

玉米/木薯淀粉基竹炭成型燃料的品质特性

钱湘群, 陈腾蛟, 盛奎川*, 沈莹莹

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310029)

摘要: 为制备便于贮存、运输以及使用性能较佳的生物质炭成型燃料, 采用玉米和木薯两种改性淀粉胶粘剂, 试验研究了胶粘剂用量对竹炭成型燃料抗压强度、抗跌碎强度、热值和灰分等品质特性指标的影响。结果表明: 当淀粉胶粘剂用量在 10%~30% 范围内变化时, 竹炭成型燃料的抗压强度、抗跌碎强度提高, 胶粘剂用量对其增强作用显著, 对热值和灰分的影响非常小; 在相同胶粘剂比例条件下, 木薯淀粉基竹炭成型块的抗压、抗跌碎强度优于玉米淀粉基竹炭成型块。综合考虑, 选用木薯淀粉胶粘剂比例 25% 制出的炭成型燃料品质相对较好。

关键词: 农业废弃物, 淀粉胶粘剂, 竹炭, 成型燃料, 品质特性

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2011.z1.031

中图分类号: S216

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2011)-Supp.1-0157-05

钱湘群, 陈腾蛟, 盛奎川, 等. 玉米/木薯淀粉基竹炭成型燃料的品质特性[J]. 农业工程学报, 2011, 27(增刊 1): 157-161.

Qian Xiangqun, Chen Tengjiao, Sheng Kuichuan, et al. Quality characteristics of bamboo charcoal briquette based on corn and cassava starch adhesive [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(Supp.1): 157-161. (in Chinese with English abstract)

0 引言

近年来, 中国不断加大生态环境管理力度, 大力实施天然林保护工程, 禁止砍伐林木, 限用天然林木炭, 严禁土窑烧炭, 天然林木炭的产量逐年降低。另一方面, 木炭因其独特的性能优势, 不仅广泛应用于冶金、化工、医药、环保、农业等领域, 而且在食品烧烤、火锅、取暖等民用领域也较为普遍, 尤其是国际上烧烤炭的需求量逐年增加。因此, 开发生物质成型炭(亦称机制木炭), 取代天然林木炭已越来越受到人们的重视^[1-2]。

生物质炭成型燃料原料来源广泛, 形状规则, 具有较高的堆积密度与强度, 易燃、无烟、无污染、灰分少、热值高, 多项性能不亚于天然木炭^[3-5]。目前, 常见的生物质炭成型燃料制取工艺需 4 个步骤, 即生物质原料粉碎、烘干、热压成型和炭化。由于烘干和热压成型两个环节能耗较高, 成型机关键部件易磨损, 且燃料棒炭化后扭曲变形、表面易开裂, 该种工艺存在明显缺陷, 影响其产业化推广, 因此, 开发一种加工能耗低、成本低廉、成型炭品质指标较佳的新型工艺, 具有重要的研究价值和应用前景^[6-9]。

作者研究了先将生物质原料炭化, 粉碎之后加入一定量的改性淀粉胶粘剂混合均匀、挤压成型并烘干定型的新工艺, 以克服现有工艺存在的缺陷。为提高炭化原

料在挤压成型后维持既定形状的耐久性, 避免贮运和使用开裂和破碎, 故挤压成型时一般要加入一定量的胶粘剂, 本文采用工业常用的环保的改性玉米、木薯淀粉胶粘剂。目前, 生物质炭成型燃料的品质评价尚无国家标准, 有必要在试验基础上, 探讨其评价方法与指标, 以利于控制产品质量, 降低生产、运输和贮存过程中的损耗, 保证使用过程中安全、卫生和热值要求^[10-12]。

本文以竹加工废弃物炭化后的炭粉为原料, 研究玉米/木薯改性淀粉胶粘剂对竹炭成型燃料抗压强度、抗跌碎强度、热值和灰分等品质特性的影响, 旨在为制备便于贮存、运输以及使用性能较佳的生物质炭成型燃料提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

竹炭粉: 竹加工废弃物炭化所得炭粉, 由浙江临安天目香山炭业有限公司提供, 粉碎过筛, 85℃ 下干燥 24h 后备用。

玉米淀粉: 工业一级, 购于浙江嘉兴三珍斋有限公司。

木薯淀粉: 工业一级, 购于广西岑溪三角淀粉有限公司。

试剂: 氢氧化钠、高锰酸钾、浓硫酸、硼砂等, 分析纯。

1.2 试验设备

CNT4204 型微机控制电子万能材料试验机, 深圳新三思公司; GT-7014-A50C 型水冷式电动加硫成型机, 高铁检测仪器有限公司; 5E-AC/PT (L) 型自动量热仪, 长沙开元仪器有限公司; B20 型搅拌机, 广州市番禺力丰食品机械厂; 电子天平、马弗炉、恒温干燥箱、自制成型模具等。

收稿日期: 2011-01-10 修订日期: 2011-03-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2009AA043603-2); 浙江省科技厅资助项目(2010R401133); 中央高校基本科研业务费专项资金资助

作者简介: 钱湘群(1970-), 女, 浙江嵊州人, 主要从事生物质能源工程研究。Email: zdqxq@zju.edu.cn

*通信作者: 盛奎川(1963-), 男, 浙江绍兴人, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质能源和生物质材料方向研究。Email: kcsheng@zju.edu.cn

农业工程学会高级会员: 盛奎川(E041200451S)

1.3 试验方法

1.3.1 淀粉胶粘剂的调制

参考郑文嫣等的新型玉米淀粉胶粘剂合成工艺^[13], 选择高锰酸钾作为氧化剂, 将 100 g 玉米或木薯淀粉溶解于 200 mL 水, 不断搅拌下加入浓硫酸催化, 一定量的高锰酸钾溶液氧化 1 h, 加入 8 g 氢氧化钠糊化 20 min, 加入 2 g 硼砂交联 15 min, 加适量水充分搅拌后即浓度为 14.0% 的氧化淀粉胶粘剂。

1.3.2 炭成型块的制作

经预试验, 淀粉胶粘剂低于 10% 时, 炭成型块出模后易散开, 高于 30% 时, 挤压时炭粉与胶容易被挤出模具, 因此, 淀粉胶粘剂用量控制在 10%~30% 范围内。较佳的成型工艺参数为: 温度 25℃, 压力 3 MPa, 时间 5 min。将调制好的 2 种淀粉胶粘剂与竹炭粉分别按照 10:90 (淀粉质量分数 1.5%)、15:85 (淀粉质量分数 2.4%)、20:80 (淀粉质量分数 3.4%)、25:75 (淀粉质量分数 4.4%)、30:70 (淀粉质量分数 5.6%) 质量比混合, 搅拌均匀后在自制模具中压制成型, 脱模后再烘干, 即得直径 25 mm、相对密度约 1.1 g/cm³ 的炭成型块。

1.3.3 炭成型块径向和轴向抗压强度测试

抗压强度主要反映成型块在承受外界压力作用条件下抗破裂的能力, 决定炭成型块的使用及堆放要求, 目前国内外还没有一种规范统一的评价标准。径向和轴向抗压强度是衡量成型燃料在运输贮存过程中抗堆积、挤压和碰撞的力学性能指标, 同时也可反映淀粉胶粘剂的粘合强度。测试径向抗压强度的炭成型块厚度为 10 mm, 测试轴向抗压强度的炭成型块高度为 30 mm, 将成型块横向 (径向) 或纵向 (轴向) 置于万能材料试验机两块平行压板之间, 以固定速率 50 mm/min 增加压力负载, 直到试样破裂或断裂, 计算其抗压强度值 (压力/面积), 单位 MPa。每个测试均重复 3 次, 取平均值^[14]。

1.3.4 炭成型块抗跌碎强度测试

抗跌碎性主要反映成型块在承受一定的跌落作用时抗破碎的能力, 与成型块在实际条件下的搬运要求关系密切。用质量保留率来反映成型块的抗跌碎性。每个成型块 (厚度 10 mm) 从 1 m 高处自由落体到水泥地表面, 重复 6 次, 若跌落成型块质量小于 50% 则停止试验, 称量每次跌落后的成型块质量损失, 计算质量保留率^[15]。

1.3.5 炭成型块热值和灰分测试

炭成型块热值根据 GB/T 213-2003 标准进行测试, 灰分根据 GB/T212-2001 标准进行测试。

2 结果与分析

2.1 玉米/木薯淀粉胶用量与竹炭成型块抗压强度的关系

2.1.1 玉米/木薯淀粉胶用量与竹炭成型块径向抗压强度的关系

图 1 和图 2 分别反映了不同玉米、木薯淀粉胶粘剂的配比对竹炭成型块径向抗压强度的影响。随着淀粉胶粘剂添加比例的增加, 竹炭成型块径向抗压强度随之增大, 当胶粘剂比例在 10%~30% 范围内, 两者呈现很好的

线性关系。在胶粘剂比例相同条件下, 木薯淀粉基竹炭成型块的径向抗压强度远高于玉米淀粉基炭成型块, 说明木薯淀粉胶粘剂具有较好的粘结强度。

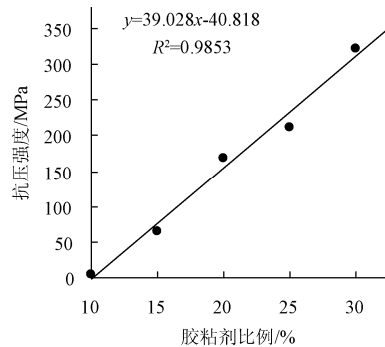


图 1 玉米淀粉胶比例与竹炭成型块径向抗压强度的关系
Fig 1 Radial compress resistance of corn starch adhesive based on bamboo charcoal briquette with different adhesive ratios

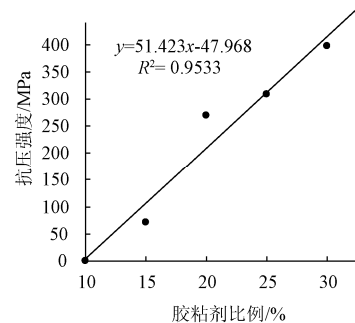
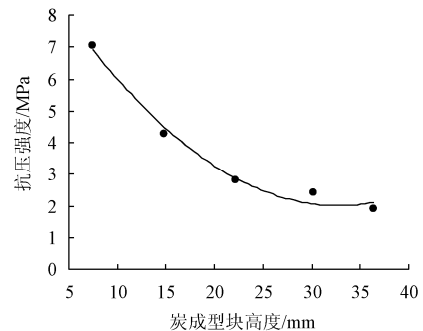


图 2 木薯淀粉胶比例与竹炭成型块径向抗压强度的关系
Fig.2 Radial compress resistance of cassava starch adhesive based on bamboo charcoal briquette with different adhesive ratios

2.1.2 炭成型块高度与其轴向抗压强度的关系

轴向压缩时, 炭成型块高度与其抗压强度有密切的关系。图 3 显示了木薯淀粉胶粘剂用量 20% 时, 竹炭成型块高度与其轴向抗压强度的关系。由图可知, 炭成型块高度小于 25 mm 时, 随着炭成型块高度的增加, 抗压强度下降很快, 而炭成型块高度大于 30 mm 时, 抗压强度随高度的变化很小, 基本稳定。可见, 测试轴向抗压强度时成型块的高度与直径之比应大于 1, 本文轴向抗压强度的测试取炭成型块高度 30 mm。



注: 木薯淀粉胶粘剂用量 20%

图 3 炭成型块高度与其轴向抗压强度的关系
Fig.3 Axial compress resistance of cassava starch adhesive based on bamboo charcoal briquette with different heights

2.1.2 玉米/木薯淀粉胶用量与竹炭成型块轴向抗压强度的关系

图 4 和图 5 分别反映了不同玉米、木薯淀粉胶粘剂的配比对竹炭成型块轴向抗压强度的影响。在一定范围内，淀粉胶粘剂的比例与竹炭成型块的轴向抗压强度呈现正相关关系。但当玉米淀粉胶粘剂比例超过 25% 之后，竹炭成型块的轴向抗压强度随胶粘剂比例增加呈减小趋势。在胶粘剂比例相同条件下，木薯淀粉基竹炭成型块的轴向抗压强度远高于玉米淀粉基竹炭成型块，说明木薯淀粉胶粘剂具有较好的粘结强度。这可能是由于木薯淀粉支链淀粉含量高于玉米淀粉，起粘结作用的主要为支链淀粉，直链淀粉主要起促凝作用。

以玉米、木薯淀粉为原料改性制得的这 2 种淀粉胶粘剂，在炭成型块中具有显著的粘接效果。这主要是由于淀粉颗粒中大量直链淀粉和支链淀粉分子链以结晶区和无定形区的形式交织，其羟基中相互作用的氢键形成了牢固的粘结力。胶液体系中其他活性基团，如醛基 (-CHO)、羧基 (-COOH)、酰胺基 (-CONH) 等，在胶粘剂的固化过程中，这些活性基团交联缩合反应生成牢固的亚甲基键和脲键等耐水化学键，形成结构紧密的网状骨架，阻止水分子楔入产生润胀而对氢键造成破坏。以均匀分布的少量耐水化学键为骨干核心，与大量的氢键共同形成的合力成为改性淀粉胶粘剂的胶接力来源，既保证了粘接强度又提高了耐水性^[16]。

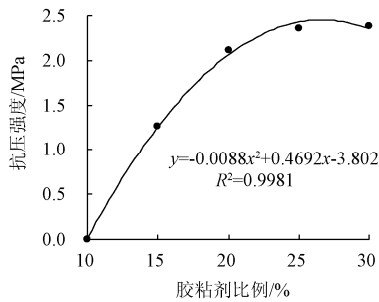


图 4 玉米淀粉胶比例与竹炭成型块轴向抗压强度的关系
Fig.4 Axial compress resistance of corn starch adhesive based on bamboo charcoal briquette with different adhesive ratios

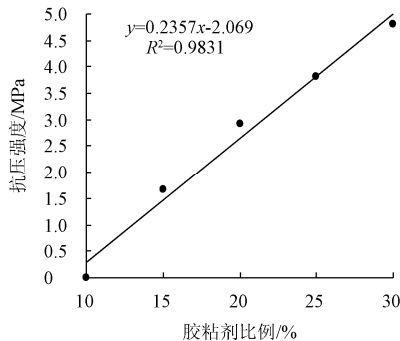


图 5 木薯淀粉胶比例与竹炭成型块轴向抗压强度的关系
Fig.5 Axial compress resistance of cassava starch adhesive based on bamboo charcoal briquette with different adhesive ratios

2.2 玉米/木薯淀粉胶用量与竹炭成型块抗跌落强度的关系

图 6 和图 7 分别反映了不同的玉米、木薯淀粉胶粘

剂配比对竹炭成型块抗跌落强度的影响。在一定范围内，随着淀粉胶粘剂比例的增加，竹炭成型块的抗跌落强度也呈现上升趋势，这与抗压强度的趋势基本一致。无论是玉米还是木薯淀粉胶粘剂，当胶粘剂比例为 10% 和 15% 时，竹炭成型块的抗跌落强度较差，跌落 1 次或 2 次以后，其质量小于 50% 甚至完全破碎。这是因为淀粉胶粘剂比例太低，许多炭粉并未与之混合粘结。而玉米胶粘剂比例为 30% 时炭成型块则呈现前 1 次质量下降较快，剩下 60%，但随后下降趋势平缓，没有明显变化。木薯淀粉胶粘剂比例为 25%、30% 时的炭成型块抗跌落强度较好，尤以比例为 25% 的较佳，跌落 6 次后仍有 90% 以上。

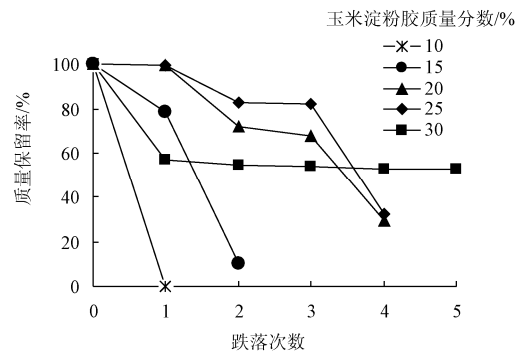


图 6 玉米淀粉胶比例与竹炭成型块抗跌落强度的关系
Fig.6 Shatter resistance of corn starch adhesive based on bamboo charcoal briquette with different adhesive ratios

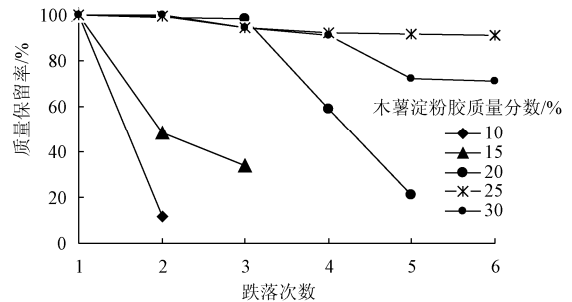


图 7 木薯淀粉胶比例与竹炭成型块抗跌落强度的关系
Fig.7 Shatter resistance of cassava starch adhesive based on bamboo charcoal briquette with different adhesive ratios

2.3 玉米/木薯淀粉胶用量对竹炭成型块热值和灰分的影响

表 1 为不同玉米/木薯淀粉胶粘剂配比条件下竹炭成型块热值和灰分测试结果。可见，淀粉胶粘剂比例越高，竹炭成型块的热值和灰分越低，在相同胶粘剂比例下，木薯淀粉基炭成型块的热值和灰分略高于玉米淀粉基炭成型块。总体来看，淀粉胶粘剂的添加对竹炭成型燃料的热值和灰分影响非常小，这是由于改性淀粉胶粘剂的调配中，淀粉占胶粘剂的比例仅为 14.0%，在炭成型块中所占的质量比更小 (<5.6%)。

表 1 不同淀粉胶比例下竹炭成型块的热值和灰分
Table 1 Calorific value and ash content of bamboo charcoal briquette with different adhesive ratios

胶粘剂比例 /%	玉米淀粉基成型块		木薯淀粉基成型块	
	热值 (MJ·kg ⁻¹)	灰分/%	热值/(MJ·kg ⁻¹)	灰分/%
0	22.198	24.76	22.198	24.76
15	21.904	23.44	22.077	24.08
20	21.745	23.26	22.054	23.75
25	21.589	23.04	21.828	23.37
30	21.585	23.02	21.682	23.26

3 结 论

1) 淀粉胶粘剂在增强炭成型燃料抗压强度的作用显著。在胶粘剂比例 10%~30% 范围内, 随着淀粉胶粘剂用量增加, 炭成型燃料的径向和轴向抗压强度都随之增大, 在相同的胶粘剂比例时, 木薯淀粉基炭成型块的抗压强度远高于玉米淀粉基炭成型块的抗压强度。

2) 淀粉胶粘剂在增强炭成型燃料抗跌碎强度的作用较为显著。随着淀粉胶粘剂用量增加, 炭成型燃料抗跌碎强度呈增大趋势, 在相同的胶粘剂比例时, 木薯淀粉基炭成型块的抗跌碎强度远高于玉米淀粉基炭成型块。木薯淀粉胶粘剂比例为 25% 以上的炭成型燃料抗跌碎强度较好。

3) 淀粉胶粘剂比例对炭成型燃料的热值和灰分影响非常小。在相同胶粘剂比例下, 木薯淀粉基炭成型块的热值和灰分略高于玉米淀粉基炭成型块。

4) 综合考虑玉米和木薯淀粉胶粘剂比例对炭成型燃料抗压强度、抗跌碎强度、热值和灰分的影响, 选用木薯淀粉胶粘剂比例为 25% 制作出的炭成型燃料品质特性相对较佳。

[参 考 文 献]

- [1] 吕微, 蒋剑春, 刘石彩, 等. 生物质炭成型燃料的制备及性能研究进展[J]. 生物质化学工程, 2010, 44(5): 48—52.
Lü Wei, Jiang Jianchun, Liu Shicai, et al. Research progress on molding fuel of biomass charcoal preparation and performance[J]. Biomass Chemical Engineering, 2010, 44(5): 48—52. (in Chinese with English abstract)
- [2] 周建斌, 段红燕, 李思思, 等. 杨木炭胶成型速燃炭的制备与燃烧性能[J]. 农业工程学报, 2010, 26(6): 257—261.
Zhou Jianbin, Duan Hongyan, Li Sisi, et al. Preparation and combustion properties of inflammable carbon from poplar carbon[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(6): 257—261. (in Chinese with English abstract)
- [3] 庄晓伟, 陈顺伟, 张桃元, 等. 7 种生物质炭燃烧特性的分析[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(10): 169—178.
Zhuang Xiaowei, Chen Shunwei, Zhang Taoyuan, et al. Thermal analysis on the combustion characteristics of seven kinds of biomass charcoals[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2009, 29(10): 169—178. (in Chinese with English abstract)
- [4] Sotannde O A, Oluyeye A O, Abah G B. Physical and combustion properties of charcoal briquettes from neem wood residues[J]. International Agrophysics, 2010, 24(2): 189—194.
- [5] Demirbas A. Sustainable charcoal production and charcoal briquetting[J]. Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental, 2009, 31(19): 1694—1699.
- [6] Demirbas A. Properties of charcoal derived from hazelnut shell and the production of briquettes using pyrolytic oil[J]. Energy. 1999, 24(2): 141—150.
- [7] Michaël Temmerman, Fabienne Rabier, Peter Daugbjerg Jensen, et al. Comparative study of durability test methods for pellets and briquettes[J]. Biomass and Bioenergy, 2006, 30(11): 964—972.
- [8] Nalladurai Kaliyan, R. Vance Morey. Factors affecting strength and durability of densified biomass products[J]. Biomass and Bioenergy, 2009, 33(3): 337—359.
- [9] Lindley J A, Vossonghi M. Physical properties of biomass briquettes[J]. Transactions of the ASAE. 1989, 32(2): 361—366.
- [10] Paivi Lehtikangas. Storage effects on pelletised sawdust logging residues and bark[J]. Biomass and Bioenergy. 2000, 19(5): 287—293.
- [11] Päivi Lehtikangas. Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark[J]. Biomass and Bioenergy. 2001, 20(5): 351—360.
- [12] 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, 22(2): 242—246.
Sheng Kuichuan, Wu Jie. Review on physical properties and forming mechanisms of biomass briquettes[J]. Transactions of the CSAE, 2004, 22(2): 242—246. (in Chinese with English abstract)
- [13] 郑文嫣, 刘潮霞, 车畅, 等. 新型玉米淀粉胶粘剂合成工艺对比研究[J]. 粘接, 2007, 28(3): 34—37.
Zheng Wenyan, Liu Zhaoxia, Che Chang, et al. Comparative study on synthesizing process of oxidated corn starch adhesive[J]. Adhesion in China, 2007, 28(3): 34—37. (in Chinese with English abstract)
- [14] ASTM C39-96, Standard test method of compressive strength of cylindrical concrete specimens[S].
- [15] ASTM D440-86, Standard test method of drop shatter test for coal. In: Annual book of ASTM Standards[S].
- [16] 杨光, 范太炳. 玉米淀粉胶粘剂的改性研究[J]. 中国胶粘剂, 2003, 12(3): 34—37.
Yang Guang, Fan Taibing. Study on the modified corn starch adhesive[J]. China Adhesive, 2003, 12(3): 34—37. (in Chinese with English abstract)

Quality characteristics of bamboo charcoal briquette based on corn and cassava starch adhesive

Qian Xiangqun, Chen Tengjiao, Sheng Kuichuan*, Shen Yingying

(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: In order to prepare bio-char briquette with easier storage and transportation and better combustion performances, both modified corn and cassava starch adhesives were employed and the effects of adhesive contents on the compression resistance, shatter resistance, calorific value, and ash content of bamboo charcoal briquettes were investigated. Results showed that the compression resistance and shatter resistance were significantly improved with starch adhesive content in the range of 10%-30%. However, the influence of adhesive content on the calorific value and ash content was not obvious. The compression resistance and shatter resistance of cassava starch based briquette were larger than that based on corn starch under the same adhesive ratio. Bio-char briquette with optimal performances was obtained using 25% cassava starch adhesives.

Key words: agricultural wastes, starch adhesive, bamboo charcoal, briquette, quality characteristics