

网络出版时间:2014-11-04 16:45 DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.12.028  
网络出版地址:<http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.12.028.html>

# 升温速率对成型生物质热解过程的影响

黄 睿,胡建杭,王 华,伍祥超

(昆明理工大学 冶金节能减排教育部工程研究中心,云南 昆明 650093)

**[摘要]** 【目的】研究不同升温速率下成型生物质的热解炭化规律。【方法】采用自行设计的热解试验装置,测定不同升温速率( $5, 7, 10, 15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )条件下成型生物质热解过程中失重(TG)、失重速率(DTG)、工业成分(挥发分、灰分、固定碳含量)的变化及所需的活化能。【结果】通过动力学拟合,得到描述成型生物质热解过程的最合理机理函数,据此推测成型生物质热解反应机理为内扩散控制过程。当升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,热解过程活化能最小,为 $195.52\text{ kJ/mol}$ 。在不同升温速率下,成型生物质热解过程中的TG曲线逐渐向高温区移动,且失重速率呈先增大后减小的趋势,在升温速率为 $5, 7, 10, 15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,成型生物质的失重速率分别在 $322, 427, 448, 554\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最大,其值分别为 $0.804, 0.649, 0.512, 0.466\text{ \%}/\text{^{\circ}C}$ ,可知在成型生物质热解炭化过程中,随着温度的增加失重速率呈先增大后减小的趋势,达到最大失重速率时的温度随升温速率的增大而升高,热解后成型生物质固定碳含量随着升温速率的增大而降低。【结论】较低升温速率热解有利于成型生物质热解成炭。

**[关键词]** 成型生物质;热解;热重分析;动力学

**[中图分类号]** TK62

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 1671-9387(2014)12-0091-06

## Effects of heating rate on pyrolysis process of biomass briquettes

HUANG Rui, HU Jian-hang, WANG Hua, WU Xiang-chao

(Engineering Research Center of Metallurgical Energy Conservation & Emission Reduction,  
Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China)

**Abstract:** 【Objective】Effects of different heating rates on pyrolysis process of biomass briquettes were investigated. 【Method】The pyrolysis behavior of biomass briquettes was investigated in a self-design thermo-gravimetric apparatus, and the mass loss, mass loss rate, proximate analysis (The contents of volatile, ash and fixed carbon) and needed activation energy of biomass briquettes during pyrolysis process at different heating rates ( $5, 7, 10$ , and  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) were measured. 【Result】Based on kinetic fitting, the most reasonable mechanism function describing molding process of biomass briquettes pyrolysis was obtained, inferring that biomass pyrolysis reaction mechanism was the diffusion-controlled process. When the heating rate was  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , the minimum activation energy was  $195.52\text{ kJ/mol}$  during pyrolysis process. At different heating rates, TG curve moved gradually to the high temperature zone and the mass loss rate firstly increased followed by a decreasing trend. When the heating rates were  $5, 7, 10$ , and  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , the maximum mass loss rates of  $0.804, 0.649, 0.512$  and  $0.466\text{ \%}/\text{^{\circ}C}$  were obtained at  $322, 427, 448$ , and  $554\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectively. With the increase of heating rate, the maximum mass loss rate first increased followed by a decrease trend during the pyrolysis and charring of biomass briquettes. In addition, with the increase of heating rate, the peak temperatures in DTG curves increased, while fixed carbon contents produced during the pyrolysis

〔收稿日期〕 2013-09-06

〔基金项目〕 国家自然科学基金项目(51376085);云南省自然科学基金项目(2011FA012);云南省人才专项(2010CI007)

〔作者简介〕 黄 睿(1988—),男,湖北咸宁人,硕士,主要从事成型生物质炭化研究。E-mail:huangr06@126.com

〔通信作者〕 胡建杭(1976—),男,浙江龙游人,教授,主要从事固体废弃物能源化技术研究。E-mail:hujh51@126.com

decreased. 【Conclusion】 Low heating rate was favorable for pyrolysis and charring of biomass briquettes.

**Key words:** biomass briquettes; pyrolysis; thermogravimetric analysis; kinetic

随着煤炭、石油等化石能源的日益枯竭及环境问题的日趋严重,生物质作为一种可存储、高效转化、洁净利用的可再生能源已被广泛关注。生物质热解技术始于 20 世纪 30 年代,生物质热解技术是指在加热和无氧化剂(空气、氧气、水蒸气等)存在的条件下,将生物质裂解成气体、液体、固体等可燃燃料并分别加以利用的技术。成型生物质能量密度高,便于运输、储存,利用成型生物质有利于大规模地开发生物质能。目前,国内外学者在生物质热解技术方面开展了大量的工作<sup>[1-2]</sup>,Boateng 等<sup>[3]</sup>研究了麦壳在热解温度从 400 ℃升高到 900 ℃时生成炭的结构的变化,结果表明炭内部呈现多孔状,当热解温度升高时挥发分大量析出,至 900 ℃时炭内部小孔隙断裂形成较大的孔洞。de Jongh 等<sup>[4]</sup>在真空条件下对生物质进行了热解,制得的生物质炭等的热值较高。然而这些研究侧重于对颗粒状生物质的研究,而关于热解成型生物质制炭的研究尚不够深入,成型生物质尺寸相对较大,其热解时会同时受到传热传质和动力学的影响<sup>[5-8]</sup>。为此,本试验分析了不同升温速率时成型生物质的热解炭化规律,以期为设计和开发高效的生物质能转换设备奠定理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材 料

试验原料为木屑,用螺旋挤压成型机将其制成中空的长方体型的成型生物质。制得的成型生物质截面尺寸为 42 mm×42 mm,截面上中间空洞尺寸为 21 mm×21 mm。试验时取成型生物质长度为 90 mm,质量约为 210 g。对原料木屑的工业分析与元素分析显示,其中含有 9.60%(质量分数,下同)的水分、76.54% 的挥发分、13.03% 的固定碳和 0.83% 的灰分;其 C 含量为 51.41%,H 含量为 5.85%,O 含量为 42.46%,N 含量为 0.18%,S 含量为 0.10%,热值为 18.521 MJ/kg。

### 1.2 试验设备

成型生物质热解试验装置如图 1 所示,主要包括电子天平、立式电阻炉及热电偶等。

### 1.3 方 法

试验时取长度为 90 mm、质量约为 210 g 的成型生物质。将成型生物质吊挂在电子天平下方,电

子天平通过数据线与电脑连接,电子天平按照 1 s 时间间隔将成型生物质的实时质量数据传输到电脑中保存。试验时通入高纯 N<sub>2</sub> 作为保护气。通入 N<sub>2</sub> 约 30 min 后可将立式电阻炉中的空气驱赶出去,此时再打开立式电阻炉电源对成型生物质进行加热,并继续通入 N<sub>2</sub> 使成型生物质在惰性气体中热解。程序设定升温速率、终温和保温时间,将成型生物质在常压和一定的升温速率下进行热解试验。根据实际需要,升温速率分别设定为 5, 7, 10, 15 ℃/min, 由环境温度(25 ℃)升至 650 ℃。试验完成后,继续通入 N<sub>2</sub>, 待成型生物质炭冷却至室温取出,进行失重、失重速率、活化能以及工业成分分析。

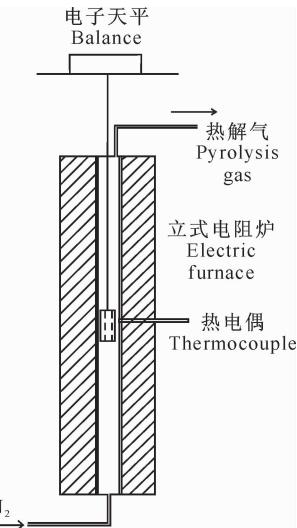


图 1 成型生物质热解试验装置示意图

Fig. 1 Thermo-gravimetric experimental device of biomass briquettes

### 1.4 测定项目与方法

1.4.1 失重及失重速率 根据电子天平采集的成型生物质热解过程中的质量数据,可知成型生物质热解过程中失重(TG)随时间的变化规律,将成型生物质失重的质量数据对时间求导,即可得出成型生物质热解过程中的失重速率(DTG)。

1.4.2 活化能 将成型生物质热解的主要失重(TG)曲线图数据代入动力学模型,计算得出热解所需活化能。

1.4.3 工业成分分析 参照煤的工业成分分析方法<sup>[9]</sup>,测定成型生物质挥发分、灰分及固定碳的含量。

### 1.5 成型生物质热解反应动力学参数的确定

在热解过程中,成型生物质的外层首先被加热,达到一定温度后开始发生热解,析出挥发性气体,同时生成生物质炭;随着热量从成型生物质外层向内部的传递,热扰动不断地深入到内部的生物质。

随着加热的进行,当外层成型生物质已经处于高温的炭化区时,内部的生物质才开始发生热解或仅是温度的升高。整个成型生物质的热解过程如图 2 所示,从外到内可分为炭化区、热解区和未反应区。

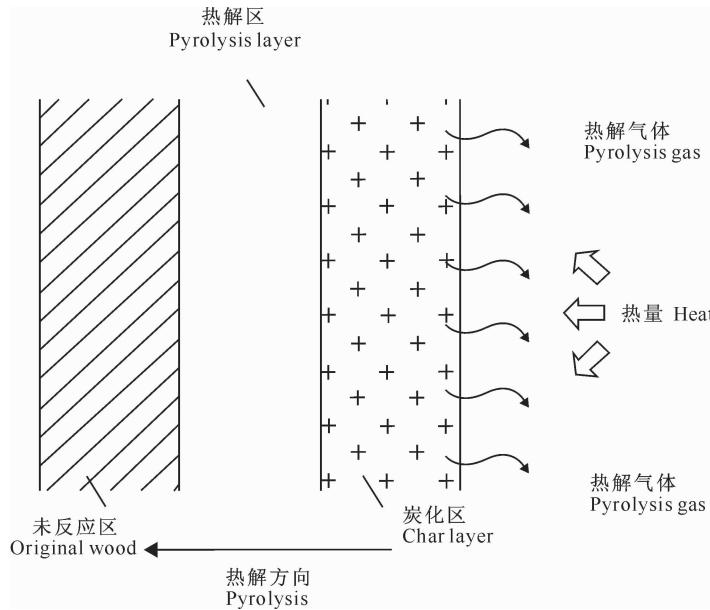


图 2 成型生物质热解过程示意图

Fig. 2 Schematic of the pyrolysis process of biomass briquettes

生物质的热分解反应过程一般可表示为:



其热分解速率方程为:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = kf(\alpha)。 \quad (1)$$

式中: $\alpha$  为分解转化率, $\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \times 100\%$ , 其中

$W_0$  为成型生物质初始质量, $W$  为  $\tau$  时刻对应的成型生物质质量, $W_\infty$  为分解终温时残余物生物质质量; $\tau$  为分解时间; $k$  为 Arrhenius 速率常数; $f(\alpha)$  为

表 1 常用的固体热解的机理函数  $f(\alpha)^{[10]}$  及其积分形式  $(g(\alpha))$

Table 1 Common mechanism functions for solid state reactions

机理函数符号 Symbol	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	机理函数符号 Symbol	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$	D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	D3	$(2/3)(1 - \alpha)^{2/3} / [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
F3	$(1 - \alpha)^3$	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1]/2$	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
R1	1	$\alpha$	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	G-B	$(2/3)(1 - \alpha)^{1/3} / [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$
R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	Zhuralev	$(2/3)(1 - \alpha)^{5/3} / [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$
D1	$1/2\alpha$	$\alpha^2$			

将  $f(\alpha)$  及升温速率  $\beta = \frac{dT}{d\tau}$  代入式(1)中, 得到热

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)。 \quad (3)$$

分解反应动力学方程式为:

采用 Coats-Redfern 法<sup>[11]</sup> 对式(3)分离变量进

行积分并取对数,可得:

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}。 \quad (4)$$

式中: $g(\alpha)$ 为机理函数  $f(\alpha)$  的积分形式。

对一般的反应温区和大部分生物质的反应活化能  $E$  而言,  $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$  均可看作常数, 且  $2RT/E$  远小于 1。因此, 选择正确的机理反应, 将  $\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]$  对  $\frac{1}{T}$  作图, 均能得到一条直线, 拟合直线方程的斜率为  $-E/R$ , 截距为  $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right]$ , 可以从中求

表 2 不同升温速率下成型生物质热解过程中拟合所得各种机理函数  $\ln[g(a)/T^2]$  与  $1/T$  的相关系数  
Table 2 Correlation coefficients of various mechanism functions for  $\ln[g(a)/T^2]$  VS  $1/T$

机理函数 Mechanism	升温速率/( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) Heating rate			
	5	7	10	15
F1	0.994 5	0.998 0	0.999 3	0.998 7
F2	0.992 5	0.985 2	0.973 8	0.985 1
F3	0.971 6	0.957 1	0.941 2	0.959 0
R1	0.933 3	0.951 1	0.971 3	0.949 8
R2	0.973 9	0.984 2	0.995 1	0.985 3
R3	0.982 9	0.990 8	0.998 4	0.992 0
D1	0.944 9	0.960 6	0.978 3	0.961 1
D2	0.966 2	0.978 0	0.990 8	0.979 2
D3	0.985 3	0.992 3	0.998 8	0.993 5
A2	0.992 6	0.997 1	0.999 2	0.998 0
A3	0.989 7	0.995 7	0.999 0	0.996 7
G-B	0.973 9	0.984 1	0.994 6	0.985 3
Zhuralev	0.998 8	0.998 3	0.994 6	0.998 4

由表 2 可知, 三维扩散模型控制的 Zhuralev 方程为拟合成型生物质热解过程的最合理机理函数。根据该机理函数的表述<sup>[12-13]</sup>, 可推测成型生物质热解反应机理是内扩散控制过程, 随着生物质热分解的进行, 生物质内部结构发生变化, 在高温作用下裂解产生挥发分自发填充内部空隙, 使生物质孔隙率变小, 气相生成物通过内部空隙扩散到外表面的阻力增大, 因此成型生物质热分解反应为内扩散控制过程。

由表 3 动力学计算结果可以看出, 当升温速率为  $5 \sim 7 ^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 热解活化能随着升温速率的增加而增大; 但当升温速率为  $10 ^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 活化能明显下降至最小, 这是由于成型生物质是由生物质颗粒压缩成型的多孔介质, 其结构与组织特征决定了

出反应活化能  $E$  和频率因子  $A$ 。

## 1.6 数据处理

采用 Microsoft Excel 2003 和 Origin 6.0 软件对试验数据进行分析处理和绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同升温速率下成型生物质的热解反应参数

在不同升温速率下, 利用文献[10]的各种反应机理函数(表 1), 以  $\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]$  为  $y$ ,  $\frac{1}{T}$  为  $x$  拟合直线方程, 所得相关系数如表 2 所示。

挥发分的逸出速度与传热速度大大降低<sup>[14]</sup>。在低温时, 成型生物质表面发生软化, 比表面积减小, 削弱了热解反应的程度; 随着温度升高, 成型生物质热解速度较快, 析出大量挥发分, 产生较多新孔, 比表面积有所增加, 反应速率有较大提高, 由于挥发分物质与焦油的析出, 引起新孔的产生, 一部分孔隙会由于表面张力增大而减小甚至关闭, 同时也伴随着孔的扩大与合并等一系列变化。当升温速率为  $10 ^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 形成的孔隙结构和比表面积有利于挥发分的逸出和传热, 所需活化能最小; 之后随着升温速率的增大, 活化能又明显升高, 说明升温速率对成型生物质的热解反应有一定的影响, 即升温速率的增大使热解反应不易进行。

表 3 不同升温速率下成型生物质热解的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for pyrolysis of biomass briquettes

升温速率/ ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) Heating rate	热解温度/ $^{\circ}\text{C}$ Temperature range	拟合方程 Fitting equation	活化能/ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) Activation energy	前因子/ $\text{min}^{-1}$ Pre-exponential constant	相关系数 Correlation coefficient
5	311~385	$y = -26.509.5x + 27.708.1$	220.39	$1.43 \times 10^{17}$	0.998 8
7	385~480	$y = -26.881.7x + 22.688.7$	223.49	$1.34 \times 10^{15}$	0.998 3
10	396~502	$y = -23.516.7x + 17.178.7$	195.52	$6.79 \times 10^{12}$	0.994 6
15	480~587	$y = -27.782.5x + 18.725.9$	230.98	$5.66 \times 10^{13}$	0.998 5

## 2.2 不同升温速率下成型生物质的热解曲线

由图 3 和图 4 可以看出,在升温速率为 5 °C/min 时,成型生物质在 238~427 °C 明显失重,有大量挥发分析出,成型生物质的质量急剧下降,占整个失重过程的 85%~90%;成型生物质的 DTG 曲线在上述温度区域出现了一个明显的波峰,这是因为成型生物质的热解是分层进行的,低的升温速率下成型生物质内部温差不大,各层热解是纤维素、半纤维素和木质素等有机组成成分热解过程的叠加,而这些组成成分的主要热分解温度区域又有所不同所致。当升温速率为 5 °C/min,在温度为 238 °C 左右时,成型生物质失重变得较明显,这时生物质外表面对半纤维素开始进入分解阶段,成型生物质在温度为 332 °C 左右时失重速率最大,此时成型生物质中的纤维素分解占主导地位,挥发分大量析出;成型

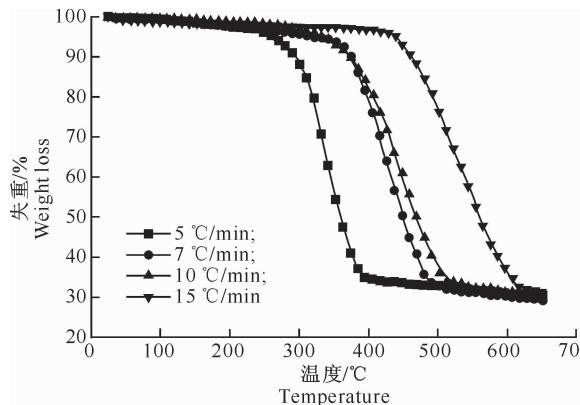


图 3 不同升温速率下成型生物质的失重(TG)曲线

Fig. 3 TG curves of biomass briquettes pyrolysis at different heating rates

图 3 显示,在不同升温速率下,随着升温速率的升高,TG 曲线逐渐向高温区移动,即生物质的热解进度向高温区推迟,这是由于成型生物质外表面向内部的传热速率跟不上升温速率的变化。图 4 表明,升温速率为 5, 7, 10, 15 °C/min 时,成型生物质在 322, 427, 448, 554 °C 时的失重速率分别达到最大,其值分别为 0.804, 0.649, 0.512, 0.466 %/°C, 可见随着升温速率的增大,最大失重速率减小,主要的热解温度区间随着升温速率的增加而增大。

当升温速率较低时,成型生物质内部各层温度梯度较小,内部温度趋于一致,内部各层达到热解的时间相差不大;而当升温速率较高时,外界向生物质及其内部传热增强,生物质内部各层温度梯度增大,内部各层达到热解的时间不同,总的热解时间变短,最大失重速率减小。

生物质在 427 °C 左右时失重减缓,原因是当高于这个温度以后,半纤维素和纤维素的热分解基本结束,主要是木质素的分解过程,并且其分解程度较弱<sup>[15-18]</sup>。因此成型生物质热解的 TG 和 DTG 曲线在 427 °C 以后趋于平缓。可将整个成型生物质热解过程分为 3 个阶段:首先是水分析出阶段,由于成型生物质是经过热压缩成型的,所含水分较少,故其失重变化较小;其次是有机物热解阶段,随着温度的提高,成型生物质有机组分被分解释放出挥发分,随着温度的不断升高,挥发分的析出速率和有机组分的热解反应速率都开始加快,TG 和 DTG 曲线变化明显,挥发分的析出温度因升温速率的升高而增加,这表明升温速率的升高会导致挥发分逸出滞后,原因是成型生物质内部传热需要一定的时间;最后阶段是无机物的分解,并伴随有轻微的炭化过程。

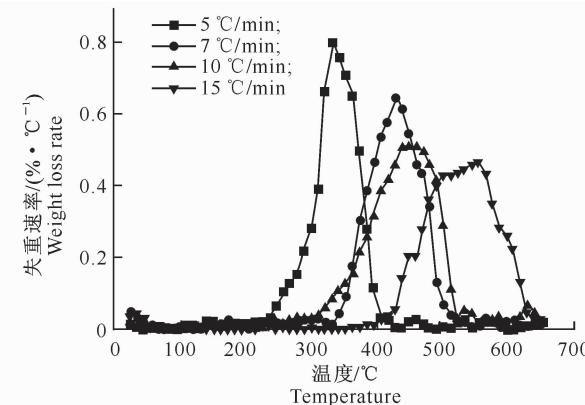


图 4 不同升温速率下成型生物质的失重速率(DTG)曲线

Fig. 4 DTG curves of biomass briquettes pyrolysis at different heating rates

## 2.3 不同升温速率下成型生物质热解后的成分分析

不同升温速率下,热解后成型生物质不同组分的组成成分分析结果如图 5 所示。

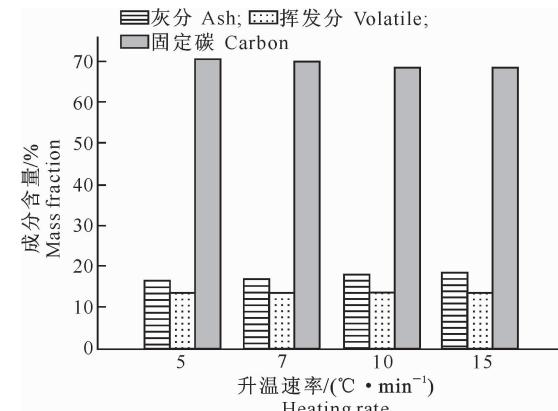


图 5 不同升温速率下成型生物质炭的工业成分分析

Fig. 5 Analysis of biomass briquettes chars at different heating rates

图 5 显示,随着升温速率的升高,成型生物质固定碳含量降低,灰分含量逐渐增加,这是由于在较低升温速率下,成型生物质热解在低温区的停留时间延长,有机大分子有足够的空间在其最薄弱的节点处分解,并重新结合为热稳定性固体而难以进一步分解<sup>[19-24]</sup>,故固定碳含量增加。由此可知,较低的升温速率有利于生物质炭的生成。

### 3 结 论

本研究对不同升温速率加热条件下成型生物质的热解过程进行了分析,得出以下结论:

(1)热解机理函数  $Zhuralev(f(\alpha) = (2/3)(1-\alpha)^{5/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ )能较好地拟合成型生物质的热解过程,升温速率对成型生物质热解的活化能有一定影响,在升温速率为 10 °C/min 时活化能最小。

(2)在不同升温速率下,成型生物质热解过程中的 TG 曲线逐渐向高温区移动,且失重速率呈先增大后减小的趋势,在升温速率为 5, 7, 10, 15 °C/min 时,成型生物质在 322, 427, 448, 554 °C 时失重速率分别达到最大,其值分别为 0.804, 0.649, 0.512, 0.466 %/°C, 表明随着升温速率的增大,最大失重速率减小,主要的热解温度区间增大。

(3)热解后的成型生物质固定碳含量随着升温速率的增大而降低。

### [参考文献]

- [1] 程世庆,尚琳琳,张海清.生物质的热解过程及其动力学规律[J].煤炭学报,2006,31(4):501-505.  
Cheng S Q, Shang L L, Zhang H Q. The pyrolysis characteristics of biomass and its dynamics law [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(4): 501-505. (in Chinese)
- [2] 赵凯峰.城市生活垃圾热解炭化工艺及炭化物特性研究[D].南京:南京林业大学,2009.  
Zhao K F. Study on the pyrolysis carbonization technology of municipal solid waste and the properties of its carbonized substance [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2009. (in Chinese)
- [3] Boateng A A, Cooke P H, Hicks K B. Microstructure development of chars derived from high-temperature pyrolysis of barley (*Hordeum vulgare* L.) hulls [J]. Fuel, 2007, 86(5): 735-742.
- [4] de Jongh W A, Carrier M, Knoetze J H. Vacuum pyrolysis of intruder plant biomasses [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92(1): 184-193.
- [5] Koufopoulos C A, Papayannakos N, Maschio G, et al. Modeling of the pyrolysis of biomass particles: Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1991, 69(4): 907-915.
- [6] Jalan R K, Srivastava V K. Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet-kinetic and heat transfer effects [J]. Energy Conversion & Management, 1999, 40(5): 467-494.
- [7] Babu B V, Chaurasia A S. Modeling for pyrolysis of solid particle: Kinetics and heat transfer effects [J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44(14): 2251-2275.
- [8] Okeunle P O, Pattanotai T, Watanabe H, et al. Numerical and experimental investigation of intra-particle heat transfer and tar decomposition during pyrolysis of wood biomass [J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2011, 6(3): 360-375.
- [9] 聂晓飞,王 峰.煤的工业分析过程及意义[J].能源技术与管理,2012(1):125-127.  
Nie X F, Wang F. The proximate analysis and significance of coal [J]. Energy Technology and Management, 2012(1): 125-127.
- [10] Vlaev L T, Markovska I G, Lyubchev L A. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk [J]. Thermochemical Acta, 2003, 406(1/2): 1-7.
- [11] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. Nature, 1964, 201(1): 68-69.
- [12] Naktiyok J, Bayrakceken H, Özer A K, et al. Kinetics of thermal decomposition of phospholipids obtained from phosphate rock [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 116: 158-164.
- [13] 李小民,李永平,邓权威,等.麦秆热解机理研究[J].中国科学技术大学学报,2012,42(4):318-325.  
Li X M, Li Y P, Deng Q W, et al. Research on mechanisms of pyrolysis of wheat straw [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2012, 42(4): 318-325. (in Chinese)
- [14] 刘圣勇,赵迎芳,张百良.生物质成型燃料燃烧理论分析[J].能源研究与利用,2002(6):26-28.  
Liu S Y, Zhao Y F, Zhang B L. Theory analysis of biomass briquette combustion [J]. Energy Research & Utilization, 2002(6): 26-28. (in Chinese)
- [15] Gonzale J F, Roman S, Encinar J M, et al. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85: 134-141.
- [16] Antal M J J, Varhegyi G. Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(3): 703-717.
- [17] Mesa-Perez J M, Cortez L A B, Rocha J D, et al. Unidimensional heat transfer analysis of elephant grass and sugar cane bagasse slow pyrolysis in a fixed bed reactor [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(5): 565-575.
- [18] 吴逸民,赵增立,李海滨,等.生物质主要组分低温热解研究[J].燃料化学学报,2009,37(4):427-432.  
Wu Y M, Zhao Z L, Li H B, et al. Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37 (4): 427-432. (in Chinese)

- 酶活性及相关肥料因子的影响 [J]. 植物营养与肥料学报, 2009, 15(6):1311-1316.
- Wang S Q, Han X Z, Qiao Y F, et al. Effects of land uses and fertilization systems on soil enzyme activities and nutrients [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2009, 15(6):1311-1316. (in Chinese)
- [21] Han X, Cheng Z H, Meng H W. Soil properties, nutrient dynamics, and soil enzyme activities associated with garlic stalk decomposition under various conditions [J]. PLoS One, 2012, 7(11):e50868. DOI:10.1371/journal.pone.0050868.
- [22] 申建波, 张福锁. 根分泌物的生态效应 [J]. 中国农业科技导报, 1999(4):21-27.
- Shen J B, Zhang F S. The ecological of the root exudates [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 1999(4):21-27. (in Chinese)
- [23] 张 翔, 朱洪勋, 孙春河. 大蒜氮磷钾营养吸收规律与平衡施肥研究 [J]. 土壤肥料, 1998(2):10-13.
- Zhang X, Zhu H X, Sun C H. The research of NPK nutrients absorption law and balanced fertilization in garlic [J]. Soil and Fertilizer Sciences, 1998(2):10-13. (in Chinese)
- [24] 张雪艳, 田永强, 高艳明, 等. 温室黄瓜不同栽培制度对土壤微生物群落功能结构的影响 [J]. 园艺学报, 2011, 38(7):1317-1324.
- Zhang X Y, Tian Y Q, Gao Y M, et al. The effect of different cultivation systems in greenhouse cucumber on soil microbial function structure [J]. Acta Horticulturae Sinica, 2011, 38(7):1317-1324. (in Chinese)
- [25] 杨友琼, 吴伯志. 作物间套作种植方式间作效应研究 [J]. 中国农学通报, 2007, 23(11):192-195.
- Yang Y Q, Wu B Z. Research of intercropping benefit of crop intercropping systems [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2007, 23(11):192-195. (in Chinese)
- [26] Buman R A, Alesii B A, Hatfield J L, et al. Profit, yield, and soil quality effects of tillage systems in corn-soybean rotations [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2004, 59(6):260-271.
- [27] 徐 强, 程智慧, 卢 涛, 等. 线辣椒/玉米套作对产量和品质的影响 [J]. 干旱地区农业研究, 2010, 28(5):20-25,31.
- Xu Q, Cheng Z H, Lu T, et al. The effects of line pepper/corn intercropping on the yield and quality [J]. Agriculture Research in the Arid Areas, 2010, 28(5):20-25,31. (in Chinese)
- [28] 徐 强, 谢宝英, 程智慧. 线辣椒玉米套作的养分吸收利用及产量优势分析 [J]. 园艺学报, 2010, 37(8):1247-1256.
- Xu Q, Xie B Y, Cheng Z H. Studies on uptake and utilization of nitrogen, phosphorus and potassium and yield advantage in capsicum/maize relay intercropping system [J]. Acta Horticulturae Sinica, 2010, 37(8):1247-1256. (in Chinese)
- [29] 宁堂原, 焦念元, 安艳艳, 等. 间套作资源集约利用及对产量品质影响研究进展 [J]. 中国农学通报, 2007, 23(4):159-163.
- Ning T Y, Jiao N Y, An Y Y, et al. Advances in resources intensive utilization, yield and quality in intercropping or relay cropping systems [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2007, 23(4):159-163. (in Chinese)

(上接第 96 页)

- [19] 谭 洪, 王树荣, 骆仲泱, 等. 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.
- Tan H, Wang S R, Luo Z Y, et al. Pyrolysis behavior of cellulose, xylan and lignin [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(1):61-65. (in Chinese)
- [20] Rath J, Wolfinger M G, Steiner G, et al. Heat of wood pyrolysis [J]. Fuel, 2003, 82(1):81-91.
- [21] 黄 娜. 生物质三组分热裂解特性及其动力学研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2007.
- Huang N. Research of the pyrolysis and kinetics of three components of biomass [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2007. (in Chinese)
- [22] Haykiri-Acma H, Yaman S, Kucukbayrak S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(7):759-764.
- [23] Brown T R, Wright M M, Brown R C. Estimating profitability of two biochar production scenarios: Slow pyrolysis vs fast pyrolysis [J]. Biofuels Bioprod Biorefining, 2011, 5(1):54-68.
- [24] Park W C, Atreya A, Baum H R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis [J]. Combustion and Flame, 2010, 157(3):481-494.