

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.05.017

茉莉花茶废弃物热解特性及动力学研究

张润康^{1,2}, 王昌建^{1,3}, 李 阳^{1,2}

(1. 合肥工业大学 土木与水利工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽省氢安全国际联合研究中心, 安徽 合肥 230009; 3. 安全关键工业测控技术教育部工程研究中心, 安徽 合肥 230601)

摘要:文章以茉莉花茶废弃物作为研究样品,通过热重分析仪在 300~1 200 K 的惰性气氛中、在 5 种加热速率(10、20、30、40、50 K/min)下进行实验,利用 model-free 方法和 model-fitting 方法计算样品的热解动力学参数。通过三组分平行模型和 SCE(shuffled complex evolution)优化算法对动力学参数进行优化分析。结果表明,随着加热速率的升高,微商热失重(derivative thermogravimetric, DTG)曲线具有阶段性和相似的变化趋势。通过 model-free 方法计算的结果接近,且拟合结果良好,整体活化能平均值为 168.47 kJ/mol。根据活化能的变化可划分为变化稳定的阶段 1 和快速增长的阶段 2,阶段 1 可视为受单一反应模型影响,阶段 2 则对应于多个反应的同时发生。阶段 1 的热解机理遵循扩散模型,活化能平均值为 85.31 kJ/mol。该 SCE 优化算法的优化结果与实验数据具有良好吻合性,且适用于多个加热速率下的实验数据。

关键词:茉莉花茶废弃物;热重分析;动力学参数;扩散模型;SCE 优化算法

中图分类号:TK62 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)05-0688-07

Pyrolysis characteristics and kinetics of jasmine tea waste

ZHANG Runkang^{1,2}, WANG Changjian^{1,3}, LI Yang^{1,2}

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui International Joint Research Center on Hydrogen Safety, Hefei 230009, China; 3. Engineering Research Center of Safety Critical Industrial Measurement and Control Technology of Ministry of Education, Hefei 230601, China)

Abstract: The jasmine tea waste was taken as the research sample, and the experiments were carried out under five heating rates (10, 20, 30, 40 and 50 K/min) in an inert atmosphere of 300-1 200 K using a thermogravimetric analyzer. The pyrolysis kinetic parameters of the samples were calculated by model-free methods and model-fitting methods. The kinetic parameters were optimized and analyzed through three-component parallel model and shuffled complex evolution (SCE) optimization algorithm. With the increase of heating rate, the derivative thermogravimetric (DTG) curves have staged and similar trend. The results calculated by the model-free methods are close and well-fitting, and the average value of the overall activation energy is 168.47 kJ/mol. According to the change of activation energy, it can be divided into stable change stage (stage 1) and rapid growth stage (stage 2). Stage 1 can be determined by a single reaction model, while stage 2 corresponds to the simultaneous occurrence of multiple reactions. It is found that the pyrolysis mechanism at stage 1 follows the diffusion model, with the average activation energy of 85.31 kJ/mol. The optimization results of the SCE optimization algorithm are in good agreement with the experimental data, and are applicable to the experimental data at multiple heating rates.

Key words: jasmine tea waste; thermogravimetric analysis; kinetic parameters; diffusion model; shuffled complex evolution (SCE) optimization algorithm

收稿日期:2023-04-07; **修回日期:**2023-06-02

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(2008085UD13);安徽省研究生创新创业实践资助项目(2022cxcysj028)

作者简介:张润康(1997—),男,安徽合肥人,合肥工业大学硕士生;

王昌建(1975—),男,四川仁寿人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者, E-mail: chjwang@hfut.edu.cn.

当前,化石燃料占据全球能源市场,虽然其具有成本低、生产技术成熟等优点,但也存在能源短缺、环境污染等缺点^[1]。生物质能源具有低污染、总量丰富、分布广泛的特点。中国作为农业大国,有丰富的生物质能资源,每年可获得生物质资源量达到 3.14×10^9 t 煤当量^[2]。常见的生物质能源包括木材及其废弃物、森林废弃物、农业废弃物、食品加工废弃物等^[3]。生物质能源可通过热解技术在氧气有限或惰性气氛的条件下将生物质转化为气体、生物油和生物炭的混合物,从而减少体积,获得高附加值的化学品^[4]。

茉莉花是木犀科素馨属植物,有丰富的化学成分,如挥发油类、脂肪类、糖苷类、萜类等^[5-6],具有很高的药用价值和食用价值,因此被广泛种植,是我国产量最大的花茶种类,茉莉花茶主要产自广西横县、福建福州、四川犍为和云南元江4个主要产区^[7]。近几年,中国茉莉花种植总面积都达到19万亩左右,总产量达到12多万吨^[8]。茉莉花茶产业的繁荣带来了大量茉莉花茶废弃物,该废弃物可作为一种生物质材料,可以通过热解转化为有价值的产品。

为研究生物质热解特性及反应动力学,国内外学者进行了广泛研究。文献^[9]通过 model-free 方法与 model-fitting 方法对废茶热解动力学进行分析;文献^[10]对茶叶和咖啡的热解动力学以及生物油产率进行了研究;文献^[11]对12种福建乌龙茶进行同步热分析研究,并对其划分5个热分解阶段;文献^[12]对茶梗废弃物进行热重分析并计算分解动力学参数,活化能计算结果为666.53、642.80 kJ/mol;文献^[13]研究茉莉花茶在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热速率下的热解动力学。

上述文献主要对茶叶相关生物质热解特性及热解动力学进行了研究,关于茉莉花茶废弃物在多个加热速率下的热解动力学研究较少,采用的热解动力学方法也不够全面。需要对典型生物质材料(茉莉花茶废弃物)在多个加热速率下进行热重实验,通过多种传统动力学方法(model-free 方法和 model-fitting 方法)研究热解动力学参数。此外,有关生物质3组分(半纤维素、纤维素和木质素)对茉莉花茶废弃物热解影响的研究也存在不足。由于纤维素、半纤维素和木质素固有结构和热化学性质有较大差别,其对生物质热解研究有重要影响^[14]。因此,本文通过建立三组分平行模型,结合 SCE(shuffled complex evolution)优化算法对动力学参数进行优化分析,研究生物质3种组

分对茉莉花茶废弃物热解的影响,并探究优化结果与各个加热速率下实验数据的吻合情况,验证其对茉莉花茶废弃物热解研究的应用价值。

1 实验与方法

1.1 材料

选择的茉莉花茶材料取自安徽省黄山市。不同产地和品质的茉莉花茶由于制作工序相近,其主要化学组成相近^[15]。将研究材料在水中浸泡2 h后风干,再粉碎至2 mm。在 105°C 的烘箱中干燥24 h去除水分,获得检测样品。用 CHNS 元素分析仪对样品进行测试,结果见表1所列。该结果与文献^[13]相近。

表1 样品的化学组成及其质量分数 %

化学组成	N	C	H	S	其他
质量分数	3.29	49.72	5.94	0.27	40.77

1.2 实验方法

TGA-8000 热重分析仪主要由天平、炉子、程序控温系统、记录系统等部分构成。为更好地确定热解动力学参数,将样品以5种不同的加热速率(10、20、30、40、50 K/min)从300 K加热至1200 K进行实验。将10 mg左右的样品均匀铺在 Al_2O_3 材质坩埚中。起始温度为 25°C ,随后升温至 30°C 并保持20 min。实验过程中通入氮气(99% N_2)作为保护气,流量为60 mL/min。该实验可以记录检测样品的热失重(thermogravimetric, TG)曲线和微商热重(derivative thermogravimetric, DTG)曲线。

1.3 热解动力学

动力学分析可以揭示反应温度和时间对生物质材料热解过程中热降解的影响。热解动力学的表达式为:

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

其中: α 为转化率; k 为反应速率常数; $f(\alpha)$ 为热解反应动力学的模型函数。

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

$$k = A\exp(-E/RT) \quad (3)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

其中: m_0 、 m_t 、 m_∞ 分别为热解反应开始阶段、反应过程中 t 时刻和最终反应结束阶段样品质量; T 、 E 、 A 分别为温度、活化能、指数前因子; R 为通用气体常数。

结合式(1)和式(3)可得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

其中, β 为加热速率。

在非等温的条件下, 积分形式的表达式为:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

其中: $g(\alpha)$ 为反应模型函数 $f(\alpha)$ 的积分形式; T_0 为刚开始热解反应时的绝对温度。本文通过 model-free 方法和 model-fitting 方法相互验证。3 种 model-free 方法为 FWO (Flynn-Wall-Ozawa) 方法、KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) 方法和 Starink 方法。model-fitting 方法为 CR (Coats-Redfern) 方法和分布式活化能模型 (distributed activation energy model, DAEM) 方法。

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT_\alpha} \quad (7)$$

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \frac{AE}{Rg(\alpha)} - \frac{E}{RT_\alpha} \quad (8)$$

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^{1.95}} = \ln \frac{AE}{Rg(\alpha)} - \frac{E}{RT_\alpha} \quad (9)$$

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \frac{AR}{E} + 0.06075 - \frac{E}{RT_\alpha} \quad (10)$$

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T_\alpha^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT_\alpha} \quad (11)$$

其中, T_α 为某个转化率的温度。

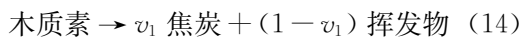
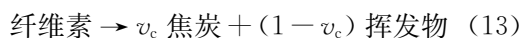
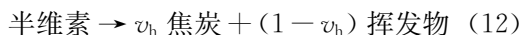
式(7)~(11)分别为 FWO、KAS、Starink、DAEM 和 CR 方法的公式^[16-20]。Model-free 方法可以通过数据拟合曲线斜率值计算出活化能, 而 model-fitting 方法则通过斜率和截距的值计算出活化能和指前因子。使用的 CR 方法的 14 种动力学反应模型^[21]见表 2 所列。

表 2 固体热解的反应模型

反应模型	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
回归模型	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
	$(1-\alpha)^{-1}$	$(1-\alpha)^2$
	$(1-\alpha)^{-2}$	$(1-\alpha)^3/2$
	α^2	$1/2\alpha$
扩散模型	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$[\ln(1-\alpha)]^{-1}$
	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$
	$\alpha^{3/2}$	$2/3\alpha^{-1/2}$
加速度方程	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$
	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$
	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$
随机成核和 随后生长	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$

1.4 SCE 全局优化算法

本文将建立的三组分平行模型应用于研究茉莉花茶废弃物热解, 反应模型可表示为:



其中: v 为热解产生焦炭的比例; 下标 h、c 和 l 分别表示半纤维素、纤维素和木质素。

各组分反应动力学表示为:

$$\frac{dY}{dt} = -Y_{j,0} \left(\frac{Y_j}{Y_{j,0}}\right)^{n_j} A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (15)$$

$$\frac{dY_{\text{char}}}{dt} = -\sum_{j=1}^{n_c} v_j \frac{dY_j}{dt} \quad (16)$$

$$\frac{dY_{\text{volatiles}}}{dt} = -\sum_{j=1}^{n_c} (1-v_j) \frac{dY_j}{dt} \quad (17)$$

$$\sum_{j=1}^{n_c} Y_{j,0} = 1 \quad (18)$$

其中: 下标 j 和 0 分别表示不同的组分和初始数值; $Y_{j,0}$ 和 n_c 分别表示初始质量分数和组分数目; Y_j 、 Y_{char} 、 $Y_{\text{volatiles}}$ 分别表示不同组分、炭、挥发组分的质量分数。如式(18)所示, 当 2 种组分的质量分数确定后, 第 3 种组分可通过差值获得。

2 结果与分析

2.1 热重分析

在 5 个恒定的线性加热速率下, 茉莉花茶废弃物在氮气气氛下发生热解的 TG 曲线和 DTG 曲线如图 1 所示。

为了获得热解过程中的特征温度和失重数据, 本文利用二阶微商热失重 (second derivative thermogravimetric, DDTG) 方法确定相关热解参数, 该方法被学者多次用来确认热重分析参数^[22-23], 结果见表 3 所列。表 3 中: T_b 为热解开始时的温度; T_{s1} 为第 1 个肩峰的温度; T_p 为最大峰的温度; T_{s2} 为第 2 个肩峰的温度; T_e 为热解结束时的温度; w_f 为热解后残余质量分数; w_t 为主要热解阶段的总质量损失百分比。

随着加热速率上升, DTG 曲线峰的特征温度增大, 说明较高的加热速率会降低传热效率^[9]。这是由于在热解过程中存在热滞效应, 即当加热速率高时, 样品颗粒对热解所需温度的响应时间变短, 导致热解反应加速和反应程度降低^[24]。

从图 1 可以看出, 在整体的变化规律上, TG 和 DTG 曲线没有明显区别。因此, 加热速率的变化没有改变热解模式, 这主要是由于较细小的

样品颗粒获得较好传热效应^[25]。根据 DDTG 方法获得热解参数可以将 DTG 曲线划分为 3 个热解阶段。3 个热解阶段温度区间为 300.0 K ~ T_b、$T_b \sim T_c$、$T_c \sim 1200.0$ K。

1) 阶段 1 为低温区,有较小质量损失是因样品中水分和所吸附水分的蒸发造成的^[25]。由于检测样品经过干燥预处理,该阶段 DTG 曲线峰值较低。

2) 阶段 2 为主要失重区,是生物质 3 种主要组分(半纤维素、纤维素和木质素)发生热解的温度区间。该阶段质量损失较大,平均质量损失百分比达到 72%。该阶段从 T_b(440.2 K)开始,此时是由于样品中的半纤维素开始热解^[24]。在 T_p(611.0 K)时样品的 DTG 曲线达到顶峰,这是由于样品中纤维素达到热解 DTG 峰^[26-27];在 $T_{s2} \sim T_c$(680.0 ~ 919.4 K)的温度区间,样品的 DTG 曲线较为平缓,对应的是木质素的热解,其热解温度作用范围从半纤维素的热解结束开始一直持续到阶段 2 结束^[14]。在 $T_{s1} \sim T_{s2}$(577.0 ~ 680.0 K)产生大量挥发分和材料质量快速减少是由于热解产生 CO、CO₂ 以及半纤维素和纤维素链分解出的缩凝焦油化合物^[28]。在阶段 2 出现了肩状峰,这是由

多个组分热解叠加导致的^[4]。此外,由于样品的成分较为复杂,会加剧肩状峰的强度。

3) 阶段 3 为高温区,仍可以看到少量的质量损失,这源于炭、矿物和灰分的缓慢热降解^[9]。

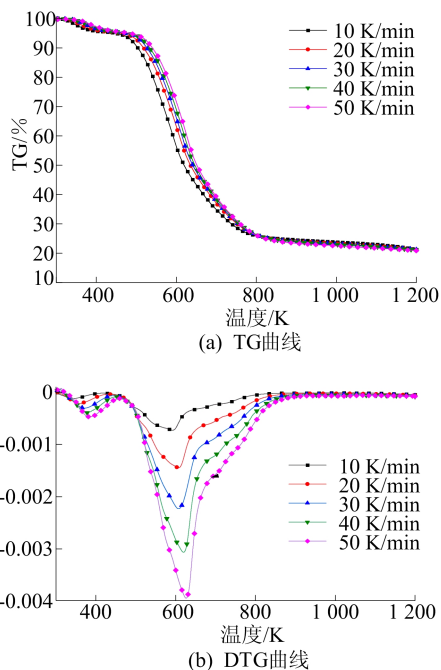


图 1 不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线

表 3 样品的热解参数

加热速率/(K/min)	T_b /K	T_{s1} /K	T_p /K	T_{s2} /K	T_c /K	w_f /%	w_r /%
10	417.2	582.8	592.1	697.0	875.4	23.0	72.7
20	432.3	582.0	606.9	690.7	898.9	23.5	72.0
30	443.1	573.3	612.2	682.1	938.8	23.6	71.9
40	450.0	573.5	617.6	677.1	940.8	23.5	71.9
50	458.5	573.3	626.3	653.2	943.3	23.0	72.5
平均值	440.2	577.0	611.0	680.0	919.4	23.3	72.2

2.2 动力学分析

基于 TG-DTG 的数据,本文可以通过 model-free 方法和 model-fitting 方法估计热解动力学参数,如活化能 E 和指前因子的对数值 $\ln A$ 。活化能表示一个化学反应发生所需要能量的最低值,指前因子表示反应物分子转化为产物的碰撞频率^[29]。转化率的范围选择为 0.1~0.8,在此范围内可以找到良好的线性关系,即较高的相关系数 R^2 ^[30]。

根据 1.3 节所述,model-free 方法和 DAEM 方法都可以获得不同转化率的参数,上述 4 种动力学方法的计算结果见表 4 所列。4 种动力学方法有良好的线性拟合, R^2 均接近 1。3 种 model-free 方法得到的活化能结果相近,活化能的平均

值为 168.47 kJ/mol。DAEM 方法计算的活化能和指前因子的对数值分别为 160.28 kJ/mol 和 24.69 min⁻¹。

3 种 model-free 方法得到的活化能随转化率的变化情况如图 2 所示。从表 4 和图 2 可以看出,活化能变化可分为 2 个阶段:第 1 阶段中活化能变化较为平缓;第 2 阶段则出现活化能快速增加的情况。活化能的快速增加表明阶段 2 对应难以热解的残余组分在缓慢热解,此时启动热解反应需要更多的能量,对应于多个反应的同时发生^[31]。相比于其他生物质的热解活化能(废茶约为 203.0 kJ/mol^[32];茶叶约为 206.6 kJ/mol^[32];茶叶混合物为 359.0 kJ/mol^[10]),茉莉花茶废弃物热解具有更低的活化能,更容易发生热解反应。

表 4 通过 model-free 方法和 DAEM 方法计算的热解动力学参数

转化率	FWO		KAS		Starink		DAEM		
	$E/(kJ/mol)$	R^2	$E/(kJ/mol)$	R^2	$E/(kJ/mol)$	R^2	$E/(kJ/mol)$	$\ln A/min^{-1}$	R^2
0.1	94.41	0.996	90.83	0.996	90.97	0.996	90.83	21.39	0.996
0.2	109.54	0.997	106.14	0.997	106.28	0.996	100.89	23.26	0.997
0.3	119.39	0.997	116.11	0.997	116.25	0.996	110.37	24.40	0.997
0.4	130.74	0.996	127.72	0.996	127.86	0.996	121.40	25.95	0.996
0.5	146.58	0.996	144.08	0.995	144.22	0.995	136.96	28.45	0.995
0.6	171.90	0.994	170.37	0.994	170.50	0.994	161.95	32.64	0.993
0.7	231.01	0.993	232.00	0.992	232.09	0.992	220.53	42.35	0.992
0.8	350.47	0.986	356.92	0.985	356.93	0.985	339.28	61.19	0.985
0.1~0.5	120.13	0.997	116.98	0.996	117.12	0.996	112.09	24.69	0.996
0.1~0.8	169.25	0.995	168.02	0.994	168.14	0.994	160.28	32.45	0.994

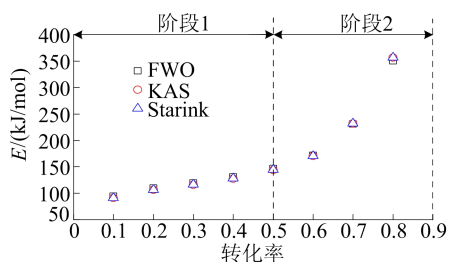


图 2 3 种 model-free 方法的活化能变化趋势

单一反应模型不能用于表征活化能急剧变化的热解行为,因此本文选择 CR 方法以单一反应模型的方式表征活化能稳定变化的第 1 阶段。通过 model-free 方法计算该阶段活化能的平均值(118.07 kJ/mol)用于确定 CR 方法的特定反应模型。通过已知的 14 个反应模型计算不同加热速率条件下的平均活化能和指前因子,结果见表 5 所列。

表 5 CR 方法计算的热解特性和动力学模型

反应模型	$E/(kJ/mol)$	$\ln A/min^{-1}$	R^2
回归模型	40.45	6.44	0.999
	48.41	8.50	0.996
	57.29	10.77	0.989
扩散模型	76.15	13.12	0.999
	80.53	13.53	0.999
	85.31	13.22	0.999
	82.12	12.42	0.999
	54.79	8.93	0.998
加速度方程	12.07	-0.30	0.995
	4.95	-2.48	0.981
	1.39	-4.43	0.835
随机成核和随后生长	15.58	0.79	0.999
	7.29	-1.54	0.999
	3.15	-3.17	0.997

扩散模型中三维扩散-柱对称计算的活化能接近于 model-free 方法计算结果,且相关系数最

大。CR 方法估计的模型计算活化能小于 model-free 方法预测的活化能,被认为是正常情况,该结果符合要求^[21]。因此认为该模型是描述阶段 1 的最佳模型。在 5 个加热速率条件下,该模型计算的活化能范围为 78.46~91.61 kJ/mol,指前因子的对数范围为 11.46~14.56 min⁻¹,指前因子的变化规律与活化能的变化规律一致。扩散模型意味着在这一阶段气体产物从生物质内层向外释放,同时传热从颗粒外表面向中心扩散^[33]。

2.3 SCE 优化算法

本文通过 SCE 优化算法结合三组分平行模型优化热解动力学参数,探究优化结果与实验结果吻合程度。该算法计算前需要设置合适的初始值及搜索区间以提高计算效率。由于茉莉花茶属木犀科,是一种典型的木质纤维素生物质,其生物质 3 种组分的质量分数初始值可参考木质纤维素生物质相应研究结果^[34]。半纤维素、纤维素、木质素热解产生的炭初始质量分数设置为 0.23、0.06、0.46^[14],反应级数范围设置为 0~3^[35]。对于热解动力学参数,依据本文通过 model-free 方法和 DAEM 方法在 0.1~0.8 的转化率区间计算结果,取平均值作为初始值。搜索范围设定为 50%~150%,文献^[36]认为这是有效和准确的搜索区间。各参数的初始值、搜索区间和优化值见表 6 所列。

为直观表现主要热解区域的优化情况,将优化结果得出的生物质 3 种组分、总生成焦炭值、优化结果和实验数据的 DTG 曲线进行对比,如图 3 所示。优化结果与实验结果吻合良好,尤其是 DTG 曲线的峰值处。此外,不同加热速率的吻合程度良好,这验证了 SCE 算法优化的参数在 10、20、30、40、50 K/min 的加热速率下的可靠性。文献^[14]认为半纤维素、纤维素和木质素热解质量损失的主要温度范围分别为 220~315 °C、315~

400 °C、160~900 °C。通过 SCE 算法得出的生物质 3 种组分的 DTG 曲线的温度范围与以往的热解实验基本一致。

表 6 SCE 算法优化的三组分平行模型的动力学参数

参数	初始值	搜索区间	优化值
$Y_{h,0}$	0.35	[0.18,0.53]	0.27
$E_{a,h}/(\text{kJ/mol})$	164.77	[82.4,247.2]	118.9
$\ln A_h/\text{min}^{-1}$	32.45	[16.2,50.2]	16.4
n_h	1.00	[0,3.00]	2.56
v_h	0.23	[0.12,0.35]	0.35
$Y_{c,0}$	0.45	[0.23,0.68]	0.48
$E_{a,c}/(\text{kJ/mol})$	164.77	[82.4,247.2]	132.4
$\ln A_c/\text{min}^{-1}$	32.45	[16.2,50.2]	22.0
n_c	1.00	[0,3.00]	3.00
v_c	0.06	[0.03,0.09]	0.09
$E_{a,l}/(\text{kJ/mol})$	164.77	[82.4,247.2]	180.9
$\ln A_l/\text{min}^{-1}$	32.45	[16.2,50.2]	26.0
n_l	1.00	[0,3.00]	2.51
v_l	0.46	[0.23,0.69]	0.68

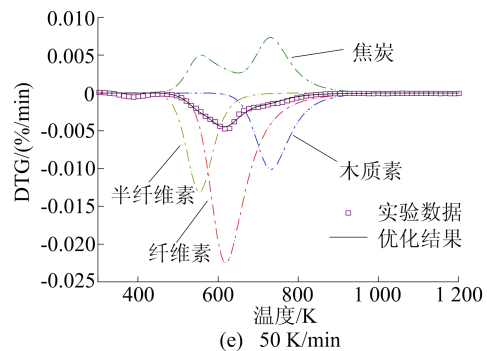
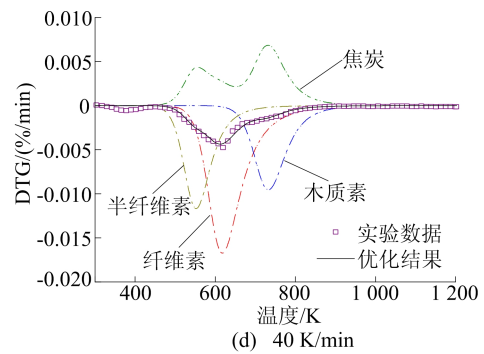
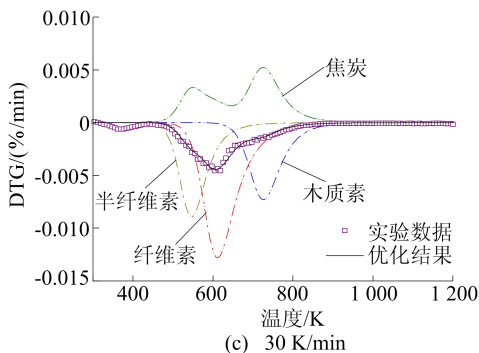
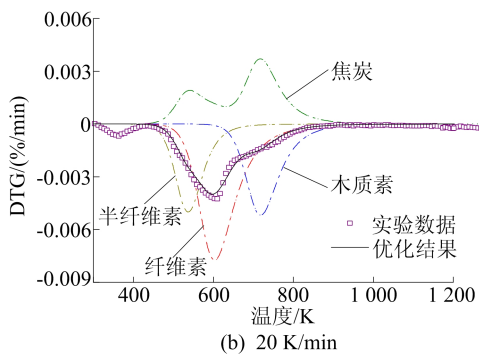
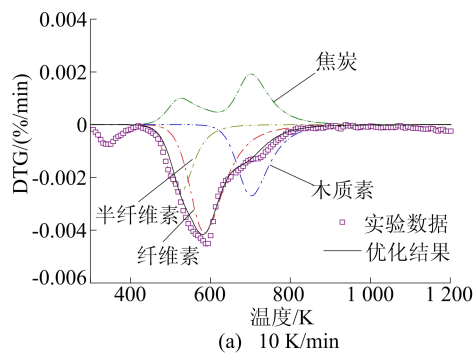


图 3 不同加热速率下 SCE 优化算法结果

3 结 论

1) 茉莉花茶废弃物的热失重过程分为 3 个热解阶段,分别为 300.0~<440.2 K、440.2~<919.4 K、919.4~<1 200.0 K,其中阶段 2 为主要失重区域,质量损失占比达到 72.2%。由于热滞效应的存在,随着加热速率上升,DTG 曲线峰的特征温度增大。

2) 3 种 model-free 方法计算的活化能结果相近,具有较高的相关系数。根据活化能变化趋势对转化率可分为 2 个阶段,其中第 1 阶段的活化能变化平缓,被认为单一反应模型区域,平均值为 118.07 kJ/mol。通过 DAEM 对 model-free 方法结果进行验证,探究了整个热解过程的动力学参数,活化能平均值为 160.28 kJ/mol,指前因子自然对数的平均值为 32.45 min⁻¹。CR 方法确定了第 1 阶段反应模型为三维扩散模型-柱对称,意味着气体产物从生物质内层向外释放。

3) 建立 3 组分平行反应的热解模型,并利用 SCE 算法优化了动力学参数。优化参数的预测值与不同加热速率的实验数据吻合良好,证明优化结果的可靠性。

[参 考 文 献]

[1] 于忠泽. 面向热电转换的高效生物质能源气化装置分析与实验研究[D]. 长春:吉林大学,2022.
 [2] 蒋剑春. 生物质能源转化技术与应用(D)[J]. 生物质化工

- 程, 2007, 41(3): 61-65.
- [3] DEMIRBA S A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals[J]. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42(11): 1357-1378.
- [4] TIAN L, SHEN B, XU H, et al. Thermal behavior of waste tea pyrolysis by TG-FTIR analysis[J]. *Energy*, 2016, 103: 533-542.
- [5] 刘海洋, 倪伟, 袁敏惠, 等. 茉莉花的化学成分[J]. *植物分类与资源学报*, 2004, 26(6): 687-690.
- [6] MITTAL A, SARDANA S, PANDEY A. Ethnobotanical, phytochemical and pharmacological profile of *Jasminum sambac* (L.) Ait [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 2011, 11(11): 1-7.
- [7] 陈梅春, 朱育菁, 刘晓港, 等. 茉莉鲜花 [*Jasminum sambac* (L.) Aiton] 香气成分研究[J]. *热带作物学报*, 2017, 38(4): 747-751.
- [8] 王以静, 李海舟, 杨崇仁, 等. 茉莉花与茉莉花茶[J]. *福建茶叶*, 2021, 43(11): 268-270.
- [9] CAI H, LIU J, XIE W, et al. Pyrolytic kinetics, reaction mechanisms and products of waste tea via TG-FTIR and Py-GC/MS [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 184: 436-447.
- [10] RIJO B, DIAS A P S, RAMOS M, et al. Catalyzed pyrolysis of coffee and tea wastes[J]. *Energy*, 2021, 235: 121252.
- [11] 郑月梅, 郑德勇, 叶乃兴. 12 份福建乌龙茶的同步热分析[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2014, 43(5): 465-469.
- [12] 郭先华, 张建业, 湛方栋, 等. 茶梗的热解特性及动力学研究[J]. *林产化学与工业*, 2018, 38(2): 119-125.
- [13] 田灵辉, 沈伯雄, 王夫美, 等. 茉莉花茶废弃物热解特性及其产物[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 3024-3029.
- [14] YANG H, YAN R, CHEN H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86 (12/13): 1781-1788.
- [15] 吉克温. 茉莉花茶窨制的机理与化学变化[J]. *福建农业大学学报*, 1994, 23(1): 34-39.
- [16] ZHANG Z, WANG C, HUANG G, et al. Thermal degradation behaviors and reaction mechanism of carbon fibre-epoxy composite from hydrogen tank by TG-FTIR [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 73-80.
- [17] DOYLE C D. Kinetic analysis of thermogravimetric data[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1961, 5(15): 285-292.
- [18] JIANG H, WANG J, WU S, et al. Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry[J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 352-358.
- [19] STARINK M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 404(1/2): 163-176.
- [20] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201(4914): 68-69.
- [21] LIU H, WANG C, ZHAO W, et al. Pyrolysis characteristics and kinetic modeling of *Artemisia apiacea* by thermogravimetric analysis[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(2): 1783-1792.
- [22] CHEN R, XU M. Kinetic and volatile products study of micron-sized PMMA waste pyrolysis using thermogravimetry and Fourier transform infrared analysis [J]. *Waste Management*, 2020, 113: 51-61.
- [23] DING Y, EZEKOYE O A, LU S, et al. Thermal degradation of beech wood with thermogravimetry/Fourier transform infrared analysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 120: 370-377.
- [24] 王擎, 侯凤云, 孙东红, 等. 糠醛渣热解特性及其动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2004, 25(6): 750-754.
- [25] CHEN J, WANG Y, LANG X, et al. Comparative evaluation of thermal oxidative decomposition for oil-plant residues via thermogravimetric analysis: thermal conversion characteristics, kinetics, and thermodynamics [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 37-46.
- [26] SLOPIECKA K, BARTOCCI P, FANTOZZI F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis[J]. *Applied Energy*, 2012, 97: 491-497.
- [27] GRONLI M G, VARHEGYI G, DI BLASI C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(17): 4201-4208.
- [28] SOBEK S, WERLE S. Kinetic modelling of waste wood devolatilization during pyrolysis based on thermogravimetric data and solar pyrolysis reactor performance [J]. *Fuel*, 2020, 261: 116459.
- [29] VUPPALADADIYAM A K, LIU H, ZHAO M, et al. Thermogravimetric and kinetic analysis to discern synergy during the co-pyrolysis of microalgae and swine manure digestate[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2019, 12: 1-18.
- [30] SHAO Q, WANG C, LIU H, et al. Reaction mechanism and evolved gases of larch bark pyrolysis by tg-ftir analysis [J]. *Wood Science and Technology*, 2019, 53: 101-118.
- [31] CHEN R, LU S, ZHANG Y, et al. Pyrolysis study of waste cable hose with thermogravimetry/Fourier transform infrared/mass spectrometry analysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 153: 83-92.
- [32] CAI H, ZOU H, LIU J, et al. Thermal degradations and processes of waste tea and tea leaves via TG-FTIR; combustion performances, kinetics, thermodynamics, products and optimization [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 268: 715-725.
- [33] 郎盼盼, 刘鹏, 李艳玲, 等. 不同木屑类生物质热解动力学与热力学参数研究[J]. *林产工业*, 2022, 59(7): 30-37, 52.
- [34] MCKENDRY P. Energy production from biomass (Part 1): overview of biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(1): 37-46.
- [35] BECIDAN M, VARHEGYI G, HUSTAD J E, et al. Thermal decomposition of biomass wastes: a kinetic study[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(8): 2428-2437.
- [36] LIU H, CHEN B, WANG C. Pyrolysis kinetics study of biomass waste using shuffled complex evolution algorithm [J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 208: 106509.

(责任编辑 吴亮)