

利用石膏处理纤维板生产废水的初步研究*

张 奕

(中国林科院木材工业研究所)

一、前言

纤维板湿法生产中会排出大量废水,这种废水虽然毒性不是很大,但水的化学耗氧量和生化耗氧量都很高,因而给环境带来了很大的危害。

石膏是一种无机胶凝材料,其主要成分是半水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)。它是由天然石膏石或

者化学工业的副产品二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)经煅烧脱水而成的。它具有吸水重新凝固成石膏石之性能而被广泛应用为建筑材料。理论上,1个单位重量的石膏所需要的水化水(常以水膏比表示)仅为0.186,但是由于工艺的限制,即使是半干法生产石膏刨花板,尚需水膏比0.40,而普通湿法工艺生产纸面石膏板通常为0.60—0.70,生产石膏隔墙板时达到0.90—1.00。因此石膏制品的生产要添加大量的水,而过剩的水分将在以后的工序中重新蒸发除去。若将纤维板废水加入于石膏,生产石膏制品,就有可能达到彻底清除废水的目的。

二、原料及方法

原料。废水取自联邦德国Homanit GmbH & Co. KG, Herzberg纤维板厂,在其生产线上安有废水循环使用设备,生产1吨板仅排放2吨废水。水呈黑色,过滤剩余物中没有废纤维,只含少量砂粒。主要原料是云杉。石膏来源于Gipswerk Niedersachsen GmbH, Fa. Roddewig, Osterode, 系炒制石膏。缓凝剂Reterdan P由Chemischen Fabrik Grunau GmbH生产。促凝剂是 K_2SO_4 ,化学纯。木纤维由Hornitex Werk, Gehr. Kunne-meyer GmbH & KG, Horn-Bad Meinberg提供,树种主要也是云杉。木刨花是由欧洲云杉(*Picea abies* Karst.)通过盘式刨片机和鼓式打磨机制成的。刨花的名义长度是8mm,名义厚度是0.2mm。

水化时间的测定和石膏试件的制作。用1100g石膏粉按标准稠度0.59根据DIN1168第二部分一次制

成三个石膏试件,同时用剩余的石膏浆料通过热电偶和温度记录仪记录其水化过程中的温度变化,所得温度时间曲线如图1所示。我们将温度升高速度达到 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时定为水化开始,从石膏加入水中到水化开始这段时间为诱导期^[4]。温度达到顶点时为水化终点,两者之差为水化期。缓凝剂、促凝剂和木纤维则是根据其其与石膏重量比首先加入水中并使其均化,然后将石膏直接加入其中搅拌。

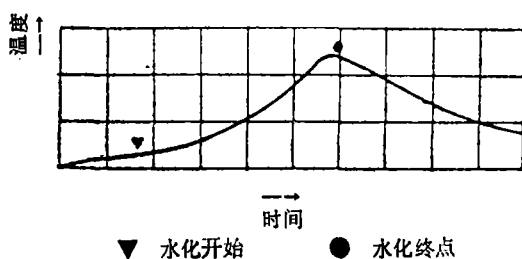


图1 石膏水化温度时间曲线

石膏刨花板的制造。石膏刨花板是按照半干法工艺制造的。从石膏加入湿刨花至搅拌结束时间控制为30秒,至加压开始的时间为7分钟。石膏刨花板的水化过程同样以热电偶和温度记录仪加以控制,在温度达到顶点以后保压10分钟后卸板。随即测定板边四个点的厚度,在 40°C 烘箱中存放24小时后,再测板厚,计算出回弹率,以其平均值代表板子的回弹率。板子幅面为 $500 \times 400\text{mm}$,名义厚度12mm,名义密度 $1150\text{kg}/\text{m}^3$,水膏比 $W = 0.40$,水膏比 $x = 0.25$ 。每个配比1块板。

试件的截取及强度测试。石膏试件的抗折强度和抗压强度是按DIN1168第二部分测定;石膏刨花板则是按DIN52362测定其静曲强度,同时也获得了弹性模量。石膏刨花板每块板取10块静曲强度试件。

三、试验结果和分析

1. 废水对石膏水化性能和强度的影响。由表

●本文是作者在联邦德国弗劳恩夫木材研究所工作期间的部分工作。该所无机材料室主任Lempfer博士给予了大力支持,特此致谢。

1 可以看出, 废水使石膏水化开始时间推迟10分钟, 而且使石膏水化期时间也延长了16.4分钟, 同时也导致强度下降12%。这可能是由于木材水抽提

物引起的。
2. 促凝剂的调节作用。促凝剂可以调节和补偿因废水引起的缓凝作用。表 2 所列的结果表明,

表1 添加废水情况下石膏的水化性能和其凝固体的强度

水	水化开始 时间 t_b (min)	水化终点 时间 t_e (min)	水化期时间 $t_e - t_b$ (min)	石膏试件密度 (g/cm ³)	抗折强度 (N/mm ²)	抗压强度 (N/mm ²)
蒸馏水	3.0	25.1	22.1	1.147	4.99	13.92
废水	13.0	51.5	38.5	1.172	4.37	12.29

表2 添加溶有K₂SO₄的废水情况下石膏的水化性能和其凝固体的强度

K ₂ SO ₄ 添加量 (%)	水化开始 时间 t_b (min)	水化终点 时间 t_e (min)	水化期时间 $t_e - t_b$ (min)	石膏试件密度 (g/cm ³)	抗折强度 (N/mm ²)	抗压强度 (N/mm ²)
—	13.0	51.5	38.5	1.172	4.37	12.29
0.05	12.0	45.2	33.2	1.167	4.25	11.30
0.20	6.0	35.0	29.0	1.163	4.00	10.71
0.50	3.0	24.2	21.2	1.163	3.67	9.74
1.00	3.0	15.0	12.0	1.166	3.62	8.96

随着K₂SO₄的添加, 水化开始时间、终点时间和水化期时间均能重新缩短, 但同时又导致了强度的继续下降。当添加量为石膏重量的0.50%, 石膏的水化特征就几乎恢复到了原始状态, 但抗折强度与原始值相比降低了26%, 抗压强度下降了23%, 所幸的是它们仍远远高于D1N1168的要求(抗折强度2.5 N/mm²)。

3. 木纤维对石膏水化和强度的影响。按照一般的增强理论, 石膏体中的木纤维应该能够起到一

定的增强作用。由此推测, 废水中的木纤维也会起增强作用。但表 3 的试验结果恰恰与之相反。木纤维的加入对石膏的整个水化过程几乎没有产生影响, 却使抗折和抗压强度下降。这表明了木纤维的加入没有改变石膏体的微观晶体结构, 因此导致强度下降的原因可能在于试件密度的下降, 或者木纤维与石膏体的结合不佳反而使石膏基体的结构受到影响。

4. 废水和缓凝剂产生的综合效果。在石膏刨

表3 废水含有的木纤维对石膏水化性能及其凝固体强度的影响

木纤维添加量 (%)	水化开始 时间 t_b (min)	水化终点 时间 t_e (min)	水化期时间 $t_e - t_b$ (min)	石膏试件密度 (g/cm ³)	抗折强度 (N/mm ²)	抗压强度 (N/mm ²)
—	13.0	51.5	38.5	1.172	4.37	12.29
0.2	14.0	52.6	38.6	1.164	4.33	10.88
0.5	14.0	52.0	38.0	1.162	3.71	11.91
1.0	14.0	52.0	38.0	1.161	4.10	11.16
1.5	14.0	52.2	38.2	1.156	3.33	10.31

花板生产中, 通常为了调节石膏的凝固时间, 便于生产控制而需要添加一定量的缓凝剂。纤维板废水的缓凝效果是十分有限的, 为此, 我们设计了与商用缓凝剂混合使用的工艺途径, 试验结果见表 4 所示。在达到同样的缓凝效果时, 与废水混合后的 Retardan P 的使用量比在蒸馏水中可以减少一半, 也就是说废水使缓凝剂的缓凝效果提高了一倍,

并且由缓凝造成的强度损失也十分接近。但是由于废水的存在, Retardan P 的添加没有能象蒸馏水情况下一样使石膏的水化期时间缩短, 而几乎保持恒定, 这意味着Retardan P 的加入没有改变石膏在废水中的结晶速度。

5. 废水对石膏刨花板水化时间和性能的作用。在本试验中木刨花的含水率为17%, 刨花含水

表4 缓凝剂溶于废水中对石膏产生的缓凝作用和对其凝固体强度的影响

水	Retardan 添加量	水化开始 时间 t_b		水化终点 时间 t_e		水化期时间		石膏试件 密度		抗折强度		抗压强度	
	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)	(g/cm ³)	(%)	(N/mm ²)	(%)	(N/mm ²)	(%)
蒸馏水**	—	3.0	100	21.0	100	19.0	100	1.153	100	5.16	100	13.87	100
蒸馏水	0.02	10.2	340	37.0	176	26.8	141	1.160	101	5.01	97	13.86	100
	0.04	29.9	997	54.8	261	24.9	131	1.175	102	4.27	83	11.86	86
	0.06	54.7	1823	78.3	373	23.6	124	1.198	104	4.15	80	11.16	80
	0.08	82.0	2733	102.9	490	20.9	110	1.220	106	3.72	72	10.33	74
蒸馏水**	—	3.0	100	25.1	100	22.1	100	1.147	100	4.99	100	13.92	100
废水	—	13.0	433	51.5	205	38.5	174	1.172	102	4.37	88	12.29	88
	0.01	22.0	733	60.8	242	38.8	176	1.177	103	4.13	83	11.99	86
	0.02	38.7	1290	76.8	306	38.1	172	1.190	104	3.88	78	10.61	76
	0.03	60.0	2000	97.2	387	37.2	168	1.206	105	4.06	81	10.58	76
	0.04	77.2	2573	115.0	458	37.8	171	1.218	106	3.56	71	12.20	88

* 与空白试验比较的相对值

** 空白试验

率的变异将直接影响废水的加入量。结果见表5所示。如同对石膏浆料一样，废水的加入也增强了

Retardan P 的缓凝效果，它可以使Retardan P 的用量减少25%。显然这种作用要比对石膏浆料低一

表5 用废水制成的石膏刨花板之性能

水	Retardan 添加量	水化终点 时间	板子密度		板厚*	回弹率	静曲强度		弹性模量	
	(%)	(min)	$\bar{x}$ (g/cm ³)	V (%)	(mm)	(%)	$\bar{x}$ (N/mm ²)	V (%)	$\bar{x}$ (N/mm ²)	V (%)
自来 水	0.02	50	1.109	3.6	11.84	0.02	6.23	20.9	3296	19.6
	0.04	79	1.130	1.4	11.95	0.40	7.40	6.9	3755	4.1
	0.06	102	1.120	4.0	11.87	0.17	6.42	17.5	3416	14.0
废 水	0.02	66	1.110	7.3	11.78	0.34	7.10	22.9	3381	19.1
	0.03	79	1.114	7.9	11.74	0.31	6.20	23.7	3217	22.5
	0.04	94	1.103	4.0	11.76	0.34	6.54	17.2	3231	1.11

$\bar{x}$ = 平均值

V = 变异系数

* 卸压后立即测定的厚度

半，这可能是因为刨花中原有的水分减少了废水加入量的结果。废水量的加入既不影响石膏刨花板的外观，又不损害其性能，并且静曲强度和弹性模量均不随缓凝剂Retardan P 添加量的变化而变化。

四、结论

1. 纤维板废水会缓凝石膏浆料，但也会引起石膏体强度的少量下降。

2. K_2SO_4 可以补偿废水产生的缓凝作用，但会导致强度的继续下降，不过石膏体强度仍能远远高于DIN1168的要求。

3. 废水可以加强缓凝剂Retardan P 的缓凝

作用，而且效果较好。

4. 废水中木纤维的存在对石膏的水化过程没有产生影响，但对石膏体的强度有轻微的损害。

5. 废水加入石膏刨花板能起到缓凝剂的作用，但对板子的性能没有影响。

因此，这种石膏废水处理法在技术上是可行的，它可以通过二条工艺途径来加以实现：

(1) 将废水加入纸面石膏板，石膏纤维板和石膏隔墙板等湿法工艺生产线中；

(2) 将废水作为缓凝剂应用于整个石膏工业中，例如半干法缓凝工艺生产的石膏刨花板中，达到取代或部分取代商用缓凝剂的目的。