

基于热重-红外联用技术的杉木林下可燃物热解和燃烧烟气成分分析

苏文静¹, 张思玉^{2,3*}, 陈戈萍³, 李世友¹

(1. 西南林业大学 消防学院, 云南 昆明 650224; 2. 南京森林警察学院 国家林业局森林防火工程技术研究中心, 江苏 南京 210023;
3. 南京森林警察学院 森林消防学院, 江苏 南京 210023)

摘 要:分析杉木林下地表可燃物热解和燃烧烟气成分,对预防森林火灾烟气危害、保障扑火人员的生命安全具有重要的作用。采用热重-红外联用技术对杉木林下的草本、针叶、枝条、球果 4 种可燃物在氮气、空气、氮气和空气混合 3 种热解模式下进行烟气成分分析。结果表明,球果、针叶、枝条的热解过程分为 3 个阶段,草本植物的热解过程分为 4 个阶段,是否有氧参与对于可燃物的热解具有较大的差异($P<0.05$)。从 3 种模式下的 4 种样品红外光谱图中可以发现,每种样品在 $2\,250\sim2\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸光度最高,草本植物的吸光度高于同种模式下的其他 3 种样品的吸光度。杉木林下可燃物的烟气成分主要有 CO_2 、 CO 、 CH_3COOH 、 H_2O 、 CH_4 等烃类、醛类、酮类、醇类小分子物质。

关键词:杉木;可燃物;烟气;成分

中图分类号:S762 文献标志码:A 文章编号:1001-7461(2018)06-0159-05

Pyrolysis and Combustion Smoke Components in Chinese Fir Forest under Thermal Gravimetric Coupled Infrared Spectroscopy

SU Wen-jing¹, ZHANG Si-yu^{2,3*}, CHEN Ge-ping³, LI Shi-you¹

(1. School of Fire Science and Technology, Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan 650224, China;
2. Engineering Research Center for Forest Fire Prevention and Control of State Forestry Administration, Nanjing Forestry Police College, Nanjing, Jiangsu 210023, China; 3. Forest Fire Department, Nanjing Forest Police College, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

Abstract: It is important to analyze the pyrolysis of pyrophoric materials and the composition of flue gas in the understory of Chinese fir trees. It plays important roles in preventing the fire hazard of forest fires and ensuring the safety of fire-fighting personnel. In order to understand the smoke composition under Chinese fir combustibles, 4 kinds of combustibles, such as herbs, leaves, branches and cones, were analyzed under the 3 modes of nitrogen, air, nitrogen and air. The thermogravimetric experimental results showed that the pyrolysis process of cones and needles, branches could be divided into 3 stages, stage of pyrolysis of herbaceous plants was divided into 4 stages. The presence of oxygen had a great difference in pyrolysis of fuels ($P<0.05$). From the infrared spectra of 4 samples in 3 modes, it could be found that the absorbance of each sample was the highest at $2\,250\sim2\,400\text{ cm}^{-1}$, and the absorbance of herb was higher than the absorbance of the other 3 samples in the same mode. The smoke components of the fuel under the Chinese fir combustibles were mainly carbon dioxide, carbon monoxide, acetic acid, water, methane and other hydrocarbons, aldehydes and ketones, alcohols small molecules.

收稿日期:2017-12-21 修回日期:2018-07-31
基金项目:国家自然科学基金项目(30671696);中央高校基本科研业务费专项资金项目(LGYB201705);江苏省自然科学基金项目(BK20140501)。
作者简介:苏文静,女,在读硕士,研究方向:森林防火。E-mail:souvenir93@sohu.com
*通信作者:张思玉,男,教授,研究方向:森林防火。E-mail:siyu85878817@163.com

Key words: *Cunninghamia lanceolata*; fuel; smoke; component

林火是森林生态系统常见干扰类型之一^[1]。森林燃烧生成的烟气是温室气体重要来源之一,也是造成灭火人员伤亡的重要原因之一。据相关资料分析,自 20 世纪 80 年代以后,火灾中人员的伤亡有 80%是由于烟气中毒或者是窒息所导致^[2]。火灾中的烟气组成成分十分复杂^[3],主要包括无机类有毒有害气体如:CO、CO₂、NOX、HCl、HBr、HF、SO₂等,有机类有毒有害气体如:醛类气体、氰化氢腈等。因此,火灾烟气成为国内外学者的研究对象。Alarie^[4]研究了火灾烟气的毒性,证明了烟气中的有毒成分对自然环境及人们的生命财产安全都会造成破坏,Damoah^[5]研究了俄罗斯森林大火烟气在全世界范围内的扩散,Adetona^[6]研究了火灾烟气对消防队员身体健康的危害程度;陈戈萍^[7-8]利用傅里叶红外光谱技术研究了马尾松针叶的烟气成分,主要包含 CO₂、CO、H₂O、甲烷、乙酸等物质,彭徐剑^[9]估算了大兴安岭森林火灾释放的 CO 和 SO₂ 含量,结果表明森林火灾燃烧产生的 SO₂ 对黑龙江省生态环境的贡献率最高,徐德良^[10]采用傅里叶红外光谱技术来分析木材在热解过程中的化学组成成分,甘子琼^[11]利用 FTIR 技术对烟气毒性组分进行定量分析并确定了定量模型。在前人研究的基础上,对杉木人工林燃烧烟气成分进行分析。杉木(*Cunninghamia lanceolata*)是我国南方亚热带地区特有的优良速生用材树种,也是我国退耕还林的主要树种之一,在维护生态平衡方面发挥着重要的作用^[12-15]。森林可燃物是林火发生、蔓延燃烧的物质基础^[16],且地表可燃物是最容易引发林火的一个层次^[17],杉木林下有丰富的可燃物,可燃物载量大且排布疏松,十分易燃,一旦发生大火,会有大量烟气产生。热红联用方法能够对烟气进有效监控且能进行多组分分析,但未曾见过用于杉木林下可燃物热解和燃烧烟气成分的分析研究。通过热重-红外试验研究杉木人林下地表可燃物失重过程和烟气成分,对认识杉木人林下地表可燃物热解和燃烧烟气生成规律、预防烟气危害、保障扑火人员的生命安全具有重要的作用。

1 材料与方法

1.1 试验材料及样地设置

试验所用材料取自宝华山,采样时间为 2016 年 10 月底,在采样地设置 10 m×10 m 的样地 2 个,在每个样地上各设置 4 个 1 m×1 m 的小样方,样方位置位于 32°01′20″—32°08′15″N,119°04′53″—119°

08′05″E,该标准地能够代表杉木的实际生长状况。在样方内分别采集杉木林下的草本植物(主要以禾草和麦冬为主)、球果、针叶、枝条,分类标记并称重,带回实验室备用。将样品在 105℃ 的鼓风干燥箱中干燥至恒重、粉碎、过 60 目筛、装入信封保存。

1.2 试验方法及参数设置

试验所用仪器为 TG209F3 型热重分析仪和 380 型傅里叶变换红外光谱分析仪,通过气体传输管进行联用。热重试验条件为:保护性气体氮气流量速率为 20 mL/min,升温速率为 40℃/min,试验温度为 25~800℃。采用 3 种氮气、空气、各占 50% 的氮气+空气来模拟室外无氧、氧气充足和氧气不足情况下样品的热解和燃烧,每种样品进行 3 次重复和 1 次空白试验,样品用量为 10 mg 左右。试验结束后,运行 NETZSCH proteus(Netzsch,2006)软件进行热重分析并求取一阶导数。失重率采用失重质量和样品初始质量的比值进行计算。红外光谱分析试验参数设置如下:扫描次数 32 次,分辨率 4 cm⁻¹,采集时间 30 min,红外光谱波长范围 4 500~500 cm⁻¹。自动采集并保存烟气红外光谱信息,试验结束后,运行 OMNIC(Netzsch,2006)软件,通过傅里叶变换为红外光谱图,对谱图进行平滑、基线校正。采用 ORIGIN 9.0(Originlab,2014)软件制图。采用 SPSS(IBM,2011)软件进行统计学分析。

2 结果与分析

2.1 热解过程分析

选择 3 组平行试验中数据居中的一组,进行热重(TG)和微商热重(DTG)分析。3 种不同模式下的热重曲线图和微商热重曲线图如图 1~图 3 所示。

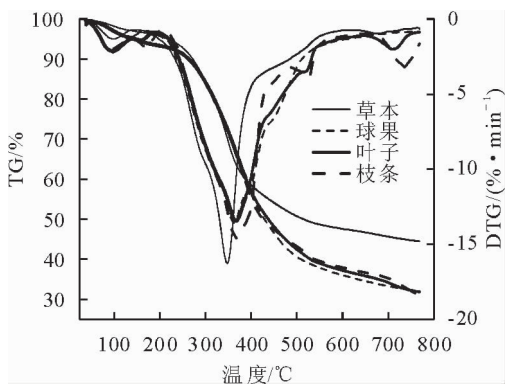


图 1 纯氮气模式下的热重和微商热重曲线
Fig.1 TG and DTG curves of pure nitrogen mode

从图 1~图 3 中的 TG 曲线可以看出,3 种模式下杉木林下球果、针叶、枝条主要经历了 3 个阶段,

有一个失重台阶,其表现形式基本一致。第 1 阶段是失水阶段,该阶段主要是游离水和结合水的失去,失重率在 6% 左右,温度范围变化不大,在 120℃ 左右完成;第 2 阶段是热失重阶段,主要是纤维素、半纤维素和木质素的分解,该阶段是热解的主要阶段,失重率在 50%~60%,质量急剧下降,在 250~500℃ 范围内变化;第 3 阶段为炭化阶段,该阶段失重率 8% 左右,温度变化范围在 550~650℃。经历 3 阶段以后,样品的质量不发生较大的变化,氮气、氮气和空气混合模式下剩下不能分解的炭和灰分,空气模式下仅剩下热解和燃烧生成的灰分。

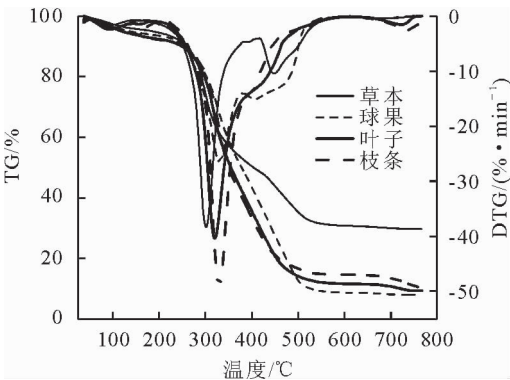


图 2 纯空气模式下的热重和微商热重曲线
Fig. 2 TG and DTG curves of pure air mode

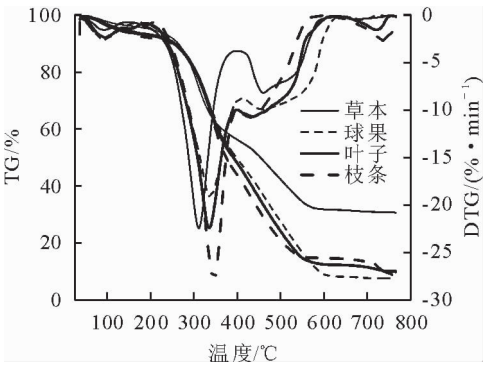


图 3 氮气和空气模式下的热重和微商热重曲线
Fig. 3 TG and DTG curves of nitrogen and air mode

草本植物在 3 种热解模式下经历了 4 个阶段,有 2 个失重台阶,不同学者^[18-20]对可燃物出现 2 个主要失重台阶有不同的看法。针对学者们的不同观点,对草本的主要热解阶段进行详细分析。在 250~500℃,草本出现了不同程度的波峰,这与草本的组成成分和含量有关系,2 个峰的出现,可能是纤维素和半纤维素热解产生,在半纤维素含量高的时候,很容易出现峰分离的情况^[21-23]。

在氮气模式下,4 种样品的剩余质量百分比>30%,而在空气、氮气和空气混合的模式下,4 种样品的剩余质量百分比均<20%,这是因为空气中有

氧存在,热解产物发生了燃烧。从 3 种模式下 4 种样品的 TG 曲线可以看出,草本的失重率最低,其他 3 种样品失重率差别不大。从 DTG 曲线来看,空气模式下枝条的最大失重速率可达到 50%·min⁻¹左右,氮气和空气模式下最大失重率达到 28%·min⁻¹左右,而氮气模式下仅为 15%·min⁻¹左右,是否有氧气的参与对于热解具有较大的差异($P<0.05$)。

2.2 红外光谱分析

热重过程中产生的烟气通过气体传输管运送到红外光谱仪中,红外光谱仪通过实时跟踪记录,得到红外光谱图。图 4、图 5、图 6 为杉木林可燃物在 3 种不同气氛模式下的红外光谱图。

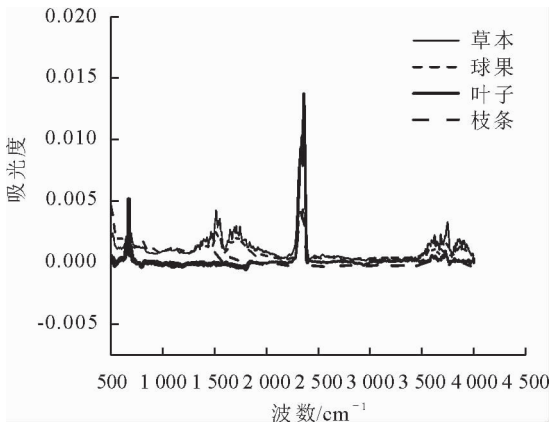


图 4 纯氮气模式的红外光谱图
Fig. 4 Infrared spectrogram of pure nitrogen mode

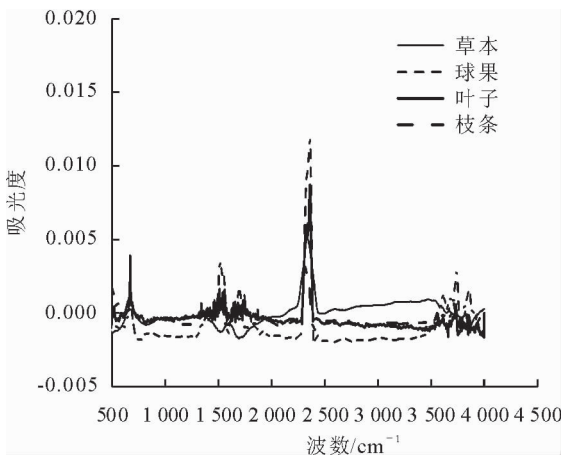


图 5 纯空气模式下的红外光谱图
Fig. 5 Infrared spectrogram of pure air mode

由图可见,在 3 500~4 000 cm⁻¹波长区域内存在气态水分子,对应热重的第 1 阶段,在 120℃ 左右的时候完成。在 2 250~2 400 cm⁻¹波长区域内存在强峰,其主要物质是 CO₂,该阶段对应热重的第 2 阶段,该阶段中还会产生少量的小分子挥发气体,CO₂ 的存在说明是纤维素和部分不稳定纤维素的热分解导致的^[24]。在 3 200~2 500 cm⁻¹对应有

C-H的伸缩振动,在 2 250~2 000 cm^{-1} 有 CO 的吸收峰,1 750 cm^{-1} 附近有 C=O 的伸缩振动,2 850~2 710 cm^{-1} 为醛类的 C-H 伸缩振动,其强度较弱。在 1 755~1 665 cm^{-1} 存在醛类的 C=O 伸缩振动,强度很强,975~780 cm^{-1} 有中等强度的 C-H 弯曲振动,1 650~1 430 cm^{-1} 存在较强的吸收峰,对比红外特征吸收频率表^[25]可知,此波段是苯环存在的最重要峰之一的波段,结合 1 250~1 000 cm^{-1} 和 910~665 cm^{-1} 可知,杉木热解产生的气体中存在苯类。在 1 370 cm^{-1} 属于 C-O、C-C 的骨架振动,可能热解的气体中还存在烷烃类、酮类、酚类、醇类和羧酸类小分子生成,1 300~1 200 cm^{-1} 是羧酸类分子,3 000 cm^{-1} 为甲醇分子,1 100~1 000 cm^{-1} 为乙醇分子,2 800 cm^{-1} 为甲烷分子^[24],1 800~1 773 cm^{-1} 、1 181 cm^{-1} 有乙酸的吸收峰。

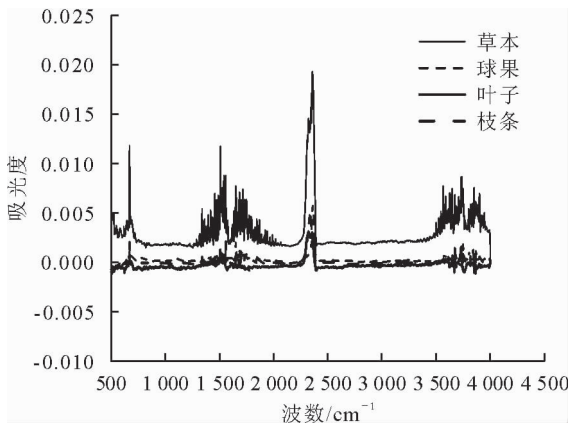


图 6 氮气和空气模式下的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrogram of nitrogen and air mode

从红外谱图可以反映出,CO₂ 的吸光度明显高于其他气体,原因是脱羧反应和碳基断裂,该阶段的样品反应剧烈,草本植物、球果、针叶和枝条的吸光度有所差异,草本植物的吸光度高于其他 3 种样品的吸光度。

3 结论

采用热重-红外联用试验方法对杉木林下草本、针叶、枝条和球果进行研究。在氮气、空气、氮气和空气混合 3 种试验条件下,球果、枝条、针叶的热解趋势基本一致,分为 3 个阶段,草本植物的热解过程分为 4 个阶段。DTG 曲线可以看出空气试验条件下的样品的最大损失速率远高于氮气试验条件下的最大损失损失率,有氧气参与的热解试验反应比较彻底。红外热解过程中杉木林可燃物产生的气体主要有 CO₂、CO、H₂O、CH₃COOH、CH₄、等烃类、醛类、酮类、醇类小分子物质,其中 CO₂ 的吸收峰最明显,草本的吸光度高于其他样品的吸光度。4 种样品的

热解特性略有差异,这与植物本身中的纤维素和半纤维素的比例有关系。

参考文献:

[1] BARNES B V,ZAK D R,DENTON S R,*et al.* Forest ecology [M]. 4th edition. New York:John Wiley & Sons,1998.

[2] 赵凤君,舒立福. 森林草原火灾扑救安全学[M]. 北京:中国林业出版社,2015:98.

[3] 何瑾,刘军军,甘子琼,等. 一种新的火灾烟气成分分析方法——付利叶红外变换光谱法[J]. 消防科学与技术,2007,26(5):488-491.

HE J,LIU J J,GAN Z Q,*et al.* A new method for fire smokes analysis—fourier transform infrared spectroscopy method[J]. Fire Science and Technology,2007,26(5):488-491. (in Chinese)

[4] ALARIE Y. Toxicity of fire smoke[J]. Critical Reviews in Toxicology,2002,32(4):259-289.

[5] DAMOAH R,SPICHTINGER N,FORSTER C,*et al.* Around the world in 17 days-hemispheric-scale transport of forest fire smoke from Russia in May 2003[J]. Atmospheric Chemistry and Physics,2004,4(5):1311-1321.

[6] ADETONA O,REINHARDT T E,DOMITROVICH J,*et al.* Review of the health effects of wildland fire smoke on wildland firefighters and the public[J]. Inhalation Toxicology,2016,28(3):95-139.

[7] 陈戈萍,张思玉,王红干. 马尾松针叶热失重及烟气的红外光谱[J]. 消防科学与技术,2013,32(11):1189-1192.

CHEN G P,ZHANG S Y,WANG H G. TGA and FTIR analysis of *Pinus massoniana* coniferous[J]. Fire Science and Technology,2013,32(11):1189-1192. (in Chinese)

[8] 陈戈萍,张思玉,王红干. 马尾松凋落针叶热解燃烧烟气排放机理[J]. 中国安全生产科学技术,2013,9(10):61-65.

CHEN J P,ZHANG S Y,WANG H G. Study on emission mechanism of smoke generated by phrolysis and combustion of *Pinus massoniana* litterfall[J]. Journal of Safety Science and Technology,2013,9(10):61-65. (in Chinese)

[9] 彭徐剑,郭福涛,胡海清,等. 大兴安岭森林火灾 NO 和 SO₂ 释放量的估算[J]. 林业科技开发,2015,29(5):134-138.

PENG X J,GUO F T,HU H Q,*et al.* Estimation of NO and SO₂ emission by forest fires in the Da Hinggan Mountains[J]. China Forestry Science and Technology,2015,29(5):134-138. (in Chinese)

[10] 徐德良,丁涛,李延军,等. 热解条件对橡木组成结构与纳米压痕测试结果的影响[J]. 林业工程学报,2017,2(3):22-27.

XU D L,DING T,LI Y J,*et al.* Transition of composition and micro mechanical properties of wood during pyrolysis[J]. Journal of Forestry Engineering,2017,2(3):22-27. (in Chinese)

[11] 甘子琼,刘军军,唐胜利. 预测 FTIR 光谱中烟气毒性组分体积分数的定量模型[J]. 消防科学与技术,2005,24(7):421-425.

GAN Z Q,LIU J J,TANG S L. Quantitative models for prediction of toxic component concentrations in smoke gases from FTIR spectra[J]. Fire Science and Technology,2005,24

(7):421-425. (in Chinese)

[12] 方晰. 杉木人工林生态系统碳贮量与碳平衡的研究[D]. 长沙:中南林学院,2004.

[13] BI J, BLANCO J A, SETTLY B, *et al.* Yield decline in Chinese fir plantation a simulation investigation with implications for model complexity [J]. Canadian Journal of Forest Research, 2007, 37(9):1615-1630.

[14] 周润青, 刘晓东, 张思玉, 等. 不同火烧时间对杉木人工林土壤性质的影响[J]. 西北林学院学报, 2016, 31(3):1-6.
ZHOU J Q, LIU X D, ZHANG S Y, *et al.* The effects of burning with different intensities on soil property in Chinese fir plantations[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2016, 31(3):1-6. (in Chinese)

[15] 郝博, 闫文德. CENTURY 模型在杉木人工林生态系统的适用性研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2017, 37(7):99-104.
HAO B, YAN W D. Validation and adaptability evaluation of Chinese fir plantation ecosystem model CENTURY[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2017, 37(7):99-104. (in Chinese)

[16] 李世友, 张凯, 刘会龙, 等. 一种快速测定云南松和华山松林下细小可燃物负荷量的方法[J]. 福建林业科技, 2009, 36(2):238-241.
LI S Y, ZHANG K, LIU H L, *et al.* A method for measuring fine fuel loads of *Pinus yunnanensis* and *Pinus armandii* stands quickly [J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology, 2009, 36(2):238-241. (in Chinese)

[17] 张思玉. 杉木、马尾松人工林地表可燃物利用潜力分析[J]. 浙江林业科技, 2012, 32(1):54-57.
ZHANG S Y. The available bioenergy of surface fuel in pure *Cunninghamia lanceolata* and *Pinus massoniana* plantation, and their mixed plantation[J]. Journal of ZHEJIANG Forestry Science and technology, 2012, 32(1):54-57. (in Chinese)

[18] ORFAO J J, ANTUNES F J, FIGUCIREDO J L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions mode[J] Fuel, 1997, 78(3):349-358.

[19] BILBAO R. Kinetic study for the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust in an air atmosphere[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997, 39(11):53-64.

[20] ROBERTS A F. A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances [J]. Combust Flame, 1970, 14(2):261-272.

[21] 宋彦彦, 金森, 汪兆洋. 4 种草本可燃物的热解特性和动力学研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(11):51-55.
SONG Y Y, JIN S, WANG Z X. Studies on pyrolysis and kinetics characteristics of four herbaceous fuels[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2012, 32(11):51-55. (in Chinese)

[22] 宋雨, 胡海清, 孙龙, 等. 大兴安岭不同坡位地表可燃物含水率的动态变化与建模[J]. 森林工程, 2017, 33(5):1-7.
SONG Y, HU H Q, SUN L, *et al.* Dynamic change and modeling of surface water content of combustibles on different slopes in Daxinganling[J]. Forest Engineering, 2017, 33(5):1-7. (in Chinese)

[23] 李海洋, 胡海清, 孙龙. 我国森林死可燃物含水率与气象和土壤因子关系模型研究[J]. 森林工程, 2016, 32(3):1-6.
LI H Y, HU H Q, SUN L. Study on the relationship between moisture content of forest dead combustibles and meteorological and soil factors in China[J]. Forest Engineering, 2016, 32(3):1-6. (in Chinese)

[24] 姜美玲, 孙向阳, 栾亚宁, 等. 通过热重红外联用确定白皮松的热解过程和产物生成特性[J]. 西北林学院学报, 2015, 30(3):211-216.
JIANG M L, SUN X Y, LUAN Y N. Pyrolysis process and infrared analysis of *Pinus bungeana* in different particle sizes by TG-FTIR [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2015, 30(3):211-216. (in Chinese)

[25] 孙毓庆, 胡育筑. 分析化学[M]. 北京:科学出版社, 2011:355-359.

(上接第 39 页)

[32] FONTENLA S, GODOY R, ROSSO P, *et al.* Root associations in *Austrocedrus* forests and seasonal dynamics of arbuscularmycorrhizas[J]. Mycorrhiza, 1998, 8(1):29-33.

[33] 刘振坤, 田帅, 唐明. 不同树龄刺槐林丛枝菌根真菌的空间分布及与根际土壤因子的关系[J]. 林业科学, 2013, 49(8):89-95.
LIU Z K, TIAN S, TANG M. Spatial distribution of arbuscular mycorrhizal fungi and its relationship with soil factors in the rhizosphere of *Robinia pseudoacacia* at different ages[J]. Scientia Sinica, 2013, 49(8):89-95. (in Chinese)

[34] KRUGER M, TESTE F P, LALIBERTE E, *et al.* The rise and fall of arbuscular mycorrhizal fungal diversity during ecosystem retrogression[J]. Molecular Ecology, 2015, 24(19):4912-4930.

[35] 张旭红, 朱永官, 王幼珊, 等. 不同施肥处理对丛枝菌根真菌生态分布的影响[J]. 生态学报, 2006, 26(9):3081-3087.
ZHANG X H, ZHU Y G, WANG Y S, *et al.* Effect of long-term fertilization on the diversity and distribution of arbuscular mycorrhiza fungi in Northeast China[J]. Acta Ecologica Sinica, 2006, 26(9):3081-3087. (in Chinese)

[36] KAHILUOTO H, KETOJA E, VESTBERG M, *et al.* Promotion of AM utilization through reduced P fertilization 2. field studies[J]. Plant and Soil, 2001, 231(1):65-79.

[37] JENSEN A, JAKOBSEN I. The occurrence of vesicular-arbuscular mycorrhiza in barley and wheat grown in some Danish soils with different fertilizer treatments[J]. Plant and Soil, 1980, 55(3):403-414.

[38] GRYNDLER M, LESTINA J, MORAVEC V, *et al.* Colonization of maize roots by VAM fungi under conditions of long-term fertilization of varying intensity[J]. Agriculture Ecosystems and Environment, 1990, 29(1):183-186.

[39] LEKBERG Y, KOIDE R T, TWOMLOW S J. Effect of agricultural management practices on arbuscular mycorrhizal fungal abundance in low-input cropping systems of Southern Africa: a case study from Zimbabwe[J]. Biology and Fertility of Soils, 2008, 44(7):917-923.