

杨紫敬, 王黎明. 菌糠热解特性及动力学分析[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(12): 364–366.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.12.113

# 菌糠热解特性及动力学分析

杨紫敬, 王黎明

(黑龙江八一农垦大学, 黑龙江大庆 163000)

**摘要:**运用热重分析法在空气气氛中研究了基质为棉籽壳菌糠的热解过程。在不同升温速率(10、20、30 °C/min)下,对热解 TG、DTG 曲线进行分析,得出原料热解分为失重阶段、预热解阶段、热解阶段、炭化阶段 4 个阶段。运用 Satava 法推断出原料热解机理函数为  $G(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1}$ ;采用 Coats - Redfern 法结合机理函数建立动力学模型,所得结果与 Ozawa 法值相近,说明此法可用来计算原料动力学参数。

**关键词:**热重分析;菌糠;动力学;热解机理函数

**中图分类号:** S216.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1002-1302(2015)12-0364-03

菌糠是利用秸秆、木屑等原料进行食用菌代料栽培,收获后的培养基剩余物,俗称食用菌栽培废料、菌渣或余料;是食用菌菌丝残体及经食用菌酶解后结构发生质变的粗纤维等成分的复合物。据估计,我国每年的菌糠年生产量已达 500 万~600 万 t<sup>[1]</sup>,其主要基质是锯木屑、稻草、玉米芯、甘蔗渣、棉籽壳等多种农业秸秆及酒糟、醋糟等。目前菌糠的利用十分广泛,本研究将利用热重分析仪来研究菌糠的热解,分析菌糠热解的规律,并通过动力学研究求出动力学参数,为菌糠作为液体和气体燃料原料的合理利用提供依据,同时为热解装置的正确设计和工艺参数的合理优化提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

材料为以棉籽壳为主要基质的菌糠,过 80 目标标准筛,质

收稿日期:2014-12-23

基金项目:黑龙江省教育厅科研项目(编号:12511357);黑龙江八一农垦大学研究生创新科研项目(编号:YJSCX2014-Y13);黑龙江八一农垦大学博士科研启动基金(编号:B2008-14)。

作者简介:杨紫敬(1989—),女,黑龙江大庆人,硕士研究生,从事农业生物环境与能源工程研究。E-mail:314553087@qq.com。

通信作者:王黎明,教授,硕士生导师。E-mail:dljdx@163.com。

[16] Gahoonia T S. Influence of root-induced pH on the solubility of soil aluminum in the rhizosphere[J]. Plant and Soil, 1993, 149(2): 289–291.

[17] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社, 2000.

[18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.

[19] 李从娟, 李彦, 马健, 等. 干旱区植物根际土壤养分状况的对比研究[J]. 干旱区地理, 2011, 34(2): 222–228.

[20] 牛素贞, 宋勤飞, 樊卫国. 贵州野生茶树立地土壤养分分析[J]. 西南农业学报, 2014, 27(4): 1626–1631.

[21] 张颖娟, 贺寅月, 王斯琴. 西鄂尔多斯 4 种荒漠珍稀灌木根际土壤养分特征[J]. 水土保持通报, 2014, 32(2): 52–55.

[22] 韩文炎, 阮建云, 林智, 等. 茶园土壤主要营养障碍因子及系列茶树专用肥的研制[J]. 茶叶科学, 2002, 22(1): 70–74, 65.

量在 6~10 mg 之间。

试验仪器选用德国产的 NETZSCH STA 409PC 自动热重分析仪。

### 1.2 试验方法

取过 80 目筛的菌糠,分别以 10、20、30 °C/min 的升温速率从 38 °C 升至 625 °C,记录样品在热解过程中的热重曲线。

依据温度与转化率采用 Ozawa 法计算活化能,利用 Satava 法进行机理函数的推断;采用 Coats - Redfern 法建立动力学模型。

## 2 结果与分析

### 2.1 热重曲线分析

不同升温速率下样品的热重曲线(TG)和微商热重曲线(DTG)见图 1。从 TG 和 DTG 曲线可以看出,以棉籽壳为基质的菌糠热解过程分为 4 个失重阶段,第一个失重阶段是从 38 °C 到 150 °C,失重峰值在 100 °C 左右,这一阶段主要是菌糠中的水分受热损失的过程,以及相对次要的其他小分子的释放过程。水分损失过程完成后,菌糠的热解将进入第二个阶段——预热解阶段,温度为 150~260 °C,这一阶段失重较少,失重率为 1%。第三阶段为菌糠热解阶段,温度在 260~500 °C,这一阶段菌糠发生剧烈热解反应,失重达到 76%。最

[23] 杨冬雪, 钟珍梅, 陈剑侠, 等. 福建省茶园土壤养分状况评价[J]. 海峡科学, 2010(6): 129–131.

[24] 侯杰, 叶功富, 张立华. 林木根际土壤研究进展[J]. 防护林科技, 2006(1): 30–33.

[25] Martin R. Contribution of rhizosphere to the maintenance and growth of soil microbial biomass[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1990, 22(20): 141–147.

[26] Lenweber P, Meissner R, Eckhardt K U, et al. Management effects on forms of phosphorus in soil and leaching losses[J]. European Journal of Soil Science, 1999, 50(3): 413–424.

[27] Norton J M. Carbon flow in the rhizosphere of ponderosa pine seedlings[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1999, 22(4): 149–155.

[28] 许曼丽, 刘芷宇. 土壤-根系微区养分状况的研究 II: 钾离子的富集与亏缺[J]. 土壤学报, 1983, 20(3): 295–301.

后一阶段为炭化阶段,剩余物缓慢分解直至结束,温度在 500 ~ 625 ℃,热失重率接近于 0<sup>[2]</sup>。

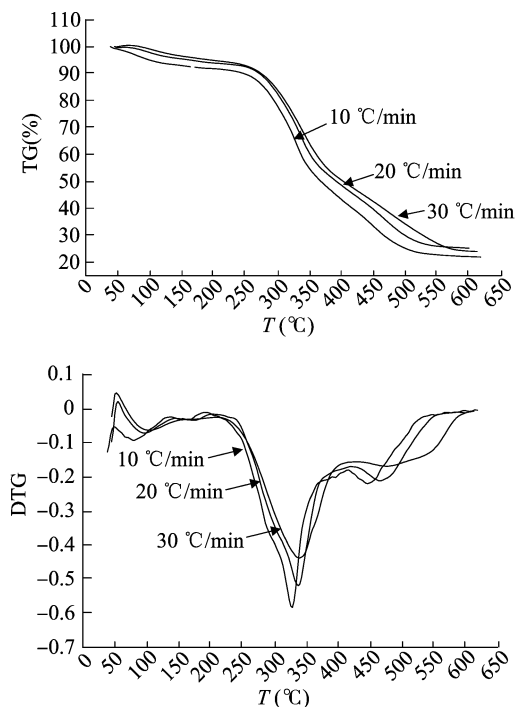


图1 菌糠热解 TG 曲线(上)和 DTG 曲线(下)

## 2.2 活化能与机理函数的推断

### 2.1.1 Ozawa 法计算活化能 Ozawa 法<sup>[3]</sup>的表达式为

$$\lg \beta = \lg \left[ \frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.467 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中:  $\beta$  为升温速率, K/min;  $\alpha$  为转化率, %,  $\alpha = (m - m_0) / (m - m_\infty)$ ;  $m_0$  为试样初始质量,  $m_\infty$  为终温剩余质量,  $m$  为 TG 曲线上某一温度  $T$  或某一时间  $t$  时的质量;  $A$  为频率因子,  $s^{-1}$ ;  $E$  为活化能, kJ/mol;  $R$  为气体常数, 8.314 J/(kg · K);  $T$  为绝对温度, K;  $G(\alpha)$  为机理函数的积分式。

在不同  $\beta$  下, 选择相同的  $\alpha$ ,  $G(\alpha)$  是一个恒定值, 用最小二乘法进行线性回归求出  $\lg \beta - 1/T$  线性关系, 根据斜率算出活化能  $E$ <sup>[4]</sup>。样品在 3 个不同升温速率和 8 个转化率下的试验数据进行线性拟合如图 2 所示, 计算的活化能  $E$  见表 1。

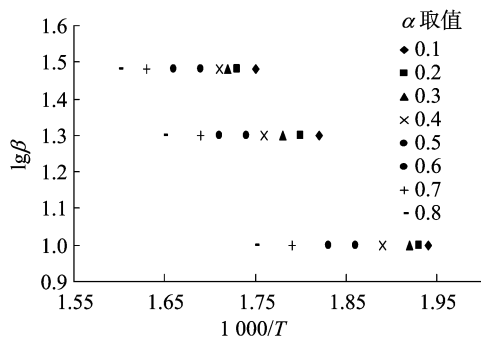


图2 样品用 Ozawa 法计算的线性拟合图

由图 2 可知, 在不同升温速率下各转化率拟合直线之间相互平行, 说明在这一阶段总反应机理没有发生改变<sup>[5]</sup>。

从表 1 可以看出, 转化率在 10% ~ 30% 时, 随着转化率的升高, 菌糠活化能降低, 在 30% ~ 80% 转化率范围内, 菌糠

表1 Ozawa 法计算的活化能  $E$  和  $r$

$\alpha$ (%)	$E$ (kJ/mol)	$r$
10	45.88	-0.999
20	43.51	-0.999
30	42.78	-0.997
40	47.10	-0.996
50	47.33	-0.996
60	50.24	-0.996
70	54.61	-0.999
80	58.25	-0.999

活化能随着转化率的升高也逐步升高, 在 80% 时达到最高, 为 58.25 kJ/mol。

### 2.1.2 利用 Satava 法进行机理函数的推断 Satava 法的表达式为:

$$\lg [G(\alpha)] = \lg \left( \frac{AE}{\beta R} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中  $E$ 、 $A$ 、 $R$ 、 $T$ 、 $\beta$ 、 $G(\alpha)$  同公式(1)。

对于正确的  $G(\alpha)$ ,  $\lg [G(\alpha)] - 1/T$  必然是一条直线, 根据斜率可求出活化能  $E$ 。若只有一个  $G(\alpha)$  满足线性关系  $r > 0.98$ , 则这一  $G(\alpha)$  就是所选的最概然机理函数; 如果有多个满足, 则满足  $E \approx E_{Ozawa}$  条件的为最概然机理函数<sup>[6]</sup>。

将 41 种常见的固相分解机理函数的积分式  $G(\alpha)$ <sup>[7]</sup> 分别代入公式(2)中, 转化率  $\alpha$  值同 Ozawa 法。取样品升温速率  $\beta$  为 10 °C/min 回归结果为代表, 线性拟合图如图 3 所示, 计算得出的动力学参数如表 2 所示。

经计算得出, 36 号、38 号和 41 号机理线性系数满足  $r > 0.98$ , 3 种机理相关系数  $r$  以及活化能如表 2。

由表 2 可以看出, 36 号机理满足  $E \approx E_{Ozawa}$  条件, 因此推断出 36 号机理为最概然机理函数。推断出的反应机理在不同升温速率下动力学参数如表 3, 线性拟合图见图 4。

Satava 法所求的活化能与 Ozawa 法所得相近, 说明所推断反应机理合理。

### 2.3 建立动力学模型

本研究采用 Coats - Redfern 法建立动力学模型。Coats - Redfern 方程<sup>[8]</sup>:

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

式中  $E$ 、 $A$ 、 $R$ 、 $T$ 、 $\beta$ 、 $G(\alpha)$  同公式(1)。

将推断出的反应机理  $G(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1}$  带入公式(3), 得到线性图如图 5 所示, 动力学参数见表 4。

## 3 结论

本试验结果表明, 以棉籽壳为主要基质的菌糠, 在空气中热解分为 4 个阶段, 分别为失重阶段、预热解阶段、热解阶段、炭化阶段。

转化率  $\alpha$  在 10% ~ 80% 时, Ozawa 法求得的活化能范围为 42.78 ~ 58.25 kJ/mol, 相关系数  $r$  在 0.99 以上; 运用 Satava 法推断出本试验所用菌糠原料热解反应机理为  $G(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1}$ , Satava 法结合推断所得机理函数求得的活化能范围为 58.94 ~ 78.23 kJ/mol, 相关系数  $r \approx 0.99$ , 结果与 Ozawa

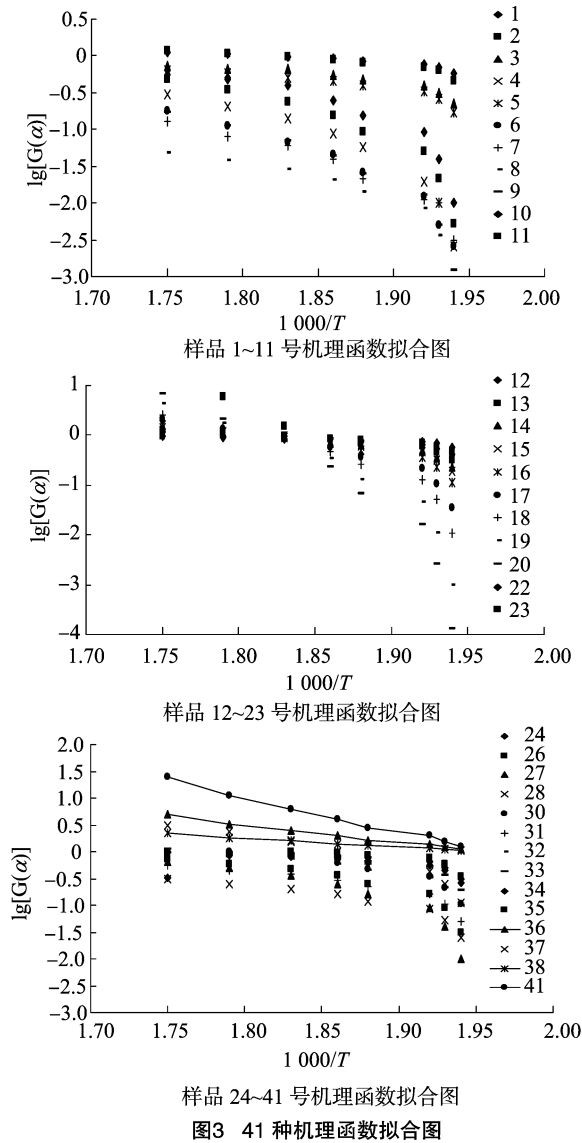


表 2 3 种机理函数动力学参数

序号	$G(\alpha)$	$r$	线性方程	$E$ (kJ/mol)
36	$(1-\alpha)^{-1}$	-0.995	$y = -3.2541x + 6.3646$	58.94
38	$(1-\alpha)^{-1/2}$	-0.994	$y = -1.6388x + 3.2034$	29.83
41	$(1-\alpha)^{-2}$	-0.994	$y = -6.4661x + 12.651$	117.71

表 3 最概然机理函数动力学参数

$\beta$ (K/min)	$E$ (kJ/mol)	$\lg A$	$r$	线性方程
10	58.94	8.83	-0.995	$y = -3.2541x + 6.3646$
20	69.18	9.75	-0.994	$y = -3.8701x + 7.0523$
30	78.28	10.4	-0.996	$y = -4.3074x + 7.5672$

法求得的活化能数值相近,说明机理合理。

运用 Coats - Redfern 法结合推断所得反应机理建立动力学模型,求得活化能范围为 52.38 ~ 66.51 kJ/mol,相关系数  $r \approx 0.99$ 。结果与 Ozawa 法计算得出的活化能数值相近<sup>[9]</sup>,说明此方法建立的动力学模型适用于本试验菌糠原料。

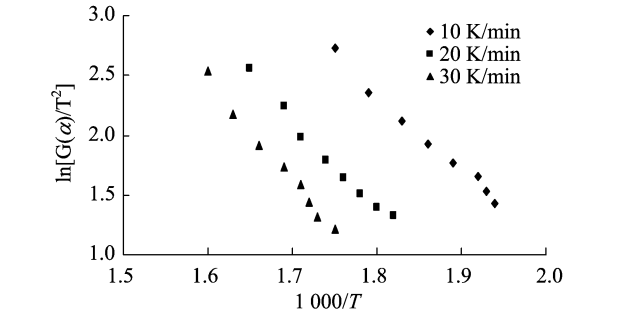


图 4 样品最概然机理函数在不同升温速率下 Satava 法线性拟合图

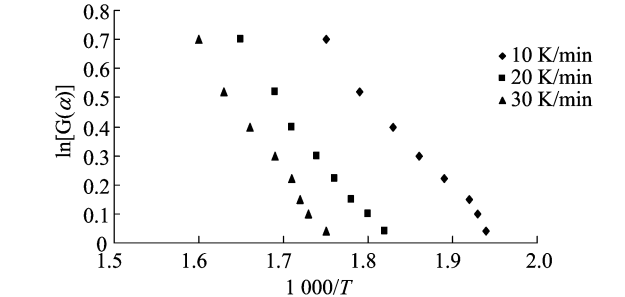


图 5 样品最概然机理在不同升温速率下 Coats 法线性拟合图

表 4 Coats - Redfern 法结合最概然机理函数动力学参数

$\beta$ (K/min)	$E$ (kJ/mol)	$\ln A$	$r$	线性方程
10	52.38	17.91	-0.994	$y = -6.3457x + 13.768$
20	61.52	19.66	-0.991	$y = -7.3950x + 14.700$
30	66.51	12.02	-0.993	$y = -8.5774x + 8.825$

参考文献:

[1]程辉彩,张丽萍,崔冠慧,等.平菇菌糠发酵生产沼气技术研究[J].中国食用菌,2010,29(5):46-49.

[2]杨海平.油棕废弃物热解的实验及机理研究[D].武汉:华中科技大学,2005:1-135.

[3]胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001:1-218.

[4]陈东雨.秸秆类生物质热解反应动力学研究[D].沈阳:沈阳农业大学,2006:1-137.

[5]宋彦彦,金森,汪兆洋.4种草本可燃物的热解特性和动力学研究[J].中南林业科技大学学报,2012,32(11):51-55.

[6]廖艳芬,曾成才,马晓茜,等.中国南方典型生物质热解及燃烧特性热重分析[J].华南理工大学学报:自然科学版,2013,41(8):1-8,145.

[7]Aloia R, Gil G, Carlos P J. Bioethanol production from autohydrolyzed eucalyptus globulus by simultaneous saccharification and fermentation operating at high solids loading[J]. Fuel, 2012, 94: 305-312.

[8]Gurgel L, Vinicius A, Marabezi K, et al. Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane bagasse cellulose: effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallite size on thermal decomposition[J]. Industrial Crops and Products, 2012, 36(1): 560-571.

[9]Sait H H, Hussain A, Salema A A, et al. Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis[J]. Bioresource Technology, 2012, 118(2012): 382-389.