

利用纤维板生产中废水提取物制造 木材胶粘剂的研究

王 正

(中国林科院木材工业研究所)

摘要 利用纤维板生产中废水提取物与过量甲醛(甲醛溶液与粉状废水提取物的重量比为1~5:1)在酸性条件下可制成纤维板废水提取物-甲醛复合体,此种复合体反应液中的过量甲醛再用尿素或苯酚吸收,从而制成尿素(或苯酚)改性纤维板废液胶。采用上述二步法制成的改性纤维板废液胶可节省化工原料20%以上,用此种胶压制的人造板各项物理及力学指标达到采用纯化工原料胶所具有的水平。

关键词 纤维板废水;提取物;胶粘剂

长期以来,我国为彻底清除纤维板废水对环境的污染曾进行了大量治理技术的研究和推广工作。但是,根据多年来的推广情况看,单纯的治理技术很难被我国相当多的生产厂家所接受。有些工厂即使采用了一些比较好的治理技术(投资、运行成本及治理效果都比较满意)但在运行了一段时间之后即不能坚持正常运转甚至停止使用。其原因除了一些管理方面的因素以外,还有一个很重要的原因,就是没有经济效益。因此,废水的综合利用将是从根本上解决纤维板废水对环境造成的危害的关键。“利用纤维板生产中废水提取物制造木材胶粘剂”的设想就是在此情况下提出来的。

根据对纤维板废水中固体物质的化学成分分析结果,它主要是木素及半纤维素物质^[1,2]。经过超滤等提纯处理后,得到的废水提取物主要是木素-半纤维素复合体^[3]。从化学结构上看,木素及半纤维素物质都有潜在的利用前景(利用不同的制造工艺,木素及半纤维素都可用于木材胶粘剂的制造)。本文主要讨论木素制胶的合成工艺。

国内外利用木素制造木材胶粘剂的研究已有大量文献^[4],但主要是对造纸工业副产物的利用,迄今尚未见到对于利用纤维板废水提取物中的木素制造木材胶粘剂的研究报道。由于木素的分子结构很复杂,不同原料来源、不同制造工艺得到的木素,其结构和性质差异很大。因此,使用纤维板废水提取物与造纸木素在制造木材胶粘剂时,其制造工艺当有一定差别。

材料及试验方法

一、材料

1.山东省胶南县纤维板厂热压废水的超滤截留液。其主要成分为马尾松木素-半纤维素复合体^[1]。

2.湖北省远安县木材综合制材厂纤维板热压废水超滤截留液。该厂主要原料为桉木,废水中固体物的主要成分未测。

3.尿素(工业级);甲醛(36%~37%,工业级);苯酚(工业级);酸性及碱性催化剂。

二、试验方法

本文于1990年8月17日收到。

本文承王培元、王金林先生审改,卢学良、董景华、史广兴、刘文亮、佟静诸先生给以大力帮助,特此致谢。

1. 废水提取物的制备

将上述超滤截留液(固体含量18~20%) 在100℃烘箱中烘干或用蒸发池蒸干, 然后粉碎并通过60目筛后待用。

2. 废液胶的制备

(1) 废水提取物反应性的测定

取提取物粉10g, 加37%甲醛溶液30ml, 搅拌到完全溶解。然后分别加入酸性或碱性催化剂, 在常温下放置24小时后, 取样测定胶的固化性能。同时取提取物粉与水的混合物在相同的反应条件下做对照。

(2) 废水提取物-甲醛复合体的制备

取提取物粉350g, 加37%的甲醛溶液600ml, 再加酸性或碱性催化剂, 在90~95℃条件下搅拌反应2小时, 冷却至40℃后放入瓶中待用。

(3) 改性废液胶的制备

将上述木素-甲醛复合体溶液的pH值调至碱性, 按预定的摩尔比加入尿素(或苯酚)并在一定的工艺条件下与未反应甲醛继续反应成改性废液胶。

中型试验在1立方米容积的反应罐中进行。(2), (3) 二步一次连续完成。

3. 废水提取物-甲醛复合体中甲醛反应程度的测定

定量称取固体物含量为A的提取物粉 $W_1(g)$, 加37%甲醛溶液 $W_2(g)$ 及催化剂 $W_3(g)$ 。在容器中回流搅拌反应3hr., 然后定量取混合液在100℃烘箱中烘至恒重。测出绝干固体含量 C_2 。根据反应前后固体含量的差值, 可计算出甲醛与提取物的反应程度(同时取水代替甲醛溶液按相同程序反应做空白)。

甲醛反应量

$$B = (C_2 - C_1) / C_3 \times 100\%$$

式中: C_1 —反应前提取物在反应液中的浓度(%);

C_2 —反应后复合体在反应液中的浓度(%);

C_3 —反应前反应液中甲醛浓度(%)。

4. 废液胶游离甲醛等指标的测定按I.Y224—238—83方法进行。由于此种胶粘剂色泽较深, 在游离甲醛测定时用电位滴定代替常规滴定。

5. 复合体压制胶合板试验

(1) 单板 表板树种为水曲柳或椴木, 厚度1.2mm; 芯板树种为马尾松, 厚度3.6mm(三层)。

(2) 施胶量 350~400g/m²(双面)。

(3) 陈放 开口陈放2小时, 闭合陈放24小时。

(4) 压板工艺140℃, 10min, 1.0MPa。

6. 尿素改性废液胶压制胶合板试验

椴木三合板, 单板厚度1.2mm; 施胶量350~400g/m²(双面), 压板工艺与普通脲醛胶三合板工艺相同。

7. 胶层强度测定按标准方法进行。其中复合体胶层按Ⅳ类、尿素改性胶胶层按Ⅱ类胶合板测定。

结果与讨论

一、废水提取物与甲醛的反应性

废水提取物分别在碱性及酸性催化下与甲醛反应, 然后在100℃条件下固化。发现碱性条件下形成的复合体固化膜固化性不好。其具体表现为形成的固化层强度低, 在冷水中固化层即能溶解。而酸性催化剂催化反应形成的固化层用冷水浸泡18个小时后胶层不溶解, 胶层硬度也比前者高。

由于甲醛溶液在未加废水提取物的情况下烘干时完全蒸发, 而废水提取物在没有甲醛存在的条件下烘干其固体物含量基本上不变。当废水提取物与甲醛反应后, 固体含量明显增加。增加量的多少可表示提取物对甲醛的反应程度。测定结果见表1。

表1的数据表明, 在酸性条件下反应后固体含量增加的幅度大大高于碱性条件。这说明在酸性条件下甲醛与废水提取物的反应量大大高于碱性条件。将表1中1#, 2#, 3#样品固化后放入冷水中浸泡(>10hr.)发

表1 废水提取物与甲醛的反应程度

编号	固体含量(%)		甲醛反应量(%)	说 明
	反应前	反应后		
1	34.3	32.6	—	气干提取物粉加水
2	36.9	46.8	44.2	提取物粉加甲醛, 酸催化
3	56.3	59.7	24.2	提取物粉加甲醛, 碱催化

现: 1#样品在水中几乎完全溶解, 2#样品完全不溶, 3#样品则发生部分溶解。

从阔叶树材(栎木)纤维板废水提取物与甲醛的反应实验中也得到相同结果: 酸性条件及过量甲醛存在条件下, 阔叶树材废水提取物同样与甲醛形成坚硬不溶体。已经知道, 针叶树材中木素主要由愈疮木基丙烷结构单元构成, 并有少量的对羟基苯丙烷结构单元; 阔叶树材中木素主要由紫丁香基与愈疮木基丙烷结构单元构成, 也有少量对羟基苯丙烷结构单元^[6]。因此, 一般认为利用针叶树材木素制胶的可能性更大一些^[4]。

在本研究中, 利用阔叶树材纤维板废水提取物与甲醛反应得到与针叶树材为原料的废水提取物十分相近的结果, 其主要原因是:

1. 采用酸性反应条件

一般认为^[4, 6], 木素与甲醛在酸性条件下反应性比碱性条件要好。在本研究中也证实了这一点。Klashorst^[6]证实: 在酸性条件下, 甲醛与木素结构单元中的2, 6-位(木素酚羟基邻位)活泼氢发生取代反应, 而在碱性条件下甲醛则与木素结构单元中的3, 5-位活泼氢(酚羟基邻位)反应。由于木素中(特别是阔叶树材木素中)3, 5-位活泼氢很少(被其他基团取代), 而无论是针叶还是阔叶树材中木素结构单元的2, 6-位活

泼氢并未被取代。因此, 在酸性条件下木素的反应性一般都高于碱性条件。该反应条件也可减少因树种差异造成的对木素反应性的不良影响。碱木素(硫酸盐木素)制成的胶粘剂在酸性条件下一般不稳定或有沉淀析出^[4], 而本研究所采用的原料没有出现这种情况。

2. 过量甲醛与木素反应

考虑到木素分子量大, 活性点少(相对于苯酚)及苯环上取代基空间位阻的影响导致其对甲醛的反应能力大大低于尿素或苯酚。因此, 在制备改性废液胶时应避免将反应活性高的物质与反应活性低的木素同时加入。否则木素很可能难于与甲醛反应而只起填料作用。另外, 为减少空间位阻的影响, 甲醛必须过量时应尽量在反应液中保持较高的甲醛浓度。本研究是通过将粉状废水提取物直接溶解在甲醛中来达到这一要求。

二、废水提取物-甲醛复合体压制胶合板试验

表2为复合体物质压制的三层胶合板的胶合强度(按Ⅳ类胶合板标准测定)。

从表2的数据中可以看出, 用此种复合体胶粘剂压制的胶合板已具有一定的干强度。对于此种复合体能否达到Ⅳ类或Ⅱ类胶粘剂水平, 尚需进一步研究。

三、改性纤维板废液胶研制情况与发展前景

尽管直接使用复合体为木材粘合剂尚有大量工作要做, 用尿素(或苯酚)改性的纤维板废液胶用于某些产品的小试及中试表明该胶已达到或接近了实用水平。

表2 废水提取物-甲醛复合体压板结果

胶合强度 (MPa)	批 次	1批	2批	3批	平均	说 明
编 号						
A-1		0.89	1.23	0.90	1.02	酸性反应, 热压后未堆放
A-2		1.83	1.64	1.15	1.55	酸性反应, 热压后堆放一周
C-3		0.96	0.77	1.04	0.92	碱性反应酸固化, 热压后堆放一周

从以上讨论中可知,提取物与甲醛的反应是在甲醛过量的情况下进行的。反应后的溶液中大约还有60%左右的甲醛处于游离状态。进一步按一定的摩尔比加入尿素(或苯酚)使之与过量的游离甲醛反应制成纤维板废液胶,其游离甲醛含量可降至8%以下。

用尿素改性的纤维板废液胶先后进行了压制刨花板、胶合板的探索性小试及压制夹板门的生产性中试,都得到较好的结果。此种胶压制的刨花板有较好的内胶合强度(~1.0MPa),其他指标均达到一级品标准。

用此种改性废液胶压制的胶合板(楸木3层,3mm)平均胶合强度达到1.4MPa以上,木破率80%以上(按Ⅱ类胶合板胶合强度测试)。

用此种改性废液胶压制的夹板门已进行了生产性中试。湖北远安木材综合制材厂利用柞木原料的纤维板废水提取物制成的改性废液胶共压制门板500扇以上,质量达到厂规定的指标要求。

在上述改性纤维板废液胶中,废水提取物含量占胶固体含量的20~40%。其中制造胶合板及夹板门用的改性废液胶中,提取物含量为胶粘剂固体含量的22%,可以看出,此种胶粘剂对节省价格昂贵的化工原料、降低人造板用胶粘剂的生产成本潜力很大。更

重要的是将这种有害于环境的物质综合利用将会产生更为明显的社会、环境效益。

结 论

1.从纤维板热压废水中制取的废水提取物可在一定工艺条件下与甲醛发生聚合反应,生成不溶解的固体。

2.采用二步法制造改性纤维板废液胶可以用于人造板生产,降低胶粘剂的制造成本。据初步估算,每吨提取物的售价即使以低于尿素的价格售出也会给治理工厂带来一定的经济收益。因此对双方(治理厂,使用提取物用户)都可带来较明显的经济收益。

(责任编辑 袁东岩)

参考文献

- [1] 王正, 1985, 湿法纤维板生产中采用热压水循环工艺引起粘板问题的探讨, 林产工业, (1) 19.
- [2] 王正, 1986, 纤维板生产废水在封闭循环过程中水质变化机理的初步研究, 林产工业, (5) 9.
- [3] 王正, 刘汝江, 1987, 超过滤法处理纤维板热压废水, 林产工业, (1) 20.
- [4] 赵临五等, 1986, 利用工业木素做木材胶粘剂的现状和展望, 林产化学与工业, (2) 1.
- [5] 陈国符, 郭义明, 1980, 植物纤维化学, 轻工出版社.
- [6] G. H. Van Der klashorst, et al., 1986, Polymerization of lignin model compounds with formaldehyde in acidic aqueous medium, J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2143—2169.

A study on an adhesive derived from extractive of waste water in hardboard production

Wang Zheng

(The Inst. of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract In acidic condition, the extractive from waste water in hardboard production reacts with extra amount of formaldehyde at 1-5:1 (formaldehyde: solid extractive, based on weight) to prepare extractive-formaldehyde complex, then urea or phenol is added into the solution of this complex and reacts with unreacted formaldehyde to form a new adhesive system.

This adhesive system can be used in making wood-based panels and more than 20% production cost savings can be made without any harmful to the properties of panels.

Keywords Adhesive; Extractive; Waste water; Hardboard