

用密闭小室测定建材 VOC 散发特性

曾海东, 张寅平, 王庆苑, 王新柯

(清华大学 建筑技术科学系, 北京 100084)

摘要: 建筑材料散发的有机挥发物(VOC)能影响室内空气品质,为研究建材 VOC 的散发情况,提出了一种测量建材 VOC 散发特性(初始 VOC 平均浓度、分离系数)和对流传质系数的方法。选取了几种常见建材(复合地板、大芯板、地板砖和地毯)的甲醛散发作为测试对象,在密闭不锈钢小室内测量建材的甲醛散发曲线,用穿孔萃取仪测量建材内甲醛的平均浓度,通过拟合测量结果可以得出建材的散发参数。测试方法和测量结果为建材的筛选和 VOC 散发性能评价提供了参考依据。

关键词: 装修装饰材料; 室内空气品质; 有机挥发物(VOC); 传质; 分离系数

中图分类号: TU 56 文献标识码: A
文章编号: 1000-0054(2004)06-0778-04

Measuring VOC emission characteristics of building materials in an airtight chamber

ZENG Haidong, ZHANG Yinping,
WANG Qingyuan, WANG Xinke

(Department of Building Science, Tsinghua University,
Beijing 100084, China)

Abstract: VOCs (volatile organic compounds) emitted from building materials can influence indoor air quality. This paper presents a method for measuring the VOC emission characteristics of building materials, including the average initial concentration, the partition coefficient and the convective mass transfer coefficient. The emission curves and average concentrations of formaldehyde emissions of some building materials (including plywood, particle board, PVC flooring and carpet) were measured using an airtight stainless chamber and perforation-extraction equipment. The experiment data can be used to guide the selection of building materials and for evaluating the emission characteristics of building materials.

Key words: decorating and refurbishing materials; indoor air quality; volatile organic compounds (VOC); mass transfer; partition coefficient

中国建材和装修业迅猛发展,大量装修、装饰材料被用于室内装修。现阶段中国市场上销售的很多建材都存在 VOC 散发问题。室内空气品质(IAQ)问题已成为当前建筑环境领域内一个研究热点问题。

许多学者对建材的散发特性进行了研究。Colombo 和 De Bortoli^[1~3]等人对木制品及粒子板进行了大量实验,通过实验数据回归分析,得到了描述有害物逐时散发特性的双指数模型,但此模型属于经验模型。Little^[4]等人建立了干材料 VOC 散发的解析模型,但模型中的假设还存在着局限。Yang^[5]等人利用数值方法求解了建材 VOC 散发特性,但数值方法费时费力,有时难以揭示本质。Xu 和 Zhang 等人^[6]改进了 Little 模型,得到了散发特性的量纲为一的规律,但其适用范围仍有一定限制。

在建材 VOC 散发检测方面提出了很多方法,如美国的 ASTM D5116-97^[7]、ASTM D6670-01^[8]等。对人造板甲醛释放量的测量,就有穿孔法、广口容器法、干燥器法、气体分析法、1 m³ 实验箱法、大型测试室法等国家级、行业级、企业级测试标准^[9]。但这些方法,都存在以下问题:测量周期较长,测量条件与室内真实环境有差别,有限时间的测量值模拟难以预测 VOC 的全程散发特性。

本文从基本的散发模型出发,提出了一种测量建材 VOC 散发特性参数的方法,并藉此对市场上较为常见的几种建材(复合地板、大芯板、地板砖和地毯)进行了甲醛释放量的测量。

1 测试原理

假设: 1) 测试建材在密闭塑料袋中放置 24 h

收稿日期: 2003-09-27
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50276033)
作者简介: 曾海东(1979-), 男(汉), 广西, 硕士研究生。
通讯联系人: 张寅平, 教授,
E-mail: zhangyp@mail. tsinghua. edu. cn

以上,空气中和建材内的 VOC 达到平衡,即建材不再向空气中释放 VOC, VOC 在建材中的初始分布是均匀的。此假设为实验验证(大约 5 h 后,密闭小室内的 VOC 浓度基本保持不变); 2) 平板状测试建材散发可近似为一维问题; 3) 因为建材的 VOC 散发是一个长期的过程,所以在密闭小室内建材的 VOC 散发量(散发时间 $t \leq 5$ h)只占建材所含 VOC 总量很小部分。

把一块建材平板放进一个密闭小室中,根据 VOC 质量守恒:

$$V \frac{dC_{\infty}(t)}{dt} = AE - S + Q_L[C_{in} - C_{\infty}(t)], \quad (1)$$

$$E = h_m[C_{as} - C_{\infty}(t)], \quad (2)$$

$$C_{ms} = KC_{as}; \quad (3)$$

初始条件为:

$$t = 0, \quad C_{\infty}(t) = C_{\infty 0}. \quad (4)$$

其中: V 为密闭小室内体积; $C_{\infty}(t)$ 为密闭小室中的瞬时 VOC 浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); $C_{\infty 0}$ 为密闭小室中的初始 VOC 浓度; t 为建材放入容器内时间; E 为建材的瞬时 VOC 散发量 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); S 为 VOC 汇的吸收率 ($\mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$); A 为建材散发表面积; Q_L 为密闭小室的漏气量 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); C_{in} 为渗透入小室的空气 VOC 浓度; h_m 为对流传质系数 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); C_{ms} 为建材表面处 VOC 浓度; K 为分离因数; C_{as} 为建材表面的空气中 VOC 浓度。

将式(2)、(3)代入式(1),若小室内无 VOC 汇(即 $S=0$),有

$$\frac{dC_{\infty}(t)}{dt} + \frac{h_m A + Q_L}{V} C_{\infty}(t) = \frac{h_m A}{V K} C_{ms} + \frac{Q_L C_{in}}{V}. \quad (5)$$

积分式(5),代入初始条件(4),整理后得

$$C_{\infty}(t) = \left[C_{\infty 0} - \frac{\frac{h_m A}{K} C_{ms} + Q_L C_{in}}{h_m A + Q_L} \right] \exp\left(-\frac{h_m A + Q_L}{V} t\right) + \frac{\frac{h_m A}{K} C_{ms} + Q_L C_{in}}{h_m A + Q_L}. \quad (6)$$

当漏气量 Q_L 可以忽略时,有

$$C_{\infty}(t) = \left(C_{\infty 0} - \frac{C_{ms}}{K} \right) \exp\left(-\frac{h_m A}{V} t\right) + \frac{C_{ms}}{K} = a \exp\left(-\frac{t}{b}\right) + c. \quad (7)$$

如果能测定密闭小室内 VOC 浓度随时间的变化情况,就能拟合出系数 a 、 b 和 c ($a = C_{\infty 0} - \frac{C_{ms}}{K}$;

$b = \frac{V}{h_m A}$; $c = \frac{C_{ms}}{K}$)。

基于假设(4),在建材放入密闭小室内一定时间后,建材内部 VOC 浓度梯度近似为 0,建材板内 VOC 平均浓度等于其表面浓度,即

$$\bar{C}_0 = C_{ms} = KC_{as}. \quad (8)$$

其中 $\bar{C}_0$ 为建材中 VOC 的平均浓度。

因此,只要测出放有建材的密闭小室内空气中 VOC 浓度的变化,以及此时建材内 VOC 的平均浓度 $\bar{C}_0$,就可以拟合计算出密闭小室内空气中 VOC 的初始浓度 $C_{\infty 0}$,分离因数 K 和对流传质系数 h_m 。

2 实验

该实验分为两个部分:密闭小室内 VOC 浓度变化的测量和建材内 VOC 平均浓度测量。

2.1 建材在密闭小室内的散发测量

为使所测建材的初始 VOC 分布均匀,实验所使用的测试建材均用铝箔封边,并在实验前用塑料袋密封放置暗处 24 h。

实验中所使用的密闭小室如图 1 所示。

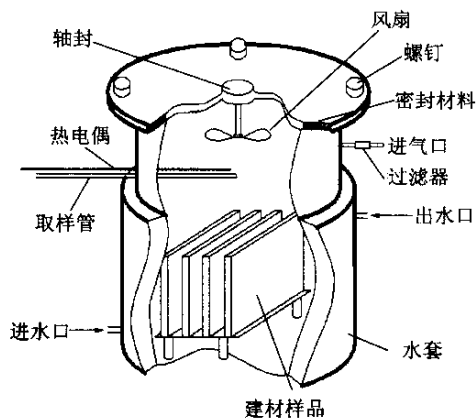


图 1 密闭小室测量装置图

密闭小室内腔直径为 394 mm,高 402 mm,内腔体积为 49 L。数块平板建材被放置到密闭小室内(见图 1),密闭小室顶部有一个直流风扇,用来产生类似室内空气流动环境,建材表面风速为 0.1~0.4 m/s;密闭小室外有一水套,其中通有恒温水,使密闭小室内的空气温度保持在 $(23.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$;实验中未对小室内空气的相对湿度进行控制,但是在实验期间测得小室内的相对湿度保持在 $60\% \pm 10\%$ 。热电偶用于测量小室内空气的温度,取样管用于抽取小室内的气体送至光声多组分气体分析仪,以测得室内空气中 VOCs 含量和监控小室内的相对湿度。

关上密闭小室的门开始计时,每隔 1 min 测量一次密闭小室内 VOC 浓度。

为了加强密闭小室的气密性,采取了以下措施:

1) 在密闭小室开口处用聚四氟乙烯垫做密封; 2) 对直流风扇电线出入口、热电偶和取样管进出口进行密封; 3) 检验后的气体(光声多组分气体分析仪不改变被分析气体的成分)被取样管送回密闭小室内。

为检验密闭小室的气密性,做了如图 2 所示的 3 组重复性实验。在密闭小室中滴入一定量的液体甲苯,测试出在密闭后 2 h 内小室内的甲苯浓度的变化情况。由此可计算出密闭小室的平均漏气量 $Q_L = 0.98 \text{ L/h}$, 即在 5 h 内,密闭小室的漏气量不超过其总体积的 10%, 因此实验中漏气量可以忽略不计。

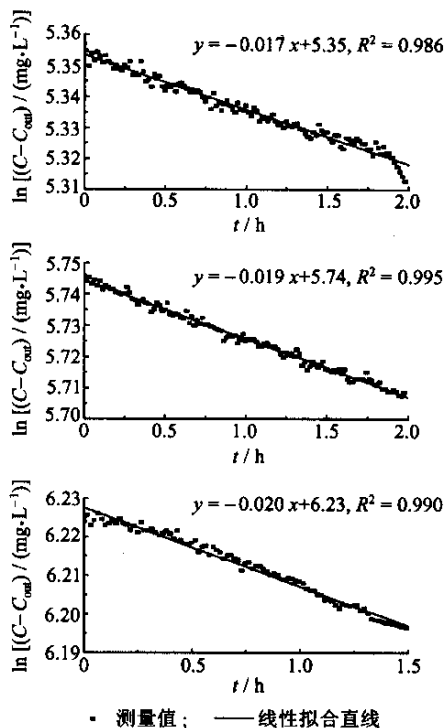


图 2 检漏实验中密闭小室内甲苯浓度的变化

2.2 建材内 VOC 平均浓度的测量

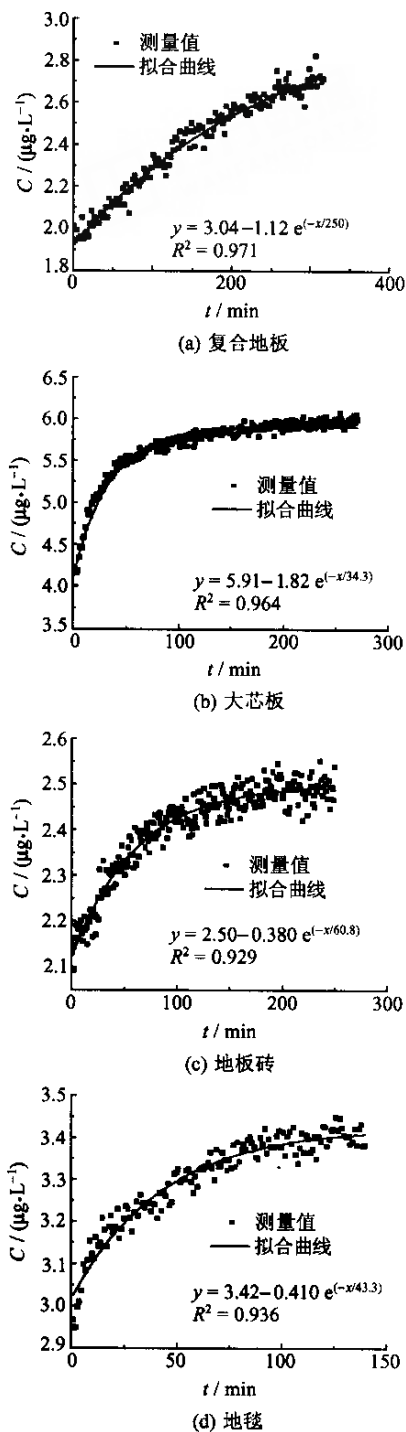
建材在密闭小室内做完散发测量后,应立即进行 VOC 平均浓度的测量,以避免材料内 VOC 的散发,影响实验精度。或用黑色塑料袋将材料密封,放置于 23°C 的恒温环境中,以备以后测试之用。

测量方法参见国家技术监督局于 2001 年 12 月颁布的包括人造板、涂料、壁纸等 10 项室内装饰装修材料有害物质限量的标准。

3 实验结果及分析

鉴于甲醛是室内 VOC 污染中的主要成分,本

实验选择甲醛为测试对象,测试了其在复合地板、大芯板、地板砖和地毯这 4 种干材料中的 $\bar{C}_0$ 、 K 和 h_m 。图 3 显示了这 4 种建材在密闭小室内的逐时散发曲线,以及测量数据拟合曲线。



$$x = t / \text{min}, y = C / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

图 3 小室中甲醛逐时浓度测量值及其拟合

测量干材料内甲醛含量的 3 种方法中,干燥器法和气候箱法耗时较长,且依赖于建材的散发参数和气流组织情况,为此,本实验选用萃取法。用萃取法测得 4 种建材内的甲醛含量后,结合图 3 中的拟

合结果,就可以计算出密闭小室中甲醛的初始浓度 $C_{\infty 0}$ 、分离因数 K 和对流传质系数 h_m 。测量和计算结果见表 1。

表 1 测量结果

建材	块数	长/mm	宽/mm	厚/mm	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\bar{C}_0/(\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$C_{\infty 0}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$K/10^3$	$h_m/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$
复合地板	3	200	160	7.90	946.4	29.9	1.92	9.85	1.03
大芯板	3	200	200	16.7	358.0	73.9	4.08	12.6	5.54
地板砖	4	300	150	1.20	1 797	43.5	2.12	17.5	2.13
地毯	3	180	170	5.60	376.6	13.1	3.00	3.83	6.19

总结上述 4 种材料的散发特性参数,对于甲醛而言,其初始浓度 $\bar{C}_0$ 的量级为 $10\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$,分离因数 K 的量级为 $10^3\sim 10^4$,对流传质系数 h_m 的量级为 $10^{-3}\text{ m}\cdot\text{s}$,与文献中的值相符。Little 在文[4]中用数值计算出地毯的 K 值的数量级是 10^3 ,Yang 等在文[5]中列举了两块细木板的散发参数的测量结果,其中 $\bar{C}_0$ 的量级是 $10\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, K 的值在 3 000 和 6 000 之间)。

4 结 论

本文提出的测量建材 VOC 散发参数的新方法,能够测量建材初始 VOC 平均浓度,分离系数 K 和对流传质系数。该方法设备简单,测试方便,精度可满足工程应用需要。它为建材的筛选和其 VOC 散发特性评价提供了有力手段。

参考文献 (References)

[1] Colombo A, De Bortoli M. Determination of volatile organic compounds form household products in small test chambers and comparison with headspace analysis [J]. *Indoor Air*, 1990, **51**(3): 599-604.

[2] Colombo A, De Bortoli M. Comparison of models used to estimate parameters of organic emissions from materials tested in small environmental chambers [J]. *Indoor Air*, 1992, **74**(2): 49-57.

[3] Colombo A. Chamber testing of organic emissions from building and furnishing materials [J]. *Sci Total Envir*, 1991, **117**: 237-249.

[4] Little J C, Hodgson A T, Gadgil A J. Modeling emissions of volatile organic compounds from new carpets [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**(2): 227-234.

[5] YANG Xudong, CHEN Qinyan, ZHANG Jianshun, et al. Numerical simulation of VOC emissions from dry materials [J]. *Building and Environment*, 2001, **36**(10): 1099-1107.

[6] XU Ying, ZHANG Yinping. An improved mass transfer based model for analyzing VOC emissions from building materials [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(18): 2497-2505.

[7] ASTM Standards D5116-97. Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/Products [S]. 1997.

[8] ASTM Standards D6670-01. Standard Practice for Full-Scale Chamber Determination of Volatile Organic Emissions from Indoor Materials/Products [S]. 2001.

[9] 周定国. 国外人造板甲醛散发研究现状 [J]. 世界林业研究, 1995, (5): 9-17.

ZHOU Dingguo. The present status of study on formaldehyde emission from wood-based panels in foreign countries [J]. *World Forestry Research*, 1995, (5): 9-17. (in Chinese)