

文章编号:1004-5309(2007)-0214-06

阻燃与未阻燃装饰装修木材在不同氧浓度下的热分析

高亚萍¹, 周霞²

(1. 武警学院消防工程系; 2. 武警学院研究生队, 河北廊坊, 065000)

摘要:利用热重分析仪对常见木质装饰装修材料白杨、白桦、红松以及这三种材料的阻燃品,在不同氧浓度条件下进行了热重分析(TGA)实验,通过对失重(TG)曲线、失重速率(DTG)曲线的分析,深入探讨了氧气体积分数对样品热解过程的影响。结果表明:对三种天然木材样品而言,氧浓度增大,样品的TG曲线左移。氧浓度对阻燃样品热解失重曲线的影响较小。热解过程用简单的动力学模型进行了模拟,确定了热解主反应段的动力学参数、表观活化能和频率因子,得到了各阶段的动力学方程。

关键词:木材;TGA;热解;动力学

中图分类号:TU5

文献标识码:A

0 引言

火灾是人类社会安全的重大危害之一,特别是室内火灾,直接危害人民生命和财产安全。而木质装饰板材作为室内装修中的常用材料,是导致室内火灾发展和蔓延的客观条件之一。

木材热解不仅受其本身特性的影响,同时其所处的外部环境,诸如热解所处气氛中的氧含量,气体流量,升温速率等等,在很大程度上也会影响木材的热解。目前,国内外学者如施海云,刘乃安, J. J. M. Orfao 等对木材等物质的热解条件、过程及模型进行了大量的研究^[1~4]。这些研究主要侧重于正常空气条件下木材内部微观分解机理研究,以及各因素对热解和燃烧结果的影响。而对不同氧浓度对整个热解过程的影响的研究却很少。沈阳航空工业学院的孙兰军、李爱民等对常用木质家具材料在不同氧浓度下进行了热分析^[5];浙江大学的李迎旭深入研究了火场中硬木地板材料和棉花秆缺氧变氧浓度燃烧过程,分析了氧浓度对燃烧热失重过程的影响^[6]。

笔者在上述研究的基础上,针对火灾发生过程中氧气浓度逐渐降低的实际情况,利用热重分析仪研究低氧条件下氧气浓度对木材热分解和燃烧过程的影响。热解过程用简单的动力学模型进行了模拟,确定了热解主反应段的动力学参数,得到各阶段的动力学方程。

1 实验

1.1 实验仪器

TGA851e 型热重分析仪(瑞士梅特勒公司产)

CS101-1E 电热鼓风干燥箱(重庆四达实验仪器公司产)

1.2 试样制备

用10%的磷酸氢二铵阻燃剂浸泡天然木材样品(白杨、白桦、红松),然后将阻燃前后的样品(共六种)放入干燥箱内,70℃下连续烘干12h,之后多次称其质量,直到质量不再发生变化时,从干燥箱内取出,放入干燥皿中待用。

1.3 实验方法

用热重法 TG 和微商热重法 DTG 研究不同氧

气浓度对常见木质装饰装修材料(白杨、白桦、红松,以及这三种木材的阻燃品)热解特性的影响。从TG曲线上可以详细地了解到不同温度下样品的失重情况。对TG曲线进行微分得到DTG曲线,根据DTG曲线上峰的个数可以确定该样品在热解失重时是分几个阶段进行的^[7]。

图1给出了实验过程中气氛控制流程图。N₂

和O₂经过各自的减压阀后,通过调节流量计的流量大小来控制混气中氧气的体积分数,最后将混气通入热重分析仪的反应性气体入口。实验时将样品放入体积为70 μl的Al₂O₃坩埚中,通过加热炉使温度上升,获得样品反应所需热量。对个别试样做两个同样工况的重复实验,以验证实验可重复性。实验方案见表1。

表 1 实验方案
Table 1 Experimental details

实验编号	实验样品	氧气浓度/%	实验编号	实验样品	氧气浓度/%
1	白杨	21%	10	阻燃白桦	21%
2	白杨	16%	11	阻燃白桦	16%
3	白杨	10%	12	阻燃白桦	10%
4	阻燃白杨	21%	13	红松	21%
5	阻燃白杨	16%	14	红松	16%
6	阻燃白杨	10%	15	红松	10%
7	白桦	21%	16	阻燃红松	21%
8	白桦	16%	17	阻燃红松	16%
9	白桦	10%	18	阻燃红松	10%

(注:流速 30 ml · min⁻¹;升温速率 15 °C · min⁻¹)

2 实验结果与讨论

2.1 典型 TG 和 DTG 曲线分析

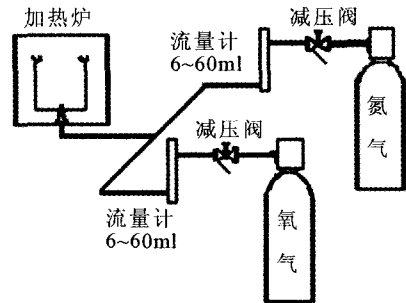


图 1 气氛控制流程图
Fig. 1 Flow chart of the atmosphere control

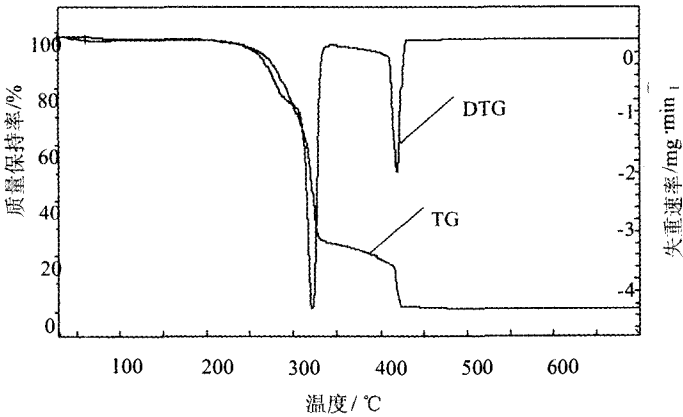


图 2 氧浓度为 21% 的白杨热分析图
Fig. 2 Thermal analysis spectrum of poplar
(oxygen concentration: 21%)

图 2 所示为升温速率 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气流速 $30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 白杨在氧浓度为 21% 时的热分析图。表 2 给出了不同天然木材样品热分解历程各个阶段的起始温度和失重率。由图 2 所示的 TG 曲线的形状及表 2 所示的数据可以看出, 样品整个失重过程分成三个阶段。第一阶段: 失去水分。TG 曲线明显下降之前, 一般 $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 试样受热而失去水分, 包括游离水、物理吸附水和分子中

表 2 不同样品热失重分析结果

Table 2 Mass loss analysis results for different samples

样品	温度变化/ $^{\circ}\text{C}$	失重率/ $\%$	温度变化/ $^{\circ}\text{C}$	失重率/ $\%$	温度变化/ $^{\circ}\text{C}$	失重率/ $\%$
白杨	51~94	1.09	260~348	73.61	348~453	23.41
白桦	52~96	2.96	253~364	71.13	364~494	24.07
红松	46~102	4.38	240~364	58.74	364~524	33.19

2.2 氧浓度对热解的影响

2.2.1 氧浓度变化对天然木材样品热解的影响

图 3~5 给出了样品在不同氧浓度下 TG 的比较图。从图中可以看出: 在 TG 曲线图上, 各样品都经历了三个失重阶段, 这一结果与国内外学者在空气中所得热分析曲线相似^[5,8]。随着氧浓度增大, 白杨的 TG 曲线有明显的左移趋势, 白桦和红松 TG 曲线的变化趋势不如白杨明显。在热解的前两个阶段, 各氧气浓度下的 TG 曲线几乎重合, 说明氧气浓度对这一失重过程的影响很小。在热解的第三个阶段, 随着氧气浓度增加, 曲线左移, 热解终止温度降低。这说明: 在第三个阶段木质素炭化分解过程当中, 氧气直接与固体炭化物发生气固反应, 放出热量, 极大地推进了反应进程。

氧浓度变大, 样品颗粒的最大失重速率变大。氧浓度为 21% , 16% , 10% 的白杨 DTG 曲线对应的最大失重速率依次为 $4.47\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, $2.11\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, $1.56\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$; 氧浓度为 21% , 16% , 10% 的白桦 DTG 曲线对应的最大失重速率依次为 $2.12\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, $1.96\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, $1.87\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

因为氧浓度越大, 与单位体积样品发生反应的氧气量越多, 样品燃烧越充分, 反应越剧烈。

2.2.2 氧浓度变化对阻燃样品热解的影响

图 6~8 给出了不同氧浓度下阻燃样品的 TG 曲线比较图。从图上可以看出: 氧浓度变化, 阻燃样品的热解受到影响。与天然木材样品一样, 氧浓度对阻燃样品的影响同样主要体现在热解的第三个阶段: 氧浓度增大, 阻燃样品的 TG 曲线下移, 第三阶段开始时的温度增加, 失重终止温度变化不明显, 反应温度区间变窄。

2.2.2 氧浓度变化对阻燃样品热解的影响

整体看来, 虽然氧浓度对阻燃样品的 TG 曲线影响不大, 但氧浓度降低使反应机理发生了变化, 充分燃烧时生成 CO_2 , 而在较低氧浓度下生成的是剧毒的 CO , 气体产物的毒性大为增加。

充分燃烧时生成 CO_2 , 而在较低氧浓度下生成的是剧毒的 CO , 气体产物的毒性大为增加。

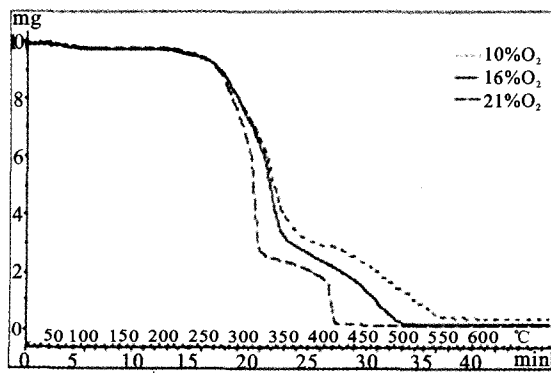


图 3 不同氧浓度白杨 TG 曲线图

Fig. 3 TG curves of poplar with different oxygen concentration values

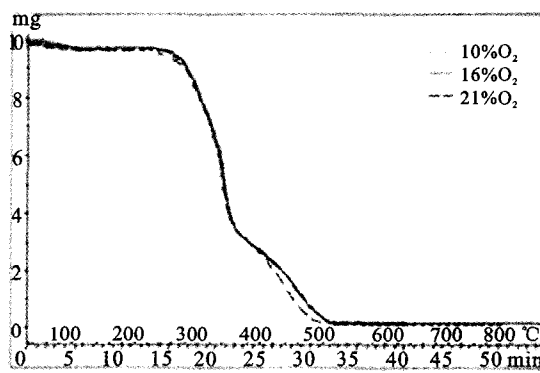


图 4 不同氧浓度下白桦 TG 曲线图

Fig. 4 TG curves of birch with different oxygen concentration values

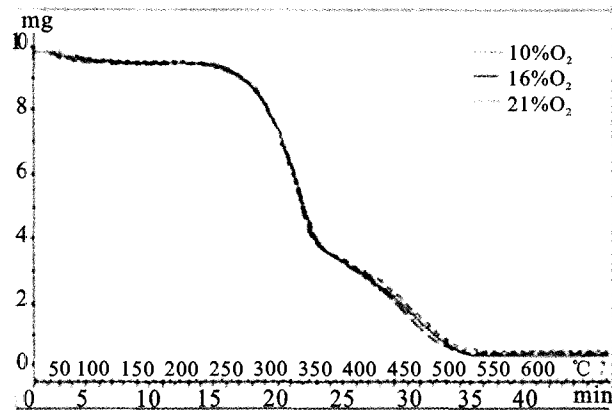


图 5 不同氧浓度下红松 TG 曲线图
Fig. 5 TG curves of redpine with different oxygen concentration values

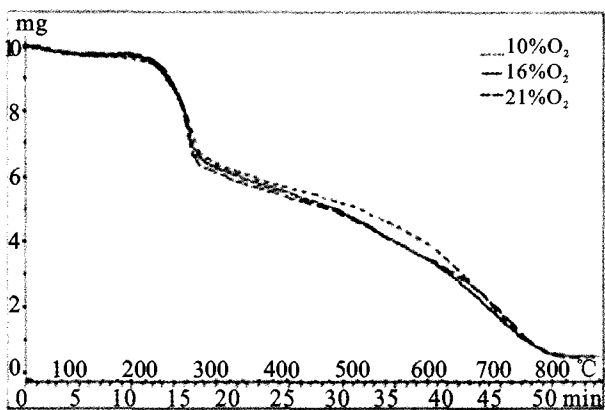


图 6 不同氧浓度下阻燃白杨 TG 曲线图
Fig. 6 TG curves of retarded poplar with different oxygen concentration values

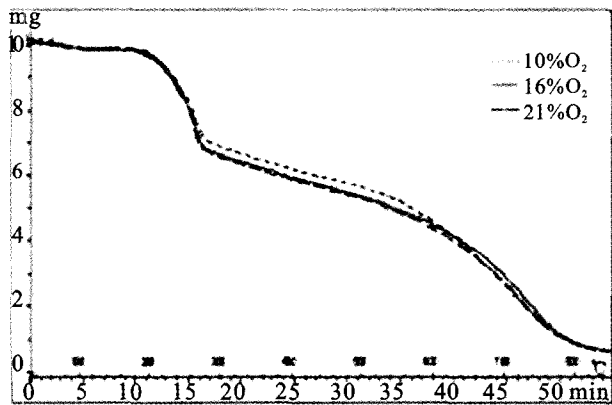


图 7 不同氧浓度下阻燃白桦 TG 曲线图
Fig. 7 TG curves of retarded birch with different oxygen concentration values

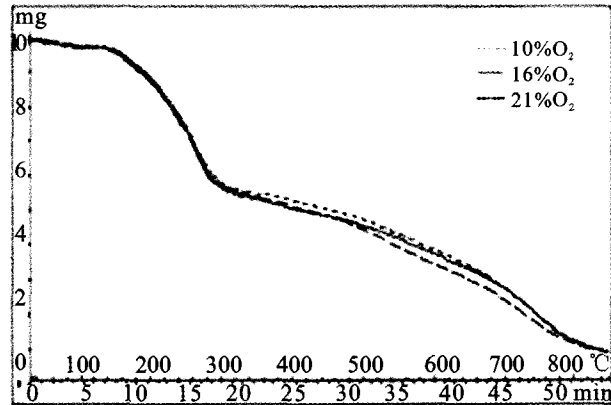


图 8 不同氧浓度下阻燃红松 TG 曲线图
Fig. 8 TG curves of retarded redpine with different oxygen concentration values

表 3 主要给出了不同氧浓度下各样品的总失重率,由表可以看出:氧浓度降低,各样品的总失重率

都有所降低,但总失重率之间的差别较小。

表 3 不同氧浓度下样品的总失重率
Table 3 Total mass losses of samples under different oxygen concentration values

样品名称	氧浓度/%	总失重率/%	样品名称	氧浓度/%	总失重率/%
白杨	21	98.53	阻燃白杨	21	95.62
白杨	16	97.91	阻燃白杨	16	95.60
白杨	10	96.89	阻燃白杨	10	95.37
白桦	21	98.79	阻燃白桦	21	93.95
白桦	16	98.32	阻燃白桦	16	93.63
白桦	10	98.06	阻燃白桦	10	93.55
红松	21	96.31	阻燃红松	21	91.20
红松	16	96.30	阻燃红松	16	91.01
红松	10	96.01	阻燃红松	10	91.00

3 热解反应动力学研究

木材热解反应动力学方程为

$$d\alpha/dt = k f(\alpha) \quad (1)$$

Arrhenius 方程为 $k = A \exp(-E/RT)$

(2)

式中, α 为反应度, 对于热重法来说, $\alpha =$

$$\frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty}$$

实验为恒速升温, 升温速率 $\beta = dT/dt =$ 常数, 本研究中 β 为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

对于简单反应可取 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ (3)

$$\text{定义 } g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} \quad (4)$$

根据式 1~3 可得:

$$d\alpha/dT = (A/\beta) \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (5)$$

本文采用 Coats—Redfern 积分方法, 通过对温度积分的近似推导, Coats 和 Redfern 推导出下

式近似的积分型方程^[5]:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right]\right\} - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

W_0 是失重前质量, mg ; W_∞ 是失重结束时质量, mg ; W_t 是时间 t 时的质量, mg ; A 是频率因子, min^{-1} ; E 是活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 是气体常数, $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{l})$; T 是反应温度, K 。

以 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图, 其斜率为 $-E/R$, 而截距中包含频率因子 A 。因此可以从图线的斜率项和截距项中分别求出活化能 E 和频率因子 A 。本研究热解过程用简单的一级动力学模型进行模拟(取 $n=1$), 确定了热解主反应段的动力学参数, 见表 4。

从表 4 中可知: 阻燃品的活化能比相应的天然木材样品的活化能小, 表明阻燃处理使木材干燥失水变得容易。

表 4 各样品的热解动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of different samples

样品(氧浓度)	温度范围/ $^\circ\text{C}$	活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	频率因子/ min^{-1}	相关系数(γ)
白杨(21%)	348.19~453.41	71.94075341	1.2548E+001	0.98508
白桦(21%)	253.64~364.14	79.86931738	1.8516E+006	0.99935
白桦(21%)	253.64~364.14	79.86931738	1.8516E+006	0.99935
	364.14~494.28	44.91051457	7.4750E+002	0.93826
红松(21%)	240.45~364.64	62.75535468	4.3674E+004	0.99723
	364.64~524.04	35.80861674	9.1547E+001	0.97414
阻燃白杨(21%)	179.00~289.24	75.98756756	3.5110E+006	0.99507

4 结论

通过对 TG 和 DTG 曲线的分析, 深入研究了氧气浓度对热解过程的影响, 得到如下结论:

(1) 天然木材样品的热解主要分三个阶段: 第一阶段是失水阶段($40 \sim 100^\circ\text{C}$); 第二阶段是纤维素和半纤维素物质的分解阶段($250 \sim 360^\circ\text{C}$); 第三阶段是炭化物的燃烧阶段($360 \sim 500^\circ\text{C}$)。

(2) 氧浓度变化对天然木材样品热解失重情况

有一定的影响, 氧浓度越大, 样品的 TG 曲线左移。氧浓度增大, 天然木材样品和阻燃样品的总失重率都增大。这说明: 氧浓度越大, 为样品燃烧提供的氧气越充足, 燃烧越充分, 反应也就越剧烈, 反应进程加快。

(3) 天然木材样品经阻燃处理后, 反应所需的表观活化能降低。这说明: 阻燃处理使木材干燥失水过程变的容易进行。

参考文献

- [1] 施海云,等. 建筑装潢中几种常见板材热解特性及动力学研究[J]. 火灾科学, 2002, 11(4):211~216.
- [2] N. A. Liu, et al. Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Leaf, Bark and Wood Pyrolysis in air Atmosphere[J]. 火灾科学, 2001, 10(3):125~134.
- [3] J. J. M. Orfao, et al. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials — three independent reactions models [J]. Fuel, 1999, 78:349~358.
- [4] Liu Nai-an, et al. Kinetic compensation effect in biomass thermal decomposition [J]. 火灾科学, 2002, 11(2):63~69.
- [5] 孙兰军,等. 常用木制家具材料在不同氧浓度下的热分析[J]. 火灾科学, 2004, 13(1):43~47.
- [6] 李迎旭,等. 火场硬木地板材料和棉花秆的变氧浓度热解燃烧动力学的试验研究[J]. 能源工程, 2005, (2):1~6.
- [7] 阎昊鹏,等. 热重法研究木材热解反应动力学[J]. China Wood Industry, 1997, 11(2):14~18.
- [8] 谭文英,等. 升温速率对大豆秸、白桦热解速率的影响[J]. 东北林业大学学报, 2003, 31(2):75~77.

Thermal Analysis of Flame-Retardant and Non-Flame-Retardant Decorative Woods under Different Oxygen Concentration

GAO Ya-ping¹, ZHOU Xia²

(1. Department of Fire Protection Engineering;

2. Team of Graduate Student, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang, Hebei, 065000, China)

Abstract: The characteristics of combustion and pyrolysis for decorative woods (poplar, birch, redpine and their flame retardant samples) is studied by thermogravimetric analysis technology under different oxygen concentration. By means of TG-DTG analysis, the effect of oxygen concentration on the thermal analysis is researched deeply. The results show that the TG curve moves left with the increase of oxygen concentration to the three kinds of natural wood samples. There are no obvious regulations for the pyrolysis of retardant samples with increase of oxygen concentration. Simple kinetic model is adopted to simulate the whole course of pyrolysis. Kinetic parameters (apparent activation energy, pre-exponential factor) and specific kinetic equation of two stages are calculated.

Key words: wood; TGA; pyrolysis; kinetics