

造纸脱墨污泥脲醛树脂纤维板研究

刘贤淼¹, 江泽慧², 费本华¹, 任海青³, 傅峰³

1. 国家林业局北京林业机械研究所, 北京 100029
2. 国际竹藤网络中心, 北京 100102
3. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091

摘要 利用同步热分析研究脲醛树脂胶的热解特性。利用造纸厂脱墨污泥制造纤维板, 分析密度、施胶量、温度、时间对材料物理力学性能影响。结果表明, 热压温度在 110~200℃之间、 NH_4Cl 加入量为 0.5% 为宜。污泥纤维板的静曲强度为 1.99~18.33 MPa, 平均值为 8.21 MPa; 弹性模量为 0.46~3.22 GPa, 平均值为 1.57 GPa; 内结合强度为 1.58~3.15 MPa, 平均值为 2.25 MPa; 沸腾实验后内结合强度为 0.66~1.71 MPa, 平均值为 1.14 MPa; 24 h 吸水厚度膨胀率为 4.36%~7.69%, 平均值为 5.54%。极差分析密度、施胶量、温度、时间对材料各项性能影响不同, 但密度影响都是最大的。SAS 分析显示密度、施胶量、温度对材料各项性能的影响都是显著的。

关键词 造纸脱墨污泥; 纤维板; 同步热分析; 力学性能

中图分类号 TU58

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)19-0074-05

Study on Paper Deinking Sludge Fiberboard Using Urea Formaldehyde Resin

LIU Xianmiao¹, JIANG Zehui², FEI Benhua¹, REN Haiqing³, FU Feng³

1. Beijing Forestry Machinery Research Institute, State Forestry Administration, Beijing 100029, China
2. Research Institute of International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China
3. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

Abstract The pyrolysis properties of Urea Formaldehyde (UF) were studied by synchronization thermal analyzer. The paper deinking sludge was used as the main raw materials for paper sludge fiberboard. The influence of density, resin content, temperature, time on mechanical properties of paper deinking sludge fiberboard was investigated. The results show that the suitable hot press temperature is 110~200℃. The suitable content of

NH_4Cl is 0.5%. The modulus of rupture of paper sludge fiberboard is 1.99~18.33 MPa, with an average value of 8.21 MPa. The modulus of elasticity of paper sludge fiberboard is 0.46~3.22 GPa, with an average value of 1.57 GPa. The internal bonding strength of paper sludge fiberboard is 1.58~3.15 MPa, with an average value of 2.25 MPa. The internal bonding strength after boiling and drying experiments of paper sludge fiberboard is 0.66~1.71 MPa, with an average value of 1.14 MPa. The thickness swelling rate of water absorption of paper sludge fiberboard is 4.36%~7.69%, with an average value of 5.54%. The density, resin content, temperature, time show different influences on mechanical properties of paper sludge fiberboard. The density has the maximum influence by range analysis. The influence of density, resin content and temperature on mechanical properties of paper sludge fiberboard is significant by SAS analysis.

Keywords paper deinking sludge; fiberboard; synchronization thermal analyzer; mechanical performance

0 引言

造纸术是中国古代的四大发明之一, 曾为人类文明进步做出了卓越贡献。随着现代造纸技术的不断进步, 各种纸的产量和质量都有很大提高。令人遗憾的是, 随着造纸工业的迅速发展, 造纸工业也成为中国污染环境的主要行业之一^[1]。

收稿日期: 2009-07-29

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD19B0706); 引进国际先进农业科学技术计划(948 计划)项目(2005-4-74)

作者简介: 刘贤淼, 博士后, 研究方向为木基复合材料, 电子信箱: liuxm206@163.com; 江泽慧(通信作者), 教授, 研究方向为木材科学与技术; 电子信箱: liuxm206@caf.ac.cn

根据目前中国的技术状况,造纸行业能达到污水排放标准,但现在的问题是随意丢弃污泥会产生二次污染。污泥的固体性质和生物性质决定了其处置的难度,无论何种处置方式,例如填埋、焚烧、投海等,都存在着二次污染、耗费能源和处置空间的问题。另一方面,随着生活水平的日益提高,建筑装饰市场和家具制造业对人造板需求的增长速度越来越快。据最新资料统计,2008 年中国的人造板产量达到 9 409.45 万 m³,其中纤维板产量达 2 906.56 万 m³。与此同时,人造板工业的快速发展所面临的最主要的问题就是原料的供应问题。原材料成本占人造板总成本的 55%~65%,近 3 年来以木材为主要生产原料的人造板企业越来越感受到原料成本快速上涨的压力^[2]。目前,脲醛树脂胶黏剂占纤维板用胶量的 90%以上,占木材加工业胶黏剂总消耗量的 60%多,是胶黏剂中用量最大的品种^[3]。因此笔者利用造纸厂脱墨污泥为原料,以脲醛树脂为胶黏剂制造纤维板,目的是解决造纸行业产生的大量污泥的处理问题,使废料得以再生利用,减少环境污染,也为生产人造板开辟了广泛的原料来源,既属于人造板的生产领域,又属于造纸业的环保领域,具有保护生态环境、节约使用木材的双重意义。

1 材料与方法

1.1 材料和处理

1) 造纸脱墨污泥

取自安徽马鞍山山鹰纸业股份有限公司的污泥脱水车间。运回后置于 5℃左右冷库中保存,随用随取。测得湿污泥含水率为 72.70%;干污泥有机物含量为 49.85%;pH 值为 6.6;干污泥纤维含量为 34.09%;污泥灰分中 Ca²⁺等重金属离子含量低于国家标准 GB 4284-84《农用污泥中污染物控制标准》。将造纸污泥在 105℃烘到绝干,再用自制电磨机磨成细小颗粒。其中,5~10 目的占 30%,10~20 目的占 35%,20~40 目的占 30%,40 目以下的细粉占 5%。使用前再次将备用粉末在 105℃烘到绝干装入密封袋一天内用完,使用时候的含水率约为 3%~5%。

2) 脲醛树脂胶

取自张家港荣丰木业有限公司。固含约 50%,黏度 80~90 mPa·s(25℃),游离醛低于 0.2%,pH 值 7.2~7.5。

1.2 实验设备

热压机:XLB 型平板硫化机,用于污泥纤维板热压。电子天平:LP-502 型,用于实验过程中称重。微机控制电子万能试验机:CMT 6104 型,用于污泥纤维板力学性能测试。同步热分析仪:STA 409(德国耐驰公司),用于脲醛树脂胶同步热分析。烘箱:DHG-9203A 型,用于干燥污泥。大型磨粉机:自制,用于干燥污泥的磨粉。

1.3 实验方法

1.3.1 脲醛树脂同步热分析

脲醛树脂胶样品为液体,升温速度 20℃/min,保护气为氮气。

1.3.2 纤维板制造方法

厚度规控制厚度 10 mm,幅面 300 mm×300 mm,单位压力 1 MPa,施胶方式为直接拌入。重点考查 4 个工艺参数:密度、施胶量、温度和时间。根据前期研究,每个工艺参数取 3 个水平(表 1)。采用 L₉(3⁴)正交实验设计(表 2),每个条件重复一次。

表 1 纤维板制造的工艺因子和水平
 Table 1 Variable factors and levels of making fiberboard

水平	密度/(g·cm ⁻³)	施胶量/%	温度/℃	时间/min
1	0.8	12	120	4
2	1.0	15	150	6
3	1.2	18	180	8

表 2 正交实验设计
 Table 2 The orthogonal design

序号	密度/(g·cm ⁻³)	施胶量/%	温度/℃	时间/min
1	0.8(1)	12(1)	120(1)	4(1)
2	0.8(1)	15(2)	150(2)	6(2)
3	0.8(1)	18(3)	180(3)	8(3)
4	1.0(2)	12(1)	150(2)	8(3)
5	1.0(2)	15(2)	180(3)	4(1)
6	1.0(2)	18(3)	120(1)	6(2)
7	1.2(3)	12(1)	180(3)	6(2)
8	1.2(3)	15(2)	120(1)	8(3)
9	1.2(3)	18(3)	150(2)	4(1)

1.3.3 纤维板评价指标和方法

按照国家标准 GB-T 17657-1999《纤维板及饰面纤维板理化性能试验方法》测试静曲强度(MOR)、弹性模量(MOE)、沸腾实验后内结合强度(IBb)、24 h 吸水厚度膨胀率(TS)、内结合强度(IB)、沸腾实验后内结合强度(IBb)。板材放置 72~96 h 后开始测试,此时含水率为 7%~8%。采用极差、方差分析方法研究各工艺参数对材料性能影响的显著性;使用 SAS 统计软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 脲醛树脂同步热分析

纯脲醛树脂同步热分析(TG-DSC)结果如图 1 所示。固化剂加入量对脲醛树脂胶同步热分析影响如图 2 所示,分别是加入 0.5%和 1%NH₄Cl 固化剂时的情形。

从图 1 可以看出,纯脲醛树脂胶在 100℃表现为轻微的吸热,但并没有出现吸热峰,这是因为脲醛树脂胶经过低温干燥,仅有少量水分蒸发,从 TG 看出质量损失也不明显。在 135℃出现一个放热峰,150℃出现一个吸热峰,表明脲醛树脂胶开始固化,即羟甲基的相互缩合以及羟甲基与胺基上的氢

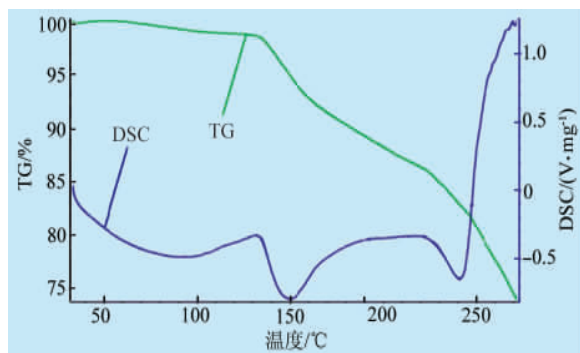


图 1 脲醛树脂胶 TG-DSC 曲线

Fig. 1 Curve of TG–DSC for UF resin

相互缩合形成亚甲基键和醚键,使分子链增长、交联,随着温度升高亚甲基醚键向更稳定的亚甲基键转换^[4],同时大量小分子物质析出,质量开始明显下降,250℃以后逐渐炭化分解。从图2看出,与纯脲醛树脂胶情况相似,但放热峰出现时温度明显降低,加入0.5% NH_4Cl 时出现在108℃,加入1.0% NH_4Cl 时出现在115℃,同时吸热峰出现时温度明显升高,大约在185℃。其原因是 NH_4Cl 的加入,能与UF中的羟甲基反应,形成6次甲基四胺、盐酸和水,从而降低了脲醛树脂胶的

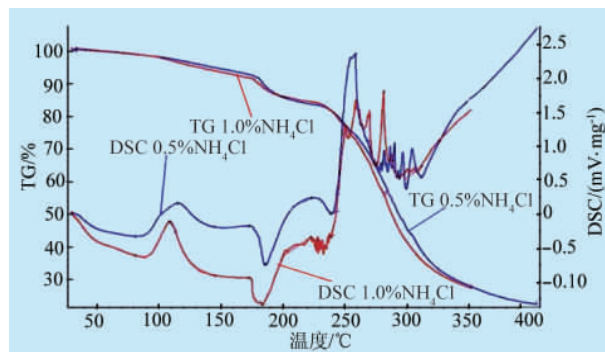


图 2 固化剂加入量对脲醛树脂胶影响

Fig. 2 Effect of addition of NH_4Cl on UF resin

pH 值,使其固化速度加快^[5-6];在 200℃以上开始大量分解,质量减少。因此,可以认为热压温度在 110~200℃为宜。固化剂的加入有利于脲醛树脂胶的固化,但加入 0.5%NH₄Cl 与 1.0% NH₄Cl 差别不大。因此,选择加入 0.5%NH₄Cl,加入量按树脂 100%计。

2.2 纤维板各项性能

纤维板各项性能测试结果见表 3, 极差分析见表 4, 方差和显著性分析见表 5。

表 3 纤维板性能测试结果

Table 3 Testing results of the quality of fiberboard

序号	密度/(g·cm ⁻³)	含水率/%	MOR/MPa	MOE/GPa	IBb/MPa	TS/%
1	0.82	7.78	1.99	0.46	1.58	0.66
2	0.81	7.55	3.05	0.75	1.97	0.95
3	0.82	7.61	2.93	0.55	1.33	0.68
4	1.03	7.45	7.28	1.37	2.42	0.97
5	1.02	7.78	4.63	1.10	1.93	1.15
6	1.02	7.81	12.00	1.91	2.66	1.48
7	1.22	7.70	9.53	2.03	2.30	1.06
8	1.23	7.71	14.18	2.78	2.93	1.61
9	1.22	7.88	18.33	3.22	3.15	1.71
平均值	1.02	7.70	8.21	1.57	2.25	1.14

表 4 纤维板性能极差分析

Table 4 Range analysis of the quality of fiberboard

工艺参数	水平	MOR/MPa	MOE/GPa	IB/MPa	IBb/MPa	TS/%
密度/(g·cm ⁻³)	1	-2.69	-0.98	-0.64	-0.42	-1.49
	2	-1.37	-0.10	0.19	0.03	0.41
	3	4.06	1.09	0.45	0.39	1.08
	极差	6.75	2.07	1.09	0.81	2.57
施胶量/%	1	-1.41	-0.33	-0.31	-0.16	0.59
	2	0.54	0.08	0.05	-0.10	0.01
	3	0.87	0.25	0.26	0.26	-0.60
	极差	2.28	0.57	0.57	0.42	1.18
温度/℃	1	0.63	0.01	0.05	0.17	-0.17
	2	0.65	0.09	0.18	0.13	-0.18
	3	-1.28	-0.10	-0.23	-0.30	0.35
	极差	1.94	0.20	0.41	0.47	0.53
时间/min	1	0.77	0.03	0.06	-0.02	-0.21
	2	-0.89	-0.08	-0.12	0.00	0.03
	3	0.12	0.06	0.05	0.02	0.18
	极差	1.66	0.14	0.18	0.04	0.40

下降^[10]。随时间增加,MOR 呈现先降低后上升趋势。可能的原因是由于污泥导热系数高,随着时间增加有利于板子中水分的缓慢析出,保证芯层达到所需温度^[11],胶黏剂固化完全,这有利于 MOR 提高;但同时脲醛树脂胶随着时间增加也开始分解,因此时间过长不利于 MOR 提高。

工艺参数对材料 MOE 影响顺序从大到小依次为:密度、施胶量、温度和时间。密度、施胶量和温度对材料 MOE 影响非常显著,但时间几乎没有影响。随着密度和施胶量的增大,材料 MOE 呈上升趋势;温度增大,材料 MOE 先上升后下降。其原因与工艺参数对 MOR 影响相同。

工艺参数对材料 IB 影响顺序从大到小依次为:密度、温度、施胶量和时间。密度、施胶量和温度对材料 IB 影响非常显著,但时间几乎没有影响。随着密度和施胶量的增大,材料 IB 呈上升趋势;温度增大,材料 IB 先上升后下降。其原因与工艺参数对 MOR 影响相同。

工艺参数对材料 IBb 影响顺序从大到小依次为:密度、温度、施胶量和时间。密度、施胶量和温度对材料 IBb 影响非常显著,但时间几乎没有影响。随着密度和施胶量的增大,材料 IBb 呈上升趋势;温度增大,材料 IBb 先上升后下降。其原因与工艺参数对 MOR 影响相同。

工艺参数对材料 TS 影响顺序从大到小依次为:密度、施胶量、温度和时间。密度、施胶量和温度对材料 TS 影响非常显著,但时间影响很小。随着密度和施胶量的增大,材料 TS 呈下降趋势;温度增大,材料 TS 略有下降后上升。其原因与工艺参数对 MOR 影响相同。

3 结论

1) 由脲醛树脂的同步热分析可知,热压温度在 110~200℃之间为宜;NH₄Cl 固化剂加入量为 0.5%即可。污泥纤维板 MOR 为 1.99~18.33 MPa,平均值为 8.21 MPa;MOE 为 0.46~3.22 GPa,平均值为 1.57 GPa;IB 为 1.58~3.15 MPa,平均值为 2.25 MPa;IBb 为 0.66~1.71 MPa,平均值为 1.14 MPa;24 h TS 为 4.36%~7.69%,平均值为 5.54%。

2) 工艺参数对材料 MOR、MOE 和 TS 影响顺序从大到小依次为:密度、施胶量、温度和时间。工艺参数对材料 IB 和 IBb 影响顺序从大到小依次为:密度、温度、施胶量和时间。密度、施胶量和温度对材料各指标影响非常显著,但时间几乎没有影响。其中密度影响都是最大的。

3) 所制得的纤维板其内结合强度、沸腾实验后内结合强度、吸水厚度膨胀率都能达到《国家中密度纤维板标准》所规定的室内型纤维板标准。但抗弯曲强度和弹性模量未能到底国家标准,还需要下一步研究以增强纤维板的抗弯曲强度。

参考文献 (References)

- [1] 江泽慧. 中国林业工程[M]. 济南: 济南出版社, 2002: 412~419.
Jiang Zehui. China forestry engineering [M]. Jinan: Jinan Press, 2002: 412~419.

- [2] 夏灵芝. 推动我国人造板生产企业成本上升的因素分析[J]. 中国人造板, 2008, 15(6): 7~8.
Xia Lingzhi. China Wood-Based Panels, 2008, 15(6): 7~8.
- [3] 邓艳文, 傅和青, 张小平, 等. 木材用脲醛树脂胶黏剂研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(11): 36~38.
Deng Yanwen, Fu Heqing, Zhang Xiaoping, et al. China Adhesives, 2005, 14(11): 36~38.
- [4] 刘若工. 应用 DSC 方法对脲醛树脂氯化铵固化反应的研究[J]. 木材工业, 1989, 3(3): 8~12.
Liu Ruogong. China Wood Industry, 1989, 3(3): 8~12.
- [5] 李建章, 李文军, 周文瑞, 等. 脲醛树脂固化机理及其应用 [J]. 北京林业大学学报, 2007, 29(4): 90~94.
Li Jianzhang, Li Wenjun, Zhou Wenrui, et al. Journal of Beijing Forestry University, 2007, 29(4): 90~94.
- [6] 张洋, 华毓坤. 麦秸与胶粘剂之间的热反应研究 [J]. 福建林学院学报, 2002, 22(1): 56~60.
Zhang Yang, Hua Yukun. Journal of Fujian College of Forestry, 2002, 22(1): 56~60.
- [7] 张德荣, 母军, 王洪滨, 等. 杂交狼尾草制造刨花板工艺研究 [J]. 北京林业大学学报, 2008, 30(3): 136~139.
Zhang Derong, Mu Jun, Wang Hongbin, et al. Journal of Beijing Forestry University, 2008, 30(3): 136~139.
- [8] 侯祝强. 木材导热系数的研究[J]. 林业科学, 1992, 28(2): 153~160.
Hou Zhuqiang. Wood Scientia Silvae Sinicae, 1992, 28(2): 153~160.
- [9] 张海峰, 葛新石, 叶宏. 含湿土壤的热物理性质研究 [J]. 太阳能学报, 2006, 27(10): 1069~1072.
Zhang Haifeng, Ge Xinshi, Ye Hong. Acta Energetica Solaris Sinica, 2006, 27(10): 1069~1072.
- [10] 王正, 赵行志, 郭文静. 回收塑料-木材纤维复合材料的工艺及性能 [J]. 北京林业大学学报, 2005, 27(1): 1~5.
Wang Zheng, Zhao Xingzhi, Guo Wenjing. Journal of Beijing Forestry University, 2005, 27(1): 1~5.
- [11] 任强, 李建章, 鹿振友. 木纤维/岩棉纤维复合材料的研究 [J]. 北京林业大学学报, 2007, 29(2): 161~164.
Ren Qiang, Li Jianzhang, Lu Zhenyou. Journal of Beijing Forestry University, 2007, 29(2): 161~164.

(责任编辑 王芷)

《科技导报》“书评”栏目征稿

“书评”栏目由《中华读书报》“书评周刊”主编王洪波先生主持,发表图书评论文章,被评论的图书以高级科普、学术专著及科学文化图书为主,兼顾科学精神、科学方法、科技哲学、科学人文、科学家传记、经典科学著作、科学通俗读物、科学道德等内容的图书。欢迎投稿,择优刊登。每篇书评以 2 100 字左右为宜,需配书影,并含书名、作者、出版单位、出版年份、定价等信息。栏目责任编辑:陈广仁;投稿邮箱:chenguangren@cast.org.cn。