

PVC 燃烧时 HCl 的释放规律*

季春生 吕子安** 连晨舟 杨锐明 李定凯 徐旭常

(清华大学热能工程系 北京 100084)

摘 要 火灾中 PVC 燃烧后会产生大量 HCl 气体,危及人的生命安全.利用火灾烟气发生装置和红外傅立叶变换气体分析仪(FTIR)对 PVC 热解和燃烧时产生的烟气中的 HCl 气体浓度进行了实时在线的定量分析,结果表明 PVC 在受热升温后的热解阶段就会释放出大部分 HCl 气体,使得烟气毒性达到峰值.对于 PVC 燃烧产生的火灾,其烟气毒性最大工况发生在火焰出现之前.

关键词 PVC, FTIR, 燃烧, 烟气毒性

聚氯乙烯(PVC)是一种广泛应用的塑料制品.建筑和装修行业中常见的塑料门窗、塑料管材、各种装饰装修材料中都采用了大量 PVC 材料.PVC 中含有大量氯元素,纯 PVC 中氯元素的含量占其全部质量的 53.4%.当建筑物发生火灾时,建筑物中的 PVC 材料将会发生热解和燃烧现象,释放出大量 HCl 气体.这种气体属于粘膜窒息性有毒气体,浓度足够大时会导致呼吸困难、窒息甚至死亡,是建筑物火灾烟气中重要的毒害物质之一.

为了分析火灾烟气中 HCl 气体的生成规律,SAFIR 项目针对 HCl 气体易溶于水的特点,提出了相应的采样规范^[1].TOXFIRE 项目的研究结果表明,HCl 的释放与燃烧释热量关系密切,与环境中含氧量无关^[2].国内研究人员在垃圾焚烧过程的研究工作中,采用 TG-FTIR 联用对 PVC 热解动力学进行了研究,但内容局限于 PVC 失重特性、HCl 气体定性释放特性以及 HCl 释放总量,关于 HCl 气体浓度的实时在线定量检测结果鲜见报道^[3-6].由于火灾烟气中 HCl 气体浓度对于烟气毒性有至关重要的影响,本文利用自行研制的火灾烟气发生装置和 FTIR 对 PVC 热解和燃烧时产生的烟气中 HCl 气体浓度进行了在线定量检测,对 HCl 释放规律和对烟气毒性的影响进行了分析.

1 实验系统

实验中采用氮气与氧气混合供气,二者流量分别由两个质量流量控制器控制.为了模拟实际

火灾,实验中采用的燃烧气氛为模拟空气.混合气体通过进气舱进入燃烧室,燃烧室内采用红外石英灯对样品进行加热,加热中不断使用电子打火机进行点火,直至样品开始燃烧.试样燃烧产生的烟气经过净化后进入 FTIR 进行检测,实验系统如图 1 所示.

质量流量控制器和流量显示仪是由北京七星华创电子股份有限公司生产的 D07 系列和 D08 系列.流量控制器量程分别为 0~5 L/min 和 0~2 L/min,测量精度为 $\pm 2\%$ F.S.傅立叶变换红外分析仪是由 Nicolet 公司生产的 NEXUS609 型 FTIR 分析仪.气体池的温度设为 150℃.FTIR 的检测器是 MCT,气体池的体积为 200 mL,光程长 2 m,具体采样参数为分辨率 1 cm^{-1} 、扫描方式为双面双向、扫描次数为 32 次,光谱测量范围 4000~650 cm^{-1} ,增益 1.

实验旨在研究火灾中 HCl 气体的释放特性,因此采用了国际火灾研究中通用的材料表面接受的辐射热流密度作为燃烧工况的表征参数,而没有采用温度或者升温速率.使用的辐射加热热源为红外石英灯,其热惯性很小.具体实验参数和样品成分分析结果见表 1 和表 2.

Table 1 Experimental parameter

Sample	Mass (g)	Radiation heat flow density (kW/m^2)	Inlet gas rate (L/min)	Temperature of the heated sampling pipe (°C)	Sampling rate (L/min)
PVC	2.4	25	10	150	2

* 2004-04-29 收稿,2004-08-25 修稿;国家“九七三”重点基础研究资助项目(项目号 2001 CB409605);

** 通讯联系人, E-mail: luzian@tsinghua.edu.cn

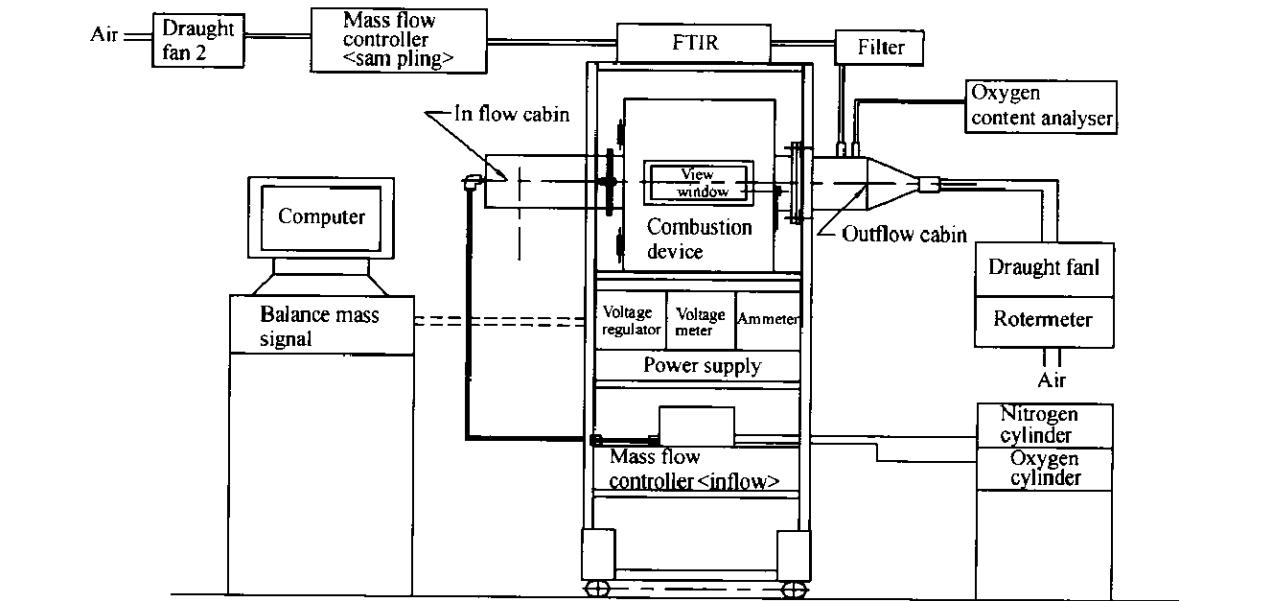


Fig. 1 System configuration

Table 2 Elementary analysis of PVC						
Element	C	H	N	S	Cl	O
Content(%)	42.545	5.555	0.30	0.30	49.465	1.405

2 气体浓度的检测方法

HCl 极易溶解于水,为了保证检测精度,需要采用合理的采样方法.实验发现,经过预老化的聚四氟乙烯管具有柔软、易于安装、对 HCl 吸附小的特点,对 HCl 定量检测影响较小,是最合适的管路材料.采样过程中需要对烟气进行除尘,去除烟气中的颗粒物和焦油.此外,为了防止烟气中的水蒸气冷凝在除尘装置及管路中,需对采样系统进行伴热,伴热温度为 150℃,与 FTIR 气体池温度一致.

利用 HCl 标准谱图,如图 2 所示,可以对烟气中 HCl 气体进行定性或者定量检测.为了深入了解 PVC 在热解和燃烧过程中各个不同阶段 HCl 的释放规律及其产生毒性的大小,必须对 HCl 浓度进行实时在线的定量检测.根据 Lambert-Beer 定律,吸光度和气体浓度成正比,但是在试验中发现许多气体的浓度和吸光度之间呈非线性关系,为了保证定量检测的精度,需要对 FTIR 进行标定.我们在 HCl 标准谱图中选择了 4 个波数段进行标定,分别测定后再取平均值,较好地保证了检测精度.标定时还应对标定时的压力进行记录,以便日后进行修正.标定时气体检测池温度为 150℃,与实验温度一致.此外,本文还对 CO、CO₂ 和水蒸气进行了定量分析,标定方法和检测方法不再赘述.

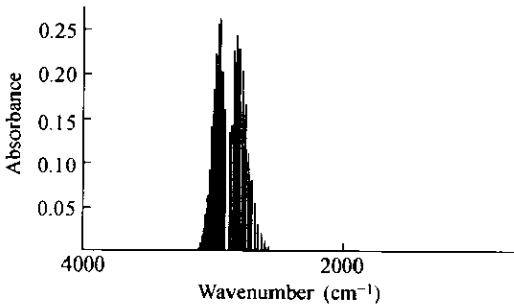


Fig. 2 The absorption spectrum of HCl

3 结果与讨论

由 FTIR 得到的总吸收光强如图 3 所示.实验过程中样品在 10.25 min 开始出现火焰,将实验过程分为两个阶段,7~10.25 min 之间无明火出现,为有氧热解过程,随后为有焰燃烧过程.样品受热 7 min 后开始释放出烟气,释放速率较大,吸收光强迅速达到第一个峰值.图 4 给出的定量分析结果表明,在这一过程中烟气中主要成分为 HCl、CO 和 CO₂,不存在 H₂O.图 5 给出的定性分析结果表明,此时烟气中还存在其他一些烃类物质,如苯、三十烷、乙烯、乙酸酐等.在 10.25 min 开始出现火焰以后,样品发生有焰燃烧现象,总吸收光强由于燃烧生成了大量烟气而再次急剧上升,在达到了第二个峰值以后开始下降至零;这一过程中,烟气中主要成分为 H₂O 和 CO₂,此外还发现了苯及咪唑(C₃H₄N₂)(图 6).

图 4 中给出的 HCl 浓度随时间变化的曲线表

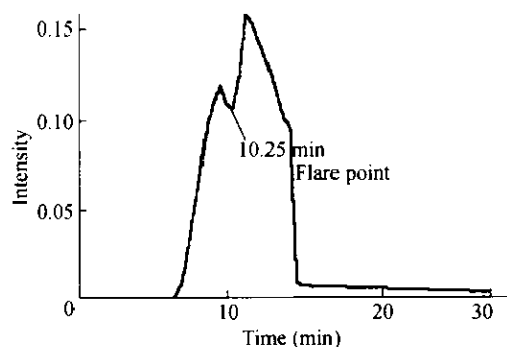


Fig. 3 The absorption light intensity graph of PVC

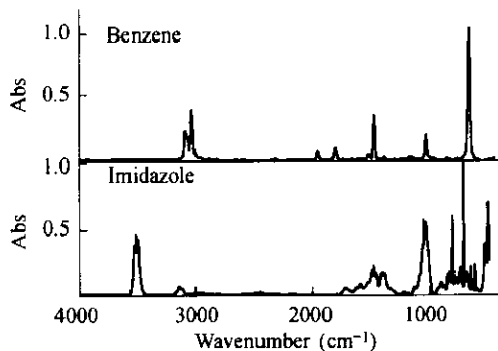
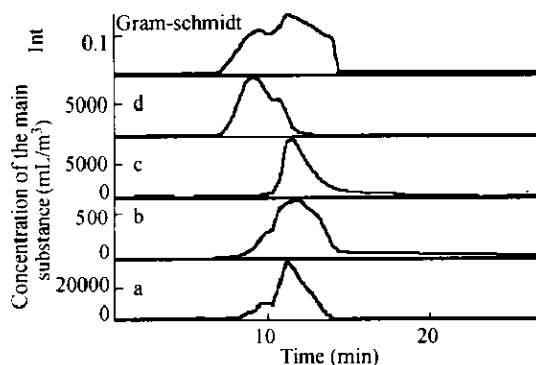


Fig. 6 The other main substances in combustion at 11.30 min

Fig. 4 The absorption light intensity graph and the concentration curve dizagrams of the main substances
a) CO₂; b) CO; c) H₂O; d) HCl

HCl 的生成量已经达到了总生成量的 77%), 增加的幅度十分有限. 随后, HCl 浓度迅速下降, 在 2 min 之内趋近于零.

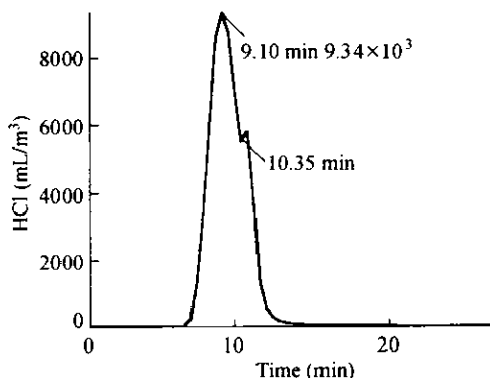
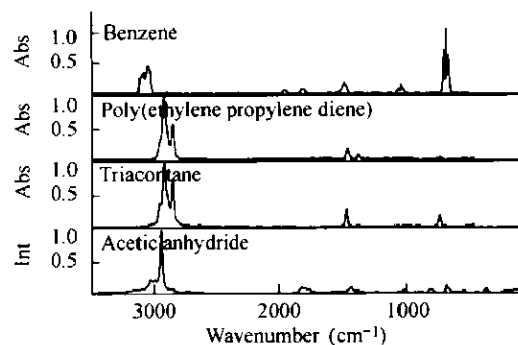
Fig. 7 The concentration cure diagram of the HCl
Wavenumber range: 2744.0 ~ 2755.0; 2768.0 ~ 2781.0; 2793.0 ~ 2802.0; 2814.0 ~ 2827.0; Base-line range: 2555.743 ~ 3121.275; Unit: cm⁻¹

Fig. 5 The main hydrocarbons in the thermal decomposition with oxygen at 9.1 min

明, HCl 浓度峰值出现在 9.1 min, 此时样品处于热解过程中, 尚未出现有焰燃烧现象. 图 4 表明, 总吸收光强第一个峰值出现的时间与 HCl 浓度峰值出现的时间相吻合, 其后虽然 CO 和 CO₂ 的浓度仍在不断增加, 但是由于 HCl 浓度迅速下降, 导致总吸收光强也随之迅速下降, 说明 HCl 是烟气中的最主要成分. 当 10.25 min 火焰出现的时候, 尽管会使得 HCl 浓度略有增加 (见图 7), 但由于此时样品中的 Cl 已经接近完全释放 (热解阶段中

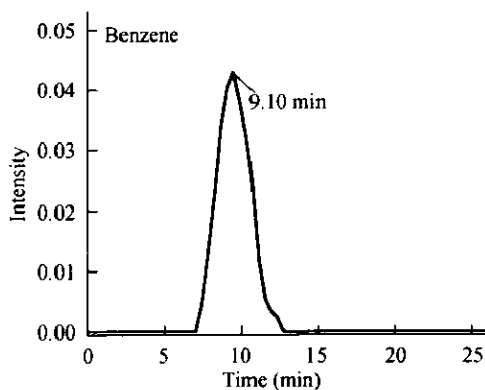
Fig. 8 The light intensity graph of benzene
Wavenumber range: 1034.0 ~ 1039.0; 1480.0 ~ 1485.0; 1800.0 ~ 1804.0; 1948.0 ~ 1952.0; Base-line range: 2555.743 ~ 3121.275; Unit: cm⁻¹

图 8 给出了实验过程中烟气中苯的吸光度随

时间的变化过程.图中结果表明,苯的浓度在样品受热 7 min 后开始迅速增加,并在 9.1 min 达到峰值,随后迅速下降,在大约 13 min 趋近于零.因此,苯的释放主要发生在 PVC 热解阶段.

综上所述,利用 FTIR 可以实现 PVC 热解和燃烧过程中 HCl 气体浓度的在线定量检测,由此可以对其产生的烟气毒性进行进一步定量描述,是研究高分子材料在火灾过程中产烟毒性的一个有效方法.

对于 PVC 材料,HCl 的生成主要为其热解产物.通常人们认为火灾烟气毒性的最大工况发生在轰燃现象之后,这一结论对于一氧化碳气体是适用的,但是通过在线观察 PVC 热解与燃烧过程中各种产物浓度-时间关系后发现,对于 PVC 燃烧所产生的火灾是完全不同的,其烟气毒性最大工况会发生在火焰出现之前,因此在 PVC 燃烧产生的火灾中更应该注意前期保护.

REFERENCES

- 1 Hakkarainen T, Mikkola E, Laperre J. Fire and Materials, 2000, 24: 101 ~ 113
- 2 Market F, Andersson B, Holmsted G. Scaling experiment to assess chemical warehouse fires. In: Wilhelmstr H, eds. 1st International ESMG-Symposium 2001. Nürnberg: ESMG GmbH, 2001. 323 ~ 335
- 3 Zhou Hu(周琥), Lu Jidong(陆继东), Zhou Haosheng(周浩生). J Huazhong Univ of Sci & Tech(华中理工大学学报), 2000, 28(9): 82 ~ 83
- 4 Jin Yuqi(金余其), Yan Jianhua(严建华), Chi Yong(池涌), Li Xiaodong(李晓东), Cen Kefa(岑可法). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2001, 29(4): 381 ~ 384
- 5 Wang Zhi(王志), Li Aimin(李爱民), Ba Dechun(巴德纯), Yao Wei(姚伟). Journal of Northeastern University(Natural Science)(东北大学学报(自然科学版)), 2002, 23(7): 711 ~ 714
- 6 Shen Jimin(沈吉敏), Xie Qiang(解强), Zhang Xiansheng(张宪生), Li Wei(厉伟). Journal of China University of Mining & Technology(中国矿业大学学报), 2003, 32(6): 717 ~ 721

THE RELEASE PATTERN OF HCl FROM THE COMBUSTION OF PVC

Ji Chunsheng, Lü Zian, LIAN Chenzhou, YANG Ruiming, LI Dingkai, XU Xuchang

(Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract When PVC is burning during fire, it will produce a lot of HCl that is harmful to human beings. As the concentration of HCl is the main criterion of the HCl toxicity, it is important to detect the HCl concentration during the PVC fire. A fire smoke releasing device and a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) were used to conduct a quantitative on-line analysis on the concentration of HCl in smokes of PVC in a burning process. The results showed that although the concentration of HCl increased slightly when the PVC was on fire, PVC released most of HCl (about 80 percents) before that in the stage of thermal degradation, and the smoke toxicity reached a peak value. The phenomena indicated that the release pattern of HCl is quite different from that of CO and CO₂. So when the fire is caused by the combustion of PVC, it must be noticed that the worst case will happen before the flame occurs.

Key words PVC, FTIR, Combustion, Smoke toxicity