

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.06.002

# 全氟己酮灭火剂高温热裂解性能研究\*

崔凤霞<sup>①</sup> 覃 况<sup>②</sup> 石 磊<sup>②</sup> 张 品<sup>②</sup> 潘仁明<sup>②</sup>

①南京消防支队(江苏南京,210008)

②南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 基于 GC、GC-MS 和 KM900 手持式烟气分析仪测试手段,研究了全氟己酮在管式反应器中滞留时间为 2 s 和 5 s、裂解温度为 500 ~ 750 ℃ 时的热裂解规律。结果表明:全氟己酮在 550 ℃ 时开始分解,超过 650 ℃ 裂解剧烈;主要裂解气体产物为十氟丁烷、六氟丙烯和全氟异戊烷;随着裂解温度和滞留时间的增加,全氟己酮裂解程度加剧,十氟丁烷和六氟丙烯生成量增加,全氟异戊烷的生成量先增加后减少;值得重视的是全氟己酮高温热裂解时有剧毒气体全氟异丁烯和毒性气体一氧化碳产生。

[关键词] 灭火剂;全氟己酮;裂解;裂解温度;滞留时间;气体产物

[分类号] TJ53+3;O621.2

## 引言

全氟己酮,化学名称为全氟乙基异丙基酮(perfluoro-2-methyl-3-pentanone)。全氟己酮灭火剂(商品名为 Novec1230 防火液体)常温下为无色透明液体,沸点约为 49 ℃,蒸发潜热为水的 1/25,极易汽化。它具有灭火效率高(与 Halon-1301 相当),对臭氧无活性(消耗臭氧潜能值 ODP = 0),温室效应指数(GWP)仅为 1,自身毒性余量 ≥ 66%,不导电等特点。该灭火剂在 2001 年 5 月经美国 3M 公司推出后,迅速得到美国消防行业和环保部门认可,并于 2001 年 9 月在美国首先进入商业推广,随后在北美、欧洲、澳大利亚、日本、韩国等发达地区注册使用。2010 年,它被选定为温哥华冬奥会唯一可使用的气体灭火剂<sup>[1]</sup>。同时,美国环保局哈龙替代物部门已批准该灭火剂可用于有人场所的火灾防护。

尽管全氟己酮灭火剂在行业内得到了高度认可,但认可的依据是建立在灭火剂本身的性能特点和灭火效率基础上,而它在熄灭火灾燃烧时的尾气效应却没有得到足够重视,如烟气的浓度、毒性、导电性、与保护对象相容性等,这些因素与火灾现场的人员安全、物品保护效果密切相关。尾气效应是评价灭火剂火灾保护质量的重要因素,而试图掌握灭火剂的尾气效应应从灭火剂自身热解性能入手。

有关全氟己酮灭火剂的热解性能,至今公开的研究报道寥寥无几。Pagliaro 等<sup>[2]</sup>研究了全氟己酮

注入甲烷-空气火焰时出现的压力和燃烧速度增加现象,但没有涉及全氟己酮的热解。Babushok 和 Linteris 等<sup>[3-4]</sup>的工作侧重于全氟己酮在碳氢化合物-空气火焰中的 PSR 反应动力学模型构建。Andersson 等<sup>[5]</sup>采用传统的红外光谱方法和傅里叶变换红外光谱方法分析了全氟己酮熄灭丙烷扩散火焰时的热裂解产物,发现灭火过程中有氟化氢和氟光气生成,当全氟己酮供应速率较低时,氟元素几乎都生成了氟化氢,而随着供应速率的提高,氟光气的生成量增加,氟化氢的生成量减少,当灭火剂含量接近灭火浓度时,氟元素大部分都生成了氟光气。Kim 等<sup>[6]</sup>利用傅里叶变换红外光谱对全氟己酮熄灭木垛火、正庚烷火、电缆火时的灭火性能及灭火过程中的热裂解产物进行了研究,发现电子储物柜的通风条件影响灭火时间和氟化氢生成量。Ditch<sup>[7-8]</sup>利用离子选择性色谱和傅里叶变换红外光谱,对全氟己酮灭火过程中的热裂解产物氟化氢和氟光气进行了分析,发现影响热裂解产物的 3 个关键因素分别是火源功率、灭火剂释放时间及灭火剂浓度,其中随着火源功率增强、灭火剂释放时间增加和灭火剂浓度降低,氟化氢含量均增加。另外一些学者<sup>[9-12]</sup>研究了其他含氟类哈龙替代型气体灭火剂的高温裂解或过火热裂解规律。可见,至今围绕全氟己酮灭火剂热性能研究集中在它与火焰作用的一些规律,而有关全氟己酮自身热解规律的研究尚无相关报道。

\* 收稿日期:2015-02-17

作者简介:崔凤霞(1965~),女,高级工程师,长期从事消防技术研究与管理。E-mail:1120461979@qq.com

通信作者:潘仁明(1963~),男,博士,研究员,从事含能材料与消防方向科研。E-mail:prmjnjust@126.com

本文将全氟己酮灭火剂通入高温管式反应器进行高温裂解,通过有规律变化反应器温度和控制灭火剂在反应器中的滞留时间,测试不同工况下全氟己酮高温热裂解气体产物组分,建立温度、滞留时间与热解产物组成之间的定性、定量关系。

## 1 试验部分

### 1.1 试验装置与步骤

全氟己酮热裂解试验装置如图 1。全氟己酮由蠕动泵挤压进入缠有加热带的管路里,加热带温度控制在 60 ℃,在此温度下全氟己酮能以气态进入哈呔加热炉内的反应器中。反应器为哈斯特镍合金反应管,长 300 mm,直径 4 mm,其中心区域能够提供约 140 mm 长的恒温区。连接反应器出口的管路埋在 60 ℃ 恒温水槽中,在此温度下既冷却了流出反应器的尾气,同时保证未裂解的全氟己酮为气态。

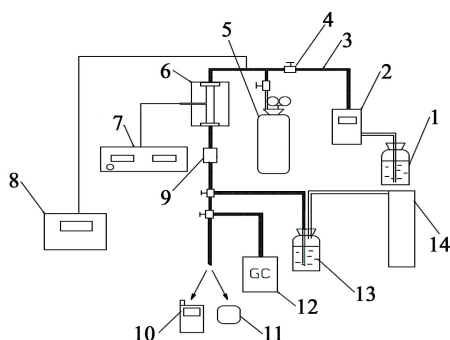


图 1 试验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

试验时,裂解温度分别选择了 500、550、600、650、700 ℃ 和 750 ℃,通过温度控制器来设定和控制。升温阶段,保持氮气流入反应器以保护反应器,同时扫除管路中残留的杂质气体。达到设定温度值后,恒温 1 h 以平衡哈味加热炉内加热块的内外温差,然后关闭氮气,设定蠕动泵流量,启动蠕动泵输入全氟己酮,使全氟己酮气体分别以 52.78、20.28 mL/min 的流量通过管式反应器,对应全氟己酮气体在反应器恒温区的滞留时间分别为 2 s 和 5 s。约 3~4 h 后,反应趋于稳定,开始使用在线 GC 分析气体产物含量。当组成稳定后,采集热解气体于集气袋,以用于后续 GC-MS 定性分析。一氧化碳浓度用 KM900 手持式烟气分析仪直接测量。

## 1.2 GC 分析

采用北京北分瑞利分析仪器有限公司的 SP-

1000 气相色谱仪对热裂解气体进行在线定量分析,含量均按相应峰面积百分比计算。气相色谱仪的检测器为离子化检测器 FID,测试柱为 Varian Plot Q,长 30 m,载气为氮气,空气压力 0.4 MPa,氢气压力 0.3 MPa,柱温为 50 ℃,保持 30 min,再以 10 ℃/min 的速率上升至 200 ℃,保持 35 min,注样器温度 200 ℃,检测器温度为 220 ℃,分流比为 10 : 1。

### 1.3 GC-MS 分析

采用美国 Angilent 5975 气相色谱-质谱联用仪热裂解气体进行定性分析。色谱条件:色谱柱为 Gas Plot 毛细管色谱柱,长 30 m,柱箱温度为初始温度 60 ℃,以 10 ℃/min 上升至 220 ℃,载气为氦气,MSD 传输线温度为 280 ℃;质谱条件:离子源温度 250 ℃,四级杆温度 150 ℃,电子倍增器电压 70 eV,扫描范围( $m/z$ ):15~300。

#### 1.4 KM900 手持式烟气分析仪分析

KM900 手持式烟气分析仪(英国 KANE 公司), 主机尺寸为 220 mm × 120 mm × 55 mm, 可测量氧气、二氧化硫、一氧化氮、一氧化碳及烟气温度、环境温度和烟道动/静压力, 它可以储存多达 150 组测试结果。该仪器测量一氧化碳质量体积浓度时分辨率是  $1 \times 10^{-6}$ , 精度  $\pm 5\%$ , 测量范围  $0 \sim 12.5 \text{ g/m}^3$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热裂解有机气体产物的 GC-MS 分析

表1列出了滞留时间5 s、裂解温度分别为650℃和750℃时全氟己酮热裂解气体产物的GC-MS分析结果。由表1可以看到,除原料气外,气体产物还有四氟乙烯、八氟丙烷、六氟丙烯、十氟丁烷、八氟-1-丁烯、八氟-2-丁烯、全氟异丁烯和全氟异戊烷等物质。其中全氟异丁烯为剧毒气体,其半致死浓度LC<sub>50</sub>为0.5 mg/L(小鼠暴露6 h)。

## 2.2 热裂解有机气体产物的 GC 分析

### 2.2.1 裂解温度和滞留时间对全氟己酮热裂解程度的影响

由 GC 在线分析结果可知,在不同裂解温度和滞留时间条件下,全氟己酮的热裂解程度不同。图 2 为全氟己酮体积分数与裂解温度之间的关系曲线。由图 2 可知,全氟己酮热裂解程度随着裂解温度的升高和滞留时间的增长而逐渐加剧。裂解温度 500 ℃ 时,全氟己酮基本没有分解。550 ℃ 时,全氟己酮出现裂解。650 ℃ 时,全氟己酮热裂解变得较为剧烈,其分解量超过 50%。特别地,当温度从 600 ℃ 升高至 650 ℃ 时,原料气全氟己酮的含量急剧下降,滞留时间为 2 s 时,从 600 ℃ 的 92.6% 下降到 650 ℃ 的 42.8%;5 s 时,从 600 ℃ 的 70.7% 下降到

表 1 全氟己酮高温热裂解有机气体产物 GC-MS 分析结果

Tab. 1 Thermal pyrolysis products of  $C_6F$ -ketone and their GC-MS data

序号	质荷比(m/z)	气体产物
1	$CF^+(31); C_2F^+(43); CF_2^+(50); C_2F_2^+(62); CF_3^+(69); C_2F_3^+(81); C_2F_4^+(100)$	$CF_2=CF_2$ (四氟乙烯)
2	$CF^+(31); C_2F^+(43); CF_2^+(50); C_2F_2^+(62); CF_3^+(69); C_2F_3^+(81); C_3F_3^+(93); C_2F_4^+(100); C_3F_4^+(112); C_2F_5^+(119); C_3F_5^+(131); C_3F_6^+(150)$	$CF_3CF_2CF_3$ (八氟丙烷)
3	$CF^+(31); C_2F^+(43); CF_2^+(50); C_2F_2^+(62); CF_3^+(69); C_2F_3^+(81); C_3F_3^+(93); C_2F_4^+(100); C_3F_4^+(112); C_2F_5^+(119); C_3F_5^+(131); C_3F_6^+(150)$	$CF_3CF=CF_2$ (六氟丙烯)
4	$CF^+(31); CF_2^+(50); CF_3^+(69); C_2F_3^+(81); C_2F_4^+(100); C_2F_5^+(119); C_3F_5^+(131); C_3F_6^+(150); C_3F_7^+(169); C_4F_7^+(181); C_4F_9^+(219)$	$CF_3CF_2CF_2CF_3$ (十氟丁烷)
5	$CF^+(31); CF_2^+(50); CF_3^+(69); C_2F_3^+(81); C_3F_3^+(93); C_2F_4^+(100); C_3F_4^+(112); C_3F_5^+(131); C_3F_6^+(150); C_4F_6^+(162); C_4F_7^+(181); C_5F_7^+(200)$	$CF_3CF=CFCF_3$ (八氟-2-丁烯)
6	$CF^+(31); CF_2^+(50); CF_3^+(69); C_2F_3^+(81); C_3F_3^+(93); C_3F_4^+(112); C_3F_5^+(131); C_3F_6^+(150); C_4F_6^+(162); C_4F_7^+(181); C_5F_7^+(200)$	$CF_2=CFCF_2CF_3$ (八氟-1-丁烯)
7	$CF^+(31); CF_2^+(50); CF_3^+(69); C_2F_3^+(81); C_3F_3^+(93); C_3F_4^+(112); C_3F_5^+(131); C_3F_6^+(150); C_4F_6^+(162); C_4F_7^+(181); C_5F_7^+(200)$	$CF_2=C(CF_3)_2$ (全氟异丁烯)
8	$CF^+(31); CF_2^+(50); CF_3^+(69); C_2F_4^+(100); C_2F_5^+(119); C_3F_6^+(150); C_4F_7^+(181); C_5F_7^+(200); C_4F_9^+(219); C_6F_{10}^+(269)$	$CF_3CF(CF_3)CF_2CF_3$ (全氟异戊烷)
9	$CF^+(31); CF_2^+(50); CF_3^+(69); C_2F_4^+(100); C_2F_5^+(119); C_2F_5CO^+(147); C_3F_7^+(169); C_3F_7CO^+(197)$	$CF_3CF_2COCF(CF_3)_2$ (全氟己酮)

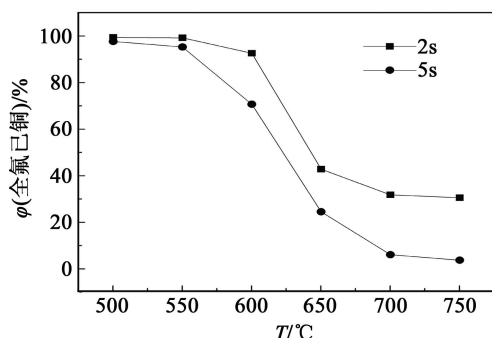


图 2 全氟己酮体积分数与裂解温度的关系

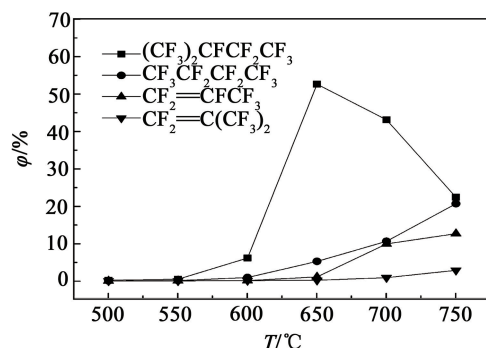
Fig. 2 Relationship between remaining amount of  $C_6F$ -ketone and pyrolysis temperature

650 °C 的 24.5%。裂解温度上升至 750 °C 和滞留时间 5 s 时,气体反应物中的全氟己酮体积分数下降至 3.7%,裂解程度趋于完全。

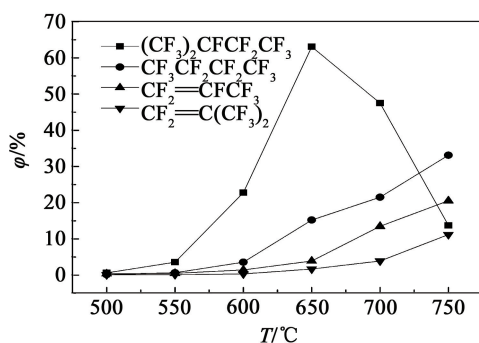
### 2.2.2 裂解温度和滞留时间对热裂解气体产物组成的影响

根据热裂解气体产物的 GC-MS 分析结果与 GC 在线分析结果,可以确定出主要产物所对应的 GC 图中的产物峰。将全氟己酮热裂解主要气体产物含量变化绘制成图 3。

从图 3 可以看到,不论滞留时间为 2 s 还是 5 s,当温度低于 700 °C 时,全氟异戊烷一直为主要的有机气体产物,且其体积分数均在 650 °C 时达到最大值,分别是 52.5% 和 63.0%。温度继续升高,全氟



(a) 滞留时间为 2 s



(b) 滞留时间为 5 s

图 3 热裂解有机气体产物体积分数与裂解温度的关系

Fig. 3 Relationships between volume fraction of pyrolysis gas products of  $C_6F$ -ketone and pyrolysis temperature

异戊烷含量开始逐渐减少。除了全氟异戊烷之外,其他几种主要的有机气体产物十氟丁烷、六氟丙烯

和全氟异丁烯的含量都随温度的升高而逐渐增加。其中当滞留时间为 5 s,温度为 750 ℃ 时,十氟丁烷和六氟丙烯将替代全氟异戊烷,成为有机气体中含量最多的两种有机产物,两者的体积分数分别达到了 33.0% 和 20.5%,此外,剧毒气体全氟异丁烯的体积分数也由 3.8% 增加至 11.1%。除上述主要有有机气体产物外,四氟乙烯、八氟丙烷等其他微量有机气体产物也都随裂解温度的升高而呈增加的趋势。

对比图 3 中的两图可知,滞留时间从 2 s 延长至 5 s 时,主要有有机气体产物的含量也逐渐增加。温度升至 750 ℃ 时,5 s 滞留时间时的全氟异戊烷生成量相比于 2 s 时的较低,推测由于较长饱和直链的全氟异戊烷热稳定性较差,在较高温度和较长滞留时间的条件下其生成量反而有所下降。此外,剧毒气体产物全氟异丁烯受滞留时间的影响较为明显,在相同的裂解温度条件下,5 s 时的全氟异丁烯含量为 2 s 时的 2~5 倍。

### 2.3 一氧化碳的 KM900 手持式烟气分析仪测量

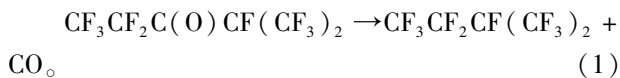
试验测得的一氧化碳质量体积浓度见表 2。

表 2 不同裂解温度和滞留时间条件下  
一氧化碳的体积质量

Tab.2 Concentration of carbon monoxide at different  
pyrolysis temperature and residence time

裂解温度/℃	滞留时间/s	体积质量/(mg·m <sup>-3</sup> )
500	2	8912.5
	5	>12 500
550~750	2	>12 500
	5	>12 500

由图 2 及图 3 可知,在裂解温度为 500 ℃ 时,仅有微量的全氟异戊烷产生,全氟己酮基本上未发生分解。然而由表 2 可知,裂解温度为 500 ℃、滞留时间为 5 s 时,烟气分析仪测得的一氧化碳体积质量已超过仪器所能测量的最大值 12.5 g/m<sup>3</sup>。由此推断,全氟己酮热裂解首先发生脱一氧化碳反应,反应方程式:



### 3 结论

1)裂解温度低于 500 ℃ 时,全氟己酮基本不发生分解;550 ℃ 时开始发生分解;在 550~600 ℃ 之间,全氟己酮热裂解程度较低;在 650~750 ℃ 之间热裂解剧烈。

2)全氟己酮高温热裂解后的气体产物包括一氧化碳、四氟乙烯、八氟丙烷、六氟丙烯、十氟丁烷、

八氟-1-丁烯、八氟-2-丁烯、全氟异丁烯和全氟异戊烷,主要气体产物为全氟异戊烷、六氟丙烯和十氟丁烷。另外在热裂解产物出现了毒性气体一氧化碳和剧毒气体全氟异丁烯,这应高度重视。

3)热裂解后的气体产物含量与热裂解温度、滞留时间相关。随着裂解温度的升高和滞留时间的增长,全氟己酮的热裂解程度加剧,有机气体产物全氟异戊烷的生成量先增加后减少,其他的有机气体产物的生成量均增加。

### 参 考 文 献

[1] 王余胜,贾雯. 新型洁净灭火剂——氟化酮的性能分析[J]. 亚洲消防,2006(1):77-79.

[2] PAGLIARO J L, LINTERIS G T, SUNDERLAND P B, et al. Combustion inhibition and enhancement of premixed methane-air flames by halon replacements[J]. Combustion and Flame, 2015, 162(1): 41-49.

[3] BABUSHOK V I, LINTERIS G T, MEIER O C. Combustion properties of halogenated fire suppressants[J]. Combustion and Flame, 2012, 159(12): 3569-3575.

[4] LINTERIS G T, BABUSHOK V I, SUNDERLAND P B, et al. Unwanted combustion enhancement by C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O fire suppressant[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(2): 2683-2690.

[5] ANDERSSON B, BLOMQVIST P. Experimental study of thermal breakdown products from halogenated extinguishing agents[J]. Fire Safety Journal, 2011, 46(3):104-115.

[6] KIM A, CRAMPTON G. Performance of Novec1230 in electronic facility fire protection [C]//A Technical Working Conference Proceedings of SUPDET 2010. Orlando,Florida, 2010: 1-6.

[7] DITCH B D. Thermal decomposition products testing with 1,1,1,2,2,4,5,5,5 nonafluoro-4-trifluoromethyl pentan-3-one (C<sub>6</sub>F-ketone) during fire extinguishing [D]. Worcester,Massachusetts: Worcester Polytechnic Institute, 2002.

[8] DITCH B D, RIVERS P, THOMAS S. A continuation of thermal decomposition product testing with C<sub>6</sub>F-ketone, increased concentrations [C]//Proceedings of Halon Options Technical Working Conference. Albuquerque, 2002.

[9] 张品. 哈龙替代型含氟灭火剂高温热解特性研究 [D]. 南京:南京理工大学, 2013.

ZHANG P. Study on the pyrolysis of the fluorine-containing fire extinguishing agents as halon alternates [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2103.



- Anaheim, California, 1988:44-58.
- [7] SVARD J. Possibilities with accurate delay times, results of some field tests using electronic detonators [C]//Fourth High-Tech Seminar, Blasting Technology, Instrumentation and Explosives Applications. Nashville, Tennessee, 1992:20-25.
- [8] SAKOMOTO M, YAMAMOTO M, AIKOU K, et al. A study of high accuracy delay detonator[C]//Proceedings of the 15th Annual Conference on Explosives and Blasting Techniques. New Orleans, Louisiana, 1989:185-200.
- [9] GREEN R H, GREEN M W. The effect of precise millisecond delays on fragmentation at the rock of ages quarry [C]//Proceedings of the 12th Conference on Explosives and Blasting Techniques, Society of Explosives Engineers Annual Meeting. Atlanta, Georgia, 1986.
- [10] 杨年华, 张乐. 爆破振动波叠加数值预测方法[J]. 爆炸与冲击, 2012, 32(1):84-90.
- YANG N H, ZHANG L. Blasting vibration waveform prediction method based on superposition principle[J]. Explosive and Shock Waves, 2012, 32(1):84-90.

## Control of Blasting Vibration in Foundation Pit Excavation Based on the Precise Time Delay

LI Shunbo<sup>①</sup>, YANG Jun<sup>②</sup>, LI Changjun<sup>③</sup>

①School of Mechanic & Civil Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing) (Beijing, 100083)

②State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology (Beijing, 100081)

③RGSC (Beijing) Technology Co., Ltd. (Beijing, 100144)

[ABSTRACT] In order to control the blasting vibration in precise time delay blast, the elastic wave based theory gives a reasonable formula of millisecond delay interval, which applied for the onsite measured signal analysis in combination with the excavation of foundation pit engineering. The results show that: the instantaneous energy is less when the millisecond delay interval inside the holes is 4 ms and between the holes is 12 ms, which is advantageous to the vibration control of the blasting. Under short millisecond delay interval, the blasting seismic wave energy can be greatly reduced, and the blasting vibration energy distribution is optimized and tends to approach the high-frequency regions.

[KEY WORDS] blasting vibration; foundation pit excavation; electronic detonator; precise time delay

(上接第 8 页)

- [10] SU J Z, KIM A K, KANABUS-KAMINSKA M. FTIR spectroscopic measurement of halogenated compounds produced during fire suppression tests of two halon replacements[J]. Fire Safety Journal, 1998, 31(1): 1-17.
- [11] ROBIN M L. Suppression of class a fires with HFC-227ea[J]. Process Safety Progress, 1998, 17(3): 209-212.
- [12] WILLIAMS B A, L'ESPÉRANCE D M, FLEMING J W. Intermediate species profiles in low-pressure methane/oxygen flames inhibited by 2-H heptafluoropropane: comparison of experimental data with kinetic modeling [J]. Combustion and Flame, 2000, 120(1): 160-172.

## Study on Thermal Pyrolysis of C<sub>6</sub>F-ketone Fire Extinguishant at High Temperatures

CUI Fengxia<sup>①</sup>, QIN Kuang<sup>②</sup>, SHI Lei<sup>②</sup>, ZHANG Pin<sup>②</sup>, PAN Renming<sup>②</sup>

①Nanjing Firefighting Department (Jiangsu Nanjing, 210000)

②School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The thermal pyrolysis of C<sub>6</sub>F-ketone was studied in a stainless tubular reactor under atmospheric pressure and at temperatures between 500 °C and 750 °C with residence times of 2 s and 5 s. The pyrolysis gaseous products were analyzed by on-line gas chromatography (GC), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and KM900 hand-held combustion analyzer. The results indicate that the thermal pyrolysis of C<sub>6</sub>F-ketone initiates at about 550 °C and becomes intense at 650 °C. As both pyrolysis temperature and residence time increase, the thermal pyrolysis of C<sub>6</sub>F-ketone is triggered, which makes the concentration of C<sub>6</sub>F-ketone plummet, the yields of main gaseous products perfluorobutane, hexafluoropropylene increase and 1,1,1,2,2,3,4,4,4-nonafluoro-3-(trifluoromethyl) butane decrease after its peak. Besides, highly toxic gaseous products, perfluoroisobutene and carbon monoxide, were detected in the thermal pyrolysis process.

[KEY WORDS] fire extinguishant; C<sub>6</sub>F-ketone; pyrolysis; pyrolysis temperature; residence time; gaseous product