

先进材料

沸石胶凝增强复合包装板材的制备及性能

史云青^{1,2}, 卫灵君^{1,2}, 李一鸣^{1,2}, 孙昊^{1,2,3,*}

(1.江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室,
江苏 无锡 214000; 3.清华苏州环境创新研究院, 江苏 苏州 215000)

摘要: **目的** 为了拓展固废资源化的应用, 本研究以生物质废料(秸秆粉、废木屑)为基体, 以预处理后的污水污泥焚烧灰作为填料, 采用热压成型制备了一种沸石胶凝增强复合包装板材。**方法** 通过 XRD、SEM 等方法表征预处理前后填料的元素组成、晶体结构、微观形貌等, 并研究预处理填料对制备复合包装板材性能的影响趋势以及增强机制。**结果** 添加质量分数为 22.5% 的预处理后的填料制备的复合板材, 其弯曲强度为 27.73 MPa, 压缩强度为 44.38 MPa, 在力学性能、隔热性能和吸水厚度膨胀率等方面均明显优于未经过预处理的对照组, 满足 GB/T 7284—2016《框架木箱》、GB/T 23898—2009《木托盘用人造板》等国家标准的要求。复合板材性能的增强主要归因于预处理引起填料相组成及结构的变化。由于方沸石晶相的生成, 填料对自身和基体的吸附性、易分散性得到极大改善。**结论** 经过预处理的填料制备的沸石胶凝增强复合包装板材性能优异, 在木包装领域及建筑领域具有广阔的应用前景。该研究可为大宗固体废弃物资源化利用提供高附加值的解决方案, 还可以为缓解林产资源短缺的现状提供新的思路。

关键词: 污水污泥焚烧灰; 沸石; 方沸石; 复合板材; 碱活化; 固废资源化

中图分类号: TB484; TS653.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)03-0001-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.03.001

Preparation and Performance of Zeolite-cementing-reinforced Composite Packaging Board

SHI Yunqing^{1,2}, WEI Lingjun^{1,2}, LI Yiming^{1,2}, SUN Hao^{1,2,3,*}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Jiangsu Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment Technology, Jiangsu Wuxi 214000, China;
3. Tsinghua Suzhou Environmental Innovation Research Institute, Jiangsu Suzhou 215000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a zeolite-cementing-reinforced composite packaging board through hot-press molding with employed biomass waste materials (straw powder, waste wood shavings) as the matrix, incinerated sewage sludge ash after pretreatment as fillers to enhance the potential applications of solid waste resource utilization. The elemental composition, crystal structure, and microscopic morphology of the fillers before and after pretreatment were systematically characterized. The influence of pretreated fillers on the performance trends and reinforcement mechanisms of the resulting composite packaging board was investigated. The composite board, prepared with a 22.5% mass fraction of pretreated fillers, exhibited a notable bending strength of 27.73 MPa and a compressive strength of 44.38 MPa. It significantly outperformed the untreated control group in terms of mechanical properties, thermal insulation performance,

收稿日期: 2023-12-25

基金项目: 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室自主研究课题资助项目 (FMZ201905)

*通信作者

and water absorption thickness expansion rate. Moreover, it complied with the requirements of relevant national standards such as GB/T 7284-2016 "Frame Wooden Boxes" and GB/T 23898-2009 "Artificial Boards for Wooden Pallets". The enhanced performance of the composite board primarily resulted from alterations in filler composition and structure induced by the pretreatment process. The generation of the analcime phase notably improved the adsorption and dispersibility of the fillers on both themselves and the matrix. The zeolite-cementing-reinforced packaging board, crafted with pretreated fillers, exhibits exceptional performance, presenting extensive application prospects in wooden packaging and construction. This study not only provides a high-value solution for the recycling of bulk solid waste, but also contributes novel insights into alleviating the current shortage of forest resources.

KEY WORDS: incinerated sewage sludge ash; zeolite; analcime; composite board; alkali-activation; solid waste recycling

由于环境和经济原因,开发高强度环保型复合材料已成为各领域的优先发展方向,如建筑、交通和包装行业^[1-3]。我国林木资源匮乏,森林面积仅占世界森林面积的 3.9%,木材对外依赖度高。相关研究者为了改善资源利用和缓解森林资源短缺问题已经做了很多努力,目前发展绿色复合材料的一种主流方法是将天然纤维与树脂结合^[4]。马舒慧等^[5]通过 KH-550 处理杨木粉并与聚乙烯复合,开发了一种高强度阻燃木塑复合材料。谢良科等^[6]提出了一种将生物质纤维材料芦苇、黄麻和纸浆引入聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)中的方法,结果 PBAT/生物质纤维复合材料的弯曲模量和强度得到明显提升。

尽管大量研究在绿色复合材料方面取得了进展,但因其生产的大多数原料仍依赖生物质原料(木材、纸张和农业废弃物),因此为了更好地满足复合材料的使用需求,并确保符合环境保护法规,有必要在评估生产、性能及对生态影响的指标基础上拓宽原材料来源的种类以及应用范围。

大宗固体废弃物来源广泛,例如废木屑、秸秆、污泥、飞灰等。通过固废材料制备复合材料,不仅降低了生产成本,还减轻了固废对环境的压力,实现了资源的循环利用。污水污泥焚烧灰是污水处理环节产生的尾泥焚烧后剩下的无机颗粒混合物,其妥善处理一直是行业面临的持久性问题。污水污泥焚烧灰主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等活性组分组成,与沸石的化学组分类似,具有合成沸石类硅铝酸盐的潜力^[7]。已有大量研究表明^[8-10],沸石在吸附、离子交换、催化以及建筑等领域展现出应用前景。在建筑领域已被广泛应用于混凝土改性中^[11],因其强大的吸附能力、胶凝特性以及对极性分子的亲和力,使其在特殊环境条件下仍能保持较好的吸附性。但是,目前国内外以合成沸石为增强填料制备生物质复合板的研究较少。有机纤维如木屑中的木质素可随着热压的进行软化变黏,与秸秆粉中的糠醛形成具有自黏性的木质素-糠醛结构^[12],可提供部分胶黏性,从而提升复合材料的力学强度。因此,本文以秸秆粉和废木屑为基质材料,以预处理后的污水污泥焚烧灰作为填料,利用热

压成型制备沸石胶凝增强复合包装板材,探讨填料特性和添加量对复合板材结构和性能的影响规律。为大宗固废资源化利用提供高附加值的解决方案,同时为缓解林产资源短缺的现状提供新的思路。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:污水污泥焚烧灰,由新昆生物能源热电厂有限公司提供;秸秆粉(来源为稻草,粒度 $< 0.85\text{ mm}$),采自江苏苏瑞秸秆加工厂;废木屑(杨树,粒度 $< 0.85\text{ mm}$),采自江苏泰乐包装工程集团有限公司;W-6C 环氧树脂胶(白色粉末,粒度为 $0.124\sim 0.178\text{ mm}$),由浙江丰隆环保科技有限公司提供。

主要仪器:Model E43 微机控制电子万能试验机,英国 LLOYD 劳埃德仪器公司;ARL 4200 X 射线荧光光谱仪(XRF),美国赛默飞世尔科技有限公司;D2 PHASER X 射线衍射仪(XRD),德国布鲁克 AXS 有限公司;Evo18 钨灯丝扫描电子显微镜,德国卡尔蔡司公司;TC3000E 导热系数仪,西安夏溪电子科技有限公司;TY601H-10T 数控热压机,宁波市余姚机械设备有限公司;OS20-S 搅拌器,大龙兴创实验仪器(北京)有限公司;SIHS-100 恒温恒湿箱,宁波塞茵仪器有限公司;GSH-5L 高温高压反应釜,上海岩征实验仪器有限公司;Bettersize2600 激光粒度分析仪,丹东百特仪器有限公司。

1.2 污水污泥焚烧灰的预处理

为提高污水污泥焚烧灰与生物质基质(秸秆纤维、木纤维)的相容性,采用碱活化的方式对其进行预处理。步骤如下,该过程在配备外部加热器和冷却系统的高温高压搅拌反应器中进行。

1) 按照设定的试验配方称取定量的 NaOH 和污水污泥焚烧灰。

2) 将 NaOH 溶液(0.25 mol/L)和污水污泥焚烧灰混合,调整其液固比至 20 mL/g ,搅拌均匀倒入高温高压反应釜中。

3) 将反应釜密闭后, 设定温度为 180 °C、反应时间为 5 h、搅拌转速为 300 r/min。

4) 反应结束后取出过滤, 并用去离子水洗涤 3 次, 80 °C 烘干 12 h 得到预处理后的污水污泥焚烧灰。

1.3 沸石胶凝增强复合包装板材的制备

沸石胶凝增强复合包装板材(以下简称沸石复合板材)的制备步骤如下:

1) 称量预处理后的污水污泥焚烧灰, 废木屑、秸秆粉(废木屑与秸秆粉的质量比为 1:1)等固体物料, 加入环氧树脂胶使其占体系中总质量的 10%。

2) 将混合物依次加入搅拌机中, 以转速 200 r/min 搅拌 20 min, 使其充分混合。

3) 将混好的物料放入厚度可调的预热好的钢模(尺寸为 170 mm×22 mm×10 mm)中, 设置条件为 6 MPa、180 °C, 保持 20 min。

4) 热压完成后脱模并将试样取出, 进行试样平衡处理: 将试样放入温度为 (20±2) °C、相对湿度为 (65±5) % 的恒温恒湿箱中平衡至质量恒定。

5) 试样平衡处理完成后进行编号, 放入自封袋密封待测试。

制备具体流程如图 1 所示。

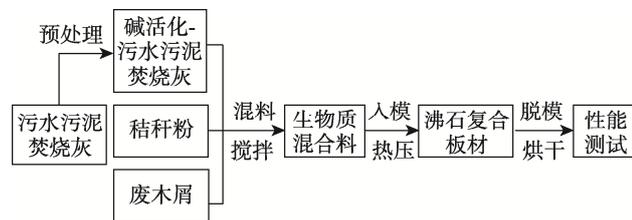


图 1 复合板材的制备流程

Fig.1 Preparation flowchart of composite boards

注: 将未预处理的污水污泥焚烧灰制备的复合板材(以下简称原灰复合板材)定为对照组, 除预处理步骤外, 它们遵循相同的工艺过程。

1.4 测试与表征

1) 元素组成分析。将污水污泥焚烧灰放入 105 °C 烘箱中烘至恒重, 将其研磨后过 100 目筛, 再放入 X 射线荧光光谱仪中进行测定。

2) 晶体结构分析。将预处理前后的污水污泥焚烧灰研磨过 100 目筛, 取适量样品制样后放于衍射仪中, 设置衍射角度为 10°~90°, 步长为 0.2 s, 进行 X 射线衍射测试。

3) 微观形貌观察。使用导电胶带分别将少量污水污泥焚烧灰和复合板材的绝干样品黏附在样品台上, 采用真空离子溅射设备对样品表面进行喷金, 而后放入 SEM 交换室中进行拍摄。

4) 力学性能测试。包括弯曲强度(三点弯曲法)、

压缩强度测试。参照 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》^[13], 使用以 20 mm/min 加载速度运行的万能试验机对试样施加压力至试样被破坏, 测试试样的物理性能。测试结果参照 GB/T 7284—2016《框架木箱》、GB/T 23898—2009《木托盘用人造板》和 GB/T 11718—2021《中密度纤维板》^[14-16]进行性能评价。

5) 热导率测试。取表面光滑均匀的复合板材放置在导热系数仪上, 分析其在室温下的热导率。

6) 吸水厚度膨胀率测试。参照 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》, 将试样浸泡在 (20±1) °C 水槽中静置 (24+0.25) h, 测量浸泡前后试样的吸水厚度和膨胀率。

2 结果与讨论

2.1 污水污泥焚烧灰预处理前后特性分析

使用 XRF、XRD 和 SEM 对预处理前后的污水污泥焚烧灰进行成分检测和微观形貌观察。相关的化学成分、物相组成和微观形貌分别呈现在表 1、图 2 和图 3 中。

表 1 污水污泥焚烧灰的化学成分
Tab.1 Chemical compositions of incinerated sewage sludge ash

| 化学成分 | 质量分数/% |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 30.58 |
| Fe ₂ O ₃ | 19.95 |
| Al ₂ O ₃ | 14.33 |
| CaO | 11.32 |
| SO ₃ | 8.76 |
| P ₂ O ₅ | 8.63 |
| K ₂ O | 3.13 |
| MgO | 2.06 |
| TiO ₂ | 1.45 |

污水污泥焚烧灰的 XRF 的测定结果见表 1, 其主要成分是 SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO, 4 种主要化合物质量分数之和超过 76%。这些氧化物具有火山灰特性^[17], 能够在材料中发挥一定的胶凝作用, 因此富含这些氧化物的原料在建筑工业中常用作生产铝、硅酸盐胶凝材料^[18]。图 2a 为污水污泥焚烧灰的 XRD 图谱, 表明其主要晶相为石英 (SiO₂, PDF#01-083-2466)、赤铁矿 (Fe₂O₃, PDF#01-085-0987)、刚玉 (Al₂O₃, PDF#01-088-0107) 和无水石膏 (CaSO₄, PDF#01-083-0437)。经过预处理后, 石英的最高峰消失, 主要晶相变为方沸石 (Na(AlSi₂O₆)·H₂O, PDF#01-076-

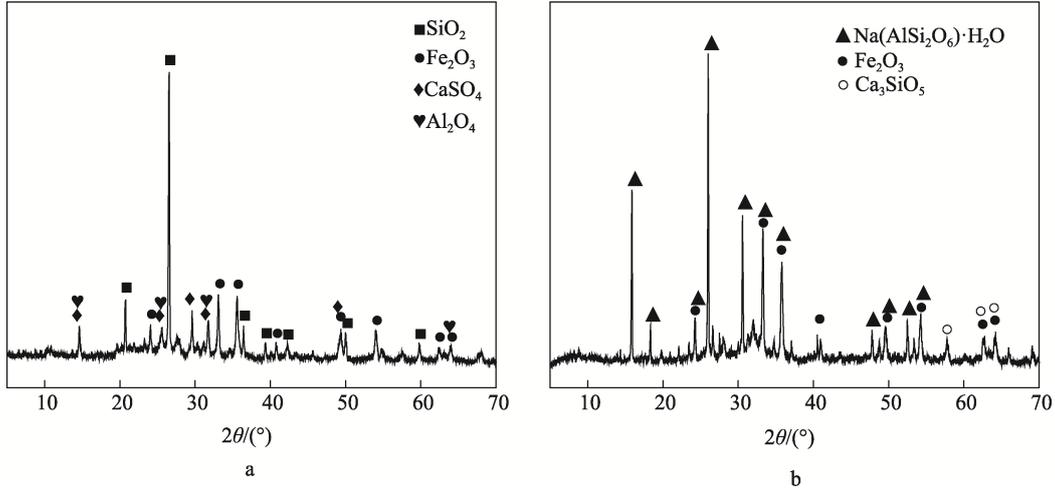
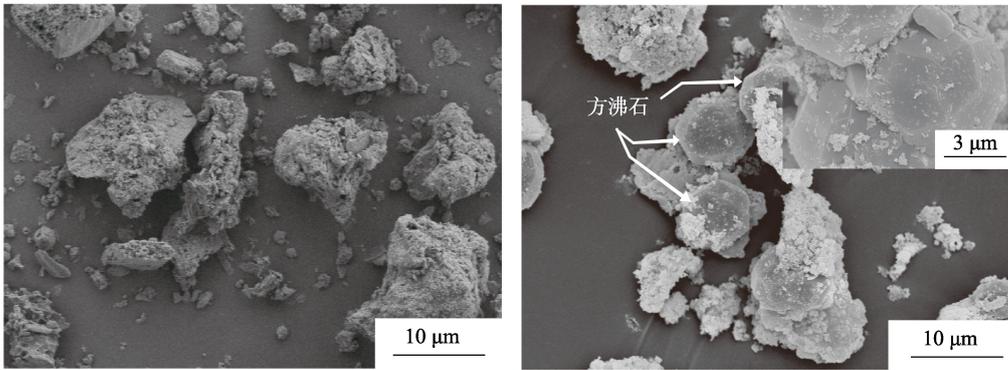
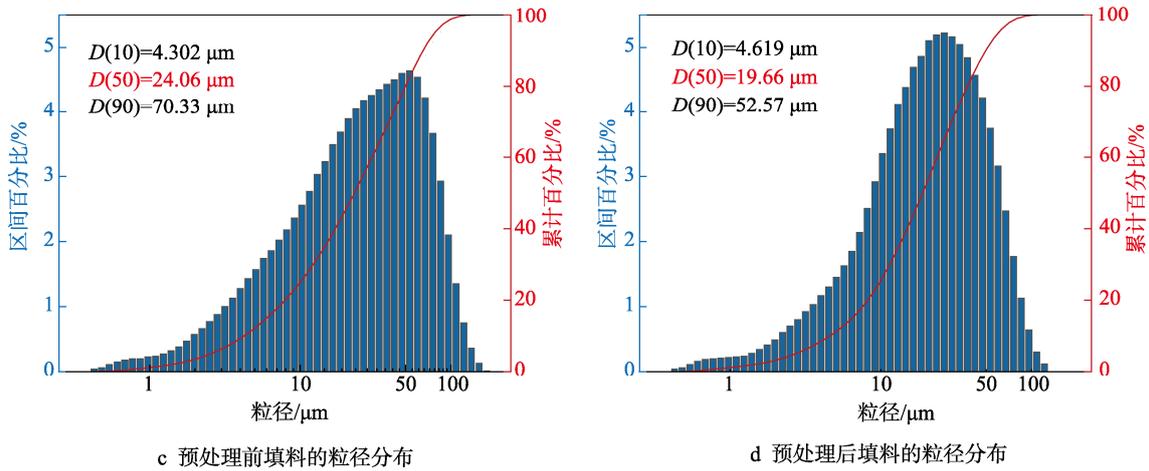


图2 污水污泥焚烧灰 (a) 和预处理后污水污泥焚烧灰 (b) 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of incinerated sewage sludge ash before (a) and after (b) pretreatment



a 预处理前填料的微观形貌

b 预处理后填料的微观形貌

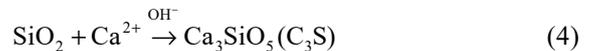
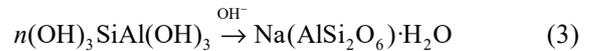
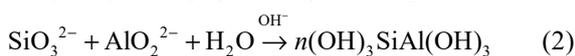
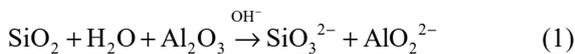


c 预处理前填料的粒径分布

d 预处理后填料的粒径分布

图3 填料 (污水污泥焚烧灰) 预处理前后的微观形貌和粒径分布
Fig.3 Microscopic morphology and particle size distribution before and after pretreatment of fillers (incinerated sewage sludge ash)

0905)、赤铁矿 (同上) 和硅酸三钙 (Ca₃SiO₅, PDF#01-073-2077)。其主要反应式如下:



污水污泥焚烧灰在强碱性条件下, 本身含有的 SiO₂、Al₂O₃ 被水解为硅酸根和铝酸根 (式 (1)), 这

些酸根离子在高温下活性被激发, 经过地质聚合的过程生成了大量铝硅酸盐的凝胶^[19] (式 (2)), 这种凝胶被认为是合成沸石 (方沸石) 的前驱体^[20]。在碱性高温条件下, 使铝硅酸盐凝胶重排形成规则的沸石晶体, 进而在适宜的条件下转化为方沸石 (式 (3))。此时硅酸根和铝酸根离子成为晶核不断生长的主要养分, 被不断消耗导致溶液中的离子浓度降低, 固液两相界面的溶解平衡会进一步促进原本含铝、硅材料的溶解^[11], 推动反应朝方沸石晶体生长的方向进行。副产物 Ca_3SiO_5 是因为污水污泥焚烧灰中本身含有一定比例的钙元素, 二氧化硅在发生溶解时与钙离子碰撞形成的^[21] (式 (4))。

由图 3a、图 3b 可知, 污水污泥焚烧灰为粗糙的不规则多孔结构的聚集体, 表面易吸附颗粒或导致团聚, 影响填料本身在复合材料中的分散, 进而影响其力学性能。经过预处理后的污水污泥焚烧灰可以观察到规则的二十四面球状晶体, 这是方沸石的典型特征^[8]。预处理导致其表面结构的变化, 其表面的不规则团聚减少。图 3c、3d 中预处理前后粒径的变化也印证了这一点: 污水污泥焚烧灰的低、高位粒径跨度较大 ($4.30\sim 70.33\ \mu\text{m}$), 中位粒径 (D_{50}) 为 $24.06\ \mu\text{m}$ 。在预处理后, 中位粒径和高位粒径都有显著减小, 粒径分布趋于集中化。这主要归因于 2 点: 一是生成的主要晶相为方沸石, 其骨架和孔道较小 (晶胞孔隙度仅为 0.18)^[22]; 二是在预处理过程中容器的搅拌使一些原本团聚的大颗粒灰分散为单个或多个小颗粒。

2.2 沸石胶凝增强复合包装板材的力学性能

复合材料的成型方式可显著影响样品的力学性能, 本研究对不同填料种类及添加量下试样的力学性能变化进行了表征, 复合板材的抗弯强度如图 4 所示, 压缩强度如图 5 所示 (以下填料添加量均按照质量分数计)。

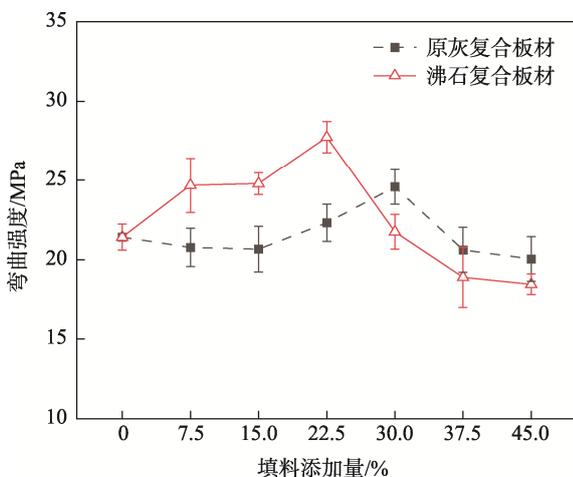


图 4 不同填料种类及添加量制备的复合板材的弯曲强度对比

Fig.4 Comparison of bending strength in composite boards prepared with different types of fillers and addition amounts

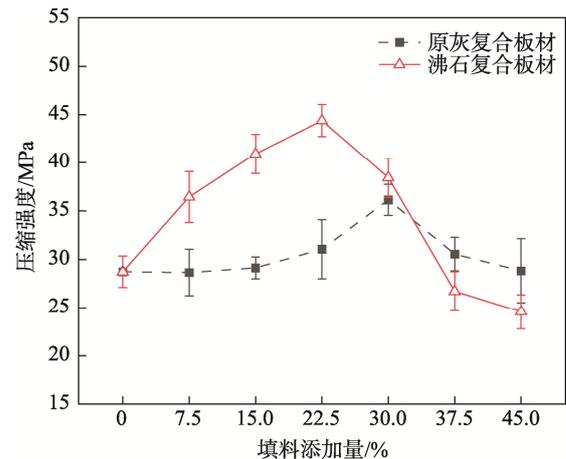


图 5 不同填料种类及添加量制备的复合板材的压缩强度对比

Fig.5 Comparison of compressing strength in composite boards prepared with different types of fillers and addition amounts

由图 4 可知, 以未经处理的污水污泥焚烧灰作为填料时, 当添加量由 0% 增加至 30% 时, 板材的弯曲强度呈现缓慢增大的趋势 ($21.42\sim 24.57\ \text{MPa}$)。污水污泥焚烧灰在适宜的添加量下相比纯生物质废料制备的板材弯曲强度有小幅提升, 这是因为秸秆和木屑 2 种天然纤维本身可通过机械互锁、范德华力以及氢键的方式结合^[23-24], 在复合材料内部形成网状的纤维网络, 使材料具备一定的抗剪切力。污水污泥焚烧灰因为其表面粗糙多孔的特性, 可以附着在纤维网络构成的骨架中, 以填充纤维间的间隙, 降低加工中板材的缺陷、裂纹的发生, 从而提升板材的力学性能。当其添加量超过 30% 且继续增加时, 板材的弯曲性能逐渐减小。同样地, 以预处理后的污水污泥焚烧灰作为填料时, 在填料添加量为 22.5% 时样品表现出最大的弯曲强度 ($27.73\ \text{MPa}$), 显著优于对照组。这主要归因于经过预处理后的污水污泥焚烧灰其主要晶相转变为方沸石, 方沸石的硅铝骨架内存在互不相交的一维结构孔道^[22], 这种孔道结构可容纳水分子、离子等, 赋予了方沸石一定的吸附能力, 使其能够跟水分子、有机纤维更好地结合, 表现出胶凝性能的提升。结合 XRD 谱图和产物粒径的信息可以得知, 在预处理过程中存在方沸石的结晶行为, 以及容器搅拌分散了原本团聚的灰颗粒, 二者共同作用使得产物的粒径分布趋于集中。这使得填料在与纤维网络中的吸附、结合更加均匀, 从而提升了板材的力学性能。继续增大填料含量至 45%, 其弯曲强度呈下降趋势, 这种劣化可归因于复合材料中填料与基体分布不均导致的填料团聚^[25]。此外, 添加更多的填料会影响复合板材在成型前的流动性, 这有可能导致板材出现例如空隙、错位的缺陷^[26]。

板材的压缩强度也是衡量其力学性能的重要指

标, 直接影响材料在应用中的稳定性和持久性。由图 5 可知, 以未经处理的污水污泥焚烧灰作为填料时, 板材的压缩强度随添加量的增大呈现先增大后减小的趋势, 峰值强度在添加量为 30% 时取得 (36.13 MPa)。力学性能的测试结果结合王雅彤等^[27]的研究证明, 添加固废颗粒制备生物质基板材料本身具有可行性^[28]。以预处理后的污水污泥焚烧灰作为填料时, 在填料添加量为 22.5% 时样品表现出最大的压缩强度 (44.38 MPa), 显著优于对照组。方沸石属于铝硅酸盐, 得益于其胶凝特性、粒度分布窄、结构紧密等特点, 其附着在纤维网络中能有效密实化板材; 而环氧树脂作为复合材料中的胶黏剂, 其固化后变为三维网状结构, 并且能够与生物质废料构成的纤维网络形成界面交联^[29], 进一步强化了这种结构。因此, 由弯曲、压缩强度试验可知, 制备沸石胶凝增强复合包装板材的最优填料添加量为 22.5%。

2.3 沸石胶凝增强复合包装板材的导热性能

导热性能测试提供了有关材料热传导性能的定量信息, 为工程和材料设计提供了重要的参考依据。图 6 显示了不同的填料添加量对复合板材导热系数的影响规律。

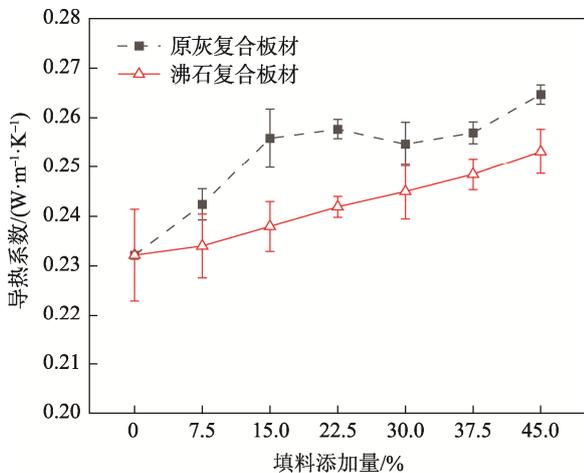


图 6 不同填料种类及添加量制备的复合板材的导热系数
Fig.6 Thermal conductivity in composite boards prepared with different types of fillers and addition amounts

沸石相胶凝增强复合板材的热导率在与试样长度方向平行测定时, 由于天然有机纤维的低热导率, 未添加填料制备的复合板材的热导率为 0.232 2 W/(m·K)。添加 2 种填料制备的板材, 因其纤维间隙被填充, 并且改变了天然有机纤维在复合材料中的占比, 所以其导热系数都有提升。根据 XRD 的结果可知, 污水污泥焚烧灰的主要成分为石英及一些金属氧化物。石英矿物自身

具有较大的导热系数 ($\lambda_q=7.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 当在碱性条件下石英相溶解生成 λ 值相对较低的铝硅酸盐 (方沸石), 直接导致了试样整体 λ 值降低。因此预处理后的板材样品的 λ 值明显低于活化前样品的 λ 值。导热系数 λ 小于 0.25 W/(m·K) 的材料可以被看作是隔热材料^[30], 沸石胶凝增强复合包装板材在填料添加量小于 37.5% 时均满足此要求, 其有望在保温包装材料、节能建筑领域等有更多应用。值得注意的是, 沸石增强胶凝复合包装板材的导热系数增速更为平稳, 这说明复合材料内部更为均匀。这一结果也与力学试验中力学性能的增加趋势保持一致。

2.4 沸石胶凝增强复合包装板材的吸水厚度膨胀率

吸水厚度膨胀率是复合材料性能评估中的一个关键指标, 用于确保其在特定应用中的性能和耐久性。由于天然纤维基质对水分固有的敏感性, 生物质基复合材料通常表现出较高的吸水厚度膨胀率, 导致它们在各个领域的实际应用受到限制。因此, 本研究测定了不同添加量下 2 种填料制备的复合板材的吸水厚度膨胀率 (图 7)。

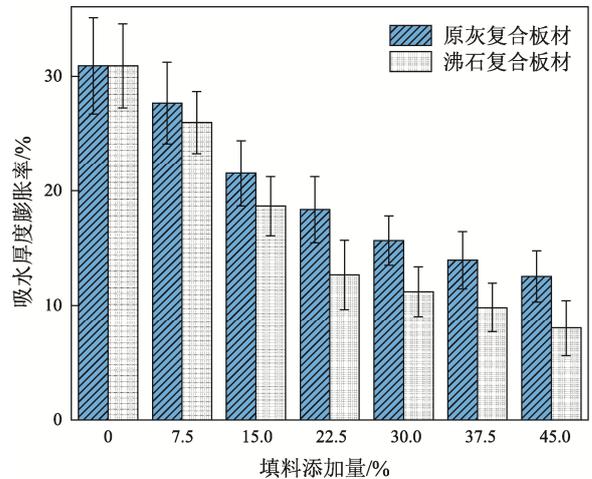


图 7 不同填料种类及添加量制备的复合板材的吸水厚度膨胀率
Fig.7 Expansion rate of water absorption thickness of composite boards prepared with different types of fillers and addition amounts

由于无机物和有机物的吸水率存在显著差异, 当填料的添加量增多时, 板材的吸水厚度膨胀率逐渐减少, 2 种填料都观察到相同的趋势。与添加污水污泥焚烧灰制备的复合板材相比, 添加预处理后的填料制备的复合板材的吸水厚度膨胀率显著降低。这归因于主要物相的改变, 在经过预处理后形成了孔道较小、致密的晶体结构, 导致水分子难以实现渗透和吸附^[31]。因此, 在添加量相同的情况下, 2 种填料导致复合材料的整体吸水性能存在差异。

2.5 沸石胶凝增强复合包装板材与其他板材国家标准参照对比

通过复合板材物理性能的实验结果,以添加量为 22.5% 的填料为例,使用预处理前的污水污泥焚烧灰制备的板材,达到了框架木箱与木质平托盘用其他人造板的弯曲强度使用标准(表 2),但吸水厚度膨胀率未达到使用要求。预处理后的填料制备的沸石相胶凝增强复合板材的弯曲强度达到 27.73 MPa,压缩强度达到 44.38 MPa,导热系数 $\lambda_q=0.2419 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,24 h 吸水厚度膨胀率为 12.66%。通过对比市场上常用包装板材及中密度纤维板的国家标准得出,复合板材的结果达到了 GB/T 7284—2016《框架木箱》、GB/T 23898—2009《木托盘用人造板》、GB/T 11718—2021《中密度纤维板》中的强度和 24 h 吸水厚度膨胀率的要求,且力学性能全面优于原灰复合板材。

2.6 材料微观形貌

复合材料的性能在很大程度上受基体和增强材料结构形态的影响。通过表征不同填料制备的复合板材的性能,可以发现因填料的不同特性导致其物理性能发生显著变化,所以通过分析材料微观形貌研究了这些差异的潜在因素(图 8)。添加污水污泥焚烧灰制备的复合板材的纤维表面光滑(图 8a),证明污水污泥焚烧灰无法很好地吸附在纤维表面,并且由于其固有的火山灰特性,可以观察到明显的颗粒聚集,光滑的表面与颗粒聚集导致其界面结合较差。由图 8b 可以观察到预处理后的污水污泥焚烧灰制备的复合板材表面有均匀的沸石颗粒附着,生成的方沸石结晶紧密吸附在纤维表面,填充了纤维间的空隙。力学性能的改善(图 4、图 5)和粒径分布(图 3)的变化进一步证实了这一观察结果。

表 2 其他板材国家标准
Tab.2 National standards for other boards

| 种类 | 密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 公称厚度范围/mm | 静(弯)曲强度/MPa | 24 h 吸水厚度膨胀率/% |
|--------------|--------------------------------------|-----------|-------------|----------------|
| 框架木箱(材料许用强度) | — | — | 11 | — |
| 木质平托盘用其他人造板 | — | 9~13 | 22 | ≤ 15 |
| 中密度纤维板(普通型) | 0.65~0.80 | 9~13 | 24 | ≤ 15 |
| 中密度纤维板(家具型) | 0.65~0.80 | 9~13 | 26 | ≤ 15 |
| 本研究中的沸石复合板材 | 0.89~0.98 | 10~13 | 27.73 | 12.66 |

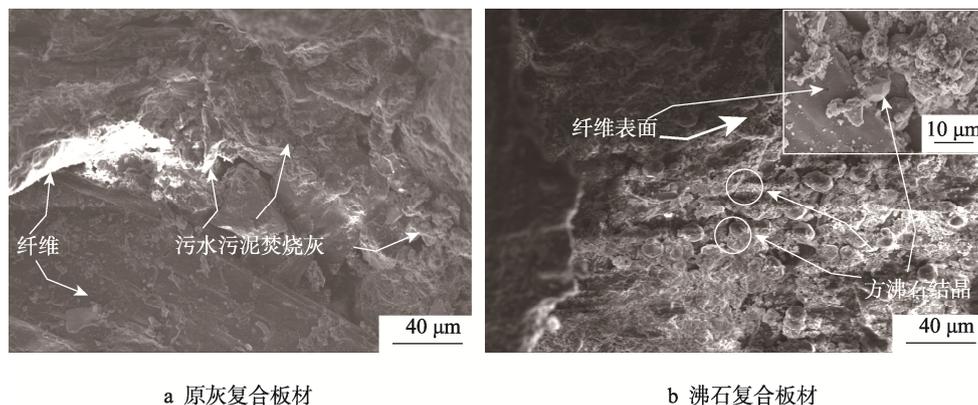


图 8 不同复合板材的截面 SEM 图

Fig.8 Cross-sectional SEM image of composite boards

注:图 b 中方框为放大图。

3 结语

污水污泥焚烧灰与沸石的化学组分类似,是合成沸石类硅铝酸盐的良好硅、铝源材料。通过表征证实了污水污泥焚烧灰在预处理后能产生大量方沸石晶体,结合复合板材的物理性能分析,填料相组成的变化是复合板材各项性能提升的关键因素。

试验表明,制备沸石胶凝增强复合包装板材的最佳填料添加量为 22.5%。所制备的材料弯曲强度为 27.73 MPa、压缩强度为 44.38 MPa,满足 GB/T 7284—2016《框架木箱》、GB/T 23898—2009《木托盘用人造板》等国家标准的要求。相较于未预处理填料制备的复合板材,沸石胶凝增强复合包装板材具有更广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] CAO Z, CAO Y D, ZHANG J S, et al. Preparation and Characterization of High-Strength Calcium Silicate Boards from Coal-Fired Industrial Solid Wastes[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2015, 22(8): 892-900.
- [2] DONMEZ CAVDAR A, YEL H, BORAN TORUN S, et al. Cement Type Composite Panels Manufactured Using Paper Mill Sludge as Filler[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 142: 410-416.
- [3] NAIR S N, DASARI A. Development and Characterization of Natural-Fiber-Based Composite Panels[J]. *Polymers*, 2022, 14(10): 2079.
- [4] TANG Q H, ZOU M, GAO K Z, et al. Laminating Delignified Wood Veneers toward High-Strength[J]. *Flame-Retardant Composites for Structural Applications*, 2021: 10(9): 10717-10726.
- [5] 马舒慧, 郭玉花, 魏占锋, 等. 聚乙烯/杨木粉基木塑复合材料的性能研究[J]. *包装工程*, 2021, 42(21): 93-97.
- MA S H, GUO Y H, WEI Z F, et al. Properties of Polyethylene/Poplar Powder Based Wood Plastic Composites[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(21): 93-97.
- [6] 谢良科, 黄骏成, 龚泽威, 等. 不同生物质纤维及其添加量对 PBAT 复合材料结构与性能的影响[J]. *包装工程*, 2022, 43(23): 25-33.
- XIE L K, HUANG J C, GONG Z W, et al. Effects of Different Biomass Fibers and Their Content on the Structure and Properties of PBAT Composites[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(23): 25-33.
- [7] FUKASAWA T, HORIGOME A, KARISMA A D, et al. Utilization of Incineration Fly Ash from Biomass Power Plants for Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash by Hydrothermal Treatment[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 92-98.
- [8] MA X, YANG J, MA H W, et al. Synthesis and Characterization of Analcime Using Quartz Syenite Powder by Alkali-Hydrothermal Treatment[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 201: 134-140.
- [9] 刘若妍. 粉煤灰合成方沸石及其应用于铯分离的研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2022: 2-3.
- LIU R Y. Synthesis of Zeolite from Fly Ash and Its Application in Cesium Separation[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2022: 2-3.
- [10] 刘泽, 李丽, 邵宁宁, 等. 钢渣-粉煤灰水热合成方沸石及其性能表征[J]. *矿业科学学报*, 2018, 3(5): 508-514.
- LIU Z, LI L, SHAO N N, et al. Hydrothermal Synthesis of Analcime from Steel Slag-Fly Ash and Its Performance Characterization[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 3(5): 508-514.
- [11] 李国豪. 碱激发胶凝材料制备高强自支撑沸石的研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2023: 9-10.
- LI G H. Research on the Preparation of High-Strength Self-Supporting Zeolite using Alkali-Activated Binder[D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2023: 9-10.
- [12] HUANG C X, PENG Z W, LI J J, et al. Unlocking the Role of Lignin for Preparing the Lignin-Based Wood Adhesive: A Review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 187: 115388.
- [13] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法: GB/T 17657—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test Methods of Evaluating the Properties of Wood-Based Panels and Surface Decorated Wood-Based Panels: GB/T 17657-2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [14] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 框架木箱 GB/T 7284—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Frame Wooden Box GB/T 7284-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. 木质平托盘用人造板: GB/T 23898—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Wood-Based Panel for Wooden Flat Pallets: GB/T 23898-2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [16] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 中密度纤维板: GB/T 11718—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- State Market Regulatory Administration of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Medium Density Fibreboard: GB/T 11718-2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [17] YAO G, WANG Z M, YAO J, et al. Pozzolanic Activity

- and Hydration Properties of Feldspar after Mechanical Activation[J]. Powder Technology, 2021, 383: 167-174.
- [18] ZHANG J J, TAN H B, BAO M, et al. Low Carbon Cementitious Materials: Sodium Sulfate Activated Ultra-Fine Slag/Fly Ash Blends at Ambient Temperature[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 280: 124363.
- [19] Z Z H, Y X, Z H J, et al. Role of Water in the Synthesis of Calcined Kaolin-Based Geopolymer[J]. Applied Clay Science, 2009, 43(2): 218-223.
- [20] 王吉祥, 李丽, 刘泽, 等. 粉煤灰复合赤泥水热合成方沸石的研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(7): 1977-1982.
WANG J X, LI L, LIU Z, et al. Hydrothermal Synthesis of Analcime Based on the Combination of Red Mud and Fly Ash[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(7): 1977-1982.
- [21] CAO P X, LI G H, LUO J, et al. Alkali-Reinforced Hydrothermal Synthesis of Lathy Tobermorite Fibers Using Mixture of Coal Fly Ash and Lime[J]. Construction and Building Materials, 2020, 238: 117655.
- [22] 刘昶江, 马鸿文, 高原, 等. 方沸石-白榴石系列矿物的制备与应用[J]. 矿物学报, 2019, 39(5): 568-576.
LIU C J, MA H W, GAO Y, et al. Preparation and Application of Analcime-Leucite Series Minerals[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2019, 39(5): 568-576.
- [23] BOEY J Y, YUSOFF S B, TAY G S. A Review on the Enhancement of Composite's Interface Properties through Biological Treatment of Natural Fibre/Lignocellulosic Material[J]. Polymers and Polymer Composites, 2022, 30: 1-11.
- [24] ZHOU Y H, FAN M Z, CHEN L H. Interface and Bonding Mechanisms of Plant Fibre Composites: An Overview[J]. Composites, Part B Engineering, 2016, 101: 31-45.
- [25] ERVINA J, JAAFAR M, HAMDAN S. Effect of Filler Loading on the Tensile Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube and Graphene Nanopowder Filled Epoxy Composites[J]. Procedia Chemistry, 2016, 19: 897-905.
- [26] PRADHAN S, PRAKASH V, ACHARYA S K. Bio Waste (Pistacia Vera Nut Shell) Filled Polymer Composites for Tribological Applications[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L Journal of Materials Design and Applications, 2021, 236(2): 146442072110447.
- [27] 王雅彤, 范吕慧, 孙昊. 新型生物质代木包装材料的制备与特性[J]. 当代化工, 2021, 50(2): 308-311.
WANG Y T, FAN L, SUN H. Preparation and Properties of Biomass Wood Substitute Packaging Material[J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(2): 308-311.
- [28] 范吕慧, 卫灵君, 史云青, 等. 生物质复合包装板材的制备及性能[J]. 包装工程, 2022, 43(21): 69-77.
FAN L, WEI L J, SHI Y Q, et al. Preparation and Performance of Biomass Composite Packaging Board[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(21): 69-77.
- [29] 李苗苗, 陈平, 王辉, 等. 粉煤灰微珠填充环氧树脂复合涂层耐磨性能的研究[J]. 材料导报, 2017, 31(4): 36-40.
LI M M, CHEN P, WANG H, et al. Wear Resistance of Fly Ash Cenospheres/Epoxy Resin Composite Coating[J]. Materials Reports, 2017, 31(4): 36-40.
- [30] WANG Z H, MA S H, ZHENG S L, et al. Flexural Strength and Thermal Conductivity of Fiber-Reinforced Calcium Silicate Boards Prepared from Fly Ash[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019, 31(8): 1-11.
- [31] GUO X L, ZHANG T J, SONG M. Hydrothermal Synthesized and Nano-Modified Wall Materials from Solid Wastes[J]. Construction and Building Materials, 2019, 217: 242-250.