



张果,岳凌宇,叶建斌,等. 基于 TG-FTIR 技术的竹粉热解特性及其动力学行为分析 [J]. 轻工学报,2021,36(2):74-82.

ZHANG G, YUE L Y, YE J B, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics behavior analysis of bamboo powder using TG-FTIR [J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2): 74-82. DOI: 10. 12187/2021. 02. 010

中图分类号:TK6 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0074-09

基于 TG-FTIR 技术的竹粉热解特性及其动力学行为分析

Pyrolysis characteristics and kinetics behavior analysis of bamboo powder using TG-FTIR

张果¹,岳凌宇¹,叶建斌²,贺远²,李瑞丽²,梁森²

ZHANG Guo¹, YUE Lingyu¹, YE Jianbin², HE Yuan², LI Ruili², LIANG Miao²

1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

竹粉;热重-红外联用技术;热解特性;分布活化能模型;动力学行为

Key words:

bamboo powder;
TG-FTIR;
pyrolysis characteristics;
distributed activation energy model;
kinetics behavior

摘要:以竹粉为研究对象,采用热重-红外联用分析技术和分布活化能模型研究其在较宽升温速率范围(20 °C/min、50 °C/min、100 °C/min)内的热解气体释放特性和热解动力学行为。结果表明:竹粉的热解过程经历了干燥预热、快速热解及炭化3个阶段,升温速率的提高使得热解失重曲线和微分失重曲线均向高温侧偏移,同时增加了最大失重速率,有利于挥发成分的充分析出;竹粉热解气体释放相对含量较多的是CO₂,其次为醛、酮、酸类及芳香烃、烷烃、酚类等有机组分。竹粉的热解活化能随其转化率的增加波动明显,转化率在0.10~0.25间主要发生半纤维素的热解反应,活化能逐渐升高,转化率在0.25~0.80时主要发生纤维素、木质素分解及热解焦的二次分解反应,活化能整体在219.7~268.8 kJ/mol间波动。

收稿日期:2020-06-05

基金项目:国家自然科学基金项目(41807401);郑州轻工业大学众创空间项目(2019ZCKJ304)

作者简介:张果(1987—),女,河南省南阳市人,郑州轻工业大学实验师,硕士,主要研究方向为生物质资源化利用。

通信作者:梁森(1987—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为生物质高值化利用。

Abstract: The pyrolysis gas release behavior and pyrolysis kinetics characteristics of bamboo powder were investigated by using TG-FTIR instrument and distributed activation energy model (DAEM) under a wide range of heating rates (20 °C/min, 50 °C/min, and 100 °C/min). The results showed that the pyrolysis process of bamboo powder experienced three stages, that was, the preheating drying stage, fast degradation stage and carbonization stage. The pyrolysis weight loss curve and differential weight loss curve shifted to the high temperature side with the increase of heating rate. The maximum of mass loss rate also increased as the heating rate increased, which was conducive to the full release of volatile components. The prominent volatile components released during the pyrolysis process of bamboo were CO₂, aldehydes, ketones, organic acids and aromatic hydrocarbon, alkanes, phenols, etc. The activation energies fluctuated obviously with the conversion degree. The activation energies increased gradually with conversion degree during 0.10 and 0.25. During 0.25 and 0.80, the decomposition of cellulose/lignin and secondary decomposition of coke occurred, and the activation energies ranged from 219.7 kJ/mol to 268.8 kJ/mol.

0 引言

竹子具有生长周期短、成材快、产量高等优点,在我国素有“第二森林”的美称^[1]. 在竹材加工利用过程中会产生约 65% 的废弃物,这是一种重要的生物质资源. 热解技术作为生物质资源热化学转化的重要途径,可将其转化为附加值较高的活性炭、可燃气和生物油产品,是生物质资源化利用领域的研究热点. 利用热重-红外联用分析(TG-FTIR)技术,既可获得生物质在热解过程中的失重规律,又能根据热解气体成分的特征吸收峰所对应的特定官能团,对热解气相产物进行鉴定,实时分析其相对含量的变化规律. 例如,Z. Q. Ma 等^[2]采用 TG-FTIR 方法研究了棕榈核壳的热失重行为和热解产物释放规律,结果表明,热解气体的主要成分为 H₂O、CO₂ 及醛、酮、酸、烷烃、苯酚等化合物; B. S. Li 等^[3]研究了硅酸铝沸石对工业木质素的催化热解特性,结果表明,催化剂 HZSM-5 促进了高分子化合物的热分解和含氧产物的裂化反应; Z. H. Jiang 等^[4-5]考查了毛竹粉在 10 K/min 升温速率下的热解失重行为及气相产物组成,发现热解气相产物组成及气体释放特性受升温速率影响显著.

生物质组成结构复杂,热解过程涉及复杂

的链式反应,热解机制及反应难易程度的相关研究需借助热分析动力学方法^[6-7]. 一般而言,传统的动力学模式函数法(如 Coats-Redfern 等)采用某特定模式函数计算活化能,只能获得在某个温度区间或总体反应的平均活化能^[8],未考虑反应进程对活化能的影响. 而分布活化能模型(Distributed Activation Energy Model, DAEM)基本假设为反应体系由多个平行且独立的反应组成,随着反应的进行,独立平行反应的活化能呈连续分布函数变化,且分布函数近似为正态分布,适用于生物质等多组分样品的动力学分析^[9-10]. 鉴于此,本文拟利用 TG-FTIR 技术考查竹粉在不同升温速率下的热解失重特性,以及升温速率对热解气相产物释放行为的影响,进而采用 DAEM 对竹粉热解动力学行为进行分析,以期对竹粉等生物质资源的热化学转化及产物调控提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料与主要仪器

实验材料为毛竹碎屑(产地为广东省江门市),将其粉碎并筛分,获得粒径为 30~40 目的竹粉,干燥备用.

主要仪器:Vario EL-III 型元素分析仪,德国 Elementar 公司产;Discovery 型热重分析仪,

美国 TA 公司产; JEOL - 6010LA 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社产; Nicolet 6700 型红外光谱仪 (FTIR), 美国尼高力仪器公司产; 热重 - 红外联用分析 (TG-FTIR) 仪, 由 Netzsch STA 449F3 型热重分析仪 (德国耐驰公司产) 和 Thermo Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司产) 串联而成。

1.2 表征与测试方法

利用元素分析仪进行有机元素分析: 选用 CHNS 模式, 采用差减法计算 O 含量。

利用热重分析仪进行竹粉中水分 (M)、挥发分 (VM)、固定碳 (FC) 和灰分 (ASH) 的测定^[11]。

采用扫描电子显微镜观察竹粉的表面形貌: 电压 10 kV, 工作距离为 10 mm。

采用红外光谱仪分析原料结构: 波长范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} 。

利用热重 - 红外联用分析仪检测竹粉热解过程中气体的释放行为: 热解气体由热传输线连接输送至红外光谱, 载气为 N_2 , 热传输线温度设置为 250 $^{\circ}\text{C}$, 竹粉用量每次约 30 mg, 载气流量设置为 40 mL/min, 热解温度范围为 40 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率分别设置为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.3 热解动力学模型

采用 DAEM 描述非等温热解过程时, 转化率与活化能的关系表达式如下:

$$1 - \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} =$$

$$\int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{k_0}{\beta} \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right] f(E) dE \quad (1)$$

式中, W_0 为样品的初始质量 /mg; W_t 为 t 时刻样品质量 /mg; W_f 为反应终止时样品质量 /mg; k_0 为指前因子 / min^{-1} ; β 为升温速率 /($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$); E 为活化能 /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为摩尔气体常数, 其值为 8.314 J/(mol · K); $f(E)$ 为活化能分布函数; T 为热力学温度 /K。

采用 Miura 积分法对式 (1) 进行数学简化和

近似可得^[12]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

由 (2) 式可拟合出不同升温速率下相同转化率时 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 的线性关系直线, 通过斜率 - E/R 计算得到活化能。

2 结果与分析

2.1 竹粉的理化特性分析

竹粉的元素分析和工业分析结果如表 1 所示。由表 1 可知, 竹粉中 C 元素质量分数为 45.86%, N 元素和 S 元素质量分数均较低。工业分析显示, VM 质量分数远高于 FC, 约是 FC 质量分数的 4 倍, 这是由于在热解过程中易因 VM 大量析出, 而引起床层密度和空隙率的急剧变化; 另外, 竹粉中 ASH 质量分数相对较低, 为 0.72%, 通常 ASH 质量分数 (尤其是矿物质) 对热解过程有显著影响。

表 1 竹粉的元素分析和工业分析结果

Table 1 Results of elemental analysis and proximate analysis of bamboo powder %

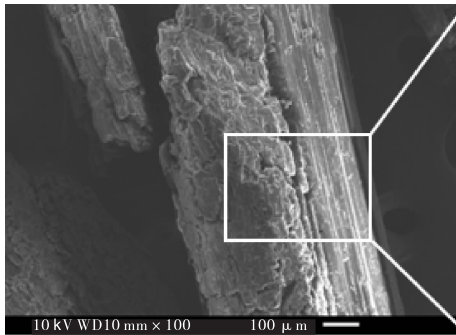
材料	元素分析					工业分析			
	N	C	H	S	O	M	VM	FC	ASH
竹粉	0.44	45.86	6.09	0.07	47.55	1.75	78.88	18.64	0.72

图 1 为竹粉在不同放大倍数下的 SEM 图。由图 1 可以看出, 竹粉颗粒表面相对粗糙且呈不规则沟壑状结构。生物质是由多种复杂高分子化合物组成的复合结构, 其热解过程实质为大分子化学键和官能团的断裂、异构化及聚合过程, 竹粉原料红外光谱图的 FTIR 图 (见图 2) 显示, 竹粉中富含有机基团。3400 cm^{-1} 处为醇和酚分子中 -OH 的伸缩振动峰, 2930 cm^{-1} 处为饱和/不饱和烷烃的 C-H 伸缩振动峰, 1730 cm^{-1} 处为半纤维素的 C=O 伸缩振动峰, 1600 cm^{-1} 处为木质素中与芳香环相连的 C-O 伸缩振动峰, 1450 cm^{-1} 、1250 cm^{-1} 和 1045 cm^{-1}

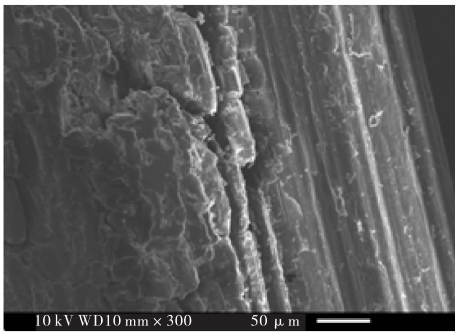
与纤维素及木质素中的 $C=C$ 和 $C-O$ 振动有关,其中 $C=C$ 的吸收峰强度大于连接木质素芳香核的 $C-O-C$ 键。

2.2 竹粉热解过程分析

竹粉粒径大小是影响热解过程的因素之一,实验中采用的竹粉粒径均介于 30 ~ 40 目之



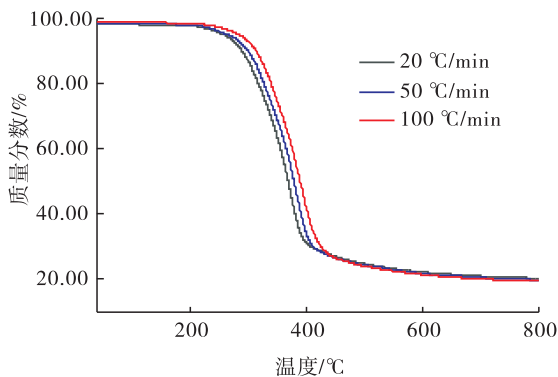
a) × 100



b) × 300

图 1 不同放大倍数下竹粉颗粒的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of bamboo powder at different magnification



a) TG曲线

间. 图 3 为不同升温速率下竹粉的热重(TG)及微分热重(DTG)曲线. 由图 3 可以看出,不同升温速率下竹粉的热解过程均可分为干燥预热、快速热解和炭化 3 个阶段. 以 20 °C/min 升温速率为例,第 1 阶段(室温至 200 °C)主要为自由水/结合水的析出及热解预热阶段,失重率约为 1.01%,该阶段未见明显的 DTG 失重峰,表明水分含量较少,未有 VM 析出;第 2 阶段(200 ~ 431 °C)是热解的主要阶段,失重率达 68.10%,DTG 曲线显示一个较大的失重峰并伴有肩状峰,这主要是由纤维素、半纤维素和部分木质素分解生成小分子气体和大分子可凝气体所致;第 3 阶段(431 ~ 800 °C)为炭化阶段,主要是残余木质素的分解及焦油的炭化过程。

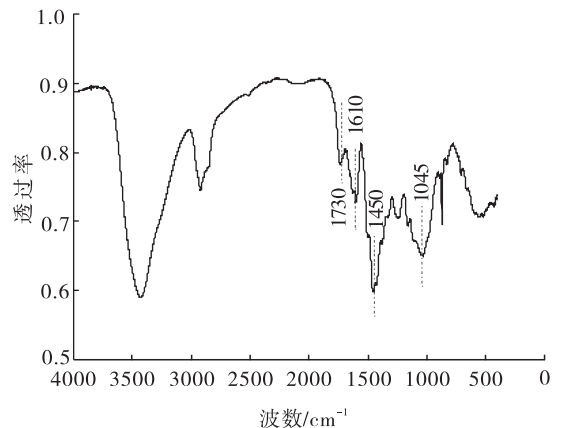
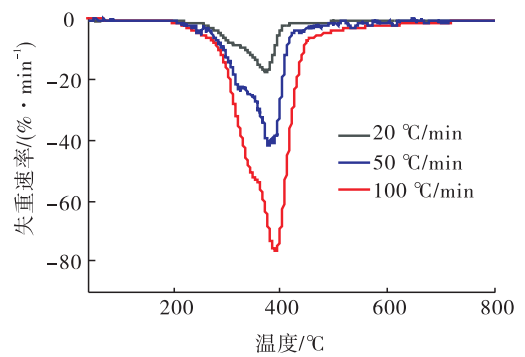


图 2 竹粉的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectra of bamboo powder



b) DTG曲线

图 3 竹粉原料在不同升温速率条件下的 TG 曲线及 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of bamboo powder at different heating rates

为便于比较,将不同升温速率下的热解特征参数列于表2中,其中 T_1 为参照TG-DTG切线法求取的热解VM大量析出的起始温度^[13],对应的转化率为 α_1 , T_2 为热解终止温度,定义为DTG的拐点,对应的转化率为 α_2 ,则快速热解阶段的失重率为 $W_1 = (\alpha_2 - \alpha_1)$,炭化阶段的失重率为 $W_2 = (\alpha_3 - \alpha_2)$.由表2可知,提高升温速率时, T_1 、 T_2 及最大失重速率温度均向高温方向偏移,这是由于竹粉为热的不良导体,竹粉颗粒表面与内部存在温度梯度,升温速率的增加引起了温度梯度的增加,进而导致热滞后现象的加剧^[14];另外,快速热解阶段的失重率 W_1 及最大失重速率均随升温速率的升高而增加,这表明较快的升温速率加速了热重反应炉与样品内部间的热量传递,有利于VM的充分析出.进一步分析表明,竹粉在各升温速率下的最大失重速率与升温速率间表现出良好的线性关系,具体关系式为 $y = -3.11 - 0.74x$ ($R^2 = 0.998$);最大失重速率对应的温度与升温速率间

线性关系式为 $z = 366.91 + 0.24x$ ($R^2 = 0.964$).

图4为不同升温速率下竹粉热解的3D-FTIR图.由图4可以看出,以波数为横坐标,可见多个明显的吸收峰,而以时间为横坐标时,特征峰呈现肩峰和尖峰的形式,这与图3中竹粉的热解曲线失重规律一致.以50℃/min升温速率为例,基于前人对生物质热解气体成分分析结果^[15-16],对竹粉在热解失重速率最大处(377.5℃)的气体成分进行鉴定,结果如图5所示.其中,4000~3500 cm^{-1} 处为 H_2O 中—OH的伸缩振动峰,3100~2700 cm^{-1} 处为 CH_4 中C—H的伸缩振动峰,2400~2250 cm^{-1} 和600~750 cm^{-1} 处为C=O的伸缩振动峰,所对应的气体是 CO_2 ,紧邻的2250~2000 cm^{-1} 处的双峰为CO的特征吸收峰,主要是由C—O—C和C=O的裂解形成.另外,热解气体中的有机组分吸收波段主要介于1900~1000 cm^{-1} 之间,包括醛、酮、酸类及芳香烃、烷烃、酚、醇、酯类等.

表2 不同升温速率下竹粉的热解参数

Table 2 Characteristic parameters of bamboo powder pyrolysis at different heating rates

升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$T_1/^{\circ}\text{C}$	$T_2/^{\circ}\text{C}$	$\alpha_1/\%$	$W_1/\%$	$\alpha_2/\%$	$W_2/\%$	$\alpha_3/\%$	最大失重速率温度/ $^{\circ}\text{C}$	最大失重速率/ ($\% \cdot \text{min}^{-1}$)
20	314.9	420.2	17.0	52.4	69.4	9.1	78.5	372.7	-17.1
50	321.8	431.5	15.9	54.8	70.7	8.4	79.2	377.5	-41.1
100	327.6	452.4	13.3	59.1	72.5	7.4	79.9	391.7	-76.3

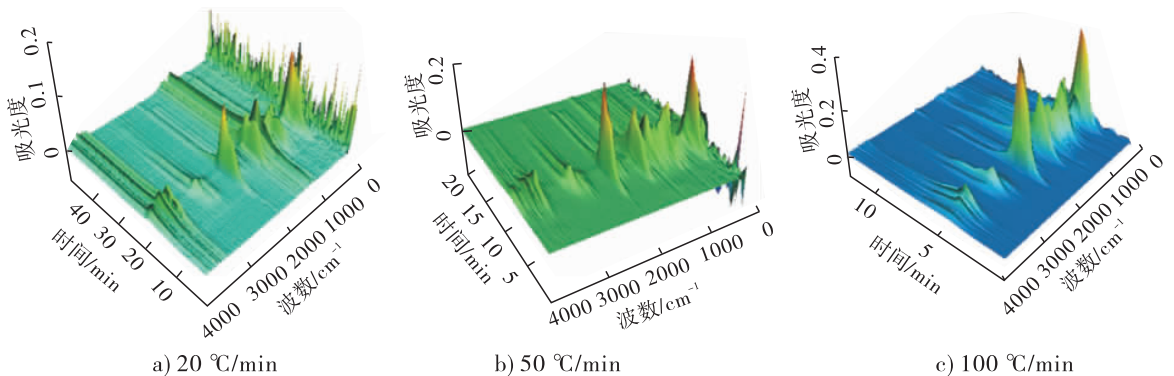


图4 不同升温速率下竹粉热解的3D-FTIR图

Fig. 4 3D-FTIR spectrum of bamboo powder pyrolysis under different heating rates

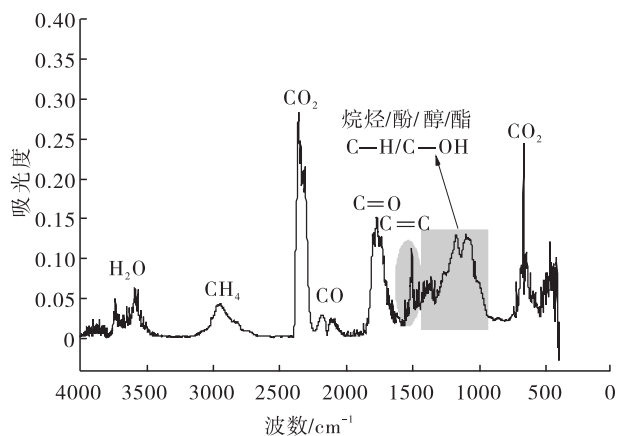


图 5 50 °C/min 升温速率下竹粉在最大失重速率处(377.5 °C)的挥发成分鉴定

Fig. 5 The identification of gaseous products of bamboo powder pyrolysis process at 377.5 °C under heating rate of 50 °C/min

50 °C/min 升温速率下竹粉热解气态产物释放量随温度的变化曲线如图 6 所示. 由图 6 可以看出,特征吸收峰强度越强,所对应物质在总气体中的相对含量越高. 其中,CO₂ 的释放量明显高于其他气体,这主要是竹粉的热解脱羧反应和羰基的断裂所致,其次为 C=O 键所代表的化合物(如醛、酮、酸类化合物)和 C—H/C—OH/C=C 键所代表的化合物(如烷烃、酚、芳香烃类等化合物). 另外,当温度从室温升至 321 °C 时,热解气体释放量逐渐增加,并达到一个较小的峰值(尤其对于 CO₂、醛、酮、酸类化合物更为明显),此时对应热解失重的肩峰处,之后随着温度继续升至 380 °C 附近(即最大失重速率温度处),气体释放量达到峰值;温度继续升至终温,气体释放量又逐渐减小至最低值.

进一步考查不同升温速率对竹粉热解过程主要气态产物释放特性的影响,结果如图 7 所示. 根据 Lambert-Beer 定律,特征吸收峰强度越大,表明气体的相对含量越高. 由图 7 可以看出,对于所有的热解气体,提高升温速率一方面

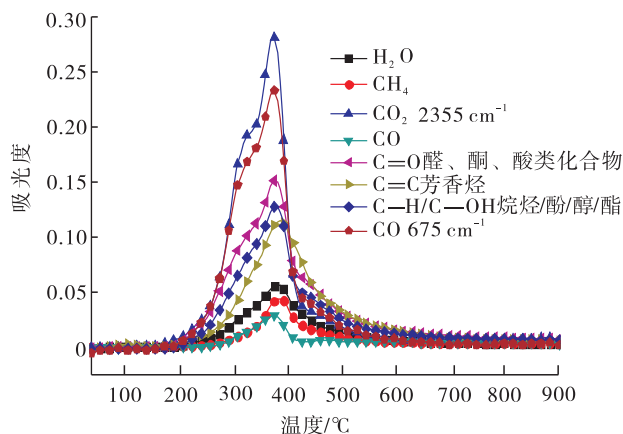


图 6 50 °C/min 升温速率下竹粉热解气态产物释放量随温度的变化曲线

Fig. 6 The evolution of bamboo powder pyrolysis gas with the increasing temperature under heating rate of 50 °C/min

使得气体达到最大释放量的温度向高温方向偏移,另一方面也使气体释放量显著增加,这与微分热重曲线分析结果中的最大失重速率及其相应温度变化趋势一致. 当升温速率为 20 °C/min 时,多数气体呈现双峰释放,而升温速率增至 100 °C/min 时,热滞后现象的加剧使得气体释放均表现为单峰行为. 这些现象表明,升温速率对热解气体的释放量有显著影响,甚至也会改变热解炭的孔隙结构特征.

2.3 竹粉热解动力学分析

根据竹粉在不同升温速率(20 °C/min、50 °C/min、100 °C/min)下的 TGA 数据,利用 DAEM 对其在热解转化率在 0.10 ~ 0.80 之间的活化能进行计算. 图 8 为竹粉热解转化率在 0.10 ~ 0.80 范围内的 Arrhenius 曲线及活化能随转化率增加的变化曲线. 由图 8a) 可以看出,竹粉热解转化率不同时,DAEM 的线性拟合曲线的拟合效果均较好(R^2 均大于 0.93). 由图 8b) 可以看出,竹粉的热解活化能介于 177.3 ~ 268.8 kJ/mol 之间,活化能随转化率的增加整体呈上升趋势,但局部存在上下波动的情况,这

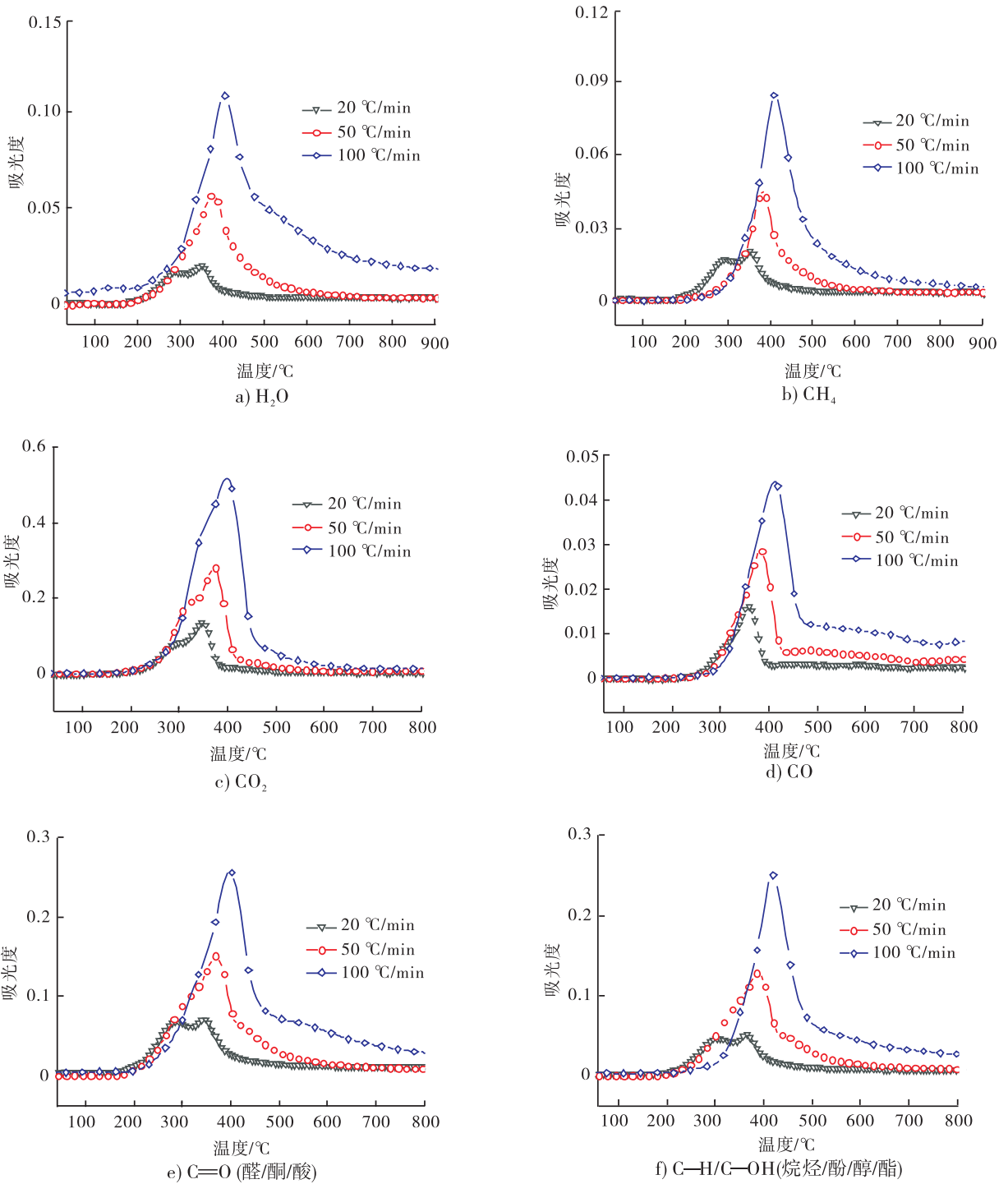


图7 不同升温速率对竹粉热解过程主要气态产物释放特性的影响

Fig.7 Effect of heating rates on the release characteristics of main gaseous products from bamboo powder pyrolysis

说明竹粉在热解过程中涉及的化学反应较为复杂,包括平行、重叠和连续反应等^[17-19]. 转化率在 0.10~0.25 之间时,活化能从 177.3 kJ/mol 逐渐上升至 219.7 kJ/mol,这是由于该阶段主要发生半纤维素的热裂解反应,而该反应首先

发生在键能较小的支链部位,反应所需活化能较低,随后半纤维素主链开始分解,所需活化能逐渐增加^[2];转化率在 0.25~0.80 之间时,主要发生纤维素、木质素热裂解及热解焦的二次分解反应,该阶段所需活化能整体高于半纤维

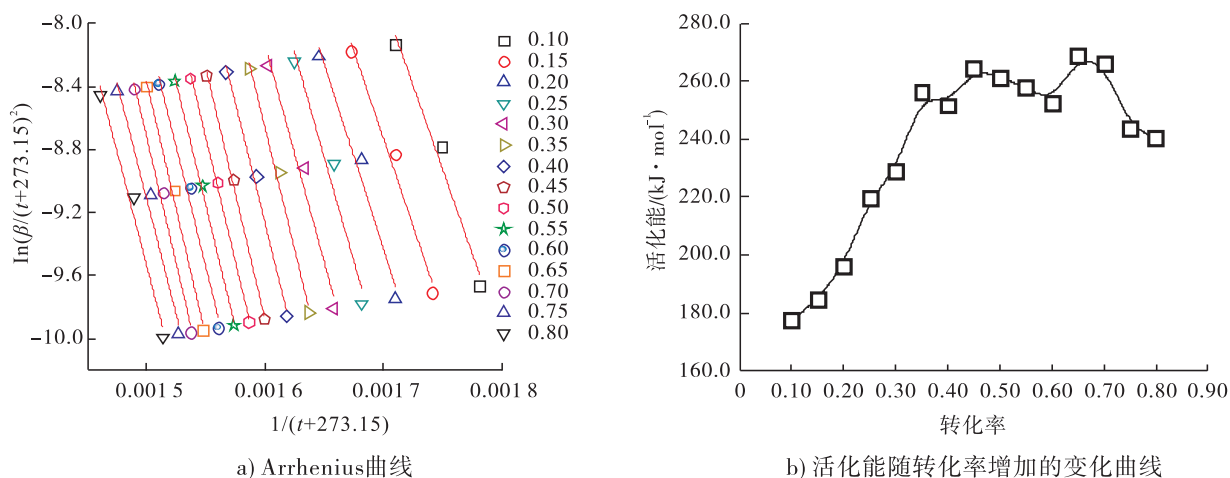


图8 竹粉热解转化率在0.10~0.80范围的Arrhenius曲线及活化能随转化率增加的变化曲线

Fig. 8 Arrhenius plots of bamboo powder pyrolysis with the conversion degree of 0.10~0.80, and activation energy variation during pyrolysis at different conversion degrees

素热裂解阶段,在219.7~268.8 kJ/mol间波动。其中,转化率在0.30~0.70之间时,活化能呈波动性上升趋势,这一方面是由于纤维素和木质素的聚合度较高、分子结构较复杂及两者间交联会导致分解难度增加,特别是木质素结构中的苯丙烷结构相互结合形成的立体网状结构热解难度更大^[20],另一方面热解过程产生的焦炭可能覆盖了半纤维素/木质素表面,这在一定程度上也会降低内部反应活性;当转化率继续增至0.80时,活化能又逐渐降低,这可能是由于木质素类聚合物的分解及挥发成分析出使得焦炭孔隙率增加,加之高温环境、前期热解的热量供应及分子键断裂等过程增加了反应活性,使得活化能有所降低^[8]。

3 结论

本文利用热重-红外联用技术研究了竹粉在较宽升温速率范围(20 °C/min、50 °C/min、100 °C/min)内的热解气体释放特性发现,竹粉的热解过程经历了干燥预热、快速热解及炭化3个阶段,升温速率的增加有利于挥发成分的充分析出,提高了最大失重速率,并且最大失重速率与升温速率间具有较好的线性关系;随着

升温速率的增加,受传热传质影响,热解失重曲线及微分失重曲线均向高温一侧移动。热解气体释放相对含量较多的是CO₂、醛、酮、酸类及芳香烃、烷烃、酚类等有机组分,提高升温速率使得气体达到最大释放量对应的温度向高温方向偏移。利用DAEM研究竹粉在不同升温速率下的热解动力学行为发现,竹粉热解过程中发生了复杂的化学反应,获得的热解活化能随转化率增加波动明显,转化率在0.10~0.25之间时,主要发生半纤维素的热裂解反应,活化能从177.3 kJ/mol逐渐上升至219.7 kJ/mol;转化率介于0.25~0.80之间时,主要是纤维素、木质素热裂解及热解焦的二次分解反应,活化能整体在219.7~268.8 kJ/mol间波动。本文的研究结果可为竹粉废弃物的热解工艺参数选择及热解炭、气、固三态产物的定向调控提供数据支撑,并可为其他生物质资源的热化学转化基础与应用研究提供借鉴与参考。

参考文献:

- [1] 董庆,张书平,张理,等. 竹材热解动力学特性分析[J]. 过程工程学报,2015,15(1):89.
- [2] MA Z Q, CHEN D Y, GU J, et al. Determination

- of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 89: 251.
- [3] LI B S, LYU W, ZHANG Q, et al. Pyrolysis and catalytic pyrolysis of industrial lignins by TG-FTIR: kinetics and products [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 108: 295.
- [4] JIANG Z H, LIU Z J, FEI B H, et al. The pyrolysis characteristics of moso bamboo [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 94: 48.
- [5] TIAN B, QIAO Y Y, TIAN Y Y, et al. Investigation on the effect of particle size and heating rate on pyrolysis characteristics of a bituminous coal by TG-FTIR [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 121: 376.
- [6] 王浚浩, 张雨, 杨优优, 等. 微藻种类对其热解质量损失规律和产物及动力学的影响 [J]. *农业工程学报*, 2018, 34(19): 239.
- [7] YANG J L, CHEN H X, ZHAO W T, et al. Combustion kinetics and emission characteristics of peat by using TG-FTIR technique [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(1): 519.
- [8] 王昭, 戴亚, 马扩彦, 等. 基于分布活化能模型的烟草燃烧动力学特性研究 [J]. *烟草科技*, 2016, 49(12): 71.
- [9] LI C S, SUZUKI K. Kinetic analyses of biomass tar pyrolysis using the distributed activation energy model by TG/DTA technique [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 98(1): 261.
- [10] LI Z Q, LIU C L, CHEN Z C, et al. Analysis of coals and biomass pyrolysis using the distributed activation energy model [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2): 948.
- [11] GARCÍA R, PIZARRO C, LAVÍN A G, et al. Biomass proximate analysis using thermogravimetry [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 139: 1.
- [12] MIURA K, MAKI T. A Simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model [J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(5): 864.
- [13] KIM D, LEE K, BAE D, et al. Characterizations of biochar from hydrothermal carbonization of exhausted coffee residue [J]. *Journal of Material Cycles & Waste Management*, 2016, 19(3): 1.
- [14] LI D M, CHEN L M, ZHANG X W, et al. Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(5): 1765.
- [15] YAN J W, JIANG X M, HAN X X, et al. A TG-FTIR investigation to the catalytic effect of mineral matrix in oil shale on the pyrolysis and combustion of kerogen [J]. *Fuel*, 2013, 104: 307.
- [16] 马中青, 徐嘉炎, 叶结旺, 等. 基于热重红外联用和分布活化能模型的樟子松热解机理研究 [J]. *西南林业大学学报*, 2015, 35(3): 90.
- [17] ANCA-COUCÉ A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 53: 41.
- [18] MA Z Q, WANG J H, YANG Y Y, et al. Comparison of the thermal degradation behaviors and kinetics of palm oil waste under nitrogen and air atmosphere in TGA-FTIR with a complementary use of model-free and model-fitting approaches [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 12.
- [19] 张颖璞, 李桂珍, 黄朝章, 等. 不同产地烟叶的热解反应动力学研究 [J]. *轻工学报*, 2018, 33(2): 55.
- [20] MA Z Q, SUN Q F, YE J W, et al. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA-FTIR and Py-GC/MS [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 117: 116.