

基于 DSC 的水稻秸秆比热容分析与曲线拟合

郭兵海 牛智有

华中农业大学工学院, 武汉 430070

摘要 为研究水稻秸秆的比热容特性并建立比热容预测模型,以 74 个水稻秸秆样本为试材,利用 DSC200F3 型差式量热扫描仪,采用参比法测定样本比热容,用 MATLAB 对样本的 DSC 曲线分别进行高斯函数(Gaussian)、多项式函数(Polynomial)和有理函数(Rationd)拟合,建立水稻秸秆比热容拟合模型,并对模型进行验证。结果表明,在 30~200℃ 温度范围内,水稻秸秆比热容为 0.788 6~6.589 5 J/(mg·K);温度对水稻秸秆比热容有很大影响,同时受地域、品种和生长环境的影响也较大;水稻秸秆 DSC 曲线的变化规律基本一致,且曲线的形状相似,均近似正态分布曲线,并有明显的“拖尾”现象;水稻秸秆比热容曲线可采用高斯函数进行描述,其比热容测试值与拟合模型预测值之间的决定系数 R^2 为 0.998 6,和方差为 0.648 1,标准差 0.045 4。

关键词 水稻秸秆;比热容;曲线拟合;模型

中图分类号 S 216.2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2014)01-0122-05

农作物秸秆是自然界中数量极大的可再生资源。在生物质资源中,农作物秸秆占据十分重要的地位。近年来,随着农村经济的持续不断发展,中国的农作物秸秆产量也在逐年增加^[2]。目前,大部分农作物秸秆被当做废弃物,常年堆积已占用大量农田用地,或者就地焚烧,这样不仅浪费了大量资源,而且严重污染了大气环境^[3],因此,合理利用秸秆资源具有重要的现实意义。在农业秸秆基础特性中,比热容是一个关键的指标。热化学转化技术能够将生物质转化为生物质能,并在其利用中扮演重要角色。生物质燃烧、热解等热利用过程与生物质的化学动力学、传热传质过程相关,而比热容作为生物质样品的热特性参数在生物质秸秆的二次开发利用的过程中具有重要作用。

测定物质比热容的方法较多,使用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)测量比热容具有灵敏、准确、测量温度范围广、测量速度快等特点^[4]。目前,国内外都广泛运用 DSC 法测定物料的比热容。钱柯贞等^[5]对 5 种林业废弃物进行比热容测定,其测定结果与其他不同文献中的生物质原料差别不大,证明了采用 DSC 测定生物质比热容的可行性;郭健^[6]分析了标准物苯甲酸的 DSC

曲线,对测定方法进行了阐述,对 2 次平行试验结果进行分析,表明结果具有良好的重现性与准确度,并指出 DSC 在测定材料连续比热容方面有突出的优势;Karunakar 等^[7]利用 DSC 法测定了虾肉在 -30~30℃ 的比热,建立了精确较高的表面比热容预测模型;Gupta 等^[8]利用 DSC 法对软木树物料颗粒的比热容进行了测定,得到软膜颗粒比热容基础数据,并探讨了一定温度范围内温度与比热容之间的相关性。

笔者在湖北省内采集收获后的水稻秸秆,采用 DSC 测试法对水稻秸秆样本的比热特性规律进行初步研究,并对测定数据进行数值模拟,建立水稻秸秆比热容预测模型,旨在为水稻秸秆利用提供有效的测定方法和基本参数。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

供试水稻秸秆分别来自湖北省境内不同地域、不同品种和不同气候条件的稻区,共采集收获后水稻秸秆样品 74 个。将采集的秸秆样品置于室外摊开晾晒至干燥,经过切碎、粉碎后,采用锤式旋风磨进行研磨粉碎,确保制备样品的粒径小于 1 mm,在

收稿日期:2013-04-12

基金项目:国家公益性行业(农业)科研专项(201003063-04)

郭兵海,硕士研究生,研究方向:现代农业装备工程。E-mail:290691248@qq.com

通信作者:牛智有,博士,教授,研究方向:农产品加工技术与装备。E-mail:nzhy@mail.hzau.edu.cn

105 ℃ 的温度下烘干 24 h 至恒质量,装入封口袋后贴上标签,置于室内常温下(25 ℃)保存备用。

1.2 试验仪器

样品制备采用 9FQ-320 型家用饲料粉碎机、JXFM110 锤式旋风磨(上海赛霸精密仪器有限公司产品)、101-3AB 型电热鼓风干燥箱(天津天有利科技有限公司产品,控温范围 RT+10~250 ℃);样品称量采用 CPA2P 型电子天平(德国赛多利斯公司产品,感量为 0. 001 mg);比热容测定采用 DSC200F3 型差式量热扫描仪(DSC)(德国耐驰公司产品)。

1.3 测试原理

利用差式扫描量热仪(DSC),采用参比法测量秸秆样品比热容。以比热容已知的标准物质(蓝宝石)作为标准物,将样品的热量信号与其进行比较,从而可以确定测量样品的比热容值。在确保试验条件一致的前提下,分别测定空白样、标准样和试样的 DSC 热流曲线,通过下式即可计算出试验样本在不同温度下的比热容^[9]。

$$C=\frac{y}{y'}\times\frac{m'}{m}\times C'$$

上式中 C 为样品的比热容,J/(mg·K);C'为某一标准物(蓝宝石)的比热容,J/(mg·K);m 样品的质量,mg;m' 为标准物(蓝宝石)的质量,mg;y 为样品与空白样的 DSC 位移差;y'为标准物与空白样的 DSC 位移差。

1.4 试验方法

样品在测试前需要在 105 ℃ 的烘箱中干燥 24 h

至恒质量。称取制备的样品 10 mg 置于铝制坩埚内,压盖并在盖上戳一小孔以方便加热过程中气体逸出。每个样品分别进行 3 次平行试验,取其平均值作为该样品的比热容最终测定值。扫描条件:铝制参比池,温度范围 30~200 ℃,氮气流量 60 mL/min,升温速率 10 ℃/min。

1.5 曲线拟合方法与评价

曲线拟合是指设法找出某条光滑的曲线,使之能最佳拟合数据,并能反映这些离散数据的变化趋势,即将离散的数据公式化,已知样本点(x_i,y_i),求得一种解析函数 y≈φ(x),使得 φ(x)在原样本点 x_i上尽可能接近 y_i的值^[10]。

本试验分别采用 MATLAB 软件工具箱(Cftool)中的高斯函数(Gaussian)、多项式函数(Polynomial)和有理数函数(Rationd),对水稻秸秆的比热容—温度,即 DSC 曲线进行拟合,以决定系数 R²、标准差与和方差评价拟合模型的精度优劣。决定系数 R² 越大,说明拟合模型对数据拟合的效果越好;标准差与和方差 SSE 越小,说明模型选择和拟合效果更好,模型预测能力越强^[11]。

2 结果与分析

2.1 比热容测试结果与统计分析

以 30 ℃ 为起始点,取步长 0. 5 ℃,200 ℃ 为终点,每个样本采集 340 个测试数据,74 个试验样本在 30~200 ℃ 范围内的比热容测试数据与其统计结果见表 1。

表 1 74 个水稻秸秆比热容测试数据的统计结果(30~200 ℃)

Table 1 Statistical results of 74 rice straws specific heat capacity test data (30-200 ℃)

统计参数 Statistical parameters	范围 Range	均值 Mean value	标准差 Standard deviation	变异系数/% Coefficient of variation
比热容最大值/(J/(mg·K)) Maximum specific heat capacity	3. 084 9~6. 589 6	4. 711 3	0. 693 3	14. 72
最大值对应温度/℃ Corresponding temperature of the maximum	57. 5~77. 5	67. 885 1	3. 889 3	5. 73
比热容最小值/(J/(mg·K)) Minimum specific heat capacity	0. 788 6~1. 789 5	1. 268 0	0. 180 5	14. 24
最小值对应温度/℃ Corresponding temperature of the minimum	143. 0~162. 0	152. 094 6	4. 070 2	2. 68

从表 1 可以看出,对比热容最大值及其对应温度而言,在 30~200 ℃ 温度范围内,74 个供试样本的比热容最大值为 3. 084 9~6. 589 6 J/(mg·K),最大比热容的均值为 4. 711 3 J/(mg·K),标准差

为 0. 693 3 J/(mg·K),变异系数为 14. 72%。结果表明,在 30~200 ℃ 温度范围内,比热容最大值离散程度较高,同时受地域、品种和生长环境的影响也较大,其频数分布如图 1 所示;比热容最大值对应的

温度分布在 57.5~77.5℃ 之间,均值为 67.89℃,标准差为 3.89℃,变异系数为 5.83%,说明水稻秸秆比热容最大值对应的温度离散程度小。

对比热容最小值及其对应温度而言,在 30~200℃ 温度范围内,74 个供试样本的比热容最小值为 0.788 6~1.789 5 J/(mg·K),最小比热容均值为 1.268 0 J/(mg·K),标准差为 0.180 5 J/(mg·K),变异系数为 14.24%。在 30~200℃ 温度范围内,与比热容最大值分布情形相似,比热容最小值离散程度也较高,受地域、品种和生长环境的影响较大,其频数分布如图 2 所示。

由图 2 可知,比热容最小值对应的温度分布在 143.0~162.0℃ 之间,均值为 152.1℃,标准差为 4.07℃,变异系数为 2.68%。这说明水稻秸秆比热容最小值对应的温度离散程度很小。

综上所述,本试验条件下,在 30~200℃ 温度范围内,水稻秸秆比热容分布范围大,为 0.788 6~6.589 5 J/(mg·K);温度对水稻秸秆比热容有很大影响,同时受地域、品种和生长环境的影响也较大,其频数分布如图 3 所示。

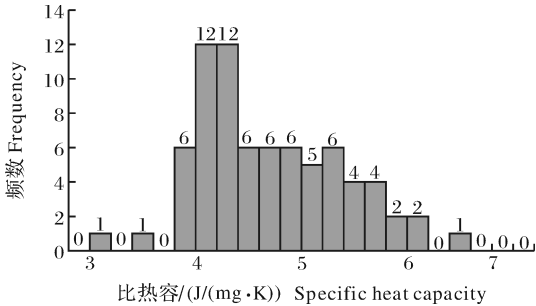


图 1 水稻秸秆比热容最大值频数分布

Fig. 1 Maximum specific heat capacity frequency distribution of rice straw

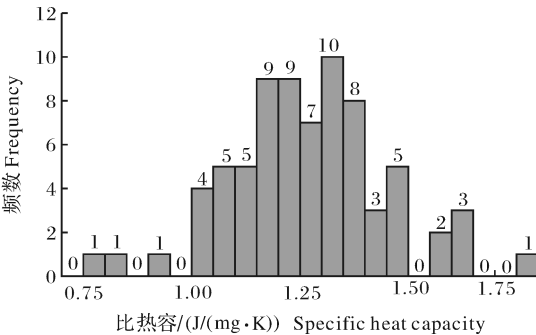


图 2 水稻秸秆比热容最小值频数分布

Fig. 2 Minimum specific heat capacity frequency distribution of rice straw

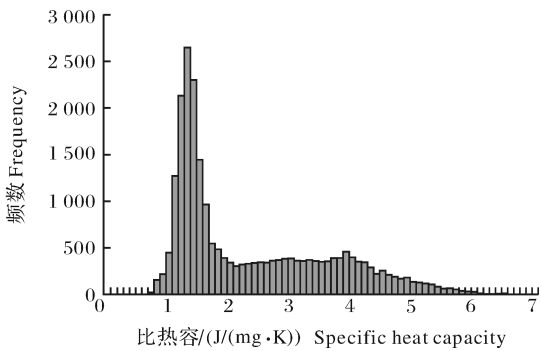


图 3 水稻秸秆比热容频数分布

Fig. 3 Specific heat capacity frequency distribution of rice straw

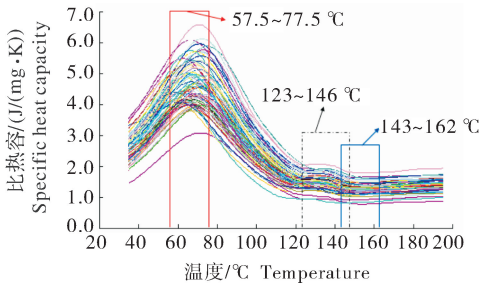


图 4 水稻秸秆的比热容曲线

Fig. 4 Specific heat capacity curve of rice straw

2.2 水稻秸秆比热容 DSC 曲线分析

以横坐标为温度,纵坐标为比热容,获得 74 个水稻秸秆样本 30~200℃ 温度范围内的比热容 DSC 曲线。同时,在图中分别标注比热容最大值和最小值温度分布范围,如图 4 所示。

通过数据统计分析,在 30~200℃ 范围内,74 个水稻秸秆最大比热容比热容对应温度分布范围为 57.5~77.5℃,说明在 30~57.5℃ 范围内,随着温度的升高,水稻秸秆比热容在增加。

从图 4 可以看出,通过原始数据的统计分析,在 123~146℃ 温度范围内,DSC 曲线表现出微小的“凸起”,说明在 77.5~123℃ 范围内,随着温度的升高,水稻秸秆比热容比热容在严格减小。

通过数据统计分析,在 30~200℃ 范围内,74 个水稻秸秆最小比热容比热容对应温度分布范围为 143.0~162.0℃。在 162.0~200.0℃ 范围内,随着温度的升高,水稻秸秆比热容略有增长,但增长变化不明显,其值基本稳定。

从图 4 还可看出,水稻秸秆比热容 DSC 曲线是近似于正态分布曲线,并有明显的“拖尾”现象。

2.3 比热容 DSC 曲线拟合

1)DSC 曲线拟合模型的建立。从图 4 可以看

出,虽然不同品种水稻秸秆样品在比热容数值上还有一定的差异,但比热容曲线的变化规律基本一致,且曲线的形状相似,所以水稻秸秆 DSC 曲线可以用同一种模型进行描述。

由于水稻秸秆 DSC 曲线是非线性的,所以使用 MATLAB 软件对其 DSC 曲线进行非线性曲线拟合。本试验以同一温度下比热容的均值作为原始数据,分别采用高斯函数 (Gaussian)、多项式函数 (Polynomial)和有理数函数 (Rationd),对水稻秸秆 DSC 曲线进行拟合,拟合结果见表 2 所示。

表 2 水稻秸秆 DSC 曲线拟合结果

拟合函数 Fitting function	决定系数 Determination coefficient	和方差 Variance	标准差 Standard deviation
高斯函数 Gaussian function	0.998 6	0.648 1	0.045 4
多项式函数 Polynomial function	0.975 9	11.090 0	0.187 6
有理数函数 Rational function	0.947 9	23.950 0	0.275 7

从表 2 中可以看出,比较分析 3 种函数拟合结果,采用高斯函数(Gaussian)对水稻秸秆 DSC 曲线进行拟合,其比热容测试值与拟合模型预测值之间的相关系数 R^2 最大,为 0.998 6;和方差和标准差值最小,分别为 0.648 1 和 0.045 4。这说明采用高斯函数类型拟合的曲线效果最好,拟合曲线如图 5 所示,拟合模型的表达式为

$$C=a_1e^{-(\frac{T-b_1}{c_1})^2}+a_2e^{-(\frac{T-b_2}{c_2})^2}$$

上式中 C 为比热容, $J/(mg \cdot K)$; T 为温度, $^{\circ}C$; a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 、 c_1 和 c_2 均为拟合参数。

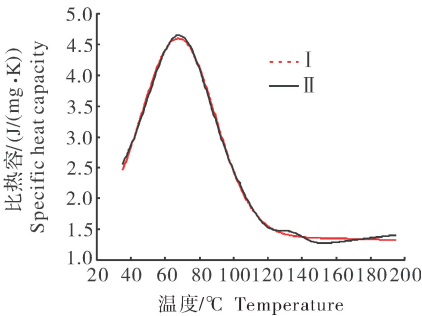


图 5 水稻秸秆 DSC 曲线(I)与高斯函数拟合曲线(II)

Fig.5 DSC curve of rice straw (I) and the fitting curve (II) of Gaussian function

以水稻秸秆比热容测定值为横坐标,以高斯函数拟合模型预测值为纵坐标,采用一元线性回归的方法,得到比热容测定值与高斯函数拟合模型预测

值之间的相关关系,如图 6 所示。从图 6 中可以直观地看出,拟合模型的预测值与实际测定值之间有很好的线性相关性。

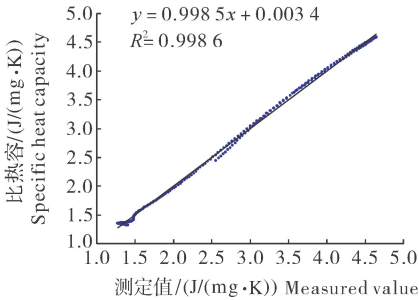


图 6 比热容测定值与预测值相关性

Fig.6 Correlation between measured value and predictive value of the specific heat capacity

2)拟合模型的验证。利用建立的拟合模型,对 5 个品种(两优 2186、广两优 476、粳糯 1 号、K 优 6 号、优 6 号)的水稻秸秆样本的比热容进行外部验证,考察了拟合模型的适应性及其精度,验证结果见表 3。从表 3 可知,采用高斯函数对 5 个品种水稻秸秆比热容曲线进行拟合,所获得拟合模型的预测结果与实际测定值之间的决定系数 R^2 均大于 0.99,其和方差和标准差均较小,说明水稻秸秆 DSC 曲线可以采用高斯函数进行拟合,并有较高的预测精度。

表 3 拟合模型的验证结果

品种编号 No. varieties	决定系数 Determination coefficient	和方差 Variance	标准差 Standard deviation
1	0.998 9	0.243 7	0.027 82
2	0.998 7	0.784 8	0.049 91
3	0.998 4	1.441 0	0.067 64
4	0.998 6	1.107 0	0.059 27
5	0.998 3	0.781 8	0.049 82

3 讨 论

本试验采用 DSC 法测定了水稻秸秆在 30~200 $^{\circ}C$ 温度范围内的比热容。测定结果表明: 74 个供试水稻秸秆样本的比热容最大值为 3.084 9~6.589 6 $J/(mg \cdot K)$, 比热容最大值对应的温度为 57.5~77.5 $^{\circ}C$; 比热容最小值为 0.788 6~1.789 5 $J/(mg \cdot K)$, 比热容最小值对应的温度为 143.0~162.0 $^{\circ}C$ 。同时,在 30~200 $^{\circ}C$ 温度范围内,水稻秸秆比热容分布范围较大,为 0.788 6~6.589 5 $J/(mg \cdot K)$ 。这说明温度对水稻秸秆比热容的影响较大,同时受地域、品种和生长环境的影响也较大。另外,不同品种、生长地域和环境的水稻秸秆样品在

比热容数值上还有一定差异,但比热容曲线的变化规律基本一致,且曲线形状相似,均近似正态分布,并有明显“拖尾”现象。

水稻秸秆比热容曲线可以采用高斯函数(Gaussian)进行描述,具有较高的预测精度。在以往的研究中,没有对水稻秸秆的比热容特性进行系统的分析与对比。本试验对不同地域不同品种的水稻秸秆进行了试验,得到水稻秸秆比热容存在一个共性,即所有的水稻秸秆的 DSC 曲线都有相同的趋势,可以用统一的函数进行模拟预测。试验结果可为以后的研究提供理论依据。

在 DSC 测定水稻秸秆比热容的试验中,没有对供试样品进行热重测试的试验与分析,如果能结合热动力学的理论进行分析,就能更好地探究秸秆的比热容变化过程,从而解释造成曲线变化的根源,所以更深层次的变化过程和规律还有待进一步研究。

参 考 文 献

[1] 张艳哲,李毅,刘吉平. 秸秆综合利用技术进展[J]. 纤维素科学与技术,2003,11(2):57-61.

[2] 毕于运. 秸秆资源评价与利用研究[D]. 北京:中国农业科学院,2010.

[3] 高祥照,马文奇,马常宝,等. 中国作物秸秆资源利用现状分析[J]. 华中农业大学学报,2002,21(3):242-247.

[4] 李秋萍,赵云峰,李晶森,等. 采用 DSC 法测定原油的比热容[J]. 石油化工,2012,41(8):954-957.

[5] 钱柯贞,王贤华,杨海平,等. DSC 法测定生物质的比热[J]. 可再生能源,2011,29(6):156-159.

[6] 郭健. 浅析差示扫描量热法测定材料的比热容[J]. 太原科技,2007,165(10):19-20.

[7] KARUNAKAR B, MISHRA S K, BANDYOPADHYAY S. Specific heat and thermal conductivity of shrimp meat [J]. Journal of Food Engineering,1998,37:345-351.

[8] GUPTA M, YANG J, ROY C. Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles [J]. Fuel,2003,82:919-927.

[9] 陈珣,傅培舫,周怀春. 煤焦比热容的模型与 DSC 实验研究[J]. 工程热物理学报,2010,31(1):169-172.

[10] 吕喜明,李明远. 最小二乘曲线拟合的 MATLAB 实现[J]. 内蒙古民族大学学报,2009,24(2):125-127.

[11] 史立新,聂信天,季明. 基于 Matlab 曲线拟合工具箱的列表曲线拟合[J]. 新技术新工艺,2007(7):39-41.

Specific heat capacity analysis
and curve fitting of biomass straw based on the DSC

GUO Bing-hai NIU Zhi-you

College of Engineering ,Huazhong Agricultural University ,Wuhan 430070,China

Abstract In order to research and explore the specific heat capacity of rice straw and establish specific heat capacity prediction model. In this study, 74 samples of rice straws were collected by using differential calorimeter scanner DSC200F3 and the samples were measured by using the specific heat ratio method. The heat capacity and DSC curve of the 74 kinds of rice straws were used as data to do stastic analysis. Gauss function, Polynomial function and Rational function were used to fit the DSC curve of the samples in MATLAB, then establish fitting model of the heat capacity of rice straw and make external authentication for the model. The results show that the specific heat capacity of rice straw is between 0.788 6-6.589 5 J/(mg · K) during the temperature 30-200 ℃ and the temperature has a great influence on specific heat capacity as well as the geography, variety and growing environment. The variation of rice straw DSC curve is basically the same and the curve shape is similar to the normal distribution curve which has apparent "tail" phenomenon; the heat capacity curve of rice straw can be described by using a Gaussian function which has high prediction accuracy. The correlation coefficient between the measured value and model predictive value of the specific heat capacity is 0.998 6, and the variance and the standard deviation values are 0.648 1 and 0.045 4.

Key words rice straw; specific heat capacity; curve fitting; model

(责任编辑:陈红叶)