

火烧迹地朽木的热重分析

苏文静^{1,2}, 张思玉³, 李世友^{1,2*}, 王秋华^{1,2}, 韩永涛¹

(1. 西南林业大学消防学院, 昆明 650224; 2. 云南省森林灾害预警与控制重点实验室, 昆明 650224;

3. 南京森林警察学院, 南京 210023)

摘要: 森林火烧往往造成大量林木死亡。火烧迹地上不同死亡木腐朽程度差别较大。为比较分析朽木和正常生长木的热解差异, 对昆明市安宁 2006 年“3·29”森林火灾火烧迹地上 12 种主要受害树种的朽木及其正常生长木进行了热重实验, 分析和计算了 24 种样品的活化能、着火温度、燃尽温度和综合燃烧特性指数。研究表明, 朽木热稳定性优于同种正常生长木, 燃烧性较同种正常生长木差。

关键词: 火烧迹地; 朽木; 热重分析; 燃烧特性

中图分类号: S762.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2017)05-0796-05

Thermogravimetric analysis of rotten wood in a burned forest area

SU Wenjing^{1,2}, ZHANG Siyu³, LI Shiyu^{1,2}, WANG Qiuhua^{1,2}, HAN Yongtao¹

(1. School of Fire Science and Technology, Southwest Forestry University, Kunming 650224;

2. Yunnan Key Laboratory of Forest Disaster Warning and Control, Kunming 650224;

3. Nanjing Forest Police College, Nanjing 210023)

Abstract: Forest fire often causes death of a large quantity of trees. There was a great difference in decay degree among dead woods in the burned area. In order to analyze the differences in pyrolysis between rotten wood and normally growing wood, a thermogravimetric experiment was conducted using victimized rotten wood and the wood of normally growing tree of 12 main tree species in “3·29” forest fire burned area in 2006 in Anning, Kunming. The activation energy, ignition temperature, burnout temperature and comprehensive indexes of 24 samples were analyzed and calculated. The research showed that the thermal stability of rotten wood was greater than that of the wood of the normally growing tree. The burning rate of normal tree wood was higher than that of the rotten one.

Key words: burned area; rotten wood; thermogravimetric analysis; combustion characteristics

火烧造成大量树木死亡, 不仅降低林分的直接利用价值, 还严重威胁森林及周边生态系统的平衡和协调关系^[1]。由于理化性质及火后环境条件不同, 火烧迹地上不同死亡木腐朽程度差别较大, 其燃烧性也不同。昆明安宁 2006 年“3·29”森林火灾火烧迹地上分布有大量朽木, 云南松(*Pinus yunnanensis*)、地盘松(*Pinus yunnanensis* var. *pygmaea*)、云南油杉(*Keteleeria evelyniana*)等针叶树死亡木腐朽较阔叶树死亡木腐朽严重。大多云南松、地盘松、云南油杉烧死木火后第 2~3 年倒伏, 已严重腐朽, 而阔叶

树种烧死木腐朽程度相对较低, 部分烧死木仍然屹立在林中。朽木阴燃具有较强的持火力^[2], 在一定条件下可以转化成有焰燃烧。针对腐朽木应用的研究较多, 而针对森林朽木及森林火灾的研究则很少, 居恩德等^[3]研究了如何清除林内腐朽木, 李世友等^[4]研究了云南松朽木的阴燃特性。Lee 等^[5]、Hodge 和 Peterken^[6]、Henry 和 Théry-Parisot^[7]以及 Miura 等^[8]对烧死木、腐朽木的特点和应用做出了简要的概述, Paulrud 和 Nilsson^[9]对腐朽木燃烧排放的颗粒物做了研究, Eriksson 等^[10]研究了烧死木的恢复火对瑞典

收稿日期: 2016-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(31260180)资助。

作者简介: 苏文静, 硕士研究生。E-mail: souvenir93@sohu.com

* 通信作者: 李世友, 博士, 副教授。E-mail: lsy0703@163.com

3 种松林的可利用性, Hämäläinen^[11]研究了苏格兰地区松树朽木对燃烧性的影响。森林可燃物的热分析研究可以更为直接的了解其热解过程及热解机理, 常采用热重分析和微商热重分析技术来提供基础数据。进行火烧迹地朽木的热重及动力学分析, 比较火烧迹地不同树种朽木与正常生长木的热解特性, 可以更为直接地了解朽木和正常生长木的热解过程、探讨热解机理, 为烧死木和腐朽木的资源化利用、森林火灾防控奠定基础。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样时间为 2015 年 11 月, 选取昆明市安宁“3·29”重大森林火灾火烧迹地的 12 种主要受害的朽木作为研究对象: 矮杨梅(*Myrica nana*) (编号 1)、大白花杜鹃(*Rhododendron decorum*) (编号 3)、地盘松(编号 5)、光叶石栎(*Lithocarpus mairii*) (编号 7)、厚皮香(*Ternstroemia gymnanthera*) (编号 9)、南烛(*Lyonia ovalifolia*) (编号 11)、米饭花(*Vaccinium sprengelii*) (编号 13)、小白花杜鹃(*Rhododendron siderophyllum*) (编号 15)、元江栲(*Castanopsis orthacantha*) (编号 17)、云南含笑(*Michelia yunnanensis*) (编号 19)、云南松(编号 21) 和云南

野山茶(*Michelia yunnanensis*) (编号 23)。为比较分析朽木和正常生长木的热解差异, 在每种朽木的收集地附近, 采集尺寸相近的正常生长木样品(编号分别为 2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22 和 24) 进行对比试验。将样品干燥、粉碎并过筛, 密封保存备用。

1.2 实验方法

采用热重分析法, 利用梅特勒 TGA/SDTA851^o 同步热中分析仪进行实验, 保护性气体氮气流量为 20 mL·min⁻¹, 以 20°C·min⁻¹ 的加热速率将炉体温度从 25°C 加热到 800°C, 扣除空白曲线, 得出热重实验曲线 (TG)、微商热重曲线 (DTG), 运用以下公式计算活化能:

$$\frac{\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = -\frac{E_a}{R} \left[\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \right] + n \quad (1)$$

用 Origin9.0 进行制图和分析, 用 Spss22.0 进行 T 检验。

2 结果与分析

2.1 热重和微商热重分析

24 个样品的实验结果如图 1~图 3 所示。

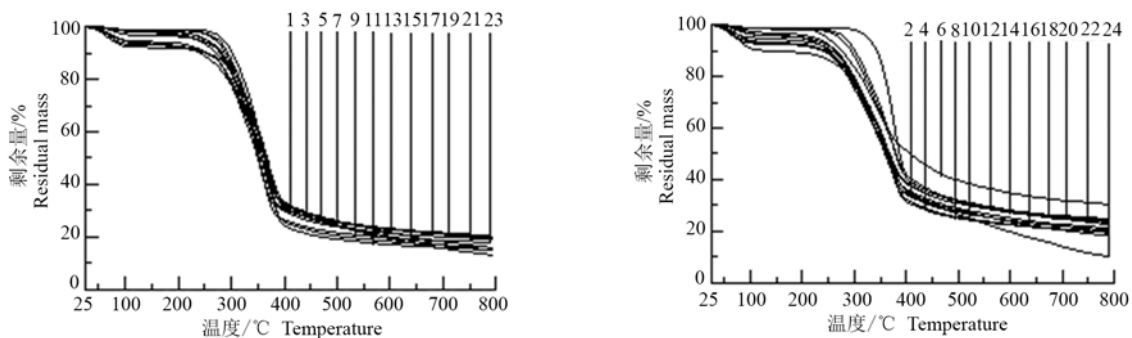


图 1 朽木、正常生长木的热重曲线

Figure 1 TG curve of rotten wood and wood of normal growing tree

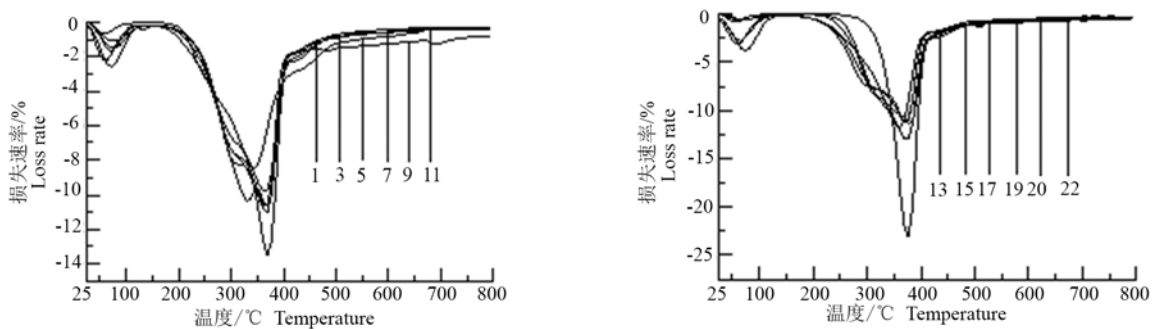


图 2 朽木的微商热重曲线

Figure 2 DTG curve of rotten wood

从图1的热重曲线可以看出,朽木和正常生长木的热分解都经过了3个阶段。第1阶段为失水阶段,在120℃左右完成,该阶段的失重率在5%左右;第2阶段是热分解阶段,温度区间是在250~550℃之间,正常生长木的失重50%~60%,朽木的失重40%~50%;第3阶段是成炭阶段,主要的温度区间在550~700℃。由于纤维素、半纤维素比木质素更容易被热分解,在朽木中木质素含量比正常木多,据记录,朽木中的木质素含量高达75%^[12],因

此,朽木热解后炭的生成率比同种正常木炭的生成率多。在图1中,每种样品都有2个失重阶梯,与其相对应的DTG曲线,图2和图3上都有2个失重峰,第1个失重峰峰值小,不是热分解的主要阶段,第2个失重峰峰值大,是主要的热分解阶段。因不同的样品中纤维素、半纤维素和木质素的含量不同,所以DTG曲线中出现峰值的温度和峰值大小均不相同,朽木的第2个峰值明显低于同种正常生长木(参数 $P=0.006$)。

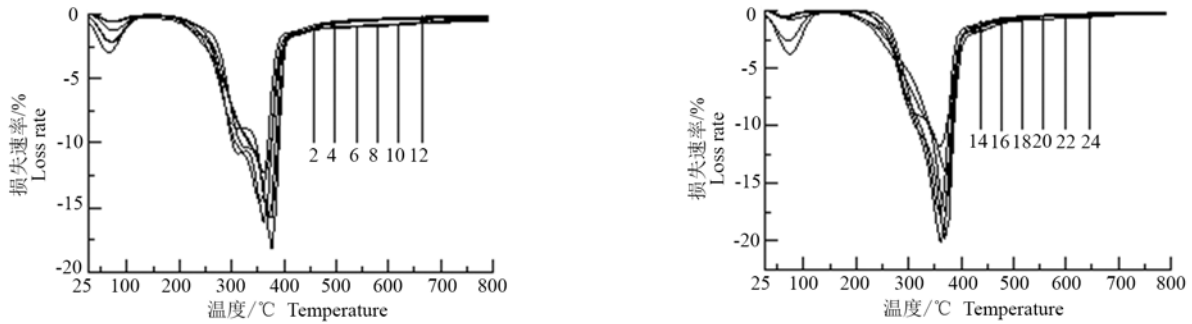


图3 正常生长木的热重曲线

Figure 3 TG curve of wood of normal growing tree

表1 样品的动力学参数

Table 1 Pyrolysis kinetic parameters of samples

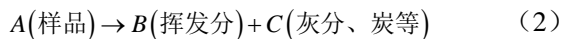
样品编号 Sample	温度范围/℃ Temperature range	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	R^2
1	269~412	53.62	3.7×10^7	0.99192
2	264~412	43.96	4.0×10^7	0.98789
3	278~415	58.80	4.9×10^7	0.99465
4	276~413	43.32	5.4×10^7	0.99133
5	266~409	29.81	5.1×10^7	0.98921
6	265~404	28.66	5.3×10^7	0.98417
7	267~419	59.80	2.8×10^7	0.99375
8	255~413	47.53	3.1×10^7	0.98551
9	273~408	50.07	3.6×10^7	0.99260
10	272~407	43.61	3.8×10^7	0.98525
11	280~417	41.35	7.1×10^7	0.99140
12	277~415	38.82	8.3×10^7	0.97354
13	278~422	56.80	2.6×10^7	0.98583
14	274~421	55.31	2.7×10^7	0.98111
15	280~415	45.36	4.9×10^7	0.99105
16	279~412	39.62	5.3×10^7	0.99114
17	263~425	64.64	2.6×10^7	0.97794
18	257~423	62.46	2.8×10^7	0.98008
19	275~436	48.34	2.8×10^7	0.99830
20	275~434	43.92	3.5×10^7	0.98347
21	275~416	50.53	4.9×10^7	0.97968
22	267~416	38.73	5.2×10^7	0.99349
23	270~412	53.68	4.1×10^7	0.99358
24	262~411	40.60	4.7×10^7	0.98301

表 2 样品的热解参数
Table 2 Pyrolysis parameters of samples

样品编号 Samples	着火温度/°C Ignition temperature	燃烬温度/°C Burnout temperature	最大热解速率/%·min ⁻¹ Maximum rate of pyrolysis	平均热解速率/%·min ⁻¹ Average rate of pyrolysis	综合燃烧特性指数 Comprehensive combustion characteristics index
1	269	412	- 10.6	- 1.96	9.69×10 ⁻⁷
2	264	412	- 16.04	- 2.05	1.15×10 ⁻⁶
3	278	415	- 11.04	- 2.06	7.09×10 ⁻⁷
4	276	413	- 15.87	- 2.01	1.05×10 ⁻⁶
5	266	409	- 8.48	1.80	5.27×10 ⁻⁷
6	265	404	- 12.33	- 2.17	9.44×10 ⁻⁷
7	267	419	- 13.59	- 2.08	9.46×10 ⁻⁷
8	255	413	- 16.2	- 2.21	1.33×10 ⁻⁶
9	273	408	- 10.68	- 2.33	8.18×10 ⁻⁷
10	272	407	- 14.73	- 2.25	1.1×10 ⁻⁶
11	280	417	- 11.35	- 1.98	6.87×10 ⁻⁷
12	277	415	- 18.17	- 2.19	1.25×10 ⁻⁶
13	278	422	- 9.79	- 1.97	5.91×10 ⁻⁷
14	274	421	- 20.16	- 2.09	1.85×10 ⁻⁶
15	280	415	- 11.26	- 2.12	7.34×10 ⁻⁷
16	279	412	- 19.86	- 2.17	1.34×10 ⁻⁶
17	263	425	- 12.99	- 2.0	8.84×10 ⁻⁷
18	257	423	- 17.46	- 2.07	1.29×10 ⁻⁶
19	275	436	- 23.14	- 1.95	1.37×10 ⁻⁶
20	275	434	- 13.88	- 2.07	8.75×10 ⁻⁷
21	275	416	- 11.82	- 2.04	7.66×10 ⁻⁷
22	267	416	- 11.82	- 2.04	8.13×10 ⁻⁷
23	270	412	- 11.35	- 2.08	7.86×10 ⁻⁷
24	262	411	- 17.8	- 2.12	1.34×10 ⁻⁶

2.2 动力学和燃烧特性分析

木材中的纤维素、半纤维素和木质素含量较多且热分解反应过程复杂,许多专家都对热解过程进行了一些理论研究,并得到了动力学的模型^[13-17]。动力学分析可以为转化工艺的研究提供重要的基础数据^[18],热分析动力学的一般假设为:



简单动力学反应方程模拟样品的失重现象,公式为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (3)$$

其中 α 称为相对失重或者是转化率,公式为:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (4)$$

反应速率常数为 k 可以由 Arrhenius

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

来表示。指前因子 A 和活化能 E_a 需要通过热重

曲线来求。

公式(3)表明样品的反应速率与样品的浓度呈现一定的数学关系,对应不同 $f(\alpha)$ 的反应机理 $f(\alpha)$ 有不同的表达形式^[19]。如果假设表达式为:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n$$

并且引入升温速率与反应时间的线性相关关系,可以得出:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (5)$$

将(5)式取对数进行差分,差分 E_a 以后得到

公式(1),由式(1) $\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ 右端呈现线性关系

来拟合曲线。利用曲线的斜率求活化能,截距求指前因子 A 。

将朽木的热分解反应假设为一级反应,根据热分解主要阶段的数据进行动力学计算,见表1。根据不同的活化能可以看出朽木和正常生长木的稳定性,活化能越大,其稳定性能越好。从表1中可以

看出,朽木的活化能比同种正常生长木的活化能大,说明朽木性质较同种正常生长木稳定,不易被热分解。线性相关系数都大于 0.97,说明曲线呈现良好的线性关系,一级反应能较好的描述朽木和正常生长木的热解过程,假设的一级反应可行。

着火温度和燃烬温度是可燃物质自身存在着的属性。利用切线法,确定样品的着火温度和燃烬温度,即第 2 阶段的温度变化范围。切线法就是从微商热重曲线图中找到最大的失重峰,从热重曲线图上找到与最大失重峰所对应的温度点,从该温度点上作切线,与初始失重时基线的交点就是着火温度,与失重结束时基线的交点就是燃烬温度。根据 DTG 曲线和数据,计算得出最大热解速率和平均热解速率,结果如表 2。样品的综合燃烧特性指数公式为:

$$Y = \frac{\left[\left(\frac{dm}{dt} \right)_{\max} \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{mean}} \right]}{T_e^2 T_h} \quad (6)$$

其中, Y 为综合燃烧特性指数; $\left(\frac{dm}{dt} \right)_{\max}$ 为最大热解速率,单位是 $\% \cdot \text{min}^{-1}$; $\left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{mean}}$ 为平均热解速率,单位是 $\% \cdot \text{min}^{-1}$; T_e 为着火温度,单位是 $^{\circ}\text{C}$; T_h 为燃烬温度,单位是 $^{\circ}\text{C}$ 。综合燃烧特性指数越大,则样品的燃烧性能越好。

总体上看,朽木的着火温度略高于同种正常生长木,燃烬温度也略高于同种正常生长木。朽木与同种正常生长木的综合燃烧特性指数差异显著(参数 $P=0.001$),朽木的燃烧性低于同种正常生长木。

3 结论

朽木的失重率比同条件下正常生长木的失重率低且朽木的第 2 个峰值低于正常生长木的峰值。动力学方程可以较好地描述火烧迹地朽木的热解过程,它们的相关系数都接近于 1,假设的一级反应可行。朽木的热稳定性比正常生长木好。

参考文献:

- [1] 熊翠林,刘桂华. 江淮丘陵地带防火树种选择[J]. 安徽农业大学学报, 2008, 35(1): 132-135.
- [2] 李世友,陈文龙,王鹏,等. 华山松朽木阴燃特性的初步研究[J]. 林业调查规划, 2009, 34(1): 63-65.
- [3] 居恩德,曲绍义,陈涛. 浅谈尽快清除大兴安岭火烧迹地烧死木的重要性[J]. 东北林业大学学报, 1987, 15 (增刊): 60-62.
- [4] 李世友,马瑞杰,马爱丽,等. 云南松林下腐朽树桩阴燃持火力的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(35): 15477-15478.
- [5] LEE P C, CRITES S, NIETFELD M, et al. Characteristics and origins of deadwood material in aspen - dominated boreal forests[J]. Ecol Appl, 1997, 7(2): 691-701.
- [6] HODGE S J, PETERKEN G F. Deadwood in British forests: priorities and a strategy[J]. Forestry, 1998, 71(2): 99-112.
- [7] HENRY A, THÉRY-PARISOT I. From Evenk campfires to prehistoric hearths: charcoal analysis as a tool for identifying the use of rotten wood as fuel[J]. J Archaeol Sci, 2014, 52: 321-336.
- [8] MIURA T, KOSHIKAWA S, MACHIDA M, et al. Comparative studies on alate wing formation in two related species of rotten-wood termites: *Hodotermopsis sjostedti* and *Zootermopsis nevadensis* (Isoptera, Termopsidae) [J]. INSECT SOC, 2004, 51(3): 247-252.
- [9] PAULRUD S, NILSSON C. The effects of particle characteristics on emissions from burning wood fuel powder[J]. Fuel, 2004, 83(7): 813-821.
- [10] ERIKSSON A M, OLSSON J, JONSSON B G, et al. Effects of restoration fire on deadwood heterogeneity and availability in three *Pinus sylvestris* forests in Sweden[J]. SILVA FENN, 2013, 47(47):1-15.
- [11] HÄMÄLÄINEN A, KOUKI J, LÖHMUS P. The value of retained Scots pines and their dead wood legacies for lichen diversity in clear-cut forests: the effects of retention level and prescribed burning[J]. Forest Ecol Manag, 2014, 324: 89-100.
- [12] 胡海清. 林火与环境[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2000.
- [13] 王昶,徐敬,贾青竹. 植物类生物质热解特性及动力学研究[J]. 天津科技大学学报, 2007, 22(1): 8-12.
- [14] 苏文静,李世友,王秋华,等. 滇中 3 个主要造林树种树皮的热解特性[J]. 西南林业大学学报, 2017, 37(1): 188-192.
- [15] 王顺娆,金森. 基于热重分析的南昌地区 8 种可燃物的热解动力学及燃烧性排序[J]. 中南林业科技大学学报, 2015, 35(11): 94-98.
- [16] 蒋绍坚,王涛,彭好义,等. 木质和玉米秸秆成型燃料热重分析与燃烧动力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(10): 4312-4318.
- [17] 金森,杨艳波. 基于热重的南方 7 种典型乔木叶片热解特性和燃烧性分析[J]. 中南林业科技大学学报, 2015, 35(12): 58-63.
- [18] 欧阳赣,单胜道,罗锡平,等. 毛竹催化热解动力学研究[J]. 浙江农林大学学报, 2012, 29(5): 680-685.
- [19] 孙兰军,李爱民,张天仪. 污水厂污泥在不同氧气浓度下的热分析动力学特性研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(6): 5-8.