

文章编号: 0253-2409(2005)03-0314-06

蔗渣的热解与燃烧动力学特性研究

赵增立^{1,2}, 李海滨², 吴创之², 陈勇²

(1. 中国科学技术大学热能工程系, 安徽合肥 230026; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广东广州 510640)

摘要: 利用热重分析仪对蔗渣在不同升温速率下的热解、燃烧失重特性进行了研究。采用 Friedman 法对反应过程中可能存在的反应机理进行初步判断, 蔗渣热解过程由其主要组分半纤维素、纤维素和木质素热解的三个独立的平行反应来描述, 相应的反应活化能分别为 203.92 kJ·mol⁻¹、238.50 kJ·mol⁻¹和 77.11 kJ·mol⁻¹。蔗渣燃烧过程分为两段, 第一段类似于其热解过程, 第二段由木质素热解和残焦燃烧共同组成的连续反应, 反应活化能为 255.57 kJ·mol⁻¹和 159.11 kJ·mol⁻¹。通过非线性回归法拟合获得的曲线与实验曲线基本一致, 证实了蔗渣的热解、燃烧过程中存在着上述假定的反应机理。

关键词: 蔗渣 热解 燃烧 动力学

中图分类号: TK6 文献标识码: A

蔗渣是甘蔗经压榨或渗出处理提汁后剩余的纤维残渣, 产率为甘蔗加工量的 23%~26%。甘蔗制糖过程需要耗用大量的蒸汽与电力, 蔗渣是以纤维素、半纤维素和木质素为主要成分的可燃物质, 因此它主要应用于能源利用方面。蔗渣水分质量分数高, 若进行直接燃烧或与煤混燃供热, 需经干燥才能保证锅炉运行稳定。不同于燃烧、气化技术可充分利用蔗渣的高挥发分, 经简单干燥后, 就可通过热解气化转化为可燃气, 进行燃烧供热或发电。大多数研究者^[1-6]利用热重分析仪进行蔗渣的热解、燃烧的动力学特性分析, 通过失重曲线的变化估算反应活化能, 判断反应机理及影响因素, 为反应器设计及优化提供必要的信息。

常用的动力学分析法(如 Arrhenius 法、Freeman-Carroll 法和 Coats-Redfern 法等)将生物质热化学反应简化为一级反应, 假定反应过程中的活化能恒为常数, 反应机理判别主要取决于不同机理方程的曲线拟合程度, 由于蔗渣热化学反应过程非常复杂, 简单假设所得分析结果并不能真实反映出反应过程的活化能变化。近年来出现的等转化率法^[7,8]能够识别反应活化能依赖于转化率的多步动力学反应过程, 对反应过程中可能存在的竞争、平行、连续、可逆、扩散等反应类型进行初步判断, 揭示出其中可能存在的反应机理。本文对不同升温速率下的蔗渣热解、燃烧失重特性进行研究, 用不依赖于模型函数

的 Friedman 法分析失重曲线, 获得反应过程中可能的反应机理, 采用 4th Runge-Kutta 法对动力学方程进行数值积分, 通过非线性回归法(最小二乘法)拟合曲线来验证反应机理假设的正确与否。

1 实验部分

1.1 原料 实验原料蔗渣取自于广东江门某蔗糖厂, 经干燥粉碎加工至约 74 μm, 其工业分析和元素分析特性见表 1。

表 1 蔗渣的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of bagasse

Sample	Ultimate analysis					Proximate analysis		
	$w_{dry}/\%$					$w_{dry}/\%$		
	C	H	O	N	S	V	FC	A
Bagasse	45.92	8.91	40.82	1.06	0.69	90.90	6.49	2.60

1.2 仪器及实验条件 实验中采用的热重分析仪为德国 NETZSCH 公司的 STA409。每次实验样品量取 5 mg 左右, 坩锅采用 Al₂O₃ 材料。热解、燃烧实验分别在高纯氮气、干燥空气气氛下进行, 气体流量为 20 mL/min。升温速率分别为 10 °C/min、20 °C/min 和 40 °C/min, 从室温开始加热, 反应终温为 850 °C。

2 结果与讨论

2.1 蔗渣的热解失重曲线及失重速率 首先考察了蔗渣热解在不同升温速率下的失重特性, 如图 1、

收稿日期: 2004-10-25; 修回日期: 2005-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(59906013); 广东省自然科学基金研究项目(032699)。

作者简介: 赵增立(1972-), 男, 山西河津人, 博士研究生, 从事生物质热解气化利用研究。zhaozl@ms.giec.ac.cn。

图2所示。蔗渣热解失重曲线TG的主要失重段表现为一段式,其分解的起始温度和终止温度发生在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。随着升温速率的增加,相应的温度特征值(如:起始分解温度、最大失重速率对应的温度和终止温度等)均增大。蔗渣热解的升温速率从 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 增加至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,最大失重速率对应的温度由 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 变为 $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。蔗渣主要由纤维素、半纤维素和木质素等组成,相应的分解起始温度、终止温度也不同。从图2的DTG曲线可以看出,其分解速率的峰部分重叠,表明其热解过程存在着复杂的反应机理。

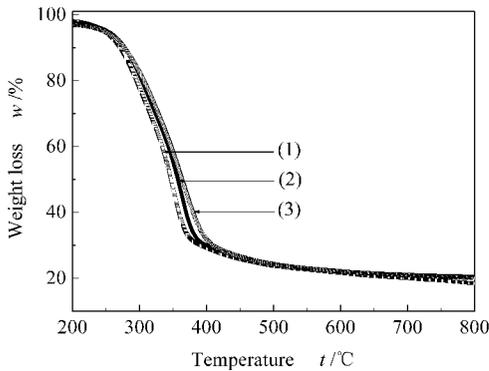


图1 蔗渣在不同升温速率下的热解失重曲线
Figure 1 TG curves of bagasse pyrolysis at three different heating rates

(1) $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (2) $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (3) $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

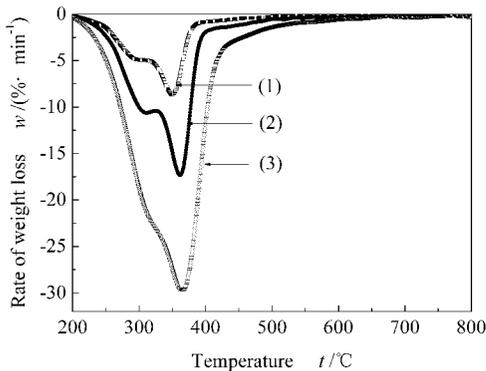


图2 蔗渣在不同升温速率下的热解失重速率曲线
Figure 2 DTG curves of bagasse pyrolysis at three different heating rates

(1) $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (2) $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (3) $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

2.2 蔗渣的燃烧失重曲线及失重速率 不同于热解曲线,蔗渣的燃烧失重曲线TG的主要失重段明显表现为两段式,失重温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$,相应的DTG曲线也出现两个热失重速率峰值,见图3、图4。升温速率的增加,相应的特征温度值也增大。

DTG曲线图的第一失重段体现为蔗渣中的半纤维素、纤维素和少部分木质素的热解,第二失重段主要反映了其中的木质素热解和残焦燃烧。

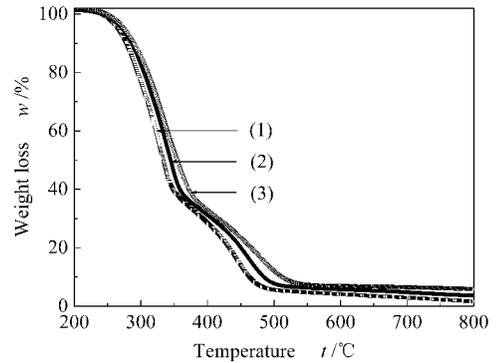


图3 蔗渣在不同升温速率下的燃烧失重曲线
Figure 3 TG curves of bagasse combustion at three different heating rates

(1) $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (2) $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (3) $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

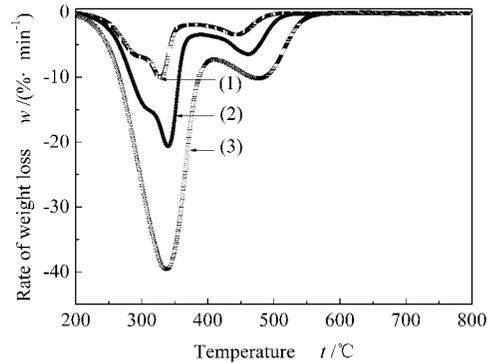


图4 蔗渣在不同升温速率下的燃烧失重速率曲线
Figure 4 DTG curves of bagasse combustion at three different heating rates

(1) $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (2) $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (3) $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

2.3 热重动力学分析 通过对热重曲线分析可以获得有效的动力学参数变化信息,了解可能存在的反应机理。常用的Arrhenius法中,初始质量为 m_0 的样品在程序升温下发生分解反应,在某一时刻 t ,质量为 m ,其分解速率可表示为:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha), \quad (1)$$

$$k = A\exp(-E/RT). \quad (2)$$

式中: m_0 :初始质量,mg; m :某时刻 t 的质量,mg; m_{∞} :不能分解的残余物质质量,mg; α :分解程度, $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_{\infty}) \times 100\%$; k :Arrhenius方程的速率常数 s^{-1} ; E :反应活化能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R :气体常数, $R = 8.314\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; t :反应时间,s;

T : 热力学温度, K; A : 频率因子, min^{-1} ; $f(\alpha)$: 反应函数, 取决于反应类型或反应机制。

通常可假设反应函数 $f(\alpha)$ 与温度 T 和时间 t 无关, 只与反应程度 α 有关。固体热分解反应往往包含多个基元反应平行、部分重叠或递次发生的过程, 反应过程中存在着如化学反应控制、扩散控制、自催化反应等。将热分解反应假定为简单反应, 取 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, 假定几种不同的反应机理情况进行动力学分析, 并不能真实反映出其中的反应机理。

等转化率法借助于不同升温速率的热失重变化, 能在不涉及动力学模式函数的前提下获得较为可靠的活化能 E 值。其中常用的 Friedman 法^[9,10] 提供了一种通过简单计算可获得反应过程中活化能的途径, 能够反映出活化能与反应分率之间的关系, 初步揭示可能存在的反应机理, 其基本方程

$$\ln(d\alpha/dt) = -E_a/RT + \ln[Af(\alpha)] \quad (3)$$

图 5 为蔗渣热解过程中主要失重段的反应分率与活化能之间的关系。从图 5 中可知, 热解反应过程中的活化能 E 并非一常数, 随着反应分率 α 的变化而改变, 其反映了蔗渣热解包含着分子键能断裂的一系列复杂的反应过程。随着反应分率的增加, 活化能先增大后减小。以往的研究工作^[11,12] 表明, 此类曲线暗示着该反应过程可能存在着平行反应。

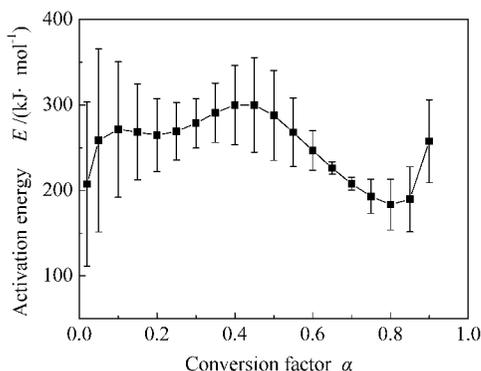


图 5 反应活化能与反应分率的关系

Figure 5 Dependency of activation energy on conversion factor

Raveendran 等^[13] 关于生物质及其组分的热解特性研究表明, 生物质中的各个组分热解特性不同, 具有可加和性, 即热解过程可由其中的半纤维素、纤维素和木质素组成的三个独立的平行反应来描述, 如

$$x = \sum c_i \alpha_i,$$

$$dx/dt = \sum c_i d\alpha_i/dt.$$

$$\begin{aligned} \text{即: } dx/dt = & c_1 A_1 \exp(-E_1/RT) f(\alpha_1) + \\ & c_2 A_2 \exp(-E_2/RT) f(\alpha_2) + \\ & c_3 A_3 \exp(-E_3/RT) f(\alpha_3) \end{aligned} \quad (4)$$

其中 x 为反应转化率, %; c_1, c_2, c_3 代表生物质中半纤维素、纤维素和木质素热解反应对整个反应过程的贡献率, %; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 之间相互独立。

本实验以升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的蔗渣热解失重速率为例, 对 DTG 曲线进行重叠峰的分离(见图 6), 结果表明可以分离成三个独立的失重速率峰。

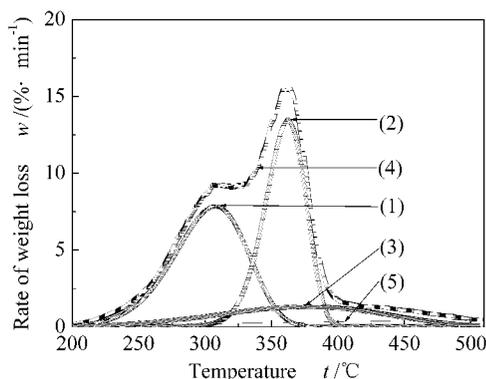


图 6 蔗渣热解 ($20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) DTG 曲线中重叠峰的分离

Figure 6 Separated peaks for bagasse pyrolysis at the $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate

(1) peak 1; (2) peak 2; (3) peak 3;
(4) experiment curve; (5) baseline

图 7、图 8 分别反映了为蔗渣燃烧过程在不同失重阶段的反应分率与活化能之间的关系。第一失重阶段活化能变化类似于热解过程, 第二阶段的则明显不同, 随着反应分率的增加, 活化能不断减小, 表明其反应过程中可能存在连续反应^[11,14]。对于蔗渣的燃烧过程, 可分为两个不同阶段来描述。第一阶段可以用三个独立的平行反应进行描述, 分别对应于蔗渣中的半纤维素、纤维素以及少量木质素的热解反应。目前对于第二失重阶段反应过程研究较少。Branca 等^[15] 采用三个独立的平行反应进行生物质热解焦的低温热解与高温燃烧描述, 对于其中的热解阶段仅用两个一级反应并不能真实反映该过程的变化。Jauhainen 等^[16] 的研究表明, 橄榄渣的燃烧阶段可以用反映木质素热解和固体残焦燃烧组成的连续反应来进行描述。半纤维素、纤维素在慢速热解过程固体残渣产生量很少, 生物质热解残焦主要由木质素热解生成, 可以将第二失重阶段可以假定为木质素热解和固体残焦燃烧共同组成的,

连续反应方程描述如下：

$$dx/dt = \sum c_i d\alpha_i/dt,$$

$$\text{即：} \quad dx/dt = c_1 A_1 \exp(-E_1/RT) f(\alpha_1) + c_2 A_2 \exp(-E_2/RT) f(\alpha_2). \quad (5)$$

其中 α_1 与 α_2 相互关联。

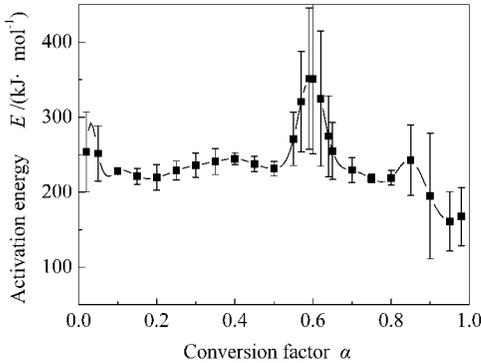


图7 蔗渣燃烧过程第一阶段的反应分率与活化能的关系

Figure 7 Dependency of activation energy on conversion factor for 1st phase of bagasse combustion

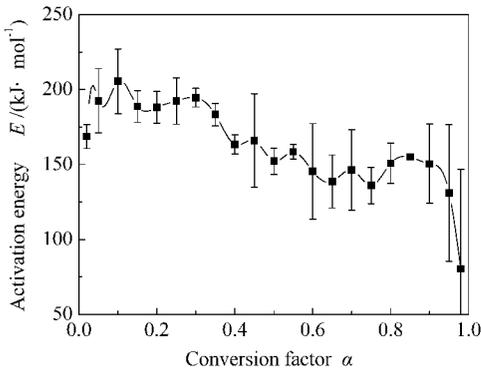


图8 蔗渣燃烧过程第二失重阶段的反应分率与活化能关系

Figure 8 Dependency of activation energy on conversion factor for 2st phase of bagasse combustion

根据上述分析,将Friedman法获得的活化能值作为初始值,分别代入方程(4)、(5)进行数值积分(Matlab 6.0软件中的4thRunge-Kutta法)计算,用非线性回归法(最小二乘法)进行曲线的迭代拟合,优化反应动力学参数,来验证前面所述的蔗渣热解、燃烧过程中的反应机理假设的正确与否。计算所得的蔗渣热解、燃烧动力学参数见表2。结合图6和表2可知:蔗渣热解过程中半纤维素首先发生分解反应,其次为纤维素的反应,最后为木质素的缓慢分解,各组分的分反应对整个热失重过程(200℃~500℃)的贡献率分别为34.17%、

51.96%和13.87%。对于蔗渣燃烧的两个失重阶段,第一阶段半纤维素、纤维素的反应活化能与热解过程的相似,动力学分析中因温度取值范围不同(200℃~400℃)使木质素热解相应的活化能值较高,说明了其在低温难以进行热分解,随着温度的提

表2 蔗渣的热解与燃烧动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of pyrolysis and combustion of bagasse

Reaction model	Pyrolysis	Combustion	
		I	II
$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	203.92	232.29	255.57
$\log A_1 / \text{s}^{-1}$	15.90	18.70	16.96
n_1	2 (D3*)	2 (D3*)	2 (D3*)
$c_1 / \%$	34.17	38.39	16.41
$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	238.50	266.86	159.11
$\log A_2 / \text{s}^{-1}$	18.24	21.33	9.41
n_2	1.87	1.19	1.26
$c_2 / \%$	51.96	47.93	83.59
$E_3 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	77.11	288.01	-
$\log A_3 / \text{s}^{-1}$	3.46	21.72	-
n_3	1.98	1.98	-
$c_3 / \%$	13.87	13.68	-

n —order of reaction ;D3—3-dim. diffusion Janders thype , $n = 2$;a—S_{cellulose}—1→V_{cellulose} ; b—S_{hemicellulose}—2→V_{hemicellulose} ; c—S_{lignin}—3→V_{lignin} + R_{lignin} ; d—S_{lignin}—1→V_{lignin} + R_{lignin}—2→G + R_{lignin} ; S—solid ;V—volatiles ;R—residues

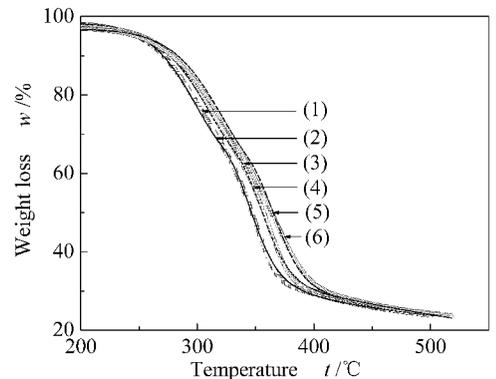


图9 蔗渣在不同升温速率下的热解失重曲线与回归拟合曲线

Figure 9 TG experimental and calculated curves of bagasse pyrolysis at three heating rates

(1) exp. : point ,10 °C/min ;(2) cal. :line ,10 °C/min ;
(3) exp. : point ,20 °C/min ;(4) cal. :line ,20 °C/min ;
(5) exp. : point ,40 °C/min ;(6) cal. :line ,40 °C/min

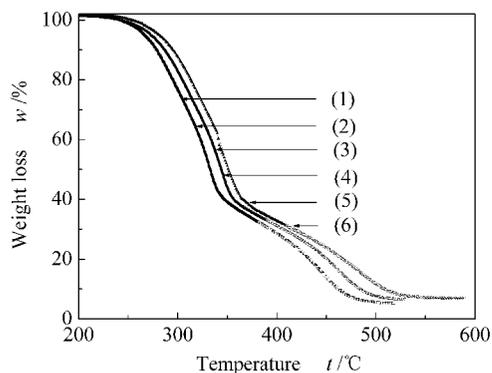


图 10 蔗渣在不同升温速率下的燃烧失重曲线与回归拟合曲线

Figure 10 TG experimental and calculated curves of bagasse combustion at three heating rates legends : see Figure 9

高,木质素的热解反应加快,同时其热解产生的残焦开始燃烧,共同促进了反应过程中的活化能下降。从表 2 也可知,在蔗渣燃烧失重第二阶段中热解残焦对失重的贡献率为 83.59%,占主导地位。进一步对蔗渣失重曲线拟合(图 9、图 10)对比分析结果

参考文献:

- [1] AIMAN S, STUBINGTON J F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates[J]. *Biomass Bioenergy*, 1993, 5(2):113-120.
- [2] 赖艳华,吕明新,马春元,等. 程序升温下秸秆类生物质燃料热解规律[J]. *燃烧科学与技术*, 2001, 7(3):245-248. (LAI Yan-hua, LÜ Ming-xin, MA Chun-yuan, *et al.*. Research on pyrolysis characteristics of agricultural residues under liner heating temperature[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2001, 7(3):245-248.)
- [3] 蒋剑春,沈兆邦. 生物质热解动力学的研究[J]. *林产化学与工业*, 2003, 23(4):1-6. (JIANG Jian-chun, SHEN Zhao-bang. Study on reaction kinetics of biomass pyrolysis[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2003, 23(4):1-6.)
- [4] 王擎,侯凤云,孙东红,等. 糠醛渣热解特性的研究[J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(2):230-234. (WANG Qing, HOU Feng-yun, SUN Dong-hong, *et al.*. Study on the pyrolysis properties of furfural residues[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, 32(2):230-234.)
- [5] 宋长忠,方梦祥,余春江,等. 杉木热解及燃烧特性热天平模拟试验研究[J]. *燃料化学学报*, 2005, 33(1):68-73. (SONG Chang-zhong, FANG Meng-xiang, YU Chun-jiang, *et al.*. Study on the characteristics of fir pyrolysis and combustion in thermal balance for simulating typical fire condition[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, 33(1):68-73.)
- [6] 宋春财,胡浩权,朱盛维,等. 生物质秸秆热重分析及几种动力学模型结果比较[J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(4):311-316. (SONG Chun-cai, HU Hao-quan, ZHU Sheng-wei, *et al.*. Biomass pyrolysis and its kinetics parameters with different methods[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, 31(4):311-316.)
- [7] ELDER J P. The $E - \ln(A) - f(a)$ triplet in non-isothermal reaction kinetics analysis[J]. *Thermochim Acta*, 1998, 318(1-2):229-238.
- [8] VYAZOVKIN S, WIGHT C A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data[J]. *Thermochim Acta*, 1999, 340/341:53-68.
- [9] GARCIA P M, CHAALA A, YANG J, *et al.* Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue: I Thermogravimetric analysis[J]. *Fuel* 2001, 80(9):1245-1258.
- [10] WU C H, CHANG C Y, LIN J P, *et al.* Thermal treatment of coated printing and writing paper in MSW: Pyrolysis kinetics[J]. *Fuel*, 1997, 76(12):1151-1157.
- [11] VYAZOVKIN S V, LESNIKOVICH A I. An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes: I Methods employing a series of thermoanalytical curves[J]. *Thermochim Acta*, 1990, 165(2):273-280.
- [12] VYAZOVKIN S V, GORYACHKO V I, LESNIKOVICH A I. An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes: III Parallel independent reactions[J]. *Thermochim Acta*, 1992, 197(1):41-51.
- [13] RAVEENDRAN K, GANESH A, KHILAR K C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components[J]. *Fuel*, 1996, 75(8):987-998.
- [14] VYAZOVKIN S. Conversion dependence of activation energy for model DSC curves of consecutive reaction[J]. *Thermochim Acta*, 1994,

表明,实验曲线与计算曲线基本一致。蔗渣的热解、燃烧失重过程中确实存在上述假定的反应机理,可以用三个独立的平行反应或与连续反应相结合来描述其反应过程。

3 结语

(1)蔗渣在不同升温速率下的热解失重曲线主要表现为一段式,热失重速率曲线出现重叠峰;其燃烧失重曲线明显分为两段式,其中第一段失重曲线类似于热解的失重曲线。

(2)蔗渣热解失重过程由其主要的化学组分半纤维素、纤维素和木质素热解的三个独立的平行反应来描述,相应的反应活化能分别为 203.92 kJ·mol⁻¹、238.50 kJ·mol⁻¹和 77.11 kJ·mol⁻¹。燃烧过程中的第一失重段描述类似于其热解过程,第二段是由木质素热解和残焦燃烧共同组成的连续反应,反应活化能为 255.57 kJ·mol⁻¹和 159.11 kJ·mol⁻¹。通过非线性回归法计算获得的拟合曲线与实验曲线基本一致,证实了蔗渣的热解、燃烧过程中确实存在着上述假定的反应机理。

236 :1-13.

- [15] BRANCA C , BLASI C D. Global kinetics of wood char devolatilization and combustion[J]. *Energy Fuels* ,2003 ,17(6) :1609-1615.
- [16] JAUHAINEN J , CONESA J A , FONT R , *et al* . Kinetic of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste[J]. *J Anal Appl Pyrol* , 2004 ,72(1) :9-15.

Study on the kinetic characteristics of bagasse pyrolysis and combustion

ZHAO Zeng-li^{1,2} , LI Hai-bin² , WU Chuang-zhi² , CHEN Yong²

(1. *University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China ;*

2. *Guangzhou Institute of Energy Conversion , CAS , Guangzhou 510640 , China)*

Abstract : As a primary energy source , bagasse has huge potential to steam or power generation in sugarcane industry. Due to its high moisture content , bagasse can cause problem of instable combustion in traditional boiler. Some new techniques have been developed to improve thermal conversion efficiency , such as gasification or co-firing with coal. The mechanism of bagasse degradation is very complex and has not been fully elucidated. This work is to describe the thermal decompose behavior of bagasse in different thermochemical processes. Non-isothermal kinetics has been proposed as an alternative to the classical determination of activation energy parameters. The dynamic thermal analysis was carried out in a Netzsch STA409 thermobalance. The pyrolysis and combustion characteristics of bagasse were obtained at different heating rates. With the Friedman method , some latent reaction mechanisms can be derived from the data analysis of non-isothermal experiments. A mechanism based on three independent parallel reactions have been used to model the pyrolysis process of hemicellulose , cellulose and lignin , with activation energy of $203.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $238.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $77.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively. Combustion process can be divided into two distinct stages , with first stage coinciding with pyrolysis process and the second one concerning a consecutive reaction of lignin pyrolysis and char combustion with activation energy of $255.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $159.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The fitting curve of TG obtained from nonlinear regression method is coincident with experiment curves. Based on this study , it is suggested that the three major components of bagasse appear to be pyrolyzed independently with little interactions. Comparing their thermal stability , lignin is found to be most stable , the next is cellulose , while hemicellulose appears to be least stable. The results can also provide useful data for the design of a thermochemical conversion processes for bagasse utilization.

Key words : bagasse ; pyrolysis ; combustion ; kinetics

Foundation item : National Nature Science Foundation of China (59906013) ; Nature Science Foundation of Guangdong Province (032699) .

Author introduction : ZHAO Zeng-li (1972-) , male , PH. D student , major in the study of biomass pyrolysis.
E-mail : zhaozl@ ms. giec. ac. cn.