

· 研究报告——生物质材料 ·

竹长条加工剩余物制备重组竹材的应用技术研究

孙恩惠^{1,2}, 孙丰文^{2*}

(1. 江苏省农业科学院 农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014;
2. 南京林业大学 竹材工程研究中心, 江苏 南京 210037)

摘 要:选取竹长条加工剩余物为原料,采用平衡区组正交试验,分析了施胶量、碱处理时间、热压压力以及热压时间对重组竹材各项性能指标的影响规律,得出较佳胶合工艺参数。为了得到更好质量的板材,在此基础上改进了其它因素的影响,如预压压力、时间、含水率以及板材幅面。试验表明:施胶量为 8.5%,碱处理时间 15 h,热压时间为 18 min 的前提下,增大热压压力,提高预压压力、时间及板材规格,重组材各项性能均大有改进。在不去除青黄的前提下通过对竹长条加工剩余物进行改性处理,经过优化的产品静曲强度及弹性模量符合国家标准,不仅充分利用了竹材资源且可以降低经济成本,同时也为新型的木工胶黏剂的推广提供相关依据。

关键词:竹长条加工剩余物;重组竹材;热压工艺;性能检测

中图分类号:TQ35

文献标识码:A

文章编号:1673-5854(2012)04-0011-06

Application Technology of Recombinant Material Prepared by Processed Remainder of Bamboo Strip

SUN En-hui^{1,2}, SUN Feng-wen²

(1. Institute of Agricultural Resource and Environmental Sciences, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. Bamboo Engineering Research Center, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract:In order to make full use of resources, the processed remainder of bamboo strip was selected as raw material. The effects of glue-spreading, processing time with alkali, hot-pressing pressure and time on the performance of reconstituted-bamboo were investigated. Some better parameters were obtained. In order to get better board, the influence of others factors, i. e. pre-stressed, time, moisture content and specification etc. were improved. The results showed that the properties of reconstituted-bamboo were greatly improved while increasing hot-pressing pressure, pre-stressed, preset-time and specification. The pre-condition is glue-spreading 8.5%, processing time with alkali 15 h and hot-pressing time 18 min. The static bending strength and modulus of elasticity can meet national standards through the modification of bamboo strip processing residues without the qinghuang removed. This method can make full use of bamboo resources and reduce the economic cost. It also provides evidence to promote new wood adhesives.

Key words:processed remainder of bamboo strip;recompounded-bamboo;hot-pressing technology;performance test

竹子是森林资源的重要组成部分,分布广、生长快、可再生能力强、用途广泛、经济价值高。我国是世界竹子生产中心,竹林面积居世界第一位,根据第四次森林资源普查结果,我国现有竹林面积 379.08 万 hm^2 ,主要分布在我国南方 17 个省市^[1]。但是在竹材加工过程中,产生大量加工剩余物。据统计^[2-4],在竹地板、竹胶合板及竹制日用品生产中,竹材利用率低于 40%。近 60% 以上的竹材在加工过程中变成加工剩余物,大部分作为燃料被焚烧,不仅浪费资源,同时又污染环境。过去利用竹长条加工

收稿日期:2012-03-12

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK 2006522);江西省科技攻关项目(050005)

作者简介:孙恩惠(1984-),女,安徽宿州人,研究实习员,硕士;研究方向:农林业废弃物资源化利用与木材胶黏剂研究;联系电话:15050525155;E-mail:muhehome@gmail.com

* 通讯作者:孙丰文(1967-),博士,研究员;研究方向:木材胶黏剂和竹木塑复合材料;E-mail:sunfw2188@vip.sohu.com。

剩余物开展的利用方法主要有:直接压制成成型燃料,将其压缩成棒状或颗粒状且质地坚硬的成型物^[5];通过物理或化学法制造竹炭^[68];将生物质材料进行能源转化利用,对生物质材料(加工剩余物)进行裂解、液化、气化和燃烧等转化^[9-14];利用加工剩余物制造人造板开展综合利用。上述各种利用方法和途径,有的生产工艺不成熟;有的技术难度大、短期内难以实现技术上重大突破,暂时还不能工业化利用;有的经济效益不好。南京林业大学人造板研究室及浙江省林科院^[15-17]等利用我国竹材资源丰富的优势,确定利用竹材压制重组竹材的研究方向,对重组竹材生产工艺进行初步研究,探讨了竹材软化工艺、疏解方式、施胶量及施胶方式、竹纤维束水洗与否、胶种及胶的浓度、热压温度、热压压力和热压时间对重组竹材性能的影响。于文吉等^[18]以南方的小径竹材为原料研究小径竹重组结构材制造工艺,重点探讨了重组竹结构材的密度,浸胶后竹束的干燥温度,去青与不去青和刚竹、淡竹、慈竹、雷竹这些不同竹种对重组竹结构材物理力学性能的影响,并分析了用自行竹材压轧疏解机对小径竹疏解的原理,为高效利用小径竹提供制造理论依据。

但是由于一般的胶黏剂对竹青竹黄的润湿性非常差,难于胶合,因此竹材工业利用多数需去除竹青竹黄,造成竹材资源的极大浪费。为了将竹材加工剩余物以及小径竹资源充分利用,对其进行综合开发应用研究,这在竹材加工企业已成为非常关注的问题,制备重组竹材也是加工过程中的技术难题。本试验采用不去除青黄的竹长条加工剩余物,经碱液处理后,再浸胶,制备重组竹材,以充分利用资源。竹材加工剩余物的综合开发应用是一个值得研究的重要课题。

1 材料与方法

1.1 材料及设备

1.1.1 试验材料 竹长条加工剩余物,由安徽广德地板厂有限公司提供,4年生,含水率14%,材料为竹席加工剩余物,含有竹青竹黄。试验样品裁成长约400 mm的竹条,在103℃下干燥12 h,然后放入干燥器中备用;树脂胶黏剂:花生壳液化产物是由山东临沂三禾生物质有限公司提供,按照其生产工艺自制胶液。固体含量为39%,pH值10.85,黏度500 MPa·s。化学试剂:氢氧化钠,AR,上海化学试剂有限公司。

1.1.2 试验设备 F5H型恒温浴锅,上海申生科技有限公司;JD-6002B型电子天平,最大量程0.06 kg,分度值0.01 g;DJ-1型旋转黏度计,上海精纯仪器设备有限公司;MJW134型万能木工圆锯机,最大直径400 mm;QLB-D400×400×2型平板硫化机,总压力0.5 MN,上海第一橡胶机械厂;DHG-9240A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;YZ28型碾压机,生产能力200~300 kg/h,转速25 r/min,外型尺寸400 mm×600 mm×930 mm;CMT4304型万能力学试验机,最大试验力30 kN;美国Nicolet公司Nexus型红外光谱仪;荷兰FEI公司Quanta 200型环境扫描电子显微镜。

1.2 试验方法

1.2.1 试验方案 将所给竹材剪成合适的竹条,调配适当浓度的氢氧化钠溶液,在给定容器内浸泡竹条,一定时间后观察竹条颜色变化。竹材处理完成后,采用平衡区组正交试验 $L_9(3^4)^{[19]}$,分析施胶量、碱液处理时间、热压压力及热压时间对竹材剩余物重组材各项性能的影响规律,确定较优方案。在优化工艺条件下通过重复验证试验,检测竹材剩余物重组材的性能稳定性及可靠性。

1.2.2 花生壳胶黏剂的制备 将花生壳液化产物投入反应釜,加入一定量的甲醛(液化物和甲醛的质量比2.5:1)和水,搅拌均匀,升温至60℃,保温30~40 min,在30 min升温至85~90℃,保温40~50 min(20℃黏度测试500 MPa·s),降温至35℃放料,制备花生壳胶黏剂^[20]。

1.2.3 重组材的制备工艺 将一定量的气干竹长条剩余物,用自制的碾压机将其碾压至部分疏解成竹束,疏解后的竹束按照纵向呈松散状置于装有一定浓度的碱液贮存槽中润涨一定时间,取出且润洗表层。采用浸胶的施胶方式,考察碱液润涨时间、施胶量、热压时间及热压压力对重组材力学性能的影响。花生壳-甲醛胶黏剂,稀释浓度为7%~10%,润涨时间10~20 h,热压压力7.5~9.5 MPa,热压时间16~20 min。其中,每个水平重复3次,浸胶后的竹材需陈放30 min,再进行二次干燥,终含水率为10%左

右。组坯完成并置于模具中预压 20 min,再进行热压,用厚度规控制厚度。

1.2.4 性能测试及表征 树脂黏度、固含量、pH 值等指标均按照 GB/T 14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》进行检测;重组材的静曲强度 (Modulus of rupture, MOR) 等参数按照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能实验方法》及 GB/T 4897-1992 标准规定进行检测。重组材的吸水厚度膨胀率 (Thickness swelling rate, TSR) 参照按 GB/T 17657-1999 中 4.5 规定进行。采用快速检测方法,即将试样放入沸水浴锅内,沸水煮 4 h,检测吸水厚度膨胀率值的 90% 则为其吸水膨胀率。采用美国 Nicolet 公司 Nexus 型红外光谱仪测试竹材经过液碱润胀后的基团变化,其测试条件:以溴化钾作基质材料压片进行测试。0.5 mg 的原料粉末与 KBr 进行充分混合,在压机上 (压力 20 MPa) 压制成直径为 1.3 mm 的薄片,并进行抽真空处理使其处于干燥状态。扫描次数是 32,分辨率是 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ 的中红外区;并结合扫描电子显微镜 (SEM) 观察润胀情况,分析条件为:样品干燥粘台,经导电处理后电镜观察。记录不同放大倍数的微纤丝形态。涉及数据均运用 EXCEL、ORIGIN8.0 及 SPSS11.0 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 树脂性能的测定

表 1 列出了花生壳胶黏剂的各项性能,依据 GB/T 14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》中的酚醛树脂技术要求,其各项常规性能均能满足胶合要求。

2006 年开始花生壳苯酚液化工工艺及甲醛树脂胶黏剂的制备技术研究,并在 2007 年通过山东省科技厅组织的成果鉴定,树脂性能达到国际领先水平。与苯酚树脂相比,该树脂不仅苯酚、甲醛需用量少,产品毒性低,贮存稳定性长,具有较高的胶合强度,且其成本较低^[20]。

2.2 碱液润胀后的竹材 FT-IR 及 SEM 分析

从图 1 原竹材和图 2 碱液润胀竹材的 FT-IR 图谱分析可知,在 3427.05 cm^{-1} 处的羟基振动吸收峰变得尖而窄,润胀处理使得纤维素等组分的游离羟基充分暴露;而在 1739.56 、 1606.46 、 1506.21 和 1463.78 cm^{-1} 等波段峰强有所减弱,指纹区 925.71 、 873.64 、 796.49 、 649.92 cm^{-1} 波峰明显减弱,而这些主要是木质素的一些特征峰强,说明竹材经过碱液润胀之后,部分木质素脱出,导致木质素的特征峰由强变弱。

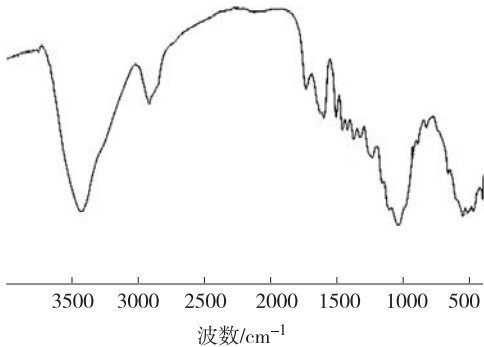


图 1 未处理竹粉红外光谱
Fig.1 FT-IR of unhandled bamboo powder

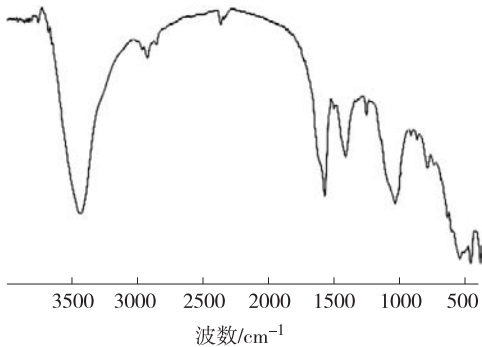


图 2 碱液润胀竹 4 h 后样品红外光谱
Fig.2 FT-IR of bamboo powder by lye up to 4 h

结合图 3 和图 4 SEM 扫描图可以看出,经过碱液润胀后,原有致密的竹材纤维表层变的比较松散,孔隙度增加,说明竹材经碱液润胀后,纤维间的作用力有一定程度的削弱,结晶区被破坏。

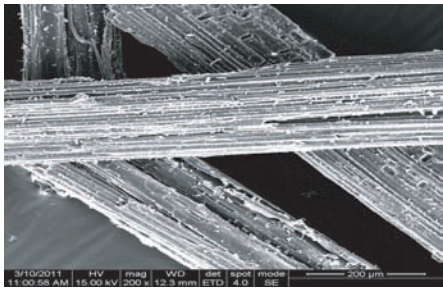


图 3 未处理竹材的 SEM 扫描图
Fig. 3 SEM of unhandled bamboo powder

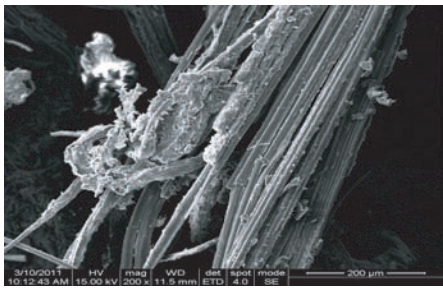


图 4 液碱润胀竹材 4 h 后 SEM 扫描图
Fig. 4 SEM of bamboo powder by lye up to 4 h

2.3 重组竹材的热压工艺优化

碱液处理后的竹条经沥干,于 103 ℃ 鼓风干燥箱中烘 1 ~ 2 h,用花生壳胶黏剂(17.5%)浸渍一定时间后,取出,陈放一定时间后,放入 60 ~ 70 ℃ 烘箱,至胶液自然条件下不流淌。组坯,单位压力 2 ~ 3 MPa 下预压 7 min 后在热压温度为 130 ℃ 条件下进行热压。以静曲强度为考察指标,采用 4 因素 3 水平的平衡区组正交试验,考察施胶量(A)、碱处理时间(B)、热压压力(C)和热压时间(D)对指标的影响,确定最佳的热压工艺。正交试验设计与结果分析见表 2,方差分析见表 3。

表 2 平衡区组正交试验设计及结果分析
Table 2 Orthogonal test design and result analysis

试验号 No.	A 施胶量/% glue content	B 碱处理时间/h processing time by lye	C 热压压力/MPa hot-pressing pressure	D 热压时间/min pressing time	静曲强度/MPa MOR	吸水膨胀率/% TSR
1	7	10	8.5	18	85.33	12.81
2	7	15	7.5	20	89.50	13.02
3	7	20	9.5	16	61.21	15.12
4	8.5	10	9.5	20	84.46	10.97
5	8.5	15	8.5	16	89.52	14.74
6	8.5	20	7.5	18	75.24	17.91
7	10	15	9.5	18	97.66	12.53
8	10	20	8.5	20	52.58	16.86
9	10	10	7.5	16	75.36	14.85
k_1	78.61	81.44	79.83	75.17		
k_2	82.83	92.00	75.61	85.78		
k_3	74.67	62.67	80.67	75.17		
极差 R	8.16	29.33	5.07	10.61		

表 3 方差分析
Table 3 Analysis of variance

差异来源 source of variation	自由度 degree of freedom	离差平方和 SS	均方 MS	F 值 F value	$F_{0.1}(2,2)$	显著性 significance
A	2	100.08	50.04	2.269		
B	2	1324.45	662.23	30.032		**
D	2	225.14	112.57	5.105	9.00	
误差项(C) error	2	1649.67	824.84			
总和 sum	8					

极差分析和方差分析的结果表明:碱处理时间对竹材剩余物重组材静曲强度的影响非常显著。各因素影响程度为碱处理时间(B)>热压时间(D)>施胶量(A)>热压压力(C),较好的热压工艺水平组合为 A₂B₂C₃D₂。即施胶量 8.5%,碱液润胀时间 15 h,热压压力 9.5 MPa,热压时间 18 min。

2.4 重组竹材静曲强度与处理因素间的关系

随着热压时间的延长,花生壳胶黏剂固化程度比较高,重组竹材与树脂间有较好的交联,在一定程

度上提高了静曲强度。但当继续延长重组竹材热压时间,静曲强度呈下降趋势,这可能是由于树脂固化过度,内部胶层脆化,产生较大的内应力,体积有所收缩,造成重组竹材静曲强度下降。竹材经过碱液润胀一定时间后打破了材料原有天然结构,纤维素结晶区被破坏,纤维素链间距增大,部分活性基团游离羟基裸露。当处理过后的竹材浸渍到含有高反应性基团的花生壳-甲醛树脂中,经热压天然纤维及树脂分子内外之间形成较好的网状交联,有较高的胶合强度,其静曲强度最高可达 97.66 MPa;若碱处理时间继续延长,会严重造成静曲强度下降,这是因为材料经过长时间的碱液处理,破坏天然纤维之间的作用力,造成纤维自身强度的严重削弱。

2.5 优化工艺条件下重组竹材的性能检测

设定重组竹材密度为 1000 ~ 1 200 kg/m³,厚度为 10 mm,采用优选后的胶合工艺,压制重组竹材进行重复性试验,即施胶量 8.5%,碱液处理时间 15 h。组坯,于单位压力 1.2 ~ 1.4 MPa 下预压 20 min 后热压,热压压力 9.5 MPa,热压时间 18 min。压制完成后的制品在常温条件下陈放 24 ~ 28 h。依据 GB/T 17657-1999、GB/T 4897-1992 中的规定检测各项物理力学性能,结果见表 4。其中每组数据平行试验 10 次,去掉最大值及最小值,取其算术平均值。

表 4 优化产品各项性能指标
Table 4 The performance indicators of products

产品 product	性能指标 performance indicators						
	吸水膨胀率/% TSR	密度 (kg·m ⁻³) density	含水率/% moisture content	静曲强度/MPa MOR		弹性模量/MPa modulus of elasticity	
				纵向	横向	纵向	横向
工业化 industrialized	7.7	1130	7.7	164.6	54.9	13000	5000
实验室 laboratory	5.82 5.42 ~ 8.20	1010 906 ~ 1214	6.88 6.97 ~ 7.59	122.1 118.2 ~ 135.98	51.3 48.9 ~ 54.4	11800 11665 ~ 12435	4000 3490 ~ 4529.6
优化 optimization	8.83 7.64 ~ 9.45	1168 1124 ~ 1192	8.3 7.02 ~ 9.62	110.5 105.53 ~ 145.06		13530.86 12025.5 ~ 14552.21	

经过优化处理工艺,大量的实验数据表明,竹长条加工剩余物经碱液润胀处理后浸渍热压重组竹材具备较好的力学性能,尤其是重组竹材的弹性模量,其最大值可达 14 552.21 MPa,吸水膨胀率有较大改善,在实验室制备出的重组竹材吸水率减少至 5.82%,远小于正交试验结果,产品性能提高。产品密度和含水率与工业化制品相当,符合工业化要求,重组竹材综合性能指标基本符合要求。

3 结 论

- 3.1 竹材经过一定浓度的碱液润胀处理使竹材纤维表层变化比较松散,孔隙度增加,结晶区部分破坏,有利于竹材的重组加工。
- 3.2 经过平衡区组正交试验结果分析,得到较合适的工艺参数为:施胶量 8.5%,碱润胀时间 15 h,热压压力 9.5 MPa,热压时间 18 min。优化工艺生产的重组竹材的力学性能达到工业化制品的要求,综合性能基本达标。
- 3.3 主要原材料是竹长条加工剩余物及小径竹材,利用率可达 90% 以上。原料来源广,不仅可以充分利用资源,且大大节省产品经济成本。因此利用竹材剩余物制备重组竹材具有较好的用途优势及应用价值。

参考文献:

[1] 吴叶青. 竹资源的深加工产品——竹纤维与竹炭制品[J]. 浙江林业科技,2002,22(4):7779.
[2] 杨楚藩. 对竹产业可持续发展问题的探讨[J]. 竹子研究汇刊,2000,19(3):7475.
[3] 聂涛. 江西省竹材建筑模板业的回顾与展望[J]. 竹子研究汇刊,2001,20(1):6871.

- [4] 郑睿贤. 毛竹工业利用技术分析[J]. 竹子研究汇刊, 1998, 17(3): 410.
- [5] 蒋剑春, 刘石彩. 林业剩余物制造颗粒成型燃料技术研究[J]. 林产化学与工业, 1999, 19(3): 2530.
- [6] 牟大庆. 微波辐射磷酸法制备竹材活性炭及表征[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(5): 115118.
- [7] 郑丹丹, 刘玉环. 竹废料开发利用研究[J]. 福建林业科技, 2005, 32(2): 153157.
- [8] 胡永煌. 竹炭、竹醋液生产技术与应用开发研究进展[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(3): 7983.
- [9] KURODA K, SAKAI K. Analysis of lignin by pyrolysis-gas chromatography (II). Effect of borosilicate glass fibers on pyrolysis product composition[J]. Makuzai Gakkaishi, 1993, 39(5): 584589.
- [10] KURODA K, DIMMEL D R. Effect of pyrofoil composition on pyrolysis of lignin[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 62: 259271.
- [11] 杨敏, 宋晓锐, 邓鹏飞, 等. 生物质的裂解及液化[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(4): 7781.
- [12] 傅深渊, 马灵飞, 李文殊. 竹材液化及竹材液化树脂胶的性能研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(3): 4246.
- [13] 孙丰文, 李小科. 竹材苯酚液化及胶黏剂制备工艺[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(6): 6570.
- [14] ARAI Kunio. Conversion of polymers and biomass to chemical intermediates with supercritical water[J]. Macromol Symp, 1998, 135: 205-214.
- [15] 汪孙国, 华毓坤. 软化工艺条件对竹材及其重组材性能的影响[J]. 南京林业大学学报, 1994, 18(1): 5762.
- [16] 汪孙国, 华毓坤. 重组竹制造工艺的研究[J]. 木材工业, 1991, 5(2): 1418.
- [17] 李琴, 汪奎宏, 华锡奇, 等. 重组竹生产工艺的初步研究[J]. 人造板通讯, 2001(7): 69.
- [18] 于文吉, 余善伦, 周月, 等. 小径竹重组结构材性能影响因子的研究[J]. 林产工业, 2006, 33(6): 2428.
- [19] 罗纯, 潘长缘. 穷举法寻找正交平衡区组设计[J]. 应用概率统计, 2011, 27(1): 315.
- [20] 张茜, 孙丰文, 贺磊, 等. 花生壳苯酚液化物-甲醛树脂胶用于集装箱底板试验[J]. 林业科技开发, 2009, 23(3): 8083.

· 行业信息 ·

国内生物质高温燃烧发电技术取得重大突破

由合肥工业大学主持研发的生物质成型与高温超临界燃烧发电锅炉技术,近日通过专家鉴定。据悉,这项技术大大提高了秸秆利用率,生物质能源大规模产业化问题将得到彻底解决。

目前,国内外对生物质能的利用方式主要有热解液化、气化和直燃发电。但传统方式容易产生结焦结渣现象,从而限制了生物质能源的有效利用。合肥工业大学研发的生物质成型燃料高温超临界燃烧发电技术,攻克了常温空气无焰燃烧和发电锅炉高温超临界燃烧两大技术难题。这项技术通过物体在超过自身放热所达到的温度条件下进行燃烧,实现生物质高效燃烧、低污染排放和锅炉高换热效率的目的。

日前,记者在安徽无为县张桥村的生物质成型燃料技术试验基地看到,合肥工业大学的科研人员首先将棉花、油菜、玉米的秸秆粉碎,在常温下压缩成2~3 cm长的圆柱形颗粒,再将这种密度大、易储运的颗粒送进高温超临界燃烧技术的锅炉用于发电。

合肥工业大学先进能源技术与装备研究所所长邢献军介绍,采用高温超临界燃烧技术,可使生物质燃烧温度达1 000℃以上,高出普通锅炉秸秆燃烧温度300℃左右,锅炉热效率达到92%以上,烟气排放优于国家排放标准,技术指标处于国际领先水平。

此外,科研人员采用的秸秆造粒技术可节省6~7倍的储运空间,解决了秸秆收集、运输、储藏、防火等技术难题。秸秆的收购价为每吨200元至240元,当地农民因此每亩可增收100多元。

中科院院士、中科院理化技术研究所研究员周远表示,这项技术处于国际领先水平,能很好地实现生物质高效循环利用,减少环境污染,增加农民收入。据测算,建设一座2×15兆瓦的生物质发电厂,每年可消耗25万吨秸秆,给农民带来收益5 000万元;可发电2.4亿千瓦时,减排二氧化碳22万吨,实现利税3 500万元。

(2012-05-03 新华网)