

聚氯乙烯等温燃烧反应动力学

秦俊* 翁文国

(中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室 合肥 230026)

摘要 使用锥形量热仪研究了聚氯乙烯(PVC)薄板在不同温度下的燃烧反应,采用化学动力学法拟合了PVC燃烧过程中质量损失率与时间的单方程模型。结果显示,PVC在674~892℃燃烧时,合适的反应动力学方程为 $-\ln(1-a) = Ae^{-E/RT}t$,其中指前因子 A 为 0.7257 s^{-1} ,平均表观活化能 E 为 45.2 kJ/mol ,与温度的变化基本无关,计算结果与实验数据吻合较好。PVC在高温燃烧过程中, O_2 气主要消耗在碳氢化合物的氧化反应中,产物为 CO_2 和 CO ,其产率与反应温度基本无关。

关键词 PVC 燃烧反应 化学动力学

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2006)05-0471-05

采用化学动力学法研究物质的燃烧现象,是通过研究燃烧反应的机理确定燃烧反应的速度以及各种因素(浓度、温度等)对燃烧速度的影响,从而揭示燃烧现象的本质,更有效地控制化学反应速度,这在煤的高温热解及燃烧模型的研究中已得到广泛的应用^[1],近年来也应用于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的燃烧反应的动力学研究^[2]。作为城市固体废弃物中重要组成部分的聚氯乙烯的热解或燃烧动力学模型已进行了一系列的研究,如Danforth等^[3]根据链式理论研究了PVC在220~240℃的热解动力学,Troitskii等^[4]提出了用以描述PVC初始分解阶段HCl析出的数学模型,Wu等^[5]分别研究了PVC在高转化率以及在127~427℃范围内的热解动力学。但上述研究主要集中在低温度范围,关心的主要的问题是解氯。目前,建筑物的装修材料大量使用PVC材料,当发生火灾时,室内温度一般都超过目前所研究的温度范围,特别当室内火灾转化成轰燃时,室内温度可超过800℃^[1]。所以需要研究高温环境下的PVC燃烧反应的化学动力学。锥形量热仪被广泛应用于测量燃烧物质的热释放速率,还可测量有效燃烧热、质量损失率、点燃时间、烟气以及有毒气体的含量等^[6]。本文利用锥形量热仪研究了3 mm厚、100 mm×100 mm的聚氯乙烯(PVC)薄板在等温条件下的燃烧反应,采用化学动力学法拟合了PVC燃烧过程中质量损失率与时间的单方程速率模型,探讨了燃烧产物 CO_2 和 CO 的生成机理。

1 实验部分

用ISO5660型锥形量热仪记录PVC在空气中燃烧时试样质量、燃烧产物 CO_2 和 CO 浓度以及耗氧量随时间的变化曲线。锥形量热仪的实验间尺寸为0.6 m×0.6 m×0.7 m,燃烧产物收集后经排气管进入分析测试室,管路中安装抽气机并经实验间底部从环境中补充新鲜空气,空气的流量可以调节(本文采用24 L/s)。

将100 mm×100 mm×3 mm的PVC试样置于电子称重装置样品台上的样品盒中,试样四周和底部用锡纸包裹防止加热熔化后液滴下落。试样位于加热锥中心位置之下25 mm处。当加热锥达到预定辐射热流时把装有样品的盒放置在样品台上,同时启动自动点火装置和数据采集系统。每次实验前对仪器进行校正。本文采用的热辐射流量分别是30、50和70 kW/m²,所对应的温度值分别为674、800和892℃。

2005-07-01收稿,2005-09-03修回

国家重点基础研究专项经费(2001CB409600)、国家自然科学基金(50306024)资助项目

通讯联系人:秦俊,男,1953年生,教授;E-mail: qinjun@ustc.edu.cn;研究方向:火灾科学与技术

2 结果与讨论

2.1 反应机理函数 $g(a)$ 的拟合

在等温条件下,试样在燃烧前有一个快速升温过程,在燃烧中,由于热效应的产生,反应温度有一定程度的波动,使得 PVC 的燃烧反应非常复杂。这里我们忽略了 PVC 在等温燃烧过程中的温度波动,而把它视作一个固相反应,借鉴等温化学动力学的处理方法。对等温固相反应,其反应速率可表示为:

$$\frac{da}{dt} = Ae^{-E/RT}f(a)$$

(1)

式中质量损失率 $a=(m_0-m)/(m_0-m_\infty)$, m 、 m_0 、 m_∞ 分别是试样在 t 时刻的质量、初始质量和实验完成后质量, $f(a)$ 为微分形式的反应机理函数,上式转换可得:

$$\frac{da}{f(a)} = Ae^{-E/RT}dt$$

(2)

两边积分:

$$\int_0^a \frac{da}{f(a)} = \int_0^t Ae^{-E/RT}dt$$

(3)

设 $\int_0^a \frac{da}{f(a)} = g(a)$, 得到:

$$g(a) = Ae^{-E/RT}t$$

(4)

式中 $g(a)$ 是积分形式的反应机理函数。由式(4)的指前因子 A 和活化能 E 的值以及 $g(a)$ 的表达式,可以建立 $a \sim t$ 的关系式。

等温固相化学反应 $g(a)$ 的求解可以采用等温模型拟合法^[7~9]。即设计出一系列的标准曲线,根据微分热重数据来判别固体热分解所遵循的反应形式。其方法如下:

对一个固定的 a 值,如 $a=0.5$,式(4)可以写作:

$$g(0.5) = Ae^{-E/RT}t_{0.5}$$

(5)

这样由式(4)和式(5)可得:

$$\frac{g(a)}{g(0.5)} = \frac{Ae^{-E/RT}t}{Ae^{-E/RT}t_{0.5}}$$

(6)

对于等温固相反应来说,假定指前因子 A 和活化能 E 随反应的进行保持不变,由上式可得:

$$\frac{g(a)}{g(0.5)} = \frac{t}{t_{0.5}}$$

(7)

取一系列的 a 值,作 $a \sim t/t_{0.5}$ 的标准曲线,这些曲线既与动力学参数无关,又与升温速率无关,只与反应函数 $g(a)$ 有关。作不同反应函数 $g(a)$ 的 $a \sim t/t_{0.5}$ 曲线,然后与实验曲线对比,最为吻合的即为该反应所遵循的反应函数。根据几何因素和扩散因素或二者结合推导出来的常用的微分和积分形式的化学动力学函数 $f(a)$ 和 $g(a)$ 列于表 1^[10]。由于 PVC 的燃烧过程中产物种类繁多,涉及诸多反应,难以用一个清晰的物理和化学过程来描述它,因此本文建立宏观的化学动力学模型。

表 1 固相分解反应机理函数
Table 1 Classification of kinetic mechanism of solid degradation

No.	Function	Reaction model	$f(a)$	$g(a)$
1	Mampel power law		$4a^{3/4}$	$a^{1/4}$
2	Mampel power law		$3a^{2/3}$	$a^{1/3}$
3	Mampel power law		$2a^{1/2}$	$a^{1/2}$
4	Mampel power law		1	a
5	Parabola law	One-dimensional diffusion	$1/(2a)$	a^2
6	Valensi	Two-dimensional diffusion	$[-\ln(1-a)]^{-1}$	$a+(1-a)\ln(1-a)$
7	Ginstling-Broushstein	Three-dimensional diffusion	$3/2[(1-a)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(1-2a/3)-(1-a)^{2/3}$

续表 2

No.	Function	Reaction model	$f(a)$	$g(a)$
8	Avrami-Erofeev	$n=2$	$2(1-a)[- \ln(1-a)]^{1/2}$	$[- \ln(1-a)]^{1/2}$
9	Avrami-Erofeev	$n=3$	$3(1-a)[- \ln(1-a)]^{2/3}$	$[- \ln(1-a)]^{1/3}$
10	Avrami-Erofeev	$n=4$	$4(1-a)[- \ln(1-a)]^{3/4}$	$[- \ln(1-a)]^{1/4}$
11	Phase boundary reaction	Contraction cylinder	$2(1-a)^{1/2}$	$1-(1-a)^{1/2}$
12	Phase boundary reaction	Contraction sphere	$3(1-a)^{2/3}$	$1-(1-a)^{2/3}$
13	Chemical reaction	$n=1$	$1-a$	$- \ln(1-a)$
14	Chemical reaction	$n=1.5$	$(1-a)^{3/2}$	$2(1-a)^{-1/2}-1]$
15	Chemical reaction	$n=2$	$(1-a)^2$	$(1-a)^{-1}-1$

图 1 给出了 PVC 在不同温度下燃烧时的 $a \sim t/t_{0.5}$ 曲线,从表 1 中 15 个机理函数计算得到的 $a \sim t/t_{0.5}$ 理论曲线也同列于图中。由图 1 可见,当温度在 674 ~ 892 ℃ 范围内时,PVC 燃烧时 $a \sim t/t_{0.5}$ 曲线与表 1 中的 13 号曲线最为吻合,表明这个温度范围内 PVC 的燃烧反应的 $g(a)$ 形式为 $- \ln(1-a)$ 。

2.2 化学动力学参数 E 和 A 的求解

由式 (2) 和式 (6) 可得：

$$g(a) = k(T)t \tag{8}$$

将一系列不同的 a 和 t 值代入式 (8),式中 $g(a) = - \ln(1-a)$,作 $g(a) \sim t$ 曲线图,通过最小二乘法求得斜率 $k(T)$,然后对式 (2) 两边取对数,得：

$$\ln k(T) = \ln A - E/RT \tag{9}$$

假定指前因子 A 和活化能 E 不随温度发生变化,作不同温度下的 $\ln k(T) \sim 1/T$ 的曲线,通过斜率和截距可分别求得 A 和 E 。

由此得到 PVC 在 674、800 和 892 ℃ 时燃烧反应的速率常数 $k(T)$ 分别为 0.002 25、0.004 71 和

0.006 68 s⁻¹,线性相关系数 r 为 0.981 8 ~ 0.999 5。图 2 是 PVC 在不同温度下燃烧反应的 $\ln k(T) \sim 1/T$ 曲线,经最小二乘法分别算得其指前因子 $A = 0.725 7 \text{ s}^{-1}$,平均表观活化能 $E = 45.2 \text{ kJ/mol}$,线性相关系数 $r = 0.998 8$ 。由此可以得出,PVC 燃烧时 (947 ~ 1 165 K) 质量损失率 a 和时间 t 之间的化学动力学方程式：

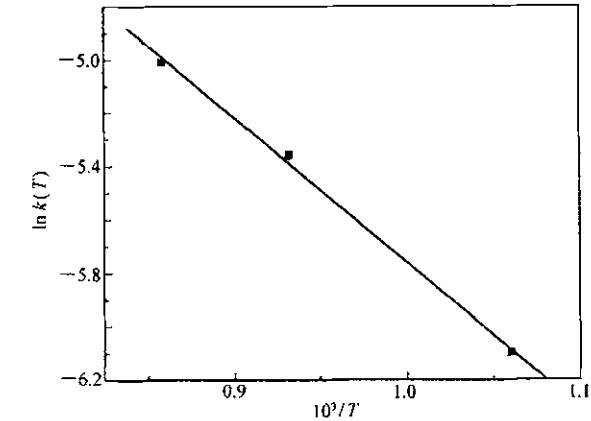


图 2 PVC 在不同温度下燃烧反应的 $\ln k(T) \sim 1/T$ 曲线
Fig. 2 The $\ln k(T) \sim 1/T$ curve of PVC combustion at different temperatures

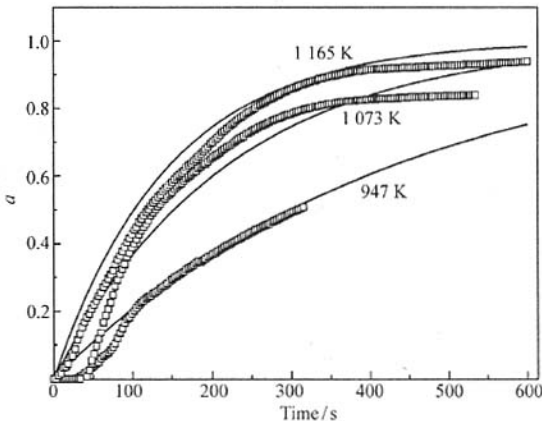


图 3 计算结果与实验结果的比较
Fig. 3 Comparison between (—) the calculated results with (□) the experimental data

$$-\ln(1-a) = 0.7257e^{-5438.56/T_t} \quad (10)$$

为了直观地显示所得到的动力学方程是否合理,图3是根据式(10)计算的PVC燃烧时 a 与 t 的关系曲线与燃烧反应实验数据的比较,可见理论计算与实验数据基本吻合,其间存在的一点差距,可能是PVC在燃烧过程中的热效应使反应温度有一定程度的波动。

2.3 CO_2 和 CO 的生成机理

图4给出了PVC在50和70 kW/m^2 的辐射热流(1073和1165 K的温度)下,其燃烧产物 CO_2 和 CO 的体积分数以及耗氧量随时间的变化。研究表明^[2-4],PVC在热解或燃烧过程中,可分为2~3个阶段,首先是解氯,同时生成苯、甲苯及其它碳氢化合物,然后是含碳化合物及部分无机助剂的高温分解。但实验中的PVC在高温燃烧过程中解氯和碳氢化合物的生成并不充分,更多的是碳氢化合物的燃烧。由图4可以看到,刚开始燃烧时, CO_2 生成速率急速上升,而后达到最高点后急速下降,说明这时还有碳氢化合物生成。

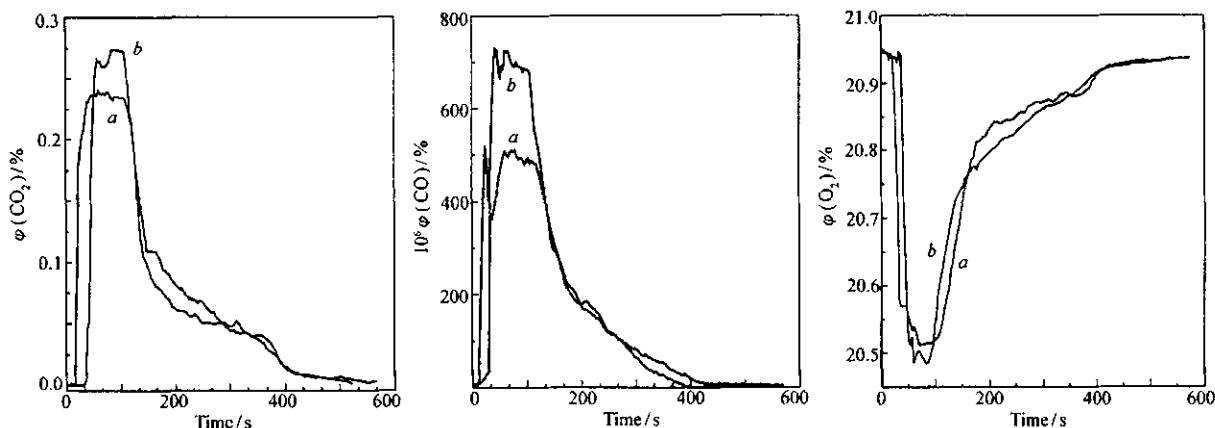


图4 PVC在不同温度下燃烧时生成的 CO_2 、 CO 和环境中 O_2 含量变化

Fig. 4 The concentrations of CO_2 , CO and O_2 of PVC combustion at different temperatures

a. 800 °C ; b. 892 °C

CO 的浓度曲线与 CO_2 极为相似,只是数值远小于 CO_2 。而 O_2 浓度曲线显示PVC刚开始燃烧时,空气中的氧含量由21.0%急速下降到20.48%,说明在此过程中反应较为剧烈。由图4还可看到, O_2 浓度曲线与 CO_2 和 CO 浓度曲线几乎完全对应,这进一步说明在PVC的高温燃烧过程中, O_2 气主要消耗在碳氢化合物的氧化反应中,其产物为 CO_2 和 CO 。PVC在50和70 kW/m^2 的辐射热流下(分别为800和892 °C)燃烧时 CO_2 和 CO 的平均产率分别为0.136 5、0.030 25(800 °C)和0.132 6、0.032 7 kg/kg (892 °C)。即不同温度燃烧时 CO_2 和 CO 的平均产率相差无几,说明 CO_2 和 CO 的产率与反应温度基本无关。

参 考 文 献

- 1 FU Wei-Biao(傅维镡),ZHANG Yong-Kang(张永康),WANG Qing-An(王清安). Combustion(燃烧学)[M]. Beijing(北京):Higher Education Press(高等教育出版社),1998
- 2 ZENG Wen-Ru(曾文茹),LI Shu-Fen(李疏芬),CHOW W K(周允基). Chin J Chem Phys(化学物理学报)[J], 2003, 16 317
- 3 Danforth J D,Takeuchi T. J Polym Sci[J],1973,11(9) 2 091
- 4 Troitskii B B,Troitskaya L S. J Polym Sci[J],1990,28(10) 2 695
- 5 Wu C H,Chang C Y,Hor J L, et al. Chem Eng[J],1994,72(4) 644
- 6 Babrauskas V,Grayson S J. Heat Release in Fire[M]. Elsevier Applied Science,1992
- 7 Letort M J. Chim Phys[J],1937,34 206
- 8 Brown M E,Dollimore D,Galwey A K. Reactions in the Solid State. Comprehensive Chemical Kinetics[M]. Elsevier: Amsterdam,1980,Vol.22

- 9 Vyazovkin S ,Dollimore D. *J Chem Inf Comput Sci* [J] ,1996 **36** #2
- 10 SHI Qi-Zhen(史启祯) ,ZHAO Feng-Qi(赵凤起) ,YAN Hai-Ke(阎海科) , *et al.* Thermal Analysis Kinetics and Thermodynamics(热分析动力学与热动力学 [M] . Xi'an(西安) Sciences and Technology of Shanxi Press(陕西科学技术出版社) 2001

Kinetics of PVC Isothermal Combustion

QIN Jun^{*} , WENG Wen-Guo

(State Key Laboratory of Fire Science ,University of Science and Technology of China ,Hefei 230026)

Abstract The burning behavior of 3 mm-thick PVC slabs(100 mm × 100 mm) at different temperatures was studied with a cone calorimeter. A single equation model of mass loss rate *vs* time was simulated with a chemical kinetic method. The fitted results suggest that for PVC burning within a temperature range of 674 ~ 892 °C , the reacting kinetic equation can be described as $-\ln(1-a) = Ae^{-E/RT}t$; where the pre-exponential factor *A* and the average activation energy *E* are about 0.7257 s^{-1} and 45.2 kJ/mol , respectively. The simulation results are in reasonably good agreement with the experimental data. In the combustion process of PVC , the oxidation of hydrocarbon is the main oxygen consumption reaction , and the products are CO₂ and CO , whose yields are both independent of the reaction temperature.

Keywords PVC , combustion , chemical kinetics

全国第八届科技考古学术讨论会 全国第九届考古与文物保护化学学术研讨会征文通知

经中国科技考古学会(筹)、中国化学会应用化学学会、西北大学和中国科学院研究生院协商 ,全国第八届科技考古学术讨论会和全国第九届考古与文物保护化学学术研讨会定于 2006 年 10 月 18 日 ~ 21 日联合在西北大学召开。

论文征集范围 1. 考古与文物保护化学的研究 2. 文物保护与修复新材料、新技术、新理论、新工艺的研究 3. 大型古建筑、土遗址保护规划与保护技术研究 4. 文物分析与文物鉴定的研究 5. 考古年代学研究 6. 地域考古学研究 7. 冶金考古和陶瓷考古 8. 环境考古学研究 9. 遥感和地球物理勘探技术在考古学中的应用 10. 生物考古和农业考古研究。

请您于 2006 年 5 月 30 日前将论文及论文摘要(附电子版)寄至西北大学文博学院刘成老师。摘要不超过 500 字 ,论文全文不超过 3000 字 ,并按正式出版格式打印(16 开 5 号 ,仿宋体)。

通讯地址 :陕西省 西安市 西北大学文博学院(邮编 :710069) ; 电话 (029)-88305216 ; 传真 : (029)-88302438 ; 电子信箱 liucheng@nwu.edu.cn。

中国科技考古学会(筹)
中国化学会应用化学学科委员会
西北大学文博学院
中国科学院研究生院