Jim L, Stockman Volker E. Agricultural residues[J]. Forest Products Journal, 2001, 51(1): 10~21.
- Holmer Savastano Jr, Vahan Agopyan, Adriana M Nolasco, et al. Plant fibre reinforced cement components for roofing[J]. Construction and Building Materials, 1999, 13(8): 433~438.
- 周全. 以烧失量鉴定混凝土受火温度的分析研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
Zhou Quanhui. Analysis and research on evaluation of the fire temperature imposed on concrete by the ignition loss[D]. Chongqing: Chongqing University, 2005. (in Chinese)
- 韩阳, 谢奕汉, 王威. 利用包裹体爆裂法测定混凝土的火灾经历温度[J]. 自然科学进展, 2007, 17(8): 1 156~1 160.
Han Yang, Xie Yihan, Wang Wei. Application of inclusion decrepitating method to determine the fire temperature of reinforced concrete[J]. Progress in Natural Science, 2007, 17(8): 1 156~1 160. (in Chinese)
- 杜红秀, 张雄. 钢筋混凝土结构火灾损伤的红外热像-电化学综合检测技术与应用[J]. 土木工程学报, 2004, 37(7): 41~46.
Du Hongxiu, Zhang Xiong. Synthetical evaluation and application of infrared imaging and electro chemistry technique on fire damage of reinforced concrete structures[J]. China Civil Engineering Journal, 2004, 37(7): 41~46. (in Chinese)
- 陶景光, 彭喜英, 罗慧倩. 火灾事故鉴定的扫描电镜研究[J]. 电子显微学报, 2003, 22(6): 636~636.
Tao Jingguang, Peng Xiyong, Luo Huiqian. A study on the fire cause investigation by SEM[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2003, 22(6): 636~636. (in Chinese)
- Georgali B, Tsakiridis P E. Microstructure of fire-damaged concrete, a case study[J]. Cement & Concrete Composites, 2005, 27(2): 255~259.
- 肖力光, 赵露, 陈景义. 利用秸秆制造新型复合节能墙体的可行性研究[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2004, 21(2): 1~5.
Xiao Liguang, Zhao Lu, Chen Jingyi. Feasibility study of using straw to make of new compound energy saving wall material [J]. Journal of Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, 2004, 21(2): 1~5. (in Chinese)
- Bassilakis R, Carangelo R M, Awojtowicz M. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis[J]. Fuel, 2001, 80(12): 1 765~1 786.

(上接第 114 页)

- 袁越锦, 徐英英, 刘相东. 仓内谷物通风干燥过程的孔道网络模型[J]. 农业机械学报, 2009, 40(8): 115~118.
Yuan Yuejin, Xu Yingying, Liu Xiangdong. Pore network model for drying of corn material in bin[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(8): 115~118. (in Chinese)
- 袁越锦, 杨彬彬, 刘相东. 多孔介质恒温缓慢干燥的孔道网络模型与模拟[J]. 农业机械学报, 2007, 38(7): 62~66, 70.
Yuan Yuejin, Yang Binbin, Liu Xiangdong. Pore network simulation of slow isothermal drying of porous media[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(7): 62~66, 70. (in Chinese)