

专题报告二

甲醛对人造板胶黏剂生产和质量的影响

弗雷德里克·瑞兹, 张华民

(庄信万丰福茂(北京)贸易有限公司, 北京 100028)

摘要: 为满足市场对人造板产品高品质、低排放的要求, 人造板产品质量标准日趋严格。从原材料甲醛控制人造板生产用胶黏剂的质量至关重要。对比分析了甲醛的主要生产技术, 提出可通过使用高浓度甲醛溶液、控制甲醛溶液中的甲醇含量、保持甲醛溶液的质量稳定、使用脲醛预缩液(UFC)来生产高品质人造板胶黏剂用甲醛。

关键词: 甲醛; 铁钼法; 胶黏剂; 质量

中图分类号: TQ430.4 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654 (2016) 02-0062-03

Effect of Formaldehyde on Production and Quality of Adhesives for Wood-based Panels

Fredrik Rietz, ZHANG Hua-min

(Johnson Matthey Formox, Beijing 100028, China)

众所周知, 作为人造板生产的重要组成成分, 胶黏剂的作用对最终产品的质量至关重要, 而胶黏剂制备的原料质量及合成工艺参数均会影响其性能, 甲醛的质量就是其中最重要的因素之一。

目前甲醛的生产工艺主要有: 铁钼催化剂法和银催化剂法。不同生产工艺制备的甲醛, 在甲醛浓度、甲醇含量、甲酸含量及质量一致性等方面存在一定差异, 均对胶黏剂的质量有重要影响。此外, 不同的甲醛生产技术, 还影响到胶黏剂生产的其他工艺因素, 如蒸汽的生产和使用, 以及生产过程中是否生产脲醛预缩液(UFC)等。笔者将重点讨论甲醛产品的质量参数及其对胶黏剂生产和质量的影响, 并对分析两种催化剂法的差异, 旨在为甲醛和胶黏剂生产厂家提供参考。

1 全球甲醛主产区的人造板用甲醛产能概况

2015 年全球主要甲醛产区及用于人造板行业的甲醛产能, 如图 1 所示。

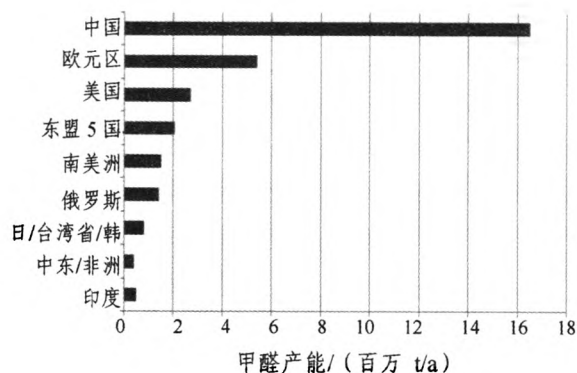


图 1 2015 年全球主要甲醛产区的人造板用甲醛产能
Fig.1 Formaldehyde productivity for wood-based panel in main producing areas during 2015

2015 年全球用于人造板行业的甲醛产能约 3 200 万 t/年, 设备开工率约 80%。中国甲醛总产能约 3 700 万 t/年, 总体来讲, 产能过剩。虽然最近 5 年平均开工率仅 65%, 但年平均增长率仍有 5%, 预计总产量 2 500 万 t/年, 其中用于人造板胶黏剂生产的甲醛占 50%以上。

中国的甲醛产能非常分散, 大约有 600 家甲醛生产商, 800 套生产装置, 其中约 350 套装置的产能超过 5 万 t/年, 大多数厂家采用银法工艺。

收稿日期: 2015-12-23; 修改日期: 2015-02-24

作者简介: 弗雷德里克·瑞兹 (1966—), 男, 庄信万丰福茂 (北京) 贸易有限公司全球市场经理。

2015 年全球甲醛消费量预计达到 4 500 万 t, 其中人造板行业, 如刨花板(PB)、定向刨花板(OSB)、中密度纤维板(MDF)和胶合板等产品的甲醛消费量, 预计达 2 300~2 500 万 t, 约占全部甲醛消费量的 50%以上。醛类胶中, 脲醛树脂胶的占比最大, 约 75%, 酚醛树脂胶约占 15%。

2 甲醛对醛类胶生产和质量的影响

2.1 甲醛浓度

1) 使用高浓度甲醛制备的胶黏剂固含量更高, 可节约运输和存储的成本。在欧洲, 运输胶黏剂的固含量通常为 65%。即使是用于 MDF 的胶黏剂, 固含量也为 65%, 板材生产时用水稀释后再使用。

2) 使用高浓度甲醛制备的胶黏剂无需或很少需要蒸馏, 从而节省了蒸汽耗量, 并缩短了每批次胶黏剂的生产时间, 可提高生产效率, 降低成本。例如, 生产 MDF 用胶黏剂, 通常使用 50%浓度的甲醛溶液制备。对于芯层纤维用胶, 甚至使用 55%浓度的甲醛进行制备。即便如此, 仍然需要蒸发水分。如若使用现在普遍采用的 37%的甲醛, 则蒸发量非常高。

3) 使用高浓度甲醛制备胶黏剂的含水量较低, 胶的固化速率加快。此外, 胶黏剂的活性亦较高, 可缩短人造板生产过程的压板时间, 从而提高板材生产效率。

2.2 甲醇含量

甲醛生产过程中, 由于甲醇不能完全地转化为甲醛, 故甲醛溶液中往往含有一定量的残留甲醇, 不仅影响甲醛的得率, 而且在制胶过程中, 由于甲醇与甲醛和尿素均不产生强键结合, 部分甲醇在蒸馏时会进入馏份中, 在板材热压时, 甲醇最终将以强挥发性有机物的形式排放进入大气, 是 VOC 污染源之一。许多国家已对这种排放的监管日益重视, 因此, 甲醛中甲醇的残留越低越好。

2.3 甲酸含量

甲醛生产过程中, 部分甲醛不可避免地被氧化生成甲酸。制胶时, 甲酸可对反应起催化作用, 使反应难以控制。制胶生产中可通过加入碱调节 pH 值, 消除甲酸的影响, 大多数制胶工艺中均使用 NaOH。甲酸含量高, NaOH 消耗量大。

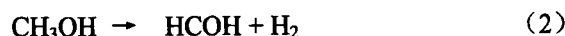
在制胶过程中, 甲醛中甲酸含量的变化对生产的影响更大。若遇停电或装置因维修而停车, 停车前后巨大的温差导致银催化剂床出现裂缝, 致使甲酸含量出现一至两天的剧烈波动, 直至裂缝在重结晶后愈合。这些变化将影响反应器中胶黏剂的冷凝特性, 故而影响到板材的固化特性。

需要说明的是, 甲醛在储存过程中, 与空气长时间接触, 被氧化生成甲酸, 故甲酸含量将不断升高。为确保进入胶黏剂反应釜的甲醛中甲酸浓度恒定, 甲醛的存储管理十分重要, 最好即产即用, 避免储存。

3 甲醛常用生产工艺特点对比

目前, 人造板胶黏剂用甲醛的生产工艺主要有: 铁钼催化剂法(Formox™或类似的技术)和银催化剂法。从全球范围的技术发展来看, 铁钼催化剂法生产的甲醛市场份额在不断扩大。

银催化剂法涉及两个反应: 氧化(1)和脱水(2), 所选的银催化剂温度和银晶体状态, 决定了通过氧化和脱水生成甲醛的量; 铁钼催化剂法生产甲醛只涉及一个氧化反应(3)。



两种催化剂法的特点:

1) 甲醛浓度

与银法相比, 铁钼法更容易生产出高浓度甲醛。这是由于银法是甲醇过量法, 铁钼法是空气过量法, 工艺气流量大, 气量平衡能力强, 可以脱除更多的水分。

2) 甲醇含量

铁钼法生产的甲醛中, 甲醇残留一般为 0.4%~1.0%; 银法残留为 0.8%~2.8%甚至更高。如上所述, 银法是甲醇过量法, 过量的甲醇不能被完成转化; 而铁钼法是空气过量法, 得率更高, 且从源头上解决了残留甲醇对大气的污染问题。

3) 甲酸含量及其稳定性

银法生产的甲醛(未经净化处理)中, 甲酸含量一般为 100 ppm, 铁钼法生产的甲醛中, 甲酸含量通常为 200 ppm, 这两种工艺甲酸的含量均较低,

不会影响到后续的胶黏剂生产和性能。此外,在制胶过程中,还可通过调节 pH 值,完全消除甲酸的影响。

为确保甲酸含量的稳定,采用银法甲醛制胶时,需对各批次甲醛的甲酸含量进行测定分析,根据结果进行适当的调整;而铁钼法生产的甲醛,尽管其甲酸含量略高但含量稳定,即使是生产设备短暂的停车,其甲酸的含量也不会波动。

4) 质量参数

胶黏剂质量稳定是确保板材品质的关键。整个制胶过程中原料、工艺及储存尽可能地保持一致,产品的质量参数变化才越少。其中,保证甲醛质量的稳定是关键。

银法生产甲醛时,随着催化剂使用时间的延长,银晶体和反应温度也随之发生变化,主反应(1)和(2)的比例发生变化。另外,实际副反应也在变化,这些均为生产工艺本身无法控制的因素;而铁钼法生产甲醛时反应均一,不受生产因素变化的影响,也不受停车的影响,生产出的甲醛质量稳定,从根本上保证了胶黏剂产品的一致性。

5) 蒸汽再利用

生成甲醛的反应为放热反应,可产出蒸汽。MDF生产厂的精磨和纤维干燥需大量的蒸汽,所需蒸汽的压力在 12 kg ~ 14 kg 之间,而制胶装置和板材厂之间的蒸汽管道存在压降,故甲醛装置的蒸汽输出压力通常要求 16 kg 左右,以确保板材厂获得所需的蒸汽压力。

由于高达 700 °C 的银催化剂冷却困难,银法工艺的多数反应釜通常只能产出 10 kg 以下的低压蒸汽。尽管尾气焚烧炉可以产出高压蒸汽,但产量太小而无实际输出价值;铁钼法可提供 16 kg 以上的蒸汽,而且生产的甲醛浓度高,制胶过程用汽量少,

所产生的蒸汽几乎可以全部输出至 MDF 车间供生产线使用。

6) 脲醛预缩液(UFC)

目前,UFC 主要应用于三聚氰胺或苯酚浸渍胶的生产。因为环境温度下,高浓度的 UFC 很稳定,比甲醛更便于处理、储存和运输,因此,UFC 的应用亦将日益普遍。

银法工艺由于无法脱除大量的水分,故无法实现 UFC 的连续生产;铁钼法可以连续生产 UFC,从而满足部分厂家使用 UFC 生产板材用胶的技术要求。以笔者公司生产的 JM Formox 铁钼法甲醛溶液为例,其指标可达到:

- 浓度 45%~57%;
 - 残留甲醇含量 0.3%~1.0% (以 37%甲醛溶液计);
 - 甲酸含量<300 ppm (以 37%甲醛溶液计)。
- JM Formox 铁钼法脲醛预缩液(UFC85)指标:
- 残留甲醇含量<0.2%;
 - pH 值 7~8.5;
 - 缓冲能力<15 mL;
 - 黏度 200~250 mPa·s (25 °C)。

4 结语

1) 通过使用高浓度甲醛溶液、控制甲醛溶液中的甲醇含量、保持甲醛溶液的质量稳定、使用脲醛预缩液(UFC),可生产高品质人造板胶黏剂,提高人造板生产效率、产品性能,降低成本。

2) 铁钼催化剂法生产的甲醛浓度高、残留甲醇少,甲酸含量稳定、产品性能不受停车影响,并可输出蒸汽,从而提高生产效率,也可根据需要生产脲醛预缩液 UFC。

(责任编辑 姜征、劳万里)

(上接第 61 页)

依据我国胶合板市场需求,借鉴发达国家的经验,制定产品质量等级标准,对产品质量等级进行准确、清晰地划分,引领企业研发新工艺并引入先进生产设备,提升产品品质,从而实现我国胶合板产业的转型升级。

参考文献:

- [1] 芬兰劳特公司,陆特(上海)机械有限公司. 海外发达国家胶合板现状及发展趋势[J]. 中国人造板, 2015, 22(6): 11-13.
- [2] 芬兰劳特公司,陆特(上海)机械有限公司. 中外胶合板用途现状比较及未来发展趋势分析[J]. 中国人造板, 2015, 22(11): 8-10, 14.

(责任编辑 姜征、劳万里)