

DOI: 10.7652/xjtuxb201405014

最低可燃温度实验测量系统的研制

张可, 孟现阳, 杨小莉, 吴江涛

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 由于闪点不能完全准确表示液体可燃的最低温度, 根据 ASTM E1232-07 标准, 研制了一套测量可燃性物质最低可燃温度的实验系统, 该系统可用于液体及固体的可燃性实验研究, 实验测量的重复性与准确度均优于 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。对 ASTM E1232-07 标准中给出的两种可燃性物质进行了测试, 验证了实验系统的准确性。利用新研制的实验系统对几种常见可燃性液体的最低可燃温度进行了实验研究, 并将其与闪点的测量结果进行了比较, 在所研究的几种可燃性物质中, 闪点与最低可燃温度的最大偏差达到了 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, 实验结果表明闪点测量结果具有一定的安全局限性。

关键词: 最低可燃温度; 闪点; 可燃性

中图分类号: O643.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)05-0078-04

Development of Measurement System for Low Temperature Limit of Flammability

ZHANG Ke, MENG Xianyang, YANG Xiaoli, WU Jiangtao

(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Because the lowest explosion temperature of combustible liquids cannot be completely accurately described by flash point, a low temperature limit of flammability measurement system for testing the flammable liquid or solid chemicals is developed following the standard of ASTM E1232-07. The repeatability and accuracy of the apparatus get better than $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reliability of the system is validated by the measurements for acetic acid and phthalic anhydride. Low temperature limits of the flammability of several common flammable liquids are sought out and experimentally compared with their flash points. The maximum deviation between the low temperature limits of flammability and the flash points approaches $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, which reveals the importance of low temperature limit of flammability for the safety production, transport and operation in the industries relating to flammable compounds.

Keywords: low temperature limit of flammability; flash point; flammability

闪点是描述液体可燃性的重要指标, 可燃性液体的危险等级一般根据闪点进行划分。国标中给出的闪点的定义为: 在规定的试验条件下, 试验火焰引起试样蒸气着火, 并使火焰蔓延至液体表面的最低温度, 修正到标准大气压下^[1]。根据闪点的定义, 闪

点与测量的实验条件直接相关。闪点测量分为开口杯与闭口杯两种方法, 测量容器的体积均不超过 120 mL。最低可燃温度的定义为: 可燃性液体的饱和蒸气在其与空气混合物中的浓度达到其爆炸下限时所对应的温度, 修正到标准大气压下^[2]。最低可

收稿日期: 2013-11-13。 作者简介: 张可(1981—), 男, 博士, 工程师; 吴江涛(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51076128); 江苏省自然科学基金资助项目(SBK201122327); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20100201110017); 北京市科技计划重点资助项目(D12110900040000)。

网络出版时间: 2014-02-26

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20140226.1159.002.html>

燃温度在美国与欧洲有着不同的命名,在美国称为 low temperature limit of flammability (LTL),在欧洲则称为 lower explosion point (LEP)。

图 1 是闪点、最低可燃温度与爆炸下限(LFL)的关系图,其关系式如下

$$\frac{p_{FP}^{sat}}{p_0} \geq \frac{p_{LTL}^{sat}}{p_0} > \varphi_{LFL} \tag{1}$$

式中: p_0 为大气压; p_{FP}^{sat} 与 p_{LTL}^{sat} 分别为可燃性物质在闪点温度与最低可燃温度时的饱和蒸气压; φ_{LFL} 为可燃性物质的爆炸下限。由于液体爆炸极限的测试一般在其饱和温度之上进行,而随着温度的升高,蒸气的爆炸范围增大。

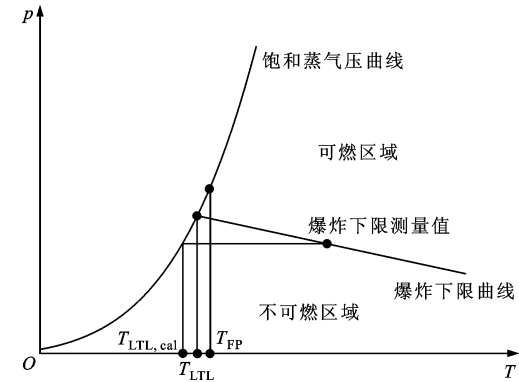


图 1 液体的闪点、最低可燃温度与爆炸下限的关系

最低可燃温度与闪点表示的均为可燃性物质可以被点燃的最低温度。然而,由于闪点测量容器的体积偏小,容器壁面的猝熄作用使闪点测量结果一般大于或等于实际的最低可燃温度,而对于难燃或者燃烧时需要较大火焰传播距离的可燃性液体,闪点测量甚至会得出不可燃的结论,如二氯甲烷、三氯乙烯等^[3-4]。在实际应用中,如果将这些液体当作不可燃对待,必将产生安全隐患。因此,对可燃性物质的最低可燃温度进行研究,是一项非常必要的工作。

1 最低可燃温度实验测量系统

美国的 ASTM E1232 标准规定了最低可燃温度的测试方法^[2],其测试方法与测试可燃性气体或蒸气爆炸极限的 ASTM E681 标准的方法类似,测试容器为 5 L 球形玻璃烧瓶。闪点的测量是在升温过程中同时进行的,而最低可燃温度则需要使温度达到平衡后进行测量。由于闪点测量的效率远高于最低可燃温度的测量,因此目前国内还没有关于最低可燃温度的研究,而国外在该方面的研究也比较少见。通过对文献的调研,仅发现 Rowley 使用基于 ASTM E681 标准的 12 L 球形玻璃烧瓶对几种

物质的最低可燃温度进行了实验研究^[5],此外 Brandes 等使用基于测量爆炸极限的 EN 1839 标准的方法得到了一系列纯质与混合物最低可燃温度的实验数据^[3-4]。EN 1839 标准使用 $\Phi 80\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ 的玻璃管作为爆炸容器,由于其直径较小,管壁会对燃烧过程产生一定的猝熄作用。与 EN 1839 标准相比,ASTM 标准的球形玻璃烧瓶体积较大,点火源与容器壁的距离也较大,更接近于实际燃烧情况。除部分难燃性气体外,ASTM E681 标准规定使用 5 L 球形玻璃烧瓶作为爆炸容器,而绝大多数可燃性液体均比较容易燃烧,因此本文根据 ASTM E1232-07 标准,选用 5 L 球形玻璃烧瓶作为爆炸容器,建立了一套最低可燃温度测试系统,可测试液体及固体纯质的最低可燃温度,图 2 是实验系统的结构图。

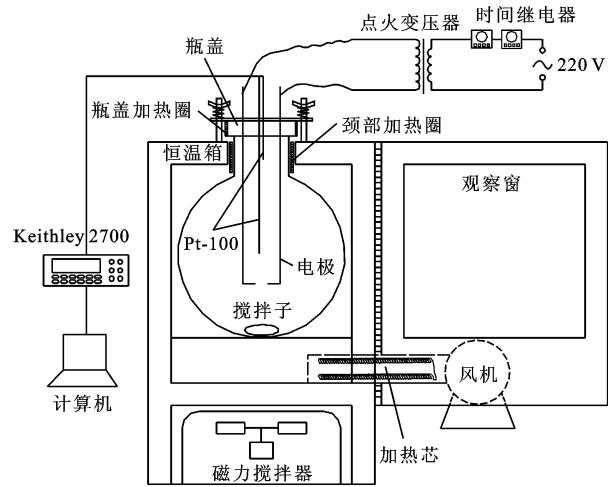


图 2 最低可燃温度测试系统结构图

测试容器为 5 L 的硅硼酸盐球形玻璃烧瓶。将烧瓶置于定制的恒温箱中,由于测试时需要观察烧瓶内的燃烧过程,因此在恒温箱的前门面板安装了由玻璃制作的观察窗,透过观察窗可以观察到整个烧瓶内的燃烧情况。玻璃烧瓶口由恒温箱顶部中心的圆孔伸出,烧瓶盖采用铝合金材料制作,在瓶盖与烧瓶口之间放置了硅橡胶环形密封圈,使用两根弹簧实现瓶盖、瓶口与密封圈的紧密结合。烧瓶的温度通过伸入恒温箱右下部的热风枪进行控制,可实现的温度范围为室温至 200 ℃。热风枪的前段为加热芯,加热芯的内部为缠绕在云母片上的镍铬加热丝,加热芯的最大功率为 2 500 W。加热芯的一端与离心式风机相连,由风机将热风吹入恒温箱内,选用的风机的功率为 38 W,风量为 0.25 m³/min。热风枪的热风温度控制通过宇电 AI-518 型温度控制器自动调节加热芯的功率实现。由于烧瓶的瓶口与

瓶盖均位于恒温箱外,在加热时瓶盖内表面与瓶颈处的温度低于瓶内温度,测量时蒸气可能会在瓶盖内表面或瓶颈处产生冷凝,导致测量结果产生误差,因此需要对瓶颈和瓶盖进行加热。分别使用定制的50、60 W的加热圈对瓶颈与瓶盖进行加热,在两个加热圈表面分别布置了1支K分度的热电偶,由两台宇电AI-518型温度控制器对加热圈的温度分别进行控制。

在烧瓶中心与瓶颈根部布置了1支Pt-100铂电阻温度计,由Keithley 2700数字多用表进行读取。实验中使用的Pt-100为北京奥维泰公司生产的3850-30型精密铂电阻温度计,使用前由标准长杆铂电阻温度计进行了标定。实验系统温度测量的精度可达 $\pm 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$,由温度测量的误差对最低可燃温度测量带来的影响完全可以忽略。通过调节热风枪、烧瓶颈部加热圈及瓶盖加热圈的加热功率,控制两支温度计的温度差不超过 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,并将其平均温度作为最终的测试温度。为检验烧瓶内温度的均匀性,在使用本测试装置进行实验测量之前,利用6支铂电阻温度计对烧瓶内不同位置处的温度进行了测量,结果表明烧瓶内不同位置处的温度波动度及温度差均不超过 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,符合ASTM E1232标准中的温度要求,因此本实验装置可用于最低可燃温度的精确测量。

可燃蒸气与空气混合物的点火采用电火花放电的点火方式,使用输出电压为15 kV、最大通过电流为30 mA的变压器作为点火电源,电火花放电的时间为0.4 s,由两台串联的时间继电器对放电时间进行精确控制,时间继电器的分辨率为0.01 s。点火动作通过按钮手动进行控制,为防止由于按钮误操作所引起的爆炸危险,在电路中还设置了安全按钮,安全按钮通常处于断开状态,当进行点火时,先按下安全按钮,然后再通过点火按钮进行点火。点火电极为直径1 mm的钨丝,电极间距为6.4 mm,电极中心位于距瓶底1/3处。电极支撑杆使用直径为4 mm的不锈钢杆,电极杆与铝盖之间使用聚四氟乙烯进行绝缘和密封。

测试时需要通过磁力搅拌器对被测液体试样进行搅拌,以增强烧瓶内气、液相的均匀性。磁力搅拌器由可耐高温的钕钴磁铁制作,使用24 V直流电机带动磁铁转动,电机的额定转速为400 r/min。烧瓶内放置由聚四氟乙烯包裹的磁性搅拌子,测试时由磁力搅拌器转动带动烧瓶内的搅拌子转动以实现非接触搅拌功能。

2 实验方法及实验系统的检验

最低可燃温度测量所需要的液体试样用量约为50 mL。每次实验前,需要对烧瓶与搅拌子进行清洗和烘干,然后倒入被测液体,开启磁力搅拌器,打开热风枪将玻璃烧瓶设置到待测的温度。当烧瓶内温度稳定后,关闭磁力搅拌器,静置30~60 s后进行点火。蒸气混合物是否可燃根据目测观察的方法进行判断。由于燃烧过程非常短暂,因此在实验中需要对燃烧过程进行录像,通过对录像的逐帧回放来判断是否可燃,其判断方法与ASTM E681标准中爆炸极限测量时是否可燃的判断方法相同,以点火中心处与火焰边界最大夹角大于 90° 作为可燃的判据。若在当前测试温度下成功点燃,则降低温度重新进行测量;若未成功点燃,则应升高温度重新进行测量,重新测试的温度与当前温度的差值不超过 $2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。每次成功点燃后,需要重新彻底清洗烧瓶。

当地大气压对最低可燃温度会产生影响,需要将其修正至标准大气压下的结果,修正公式为

$$T_{L,TL} = T_{li} + 0.25(101.3 - p) \quad (2)$$

式中: p 为当地大气压; T_{li} 为当地大气压下测量得到的最低可燃温度。实验中大气压的测量使用麦克传感器有限公司的MPM 4730型压力传感器,满量程精度为0.1%,由Keithley 2700数字多用表进行采集。根据式(2),由大气压测量不确定度所带来的最低可燃温度测量的不确定度为 $\pm 0.025\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对于闪点测量的重复性,大气压测量带来的误差完全可以忽略。

为验证本系统的可靠性和准确度,对ASTM E1232-07标准中给出的两种标准物质丙酸和邻苯二甲酸酐的最低可燃温度进行了测试,其中邻苯二甲酸酐在常温下为固体。表1为测试结果及标准中给出的实验值。丙酸的测量结果为 $48.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,邻苯二甲酸酐的测量结果为 $139.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,与标准值的偏差分别为 $0.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $-0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,通过表1可以看出,随着测量温度的变化,实验中所观测到的燃烧情况具有较好的规律性,可燃与不可燃的临界区域的温度区间不超过 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明了本系统的可靠性。

3 几种常见可燃液体最低可燃温度的实验研究

利用新研制的测量装置对几种常见可燃液体的最低可燃温度进行了实验研究,表2列出了最低可燃温度测量的实验结果,并将最低可燃温度与其闪

表 1 两种标准物质最低可燃温度测量的实验结果

可燃性物质	$T_{LTL}/^{\circ}\text{C}$		观察结果
	实验值	标准值	
丙酸	50.0	48.0	燃烧剧烈
	49.1		燃烧剧烈
	48.7		向上、向外传播
	48.4		仅向上传播
	48.0		不可燃
邻苯二甲基酸酐	140.6	140.0	非常剧烈
	140.0		燃烧剧烈
	139.5		向上、向外传播
	139.1		不可燃

点值进行了比较,表中液体的闪点值由本课题组开发的平衡杯闪点仪测量得出^[6]。由表 2 中最低可燃温度与闪点值的差别可以看出,本文所测量的液体的最低可燃温度均小于其闪点值,其中二甘醇的最低可燃温度与其闪点值的差别最大。由本文的测量结果可知,如果仅用闪点作为液体可燃性的判断指标,有可能会带来一定的安全隐患。从本文所测量的几种物质的最低可燃温度与闪点值的差别中未发现较为明显的规律性,因此对于可燃液体的最低可燃温度,通过实验测量是目前最为准确的方法。

表 2 几种常见可燃液体的最低可燃温度实验测量结果

液体	$T_{LTL}/^{\circ}\text{C}$	$T_{FP}/^{\circ}\text{C}$	$T_{LTL}-T_{FP}/^{\circ}\text{C}$
乙二醇	111.8	112.2	-0.4
1,2-丙二醇	97.5	99.5	-2.0
二甲基亚砷	80.2	80.4	-0.2
正己醇	59.6	60.4	-0.8
二甘醇	132.0	136.0	-4.0
正庚醇	69.8	72.0	-2.2
正丁醇	33.5	36.2	-2.7

与闪点测量相比,最低可燃温度的测量过程显得非常复杂,其测量所耗费的时间也远大于闪点的测量时间,因此目前还无法用最低可燃温度对闪点进行完全替代。此外,对于混合物,由于最低可燃温度测量容器的体积太大,在倒入有限体积的被测液体混合物的情况下,当烧瓶内的物质达到气-液相平衡时,烧瓶内现存的液体混合物的配比将可能与倒入前的配比发生较大的变化,另外由于加热时一部分蒸气与空气会从瓶内逸出,且逸出的物质无法进行定量计算,因此对于可燃性液体混合物,使用本装

置不能准确测量得出其最低可燃温度。

4 结 论

根据 ASTM E1232-07 标准,建立了一套可燃性物质最低可燃温度的实验测试系统,该系统适用于可燃性液体及固体纯质的实验研究。使用两种标准物质对实验系统的可靠性进行了验证。通过新研制的实验系统对几种常见可燃液体的最低可燃温度进行了实验研究,并将其与闪点的测量结果进行了比较,结果表明闪点测量具有一定的安全局限性。由于最低可燃温度测量需要耗费大量时间,因此最低可燃温度还无法完全取代闪点,但从实际安全角度出发,最低可燃温度是更为科学与可靠的。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 21775—2008 闪点的测定: 闭杯平衡法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[2] American Society of Testing and Materials. ASTM E1232-07 Standard test method for temperature limit of flammability of chemicals [S]. Philadelphia, USA: ASTM International, 2007.

[3] BRANDES E, MITU M, PAWEL D. The low explosion point: a good measure for explosion prevention; experiment and calculation for pure compounds and some mixtures [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2007, 20(4): 536-540.

[4] BRANDES E, MITU M, PAWEL D. Flash-point or lower explosion point: which one to choose for explosion-prevention [C/OL] // Proceedings of European Combustion Meeting. Louvain-la-Neuve, Belgium, 2005. [2013-11-05]. http://www.gfcombustion.asso.fr/ecm/2005/197_Pawel.pdf

[5] ROWLEY J. Flammability limits, flash points, and their consanguinity-critical analysis, experimental exploration, and prediction [D]. Provo, UT, USA: Brigham Young University, 2010.

[6] 张可, 孟现阳, 郭静文, 等. 平衡杯闪点仪的研制及二甲基亚砷水溶液闪点的实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2013, 34(11): 2001-2005.

ZHANG Ke, MENG Xianyang, GUO Jingwen, et al. Development of flash point tester based on equilibrium method and flash points of dimethyl sulfoxide aqueous solutions [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(11): 2001-2005.

(编辑 荆树蓉)