

相对湿度对刨花板 VOCs 释放特性的影响

曹连英<sup>1</sup>  沈  隽<sup>2</sup>  王敬贤<sup>2</sup>  沈熙为<sup>2</sup>

(1 东北林业大学理学院  2 东北林业大学材料科学与工程学院)

**摘要:**为研究 VOCs 释放参数在建材 VOCs 释放机理中的作用,基于开放小室测定刨花板 VOCs 散发特性(刨花板内初始 VOCs 平均质量浓度、分离系数)和对流传质系数,先估计出刨花板的释放参数,再进一步讨论相对湿度对刨花板材释放参数的影响。结果表明:相对湿度对刨花板板材内的初始 VOCs 质量浓度有显著影响,对其对流传质系数影响较显著,对分离系数的影响因板材而异。

**关键词:**相对湿度;散发模型;对流传质系数;分离系数

中图分类号:TS653.5    文献标志码:A    文章编号:1000-1522(2013)03-0149-05

CAO Lian-ying<sup>1</sup>; SHEN Jun<sup>2</sup>; WANG Jing-xian<sup>2</sup>; SHEN Xi-wei<sup>2</sup>. **Effects of relative humidity on VOCs emission characteristics of particle board.** *Journal of Beijing Forestry University* (2013)**35**(3) 149-153[ Ch,12 ref. ]

1 College of Science, Northeast Forestry University, Harbin, 150040, P. R. China;  
2 College of Materials Science and Technology, Northeast Forestry University, Harbin, 150040, P. R. China.

By using a small ventilated chamber, a new method was presented to measure the parameters of VOCs emission from the particle board (the average initial concentration and the partition coefficient) and the convective mass transfer coefficient. The emission parameters of particle board P1 to P4 from northeastern China were estimated, and the relationships between VOCs emission characteristics of particle board and relative humidity were discussed. It is concluded that there are significant influences on average initial concentration of particle board and partial influences on the convective mass transfer coefficient, whereas there are different influences on the partition coefficient about different relative humidity. The results are useful for evaluating the indoor air quality under different environmental conditions and controlling the indoor concentration of VOCs.

**Key words**  relative humidity; emission modeling; mass transfer coefficient; partition coefficient

近年来发展起来的建筑材料 VOCs 释放传质模型<sup>[1-3]</sup>是基于传质理论建立的,模型中每个参数都有一定的物理意义,对于研究建材 VOCs 的释放机理具有重要作用。模型中参数(初始 VOCs 平均质量浓度、分离系数和对流传质系数等)除了受建筑材料的生产工艺、板材密度、施胶量的影响,也受环境因素诸如温度<sup>[4-7]</sup>、相对湿度<sup>[7-8]</sup>等条件的影响。秦华鹏等<sup>[9]</sup>研究了相对湿度对板材中甲醛释放参

数的影响,而相对湿度对 VOCs 释放特性参数影响的研究较少。本文将初步研究环境湿度对刨花板 VOCs 释放参数初始 VOCs 平均质量浓度、分离系数和对流传质系数的影响。

1 测试原理

被测试的刨花板在密闭塑料袋中放置 24 h 以上,使试材内初始(测试计时开始时刻) VOCs 释放

收稿日期: 2012-08-03  修回日期: 2012-11-12  
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31070488)、哈尔滨市科技创新人才研究专项(2010RFXXS023)。  
第一作者: 曹连英, 博士生, 副教授。主要研究方向: 数学模型、建筑材料中 VOCs 释放特性。Email: zcly200153@sohu.com  地址: 150040 黑龙江省哈尔滨市和兴路 26 号东北林业大学理学院。  
责任作者: 沈隽, 博士, 教授。主要研究方向: 刨花板生产工艺、木材加工企业环境保护、绿色产品环境监测与控制。Email: shenjunnr@126.com  地址: 150040 黑龙江省哈尔滨市和兴路 26 号东北林业大学材料科学与工程学院。  
本刊网址: http://journal.bjfu.edu.cn

质量浓度达到均匀。刨花板板材较薄,且板材周围用铝胶带封边,所以板材的 VOCs 散发面为平板的上下表面;又 VOCs 扩散动力为浓度差,浓度梯度方向垂直于平板上下表面,因此平板状测试刨花板 VOCs 可以近似为一维问题。假设实验小室内无任何 VOCs 吸附物,同时也无其他 VOCs 释放源。测试材料——刨花板的双面 VOCs 散发过程<sup>[1-4]</sup>可被描述为:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = 0, \quad x=0, \quad 0 \leq t \leq T \quad (2)$$

$$-D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=\pm l} = h_m (C_{as} - C_\infty) \quad (3)$$

$$C(x,t) = C_0, \quad t=0, \quad -l \leq x \leq l \quad (4)$$

$$C(x,t) = KC_{as}(t), \quad x = \pm l \quad (5)$$

$$V \frac{dC_\infty(t)}{dt} = -AD \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\pm l} - Q(C_\infty(t) - C_{in}) \quad (6)$$

$$C_\infty(t) = C_{in}, \quad t=0 \quad (7)$$

式中:  $C(x,t)$  为随时间变化的刨花板内 VOCs 质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $x$  为到板材中心层的厚度,  $\text{m}$ ;  $t$  为试材放入小室内的测试时间,  $\text{h}$ ;  $D$  为板材内 VOCs 扩散系数,  $\text{m}^2/\text{h}$ , 它与刨花板板材密度、孔隙结构、施胶量以及实验环境(如温度、湿度)等有密切关系,本文为简化研究,视刨花板为均质材料,即在同一块板材中各点处的扩散系数  $D$  相同;  $h_m$  为对流传质系数,  $\text{m}/\text{h}$ ;  $C_{as}$  为板材与空气界面层中的 VOCs 质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $C_\infty(t)$  为小室内的瞬时 VOCs 质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $C_0$  为实验初始时刻试材内 VOCs 的平均质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $2l$  为板材厚度,这里  $l$  为板材 VOCs 单侧释放厚度,  $\text{m}$ ;  $K$  为分离系数;  $V$  为实验小室体积,  $\text{m}^3$ ;  $A$  为小室内建材 VOCs 散发总表面积(单侧面积的 2 倍),  $\text{m}^2$ ;  $Q$  为室内与室外的空气交换速率,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;  $C_{in}$  进入小室空气中的 VOCs 质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

本文采用积分近似方法将问题简化,获得研究方法。将式(1)两端在  $[0, l]$  上对  $x$  进行积分,有

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_0^l C(x,t) dx &= D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0}^{x=l} = \\ &= -h_m (C_{as}(t) - C_\infty(t)) = -h_m \left( \frac{C(l,t)}{K} - C_\infty \right) \end{aligned} \quad (8)$$

若记  $\bar{C}(t)$  为  $t$  时刻试材内 VOCs 的平均质量浓度,则  $\bar{C}(t) = \frac{1}{l} \int_0^l C(x,t) dx$ 。因实验刨花板为市面购置建材,已经过一段时间的 VOCs 释放,释放逐渐趋于稳定状态,板材内部 VOCs 浓度差缩小,且板材厚度较小,

为估计初始 VOCs 平均质量浓度、分离系数和对流传质系数,不妨假设  $\bar{C}(t) \approx C(l,t)$  代入式(8),得

$$\frac{d\bar{C}(t)}{dt} = -\frac{h_m}{l} \left( \frac{\bar{C}(t)}{K} - C_\infty(t) \right) \quad (9)$$

于是模型可简化为线性微分方程组如下:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{C}(t)}{dt} = -\frac{h_m}{lK} \bar{C}(t) + \frac{h_m}{l} C_\infty(t) \\ \frac{dC_\infty(t)}{dt} = \frac{Lh_m}{K} \bar{C}(t) - (Lh_m + N) C_\infty(t) + NC_{in} \end{cases} \quad (10)$$

初始条件为  $\bar{C}(t) = C_0$ 、 $C_\infty(t) = C_{in}$ 、 $t=0$ , 其中:  $L = \frac{A}{V}$  为承载率,  $\text{m}^{-1}$ ;  $N = \frac{Q}{V}$  为气体交换系数,  $\text{h}^{-1}$ 。

解微分方程组(10),得实验小室内刨花板释放的逐时 VOCs 质量浓度函数

$$C_\infty(t) = C_{in} + ae^{-bt} - ae^{-dt} \quad (11)$$

$$\text{式中: } a = \frac{Lh_m \left( \frac{C_0}{K} - C_{in} \right)}{\sqrt{\Delta}}, \quad b = \frac{\sigma - \sqrt{\Delta}}{2}, \quad d = \frac{\sigma + \sqrt{\Delta}}{2}。$$

其中  $a$  的单位为  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $b$ 、 $d$  的单位为  $\text{h}^{-1}$ 。  $\sigma = Lh_m + N + \frac{h_m}{lK}$ ,  $\Delta = \sigma^2 - \frac{4h_m N}{lK}$ 。

由  $a$ 、 $b$ 、 $d$  可得 VOCs 释放参数  $C_0$ 、 $K$ 、 $h_m$  的计算式如下:

$$C_0 = \left( \frac{a(d-b)}{Lh_m} + C_{in} \right) K \quad (12)$$

$$K = \frac{N}{lL} \left( \frac{b+d-N}{bd} - \frac{1}{N} \right) \quad (13)$$

$$h_m = \frac{1}{L} \left( b+d-N - \frac{bd}{N} \right) \quad (14)$$

当系数  $a$ 、 $b$ 、 $d$  已知时,由式(12~14)即可得估计板材 VOCs 释放参数  $C_0$ 、 $K$ 、 $h_m$ 。

## 2 材料与方法

### 2.1 设备与材料

实验设备与仪器有: PGM-7240 手持式 VOC 气体检测仪; 刨花板有机挥发气体采集装置, 容积为  $0.09 \text{ m}^3$  实验小室, 该装置集空气净化装置、空气置换装置、温湿度控制装置于一身。实验材料为不同厂家生产的刨花板, 分别记为 P1、P2、P3 和 P4。用开放实验小室进行 VOCs 释放测定。每种刨花板被裁成规格为  $0.23 \text{ mm} \times 0.22 \text{ mm}$  的试样。刨花板 P1 ~ P3 板材厚度为  $16 \text{ mm}$ , P4 板材厚度为  $18 \text{ mm}$ 。

### 2.2 数据采集

开放实验小室体积为  $0.09 \text{ m}^3$ , 将试样用铝胶带封边, 使双面暴露面积为  $210 \text{ mm} \times 220 \text{ mm} \times 2 = 0.09 \text{ m}^2$ , 实验小室承载率为  $L = A/V = 1.0 \text{ m}^{-1}$ , 小室

内气体交换速率为 $(1.0 \pm 0.05) \text{ h}^{-1}$ 。将试样平放于实验小室中间位置,进行双面释放测试;温度设置保持在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度设置分别为30%、45%、60%、75%。实验前调整实验小室内的环境温度和相对湿度至稳定并运行1 h,要求实验小室内背景VOCs质量浓度 $<10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。然后定期通过采样系统采样,测试出即时的VOCs质量浓度。前1 h每隔15 min测1次,测5 min,取5 min内数值的平均值作为该点的VOCs质量浓度值。第2~4 h每隔30 min测1次,之后随质量浓度变化幅度的减小,测量时间间隔延长,测试时间持续46 h。实验小室测试1块

试样后,采样管道以及实验小室内部会有前一块样品所释放的VOCs蓄积。在进行下一块试样测试前,进行去离子清洗,并用风机吹干,在空载下运行,直到背景浓度达到做样要求,各项条件稳定。实验小室内的空气置换装置对进入小室的空气进行净化,使进入小室的空气为洁净空气,即 $C_{\text{in}}=0$ 。

3 结果与分析

3.1 数据处理

从图1可以看出,相对湿度升高会增强刨花板的VOCs释放。

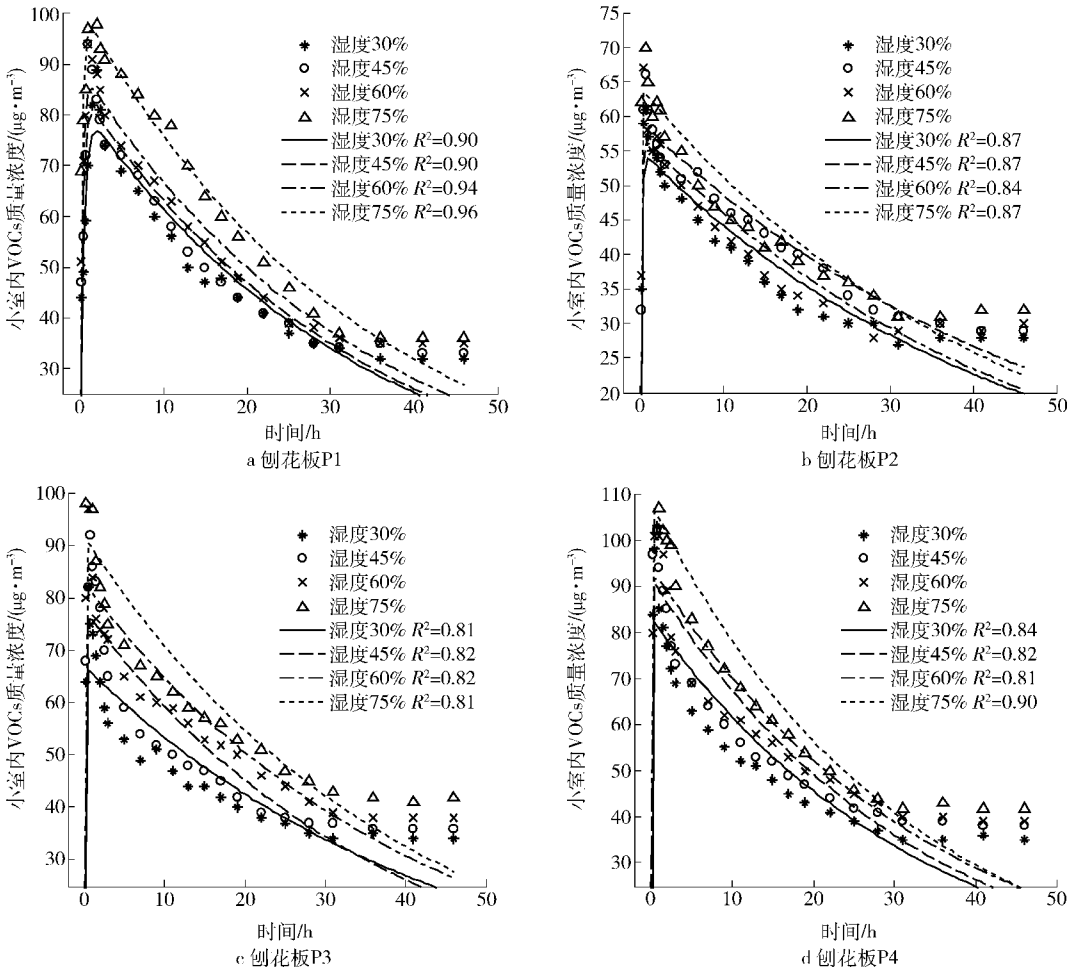


图1 开放小室中VOCs逐时质量浓度测量值及本模型释放曲线

Fig.1 Measurement values of formaldehyde concentration in small ventilated chamber and emissions models

基于刨花板P1~P4在开放小室释放质量浓度数据,用小室内VOCs质量浓度函数式(9)对其进行非线性拟合,拟合参数 $a$ 、 $b$ 、 $d$ 满足平差函数,即最小二乘函数

$$f(a,b,d)=\sum_{i=1}^n(C_{\text{in}}+ae^{-bt_i}-ae^{-dt_i}-\hat{C}_i)^2\tag{15}$$

在约束条件 $b+d\geq N$ 下达到最小, $\hat{C}_i$ 为*i*时刻

测量的实验小室内VOCs质量浓度。应用Matlab编程,获得拟合参数 $a$ 、 $b$ 、 $d$ 的值,结果见表1。

利用公式(12)~(14)及表1中参数 $a$ 、 $b$ 、 $d$ 的值,可计算刨花板P1、P2、P3和P4VOCs释放特性参数 $C_0$ 、 $K$ 、 $h_m$ ,其估计值见表2。

3.2 相对湿度对释放特性参数的影响

对刨花板P1、P3和P4VOCs释放数据进行分析,可以看出当相对湿度升高时刨花板VOCs释放

表 1 刨花板在不同相对湿度条件下的拟合参数  $a$ 、 $b$ 、 $d$

Tab.1 Fitting parameters  $a$ ,  $b$  and  $d$  of particle board under varied humidity conditions

刨花板	相对湿度/%	$a/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$b/\text{h}^{-1}$	$d/\text{h}^{-1}$
P1	30	82.64	0.029 61	2.22
	45	85.06	0.029 64	3.03
	60	89.43	0.029 07	3.56
	75	101.00	0.028 95	3.78
P2	30	55.23	0.022 21	5.46
	45	59.34	0.019 93	4.62
	60	57.57	0.022 46	5.88
	75	64.29	0.022 74	15.53
P3	30	67.02	0.022 70	14.52
	45	77.83	0.027 21	9.29
	60	82.90	0.024 74	15.50
	75	91.77	0.025 88	95.33
P4	30	83.43	0.030 16	69.83
	45	92.11	0.031 25	89.95
	60	94.29	0.029 51	8.82
	75	108.10	0.032 40	90.72

表 2 刨花板在不同湿度条件下的释放特性参数  $C_0$ 、 $K$ 、 $h_m$

Tab.2 Emission characteristic parameters  $C_0$ ,  $K$  and  $h_m$  of particle bard under different humidity conditions

刨花板	相对湿度/%	$C_0/(\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$K/10^3$	$h_m/(10^{-3}\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
P1	30	344.22	2.252 1	0.33
	45	355.21	2.741 7	0.55
	60	381.41	3.003 5	0.69
	75	434.47	3.084 5	0.75
P2	30	309.57	4.494 8	1.20
	45	370.57	4.816 4	1.00
	60	319.18	4.515 7	1.30
	75	352.88	5.026 0	3.90
P3	30	368.48	5.011 0	3.70
	45	356.50	3.987 6	2.20
	60	418.19	4.609 6	3.90
	75	443.13	4.655 6	25.50
P4	30	307.23	3.521 8	18.50
	45	327.39	3.406 2	23.90
	60	353.83	3.239 8	21.00
	75	370.58	3.281 7	24.10

加剧,实验小室内 VOCs 质量浓度明显升高,用模型确定的小室内 VOCs 质量浓度函数拟合效果良好。刨花板 P2 的 VOCs 释放数据与其他刨花板略有不同,

相对湿度为 45% 时小室内 VOCs 质量浓度在 3 ~ 22 h 内高于相对湿度为 60% 时的 VOCs 质量浓度,但在释放初期和稳定期仍遵循随相对湿度升高、VOCs 释放量增加的规律。

由表 2 可知:同一种板材(在同一刨花板板材裁下的几块试样做不同相对湿度试验)在不同相对湿度下释放特性参数取值明显不同,说明其与相对湿度有一定的关系。在其他实验条件相同时,同一相对湿度下不同厂家生产的刨花板释放参数也不相同。这进一步说明释放特性参数是刨花板的一个综合指标参数,不仅与实验条件温度、相对湿度等有关,还与板材综合指标——刨花树种、板材密度、含胶量、胶黏剂种类、含水率及生产工艺等有关。

单位面积板材瞬时散发速率为

$$\dot{m}(t)=-D\left.\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right|_{x=l}=h_m\left(\frac{\bar{C}(t)}{K}-C_{\infty}(t)\right) \tag{16}$$

随着相对湿度的升高,VOCs 的释放量非线性增加。相对湿度影响了释放参数,从而影响着刨花板板材 VOCs 释放。为讨论相对湿度对初始 VOCs 质量浓度、分离系数、对流传质系数的影响,采用线性相关性分析方法对其进行分析,所得相关系数见表 3。

表 3 VOCs 释放特性参数与相对湿度的相关系数表

Tab.3 Pearson correlation coefficients between VOCs emission characteristics of particle board P1 to P4 and relative humidity

参数	P1	P2	P3	P4
$C_0$	0.952 6	0.355 2	0.900 6	0.997 0
$K$	0.949 2	0.654 4	-0.134 9	-0.896 9
$h_m$	0.969 6	0.790 2	0.777 4	-0.062 3

由表 3 可知:刨花板的初始 VOCs 质量浓度、对流传质系数与相对湿度呈正相关性,即随相对湿度升高,刨花板的初始 VOCs 质量浓度、对流传质系数呈现上升趋势;分离系数与相对湿度的关系因板材而异,刨花板 P1、P2 的分离系数与相对湿度呈正相关性,刨花板 P4 的分离系数与相对湿度呈负相关性,刨花板 P3 的分离系数与相对湿度的线性关系不明显。相对湿度对分离系数影响的差异性,与板材表面结构差异以及释放的有机污染物成分差异有关系。

从图 2 可见,相对湿度对刨花板内的初始 VOCs 质量浓度影响最为显著。随着相对湿度的升高,在刨花板板材孔隙中,胶黏剂、固化剂等 VOCs 的吸附量迅速降低,VOCs 分子脱附释放出来;另外,木材中的半纤维素、木素在湿度升高时也会加速分解释



放 VOCs,使刨花板内部 VOCs 质量浓度升高。刨花板内部 VOCs 质量浓度升高,致使板材界面 VOCs 质量浓度升高,扩散到空气中的 VOCs 增多,增强 VOCs 释放,表现为小室内 VOCs 质量浓度明显升高。

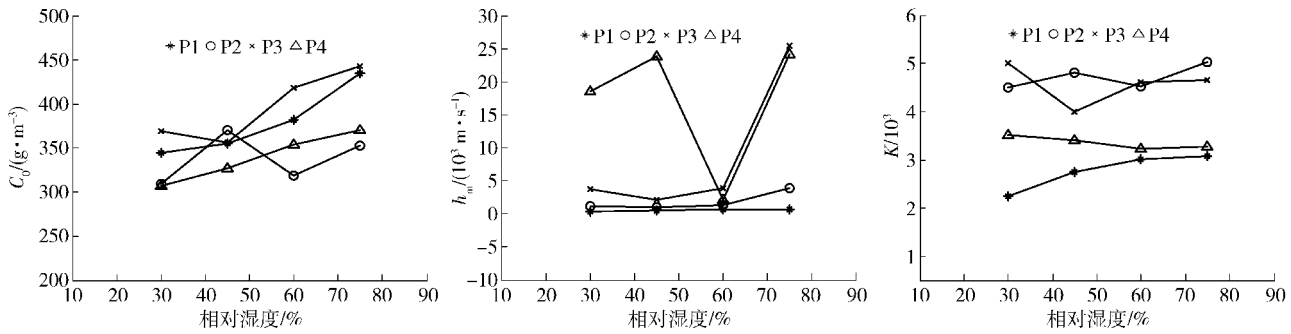


图2 相对湿度与释放参数的关系  
Fig. 2 Relationship between relative humidity and emission parameters

4 结论与讨论

1)本文建立了刨花板 VOCs 散发特性参数  $\bar{C}_0$ 、 $K$  和  $h_m$  的计算方法,探讨了相对湿度对刨花板 VOCs 释放参数的影响。不同相对湿度下,VOCs 释放参数不同,但量级基本一致;试样初始 VOCs 平均质量浓度量级为  $10^2 mg/m^3$ ,分离系数  $K$  量级为  $10^3$ ,对流传质系数  $h_m$  量级为  $10^{-4} \sim 10^{-2} m/s$ (计算结果与已有经验值<sup>[10-12]</sup>基本相符)。

2)当相对湿度升高时,板材内初始 VOCs 质量浓度升高;同时 VOCs 在空气中的对流传质系数也有较显著提高,使得 VOCs 在空气中的扩散加强;而分离系数的变化趋势因板材不同而略有差异。由于相对湿度对刨花板内初始 VOCs 质量浓度影响最为显著,随着相对湿度升高,使刨花板内部 VOCs 质量浓度显著升高,致使板材界面 VOCs 质量浓度也升高,扩散到空气中的 VOCs 增多,VOCs 释放加强,表现为小室内 VOCs 质量浓度明显升高。鉴于相对湿度对刨花板初始 VOCs 释放的显著影响,在装修完成初期,可利用加湿致 VOCs 释放加强这一特点,采用间歇式加湿,可加快 VOCs 释放速度。此时多开门窗,加强室内外的空气对流,能够最大限度地排除室内空气中的有机污染物。

参 考 文 献

[ 1 ] 许瑛,张寅平. 平板建材挥发性有机化合物单面散发模型及应用[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(3): 451-453.  
[ 2 ] XU Y, ZHANG Y P. A general model for analyzing VOC emission characteristics from building materials and its application [ J ]. Atmospheric Environment, 2004, 38(1): 113-119.  
[ 3 ] HU H P, ZHANG Y P, WANG X K, et al. An analytical mass

transfer model for predicting VOC emission from multi-layered building materials with convective surfaces on both sides[ J ]. Heat Mass Transfer, 2007, 50(11/12): 2069-2077.  
[ 4 ] ZHANG Y P, LUO X X, WANG X K. Influence of temperature on formaldehyde emission parameters of dry building materials[ J ]. Atmospheric Environment, 2007, 41(15): 3203-3216.  
[ 5 ] DENG Q, YANG X, ZHANG J S. Study on a new correlation between diffusion coefficient and temperature in porous building materials[ J ]. Atmospheric Environment, 2009, 43(12): 2080-2083.  
[ 6 ] 邓琴琴,杨旭东. 温度对多孔建材中 VOC 扩散系数的影响研究[ J ]. 建筑科学, 2011, 27(6): 67-72.  
[ 7 ] GOSS K, EISENREICH S J. Sorption of volatile organic compounds to particles from a combustion source at different temperatures and relative humidities [ J ]. Atmospheric Environment, 1997, 31(17): 2827-2834.  
[ 8 ] HAGHIGHAT F, BELLIS L D. Material emission rates: Literature review and the impact of indoor air temperature and relative humidity[ J ]. Building and Environment, 1998, 33(5): 261-277.  
[ 9 ] 秦华鹏,陈晓丹,张盈盈,等. 人造板甲醛释放影响因素的环境箱试验与模型研究[ J ]. 中国环境科学, 2009, 29(8): 801-805.  
[ 10 ] YANG X, CHEN Q, ZHANG J S, et al. A mass transfer model for simulating volatile organic to absorptive substrates[ J ]. Int J Heat Mass Transfer, 2001, 44(9): 1803-1815.  
[ 11 ] XU Y, ZHANG Y P. An improved mass transfer based model for analyzing VOC emissions from building materials[ J ]. Atmospheric Environment, 2003, 37(18): 2497-2505.  
[ 12 ] 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.

(责任编辑 李文军)