

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.01.007

辐射松和稻壳及其三组分热重动力学

王 昶¹, 张征标², 柏龙佳¹, 郝庆兰²

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 利用热天平对两种植物生物质(辐射松和稻壳)及其三组分半纤维素、纤维素和木质素分别在不同的升温速率下进行热重分析, 调查这些样品随热解温度的失重情况以及热解动力学. 随着升温速率的增加, 半纤维素的 DTG 曲线表现出不同于其他实验样品的规律, 即 DTG 曲线的峰值向低温区移动. 使用 Kissinger 微分法、FWO 法和 Popescu 法联合对热解数据进行分析, 分别计算反应活化能 E 和指前因子 A , 以及最可几机理函数, 其中 Jander 方程 $G(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2$ 为纤维素、辐射松和稻壳的最可几机理函数, 反 Jander 方程 $G(\alpha) = [(1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^2$ 为半纤维素和木质素的最可几机理函数, 可以较好地解决植物生物质及其三组分的动力学参数的求算.

关键词: 生物质; 动力学; 纤维素; 半纤维素; 木质素

中图分类号: TQ351.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2014)01-0030-06

Thermogravimetric Dynamics of Radiata Pine, Rice Husk and their Three Biomass Componens

WANG Chang¹, ZHANG Zhengbiao², BAI Longjia¹, HAO Qinglan²

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Different pyrolysis characteristics of wood biomass (radiata pine and rice husk) and their three biomass componens (hemicellulose, cellulose and lignin) at different heating rates were studied with TG. The DTG curves of the hemicellulose was different from other samples, and they moved towards the low temperature region with the increase of heating rate. Three methods, Kissinger, FWO and Popescu, were used to determine the kinetics. Based on the characteristics of different methods, the pre-exponential factor, activation energies and most probable mechanism functions of the five samples were detemined. The most probable mechanical functions of cellulose, pinups radiate and rice husk were Jander equation: $G(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2$, while others were anti Jander equation: $G(\alpha) = [(1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^2$. The kinetic paramenters of the five samples could be solved well by using the three methods in combination.

Key words: biomass; kinetics; cellulose; hemicellulose; lignin

纤维素、半纤维素和木质素是构成植物生物质的 3 种主要组分, 植物生物质还含有脂肪、蛋白质和水分, 生物质热裂解可认为是以上各组分热裂解行为的综合表现^[1-2]. 热重分析是研究物质热裂解过程的重要工具, 也是研究物质热解动力学的重要手段. 许多学者对生物质热重动力学进行研究: 周利民等^[3]将生物质和塑料热解的共热解反应假设为一级反应后运

用 Coats-Red-fem 积分法进行动力学分析, 得到混合样 3 个线性段的活化能 (E) 分别为 107 ~ 128 kJ/mol、164 ~ 249 kJ/mol、426 ~ 498 kJ/mol. 虽然 Coats-Red-fem 积分法是很多学者进行动力学分析时选取的方法^[4-6], 但该法在推导过程中首先要假定反应级数, 同时引入积分近似, 因此, 动力学计算结果会产生一定误差, 且所得活化能较低. 曾凡阳等^[7]运用 FWO

收稿日期: 2013-07-01; 修回日期: 2013-08-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21176191)

作者简介: 王 昶 (1958—), 男, 江苏人, 教授, wangc88@163.com.

法对不同分解转化率下黄桷树的活化能进行计算, 黄桷树热解活化能随着反应的深入呈增大趋势, 得到参考活化能为 224.3 kJ/mol. 虽然该方法可以较准确地计算活化能, 却不利于其他动力学参数的计算. 除采用单一方法外, 宋春财等^[8]采用 4 种方法: Coats-Redfem 积分法、Doyle 法、最大速率法 (Kissinger 微分法) 和分布活化能模型 (DAEM) 对玉米秸秆和稻秆热失重动力学参数进行计算, Doyle 法和 DAEM 模型计算得到的活化能接近, 都在 170 ~ 220 kJ/mol 内变化, 通过对比分析发现不同方法得出的结果不同. 然而, 针对不同方法的特点, 结合几种动力学方程分别计算动力学参数的研究却鲜见报道.

本文对构成生物质的三大组分(纤维素、半纤维素和木质素)以及植物生物质(稻壳和辐射松)在不同的升温速率下进行了热重分析. 根据不同方法的特点进行了较合理的求算, 先运用 Kissinger 微分法对活化能进行估算, 再运用 FWO 法对活化能值进行较准确地计算, 最后利用 Popescu 法选取最可几机理函数并求算指前因子(A).

1 材料与方法

1.1 原料

实验用生物质为 2007 年天津蓟县水稻稻壳和辐射松. 生物质风干后经粉碎、筛分, 选取粒径在 100 ~ 120 目的颗粒, 热重实验前在 105 °C 恒温干燥 2 h. 微晶纤维素(粒径约为 100 μm, 质量分数 97%)、半纤维素(质量分数 85%)、木质素(造纸纸浆中提取, 日本进口), 上海源叶生物科技有限公司. 实验用生物质的干燥无灰基化学组成见表 1, 实验样品的干燥无灰基工业分析见表 2.

表 1 生物质样品的化学组成

Tab. 1 Chemical composition of biomass samples

样品	质量分数/%			
	纤维素	半纤维素	木质素	萃取物
辐射松	41.50	20.40	26.10	12.00
稻壳	40.20	24.30	18.13	17.37

表 2 实验样品的工业分析

Tab. 2 Proximate analyses of experimental samples

样品	质量分数/%			
	水分	挥发分	灰分	固定碳
半纤维素	6.51	76.44	5.04	12.01
纤维素	6.60	91.40	0.00	2.00
木质素	6.50	89.34	1.46	2.70
辐射松	8.24	77.22	0.28	14.26
稻壳	6.15	68.61	9.74	15.50

1.2 热重分析

热重分析采用美国 TA 公司生产的 Q50 型热重分析仪, 原料用量为每次 10 mg, 放置于金属铂盘中, 在 40 mL/min 的高纯氮气气氛中分别以 10、20、30、40 °C/min 的升温速率由室温升温至 900 °C.

2 结果与讨论

2.1 实验样品的热重实验

30 °C/min 升温速率下实验样品的 TG 曲线如图 1 所示. 由图 1 可知, 虽然温度区间不同, 但随着温度的升高, 实验样品热解过程中都有 4 个明显的阶段. 第 1 阶段为失去内部结晶水的过程, 第 2 阶段的曲线较为平稳, 在该阶段实验样品内部发生少量解聚和“玻璃化转化”过程^[9]; 第 3 阶段为热解的主反应阶段, 试样的大部分失重发生在该阶段, 最后阶段是残留物缓慢分解的过程. 在构成生物质的 3 大组分中, 纤维素的热稳定性最高且失重第 3 阶段温度区间最小, 热解完全后固体残留物最少; 木质素固体残留物最多且失重温度区间跨度最大, 这与其复杂的结构有关, 分解行为表现为多个过程的竞争反应^[10]; 半纤维素热稳定性最差, 进入主反应阶段的温度最低. 辐射松与稻壳相比较, 两种生物质主反应阶段温度区间分别为 200 ~ 420 °C 和 240 ~ 390 °C, 辐射松固体残留物为 15.5% 低于稻壳的 27.5%, 这与不同生物质的化学组成及结构有关.

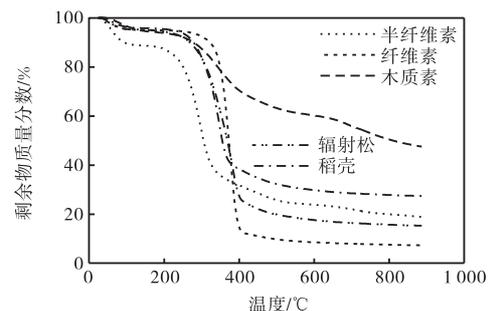


图 1 实验样品在 30 °C/min 升温速率下的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of samples under 30 °C/min heating rate

图 2 为辐射松在不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线. 由图 2 可以看出, 随着升温速率的升高, 热失重曲线向高温侧移动, 最大失重速率也随之降低, 可能是由于热分解过程中传质与传热的变化对热解反应的进行产生了影响. 在所研究的 5 种实验样品中, 只有半纤维素的热重曲线不符合此规律, 随着升温速率的升高, 半纤维素 DTG 曲线的峰值向低温区移

动. 这主要是由于半纤维素的热稳定性差, 在较低的热解温度下就进入了主反应阶段.

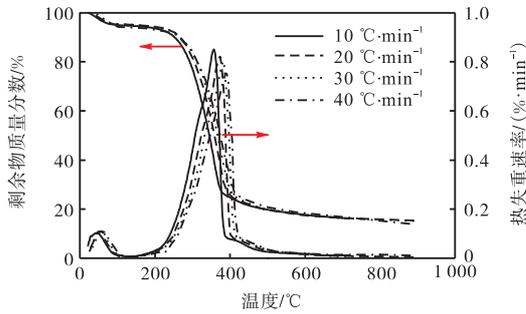
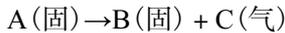


图2 辐射松在不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线
Fig.2 TG and DTG curves of radiata pine at different heating rates

2.2 热解动力学分析

生物质热失重的热解反应可以简化为



根据质量作用定律可以得到试样分解速率为

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

式中: t 为反应时间; k 为速率常数; α 为分解程度, 可由式(2)计算得到.

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

式中: m_0 为试样初始质量; m 为试样在温度为 T 时质量; m_∞ 为试样热解最终质量.

由 Arrhenius 公式得

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

式中: R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; E 为表观活化能, kJ/mol ; T 为试样温度, K ; A 为指前因子, min^{-1} .

一般假设函数 $f(\alpha)$ 与温度和时间无关, 只与分解程度有关, 可取 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, n 为反应级数; 则有

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (4)$$

运用不同方法对式(4)进行处理, 可得到不同的数学表达式.

2.2.1 Kissinger 微分法^[11]

将式(4)两边微分可得^[12]

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \frac{d\alpha}{dt} \left[\frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} - An(1-\alpha)^{n-1} e^{-\frac{E}{RT}} \right] \quad (5)$$

令 T_p 为试样最大失重处温度, 当 $T = T_p$ 时, 有

$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0$, 式(5)变为

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = An(1-\alpha)^{n-1} e^{-\frac{E}{RT_p}} \quad (6)$$

令 $\beta = \frac{dT}{dt}$, 假设 $2RT_p/E \ll 1$, 则 $n(1-\alpha)^{n-1}$ 与 β 无

关, 其值近似等于 1, 由此式(6)变为 $\frac{E\beta}{RT_p^2} = Ae^{-\frac{E}{RT_p}}$,

对两边同时取对数, 就可得到如式(7)所示的 Kissinger 方程:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (7)$$

作 $\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) - \frac{1}{T_p}$ 关系图, 由直线斜率可求得 E , 由截距

可求得 A .

运用 Kissinger 微分法所得数据见表 3.

表3 生物质在不同升温速率下经 Kissinger 方程求解的热解反应活化能

Tab.3 Results of biomass pyrolysis kinetics with Kissinger equation in different heating rates

样品	动力学方程	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
半纤维素	$y = -13\ 131x + 13.906$	109.17	0.9909
纤维素	$y = -16\ 382x + 15.696$	136.20	0.9986
木质素	$y = -19\ 728x + 22.648$	164.01	0.9972
辐射松	$y = -16\ 488x + 15.621$	137.08	0.9997
稻壳	$y = -15\ 630x + 15.748$	129.95	0.9998

Kissinger 法以不同的升温速率进行多次 TG 扫描, 对不同升温速率下的最大失重处温度值进行处理, 而与其他值无关, 处理工作相对简单. 但该法在计算推导过程中要对机理进行假定, 同时引入了积分近似, 动力学计算结果会产生相应的误差. 方程推导过程中进行了 $2RT_p/E \ll 1$ 的假设, 但经计算, 半纤维素的 $2RT_p/E$ 范围为 $0.083 \sim 0.088$, 纤维素为 $0.076 \sim 0.080$, 木质素为 $0.060 \sim 0.063$, 辐射松为 $0.076 \sim 0.080$, 稻壳为 $0.076 \sim 0.080$, $2RT_p/E$ 不足以远小于 1, 因此会影响参数计算的准确性, 对 E 进行粗略估算时, 结果表现出有所偏低趋势.

2.2.2 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法

由 $G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, 经过积分变换, 推导得到:

$G(\alpha) = \frac{AE}{BR} P(u)$, 式中 $P(u)$ 的不同处理, 构成了一系列的积分法方程, 其中最常用的方程为 Ozawa 方程^[13-14]:

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (8)$$

由于选择相同的 α , 则 $G(\alpha)$ 是一个恒定值, 则

$$\lg \left(\frac{AE}{RG(\alpha)} \right) \text{ 也为定值. 在不同 } \beta \text{ 和 } T \text{ 下, 式(8)可看}$$

成一次函数, 即 $\lg \beta - \frac{1}{T}$ 成线性关系, 根据斜率可求得 E 值, 计算结果见表4和表5.

表4 辐射松和稻壳生物质的FWO方程处理结果

Tab. 4 Results of radiata pine and rice husk pyrolysis kinetics with FWO equation

$\alpha/\%$	辐射松			稻壳		
	动力学方程	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2	动力学方程	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
20	$y = -8999.0x + 17.139$	163.8	0.9906	$y = -8155.8x + 15.836$	148.5	0.9882
30	$y = -8383.5x + 15.484$	152.6	0.9993	$y = -8343.0x + 15.691$	151.9	0.9938
40	$y = -8140.0x + 14.700$	148.2	0.9999	$y = -8110.0x + 14.966$	147.6	0.9973
50	$y = -8110.8x + 14.348$	147.7	0.9999	$y = -7902.8x + 14.390$	143.9	0.9987
60	$y = -7976.9x + 13.881$	145.2	0.9987	$y = -7934.3x + 14.264$	144.4	0.9995
70	$y = -7937.0x + 13.612$	144.5	0.9981	$y = -8133.1x + 14.400$	148.1	0.9996
80	$y = -7968.0x + 13.454$	145.1	0.9951	$y = -11859.0x + 19.873$	215.9	0.9875

表5 生物质中半纤维素、纤维素以及木素的FWO方程处理结果

Tab. 5 Results of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis kinetics with FWO equation

$\alpha/\%$	半纤维素			纤维素			木质素		
	动力学方程	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2	动力学方程	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2	动力学方程	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
20	$y = -4460.0x + 10.328$	81.2	0.9948	$y = -8806.2x + 15.638$	160.3	0.9935	$y = -16221x + 30.618$	295.3	0.8197
30	$y = -5864.3x + 12.460$	106.8	0.9741	$y = -8715.3x + 15.272$	158.7	0.9972	$y = -12115x + 21.884$	220.5	0.9945
40	$y = -6752.5x + 13.731$	122.9	0.9935	$y = -8581.0x + 14.914$	156.2	0.9980	$y = -11723x + 20.351$	213.4	0.9873
50	$y = -7405.4x + 14.604$	134.8	0.9985	$y = -8395.6x + 14.505$	152.8	0.9981	$y = -11976x + 19.908$	218.0	0.9956
60	$y = -8132.4x + 15.609$	148.0	0.9990	$y = -8222.2x + 14.130$	149.7	0.9977	$y = -14913x + 23.003$	271.5	0.9864
70	$y = -8730.0x + 16.320$	158.9	0.9985	$y = -8195.2x + 13.990$	149.2	0.9969	$y = -22750x + 30.932$	414.2	0.8827
80	$y = -8701.0x + 15.494$	158.4	0.9679	$y = -8450.2x + 14.255$	153.8	0.9972	$y = -23421x + 26.430$	426.4	0.9459

该法避开了反应机理函数的选择而直接求出活化能, 与 Kissinger 法相比, 它避免了因假设而可能带来的误差, 成为许多科研工作者检验由其假设的反应机理函数是否合理的标准, 这也是 Ozawa 法的一个突出优点^[12].

由表4和表5可知, 由 Ozawa 法可以得到5种生物质在不同升温速率下的热解动力学活化能, 随着热解温度的提高, 生物质中的挥发分不断产生, 依据这些物质对温度的稳定性, 其不同分解程度下的活化能要比 Kissinger 法不同升温速率下的平均活化能更加能够反映出生物质内部挥发分的分解情况. 半纤维素的活化能随着分解程度 α 的增加而增大, 因为半纤维素多糖的热稳定性差, 易于在低温下分解. 木质素

在分解程度70%以上, 活化能有了很大的增加, 这可能是由于木质素自身就带有稳定的苯环结构, 例如愈创木酚、紫丁香醇等木质素基团, 经热解缩合后的固体物质具有更稳定结构, 表现出难以分解的缘故. 再由 TG 曲线可知, α 为20%~80%时, 是热解变化最大区域, 所以可近似将这一区域认定为热解主反应区. 从整体结果来看, 5种生物质的热解反应活化能值高于 Kissinger 法的结果, 只是半纤维素在热解反应初期的反应活化能值比较低, 说明半纤维素不稳定, 热分解的阻力小, 易于分解.

2.2.3 Popescu 法^[15]

上述的 FWO 法通过数学处理, 避免了机理函数的假设, 虽说能够计算出活化能, 但无法对动力学方

程中的指前因子 A 进行直接计算, 为此 Popescu 法在不回避机理函数的情况下, 优化处理, 得到最可几机理函数, 从而确定指前因子。

Popescu 法首先对动力学积分式进行最简近似处理, 得

$$G(\alpha)_{mn} = \int_{\alpha_m}^{\alpha_n} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta} \int_{T_m}^{T_n} k(T) dT = \frac{1}{\beta} I(T)_{mn} = \frac{A}{\beta} \int_{T_m}^{T_n} e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{A}{\beta} (T_n - T_m) e^{-\frac{E}{RT_\xi}} = \frac{A}{\beta} H(T)_{mn} \quad (9)$$

式中: $I(T)_{mn} = \int_{T_m}^{T_n} k(T) dT$; $H(T)_{mn} = (T_n - T_m) e^{-\frac{E}{RT_\xi}}$; $T_\xi = \frac{T_m + T_n}{2}$ 。

于是, 由关系式 $G(\alpha)_{mn} = \frac{1}{\beta} I(T)_{mn}$ 和 $G(\alpha)_{mn} = \frac{A}{\beta} H(T)_{mn}$ 可知: 在合理的 β 值范围内, $G(\alpha)_{mn} - \frac{1}{\beta}$ 的关系为通过坐标原点的直线, 截距越趋近于 0 越准确。在 45 种常用动力学机理函数^[12]中寻找适合的热解机理函数 G_{mn} 。若实验数据与选取的 $G(\alpha)$ 满足这个关系, 则此时选取的 $G(\alpha)$ 就是能够反映真实化学过程的动力学机理函数, 称为最可几机理函数。

对式(9)取对数可得

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_n - T_m}\right) = \ln\left(\frac{A}{G(\alpha)_{mn}}\right) - \frac{E}{RT_\xi} \quad (10)$$

作 $\ln\left(\frac{\beta}{T_n - T_m}\right) - \frac{1}{T_\xi}$ 关系图, 由直线斜率求得 E , 由截距求得 A 。

经计算得到: 纤维素、辐射松和稻壳的最可几机理函数为 Jander 方程, 积分形式为 $G(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2$; 机理为: 三维扩散, 球形对称, 3 D, D₃, 减速形 α - t 曲线。半纤维素和木质素的最可几机理函数则为反 Jander 方程, 积分形式为 $G(\alpha) = [(1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^2$; 机理为三维扩散, 3 D。

5 种生物质由 Popescu 法计算的结果见表 6, 由表 6 可知: 运用在不同升温速率下得到的数据点对机理函数进行选取时, 5 种生物质的热解反应活化能所拟合得到的直线方程线性相关性很好。除了木素, 其他 4 种生物质与活化能相对应的指前因子所拟合得到的直线方程线性相关性也很好, 但木素相对较差, 这可能是由于木质素结构复杂, 相对稳定, 难以热解(图 1)的缘故。所得到的 5 种生物质 E 值均在 FWO 法所确定的活化能范围之内, 从而较好地解决了热解过程中动力学机理, 获得了有用的反应活化能和相应的指前因子。

表 6 实验样品的 Popescu 法处理结果

Tab. 6 Results of sample pyrolysis kinetics with Popescu method

样品	动力学方程(E)	E/(kJ·mol ⁻¹)	R ² (E)	动力学方程(A)	A/min ⁻¹	R ² (A)
半纤维素	$y = -18\,668x + 32.563$	155.2	0.998 9	$y = 0.012\,3x + 0.037\,8$	3.24×10^{12}	0.901 2
纤维素	$y = -16\,834x + 26.636$	140.0	0.994 4	$y = 2.666\,7x - 0.013\,0$	3.13×10^{10}	0.943 8
木质素	$y = -30\,714x + 46.555$	255.4	0.989 3	$y = 0.007\,1x + 0.024\,3$	3.38×10^{18}	0.834 6
辐射松	$y = -16\,982x + 26.502$	141.2	0.997 2	$y = 1.562\,9x + 0.006\,2$	2.04×10^{10}	0.999 7
稻壳	$Y = -17\,511x + 28.528$	145.6	0.999 7	$y = 2.506\,9x + 0.020\,0$	2.08×10^{11}	0.987 8

3 结 论

(1) 纤维素、辐射松、稻壳和木质素生物质的 TG 曲线随升温速率的增加而向高温侧移动, DTG 曲线峰值随之降低, 而半纤维素因热稳定性差而有所不同。纤维素、辐射松、半纤维素、稻壳和木质素的固体残留物依次增加。

(2) 由 FWO 法避免机理函数的选择, 对 5 种生物质的热解主反应区热解反应的活化能进行了计算, 其结果: 辐射松为 144.5 ~ 163.8 kJ/mol, 稻壳为

143.9 ~ 215.9 kJ/mol, 半纤维素为 81.2 ~ 158.9 kJ/mol, 纤维素为 149.2 ~ 160.3 kJ/mol, 木质素为 213.4 ~ 426.4 kJ/mol。

采用 Popescu 法对不同的机理函数进行计算, 选取出最可几机理函数 $G(\alpha)$, 利用最可几机理函数可求出与活化能相对应的指前因子, 从而获得了热解过程中有用的动力学参数。

参考文献:

[1] Orfao J J M, Antunes F J A, Figueiredo J L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials: Three independent

- reactions model[J]. *Fuel*, 1999, 78(3): 349–358.
- [2] 文丽华, 王树荣, 骆仲泐, 等. 生物质的多组分热裂解动力学模型[J]. *浙江大学学报: 工学版*, 2005, 39(2): 247–252.
- [3] 周利民, 王一平, 黄群武, 等. 生物质/塑料共热解热重分析及动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(9): 979–983.
- [4] 武宏香, 李海滨, 赵增立. 煤与生物质热重分析及动力学研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(5): 538–545.
- [5] 张雪, 白雪峰. 几种木质类生物质的热重分析研究[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2012, 29(3): 352–358.
- [6] 邵千钧, 彭锦星, 徐群芳, 等. 竹质材料热解失重行为及其动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(7): 671–676.
- [7] 曾凡阳, 刘朝, 王文钊, 等. 生物质热重实验及动力学分析[J]. *工业加热*, 2008, 37(3): 6–8.
- [8] 宋春财, 胡浩权, 朱盛维, 等. 生物质秸秆热重分析及几种动力学模型结果比较[J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(4): 311–316.
- [9] Antal M J J, Varhegyi G. Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(3): 703–717.
- [10] 谭洪, 王树荣, 骆仲泐, 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.
- [11] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [12] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 65–146.
- [13] Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1966, 4(5): 323–328.
- [14] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1970, 2(3): 301–324.
- [15] Popescu C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions A variant on the Ozawa-Flynn-Wall method[J]. *Thermo-chimica Acta*, 1996, 285(2): 309–323.

责任编辑: 周建军

(上接第19页)

3 结 论

采用等离子诱变方法对柠檬酸企业生产使用的出发菌株进行诱变. 在此过程中, 建立玉米液化液平板初筛方法. 该方法排除了以往加指示剂观察透明圈对菌落生长的影响, 获得了 1 株比对照菌提高 8.67% 且遗传性稳定的高产酸菌株 TN160s-D-3, 并且确定了等离子最佳诱变时间为 160 s. 由此为进一步的诱变育种工作提供了初筛方法和理论依据, 这种诱变方法也可供其他微生物诱变育种时借鉴.

参考文献:

- [1] 王博彦, 金其荣. 发酵有机酸生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [2] 金其荣, 张继民, 徐勤. 有机酸发酵工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989.
- [3] 王旭, 禹邦超, 贺占魁. 柠檬酸发酵生产概述[J]. *高等函授学报: 自然科学版*, 1997, 11(2): 41–48.
- [4] Nierman W C, Pain A, Anderson M J, et al. Genomic sequence of the pathogenic and allergenic filamentous fungus *Aspergillus fumigatus*[J]. *Nature*, 2005, 438(7071): 1151–1156.
- [5] Fillinger S, Chaverocche M K, van Dijck P, et al. Trehalose is required for the acquisition of tolerance to a variety of stresses in the filamentous fungus *Aspergillus nidulans*[J]. *Microbiology*, 2001, 147(7): 1851–1862.
- [6] 邢新会, 王立言, 赵洪新, 等. 一种利用等离子体对微生物进行诱变育种的方法: 中国, 200810116220.5[P]. 2010–01–13.
- [7] 陈小真, 陈惠萍, 郭杰炎. 玉米粉原料的柠檬酸发酵初步研究[J]. *工业微生物*, 2000, 30(1): 47–49.
- [8] 朱亨政. 淀粉原料直接发酵生产柠檬酸[J]. *工业微生物*, 1990, 20(4): 20–24.
- [9] 潘涛, 周剑, 虞龙. 离子注入诱变技术在柠檬酸高产菌选育中的应用[J]. *化学与生物工程*, 2005(3): 42–44.
- [10] 李文革, 彭玲, 刘宣承. $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线诱变柠檬酸产生菌黑曲霉 Co9-6 的研究[J]. *激光生物学*, 1994, 3(3): 509–512.

责任编辑: 郎婧