

张恒, 何畅, 王若彤, 等. 中蒙边境典型草原可燃物热解动力学研究[J]. 灾害学, 2021, 36(1): 88–93. [ZHANG Heng, HE Chang, WANG Ruotong, et al. Study on the Pyrolysis Kinetics of Combustibles in the Typical Grassland on the Border between China and Mongolia [J]. Journal of Catastrophology, 2021, 36(1): 88–93. doi: 10.3969/j.issn.1000–811X.2021.01.017.]

# 中蒙边境典型草原可燃物热解动力学研究<sup>\*</sup>

张 恒, 何 畅, 王若彤, 高润宏

(内蒙古农业大学 林学院, 内蒙古 呼和浩特 010019)

**摘要:** 以中蒙边境(包括东乌旗、二连浩特市、新巴尔虎右旗)的草原可燃物为研究对象, 利用 STA 6000 热重分析仪, 采用热重分析法以 5 mL/min, 10 mL/min, 20 mL/min, 30 mL/min 的氧气为载气, 在空气气氛下, 升温速率分别为 40°C/min, 60°C/min, 80°C/min 时对三个地区草原可燃物的热失重行为进行研究。利用 TG-DTG 曲线分析典型草原可燃物的热解特性, 运用 Coats-Redfern 积分法和 Flynn-Wall-Ozawa 法得出在不同氧气浓度下的热解活化能和指前因子并求得相应参数。中蒙边境三个地区草原可燃物的热解过程分为三个阶段: 水分析出阶段、快速热解阶段和碳化阶段。其中快速热解阶段的温度在 270°C ~ 450°C 之间, 此阶段中升温速率越快, 温度滞后现象越明显; 通氧速率越快, 温度超前现象越明显。Flynn-Wall-Ozawa 法在进行参数计算过程具有更小误差, 所以较 Coats-Redfern 积分法更适合本次研究。热解过程及动力学参数分析表明, 三个地区具有相同的热分解过程, 引发火灾危险程度为: 新巴尔虎右旗 < 东乌旗 < 二连浩特, 因此, 二连浩特市的草原可燃物较另外两地区更易燃烧, 应加强草原火灾的预防和管理。

**关键词:** 草原火灾; 草原可燃物; 热解特性; 热重分析; Coats-Redfern 积分法; Flynn-Wall-Ozawa 法

**中图分类号:** X43; X45; X915.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000–811X(2021)01–0088–06

doi: 10.3969/j.issn.1000–811X.2021.01.017

草原是世界上最分布最广的植被类型, 而我国是草地资源分布最为丰富的国家之一<sup>[1]</sup>。火灾会破坏生态环境, 对牧民的安全造成威胁<sup>[2]</sup>, 应该加强草原火灾防范。我国是草原火灾发生较为频繁的国家, 据统计, 在  $4 \times 10^8 \text{ hm}^2$  的草原中,  $1/3$  是火灾易发区,  $1/6$  是火灾频发区<sup>[3]</sup>。草原地区人员稀少, 分布不均, 管理起来较为困难, 在天气干燥时火灾发生难以控制<sup>[4–5]</sup>。草原可燃物的热解特征体现在燃烧性上<sup>[6]</sup>, 可燃物燃烧性对火灾的发生以及蔓延具有重要影响<sup>[7]</sup>。热重分析法是研究可燃物的重要方法之一, 不仅可以对热解过程进行描述, 也对进一步研究燃烧机理提供数据基础<sup>[8]</sup>。通过掌握中蒙边境草本可燃物的燃点、燃尽温度、失重量和失重速率等燃烧指标, 可为我国边境草原火灾防控提供理论基础。

目前, 国内外学者多采用热分析法研究可燃物的热解过程<sup>[9–12]</sup>。如周润青等<sup>[13]</sup>在氮气气氛下对于 6 种树种枝叶的热解特性进行了动力学研究, 并分析了这 6 种枝叶的燃烧性, 选择桂花和香樟作为优势阻火树种; 金森等<sup>[14]</sup>对于 7 种乔木

叶片进行研究, 用热重分析法对处于空气气氛下的热失重行为进行燃烧性分析, 并对其燃烧性给出了四维评价; 翟振岗等<sup>[15]</sup>则基于热重对的树叶试样燃烧性进行了研究, 利用应用因子分析法筛选出优势防火树种; 宋彦彦等<sup>[16]</sup>利用 TG-DTG 曲线分析研究 4 种草本可燃物在空气气氛下的失重行为, 描述了热解的四个阶段的热解过程和热解参数; 王健等<sup>[17]</sup>选取了焦作市缝山针景区中最常见的 6 种树种, 利用同步热分析仪, 对未经干燥处理的树种样本的燃烧过程进行热失重行为的研究, 通过 TG、DTG 以及 DSC 曲线分析各样品的热解过程, 表明草本可燃物热解分为四个阶段; 蒲舫等<sup>[18]</sup>在空气气氛下, 以 20°C/min 的温升速率为实验条件对王草进行了燃烧特性实验, 研究表明升温速率的升高对燃烧过程有显著影响。REINA 等<sup>[19]</sup>对 5 种废木料的热解特性在氮气中进行了动力学研究, 说明了等温和非等温之间的差异性; BILBAO 等<sup>[20]</sup>在空气气氛下对松木的热解过程进行研究, 并对氮气气氛中不同生物质的热解差异性进行了实验, 从而了解到松木的具体

\* 收稿日期: 2020–07–23 修回日期: 2020–10–10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31860211, 32060344)

第一作者简介: 张恒(1983–), 男, 汉族, 黑龙江哈尔滨人, 博士, 副教授, 主要从事草原火灾研究.

E-mail: zhangheng\_nefu@126.com

通讯作者: 高润宏(1968–), 男, 汉族, 内蒙古呼和浩特人, 教授, 博士生导师, 主要从事森林草原生态学研究.

E-mail: grhwmdm@163.com

热解过程。CORDERO 等<sup>[21]</sup>在氮气气氛下对纤维素、木质素和桉树木屑的样品进行热解动力学研究, 结果表明木质素含量较多的试验样品主要在高温段发生热解。THOSSAPORN 等<sup>[22]</sup>对桉树木屑进行研究, 分析了升温速率对 TG /DTG 曲线的影响, 结果表明水分析出是热解的主要过程, 其过程可消耗大部分的重量损失。

目前, 文献中关于可燃物热解和燃烧性的研究多集中在乔灌木上, 对于草原上的可燃物热解动力学研究相对较少。本研究针对中蒙边境典型草原可燃物的热重进行分析, 采用了 Coats-Redfern 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法, 对在氧气气氛下的不同地区以及不同升温速率的草本可燃物在热稳定性上的差异, 了解中蒙边境典型草原可燃物的热解特性, 为我国边境草原火灾的预防提供基础科学数据。

## 1 材料与研究方法

### 1.1 研究区概况

本次实验取样时间为 2018 年草原秋季防火期中 10 月 1~9 日, 地点为内蒙古自治区东乌旗 (Eastern Wu Banner, EWB), 二连浩特市 (Erenhot City, EC) 和新巴尔虎右旗 (Xin Barag Right Banner, XBRB)。东乌旗地理坐标为 116°97'E, 45°52'N, 年平均气温 1.6°C, 极端最高气温 39.7°C, 最低气温 -40.7°C, 年日平均气温 0.7°C。年降水量 300 mm, 海拔在 800~1 500 m 之间, 是天然的草牧场, 属北温带大陆性气候, 以温性草甸草原类植被和温性典型草原类植被为主<sup>[23]</sup>。二连浩特市位于内蒙古自治区中北部, 锡林郭勒盟西部, 地理坐标为 111°98'E, 43°65'N, 海拔 910 m, 年均气温 3.4°C 左右, 年均降水量 142.2 mm, 属北部温带大陆性气候和干旱荒漠草原气候, 是以荒漠草原为主<sup>[24]</sup>。新巴尔虎右旗位于 116°82'E, 48°67'N, 平均海拔 759 m, 属中温带大陆性干旱气候, 年降水量为 248 mm, 地区地带性草地类型主要以草甸草原和干草原为主<sup>[25]</sup>。



图 1 中蒙边境研究区样地图

### 1.2 样品采集

在三个地区选择能够代表当地主要草本的样地, 随机布设 10 m × 10 m 的样地, 每个地区 3 块样地, 然后在每个样地四角及两条对角线中心点处取 5 个大小为 1 m × 1 m 小样方, 小样方内地上所有草本齐地收割, 装入信封袋, 采集

样品野外称取鲜质量, 标记好带回室内进行试验分析。

### 1.3 实验仪器与实验方法

实验所需样品重量为 2~5 mg, 采用美国 PE 公司的 STA6000 热重分析仪, 对热重(TG)–微商热重(DTG)进行一系列分析。以温度为横坐标, 热重变化率为纵坐标, 形成 DTG 曲线。实验条件如下: 以 5 ml/min, 10 ml/min, 20 ml/min, 30 ml/min 的氧气为载气, 气氛为空气气氛, 气体流量为 4 个气体流量, 从室温(约 25°C)到 600°C, 升温速率分别为 40°C/min, 60°C/min, 80°C/min。

### 1.4 热解动力学方程

生物质的热解过程可以分为: 生物质 → 炭 + 挥发物 + 气体<sup>[26]</sup>。样品在升温热解时, 其反应动力学可以表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

$f(\alpha)$  的函数形式由反应类型或反应机制两方面决定, 可假设为  $f(\alpha)$  与温度( $T$ ), 只与  $\alpha$  有关, 而和时间( $t$ )无关。因此式(1)可以表述为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = A \exp(-\frac{E}{RT})f(\alpha) \quad (2)$$

其中, 升温速率为:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

将式(3)代入式(2)中可得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-\frac{E}{RT})f(\alpha) \quad (4)$$

对式(4)进行积分可得式(5):

$$\begin{aligned} G(\alpha) &= \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp(-\frac{E}{RT}) dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{-e^{-x}}{x^2} dx \\ &= \frac{AE}{\beta R} P(x) \end{aligned} \quad (5)$$

这里,  $x = E/RT$ , 对于函数来说, 并没有准确的解。因此, 式(5)可以通过数值方法或近似方法来求解。

式中:  $\alpha$  为  $t$  时刻分解程度,  $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty) \times 100\%$ ,  $m$  为试样的原始质量,  $m_0$  为试样在某一时刻的质量,  $m_\infty$  为试样在实验结束时的质量;  $k$  为速率常数;  $k = A \exp(-E/RT)$ ,  $E$  为反应活化能(J/mol);  $A$  为频率因子(1/s); 气体通用常数  $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

### 1.5 动力学参数计算方法

#### 1.5.1 Coats-Redfern 法

对式(5)两边取对数得到 Coats-Redfern 积分法计算方程:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

由式(6)可知, 当热解反应的机理函数  $G(\alpha)$  选定以后, 作出  $\ln G(\alpha)/T^2 \sim 1/T$  图, 可由  $k = -E/R$ , 求出活化能,  $b = \ln(AR/\beta E)$ , 可求出频率因子。

#### 1.5.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法的优点是可以避开选择反应机理函数, 避免计算过程出现误差进而直接求出活化能, 过程不需要函数模型。我们可以将 FWO 法简化成以下公式:

$$P(x) = 0.00484 \exp(-1.0516x) \quad (7)$$

联立式(6)与式(8)可得到 FWO 法方程式为:

$$\lg \beta = \lg \left[ \frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.45687 \frac{E}{RT} \quad (8)$$

在 FWO 法中根据不同  $\beta$ , 选择相同的  $\alpha$ , 进而求出  $\lg \beta \sim 1/T$  的线性关系, 再利用拟合直线的斜率以求得活化能( $E$ )。

### 1.6 数据分析

试验数据经 Excel 2010 软件整理后计算出热失重 TG 数据, 采用 origin 2019 软件对 TG 数据进行一阶微商的微分(Differential derivation)处理, 用得到数据绘制微商热重 DTG 曲线, 并用 FFT Filter 平滑法对 DTG 曲线进行处理, 之后再作出相应的 TG 和 DTG 曲线图, 同时利用 origin 2019 软件对快速热解阶段的数据进行线性最小二乘法拟合, 其中  $X$  为 1,  $Y$  为  $-\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$  得出相应的拟合方程和相关系数  $R$ , 其中相关系数  $R$  反映温度范围内可燃物的质量消耗是否具有良好的线性关系, 最后分析比较不同地区草原可燃物的热稳定性。

## 2 结果与分析

### 2.1 通氧速率的影响

由于三个地区的热解曲线大致相同, 故采取东乌旗的一组实验数据进行分析, 图 2 是东乌旗草原可燃物在升温速率为  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时的热分解曲线。从 TG 曲线中可以看出, 对比同一失重量下不同的通氧速率可知, 对于低通氧速率需要更高的温度才能达到与高通氧速率相同的失重量。通过对 DTG 曲线进行分析, 在相同温度下, 通氧速率与失重速率成正比, 对应的热失重行为就会较之前明显。

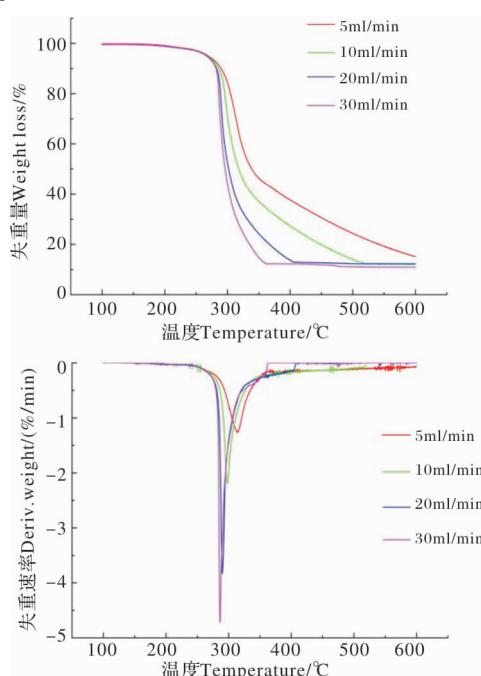


图 2 4 种通氧速率下 TG 和 DTG 曲线

### 2.2 三个地区典型草原可燃物热重实验分析

图 3 为三个地区草原可燃物在两种升温速率下(实线为  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 虚线为  $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )的热重曲线和热重微商曲线。如图 3 所示, 三个地区草原可燃物的热解过程基本相同, 可分为三个阶段: 即水分析出阶段, 快速热解阶段和碳化阶段。通过对同一地区草原可燃物的失重率进行对比, 发现伴随着升温速率的不断提高, 对应的可燃物失重率也在慢慢增大, 说明产生的固体焦炭越少, 热解反应正在正向进行。升温速率越来越高, 同一地区草原可燃物在 DTG 曲线上表现的峰值温度向右侧即高温侧移动, 同时 DTG 曲线的峰值会逐渐减小, 说明升温速率的提高不利于热解气体的产生。在图 3 中, 当升温速率为  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 三个地区草原可燃物最终失重率为: 新巴尔虎右旗 > 二连浩特市 > 东乌旗, 说明在三个地区中, 新巴尔虎右旗草原可燃物热解最充分; 当升温速率为  $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 三个地区草原可燃物的失重率呈现不同程度的增加, 但新巴尔虎右旗草原可燃物增加最少, 说明升温速率对该地区的草原可燃物失重率影响较小。当升温速率为  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 三个地区草原可燃物的挥发分峰值大小为: 东乌旗 > 新巴尔虎右旗 > 二连浩特市。

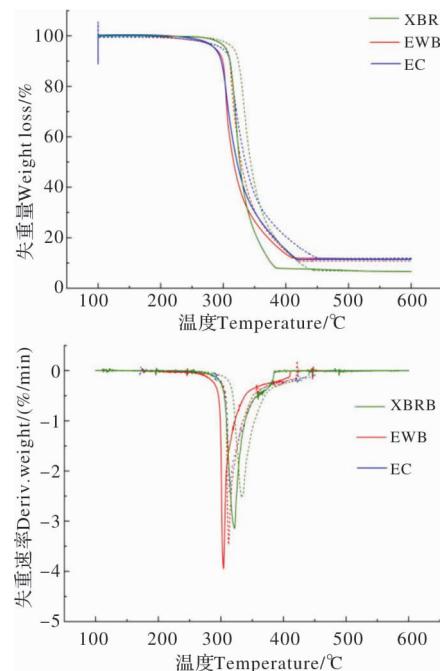


图 3 三个地区草原可燃物 TG 和 DTG 曲线

表 1 表示三个地区典型草原可燃物燃点与燃尽温度, 采用切线法, 在 TG 曲线下降最大处做一条切线, 切线与一开始失重时的基线的交点即为燃点, 在 TG 曲线找到上失重阶段结束数值, 该点与切线的交点即燃尽温度<sup>[27]</sup>。由表 1 可知, 火灾危险程度为新巴尔虎右旗 < 东乌旗 < 二连浩特。为了进一步对结果进行探讨, 我们综合三个地区地理条件, 随着纬度的增加, 二连浩特年均降水量较东乌旗和新巴尔虎右旗低, 故二连浩特地区气候情况较为干燥, 生长的草本可燃物含水量低,

当火源靠近时容易被点燃。

表1 三个地区典型草原可燃物燃点与燃尽温度

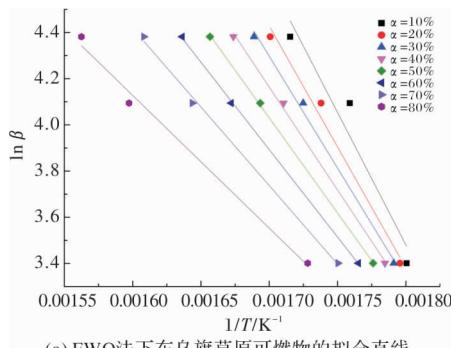
| 地区     | 升温速率<br>/(°C/min) | 着火温<br>度/°C | 峰值温<br>度/°C | 燃尽温<br>度/°C | 失重率<br>/% |
|--------|-------------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| 东乌旗    | 40                | 283.1       | 286.0       | 299.9       | 85.78     |
|        | 60                | 298.1       | 304.3       | 320.4       | 87.69     |
|        | 80                | 307.1       | 312.7       | 334.0       | 90.84     |
| 二连浩特   | 40                | 281.0       | 283.7       | 293.9       | 86.81     |
|        | 60                | 294.8       | 304.4       | 332.3       | 88.60     |
|        | 80                | 307.1       | 314.0       | 343.6       | 89.18     |
| 新巴尔虎右旗 | 40                | 283.5       | 288.3       | 301.3       | 91.96     |
|        | 60                | 309.5       | 322.2       | 338.8       | 92.32     |
|        | 80                | 322.5       | 334.2       | 348.4       | 92.64     |

### 2.3 中蒙边境草原可燃物热解动力学

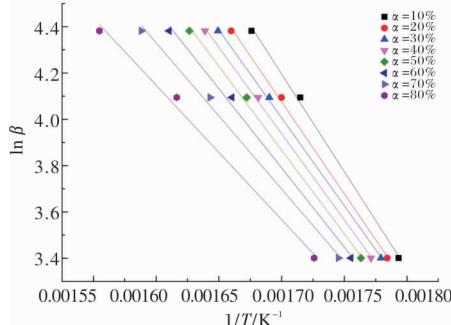
分别用 FWO 法和 CR 法求出反应的动力学参数活化能, 再根据求得的活化能比较 CR 法和 FWO 法之间的差别, 得出最优模型。

#### (1) FWO 法计算动力学参数

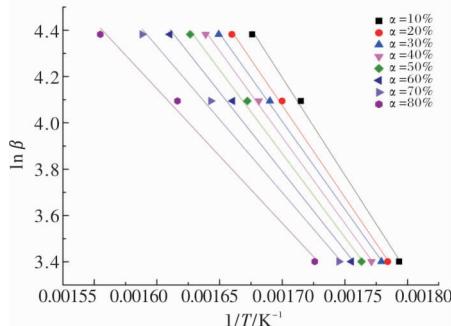
图4 为分别为东乌旗, 二连浩特市和新巴尔虎右旗草原可燃物利用 FWO 法做出的  $\sim 1/T$  图得到



(a) FWO法下东乌旗草原可燃物的拟合直线



(b) FWO法下二连浩特市草原可燃物的拟合直线



(c) FWO法下新巴尔虎右旗草原可燃物的拟合直线

图4 三个地区草原可燃物在不同转化率下的拟合直线

的不同转化率下的拟合直线, 其中转化率  $\alpha$  为 0.1 ~ 0.8, 升温速率  $\beta$  为 40°C/min, 60°C/min, 80°C/min。表4 为通过 FWO 法计算得出的动力学参数。通过图4 和表2 可以得出, 在转化率为 0.2 ~ 0.8 时, 相关系数均在 0.98 以上, 说明拟合效果较好, 而转化率为 0.1 时, 数据点稍有偏离, 分布在直线右侧, 因此在计算中转化率不取 0.1。从表2 可以看出, 对于不同转化率来说, 计算得出的动力学参数的相关系数均大于 0.95, 表示 FWO 法可以更好的描述草原可燃物的热解过程, 由于复杂的热解过程, 活化能也随转化率的不同呈现不同程度的波动。

表2 FWO 法计算三个地区草原可燃物动力学参数

| 地区     | 转化率 $\alpha$ | 活化能 $E/(kJ/mol)$ | 相关系数 $R$ |
|--------|--------------|------------------|----------|
| 东乌旗    | 0.1          | 89.78            | -0.978 9 |
|        | 0.2          | 90.79            | -0.989 7 |
|        | 0.3          | 78.06            | -0.993 9 |
|        | 0.4          | 69.89            | -0.989 9 |
|        | 0.5          | 78.92            | -0.996 9 |
|        | 0.6          | 76.46            | -0.998 3 |
|        | 0.7          | 78.91            | -0.999 6 |
|        | 0.8          | 78.08            | -0.997 9 |
| 二连浩特   | 0.1          | 98.01            | -0.969 4 |
|        | 0.2          | 89.08            | -0.994 0 |
|        | 0.3          | 88.42            | -0.997 9 |
|        | 0.4          | 92.59            | -0.999 1 |
|        | 0.5          | 95.62            | -0.999 9 |
|        | 0.6          | 89.72            | -0.999 9 |
|        | 0.7          | 88.91            | -0.998 9 |
|        | 0.8          | 94.42            | -0.996 1 |
| 新巴尔虎右旗 | 0.1          | 94.30            | -0.999 1 |
|        | 0.2          | 88.93            | -0.999 5 |
|        | 0.3          | 89.35            | -0.999 7 |
|        | 0.4          | 87.03            | -0.999 6 |
|        | 0.5          | 92.64            | -0.999 0 |
|        | 0.6          | 94.73            | -0.998 4 |
|        | 0.7          | 89.63            | -0.998 1 |
|        | 0.8          | 92.35            | -0.997 3 |

#### (2) CR 法计算动力学参数

草原草本可燃物热失重过程分为三个阶段, 其中 281.0°C ~ 348.4°C 是快速热解阶段, 该阶段可燃物引起火灾可能性最大, 故选择这一阶段进行分析。表3 为三个地区草原可燃物在三种不同升温速率下的动力学参数, 从相关系数可以看出, 东乌旗的草原可燃物呈现较好的拟合关系。随着升温速率的增加, 参数活化能也在逐渐增大, 这说明升温速率在很大程度上影响着活化能; 二连浩特市草原可燃物的动力学参数在升温速率为 40°C/min 时, 相关系数只有 0.96, 说明在该升温速率下的拟合情况不如其他升温速率理想, 但整体相关系数在 0.96 以上说明拟合情况较好, 而活化能也在随着升温速率的升高而增多, 正是印证这一理论。

表 3 三个地区草原可燃物的动力学参数

| 地区     | 升温速率<br>/(°C/min) | 温度范围/°C       | 动力学参数 Kinetic parameter     |                |                           |          |
|--------|-------------------|---------------|-----------------------------|----------------|---------------------------|----------|
|        |                   |               | 拟合方程                        | 活化能 E/(kJ/mol) | 频率因子 A/S <sup>-1</sup>    | 相关系数 R   |
| 东乌旗    | 40                | 283.1 ~ 299.9 | $y = -38.059.3x + 54.017.2$ | 316.425.0      | $3.964.7 \times 10^{-18}$ | -0.965.3 |
|        | 60                | 298.1 ~ 320.4 | $y = -40.360.2x + 35.508.1$ | 335.554.7      | $4.593.1 \times 10^{-10}$ | -0.983.1 |
|        | 80                | 307.1 ~ 334.0 | $y = -41.953.4x + 53.886.5$ | 348.800.6      | $4.980.6 \times 10^{-18}$ | -0.983.2 |
| 二连浩特   | 40                | 281.0 ~ 293.9 | $y = -25.855.2x + 50.616.6$ | 298.099.8      | $1.119.4 \times 10^{-16}$ | -0.979.4 |
|        | 60                | 294.8 ~ 332.3 | $y = -42.353.4x + 53.886.5$ | 352.126.2      | $5.028.1 \times 10^{-18}$ | -0.979.8 |
|        | 80                | 307.1 ~ 343.6 | $y = -45.154.5x + 50.737.6$ | 375.414.5      | $1.249.6 \times 10^{-16}$ | -0.983.5 |
| 新巴尔虎右旗 | 40                | 283.5 ~ 301.3 | $y = -43.879.9x + 64.151.3$ | 364.817.5      | $1.814.8 \times 10^{-22}$ | -0.967.3 |
|        | 60                | 309.5 ~ 338.8 | $y = -45.433.5x + 52.515.8$ | 377.734.1      | $2.124.1 \times 10^{-17}$ | -0.983.1 |
|        | 80                | 322.5 ~ 348.4 | $y = -47.918.7x + 56.548.4$ | 398.396.1      | $3.971.6 \times 10^{-19}$ | -0.984.2 |

对于新巴尔虎右旗草原可燃物在 CR 法下计算的动力学参数研究, 可以看出, 整体拟合情况良好, 通过对比, 当升温速率为 40°C/min 时, 相关系数较其他升温速率低, 说明该升温速率下拟合情况最差。通过表 3 的相关系数 R 可知, 所用的一级拟合方程具有较好的线性关系, 表明 Coats – Redfern 积分法来描述草原可燃物在氧气气氛下的热解行为可行。可采用一级反应动力学模型, 采用拟合度最高者来分析热解阶段。从公式中可知, 反应活化能 E 和频率因子 A 的相关系数高低影响热解反应速率。活化能 E 的大小体现了热解过程进行的难易程度和反应物的热解特性, 活化能越高, 反应所需能量就越大, 反应进行越困难。对活化能参数进行比较可知: 新巴尔虎右旗 > 东乌旗 > 二连浩特市。

### 3 讨论与结论

#### 3.1 讨论

(1) 草原可燃物组成成分主要是木质素、纤维素和半纤维素<sup>[28]</sup>, 由于热解温度和组成成分的差异性, 使得 TG 和 DTG 曲线不同。由图 3 可知, 在快速热解阶段 DTG 曲线均呈现出 1 个主要波峰, 半纤维和纤维素分解温度近似且半纤维含量较少的情况下, 半纤维素的组分含量比较少导致半纤维素的 DTG 峰被纤维素包围, 波峰相互重叠, 因此在整个曲线上只能明显看出 1 个波峰<sup>[29]</sup>。BILBAO<sup>[20]</sup>认为生物质的分解过程主要包括纤维素、半纤维素的分解以及木质素的分解。因为这三种物质分解温度不同, 反应区间也不相同。由于木质素的不断分解, 在波峰的右侧均出现了跨度范围不一的侧肩。从分解温度上来看, 木质素分解温度与纤维素在很大一部分处于相同区间, 这一结果使其热解的峰被纤维素峰所吞噬, 从而演变成了单个侧肩。说明三个地区的草原可燃物并非木质纤维素组成, 生物质在燃烧过程中半纤维素的热解温度在 240°C ~ 280°C 之间, 纤维素的热解温度在 280°C ~ 380°C 之间, 木质素的热解温度在 280°C ~ 350°C 之间<sup>[30]</sup>。伴随着半纤维素含量的升高, 生物质在低温下析出的挥发份就越多, 最大析出速率所对应的温度就越低, 说明生物质着火的性能就越好。我们可以由此深入探讨研究三个地区草原可燃物的纤维素、半纤维素和木质素含量, 由此推断出二连浩特市草原可燃物更易燃, 由此进行相应的防火措施。

(2) 由表 3 可知, 新巴尔虎右旗的草原可燃物

活化能较高, 所以热解所需的能量也越大, 与其他两块样地相比, 草本可燃物的耐火性会更高。随着升温速率的提高, 生物质的失重率逐渐增大, DTG 曲线的峰值变大且峰值温度不断向高温一侧移动, 原因在于随着升温速率的不断上升, 样品所在的有限空间内温度梯度变大导致传热滞后, 同时样品颗粒的中心到边界的较大温度梯度会使分子键连接不稳定而更容易断裂, 升温速率在不断的上升, 样品能接收更多的热辐射量使反应率升高<sup>[31]</sup>。对于不同地区草原可燃物而言, 随着升温速率的提高, 失重率有不同程度的增大, 但二连浩特市草原可燃物增加的最少, 说明升温速率对二连浩特的草原可燃物的失重率影响较小。使用不同的方法进行计算, 得到的结果不尽相同, 因而我们需要将不同的指前因子和活化能进行热解反应分析, 进一步探讨哪种方法更优。

(3) 草本可燃物样品在进行实验前经过了干燥处理, 而植物在非死亡状态下是非干燥的, 因此在分析时也会由此而产生不同程度的误差。且本文只对三个边境地区的草原可燃物进行了热解动力学研究, 对于植物种类不具有概括性, 下一步可以针对不同种类的草本可燃物分别进行研究, 以筛选出抗火性更强的草本来构建草原防火带。

#### 3.2 结论

(1) 中蒙边境典型草原可燃物的热解分为 3 个阶段, 即预热干燥阶段, 快速热解阶段和碳化阶段。其中预热干燥和碳化阶段的曲线较为平滑, 快速热解阶段的温度在 350°C ~ 450°C 之间, 当温度达到 600°C 时, 可燃物已完全热解。

(2) 根据动力学 Arrhenius 方程和 Coasts-Redfern 模型, 得出中蒙边境三个地方草原可燃物在快速热解阶段的动力学参数。通过 TG-DTG 曲线分析了不同条件下的影响因素。同一条件下, 升温速率越快, 温度滞后现象会越明显; 通氧速率越快, 温度超前现象越明显。

(3) 结合动力学参数来比较, FWO 法在计算过程中避开了机理函数, 使误差更小, 更加适应于本次研究, 且对于描述热解过程更具普遍性, 可以为草原防火提供理论依据。

### 参考文献:

- [1] 李焱平. 多尺度草原火灾发生模型研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2018.
- [2] 周道伟, 李晓波. 草地计划火烧理论与技术[J]. 中国草地, 1996(4): 71–74.
- [3] 陈世荣. 草原火灾遥感监测与预警方法研究[D]. 北京: 中

- 国科学院遥感应用研究所, 2006.
- [4] 丽娜. 基于多源遥感数据的中蒙边境地区草原火实时监测 [D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2017.
- [5] 姜莉, 玉山, 乌兰图雅, 等. 草原火研究综述 [J]. 草地学报, 2018, 26(4): 791–803.
- [6] 袁兵. 可燃物热解与着火特性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [7] DIMITRAKOPoulos A P. Thermogravimetric analysis of Mediterranean plant species [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 60(2): 123–130.
- [8] 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.
- [9] LIANG Yuegan, CHENG Beijiu, SI Youbin, et al. Thermal decomposition kinetics and characteristics of *Spartina alterniflora* via thermogravimetric analysis [J]. Renewable Energy, 2014, 68: 111–117.
- [10] REDAOUI D, SAHNOUNE F, HERAIZ M, et al. Thermal decomposition kinetics of Algerian Tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(8): 1849–1855.
- [11] 杜海清, 王晶, 白雪峰. 木质类生物质热解过程的热重分析研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2008(1): 85–89.
- [12] 苏文静, 张思玉, 李世友, 等. 火烧迹地朽木的热重分析 [J]. 安徽农业大学学报, 2017, 44(5): 796–800.
- [13] 周润青, 苏文静, 魏洪珉, 等. 六种树种枝叶的热解特性及动力学研究 [J]. 消防科学与技术, 2017, 36(11): 1497–1499.
- [14] 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.
- [15] 翟振岗, 刘乃安. 基于热重与因子分析的树叶试样燃烧性研究 [J]. 火灾科学, 2008, 17(2): 67–72.
- [16] 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.
- [17] 王健, 武勇, 刘小燕, 等. 景区典型树种的热解特性及动力学研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2019, 15(2): 32–38.
- [18] 蒲舸, 张力, 辛明道. 王草的热解与燃烧特性实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2006(11): 65–69.
- [19] REINA J. Kinetic study of the pyrolysis of Waste wood [J]. Ind. Eng. Chem. Res, 1998, 37: 4290–4295.
- [20] BILBAO R. Kinetic study for the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust in an air atm-osphere [J]. J. Anal. Appl. Pyrol, 1997, 39: 53–64.
- [21] CORDERO T. On the kinetics of themal decomposition of wood and wood componets [J]. Thermoc-himica ACTA, 1990, 164: 135–144.
- [22] THOSSAPORN Onsree, NAKORN Tippayawong, ZHANG Ang-ing, et al. Pyrolysis behavior and kinetics of corn residue pellets and eucalyptus wood chips in a macro thermogravimetric analyzer [J]. Case Studies in Ther-mal Engineering, 2018, 12: 546–556.
- [23] 杨胜利, 乌恩. 东乌珠穆沁旗草地资源现状调查研究 [J]. 安徽农学通报, 2013(19): 101–103.
- [24] 李红颖, 刘果厚, 刘利红, 等. 二连浩特地区种子植物区系研究 [J]. 中国草地学报, 中国草地学报, 2016, 38(4): 35–41.
- [25] 何晓蕾, 赵萌莉, 刘通, 等. 新巴尔虎右旗草地生态系统的服务功能 [J]. 草业科学, 2013, 30(10): 1656–1663.
- [26] ZHANG Xinhou, WANG Xianwei, PATRICK M. Finnegan, et al. Effects of litter mixtures on aerobic decomposition rate and its temperature sensitivity in a boreal peatland [J]. Geoderma, 2019, 354: 113890.
- [27] 蔡其红, 孙绍增, 李争起, 等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究 [J]. 燃烧科学与技术, 2001(1): 72–76.
- [28] 牛慧昌. 森林可燃物热解动力学及燃烧性研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [29] 赵辉, 闫华晓, 张萌萌, 等. 海洋生物质的热解特性与动力学研究 [J]. 生物技术通报, 2010(4): 135–140.
- [30] 傅旭峰, 仲兆平, 肖刚, 等. 几种生物质热解持性及动力学的对比 [J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 199–202.
- [31] 邓尚洵. 生物质热解动力学特性及实验研究 [D]. 天津: 天津商业大学, 2019.

## Study on the Pyrolysis Kinetics of Combustibles in the Typical Grassland on the Border Between China and Mongolia

ZHANG Heng, HE Chang, WANG Ruotong and GAO Runhong

(College of Forestry, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010019, China)

**Abstract:** The paper is to study the pyrolysis kinetics of fuel in China-Mongolia border grassland, reveal the combustion characteristics and change process of grassland fuel in different areas, and provide a theoretical basis for grassland fire prevention and control in the border areas. This study took grassland fuel in China-Mongolia border, specifically in East Ujimqin banner, Erenhot City, and New Barag Right Banner as the research objects, based on STA 6000 thermogravimetric analyzer, using thermogravimetric analysis to study the thermogravimetric behavior of grassland fuel in three areas under the condition of 5ml/min, 10ml/min, 20ml/min, 30ml/min oxygen as carrier gas, under air condition, at heating rate of 40 °C/min, 60 °C/min, 80 °C/min. The TG-DTG curve was used to analyze the pyrolysis characteristics of typical grassland fuel. Coats-Redfern integration method and Flynn-Wall-Ozawa method were used to obtain the pyrolysis activation energy and pre-exponential factor under oxygen concentration and obtain the corresponding parameters. The pyrolysis process of grassland fuel in three areas of China-Mongolia border is divided into three stages: dehydration, rapid pyrolysis and carbonization stages. In the rapid pyrolysis stage, temperature between 270 °C and 450 °C, the faster the heating rate is, the more obvious the temperature lag phenomenon is; the faster the oxygen flow rate is, the more obvious the temperature lead phenomenon is. The Flynn-Wall-Ozawa method has less errors in the process of parameter calculation, so it is more suitable for this study than Coats-Redfern integration method. Analysis of the pyrolysis process and kinetic parameters shows that the three areas have the same thermal decomposition process, and the order of fire risk from low to high is: New Barag Right Banner < East Ujimqin banner < Erenhot city, indicating that grassland fuel in Erenhot City are easier to burn than those in the other two areas. The research results can provide a theoretical basis for fire prevention and selection of combustible species in grasslands.

**Key words:** grassland fire; grassland fuel; pyrolysis characteristics; thermogravimetric analysis; coats-redfern integration method; Flynn-Wall-Ozawa method