

Influence of Flame Retardants on the Whole Process of Wood Combustion

Wenjun Zheng¹, Xiujuan Guo²

¹State Grid Zhejiang Beilun No.1 Power Generation Co., Ltd., Ningbo Zhejiang

²School of Civil and Transportation Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo Zhejiang

Email: happytu@126.com, guoxiujuan1130@126.com

Received: Jul. 23rd, 2020; accepted: Aug. 5th, 2020; published: Aug. 12th, 2020

Abstract

In order to fully investigate the influence of flame retardants on wood combustion, an experimental method was used in combination with a pyrolyzer coupled with chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS), a cone calorimeter test (CCT) and SEM. The whole process of wood combustion was studied with the addition of APP, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and H_3BO_3 . It was found that flame retardant efficiency should be evaluated by the comprehensive behaviors of pyrolysis, combustion and extinction stage. The existence of APP, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and H_3BO_3 , promotes the formation of furan compounds, and inhibits the formations of small-molecular-weight compounds (such as acetic acid) and phenols during Manchurian ash pyrolysis. As a result, the maximum heat release rate in the combustion stage decreases by 27.9%, 32.3% and 36.8% respectively, but the ignition time is shortened from the original 250s to 20 - 30 s. Due to the low concentration of flame retardant, its flame retardant effect is not ideal. However, it is found that the fiber structure of samples treated with flame retardant is not as damaged as the original sample observed from analysis of the residues. The debris structure of the residue from APP treated sample is bonded together. Among the three flame retardant, the effect of APP is the best after the whole combustion process analysis.

Keywords

Manchurian Ash (MA), Combustion, Pyrolysis, Extinction Stage, Flame Retardant

几种阻燃剂对木材燃烧全过程的影响研究

郑文军¹, 郭秀娟²

¹国电浙江北仑第一发电有限公司, 浙江 宁波

²宁波工程学院建交学院, 浙江 宁波

Email: happytu@126.com, guoxiujuan1130@126.com

收稿日期: 2020年7月23日; 录用日期: 2020年8月5日; 发布日期: 2020年8月12日

摘要

针对阻燃剂对木材燃烧全过程影响不明确的问题, 基于热裂解仪-色质联用分析仪、锥形热量仪和电镜的耦合开展了多聚磷酸铵(APP)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)和硼酸(H_3BO_3)对水曲柳燃烧全过程的影响分析。结果表明: 阻燃剂的阻燃效果是通过热裂解、燃烧和熄灭阶段的综合表现确定的。APP、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 H_3BO_3 的添加都促进了热裂解过程呋喃类物质的形成, 抑制了小分子产物如乙酸和酚类物质的形成, 导致燃烧阶段的最大热释放速率分别下降27.9%、32.3%和36.8%, 但着火时间却从原样的250 s缩短至20~30 s。由于阻燃剂的浓度较低, 其阻燃效果不太理想, 但从残渣的形态分析发现阻燃剂处理样品的燃烧残渣的纤维结构破坏没有水曲柳原样明显, 尤其是APP处理样品的残渣, 其碎片结构是粘结在一起, 阻燃效果最好。

关键词

水曲柳, 燃烧, 热裂解, 熄灭阶段, 阻燃剂

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

木材是最主要的几种建筑材料之一, 但因为其具有较高的可燃性, 所以在使用过程中应充分重视火灾安全性。通过木材燃烧过程机理的细化研究和添加阻燃剂是木材火灾安全研究中的重点。阻燃剂的使用非常多样性, 包括矿物质、卤化物、磷基、氨基以及其他新型阻燃剂等[1][2]。添加剂对阻燃剂阻燃效果的评价也是较为重要的分支[3]。Liu 等[4]发现在一种新型膨胀性阻燃剂的基础上添加少量蒙脱石可以显著强化其对聚丙烯的阻燃效果。木材阻燃效果的研究多集中于常规的磷系和硼系阻燃剂。磷酸二铵和硫酸铵的添加会促进纤维素热裂解过程不燃气体 H_2O 、 CO_2 和焦炭的形成, 抑制左旋葡聚糖的形成[5]。0%~20%浓度磷酸二铵的存在使得杉木热裂解产物焦炭和水的产量从 20%左右增加到 45%, 有机液体物质产量从 43%下降到 6% [6]。在 7 种常见木材的自然试验中也发现磷系阻燃剂的存在延长了其在低温情况下的着火时间[7]。硼酸和硼酸溶液对木材的良好阻燃效果也得到了证实[8][9]。

随着火灾安全意识的提高, 建筑材料防火安全方面的研究也取得了进步, 目前的多数研究都是针对塑料类材料进行的新阻燃剂开发[10][11]。由于木材本身结构和成分的复杂性, 关于木材类建筑材料的研究则较少, 有必要加强对木材类建筑材料火灾安全的深入研究。现有的一些研究中也是直接开展燃烧特性试验, 而忽略了木材组分和结构的详细表征[12]。本文选取了水曲柳木材, 从基本的原料结构和组分表征开始, 利用热裂解-色质联用分析仪结合锥形热量仪以及电镜对燃烧残渣的分析充分研究了阻燃剂木材燃烧过程的多位影响分析, 为木材类建筑材料的安全使用提供一些理论依据。

2. 试验原料与设备

2.1. 试验原料

水曲柳是被广泛使用的建筑材料之一, 燃烧试验选用尺寸为 $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$ 的木板, 而热裂解试验则选用粒径小于 3 mm 的木屑。水曲柳木板购于宁波当地一家家具厂, 木屑为此木板加工时的剩余物。经基础分析发现, 水曲柳样品中以碳元素为主, 其次是氧元素, 含有的纤维素、半纤维素和木质素的含量分别为

56.42%、25.64%和 13.47%，且纤维素以物质框架的形式存在；此外，挥发份的含量为 79.73%，固定碳含量为 14.59%，灰分含量极少，可忽略不计。水曲柳木板和木屑均存放于相对湿度 50%的调节箱中保存。

采用的三种基本阻燃剂为多聚磷酸铵(APP)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)和硼酸(H_3BO_3)，其中 APP 购买自中国国药试剂公司，后两者为化学纯试剂。原料预处理时采用浸泡的方法，将水曲柳样品分别浸泡于浓度为 5%的 APP 悬浊液和磷酸二氢铵以及硼酸水溶液中 3 小时，且不断搅拌。对比样品则浸泡于去离子水中 3 小时。最后将所有样品放置于 60℃马弗炉中干燥 5 小时。

2.2. 试验设备

多种试验设备用于分析阻燃剂对水曲柳燃烧过程的多位面影响，基于热裂解-色质联用分析仪(Py-GC/MS)(由美国 CDS 公司生产的 CDS5200 型热裂解仪和美国 Thermo Scientific 公司的 TraceDSQ 型色质联用仪组成)、锥形热量仪(CCT)(菲尼克 PX-07 型)和高倍电镜(美国 FEI 公司生产的型号为 SIRION-100 电镜)的试验数据可以分析阻燃剂对热裂解、燃烧和熄灭阶段的阻燃效果，通过几种测试手段的耦合获得燃烧全过程的变化规律。热裂解仪的初始温度是 300℃停留 0.2 s，然后以 10℃/ms 的温升速率加热至 782℃，对应锥形热量仪试验中 50 kW/m²的热流密度值。水曲柳木屑在热裂解仪中反应生成挥发份进入 GC/MS，其上配备了 30 m × 0.25 mm × 0.25 mm 安捷伦 DB-WAXetr 分析柱，炉内温度 40℃保持 1 小时后以 8℃/min 的温升速率升温至 240℃，并在 240℃保持 14 分钟。锥形热量仪以氧消耗原理为基础可以测定在定热流密度(50 kW/m²)下木材燃烧的相关数据。最后，利用高倍电镜对完全燃烧后收集的灰/残碳进行外观表征，辅助热裂解和燃烧过程数据，推演阻燃剂对木材全燃烧过程的影响机理。

3. 结果分析

3.1. 阻燃剂对热裂解过程的影响

热裂解是整个燃烧过程的初始阶段，起到集聚热量和挥发份为燃烧提供温度和反应物质的作用。添加阻燃剂前后水曲柳样品的热裂解产物分布如表 1 所以，产物种类基本相同，包括小分子产物、呋喃类物质、芳香烃、酚类物质和低聚糖类物质等，但在个别物质以及产量上存在明显差异。阻燃剂的添加促进了呋喃类物质如糠醛的生成，抑制了小分子产物和酚类物质的形成。添加 APP、磷酸二氢铵和硼酸后，小分子产物总量分别下降了 23.1%、43.5%和 10.6%，以乙酸为代表。APP 和磷酸二氢铵的影响规律接近，但磷酸二氢铵的效果更明显，而硼酸的影响则与磷酸盐类阻燃剂不同，虽然总体上抑制了小分子产物的形成，但对于大部分物质，如 CO₂、乙醛、环戊烯酮和 1-羟基-2-丙酮的形成都有促进作用，仅显著抑制了乙酸的生成。添加 APP、磷酸二氢铵和硼酸后，呋喃类物质总量分别提高了 127.6%、166.0%和 74.5%，以糠醛为代表；酚类物质的总量分别下降了 62.0%、87.2%和 59.0%。对于呋喃和酚类物质，磷酸二氢铵的影响强于 APP 强于硼酸。此外，APP 的添加对芳香烃的形成具有抑制作用，但磷酸二氢铵和和硼酸的存在则促进了其形成。磷酸盐类催化剂都促进了低聚糖类物质(左旋葡聚糖和脱水吡喃糖)的形成，这可能与其受热分解形成酸性组分从而催化纤维素裂解为低聚糖。此外，在磷酸盐的作用下还有少量的含 N 化合物形成，说明阻燃剂参与了部分组分的分解反应。

Table 1. Composition and yield of volatile released from MA samples pyrolysis (mass fraction, %)

表 1. 水曲柳样品热裂解挥发份的组成与产量(质量分数, %)

产物	未处理	APP	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	H_3BO_3
CO ₂	23.29	18.24	19.94	26.38
乙醛	1.32	0.94	0	2.41

Continued

1,2-环戊烯酮	1.75	0.64	0	2.46
2-羟基-3-甲基环戊烯酮	1	0	0	1.35
1-羟基-2-丙酮	4.42	0.84	0	1.35
乙酸	21.29	20.15	10.03	13.49
3-甲基呋喃	0	0	0.85	0.81
糠醛	4.05	11.65	14.45	7.93
5-羟甲基-糠醛	0	1.7	1.15	1.38
糠醇	2.44	1.69	0.58	1.02
苯	3.75	2.03	7.08	10.13
萘	1.01	0	1.93	2.93
甲苯	1.53	1.08	1.65	3.29
苯酚	0.97	0	0	2.64
2-甲氧基-苯酚	2.24	0	1.07	0
2-甲氧基-4-甲基-苯酚	1.78	0.57	0	0
2-甲氧基-4-乙基-苯酚	2.93	2.03	1.03	1.57
2, 6-二甲氧基苯酚	3.87	0	0	0
2-甲氧基-4-丙烯基苯酚	5.38	2.49	0.48	2.17
2, 6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚	2.95	2.55	0	1.87
脱水吡喃糖	0	1.12	1.58	0
左旋葡聚糖	0	11.73	19.66	0

3.2. 阻燃剂对燃烧过程的影响

在锥形热量仪中设定 50 kW/m^2 热流密度时, 水曲柳木板经过 250 s 后才点火成功, 然后快速燃烧释放大热量; 但阻燃剂处理后的样品则仅需 20~30s 的时间即点火成功, 这说明阻燃剂没有起到延长起火时间的作用。从 4 种样品的热释放速率变化曲线(如图 1 所示)可知, 未添加阻燃剂的样品其燃烧过程集中在 300~400 s 之间, 在 379 s 时获得最大热释放速率 433.5 kW/m^2 , 此后快速进入到熄灭阶段。相比于原样, 添加阻燃剂后的水曲柳木板在较短的时间内就开始燃烧, 燃烧持续时间长, 主要分为 3 个阶段, 其中以第一和第三阶段放热最多, 但都远低于未添加阻燃剂的样品。APP、磷酸二氢铵和硼酸的作用使得最大热释放速率分别下降 27.9%、32.3%和 36.8%, 且在 APP 的作用下燃烧过程的总热释放量下降了 3.6%, 而其他两种阻燃剂的添加都使得总热释放量增加了约 10%, APP 的效果较为明显。

结合三种阻燃剂对热裂解过程挥发份的影响分析燃烧过程可以发现 APP 和磷酸二氢铵对热裂解产物的影响规律相近, 但阻燃效果不同, 区别在于 APP 抑制了芳香烃的形成, 而磷酸二氢铵促进了芳香烃的生成。相比于磷酸二氢铵, APP 要吸收更多热量才会释放氨气生成磷酸, 且由于 APP 在高分子材料中的分散性差, 导致仅在木板表面存在一层阻燃剂保护层, 延迟了挥发份的大量释放, 促使燃烧强度减弱。阻燃效果不太理想的原因与其较少的添加量有关。而磷酸二氢铵是通过浸泡的方式渗透入木材内部的, 在吸热分解形成磷酸后诱导了水曲柳的催化热裂解反应, 使木材在较短的时间内生成了较多的芳香烃和糠醛, 挥发至高温区后在充足的氧气环境下快速燃烧, 释放了大量的热, 因此并没有起到阻燃效果, 反

而在一定程度上强化了整个燃烧过程。所以, 阻燃剂的添加量必须达到一定程度才可以形成足够的保护层以抑制挥发份的释放, 否则无法达到理想的阻燃效果。

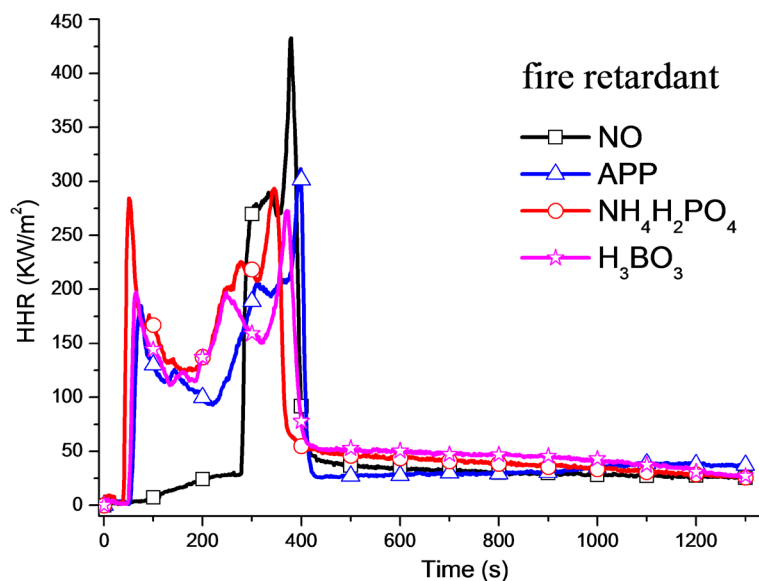


Figure 1. Heat release rate of MA treated with different fire retardants
图 1. 不同阻燃剂处理 MA 的热释放速率

燃烧过程中 CO 和 CO₂ 的释放如图 2 所示, 因 CO₂ 是完全燃烧的产物所以其变化趋势与热释放速率的变化趋势基本一致, 但 CO 的变化则完全不同。经阻燃剂处理样品的 CO 释放量都比较小, 在 500 s 之前的主要燃烧过程其产量变化与 CO₂ 相近, 即在大量物质燃烧时会因为氧气不足而有少量 CO 形成; 在 500 s 之后则出现了一个持续的 CO 析出过程, 说明在燃烬阶段也有少量可燃物在进行着不完全燃烧, 直至全部可燃物消耗完全, 形成灰/焦炭残渣。

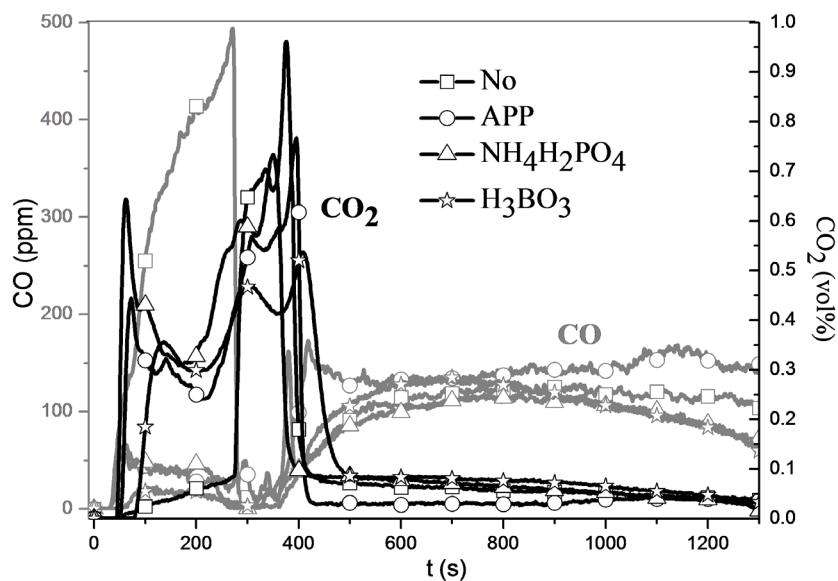


Figure 2. CO and CO₂ releases of MA treated with different fire retardants
图 2. 不同阻燃剂处理 MA 的 CO 和 CO₂ 释放

3.3. 阻燃剂对熄灭阶段的影响

通过燃烧残渣的外观形态分析发现, 水曲柳原样燃烧的最为充分, 失重率高达 99%, 最后形成了少量轻质灰分(图 3(a)); 相比于原样, 阻燃剂处理样品的失重率在 97%左右, 有结焦的痕迹存在, 其中 APP 处理样品的残渣为块状物(图 3(b)), 其他两种阻燃剂处理样品为粉末状(图 3(c)和图 3(d)), 这说明 APP 的存在利于燃烧过程焦炭的形成以延迟挥发份的释放。有研究表明 APP 处理后的松木材能够在初始不完全燃烧时形成膨胀硬质焦炭, 进而阻止物质内部可燃物继续分解形成大量挥发份, 从而抑制或延迟燃烧放热。

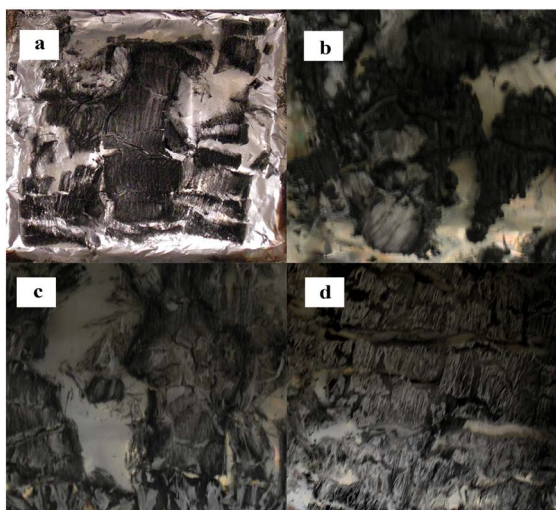


Figure 3. External morphology of residues from untreated MA (a), and MA treated with APP (b), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (c), and H_3BO_3 (d)
图 3. 残渣的外部形态, MA 原样(a), APP 处理样品(b), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 处理样品(c), H_3BO_3 处理样品(d)

为了进一步分析固体残渣的形成过程, 采用电镜对其进行了内部结构的分析。在 100 微米尺度下, 水曲柳原样的燃烧残渣已碎块化, 且比较分散; APP 处理后的水曲柳燃烧残渣碎化程度较原样高, 但多以微团的形式聚集, 分散度不高; 另外两种残渣的碎块化和分散度介于原样和 APP 处理样品之间。在 20 微米尺度下, 阻燃剂处理样品的内部结构差异不大, 仍保有原有的纤维结构, 如图 4 所示, 但水曲柳原样的碎片化程度较明显, 且在纤维壁上已经出现了清晰的一排排小孔, 这是纤维结构即将破碎成更下结构的趋势。

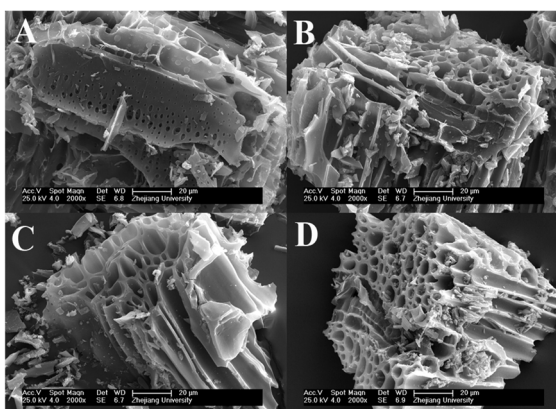


Figure 4. SEM picture of untreated MA (A), and MA treated with APP (B), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (C), and H_3BO_3 (D)
图 4. 残渣的 SEM 图片, MA 原样(A), APP 处理样品(B), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 处理样品(C), H_3BO_3 处理样品(D)

4. 结论

通过对水曲柳热裂解阶段、燃烧阶段和熄灭阶段的气体释放规律和残渣的表征可以综合地评价阻燃剂的阻燃效果。1) 阻燃剂的添加没有明显改变水曲柳热裂解的产物种类, 却促进了呋喃类物质的生成, 抑制了小分子产物和酚类物质的形成。添加 APP、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 H_3BO_3 后, 呋喃类物质总量分别提高了 127.6%、166.0%和 74.5%, 以糠醛为代表; 小分子产物总量分别下降了 23.1%、43.5%和 10.6%, 以乙酸为代表; 酚类物质的总量分别下降了 62.0%、87.2%和 59.0%。2) 添加阻燃剂后, 样品的着火时间缩短, APP、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 H_3BO_3 的存在使得燃烧阶段的最大热释放速率分别下降 27.9%、32.3%和 36.8%, 且在 APP 的作用下燃烧过程的总热释放量下降了 3.6%, 而其他两种阻燃剂的添加都使得总热释放量增加了约 10%。3) 磷系阻燃剂 APP 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 对热裂解主要产物的影响规律相同, 但在燃烧阶段的表现却不同, 可测的区别在于 APP 抑制了芳香烃的生成, 而 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 则促进了芳香烃的形成, 对应的 APP 处理样品残渣的焦炭化证据更明显, 说明二者的作用机理并不相同, 多聚磷酸盐吸热释放磷酸形成了更低的温度环境, 利于焦炭形成反应。4) APP 的添加虽然缩短了样品的着火时间, 但热释放速率和总热释放量都有所下降, 且在可燃物表面易形成焦炭层阻隔剩余物质的燃烧, 综合阻燃效果最好。

参考文献

- [1] Horrocks, A.R., Kandola, B.K., Davies, P.J., *et al.* (2005) Developments in Flame Retardant Textiles—A Review. *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 3-12. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.10.024>
- [2] Zhang, S. and Horrocks, A.R. (2003) A Review of Flame Retardant Polypropylene Fibres. *Progress in Polymer Science*, **28**, 1517-1538. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.10.024>
- [3] Zhan, J., Song, L., Nie, S., *et al.* (2009) Combustion Properties and Thermal Degradation Behavior of Polylactide with an Effective Intumescent Flame Retardant. *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 291-296. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.12.015>
- [4] Liu, Y., Wang, J.S., Deng, C.L., *et al.* (2010) The Synergistic Flame-Retardant Effect of O-MMT on the Intumescent Flame-Retardant PP/CA/APP Systems. *Polymers for Advanced Technologies*, **21**, 789-796. <https://doi.org/10.1002/pat.1502>
- [5] Statheropoulos, M. and Kyriakou, S.A. (2000) Quantitative Thermogravimetric-Mass Spectrometric Analysis for Monitoring the Effects of Fire Retardants on Cellulose Pyrolysis. *Analytica Chimica Acta*, **409**, 203-214. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00859-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00859-4)
- [6] Di Blasi, C., Branca, C. and Galgano, A. (2007) Effects of Diammonium Phosphate on the Yields and Composition of Products from Wood Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**, 430-438. <https://doi.org/10.1021/ie0612616>
- [7] Liodakis, S., Bakirtzis, D. and Dimitrakopoulos, A.P. (2003) Autoignition and Thermogravimetric Analysis of Forest Species Treated with Fire Retardants. *Thermochimica Acta*, **399**, 31-42. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00400-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00400-8)
- [8] Özçifçi, A. and Okçu, O. (2008) Impacts of Some Chemicals on Combustion Properties of Impregnated Laminated Veneer Lumber (LVL). *Journal of Materials Processing Technology*, **199**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.003>
- [9] Temiz, A., Gezer, E.D., Yildiz, U.C., *et al.* (2008) Combustion Properties of Alder (*Alnus glutinosa* L.) Gaertn. subsp. *barbata* (C.A. Mey) Yalt.) and Southern Pine (*Pinus sylvestris* L.) Wood Treated with Boron Compounds. *Construction and Building Materials*, **22**, 2165-2169. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.08.011>
- [10] Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexander, M., *et al.* (2009) New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites. *Materials Science and Engineering R*, **63**, 100-125. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>
- [11] Sergei, V.L. and Edward, D.W. (2004) Thermal Decomposition, Combustion and Flame-Retardancy of Epoxy Resins—A Review of the Recent Literature. *Polymer International*, **53**, 1901-1029. <https://doi.org/10.1002/pi.1473>
- [12] Guo, B., Liu, Y., Zhang, Q., *et al.* (2017) Efficient Flame-Retardant and Smoke-Suppression Properties of Mg-Al-Layered Double-Hydroxide Nanostructures on Wood Substrate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 23039-23047. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06803>