

文章编号:1671-6833(2011)04-0081-05

废弃糠醛渣的热分析研究

周彩荣, 任军亮, 徐敏强, 石晓华

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用热重分析法对废弃糠醛渣的热解行为及其动力学规律进行了研究. 分析了糠醛渣在不同升温速率(5~25 °C/min)下热解的实验结果, 发现样品的非等温失重过程是由脱水、半纤维素、木质素、纤维素等有机大分子失重阶段组成. 用 Flynn-Wall-Ozawa 积分法、Friedman 微分法、Kissinger 最大速率法和 Šatava-Šesták 积分法对动力学进行处理. 从实验中得到了热解动力学的各种参数, 并提出糠醛渣热解在不同升温速率下的动力学方程为反 Jander 方程, 三维扩散, 3D.

关键词:热解; 热分析; 糠醛渣; 动力学

中图分类号: TQ013.1 **文献标志码:** A

0 引言

随着社会经济的迅速发展, 资源、能源危机日益突出, 农林废弃物资源的有效利用已成为世界各国关注的焦点. 糠醛渣是生物质废弃物中的一种, 它是由农副产品如玉米芯、植物纤维原料经水解生产化工原料糠醛(又名呋喃甲醛)后的废弃物. 糠醛渣含有大量的纤维素, 是很值得利用的资源. 目前我国大多数采取堆积或者挖坑倾倒的方法来处理糠醛渣, 既浪费人力财力, 污染环境, 又占用土地, 使这些生物质资源白白浪费^[1]. 因此, 对这些生物质资源的有效利用, 避免资源的浪费, 变废为宝, 具有重要的现实意义.

利用热重分析手段, 通过对物质热解过程失重曲线分析, 可以了解该物质随温度的失重过程, 从而研究其影响因素和热解动力学. 笔者用热分析法研究糠醛渣热解行为, 并对热解动力学进行研究, 分别用 Flynn-Wall-Ozawa 积分法, Friedman 微分法, Kissinger 最大速率法和 Šatava-Šesták 积分法对动力学进行处理, 建立起糠醛渣热解在不同升温速率下的动力学方程, 为设计和开发高效的生物质能转化设备提供理论指导.

1 实验部分

1.1 实验样品

α -Al₂O₃ (α -Al₂O₃ Power for DTG Standard Ma-

terial, Japan Shimadzu Corporation), 糠醛渣(来自郑州某糠醛厂)进行热重分析前, 首先粉碎至(250~380) μ m, 然后在 105 °C 下烘干至恒重, 取出密封保存, 作为样品进行热重分析.

1.2 实验仪器和实验方法

实验中原料糠醛渣的主要成分采取重量法^[1]测定.

实验采用 DTG-60 差热-热重分析仪和 DSC-60 差示扫描量热仪(Shimadzu Corporation, Japan). 实验条件如下: 气氛为 N₂, 流量 30 mL/min; 程序控制加热速率分别为 5, 10, 15, 20, 25 °C · min⁻¹; 试样质量约(4.5 ± 0.5) mg. 用 α -氧化铝作参比, 测定(DTA-TGA)曲线.

试验时, 先以 30 mL/min 的流量通入 N₂ 30 min, 将加热区域的空气赶走, 分别取一定量的糠醛渣放入热分析仪器中继续以相同流量通入 N₂, 分别以不同的加热速率将原料加热到 800 °C, 系统自动采集数据, 根据仪器实验数据以质量与温度、微分质量与温度之间的关系分别做出糠醛渣的 TG 和 DTG 曲线.

1.3 理论部分

对于物质热解动力学的研究, 已有不少的研究者提出不同的模型^[2-3], 由于糠醛渣主要由纤维素、半纤维素、木质素等有机大分子成分组成, 其结构复杂和多元性, 因而在热解过程中存在串联

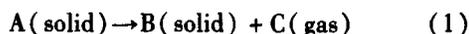
收稿日期: 2011-01-20; 修订日期: 2011-04-20

基金项目: 河南省科技攻关资助项目(092102210177).

作者简介: 周彩荣(1958-), 女, 江苏沐阳人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事精细有机合成和基础工程数据的研究,

E-mail: zhoucairong@zzu.edu.cn.

和并行的化学过程,反应过程较为复杂.通常认为热解的反应过程是升温速率、加热温度及热解产物的函数.为了简化处理,固体糠醛渣失重过程的热解反应可简写为:



A 为原料糠醛渣;B 为热解后剩余的固体残渣(主要是碳和灰分);C 为热解后生成的气体.糠醛渣在受热条件下分解成为凝固相产物和挥发性产物,在热解过程中,反应为不可逆的热分解反应.

假设初始质量为 m_0 的试样在升温速率 β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 下发生分解,在某一时间 t ,质量变为 m ,则分解速率可表示为:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(x) \quad (2)$$

式中: $x = (m_0 - m)/(m_0 - m_{\infty})$ 为 t 时间的分解程度,即转化率; m_{∞} 为样品热分解结束后的残余质量,mg; E 为反应活化能,kJ/mol; A 为频率因子,即为指前因子, min^{-1} ; R 是气体常数, $\text{kJ}/\text{mol} \cdot \text{K}$; T 绝对温度, K ; $f(x)$ 为动力学函数模型,其函数取决于反应类型和反应机制,可反映出反应的机理^[6].

王擎等^[7]人研究糠醛渣热解动力学时,通过一种型式的变化来找到最合适的反应级数,从而确定其热解的动力学模型.目前,同时采用 Flynn-Wall-Ozawa 积分法(简称 FWO 法),Kissinger 最大速率法,Friedman 微分法和 Šatava-Šesták 积分法计算热解的各种参数是一种比较成熟的方法^[8],美国材料与试验协会标准 ASTM E 698 - 01 用 Duswalt 法(即 Ozawa 法中的处理方法 II)或者 Kissinger 法计算活化能,笔者采取这种方法对糠醛渣热分解动力学进行处理.

Flynn-Wall-Ozawa 积分法,积分公式为:

$$\ln \beta = \lg \left[\frac{AE}{RG(x)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (3)$$

FWO 法避开反应机理函数的选择而直接求出 E 值,与其它方法相比较,避免了因反应机理函数的假设不同而可能带来的误差.因此,FWO 法往往是用来检验用其它假设反应机理函数方法求出的活化能值,这是 FWO 法的一个突出的优点.

Friedman-Reich-Levi 方程:

$$\ln \left(\frac{\beta dx}{dT} \right) = \ln [Af(x)] - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

由 $\ln(\beta dx/dt)$ 对 $1/T$ 作图,用最小二乘法拟合数

据,由斜率求活化能 E 值,截距求得指前因子 A 值.

Kissinger 最大速率法,方程为:

$$\ln \frac{\beta_k}{T_{\max}^2} = \ln \left(\frac{A_k R}{E_k} \right) - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T_{\max}} \quad (5)$$

由 $\ln(\beta_i/T_{\max,i}^2)$ 对 $1/T_{\max,i}$ 作图便可得到一条直线,从直线斜率求 E_k ,从截距求 A_k .

Šatava-Šesták 法,积分方程为:

$$\lg G(x) = \lg \frac{A_i E_i}{R \beta} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_i}{RT} \quad (6)$$

对于每一个固定的 β_i 和表 1 中的每个机理函数 $G(x)$,利用 Šatava-Šesták 法可以分别计算出其对应的 E_i 和 A_i 值.通常,要求保留满足条件 $0 < E_i < 400 \text{ kJ}/\text{mol}$ 的 E_i 及其相应的 $\lg(A_i)$;分别用这些 E_i 与 FWO 法计算出的 E_0 相比较,找出满足 $|(E_0 - E_i)/E_0| \leq 0.1$ 的 E_i ,再分别用 $\lg(A_i)$ 与 Kissinger 法求得的 $\lg(A_k)$ 相比较,找出满足 $|\lg A_i - \lg A_k|/\lg A_k \leq 0.2$ 的 $\lg(A_i)$.这样就可以得到其较可能的最概然机理函数.Šatava-Šesták 法由于推导严密、判断有据,因此一般认为此法求出的结果比较合理.表 1 是 30 种固体热解常用机理函数的积分和微分形式.

2 数据处理及结果与讨论

2.1 糠醛渣成分分析

糠醛渣主要由纤维素、半纤维素(少量)、木质素以及少量的提取物和水分灰分组成的,对糠醛渣进行化学分析(见表 2).

2.2 糠醛渣的热重分析曲线讨论

谭洪等^[9]人研究了生物质 3 种主要成分的热解失重规律,得出 3 种成分的热解先后顺序为半纤维素,木质素和纤维素,以及其失重的比例.本实验对糠醛渣热分析,发现其热解顺序与此相一致,如图 1 所示.糠醛渣的失重曲线上主要有两个峰,160 $^{\circ}\text{C}$ 以前主要是失水过程,失重量约占原料的 6% ~ 8.5%.随着温度的升高,在 200 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ 是明显失重的阶段,这个阶段是 3 种主要成分失重相互叠加失重的结果,其中在 200 ~ 450 $^{\circ}\text{C}$ 的区域反应速率较快,失重量约占热解失重量的 65%;450 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ 左右的区域,热解反应继续进行,但是与前一阶段相比速率明显缓慢,相应地热解机理也发生了变化.在 200 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 主要是半纤维素的热解,糠醛渣中半纤维素的含量很低,所以这部分失重不明显;250 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ 主要是木质素和纤维素的热解,纤维素的失重远远高于木质素;随

着温度的升高,在 300 °C 时纤维素开始热解, 390 °C 左右时纤维素和木质素的热解失重速率都达到最大值,这时纤维素失重占失重的主导地位;450 °C 左右半纤维素和纤维素热解基本结束;450 °C 以后主要是木质素的失重.从图中还可以看出,在加热温度达到 550 °C 时,TG 和 DTG 曲线都趋向于平缓.

从不同的升温速率下糠醛渣热解的 TG 曲线看出,升温速率越大,曲线越向右偏移,主要是升温速率越大,热滞后现象越严重,颗粒内外温度梯度越大,颗粒与外部环境之间的温差越大,求得的活化能和频率因子误差越大,所以失重曲线向右移,即高温区移动.

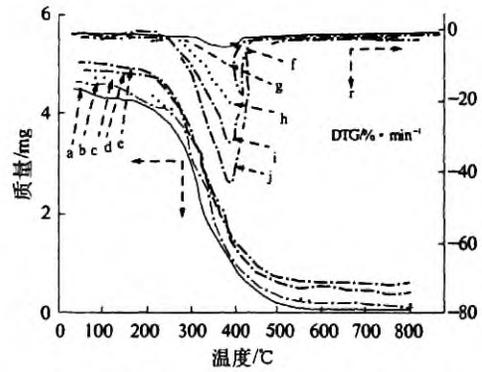


图 1 糠醛渣在不同升温速率下失重和失重速率曲线
Fig.1 TG and DTG curves of furfural residue at different heating rates

表 1 各种机理函数的 $f(x)$ 和 $g(x)$ 形式

Tab.1 The mechanism function for both $f(x)$ and $g(x)$

No	$f(x)$	$g(x)$	No	$f(x)$	$g(x)$	
1	$1/2(x)$	x^2	15-18	$(1/n)x^{-(n-1)}$	x^n	
2	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	$x + (1-x)\ln(1-x)$	19	$(1-x)^2$	$(1-x)^{-1} - 1$	
3	$3/2[(1-x)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$(1-2/3x) - (1-x)^{2/3}$	20	$2(1-x)^{3/2}$	$(1-x)^{-1/2}$	
4	$3/2(1-x)^{2/3}[1 - (1-x)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1-x)^{1/3}]^2$	21-23	$(1/n)(1-x)[-\ln(1-x)]^{-(n-1)}$	$[-\ln(1-x)]^n$	
5	$2/3x^{-1/2}$	$x^{3/2}$	24	$1/2(1-x)^3$	$[1/(1-x)]^2 - 1$	
6	$3/2(1-x)^{4/3}[\{1/(1-x)^{1/3} - 1\}]^{-1}$	$[\{1/(1-x)^{1/3} - 1\}]^2$	25	$4(1-x)^{3/4}$	$1 - (1-x)^{1/4}$	
7	$3/2(1+x)^{2/3}[(1+x)^{1/3} - 1]^{-1}$	$[(1+x)^{1/3} - 1]^2$	26	$6[1 - (1-x)^{1/3}]^{1/2} / (1-x)^{2/3}$	$[1 - (1-x)^{1/3}]^{1/2}$	
8	$(1-x)$	$-\ln(1-x)$	27	$4[1 - (1-x)^{1/2}]^{1/2} / (1-x)^{1/2}$	$[1 - (1-x)^{1/2}]^{1/2}$	
9-12	$(1/n)(1-x)[-\ln(1-x)]^{-(n-1)}$	$[-\ln(1-x)]^n$	$n=2/3, 1/2, 1/3, 1/4$	28-30	$(1/n)(1-x)^{-(n-1)}$	$1 - (1-x)^n$
13-14	$n(1-x)^{(n-1)/n}$	$1 - (1-x)^{1/n}$	$n=2, 3$			

表 2 糠醛渣的化学分析
Tab.2 Chemical analysis of furfural residue %

样品	水分	灰分	纤维素	半纤维素	木质素	其它
糠醛渣	10.01	4.16	37.61	7.13	26.15	14.94

从不同的 DTG 曲线看出,升温速率为 25 °C/min 的最大失重率约是升温速率为 10 °C/min 的最大失重率的 5 倍,而所需时间仅是升温速率 10 °C/min 的一半左右.这说明升温速率越大,热解越快,达到最大热解速率的时间越短.但是对该阶段的失重总量影响不是很大.

2.3 热解动力学参数的确定

热分解动力学主要是考察物质热解主要阶段的行为^[10-13].由图 1 可知,160 °C 前主要是发生了原料脱水的过程,由于主要考察半纤维素、木质素和纤维素 3 种主要成分的热分解动力学规律,因而设温度 160 °C 为反应失重的起点,即 $x =$

0%,反应终止温度时,其 $x = 100%$.通过热分析数据,分别取转化率 x 为 0.05 ~ 0.85 所对应的温度代入方程(3) ~ (6)中计算.用 Kissinger 最大速率法计算的活化能和指前因子分别为 $E_k = 134.04 \text{ kJ/mol}$, $\ln A_k = 19.65 \text{ s}^{-1}$,复相关系数 $R^2 = 0.9934$.Kissinger 最大速率法通过非等温曲线的峰值点就可以粗略地估算出热分解时的活化能值,通常其计算结果为热失重速率最大或扫描量热测定吸放热最大时的活化能值.

表 3 是采用 FWO 法和 Friedman 法计算的活化能数值.由 FWO 法和 Friedman 法计算出的活化能集中在 90 ~ 190 kJ/mol 之间, ($E_0 = 80.11 \text{ kJ/mol}$),随着转化率的提高,活化能也在提高.

通过比较两种方法计算出的活化能可以得出,Friedman 法计算出的结果要稍微高于 FWO 法计算出的结果.其中 FWO 积分法和 Kissinger 最

大速率积分法计算出的结果相吻合,可以确定为 $134 \pm 30 \text{ kJ/mol}$,而且相关系数较好.由于糠醛渣中成分复杂,导致其热解是一个复杂的热分解过

程,致使几种方法计算出的活化能数据有一定的偏差和随着转化率的变化而发生波动.

表3 FWO法和Friedman法计算的活化能

Tab.3 The activation energy by FWO and Friedman method

x	F-W-O method		Friedman method		x	F-W-O method		Friedman method	
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2		$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
0.05	90.71	0.999 0	91.89	0.997 5	0.50	115.27	0.986 7	137.41	0.888 8
0.10	97.03	0.998 4	93.54	0.994 6	0.55	119.09	0.989 5	140.14	0.995 3
0.15	99.01	0.995 4	99.77	0.987 5	0.60	115.90	0.9974	147.09	0.986 5
0.20	101.15	0.993 1	101.48	0.985 9	0.65	129.68	0.991 3	150.79	0.961 3
0.25	109.12	0.991 7	112.92	0.990 0	0.70	143.79	0.990 2	157.06	0.962 7
0.30	114.10	0.992 8	121.45	0.986 8	0.75	144.83	0.989 8	163.34	0.946 8
0.35	110.26	0.989 4	123.04	0.966 1	0.80	166.88	0.979 1	170.89	0.958 1
0.40	113.81	0.973 7	130.42	0.896 6	0.85	185.69	0.978 1	190.43	0.963 2
0.45	117.03	0.990 5	132.31	0.958 7					

表4是采用Šatava-Šesták法来计算所得到数值,利用此法可进行机理函数的推导,从Šatava-Šesták法计算的活化能中找到符合以下条件的 E 和 $\lg A$,从而确定可能的最概然机理函数.① $0 < E_s < 400 \text{ kJ/mol}$;② $|(E_0 - E_s)/E_0| \leq 0.1$,其中 $E_0 = 80.11 \text{ kJ/mol}$ ③ $|\lg A_s - \lg A_k| / \lg A_s \leq 0.2$

根据表4中的计算结果,可得到7号数据比较符合以上条件,而且相关系数比较高.由此推导出糠醛渣热解的最可能过程是7号机理函数,其机理为反Jander方程,三维扩散,3D.由表2可知,机理函数的积分形式和微分形式分别为 $[(1+x)^{1/3} - 1]^2$ 和 $3/2(1+x)^{2/3}[(1+x)^{1/3} - 1]$.

表4 Šatava-Šesták法计算的活化能和指前因子

Tab.4 The activation energy and pre-exponential factor by Šatava-Šesták method

No	$\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$			$\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C/min}$			$\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$			$\beta = 20 \text{ } ^\circ\text{C/min}$			$\beta = 25 \text{ } ^\circ\text{C/min}$		
	E	$\lg A$	R^2	E	$\lg A$	R^2	E	$\lg A$	R^2	E	$\lg A$	R^2	E	$\lg A$	R^2
1	78.16	5.35	0.9902	82.81	5.90	0.9894	86.45	6.24	0.9924	87.43	6.33	0.9931	88.33	6.43	0.9937
2	84.28	5.67	0.9936	89.32	6.24	0.9930	93.17	6.59	0.9952	94.17	6.67	0.9957	95.12	6.77	0.9957
3	86.72	5.26	0.9946	91.91	5.84	0.9941	95.84	6.19	0.9959	96.85	6.27	0.9962	97.82	6.37	0.9962
4	91.67	5.76	0.9960	97.15	6.36	0.9956	101.25	6.71	0.9968	102.27	6.79	0.9967	103.28	6.88	0.9965
5	22.91	1.27	0.9960	24.28	1.62	0.9956	25.31	1.83	0.9968	25.569	1.94	0.9967	25.82	2.03	0.9965
6	22.00	1.28	0.9951	23.32	1.63	0.9946	24.31	1.84	0.9963	24.57	1.95	0.9965	24.81	2.04	0.9964
7	73.99	7.76	0.9972	74.26	7.29	0.9962	77.66	8.61	0.9996	80.59	7.71	0.9911	81.43	7.81	0.9915
8	108.02	7.41	0.9960	114.52	8.07	0.9958	119.13	12.44	0.9952	120.19	8.49	0.9939	121.33	8.58	0.9934
9	49.74	3.52	0.9967	52.72	3.97	0.9965	54.90	4.23	0.9968	55.42	4.32	0.9961	55.95	4.42	0.9957
10	33.16	2.26	0.9967	35.15	2.66	0.9965	36.60	2.88	0.9968	36.94	2.99	0.9961	37.30	3.08	0.9957
11	24.87	1.68	0.9967	26.36	2.04	0.9965	27.45	2.25	0.9968	27.71	2.36	0.9961	27.97	2.45	0.9957
12	16.58	1.14	0.9967	17.57	1.47	0.9965	18.13	1.66	0.9968	18.47	1.78	0.9961	18.65	1.87	0.9957
13	198.96	15.77	0.9967	210.91	16.75	0.9965	219.60	17.31	0.9968	221.68	17.32	0.9961	223.83	17.42	0.9957
14	12.43	0.91	0.9967	13.18	1.23	0.9965	13.72	1.41	0.9968	13.85	1.52	0.9961	13.98	1.62	0.9957
15	99.48	7.50	0.9967	105.45	8.13	0.9965	109.82	8.49	0.9968	110.84	8.56	0.9961	111.91	8.65	0.9957
16	149.22	11.61	0.9967	158.18	12.41	0.9965	164.75	12.88	0.9968	166.26	12.91	0.9961	167.87	13.01	0.9957
17	44.01	2.67	0.9951	46.64	3.10	0.9946	48.63	3.35	0.9963	49.14	3.45	0.9965	49.63	3.55	0.9964
18	25.63	1.70	0.9518	27.12	2.07	0.9498	28.42	2.29	0.9563	28.83	2.41	0.9602	29.17	2.51	0.9618
19	31.28	2.06	0.9733	33.13	2.44	0.9720	34.66	2.68	0.9770	35.11	2.79	0.9797	35.49	2.89	0.9806
20	21.44	1.44	0.9294	22.67	1.79	0.9266	23.79	2.00	0.9342	24.15	2.12	0.9311	24.45	2.22	0.9412
21	45.83	2.66	0.9960	48.57	3.10	0.9956	50.62	3.36	0.9968	51.13	3.46	0.99675	51.64	3.55	0.9965
22	46.77	2.63	0.9963	49.58	3.07	0.9912	51.65	3.33	0.9944	52.17	3.42	0.9967	52.68	3.52	0.9965
23	39.08	2.50	0.9902	41.40	2.91	0.9894	43.22	3.16	0.9924	43.71	3.26	0.9935	44.16	3.36	0.9937
24	58.62	3.90	0.9902	62.11	4.38	0.9894	64.84	4.67	0.9924	65.57	4.77	0.9935	66.24	4.87	0.9937
25	19.51	1.22	0.9902	20.70	1.56	0.9894	21.61	1.76	0.9924	21.85	1.88	0.9935	22.08	1.97	0.9937
26	13.02	0.87	0.9902	13.80	1.19	0.9894	14.40	1.38	0.9924	14.57	1.49	0.9935	14.72	1.58	0.9937

续表4

No	$\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$			$\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$			$\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$			$\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$			$\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$		
	E	lgA	R ²	E	lgA	R ²	E	lgA	R ²	E	lgA	R ²	E	lgA	R ²
27	9.77	0.73	0.9902	10.35	1.04	0.9894	10.80	1.22	0.9924	10.92	1.33	0.9935	11.04	1.43	0.9937
28	24.53	2.12	0.8982	26.04	2.48	0.8993	26.81	2.67	0.8895	26.87	2.76	0.8823	27.07	2.85	0.8802
29	63.61	4.86	0.9905	67.45	5.36	0.9905	70.04	5.64	0.9881	70.58	5.71	0.9856	71.24	5.80	0.9850
30	12.26	1.13	0.8982	13.02	1.45	0.8993	13.40	1.62	0.8895	13.43	1.73	0.8823	13.53	1.82	0.8802

3 结论

(1)通过不同升温速率对糠醛渣进行 DTA-DGA 分析表明,其热分解反应机理模型为第 7 号机理,其机理为反 Jander 方程,三维扩散,3D,函数的积分形式是 $[(1+x)^{1/3}-1]^2$,微分形式是 $3/2(1+x)^{2/3}[(1+x)^{1/3}-1]^{-1}$. 表观活化能 E 为 $134 \pm 30 \text{ kJ/mol}$.

(2)在糠醛渣热分解过程中,糠醛渣的主要成分半纤维素、木质素、纤维素等有机大分子逐一瓦解,直至全部分解.

参考文献:

- [1] 薛惠琴,杭怡琼,陈谊. 稻草秸秆中木质素、纤维素测定方法的讨论[J]. 上海畜牧兽医通讯,2001(2): 15-16.
- [2] 郭艳,王连,魏飞. 杨木快速裂解过程机理研究[J]. 高校化学工程学报,2001,15(5):440-445.
- [3] 赖艳华,吕明新,马春元. 秸秆类生物质热解特性及其动力学研究[J]. 太阳能学报,2002,23(3): 203-206.
- [4] 蒋建春,沈兆邦. 生物质热解动力学研究[J]. 林业化学与工业,2003,23(4): 226-229.
- [5] REICH L, LEVID W. Dynamic thermogravimetric analysis in polymer degradation[J]. Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews, 1967, 1(1): 173-275.
- [6] 于娟,章明川,沈铁. 生物质热解特性的热重分析[J]. 上海交通大学学报,2002,36(10): 1475-1478.
- [7] 牛艳玲,王攀,柏静儒. 糠醛渣热解特性分析[J]. 通化师范学报,2004,25(4):46-49.
- [8] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201(4): 68-69.
- [9] 谭洪,王树荣,骆仲泱,等. 生物质三组分热裂解行为的对比研究[J]. 燃料化学学报,2006,34(1):61-65.
- [10] 刘振海. 热分析导论[M]. 1版. 北京:化学工业出版社,1991:17-23.
- [11] VLAEV L T, ARKOVSKA I G, LYUBCHEV L A. Non-iso thermal kinetics of pyrolysis of rice husk [J]. Thermochemicaacta,2003,(406): 1-7.
- [12] 周彩荣,李秋红,王海峰. 甲基磺酸锡的热分析研究[J]. 高校化学工程学报,2006,20(4):669-672.
- [13] 金玉顺,郭文莉,李树新. L-乳酸的热分解动力学研究[J]. 现代化工,2009,29(2):175-179.

Study on The Thermal Action of Furfural Residue

ZHOU Cai-rong, REN Jun-liang, XU Min-qiang, SHI Xiao-hua

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Pyrolysis thermal characteristics and kinetics of furfural residue were investigated using thermogravimetric analysis. A number of experiments with different heating rates ($5 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) were performed and analyzed by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The results showed that the non-isothermal weight-loss process of samples are composed of dehydration, hemicellulose Lignin and cellulose. The kinetic parameters were calculated by means of Flynn-Wall-Ozawa method, Friedman method, Kissinger method, and Šatava-Šesták method, respectively. The dynamic parameters of non-isothermal decomposition kinetics were obtained according to the experimental data for furfural residues, and found to be anti-Jander equation of which is three dimensional diffusion, 3D.

Key words: pyrolysis; thermogravimetric analysis; furfural residue; kinetics