

聚乙烯醇缩戊二醛对高炉渣纤维板容重的影响

杨广庆¹, 吴庆瑜², 康月¹, 杨文康¹, 韩宝臣¹

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北省现代冶金技术重点实验室, 河北唐山 063009; 2. 唐山科技职业技术学院技能鉴定部, 河北唐山 063009)

摘要: 本研究以实验室自制不同酸度系数的高炉渣棉纤维为基材, 分别采用聚乙烯醇缩戊二醛 (PVA-GA) 和酚醛树脂为粘结剂制备高炉渣棉纤维板, 找到最适宜制备纤维板的高炉渣纤维的酸度系数, 以最适宜酸度系数高炉渣纤维制备纤维板, 考察两种粘结剂制备的保温板容重, 并进行对比研究, 用硅烷憎水剂对粘结剂改性后考察其对纤维板容重的影响, 最后对其燃烧性能进行了测试。结果表明: 酸度系数 1.20 的高炉渣纤维制备纤维保温板更为理想, 聚乙烯醇缩戊二醛作粘结剂的高炉渣棉保温板容重为 128.38 kg/m³, 改性后粘结剂制作的纤维板容重可达 126.60 kg/m³, 与酚醛树脂保温板容重 123.47 kg/m³ 比较接近, 说明聚乙烯醇缩戊二醛作粘结剂制备保温板在容重方面较为理想, 但该保温板不适用于外表面温度 300℃ 及以上设备的保温。

关键词: 高炉渣棉纤维; 聚乙烯醇缩戊二醛; 酚醛树脂; 容重; 硅烷憎水剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.023

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0106-05

在现代钢铁工业中, 高炉炼铁厂的能源消耗占到整个行业领域总能源消耗量的大半 (约 60%)^[1], 因此, 炼铁工序的节能减排便显得尤为关键。如今, 高炉渣的利用非常普遍, 但是大多为水淬之后用于生产水泥和陶瓷等^[2-4], 由于高炉熔渣中含有大量熔渣显热没有加以回收再利用, 显而易见高炉渣的附加值尚未得到有效开发, 由此可见, 高炉渣的余热回收和综合利用将是实现节能减排和改善环境的有效途径和关键所在^[5]。它可以作为制作矿棉建筑外墙保温板的原料, 广泛应用于建筑领域^[6], 在防火、绝热、隔声等性能方面有极大的开发价值^[7-8], 同时这也增加了高炉废渣的产品附加值。

粘结剂作为矿物棉纤维板的主要成分^[9], 其主要的功能是粘结起杂乱交错的纤维的各个节点, 形成的完整板材具有多孔隙并且有一定强度。酚醛树脂是矿物棉保温制品中最常用的粘结剂^[10-11],

这种粘结剂的粘结强度好, 其制品的保温和憎水性能优良, 但是在加热制作过程中会释放大量的甲醛、游离酚等有毒气体^[12], 在造成环境污染的同时会对施工人员身体健康造成损害。

为了制备出综合性能优良的高炉渣棉纤维制品, 本试验采用一种复合粘结剂 - 聚乙烯醇缩戊二醛 (PVA-GA) 制板与酚醛树脂板进行对比研究, 从而为推动粘结剂的更新换代提供数据支撑。

1 试验

1.1 原材料及主要仪器设备

高炉渣纤维: 中试试验平台自制, 利用高速旋转的四辊离心机对液态高炉渣进行离心甩丝成纤, 选取纤维的酸度系数分别为 1.10、1.15、1.20。聚乙烯醇、戊二醛 (GA)、水溶性酚醛树脂 (WP), 甲基三甲氧基硅烷 (纯度 99.9%)。

试验中使用的主要仪器为电热鼓风干燥箱和

收稿日期: 2017-08-14; 改回日期: 2018-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51604120) 河北省自然科学基金资助项目 (E2015209132)

作者简介: 杨广庆 (1983-), 男, 主要从事高炉炼铁新技术研究工作。

通讯作者: 吴庆瑜 (1982-), 男, 主要从事高炉炼铁新技术的研究, 邮箱: 249146355@qq.com

S-4800 场发射扫描电子显微镜。

1.2 试验方法

1.2.1 高炉渣棉纤维板的制备

采用“半干法”制备高炉渣纤维保温板^[13-14]，将经过超声波清洗机清洗干净的渣棉烘干后以层铺施胶的方式注入模具（100 mm × 100 mm × 50 mm）中，施加成型压力 5000N。脱模后的湿坯放入电热鼓风干燥箱内（120℃）烘干 6 h，即得成品。

1.2.2 高炉渣棉纤维板的性能检测

高炉渣棉纤维制品的容重根据式 (1) 来计算：

$$\rho = m \times 10^2 / h \quad (1)$$

式中：ρ 为试样的容重，kg/m³；m 为试样质量，g；h 为试样厚度，mm。

2 结果与讨论

2.1 高炉渣棉纤维保温板的容重

2.1.1 不同酸度系数渣棉对保温板容重的影响

朱华跃等^[15-16] 试验将质量分数为 3% 的聚乙烯醇溶液与该浓度下聚乙烯醇溶液固含量（溶液非挥发分）5% 戊二醛混合，得到交联后的聚乙烯醇缩戊二醛粘结剂。分别选取酸度系数为 1.10、1.15、1.20 的渣棉各 60 g、待用粘结剂 120 g 各 3 组，采用半干法均匀喷施于渣棉上，脱模湿坯于 120℃ 鼓风干燥箱恒温干燥，烘干 6 h，考察保温板容重变化，得到各酸度系数下保温板容重平均值，结果见图 1，扫描电镜照片见图 2。

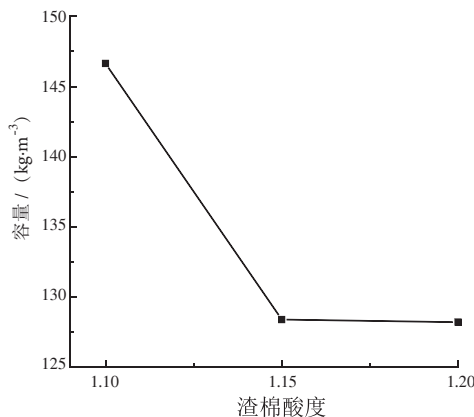
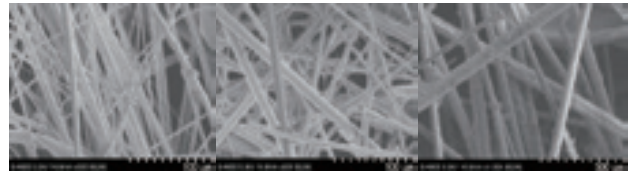


图 1 不同酸度系数渣棉对纤维制品容重的影响

Fig.1 Influence of different acidity slag wool on the bulk density of fiber products



(a)1.10 (b)1.15 (c)1.20

图 2 不同酸度系数时渣棉的扫描电镜照片

Fig.2 SEM of different acidity slag wool

图 1 表明，纤维制品的容重随着渣棉酸度系数的增加逐渐减小。从图 2 可以看出：酸度系数 1.10 的渣棉粘胶较为紧密；1.15 的渣棉出现了较多三维网络结构，粘胶相对松散；酸度系数 1.20 的渣棉较 1.15 的渣棉粘胶更为稀疏，所以纤维制品相对容重也偏小。酸度系数是表征熔体高温粘度、成纤性能、易熔性等的综合参数，若酸度系数太小会导致纤维强度及耐久性差，可见酸度系数 1.20 时的渣棉与所配新型粘结剂及生产工艺搭配所得制品容重较为理想。

2.1.2 聚乙烯醇缩戊二醛与酚醛树脂保温板的容重对比研究

试验选取工厂用酚醛树脂粘结剂与新型粘结剂制备的纤维制品进行容重的对比试验研究，图 3 为酚醛树脂粘结剂保温板的容重平均值。从图 3 可以看出，2 种粘结剂的容重相差不大，而且数值均偏小，属于较轻质的纤维制品，渣棉酸度系数为 1.20 时，聚乙烯醇缩戊二醛粘结剂纤维制品容重最小，纤维与复合粘结剂搭配最好，甚至优于酚醛树脂制品。

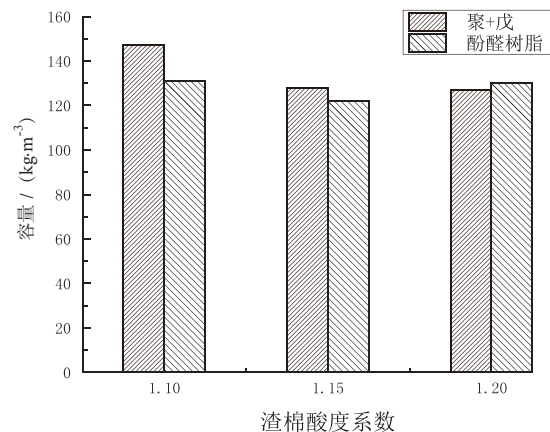


图 3 聚乙烯醇缩戊二醛与酚醛树脂粘结剂保温板容重的对比

Fig.3 Comparison of the bulk density of the insulation boards prepared by polyvinyl glutaraldehyde (PVA - GA) and phenolic resin

2.1.3 不同戊二醛浓度对保温板容重的影响

分别选取 15 组清洗并干燥好的纤维共 900 g，称取质量分数为 3% 的聚乙烯醇溶液共 1800 g，然后将此溶液平均分成 15 组，将此聚乙烯醇溶液与该浓度聚乙烯醇固含量的质量分数分别为 1%、2%、3%、4%、5% 的戊二醛溶液制成待用溶液，均匀喷涂在纤维上制备保温板，每组戊二醛浓度制备 3 块保温板。然后将制备好的保温板放入鼓风干燥箱中加热，先恒温 80℃ 让 2 种粘结剂反应 1 h，再升温至 120℃ 干燥至恒重，称其质量。不同浓度的戊二醛对纤维制品容重影响见图 4。

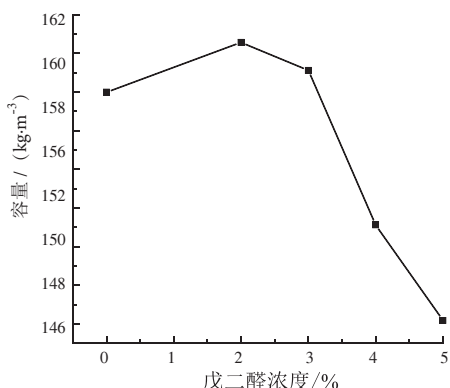


图 4 戊二醛浓度对纤维制品容重影响

Fig.4 Effect of glutaraldehyde concentration on bulk density of fiber products

由图 4 可知，当戊二醛浓度由 0 增大到 2% 的过程中，纤维板烘干后实际质量增大，虽聚乙烯醇与戊二醛分子同样发生交联反应，但由于反应不完全，造成纤维板容重微上升的过程；随着戊二醛浓度的继续增大，聚乙烯醇与戊二醛分子的交联反应更彻底，形成稳定的三维体型聚合物，相对于烘干后质量的增加，其容重仍然呈现下降的趋势。

2.1.4 改性剂对高炉渣纤维保温板容重的影响

试验同样选取性能较好的酸度系数 1.15 渣棉进行试验。将制备好的纤维制品放入鼓风干燥箱中在 120℃ 下烘干至恒重后，称量，求容重的平均值，主要探究不同粘结剂和粘结剂加憎水剂对纤维板容重的影响，结果见图 5。

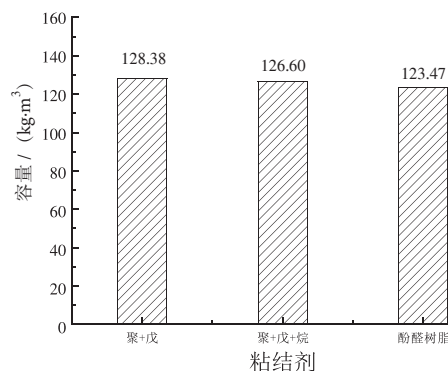


图 5 不同粘结剂体系对纤维板容重的影响

Fig.5 Effect of different binder systems on bulk densities of fiber boards

从图 5 可以看出，将质量分数 3% 聚乙烯醇溶液与聚乙烯醇固含量的质量分数 5% 的戊二醛混合，得到交联的聚乙烯醇缩戊二醛粘结剂，在此基础上再加入质量比（聚：烷）1:6 的硅烷憎水剂，得到改性后的粘结剂。通过比较不同粘结剂纤维板的容重，酚醛树脂制品的容重为 123.47 kg/m³，PVA-GA-烷粘结剂体系纤维板容重为 126.60 kg/m³，与目前实际生产用酚醛树脂制品的容重最为接近，所以憎水剂得加入是有利于控制产品容重的。

2.2 纤维制品燃烧性能

2.2.1 计算结果分析

试验利用戊二醛与聚乙烯醇发生交联反应的特点，使醇羟基生成缩醛基，形成三维网状聚合物，制备后的纤维保温制品的耐水性，机械强度和稳定性更好，通过观察烘烤前后制品质量并求质量损失平均值和表观形貌变化评价其燃烧性能。纤维制品在不同温度下得到的质量损失见表 1。

表 1 纤维制品在不同温度下的质量损失
Table1 Mass loss of fiber product in different temperature

纤维酸度系数	300 C 时质量损失	500 C 时质量损失
	/%	/%
1.10	3.06	6.45
1.15	3.50	6.51
1.20	3.89	6.73

由表 1 可知，随烘烤温度的增加，各酸度系数下的纤维制品质量损失增大，并且有趋于翻倍的增大趋势。聚乙烯醇戊二醛粘结剂体为有机粘

剂，在高温下会发生氧化，随温度的升高，氧化也就越完全，质量损失也就越大。

2.2.2 烘烤前后分析

试验选用交联的聚乙烯醇缩戊二醛粘结剂制作纤维保温板，烘干后放入温度分别为 300 和 500℃ 的马弗炉中进行烘烤，各自烘烤 2 h，抗压强度的变化见图 6。

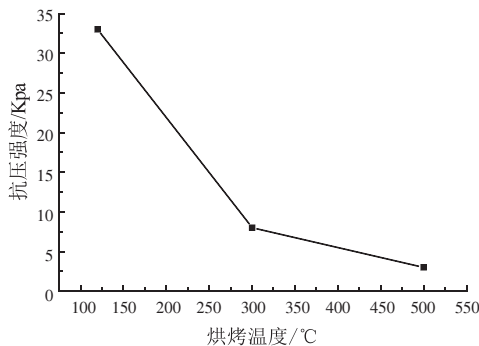


图 6 烘烤温度对纤维板抗压强度的影响

Fig. 6 Effect of baking temperature on the compressive strength of fiber board

结合图 6 及观察到的现象，烘烤之前保温板表面呈黄白色，经过 300℃ 高温烘烤后，表层已经被氧化成为了碳黑色，而且其抗压强度急剧下降，制品边缘部分粘结剂粘结力也开始丧失，纤维变得松散、容易断裂；500℃ 烘烤后，制品呈乳白色，抗压强度仅为 3 kPa 且大部分已经变得松散，这说明粘结剂已基本被完全氧化，丧失了对保温制品的粘结作用。所以显而易见该保温材料在 300℃ 及以上温度基本丧失作用。

3 结 论

(1) 浓度为 3% 的聚乙烯醇溶液与该浓度聚乙烯醇固含量 5% 的戊二醛混合，由新型粘结剂制备的高炉渣棉纤维保温板的容重与工厂生产线的酚醛树脂保温制品非常接近，并且在制作过程中新型粘结剂几乎没有毒气产生，绿色环保型更好。

(2) 300℃ 时保温板中的新型粘结剂会发生氧化，随温度的升高，氧化也就越完全，边缘部分粘结剂粘结力也开始丧失纤维变得松散，抗压强度急剧降低，所以该保温材料不可用于 300℃ 及

以上温度的保温。

(3) 戊二醛与聚乙烯醇交联之后形成三维粘结剂网络，在很大程度上改善了纤维保温板的综合性能，但是还有待于进一步优化。

参考文献：

- [1] 杨光义, 孙庆亮, 李志锋. 高炉渣处理技术进展 [J]. 莱钢科技, 2009, 3(02): 5-8.
- [2] 王蓓. 全球钢铁格局变化前瞻 [J]. 世界金属导报, 2013 年 12 月 3 日 (第 A06 版).
- [3] 王维兴. 2013 年重点统计钢铁企业能源消耗述评 [J]. 世界金属导报, 2014-3-11.
- [4] 那宝魁. “绿色钢铁”和环境管理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009. 10-11.
- [5] 黄文. 《钢铁工业“十二五”发展规划》中期评估 [J]. 冶金管理, 2013, 26(12): 4-11.
- [6] 周君, 邢宏伟, 吴志杰. 高炉渣棉纤维在管道保温中的应用 [J]. 河北联合大学学报: 自然科学版, 2015(1): 57-60.
- [7] 刘保瑶, 张小兵. 熔融高炉渣制造玄武岩棉的可行性分析 [J]. 矿产综合利用, 2006(1): 44-47.
- [8] 张遵乾, 张玉柱, 邢宏伟, 等. 高炉渣棉保温板的制备及性能研究 [J]. 功能材料, 2014(4): 4149-4152.
- [9] 张欢. 矿物棉纤维的改性及应用研究 [D]. 上海: 华东理工大学硕士学位论文, 2013. 16-18.
- [10] 刁桂芝, 刘光华, 王志新. 几种新型外墙外保温材料介绍及应用 [J]. 能源与节能, 2014(11): 76-78.
- [11] 张友寿, 黄晋, 夏露, 等. 新型改性磷酸盐无机铸造粘结剂的优越性 [J]. 铸造技术, 2009(12): 1504-1506.
- [12] Honga us cho k.h, cho m h, et al. Wear Mechanism of Multiphase Friction Materials with Different Phenolic Resin Matrices [J]. wear, 2009, 266(7-8): 739-744.
- [13] 康月, 李跃华, 张玉柱, 等. 粘结剂种类和用量对高炉渣棉纤维板性能的影响 [J]. 新型建筑材料, 2016, 01: 63-67.
- [14] 韩宝臣, 张玉柱, 杨广庆, 等. 聚乙烯醇缩戊二醛对高炉渣棉保温板吸湿率的影响研究 [J]. 铸造技术, 2016, 12: 2618-2620+2628.
- [15] 朱华跃, 肖玲. 戊二醛交联对壳聚糖/PVA 共混膜结构和性能的影响 [J]. 浙江海洋大学学报: 自然科学版, 2005(2): 126-129.
- [16] 李英民, 刘洪俊, 刘伟华, 等. CO₂ 气硬改性 PVA 粘结剂的制备与工艺性能研究 [J]. 铸造技术, 2012(1): 63-65.

(下转 101 页)