

碱处理水稻秆对成型工艺的影响分析

白红春 孙清 周鹏 张春梅 谷士艳 高微

(沈阳农业大学工程学院, 沈阳 110161)

【摘要】 以水稻秆颗粒为原料,通过 NaOH 处理制成生物质成型燃料的粘结剂,采用三因子二次正交旋转试验设计,研究 NaOH 质量分数、碱处理温度和碱处理时间对成型燃料剪切粘结强度的影响。利用 SPSS13.0 的回归分析方法以及 Matlab 7.1 的响应面分析法,建立并分析了 3 个因子对剪切粘结强度影响的数学模型。结果表明,所得回归方程显著,拟合情况良好;3 个因子对剪切粘结强度的影响大小依次为:碱处理温度、NaOH 质量分数、碱处理时间;最佳碱处理温度为 95℃,NaOH 质量分数为 1.5%,碱处理时间为 17 h,剪切粘结强度达到 2.608 MPa。

关键词: 水稻秆 粘结剂 碱处理 剪切粘结强度 二次正交旋转组合设计

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

Effect of Alkali Treatment on Straw Forming Technology

Bai Hongchun Sun Qing Zhou Peng Zhang Chunmei Gu Shiyan Gao Wei

(Engineering College, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract

Particles of rice straw processed by sodium hydroxide can be used as binder in biomass fuel. The quadratic orthogonal rotation design with three factors was used to study the effects of the mass fraction of NaOH, temperature, and reaction time of alkali treatment on shear bond strength. Functional models of shear bond strength with three factors were established and analyzed by regress method in SPSS13.0 and response method in Matlab 7.1. The results show that the regression equation was effective, and the mathematical model for the simulation was presented. The effect order of three factors was as follows: the processing temperature, the amount of consistency, reaction time. The optimum conditions were 1.5% of consistency, 95℃ of temperature and 17 h of reaction time.

Key words Rice straw, Binder, Alkali treatment, Shear bond strength, Quadratic orthogonal rotation design

引言

秸秆压缩成型燃料技术日趋成熟,已经进入了大规模工业生产阶段,但是仍然存在一些问题。目前,国内外对生物质压缩成型的研究,主要集中在以下几个方面:压缩过程的压缩特性、机械特性、流变特性,成型工艺以及对生物质压缩成型的粘结机理研究等^[1~4]。但这些方面的研究还不够深入,与实际应用还存在一定的差距。本文利用碱处理水稻秆作秸秆成型过程中的粘结剂,研究碱溶液处理时间、

处理温度和质量分数对其成型工艺的影响,以期为秸秆成型工艺选用粘结性强、价格低廉、来源广泛和无污染的粘结剂提供一定的理论和实践依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

水稻秆:采用湖北省随州地区种植的冈优 725 型水稻,自然风干后粉碎成颗粒,水稻秆的理化特性如表 1 所示。水稻秆颗粒理化指标中含水率按照 GB/T5009.37—1996 测定;颗粒密度按照

GB/T5526—85 测定; 颗粒高位发热量按 GB/T213—2003 测定^[5]。试剂: NaOH, 分析纯。HANGPING JA2003 型分析天平(上海精科天平厂), 精度 0.001 g; SX-2 型箱式马福炉(中古科技有限公司); 液压万能力学试验机(长春仪器厂)。

表 1 水稻秆的理化特性指标

Tab.1 Physicochemical properties of straw

参数	数值
含水率/%	10
容积密度/ $t \cdot m^{-3}$	0.24
粒径/mm	3~5
高位发热量/ $kJ \cdot kg^{-1}$	1500

1.2 试验方法

1.2.1 试验流程

水稻秆颗粒按照试验设计, 分为 23 组, 每组 200 g。将 NaOH 配置成不同质量分数的碱溶液, 采用不同的温度、不同的处理时间进行浸泡。而后用纱布过滤掉多余的水分, 晾干, 制成粘结剂。

将制备的粘结剂与未经处理的水稻秆颗粒按照体积比为 0.25 均匀混合, 用万能力学试验机压缩成型, 使用剪切模具, 加载速度为 1 mm/min, 测定剪切粘结强度。

1.2.2 试验设计

试验采用三元二次回归正交旋转组合设计。以 NaOH 质量分数 x_1 、碱处理的温度 x_2 和碱处理时间 x_3 为变量, 以剪切粘结强度 Y 为目标函数。各变量根据大量前期试验, 选取 5 个水平, 因素水平组合设计如表 2 所示, 共 23 个处理组合, 其中正交点 $M_c=8$, 臂长 $\gamma=1.682$, 中心点 $M_0=9$ 。

表 2 二次回归正交旋转组合试验设计因素水平表

Tab.2 Factors and levels of quadratic regression orthogonal rotating experiment design

水平	因素		
	NaOH 质量分数 $x_1/\%$	处理温度 $x_2/^\circ C$	处理时间 x_3/h
-1.682	1.00	85	13
-1	1.25	90	15
0	1.50	95	17
1	1.75	100	19
1.682	2.00	105	21

1.2.3 数据处理

试验数据采用 SPSS13.0 数据分析软件进行回归分析, 并采用 Matlab7.1 响应面分析法对两因素间交互效应进行分析。

2 结果与分析

2.1 回归模型的建立与检验

采用二次回归正交旋转组合设计试验, 试验结果如表 3 所示。应用 SPSS 中 Regression 过程进行分析, 采用最小二乘法求各因子参数的估计值, 得到剪切粘结强度与因素编码值之间的回归方程

$$Y = 2.608 - 0.007X_1 - 0.003X_2 - 0.002X_3 - 0.044X_1^2 - 0.070X_2^2 - 0.040X_3^2 + 0.001X_1X_2 - 0.014X_1X_3 + 0.006X_2X_3$$

表 3 试验安排与结果

Tab.3 Arrangement and result of the experiment

试验序号	X_1	X_2	X_3	Y/MPa
1	-1	-1	-1	2.43
2	-1	-1	1	2.44
3	-1	1	-1	2.41
4	-1	1	1	2.45
5	1	-1	-1	2.44
6	1	-1	1	2.40
7	1	1	-1	2.43
8	1	1	1	2.41
9	-1.682	0	0	2.54
10	1.682	0	0	2.51
11	0	-1.682	0	2.46
12	0	1.682	0	2.44
13	0	0	-1.682	2.54
14	0	0	1.682	2.53
15	0	0	0	2.61
16	0	0	0	2.58
17	0	0	0	2.60
18	0	0	0	2.61
19	0	0	0	2.64
20	0	0	0	2.61
21	0	0	0	2.57
22	0	0	0	2.63
23	0	0	0	2.61

方差分析结果显示, $R=0.933$, 体现出回归方程与全部试验值在整体上的符合程度较高。计算得出 $F=9.750$, $p<0.001$, 回归方程在一定显著性水平下整体上显著, 拟合水平良好。对偏回归系数进行显著性检验结果如表 4 所示。

由表 4 得出, NaOH 质量分数、碱处理温度及碱处理时间与剪切粘结强度之间均呈负相关, 都不显著。同时各因素的二次项与剪切粘结强度也呈负相

表4 偏回归系数显著性检测结果

Tab.4 Analysis of partial regression coefficient significance

因素	误差	t 值	p 值
X_1	0.011	-0.694	0.500
X_2	0.011	-0.301	0.768
X_3	0.011	-0.185	0.856
X_1^2	0.010	-4.431	0.001
X_2^2	0.010	-7.129	<0.001
X_3^2	0.010	-4.072	0.001
X_1X_2	0.014	0.090	0.929
X_1X_3	0.014	-0.993	0.339
X_2X_3	0.014	0.451	0.659

关,显著程度比一次项要明显,其中 X_2^2 达极显著的水平。从交互项中得出,NaOH 质量分数和碱处理

温度及碱处理温度和碱处理时间与剪切粘结强度之间呈正相关,而 NaOH 质量分数和碱处理时间与剪切粘结强度之间呈负相关。

2.2 回归模型的解析

2.2.1 因素重要性分析

由 SPSS 软件分析和回归方程模拟寻优结果及偏回归系数检测结果分析表明,在本试验条件下并结合前期单因素试验可以得出,各因素对剪切粘结强度影响大小依次为:碱处理温度、NaOH 质量分数、碱处理时间。

2.2.2 两因素间交互效应分析

在回归方程中,固定其中 1 个因素在零水平上,研究另外 2 个因素间的交互效应。利用 Matlab7.1 中的 surfc(f) 函数作响应曲面与等高线图,得到交互效应如图 1 所示。

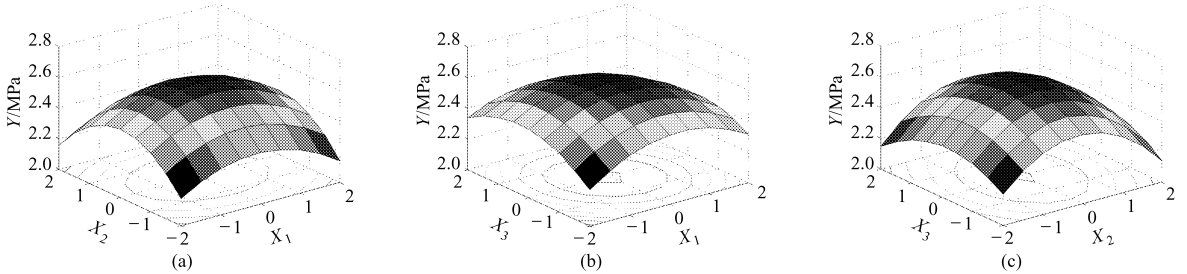


图1 两因素间交互效应图

Fig.1 Interaction figure between X_1 and X_2 , X_1 and X_3 , X_2 and X_3

(a) X_1 与 X_2 (b) X_1 与 X_3 (c) X_2 与 X_3

由图 1 看出,处理温度的影响较 NaOH 质量分数及碱处理时间变化幅度大,说明碱处理温度对剪切粘结强度的影响很显著,这与前面的分析结果一致。NaOH 质量分数与碱处理时间的交互作用比其他因素的交互作用对结果的影响小,影响不显著。从图 1 中等高线的分析得知,适宜的 NaOH 质量分数编码值范围为 $-0.4 \sim 0.2$,碱处理温度编码值范围为 $-0.3 \sim 0.2$,碱处理时间编码值范围为 $-0.3 \sim 0.3$,分别对应实际值为:NaOH 质量分数 $1.40\% \sim 1.55\%$,碱处理温度 $93.5 \sim 96.0^\circ\text{C}$,碱处理时间 $16.4 \sim 17.6 \text{ h}$ 。

这主要是因为常压下加热,碱液中的 $-OH$ 通过亲核取代反应^[6]首先破坏木质素中的吡喃环,降解木质素大分子,解除处于彼此缠绕状态下的木质素、纤维素和半纤维素,溶解部分纤维素和半纤维素,产生糖类、果胶以及单宁等物质,这些物质具有粘结作用。木质素、纤维素和半纤维素水解的程度与用碱量、加热温度和加热时间有关^[7]。尤其是加热温度,温度越高水解越强烈。但是温度过高,纤维素和半纤维素水解后产生新的还原性末端基,进行剥皮反应,剥皮反应的结果是纤维素和半纤维素聚

合度降低,整体的粘结强度随之降低,因此温度不能过高或过低。在碱处理过程中,总是存在剥皮反应,用碱量过大剥皮反应进行的速率会加快,加热时间过长会使剥皮反应的产物增多,因此应该控制用碱量和加热时间。

2.2.3 回归模型的寻优及验证

利用 Matlab7.1 的 diff(f) 函数对回归方程求偏微分,计算出 Y 的最大值及对应的因素值: $Y_{\max} = 2.60815 \text{ MPa}$, $x_1 = 1.4962\%$, $x_2 = 94.99322^\circ\text{C}$, $x_3 = 16.952 \text{ h}$,针对本试验,取 $x_1 = 1.5\%$ 、 $x_2 = 95^\circ\text{C}$ 、 $x_3 = 17 \text{ h}$ 为最佳试验条件,以此求得 $Y = 2.608 \text{ MPa}$ 。在二次回归正交旋转组合设计试验中,优化的参数值分别处于各因素的零水平。在试验序号 15~23 这 9 组试验中,均使用的是优化所选取的参数值进行的试验,其试验结果如表 3 中所示。对这 9 组试验结果进行统计,与回归模型的计算结果相比,各组试验的绝对误差分别为 1.073% 、 0.306% 、 -0.077% 、 -1.227% 、 -0.077% 、 1.457% 、 -0.844% 、 -0.077% 和 0.067% 。其平均绝对误差为 0.067% 。验证结果表明,采用优化的工艺条件,可使剪切粘结强度达到 2.6 MPa 。

3 结论

(1) 3个因素对剪切粘结强度的影响大小次序为:碱处理温度、NaOH质量分数、碱处理时间。

(2) 优化的各因素参数为:NaOH质量分数

1.5%,碱处理温度95℃,碱处理时间17h。在此条件下,剪切粘结强度达到2.608 MPa。

(3) 确立了预测模型方程,经试验验证,该模型可以用来预测实际成型工艺中碱处理秸秆的粘结强度。

参 考 文 献

- 1 盛奎川,吴杰.生物质成型燃料的物理品质和成型机理的研究进展[J].农业工程学报,2004,20(2):242~245.
Sheng Kuichuan, Wu Jie. Review on physical properties and forming mechanisms of biomass briquettes[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2004, 20(2): 242~245. (in Chinese)
- 2 刘庆庭,区颖刚,卿上乐,等.农作物秸秆的力学特性研究进展[J].农业机械学报,2007,38(7):172~176.
Liu Qingting, Ou Yinggang, Qing Shangle, et al. Study progress on mechanics properties of crop stalks[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(7): 172~176. (in Chinese)
- 3 王春光.牧草应力松弛时间及其应用[J].农业机械学报,2007,38(1):65~67.
Wang Chunguang. Stress relaxation time of hay and its application[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(1): 65~67. (in Chinese)
- 4 范林,王春光,王洪波,等.揉碎玉米秸秆可压缩性研究[J].农业机械学报,2008,39(11):76~80.
Fan Lin, Wang Chunguang, Wang Hongbo, et al. Study on the compressibility of maize straw rubbed[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(11): 76~80. (in Chinese)
- 5 中华人民共和国卫生部.食品卫生检验方法:理化部分[M].北京:中国标准出版社,2004.
- 6 邬义明.植物纤维化学[M].北京:中国轻工业出版社,1991.
- 7 杨淑惠.植物纤维化学[M].北京:中国轻工业出版社,2006.

(上接第111页)

- 18 Ding Qishuo, Ding Weimin. Stress wavelets: multi-scale and multi-resolution assessment of soil structure by the drop-shatter method[J]. Soil & Tillage Research, 2006, 88(1~2): 168~179.
- 19 Hallett P D, Dexter A R, Seville J K. Identification of pre-existing cracks on soil fracture surfaces using dye[J]. Soil & Tillage Research, 1995, 33(3~4): 163~184.
- 20 Gulser C. Effect of forage cropping treatments on soil structure relationships with fractal dimensions[J]. Geoderma, 2006, 131(1~2): 33~44.
- 21 丁启朔.耕作力学研究的土壤结构及其评价方法[D].南京:南京农业大学,2006.
- 22 陈丽梅,于海业,于立娟,等.白浆土型人参栽培床土的分形维数特征[J].农业工程学报,2007,23(1):95~98.
- 23 齐雁冰,常庆瑞,惠泱河.人工植被恢复荒漠化逆转过程中土壤颗粒分形特征[J].土壤学报,2007,44(3):566~570.
- 24 胡小芳,胡大为,吴成宝.土壤透气性及粘土颗粒比表面积与粘土颗粒粒度分布分形维数关系[J].土壤通报,2007,38(2):215~219.
- 25 王德,傅伯杰,陈利顶.不同土地利用类型下土壤粒径分形分析-以黄土丘陵沟壑区为例[J].生态学报,2007,27(7):3081~3089.
- 26 邓良基,林正雨,高雪松.成都平原土壤颗粒分形特征及应用[J].土壤通报,2008,39(1):38~41.
- 27 李进峰,宫渊波,陈林武,等.广元市不同土地利用类型土壤的分形特征[J].水土保持学报,2007,21(5):167~170.