

## 不同碱化改性方法对麦秸型煤粘结性的影响

张雪明 徐凌芝 于贤龙 张晓琳 宇研 刘贤\*

(中国农业大学 工学院,北京 100083)

**摘要** 以黄熟期麦秸和无烟煤为对象,利用单因素和三因素四水平正交设计试验方法,研究不同碱化剂质量分数、热处理时间以及固液质量配比对麦秸型煤力学强度的影响。结果表明:随着碱化剂质量分数的增加、热处理时间的延长和固液配比的升高,麦秸型煤的抗压强度和跌落强度均呈先升高后降低的趋势。正交试验发现影响麦秸型煤样品粘结性的主要因素为碱化剂质量分数,其次为热处理时间和固液配比,且在碱化处理过程中不同影响因素之间存在较强交互作用。麦秸型煤碱化处理的最优工艺为:碱化剂质量分数2%,热处理时间1.5 h,固液配比1:25。

**关键词** 麦秸;碱处理;生物质型煤;力学强度;粘结性

**中图分类号** S 216.2

**文章编号** 1007-4333(2015)01-0043-07

**文献标志码** A

## Effects of alkali treatment of wheat straw on the mechanical properties of straw-coal briquette

ZHANG Xue-ming, XU Ling-zhi, YU Xian-long, ZHANG Xiao-lin, YU Yan, LIU Xian\*

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract** With the yellow ripening stage of wheat straw and anthracite as experimental material, by the methods of single-factor and three-factor four-level orthogonal design, the influence of mechanical strength on straw-coal-briquettes samples were studied by the different alkalizing agent concentration and the different heat treatment time and the different solid-liquid mass ratio. The results showed that, with the increasing of heat treatment time, alkalizing agent concentration and prolonging of solid-liquid ratio, compressive strength and shatter index of straw-coal-briquettes samples first increased and then decreased. Orthogonal test showed that the main factors affecting straw-coal-briquettes samples cohesiveness were alkalizing agent concentration, followed by heat treatment time and the solid-liquid mass ratio, and there was a strong interaction between influence factors in alkali treatment process. The optimal process for straw-coal-briquettes alkalization treatment was the alkalizing agent concentration at 2%, with 1.5 h heat treatment and a solid-liquid ratio of 1:25.

**Key words** wheat straw; alkali treatment; biomass briquette; mechanical strength; cohesiveness

生物质型煤技术是近年来发展起来的一项生物质能源化新技术,计入代煤和节煤的双重作用,生物质型煤的减排碳潜力巨大<sup>[1]</sup>,该技术的研发不仅是秸秆等生物质能源高值化技术发展的一个重要方向,也是实现能源可持续发展的一个有效措施。生物质改性粘结剂型煤技术由于原料来源广、成本低、节能和成型性能优越等特点受到研究者的广泛关

注,而其中生物质改性处理是决定其型煤产品性能的关键<sup>[2]</sup>。

目前国内外关于生物质改性型煤粘结剂的已有研究,大多以玉米秸秆<sup>[3-9]</sup>和稻秸<sup>[10-13]</sup>为研究对象,多针对不同碱化剂质量分数和热处理时间等因素对生物质型煤力学强度的影响进行研究,试验设计较为简单,不同文献得到的因素优化结果也不尽相同。

收稿日期:2014-05-17

基金项目:公益性(农业)行业科研专项项目(201003063)

第一作者:张雪明,硕士研究生, E-mail:zhangxueming1989@126.com

通讯作者:刘贤,副教授,主要从事生物质资源开发利用研究, E-mail:lx@cau.edu.cn

目前对麦秸碱化改性处理的研究尚较少,对碱化处理过程中不同碱化处理因素对粘结性影响的系统分析也比较少。

本研究通过单因素试验和正交设计试验,探讨不同碱化剂质量分数、热处理时间、麦秸与碱化剂固液配比对麦秸型煤粘结性能的影响,研究不同碱化处理因素的影响主次顺序与交互作用,并优化麦秸生物质型煤碱化改性工艺,旨在为生物质麦秸型煤的研发提供技术支持,促进秸秆等生物质资源的有效利用。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验用小麦秸秆为黄熟期,于2012年10月收集自北京郊区。麦秸样品去掉麦穗与根茎,经自然风干后采用锤片式粉碎机整根粉碎至3~5 cm,常温条件下保存备用。试验用无烟煤样品,于2012年11月收集自河北邯郸,原料煤粉碎过3 mm筛,常温条件下保存备用。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 碱处理试验

采用单因素和三因素四水平正交设计进行碱处理试验。

单因素试验分别考察不同NaOH碱化剂质量分数(0%、1%、2%、3%、4%和5%)、不同热处理时间(0.5、1.0、2.0、3.0和4.0 h)和不同固液质量配比(1:15、1:20、1:25、1:30和1:35)对麦秸型煤粘结性的影响。取一定质量的麦秸,按一定比例与NaOH碱化剂混合,在100℃条件下采用密闭搅拌加热装置进行热处理。处理后产物一部分用于成型试验,一部分采用脱脂棉纱布进行过滤,过滤后固相产物和液相产物分别冷藏备用。

正交试验考察NaOH碱化剂浓度,热处理时间以及固液配比三因素对麦秸型煤粘结性的影响。各因素分别选取代表性4个水平,碱化剂质量分数为:1%、2%、3%和4%;热处理时间为:0.5、1.0、1.5和2.0 h;固液配比为:1:15、1:20、1:25和1:30。正交试验设计如表1所示。上述所有碱化处理试验均为3次重复。

表1 正交试验设计  
Table 1 Orthogonal experimental design

试验号 Number	$w(\text{NaOH})/\%$	热处理时间/h Heat treatment time	固液质量比 Solid-liquid ratio
1	1	0.5	1:15
2	1	1.0	1:20
3	1	1.5	1:25
4	1	2.0	1:30
5	2	0.5	1:30
6	2	1.0	1:15
7	2	1.5	1:20
8	2	2.0	1:25
9	3	0.5	1:25
10	3	1.0	1:30
11	3	1.5	1:15
12	3	2.0	1:20
13	4	0.5	1:20
14	4	1.0	1:25
15	4	1.5	1:30
16	4	2.0	1:15

1.2.2 成型试验

将麦秸碱化处理后产物与煤粉按一定比例混合,充分搅拌均匀至可轻易混捏成型,采用电子万能材料仪(3367R2828,美国 INSTRON 公司)进行成型试验。具体成型方法为:准确称取混合物 25 g 在 30 kN 的压力下压制高 30 mm,直径 25 mm 的圆柱形型煤,并在此压力下保持 35 s,之后将成型物置于鼓风干燥箱,110 °C 干燥 2 h,剔除开裂和不完整的样品后,常温下保存备用。

1.2.3 成型强度测试

采用 GB/T 15459 方法测试跌落强度和抗压强度(轴向压缩)用以研究型煤样品的粘结性,其中抗压强度通过电子万能材料仪(3367R2828,美国 INSTRON 公司)进行测定。跌落强度的测定方法是:在离地面 2 m 的高度处平稳释放型煤,让麦秆型煤自由跌落到 12 mm 厚的钢板上,3 次跌落后,用 13 mm 的筛子筛分,取大于 13 mm 级的颗粒部分进行称重,称重所得的质量分数作为麦秆型煤的跌落强度指标。每个测试样品做 5 次平行,以算术平均值作为最后测定的结果。抗压强度和跌落强度越大,说明型煤样品的粘结性能越强。

1.3 统计分析

试验结果应用 SPSS 17.0 统计软件进行统计、方差分析和极差分析。

2 结果与分析

2.1 单因素对麦秸型煤粘结性的影响

不同碱化剂质量分数试验的热处理时间为 3 h,固液质量比为 1 : 25;不同热处理时间试验的固液质量比为 1 : 25,碱化剂质量分数选取碱化剂试验的最优结果;不同固液配比试验的碱化剂浓度和热处理时间分别选取碱化剂浓度和热处理时间试验的最优结果;它们的成型强度试验结果分别见图 1、2 和 3。

随着碱化剂质量分数的增加,麦秸型煤样品的抗压强度和跌落强度均呈先升高后降低的趋势(图 1),两者均在浓度为 2% 时达到最高值。由数据方差分析可知,1%、2% 和 3% 碱化剂质量分数处理后样品的抗压强度之间无显著性差异( $P > 0.05$ ),但均显著高于 4% 和 5% 试验组( $P < 0.05$ )。对于跌落强度,不同碱化剂质量分数处理组之间均无显著差异( $P > 0.05$ ),但均显著高于对照组(0%)( $P < 0.05$ )。

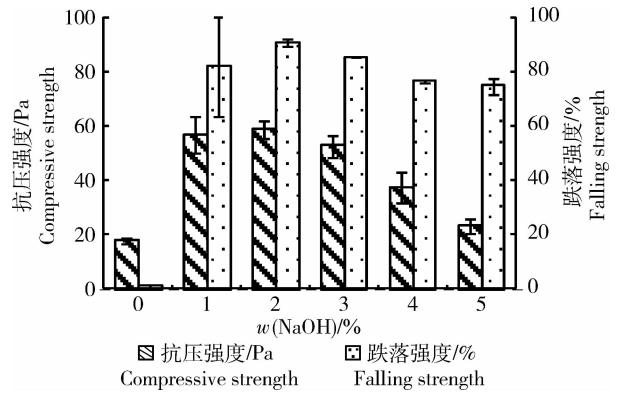


图 1 不同 NaOH 浓度的成型强度

Fig. 1 Molding intensity with different NaOH concentration

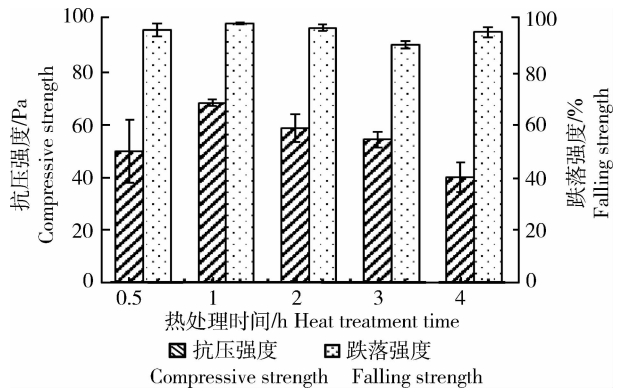


图 2 不同热处理时间的成型强度

Fig. 2 Molding intensity with different heat treatment time

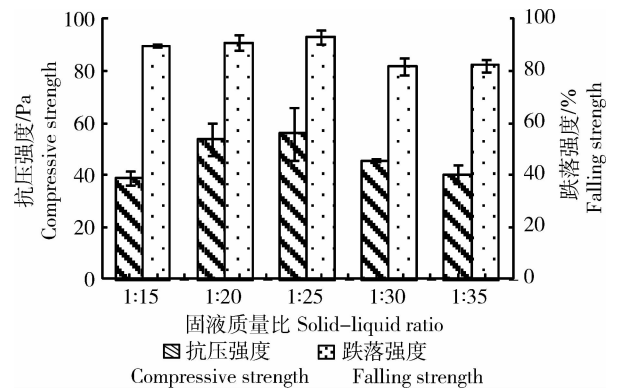


图 3 不同固液配比的成型强度

Fig. 3 Molding intensity with different solid-liquid ratio

由图 2 可知,随着热处理时间的延长,麦秸型煤样品的抗压强度呈先升高后降低的趋势,而跌落强度值无明显变化趋势,两者均在热处理 1 h 时达到最高值。由方差分析表明,1 h 处理组抗压强度显著高于 0.5 h 处理组,而 1、2 和 3 h 处理后样品的抗

压强度之间无显著性差异( $P>0.05$ ),但均显著高于4.0 h 试验组( $P<0.05$ )。不同热处理时间0.5、1.0、2.0和4.0 h 处理组跌落强度之间无显著差异( $P>0.05$ ),但均显著高于3.0 h 试验组( $P<0.05$ )。4.0 h 试验组的跌落强度略高于3.0 h 试验组可能是由于随着热处理时间的延长,生物质持续软化分解,当时间超过3.0 h后,随着液相中的可溶性糖等含量的增加可能会导致跌落强度有小幅的增长趋势<sup>[13]</sup>。

由图3可知,随着固液配比的增加,麦秸型煤样品的抗压强度和跌落强度均呈先升高后降低的趋势,两者均在配比为1:25时达到最高值。固液配

比1:25处理组的抗压强度与1:20和1:30处理组之间无显著性差异( $P>0.05$ ),但显著高于1:15和1:35试验组( $P<0.05$ )。跌落强度结果分析发现,不同固液配比处理组1:15、1:20和1:25之间无显著差异( $P>0.05$ ),但均显著高于1:30和1:35试验组( $P<0.05$ )。

## 2.2 基于正交设计的麦秸型煤粘结性影响分析

麦秸型煤样品的正交试验处理组抗压强度与跌落强度结果如表2所示,其对应的极差分析结果见表3。得到正交试验结果,需对不同因素的强度结果进行分析,并与单因素试验结果进行比对。

表2 正交设计的成型强度

Table 2 Molding intensity of orthogonal design

试验号 Number	$w(\text{NaOH})/\%$	热处理时间/h Heat treatment time	固液质量比 Solid-liquid ratio	抗压强度/Pa Compressive strength	跌落强度/% Falling strength
1	1	0.5	1:15	60.4	91.2
2	1	1.0	1:20	71.6	92.7
3	1	1.5	1:25	60.6	94.3
4	1	2.0	1:30	53.5	95.5
5	2	0.5	1:30	73.6	97.7
6	2	1.0	1:15	76.2	98.4
7	2	1.5	1:20	86.9	98.5
8	2	2.0	1:25	80.7	98.5
9	3	0.5	1:25	75.5	97.6
10	3	1.0	1:30	64.0	96.4
11	3	1.5	1:15	71.5	96.7
12	3	2.0	1:20	71.3	94.3
13	4	0.5	1:20	36.1	91.8
14	4	1.0	1:25	50.2	93.1
15	4	1.5	1:30	41.1	91.5
16	4	2.0	1:15	48.0	89.3

表3 正交试验极差分析

Table 3 Range analysis of orthogonal design

试验号 Number	抗压强度/Pa Compressive strength			跌落强度/% Falling strength		
	A	B	C	A	B	C
1	61.5	61.4	64.0	93.4	94.6	93.9
2	79.4	65.5	64.5	98.3	95.2	94.4
3	70.6	65.0	66.8	96.3	95.3	95.9
4	43.8	63.4	60.1	91.5	94.4	95.3
极差 R Range	35.5	4.1	6.7	6.8	0.8	2.0
较优水平 Optimal level	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>
主因素 Main factor	ACB	ACB				

### 2.2.1 碱化剂浓度对麦秆型煤力学强度的影响

麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度与热碱化剂浓度各水平的关系如图4所示。由图4可知随着碱化剂质量分数的增加,麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度先升高,且均在碱化剂质量分数为2%时达到最大值,此时麦秆型煤样品的抗压强度为82.0 Pa,跌落强度为最大值98.3%,后随着碱化剂浓度的继续增加,麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度逐渐降低。增加碱化剂浓度有利于麦秆型煤样品抗压强度和跌落强度的提高,但是当浓度过高时,可能由于碱化剂释放大量的 $-OH$ ,大量分解生物质从而导致粘结性能下降。通过极差可以看出不同碱化剂浓度的抗压强度与跌落强度的结果相差很大,说明碱化剂浓度对麦秆型煤黏结剂的粘结性能影响极大。

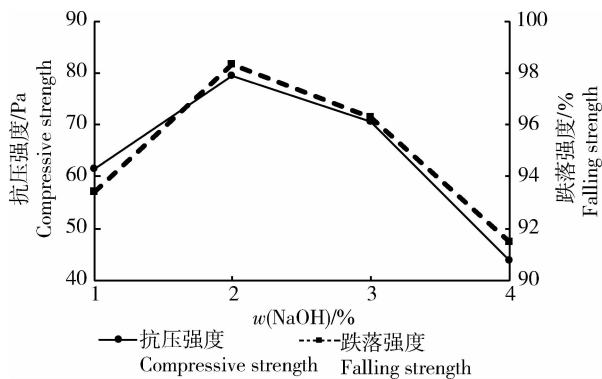


图4 不同NaOH质量分数对抗压强度和跌落强度的影响

Fig. 4 Effect of compressive strength and falling strength with different NaOH concentration

### 2.2.2 热处理时间对麦秆型煤机械强度的影响

麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度与热处理时间各水平的关系如图5所示。由图5可知随着热处理时间的延长,麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度先升高,热处理时间为1 h时麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度分别为68.0 Pa与95.2%,当热处理时间为1.5 h时麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度分别为64.3 Pa与95.3%,2组试验的强度结果峰值并没有出现在同一条件下,然后随热处理时间的继续延长,麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度均呈降低趋势。随热处理时间的增加,纤维素和半纤维素的水解程度增加,其水解产物糖类物质的黏结性比在型煤中起连结作用的纤维素和半纤维素的作用小;而溶解的果胶、单宁及反应生成的硅

酸类有黏结性物质是固定的,不随碱质量分数增加而增加,所以生物质的粘结性能下降<sup>[8]</sup>。

但是通过极差分析可以看出不同热处理时间的抗压强度与跌落强度的结果相差很小,说明热处理时间对麦秆型煤样品粘结剂性能影响很小。

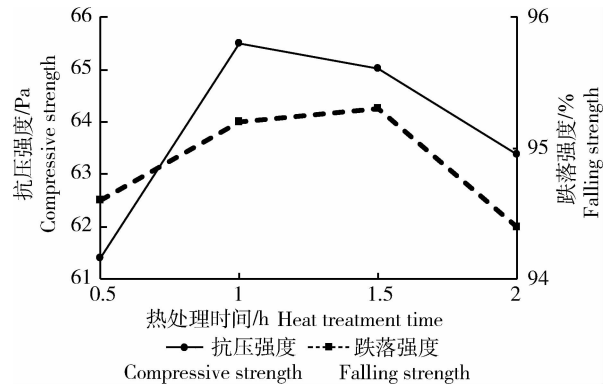


图5 不同热处理时间对抗压强度和跌落强度的影响

Fig. 5 Effect of compressive strength and falling strength with different heat treatment time

### 2.2.3 固液质量比对麦秆型煤力学强度的影响

麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度与固液质量比各水平的关系如图6所示。由图6可知随着固液质量比的增加,麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度先升高,且均在固液质量比为1:25时到达最大值,此时麦秆型煤样品的抗压强度为66.8 Pa,跌落强度为最大值95.9%,而后随固液质量比的继续增加,麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度均呈降低趋势。提高固液质量比有利于麦秆型煤样品抗压强度和跌落强度的增加,但是固液质量比过高,会导致粘结性能下降,这可能是由于生物质过少,而碱化剂释放出 $-OH$ 增加,使得生物质逐渐被分解从而导致其性能下降。但是通过极差分析可以看出,不同固液质量比的抗压强度与跌落强度结果相差不大,说明固液质量比对麦秆型煤样品粘结剂性能影响不大。

与已有文献研究对比发现,对不同生物质进行碱处理,得出结果不尽相同,如张香兰等<sup>[13]</sup>采用氢氧化钠水解稻秆作型煤粘结剂,最优工艺为:碱化剂浓度为2.1%,热处理时间为4 h,陈列绒等<sup>[8]</sup>采用不同质量分数氢氧化钠溶液对玉米秸秆进行处理,最优工艺为:碱化剂质量分数为4%,热处理时间为4 h,改性后粘结剂用量为15%,与本试验的最优工艺结果:碱化剂质量分数为2%,热处理时间为

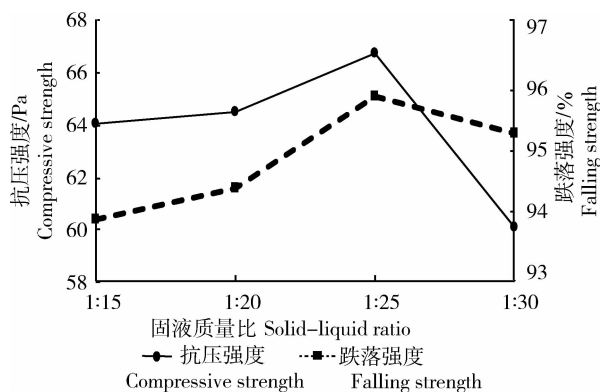


图6 不同固液质量比对抗压强度和跌落强度的影响

Fig. 6 Effect of compressive strength and falling strength with different solid-liquid ratio

1.5 h, 固液质量比为 1:25 不相同, 说明不同生物质品种的最优碱处理工艺不同。

尽管不同生物质品种的最优工艺不同, 但是其中有很多相同点, 如陈列绒等<sup>[8]</sup>采用不同浓度氢氧化钠溶液对玉米秸秆进行碱化改性处理, 王劲草等<sup>[12]</sup>采用不同浓度氢氧化钠对稻秆进行碱化改性处理, Sparin 等<sup>[11]</sup>采用不同浓度的氢氧化钠对稻壳和锯末进行碱化改性处理, 均发现碱化剂质量分数为影响生物质型煤成型强度的主要因素, 这和本研究的结果相一致。彭雷等<sup>[7]</sup>采用氢氧化钙对玉米秸秆和小麦秸秆混合物进行处理, 得出不同影响因素的主次关系为: 碱液浓度 > 成型压力 > 热处理时间; 黄光许等<sup>[14]</sup>采用氢氧化钙对麦秸进行处理, 得出不同影响因素的主次关系为: 石灰浓度 > 热处理时间。本研究通过主因素分析得出三因素对粘结性的影响关系为: 碱化剂质量分数 > 固液质量比 > 热处理时间。与已有研究对比发现, 碱化剂质量分数对生物质粘结性能的影响起主导地位, 是重要的影响因素, 且不同品种的处理工艺中碱化剂质量分数的影响均大于热处理时间的影响。

根据多指标试验综合平衡法极差分析, 影响麦秆型煤样品抗压强度和跌落强度的因素主次排序均为: 碱化剂质量分数 > 固液质量比 > 热处理时间。根据抗压强度分析碱化处理较优水平为  $A_2B_2C_3$ , 即: 碱化剂质量分数为 2%, 热处理时间为 1 h, 固液质量比为 1:25。而根据跌落强度分析较优水平为  $A_2B_3C_3$ , 即: 碱化剂浓度为 2%, 热处理时间为 1.5 h, 固液质量比为 1:25。

进一步采用上述 2 个优化条件进行验证试验,

所得到的麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度结果如图 7 所示。从图 7 可以得出验证试验的结果: 碱化剂质量分数为 2%, 热处理时间为 1 h, 固液质量比为 1:25 时抗压强度和跌落强度分别为: 90.2 Pa 和 98.7%。碱化剂质量分数为 2%, 热处理时间为 1.5 h, 固液质量比为 1:25 时的抗压强度和跌落强度分别为: 93.5 Pa 和 98.9%。因此本研究表明麦秆型煤碱化处理的最优工艺为: 碱化剂质量分数为 2%, 热处理时间为 1.5 h, 固液质量比为 1:25。

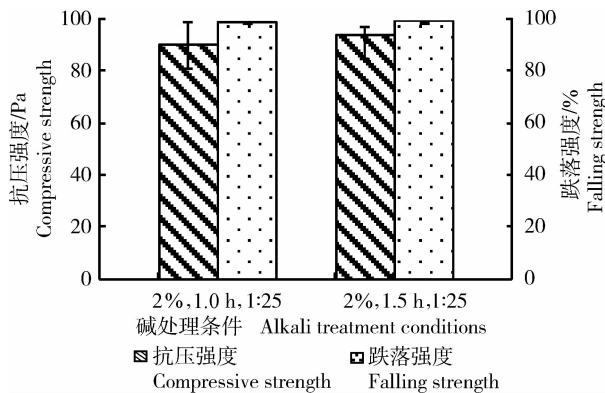


图7 验证试验的抗压强度和跌落强度

Fig. 7 Compressive strength and falling strength of verification test

单因素试验和正交设计试验的结果表明: 2 种方法得出的结果趋于一致, 麦秆型煤的粘结性随碱化剂浓度、热处理时间以及固液质量比的增加均呈先增加后减少的趋势。2 组试验中, 碱化剂质量分数与固液质量比的水平选择结果一致, 均发现当碱化剂质量分数为 2%、固液质量比为 1:25 时, 麦秆型煤的力学强度最高。但其热处理时间不相同, 这主要是因为正交试验的平行间隔选择更小, 得到的结果更为精确。

### 3 结论

采用麦秆和无烟煤粉为对象, 针对不同浓度的碱化剂、不同热处理时间和不同固液质量比, 分别开展单因素试验和三因素四水平正交试验, 得到结果如下所示:

1) 单因素试验结果表明: 随着碱化剂质量分数的增加, 麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度均呈先上升后降低的趋势, 两者在碱化剂质量分数为 2% 时达到最高值。随着热处理时间的延长, 麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度呈先上升后降低的趋

势,两者在热处理时间为1 h的条件下达到最大值。随着固液质量比的增加,麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度呈先上升后降低的趋势,两者均在1:25时达到最高值。

2)通过碱化剂质量分数、热处理时间以及固液质量比的正交设计试验,对抗压强度和跌落强度结果进行因素分析,结果表明随着碱化剂质量分数的增加、热处理时间的延长和固液质量比的增加,麦秆型煤样品的抗压强度和跌落强度均呈先升高后降低的趋势,与单因素结果一致。且三因素对粘结性影响的大小关系均为碱化剂质量分数>固液质量比>热处理时间。通过正交试验得出的最优工艺为:碱化剂质量分数为2%,热处理时间为1.5 h,固液质量比为1:25。

### 参 考 文 献

- [1] 马爱玲,谌伦建. 生物质麦秆型煤技术综述[J]. 煤质技术, 2009(4):47-50
- [2] 黄光许,刘全润,文成,等. BCFC的制备和成型机理及燃烧特性[J]. 煤炭转化, 2012,35(3):84-86
- [3] Kaliyan N, Morey R V. Strategies to improve durability of switchgrass briquettes[J]. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009,52(6):1943-1953
- [4] Wilaipon P. Density equation of bio-coal briquettes and quantity of maize cob in Phitsanulok Thailand[J]. American Journal of Applied Sciences, 2008,5(12):1808-1811
- [5] 程芳琴,李莹英,路广军,等. 改性生物质作为麦秆型煤黏结剂的研究[J]. 煤化工, 2008(5):25-29
- [6] 路广军,郭彦霞,程芳琴,等. 生物质秸秆作为麦秆型煤黏结剂的研究[J]. 节能技术, 2008,26(148):107-111
- [7] 彭雷,刘杰. 生物质麦秆型煤黏结剂制备工艺研究[J]. 实验研究, 2008,17(3):9-11
- [8] 陈列绒,葛岭梅,周安宁. 氢氧化钠水解玉米秸作麦秆型煤黏结剂的研究[J]. 煤炭科学技术, 2003,31(3):36-38
- [9] Yaman S, Sahan M, Haykiri-Acma H, et al. Fuel briquettes from biomass-lignite blends[J]. Fuel Processing Technology, 2001,72(1):1-8
- [10] 李春桃,席冰,徐兵,等. NaOH改性生物质做为麦秆型煤黏结剂的成型研究[J]. 洁净煤技术, 2009,15(6):36-39
- [11] Sparin Chaiklangmuang, Suwit Supa, Prattana Kaewpet. Development of fuel briquettes from biomass-ligniteblends[J]. Chiang Mai Journal of Science, 2008(1):43-50
- [12] 王劲草,王景权. 生物质型煤黏结剂的研究[J]. 应用能源技术, 2004(4):15-16
- [13] 张香兰,徐德平,许志华,等. 氢氧化钠改性生物质作麦秆型煤黏结剂的研究[J]. 煤炭学报, 2001,26(1):105-108
- [14] 黄光许,张如意. 麦秆作麦秆型煤黏结剂的实验研究[J]. 中国煤炭, 2005,31(3):52-54

责任编辑:袁文业