

利用水稻秸秆制作可完全降解的生物质板材

张瑾^{1,2}, 王秀仑^{1,2*}, 郑泉¹

(1. 安徽农业大学工学院, 合肥 230036; 2. 三重大学大学院生物资源研究科, 日本津市 514-8507)

摘要:以水稻秸秆为原料, 不加任何胶粘剂等化学合成剂, 研制成一种可自然降解的新型绿色环保材料—生物质板材, 以取代现有的一部分木制品和塑料制品。将收获晒干的水稻秸秆粉碎成碎片泡入清水中, 然后在室温条件下静置 96 h, 再利用磨解机将碎片进行纤维解离。而后利用热压成型方法制成生物质板材。最后通过拉伸试验, 测定生物质板材的机械性能。试验结果表明, 所制作的生物质板材的拉伸破坏强度范围是 2.37~9.90 MPa。因此, 利用水稻秸秆, 通过上述的制作工艺过程可以制作出可完全降解的生物质板材。该板材的强度和可自然降解等特性, 使其在农业、包装、保温等方面有很好的应用前景。

关键词: 水稻秸秆; 生物质; 可降解; 破坏强度; 纤维素

中图分类号: S238

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2013)06-1067-04

Production of biodegradable biomass board using rice straw

ZHANG Jin^{1,2}, WANG Xiu-lun^{1,2}, ZHENG Quan¹

(1. School of Engineering, Anhui Agricultural University, Hefei 230036; 2. Faculty of Bioresources, Mie University, Tsu 514-8507, Japan)

Abstract: The purpose of this study is to produce biodegradable biomass board using rice straw for substituting the wood products and plastic products. Dried rice straw after harvest was cut into chips, which was soaked in water at room temperature for 96 hours. The mechanical refining of rice straw was conducted using beat refiner. The refined rice straw was formed into board by hot presser. The mechanical properties of biomass boards were measured by tensile test. The results showed that the rupture stress of biomass boards were in the range of 2.37-9.90 MPa at all experimental conditions. Therefore, the biomass board can be produced using rice straw without any adhesive. Validity of biomass board produced by the above process was confirmed. Because of biodegradable and strength, the biomass board can be considered to apply for agricultural mulch film, packaging materials, and insulation, etc.

Key words: rice straw; biomass; biodegradable; rupture stress; cellulose

进入 21 世纪以来, 全球木材供给已经无法满足日益增长的需求量, 同时, 经济的飞速发展导致了石油等化石能源危机。因此人类生活和社会发展越来越需要具有高性能、多功能, 高附加值的新型复合材料, 尤其是生物质材料, 其以生物质为原料, 采用合理的加工方法, 获得一系列新型复合材料, 应用于人民生活 and 国民经济各部门^[1]。生物质材料在这种情况下应运而生。所谓生物质材料, 指以二氧化碳通过植物的光合作用产生的可再生资源为原料, 生产使用后, 能够被自然界中的微生物或光降

解为水和二氧化碳, 或者通过堆肥作为肥料再利用的天然聚合物^[2]。我国是一个农业大国, 生物资源十分丰富。目前我国农作物秸秆的用途主要有还田、养畜、燃烧和工业造纸。据统计, 造肥还田约占 15%, 作为饲料养畜约为 25%, 作燃料燃烧约占 32%, 工业所用不到 3%, 尚余 25% 未得到应用^[3]。

水稻是我国重要的粮食作物之一, 稻秆资源极其丰富。按照传统估算方法, 每年约生产 2.5~3 亿 t 水稻秸秆^[5]。因此, 可以利用水稻秸秆制作生物质板材, 代替部分木制品和塑料制品。可用于农业、

收稿日期: 2013-03-20

基金项目: 日本学术振兴学会项目资助。

作者简介: 张瑾, 女, 硕士研究生。

* 通信作者: 王秀仑, 男, 博士, 博士生导师。E-mail: wang@bio.mie-u.ac.jp

包装业及建筑业等方面,同时可以缓解木材供应的压力,减少塑料对环境的污染,也使水稻秸秆资源得到了更有效的利用。

目前,国内外已经对利用水稻等秸秆制作人造板的可行性进行了大量研究,有些已经投入生产^[4]。但目前大多都在制板过程中加入其他的化学胶黏剂。如时君友等人采用玉米淀粉为主要原料的改性水性高分子异氰酸酯胶黏剂压制稻秸秆人造板^[5];刘建军等人利用2%的NaOH碱液处理秸秆,并利用玉米淀粉作为黏合剂制造水稻秸秆装饰板^[6];赵一兵等利用落叶松单宁树脂胶制做玉米秸秆板^[4]。本研究在制板过程中,不添加任何化学胶黏剂,制成的板材不但能够保证实用要求的强度,而且可以保证制得的生物质板材在废弃后直接完全还田,不会对环境造成任何污染。

1 生物质板材的制作工艺

水稻秸秆的化学组成主要包括纤维素、半纤维素、木质素和各类抽提物^[1]。其中纤维素和半纤维素是本实验的主要利用物质。但与木材相比,水稻秸秆的木质素和纤维素含量低,木质素存在于纤维的四周,使纤维相互黏合固结,加大了试验中纤维的分离的难度^[1]。

水稻收获以后,截取其秸秆晒干,即可进行生物质板材的制作。其工艺流程如图1所示。

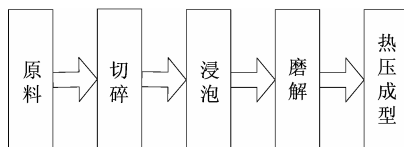


图1 工艺流程图

Figure 1 Flowchart of the process for producing biomass board

1.1 前处理

该过程包括切碎和浸泡。将收获的水稻秸秆利用东芝QS-7粉碎机将其剪为长度约15mm的秸秆碎片,并在室温条件下,用清水浸泡96h。该步骤初步剪短了秸秆的长纤维,提高了下一步磨解效率。

对制板最重要的元素——纤维,做微观观察,就会发现纤维主要由纤维素所构成。从分子的层次来看,纤维素属于葡萄糖基的长链状高聚物,如图2所示。

从上述结构式中可以得知,在纤维素分子中的每个结构单元都有3个羟基,因此每一个纤维素分子都有3倍于聚合度的羟基,这些羟基具有很大的亲水性。因而当秸秆纤维被分散于水中时,其纤维

素分子中所含的无数羟基就会吸水,而使纤维润胀。当水中纤维素分子相互间靠近时,相邻的两个分子结构中的氧原子O就会吸附水分子,从而两个纤维素分子被水分子重新连接。因此,将秸秆碎片用清水浸泡,且在随后的磨解等过程中都是在有水的条件下进行的。该做法不但可以使秸秆纤维中的纤维素与水分子充分浸润,并且依靠空气及秸秆本身所携带的微生物,在室温及潮湿的环境下,可以对秸秆进行天然的纤维解离处理,从而可以去除少量的,影响生物质板材机械强度的半纤维素,以及会溶出少量的,会大大降低板材的强度和寿命的木素,亦可软化秸秆细胞的胞间层。

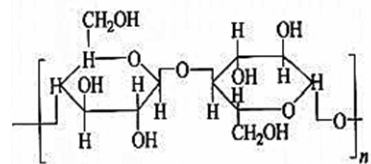


图2 纤维素分子结构式

Figure 2 Cellulose molecular structure

1.2 磨解

将浸泡透的秸秆碎片,利用由日本里见制作所的A型磨解机,通过机械旋转摩擦工作面对秸秆碎片进行摩擦撕裂的机械磨解。该过程结束后,秸秆碎片被分离成单根纤维或纤维碎片,纤维长度约为1~2mm。此时,已经变得柔软的纤维得到了更好的分丝帚化,纤维素尾端的活性羟基基团可以更多地显露出来,增加了可以重新连接的活性基团,为下一步的纤维二次连接打下基础。

1.3 板材成型

被磨解后的水稻秸秆满足了制作生物质板材的要求,可以进行板材成型试验。本研究采用热压工艺,压缩模具为100mm×100mm×40mm的立方体,干燥为电热传导干燥,干燥温度为110℃,两面同时加热干燥^[7]。该模具底部带有一系列直径为2mm的气孔,以便于在压缩干燥过程中水分的排出。先在模具底部放上一块100mm×100mm×3mm,带有与模具相同规格气孔的铝板;并在铝板上铺上一层100mm×100mm的金属网,然后将磨解处理后的水稻秸秆悬浊液均匀地填充在模具中,再盖上一层同样规格的金属网;最后在金属网上压上一块也带有与模具具有相同规格气孔的100mm×100mm×20mm的铜块。将该试验装置放入热压机中进行压缩成型,并且同时加热干燥。保持加热温度为110℃,压缩时逐步加压,每30min增压最大压

力的 1/4, 总计压缩成型时间为 2 h。经过干燥成型, 水稻秸秆被制作成板状材料, 即为水稻秸秆生物质板材。在压缩中, 磨解过程中暴露出来的羟基基团与氢键重新结合, 从而使纤维达到二次连接, 形成板状材料。

本研究在 5 种不同最大压力下制作了 5 种生物质板材, 其施加的最大压力分别为 2 MPa、3.5 MPa、5 MPa、6.5 MPa 和 8 MPa, 分别记作 A、B、C、D 和 E。

2 生物质板材的强度性能试验

2.1 拉伸试验方法

由于水稻秸秆生物质板由纯天然的秸秆纤维制作而成, 为非均质材料, 则需深入细致地考察材料的机械性能是否符合实际用途的强度要求。为了调查不同的水稻秸秆生物质板材的强度, 采用拉伸试验对其进行力学性能试验分析。每个板制作 4 个拉伸试验片, 其尺寸如图 3 所示^[8], 通过拉伸试验求出试验片的破坏应力 (σ), 以验证生物质板的力学性能。

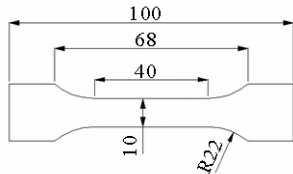


图 3 拉伸试验片尺寸
Figure 3 The size of tensile test

拉伸试验由自制材料性能试验机^[9]进行。该试

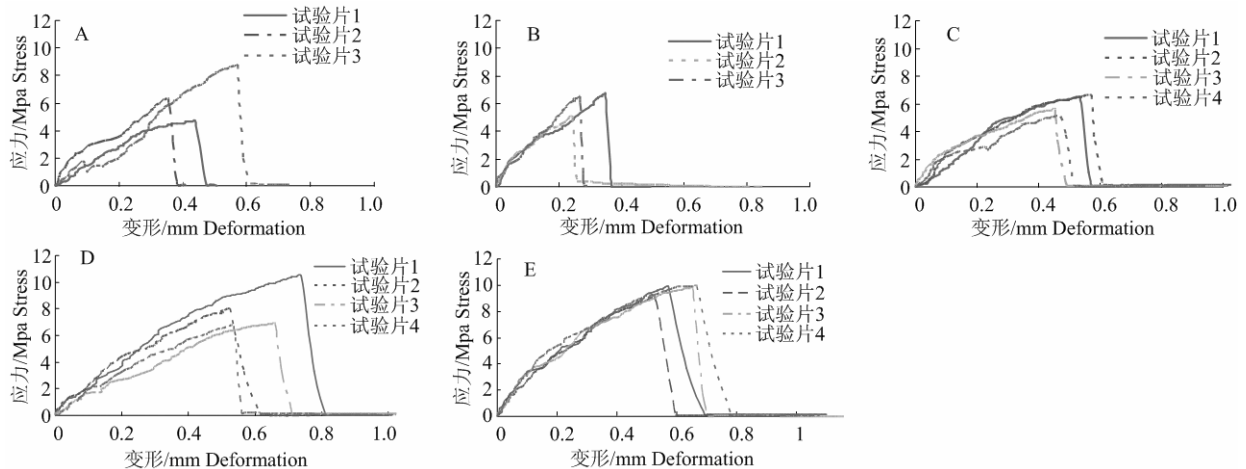


图 5 生物质板的拉伸破坏应力-变形曲线关系
Figure 5 The tensile stress-deformation curves of biomass board

由实验结果可得出: 从 A 板中切出 3 块试验片, 其拉伸试验的应力-变形曲线如图 5 (A) 所示。

验机将试验结果以电信号输出换算成负荷 (N) 和变形 (mm), 再利用公式 (1) 求出材料的破坏应力 (σ), 从而对试验结果进行分析。

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (1)$$

式中 σ 为破坏应力, Pa; P 为施加的负荷, N; A 为试验片的横截面积, mm^2 。

3 结果与分析

3.1 生物质板材制作结果分析

由本研究可知, 利用水稻秸秆, 在不添加任何化学黏合剂的情况下, 通过切碎、浸泡、磨解、热压成型工艺可制得生物质板材。图 4 为在最大压力为 2 MPa 情况下制得的生物质板材。

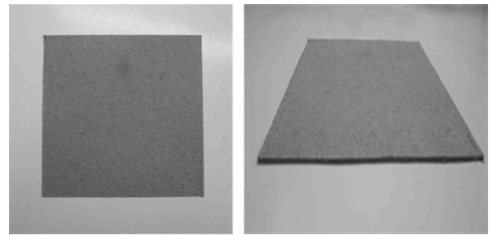


图 4 水稻秸秆生物质板材 (2 MPa)
Figure 4 Biomass boards of rice straws (2 MPa)

3.2 拉伸实验结果分析

分别对 A、B、C、D 和 E 等 5 块板的试验片进行拉伸试验, 其结果如图 5 所示。板 A 和板 B 各成功切出 3 片试验片, 板 C、D、E 各成功切出 4 片试验片。

在试验片受力拉伸时, 应力与变形呈非线性变化。试验片受到的应力随着拉伸变形的增大而增大。当

破坏应力继续增大时, 试验片被拉断, 应力达到最大值。然后应力迅速减小至零。试验中被拉断时的应力称为最大破坏应力。3 块试验片的最大破坏应力分别为 4.71、6.30 和 8.83 MPa。在应力从最大值降到零的过程中, 曲线呈一定的斜率。这是因为试验片发生断裂时, 是部分断裂, 在断裂处仍有极少部分纤维相互连接, 使板材在断裂后仍可承受很小的拉力, 随着变形的增加, 试验片处发生完全断裂, 应力至零。同时, 从其应力-变形关系图中可以看到 3 块试验片的应力-变形曲线的峰值不同。出现该现象的原因是生物质板材由天然纤维制成, 其纤维方向不可定, 所制成的板材其纤维的分布不规则, 导致整个板材不同部位所呈现强度有所差异, 这与金属材料的性质不同。

如图 5 (B)、5 (C)、5 (D)、5 (E) 所示, 分别为 B、C、D 和 E 板中所切出的试验片的拉伸破坏应力-变形曲线图, 其曲线变化趋势与 A 板试验片相似, 但每块板所切出的试验片的最大破坏应力不同。B 板的 3 块试验片的最大破坏应力为 6.73、5.03 和 6.50 MPa; C 板的 4 块试验片的最大破坏应力为 6.51、6.64、5.56 和 5.07 MPa; D 板的 4 块试验片的最大破坏应力为 10.45、8.01、6.86 和 6.71 MPa; E 板的 4 块试验片的最大破坏应力为 8.91、9.15、9.80 和 9.90 MPa。其原因也是由于纤维方向不可定, 造成生物质板材中纤维分布不规则, 导致板材的不同部位所呈现的最大强度不同。其应力比较结果如图 6 所示。

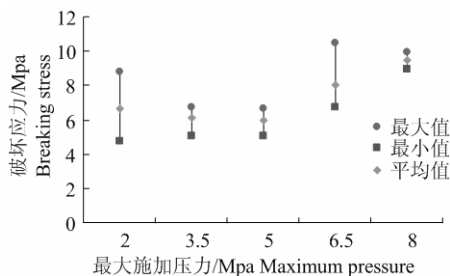


图 6 试验片最大破坏应力比较

Figure 6 Maximum rupture stress of test pieces

A 板破坏应力值变化范围为 4.71~8.82 MPa; B 板破坏应力值变化范围为 5.03~6.73 MPa; C 板破坏应力值范围为 5.07~6.64 MPa; D 板受到应力值范围为 6.71~10.45 MPa; E 板破坏应力值范围为 8.91~9.90 MPa, 其中, A、B、C 3 块板所承受的平均最

大破坏应力值较为接近, 分别为 6.61、6.09 和 5.94 MPa, D 板和 E 板所承受的平均最大破坏应力逐渐变大, D 板为 8.01 MPa, E 板最大, 为 9.44 MPa。

4 小结与讨论

利用水稻秸秆为原材料, 通过切碎、浸泡、磨解、热压成型 4 个工序, 成功地制作了生物质板材。其制作条件为: 最大施加压力分别为 2、3.5、5、6.5 和 8 MPa, 热压温度为 110°C, 热压时间为 2 h。

该生物质板材的拉伸破坏强度范围为 2.37~9.90 MPa, 从力学角度上看, 生物质板材可以代替部分塑料制品, 在制作地膜, 包装, 以及隔热保温方面有较广泛的应用前景。

生物质板材的整体制作工艺中, 没有添加任何的化学黏合剂或其他试剂, 因此, 在生物质板材废弃后, 可自然降解, 且完全可以直接还田再利用或造纸, 达到材料的可再生循环。

生物质板材属于新型复合材料, 具有价廉, 易得, 质轻, 无污染等优点, 有着较大市场潜力和发展前景, 但因为其由秸秆纤维制作, 加工过程中, 很难掌握纤维的分布方向, 因此造成了板材为非均质材料, 导致板材不同部位力学强度不同, 因此在成型步骤中对于纤维的均匀分布, 仍需进一步研究。

参考文献:

- [1] 李坚. 生物质复合材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 24-81.
- [2] 李十中. 生物质材料产业发展及其策略[J]. 产业透视, 2005(7): 50-52.
- [3] 赵一兵. 玉米秸秆板加工特性试验研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2005.
- [4] 王革华. 我国生物质能利用技术展望[J]. 农业工程学报, 1999, 15(4): 19-22.
- [5] 时君友, 汤芸芸. 改性生物质玉米淀粉压制稻秸秆人造板的研究[J]. 南京农业大学学报, 2011, 35(2): 127-130.
- [6] 刘军军, 何春霞. 水稻秸秆和淀粉基全降解装饰板的制备[J]. 农业工程学报, 2012, 28(6): 283-288.
- [7] Sun H, Wang H, Kito K, et al. Production of bio-board and its mechanical properties [J]. Technology of Environmental, 2010, 9: 34-40.
- [8] GB 6397-86, 金属拉伸试验试样[S].
- [9] Sun H, Wang H, Kito K, et al. Development of biomass material using the marine alga[J]. Information, 2007, 10(4):481-490.
- [10] GB-T 1931-2009 木材含水率测定方法 [S].