

热解油脲醛树脂固沙剂研究

邢靖晨 姚 娟 虞宇翔 陈 超 常建民*

(北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083)

摘 要 采用热解油、尿素和甲醛为主要原料,合成了一种新型热解油脲醛树脂(BUF)固沙剂。采用红外光谱(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)对 BUF 进行了微观结构表征,测试了固沙试样的抗风蚀性、保水性、抗压强度、有机质含量及种子萌发率,分析了不同浓度 BUF 固沙剂的固沙效果。结果表明,BUF 固沙剂能将沙土颗粒紧密粘结,形成较大团聚体结构。在 BUF 浓度为 8%的条件下,固沙试样的风蚀率达到 0.03%,保水率达到 62%,抗压强度达到 25mm,有机质含量达到 1.29%,种子萌发率达到 100%,能够满足实际应用要求。

关键词 固沙剂,热解油,脲醛树脂,固沙效果

Study on bio-oil urea-formaldehyde sand-fixing agent

Xing Jingchen Yao Juan Yu Yuxiang Chen Chao Chang Jianmin

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract A new-type sand-fixing agent was synthesised with pyrolysis oil, urea and formaldehyde as main raw materials. The microstructure of bio-oil urea-formaldehyde (BUF) resin was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). Wind erosion, water retention, compressive strength, organic matter content and seed germination of BUF were tested. Effects of BUF with different concentrations on sand fixation were analyzed. Results showed that the sand particles were closely bonded. BUF with concentrations of 8% met the requirements of practical application. Wind erosion resistance was 0.03%, water retention was 62%, compressive strength was up to 25mm, organic matter content was 1.29% and seed germination of the sand specimens was greatly improved which reached 100%.

Key words sand-fixing agent, bio-oil, urea-formaldehyde resin, sand fixation

固沙方法主要分为物理法、生物法和化学法。化学法因成本低、使用方便、可快速在松散沙土表面形成抗侵蚀固结层,成为近年的研究热点^[1]。脲醛树脂(UF)成本低廉,应用简单,含大量有机物,作为固沙材料的研究很早就有报道^[2-3]。由于 UF 亲水性差、黏度高和游离甲醛释放大等问题,影响了其作为固沙剂的应用。为了改性 UF 固沙剂,国内外学者围绕合成工艺与改性剂展开了研究,主要是在合成过程中增加磺化工艺,并添加成本较高的石化资源如苯酚、三聚氰胺等,制备磺化三聚氰胺脲醛树脂、尿素-苯酚-甲醛共缩聚树脂等固沙材料^[4-7]。上述改性方法虽能提高 UF 的固沙性能,但工艺复杂、价格高和环保性不够理想等。因此,利用可再生天然化合物作为 UF 固沙剂的改性剂将是重要的研究方向。

热解油作为农林生物质快速热解的主要产物,

成本低廉可再生,含大量活性化学组分,可替代传统化石资源用于合成树脂^[8-11]。热解油脲醛树脂(BUF)被用于替代传统胶粘剂生产人造板^[12-14],但尚未用于固沙。本研究首次将热解油用于改性固沙用脲醛树脂,热解油中含有大量的羟基、羧基等亲水基团和酚类化合物,可改善 UF 水溶性差、黏度大等缺点。热解油能与尿素反应产生稳定的酰胺和胺,成为有效的缓释氮肥^[15],热解油中的木质素,是一种含腐殖酸类物质,能够使肥料中的碳返回土壤中^[16]。因此,热解油具有提高 UF 固沙剂固沙性能的潜力。

本研究以热解油、尿素和甲醛为主要原料,合成了一种新型 BUF 固沙剂。测试了固沙试样的抗风蚀性、保水性、抗压强度、有机质含量及种子萌发率,分析了不同浓度 BUF 固沙剂的固沙效果。旨在开发一种成本低、环保性好和固沙效果突出的新型化

基金项目:北京市科技计划项目(Z161100001316004)

作者简介:邢靖晨(1993-),女,硕士,研究方向为木质复合材料与胶粘剂。

联系人:常建民(1955-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为林木生物质热转化。

学固沙材料。

1 实验部分

1.1 材料

落叶松热解油,实验室自制^[17];甲醛溶液(浓度 37%,分析纯),广东汕头市西陇化工厂有限公司;尿素、氢氧化钠(浓度 10%)、甲酸、氯化铵,均为分析纯,北京化工厂。

1.2 仪器

旋转黏度计(NDJ-5S 型),上海昌吉地质仪器有限公司;电子分析天平(BS124S 型)、酸度计(PB-10 型),德国赛多利斯公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Vertex70 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM,S-3400N 型),日本日立公司。

1.3 BUF 制备

将计量的尿素、热解油(加入量为尿素质量的 60%,wt,质量分数,下同)和甲醛溶液加入三口烧瓶中,开动搅拌器。调整混合物 pH=8.5,温度为 80℃,保持 50min。调整 pH=5,温度为 85℃,保持 45min。调整 pH=8,加入剩余热解油,温度降至 75℃,保持 30min。最后,在室温下制得 BUF。尿素与甲醛的摩尔配合比为 1:1.8。

1.4 固沙试样制备

取适量沙土颗粒于培养皿中,用水将树脂稀释成浓度为 2%、4%、6%、8% 和 10% 的溶液,加入氯化铵(树脂用量的 1%),搅拌均匀后以 2.5kg/m² 的用量喷洒在固沙试样表面。以塔克拉玛干沙漠为例,沙漠 1 月份平均气温在 -10℃ 左右,7 月份平均气温在 28℃ 左右,极端高温可达 40~50℃^[18-20],考虑白天施工、昼夜温差与全年多数月份温度,固沙试样固化温度设为 25℃,时间为 12h。

1.5 样品检测

1.5.1 抗风蚀性测试

取固沙试样,模拟自然风蚀,呈 30° 置于风机出风口,风速 12m/s,吹蚀 5min,测定剩余固沙试样质量,吹蚀前后固沙试样质量损失即为风蚀率。风蚀率计算见式(1)。

$$E = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, E 为风蚀率,%; c_1 为风蚀前固沙试样质量,g; c_2 为风蚀后固沙试样质量,g。

1.5.2 保水性测试

取固沙试样,喷洒等量蒸馏水,置于同样环境,每隔 1h 进行称重,以未喷洒固沙剂的沙子试样为空白

对照组。保水率计算见式(2)。

$$B = \frac{k_2 - k_1}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中, B 为保水率,%; k_1 为喷水前固沙试样质量,g; k_2 为间隔一定时间后固沙试样质量,g; m 为喷洒的蒸馏水质量,g。

1.5.3 抗压强度测试

采用土壤硬度计(AF-135 型,益瀚国际股份有限公司)测量固沙试样硬度指数,评价固沙试样抗压强度。每个固沙试样选取 3 个点测量土壤硬度,所有测量值的平均值即为固沙试样抗压强度。

1.5.4 有机质含量测试

按照 GB/T 9834—1988 标准测定,以未喷洒固沙剂的沙子试样为空白对照组。

1.5.5 种子萌发率测定

选择高羊茅种子作为研究对象。在沙土表面均匀播撒 30 颗高羊茅种子,覆盖一层沙土后喷洒固沙剂。将固沙试样置于相同环境中,光照,定期浇水,14d 后观察种子萌发情况,以未喷洒固沙剂的沙子试样为空白对照组。种子萌发率计算见式(3)。

$$Y = \frac{Y_1}{30} \times 100\% \quad (3)$$

式中, Y 为种子萌发率,%; Y_1 为萌发种子数,颗;30 为播撒种子数,颗。

1.5.6 FT-IR 测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Vertex 70 型,德国布鲁克公司)分别对 UF 和 BUF 进行测试,KBr 处理,扫描范围为 400~4000cm⁻¹。

1.5.7 SEM 测试

采用扫描电子显微镜(SEM,S-3400N 型,日本日立公司)分别对喷洒 UF、BUF 固沙剂后的固沙试样固结层中取适量的样品,喷金处理后观察沙土颗粒的分布情况。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

UF、BUF 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,两种树脂的红外光谱相似,说明其具有相似结构。由于热解油组分复杂,部分未参与反应的物质对光波有吸收作用,造成 BUF 透射率低,两种树脂在 3345~3436cm⁻¹ 范围内均出现氨基(N—H)和羟基(O—H)伸缩振动宽谱带峰,树脂中酰胺基和羟甲基上大部分活泼氢在初期已被反应,其特征峰趋于弥散^[21];BUF 在 1600cm⁻¹ 附近出现了苯环骨架振动(C=C)吸收峰,结合 3370cm⁻¹ 附近的羟基

吸收峰,证明 BUF 中存在较多酚羟基,苯环结构被引入树脂中。低波数区段主要是酰胺带的特征吸收峰,其中 1650cm^{-1} 附近为酰胺 I 带的羰基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动特征吸收峰, 1500cm^{-1} 附近为酰胺 II 吸收带,上述两者吸收强度差别不大,说明热解油的加入对酰胺结构的形成没有影响。BUF 在 1650cm^{-1} 处的特征峰减弱,是因为热解油的加入,使尿素相对甲醛用量减少,其衍生物胺基基团的化学键含量减少。

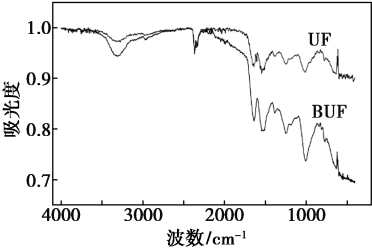


图 1 UF、BUF 的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

喷洒 8% BUF 后固沙试样的 SEM 图见图 2。从图可以看出,经 BUF 固沙剂处理后,沙土颗粒紧密粘结,结合成较大团聚体结构,基本无缝隙,主要是因为 BUF 黏度小、水溶性好,能够有效渗入沙土颗粒中。由于固沙材料通常利用亲水基团与沙土颗粒进行结合,热解油的加入,使树脂中羟基、羧酸基等亲水基团含量增加,树脂与沙土颗粒间结合能力增强。

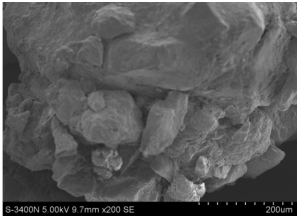


图 2 喷洒 8%BUF 后固沙试样的 SEM 图

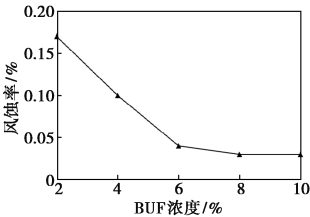


图 3 不同 BUF 浓度的风蚀率

2.3 BUF 固沙性能分析

2.3.1 对抗风蚀性能的影响

风是沙漠中最重要的环境因素,风蚀可导致沙漠化扩大,沙土在喷洒 BUF 固沙剂后,形成的固结层必须具有较好的抗风蚀性。不同 BUF 浓度的固沙试样风蚀率见图 3。从图可以看出,随着 BUF 浓度增大,固沙试样风蚀率先直线下降,后趋于平缓,BUF 浓度为 2% 时,固沙试样表面出现微小破损,浓度为 4% 以上时,风蚀率均小于 0.10%,可能是因为喷洒 BUF 后,固沙试样表面形成 5~6mm 的固结层,能够起到保护屏障作用,使内部松散的沙土不受

吹蚀;随着 BUF 浓度增大,粘结作用增强,形成的固结层更致密,抗风蚀性相应增强,当 BUF 浓度为 8% 时,固沙试样抗风蚀性良好,风蚀率达到 0.03%,满足实际应用要求。

2.3.2 对保水性能的影响

保水性关系到沙漠化土地对水分的储存、吸取能力,为植物生长提供充分的水分条件,具有重要意义。不同 BUF 浓度的固沙试样保水率见图 4。从图可以看出,未喷洒 BUF 固沙剂的试样在 1h 后,失水率高达 50%;喷洒 BUF 的固沙试样在 5h 后,保水率仍在 60% 以上,喷洒浓度为 8% BUF 的固沙试样在 5h 后,保水率达到 62%。由于 BUF 具有一定的亲水和保水性能,且喷洒 BUF 后所形成的固结层,能起到屏障作用防止水分的蒸发,固沙剂浓度越大,固结层中羟甲基含量越高,亲水性越好。

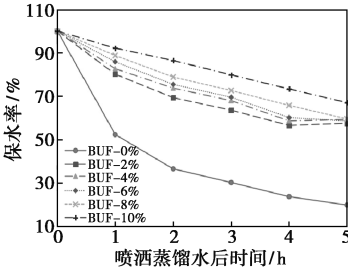


图 4 不同 BUF 浓度的固沙试样保水率

2.3.3 对抗压强度的影响

固沙试样抗压强度越大,固结层抵抗外界侵蚀能力越强。不同 BUF 浓度的固沙试样抗压强度见图 5。从图可以看出,随着 BUF 浓度增大,固沙试样抗压强度近似正比增大,BUF 浓度为 2% 时,抗压强度不足 10mm;当 BUF 浓度为 8% 时,抗压强度达到 25mm;BUF 浓度为 10% 时,抗压强度超过 30mm。原因可能是 BUF 浓度越大,分子浓度增大,树脂平均分子质量越大,树脂和沙土颗粒之间的粘结作用更强。通过实地实验结果可知,固结层平均硬度指数对植物生长有着直接影响,当平均硬度指数在 10~25mm 范围内时,植物生长良好;而平均硬度指数在 25mm 以上时,植物根系伸长困

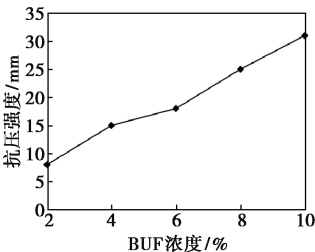


图 5 不同 BUF 浓度的固沙试样抗压强度

难^[22],当 BUF 浓度为 4%~8%时,能在保证强度的同时,不影响植物的生长。

2.3.4 对有机质含量的影响

土壤中有有机质含量很低,但对提高土壤稳定性和植物成活率起到关键的作用。数据表明,流动风沙土有机质含量仅为 0.08%~0.11%,半固定风沙土有机质含量为 0.13%~0.25%,固定风沙土有机质含量能够达到 0.65%~1.94%,有机质含量为 1.0%~3.0%时,通常可称为一般耕层^[23]。

不同 BUF 浓度的固沙试样有机质含量见图 6。从图可以看出,未喷洒 BUF 的固沙试样有机质含量属固定风沙土水平,喷洒 BUF 后固沙试样有机质含量明显提高,达一般耕层水平,喷洒浓度为 8%BUF 的固沙试样的有机质含量达到 1.29%。土壤有机质含量增加,使其中微生物活动增多,有利于植被生长。实验结果表明,喷洒 BUF 后,能够有效提高沙土的稳定性,为植物生长创造良好土壤条件。

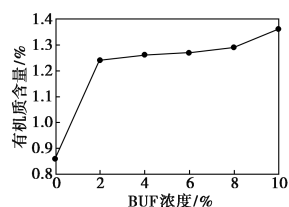


图 6 不同 BUF 浓度的固沙试样有机质含量

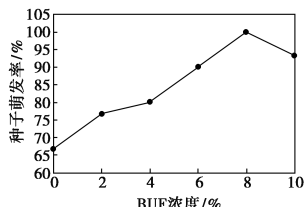


图 7 不同 BUF 浓度对种子萌发率的影响

2.3.5 对种子萌发率的影响

不同 BUF 浓度对种子萌发率的影响见图 7。从图可以看出,喷洒 BUF 后,种子萌发率明显高于空白试样,随着 BUF 浓度增大,种子萌发率先升高后下降,BUF 浓度为 4%时,种子萌发率为 80%;BUF 浓度为 8%时,种子萌发率达到 100%;当 BUF 浓度为 10%时,种子萌发率下降。由于 BUF 具有较好的吸水保水性能,经 BUF 处理后,固沙试样的有机质含量提高,对植物的萌发起到一定促进作用;然而喷洒 BUF 后,固沙试样会形成固结层,固沙剂浓度越大,固结层越硬,导致种子发芽困难。

3 结论

采用热解油、尿素和甲醛为主要原料,合成了一种环保性能突出、成本低廉的新型 BUF 固沙剂,为热解油的利用拓展了新方向,为固沙剂领域提供了新品种。实验结果表明,BUF 固沙剂具有很大的应用潜力,经浓度为 4%~8%的 BUF 固沙剂喷洒后的固沙试样,有机质含量明显增加,抗风蚀性、保水

性与抗压强度均可达到实际应用要求,是 BUF 固沙剂应用的理想浓度范围。

参考文献

- [1] 篙凤延,董波,漆文华.高分子环保固沙剂的研究[J].环境科学与管理,2005,30(5):46-47.
- [2] Hirsbrunner P. Treatment of soil; Europe, 136447 [P]. 1988-05-10.
- [3] Sharma P K. Interaction of ferrous sulfate with PAM and UF in aggregating light-textured soils[J]. Soil Science, 1988, 146 (3): 185-191.
- [4] Ajarwal K B, Ram B S. Sand stabilization by use of UF resin binder[J]. Transactions of Indian Society of Desert Technology and University Centre of Desert Studies, 1981, 6(2): 61-65.
- [5] Lahalih S, Ahmed N. Effect of new stabilizers on the compressive strength of dune sand[J]. Construction and Building Materials, 1998, 12(6): 321-328.
- [6] 李建法,宋湛谦,李芳.¹³C 核磁共振研究磺化脲醛树脂的反应机理[J].分析测试学报,2005,24(6):37-41.
- [7] 杨明,张丽丹,郭洪猷,等.固沙剂的合成与水溶性研究[J].北京化工大学学报,2003,30(4):81-84.
- [8] 王文亮,虞宇翔,常建民,等.两种树皮热解微晶结构及生物油组分对比[J].燃料化学学报,2013,41(11):1310-1315.
- [9] Cheng S, Yuan Z, Anderson M, et al. Synthesis of bio-based phenolic resins/adhesives with methylolated wood-derived bio-oil[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(1): 431-441.
- [10] 伊江平,李本,王宇飞,等.可发性生物油-酚醛树脂制备工艺研究[J].热固性树脂,2013,28(4):29-33.
- [11] 张琪,常建民,张继宗.室内胶合板用生物油-淀粉胶黏剂的合成工艺[J].南京林业大学学报(自然科学版),2014,38(6):121-124.
- [12] Li B, Zhang J, Ren X, et al. Preparation and characterization of bio-oil modified urea-formaldehyde wood adhesives[J]. Biorenewables, 2014, 9(3): 5125-5133.
- [13] 田启魁,李欣茹,何亮,等.落叶松生物油改性脲醛树脂胶粘剂的制备与性能研究[J].中国胶粘剂,2012,21(4):5-8.
- [14] 杜洪双,徐显涛,拱国华,等.生物油脲醛树脂胶合成研究[J].木材加工机械,2012,5(2):59-61.
- [15] Radlein D, Piskorz J, Majerski P. Method of producing slow release nitrogenous organic fertilizer from biomass; US, 5676727 [P]. 1997-10-14.
- [16] 高雪景.酚醛树脂用生物油反应活性及老化性能研究[D].北京:北京林业大学材料学院,2013.
- [17] 李婷婷,虞宇翔,姚娟,等.木材用常温固化热解油淀粉胶粘剂制备工艺研究[J].现代化工,2016,36(4):125-128.
- [18] 李江风.塔克拉玛干沙漠气候和利用[J].干旱区研究,1989,1(1):1-8.
- [19] 吴正.中国的沙漠[M].北京:商务印书馆,1995,9-11.
- [20] 金莉莉,何清,李振杰,等.塔克拉玛干沙漠腹地沙丘温度特征浅析[J].干旱气象,2010,28(2):134-141.
- [21] 李爱萍,阚成友,杜奕,等.脲醛树脂合成反应过程的 FT-IR 研究[J].物理化学学报,2006,22(7):873-877.
- [22] 张华,田佳,张文奎.新型 YDL—固沙剂的固沙性能及固沙效果试验研究[J].水土保持研究,2008,15(2):49-52.
- [23] 李建法.新型高分子沙土稳定材料的研制与应用[D].南京:中国林科院化工研究所,2003.