

江苏省造纸学会学术年会论文集来源

中国造纸学会非木材制浆专业委员会特约论文集来源

江苏省造纸专业中高级技术资格评审确认论文集来源

主管单位 江苏省科学技术协会

主 办 江苏省造纸学会  
江苏省造纸行业协会

名 誉 主 编 李忠正 牛庆民

主 编 张 辉

常务副主编 景 宜 王国荣

副 主 编 汤洪良 尤纪雪 房桂干

编 委 (姓氏笔画为序)

王广洲 王自力 尤纪雪 王国荣  
田宝凤 龙 柱 刘丙香 刘 克  
汤洪良 杜建功 李鸿斌 张 辉  
张智光 沈 滨 房桂干 洪文彦  
胡巧忠 施英乔 高威宏 景 宜  
童国林

编辑发行 江苏省造纸科技情报中心站

地 址 南京市龙蟠路 159 号 南京林业大学轻工与食品学院(9E315)

邮 编 210037

电 话 (025)85428235

传 真 (025)85428235,85428793

网 址 <http://jstapi.njfu.edu.cn>

E - mail [jstapi@njfu.edu.cn](mailto:jstapi@njfu.edu.cn)

印 刷 南京玉河印刷厂

准 印 证 号 S(2018)00000169

## 目 次

### □专 论

- 我国竹材制浆造纸生产及高值化加工利用现状  
..... 沈葵忠等(2)
- 中国造纸及纸制品业碳排放因素分解与减排潜力分析  
..... 徐士莹等(8)

### □研究论文

- 木质素参与聚丙烯酸钠高吸水树脂的制备及性能  
..... 钱 爽等(15)
- 甲基橙印迹磁性壳聚糖聚合物的制备及吸附特性  
..... 李 漫等(22)

### □环 保

- 推动可行技术应用,实现污染综合防治  
..... 施英乔等(29)

### □生产实践

- 废纸供应紧张形势下造纸企业纤维原料供应对策  
..... 房桂干等(31)

### □专 栏

- 文摘:改革开放 40 年引领中国造纸产业勇立世界之巅  
(35)怎样识别宣纸和书画纸的好坏(36)预水解硫酸盐法  
溶解浆蒸煮技术简介(37)北美浆纸工业技术发展及其对  
中国的影响(39)

### □江苏造纸简史(连载)

- 第三篇 江苏省现代造纸史(1949—2012 年)
- 第四章 江苏省造纸工业改革开放三十多年的发展阶段  
(1978—2012 年)
- 第十二节 江苏省造纸工业管理、服务机构的演变  
..... (42)

# 我国竹材制浆造纸生产及高值化加工利用现状

沈葵忠 房桂干 林 艳

- (1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所,国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,生物质化学利用国家工程实验室,江苏省生物质能源与材料重点实验室,南京,210042;  
2. 南京林业大学林业资源高效加工利用协同创新中心,南京,210037)

**摘 要** 我国拥有竹林面积约 550 万  $\text{hm}^2$ 。竹材的纤维形态、化学成分基本介于针叶木和阔叶木之间,是优良造纸纤维原料,可用于制浆造纸和提取竹原纤维。漂白竹浆的品质与木浆相当。虽然竹子存在半纤维素和灰分含量较高等不足,但其  $\alpha$ -纤维素含量较高,可制取高得率级溶解浆。竹浆是中国造纸工业鼓励发展的浆种,目前产能 200 万  $\text{t/a}$  以上。竹浆厂每年产生大量的纤维类废弃物。以竹浆生产为主线,提供多种高附加值产品,将是未来竹浆企业获得可持续健康发展的盈利模式。生产溶解浆、生活用纸等新型差异化终端产品,并对制浆过程产生的纤维类废弃物进行高附加值综合利用,制备阻燃型保温材料、乙醇和丁醇等生物质燃料,以及纳米纤维素微晶产品,是现在竹浆企业可供选择的发展路径。竹原纤维,具有天然抗菌抑菌性、吸湿除臭、抗紫外光、隔音隔热性功能特性,是生产高档服装、吸附材料和隔热隔音材料的良好纤维原料。竹原纤维的生产目前已实现工业化,但产业规模有待提高,产品标准亟待制定和完善。

**关键词** 竹;竹浆;溶解浆;竹原纤维;高值化利用

目前,全球竹材资源约 2 200 万  $\text{hm}^2$ ,主要分布在亚太、美洲和非洲等 3 大竹子片区,其中亚太地区占 70% 以上<sup>[1]</sup>(见表 1)。中国是世界竹类分布广、资源多、利用最早的国家之一。全国共有竹类植物 39 属,500 种以上<sup>[2]</sup>。现有竹林面积 601 万  $\text{hm}^2$ ,约占世界竹林面积的 1/4 强,主要分布在福建、江西、浙江、湖南、四川、广东、广西、安徽等 8 省区,面积超过 500 万  $\text{hm}^2$ ,约占全国竹林资源的 89%<sup>[3]</sup>,湖北、贵州、江苏、云南等 4 省区竹林面积近 50 万  $\text{hm}^2$ 。

竹子是中国重要的植物资源,大量用于工农业生产和百姓生活中。在工业生产上,竹子除用作竹制品和建筑外,还用于制取竹纤维。广义的竹纤维包括竹浆、竹浆纤维和新兴的竹原纤维。竹浆和竹溶解浆属于化学浆范畴:其中,竹浆用于制备各种纸张产品,包括文化用纸、食品包装纸、生活用纸及各种纸板;竹溶解浆是以竹子为原料制成的一种由高纯度纤维素组成的特种化学浆,有高含量的  $\alpha$ -纤维素(90%~98%),较少量的半纤维素(2%~8%),微量的残余木质素、有机抽出物 and 无机盐等。竹浆纤维,在纺织行业上狭义是指以竹溶解浆为原料制成

的再生纤维素纤维,与竹浆和竹原纤维概念均有区别。中国近年开发出的竹原纤维又称天然竹纤维,是采用物理、化学相结合的方法从自然生长的竹子中提取的天然纤维。竹原纤维具有吸湿导湿、抗菌除臭等特殊性能,可制成纱线用于纺织面料混纺、医用敷料,以及改性后用于纤维增强复合材料等方面<sup>[4]</sup>。

表 1 世界竹林资源分布

| 地区        | 竹林面积(万 $\text{hm}^2$ ) |
|-----------|------------------------|
| 亚洲        | 1 250                  |
| 美洲        | 150                    |
| 非洲        | 150                    |
| 大洋洲及太平洋诸岛 | 20                     |
| 其他        | 630                    |

**作者简介:**沈葵忠,男,研究员,硕士生导师,从事制浆造纸新技术及生物质预处理技术研究,E-mail:shenkuizhong@aliyun.com。

**通信作者:**房桂干,男,研究员,国际木材科学院院士,博士生导师,主要从事制浆造纸、环境保护及生物质高值化利用技术研究,E-mail:fanguigan@icifp.cn。

## 1 竹材制浆造纸及竹原纤维生产现状

### 1.1 竹浆

#### 1.1.1 生产现状

竹浆生产是中国造纸工业十三五规划鼓励发展的纸浆品种,并要求化学竹浆新建单线产能 10 万 t/a 以上<sup>[5]</sup>。那些产能偏小、消耗较高、污染治理困难的落后产能先后淘汰出局,一批先进的蒸煮和漂白技术和装备在生产中得到广泛应用。具体表现为生产线产能规模不断增加,由上世纪 80 年代至 90 年代的 3.4 万~5.5 万 t/a,发展到目前的 10 万~20 万 t/a,以获得规模化效益。世界最大单线产能漂白竹浆生产线于 2008 年在贵州赤天化纸业有限公司投产,生产线采用先进的 G2 连蒸技术,漂白采用国际领先的 Q(OP)Q(PO)或 Q(OP)D(PO)的 TCF/轻 ECF 漂白技术<sup>[6]</sup>。2017 年 12 月,永丰纸业泸州浆纸 20 万 t/a 竹浆项目投产,使永丰集团竹浆总产能超过 50 万 t/a,生产线采用先进的 DDS 超级置换蒸煮、封闭筛选和 ECF 漂白技术。随着现代化制浆装备和技术的应用,竹浆的生产成本已接近漂白木浆。竹材制浆造纸装备也已实现了全部国产化<sup>[7]</sup>。目前竹浆生产正朝着规模化和现代化方向发展。

#### 1.1.2 优势和劣势

漂白竹浆的品质介于针叶木浆和阔叶木浆之间,与漂白木浆品质相媲美<sup>[8]</sup>。与木浆比较,竹浆生产具有自身优势。竹材生长速度快,生物量大,资源丰富。竹材纤维形态和化学成分有特殊性。纤维长度较长,细胞壁微观结构特殊,打浆强度发展性能好,赋予漂白浆良好的光学特性,其浆料品质略低于针叶木浆,与阔叶木浆相当,是一种优良的造纸用纤维原料<sup>[9-10]</sup>。利用竹浆可以生产差异化纸和纸板产品,比木浆更具优势:1)本色生活用纸,具有透气性好、色调柔和自然,易于为消费者接受;2)食品包装用纸,具有更好的空气和氧的阻隔性能;3)书画用纸,具有悠久历史底蕴,市场接受度高;4)民俗用纸(或祭祀用纸),松厚性好、燃烧充分,白灰易浮飘。但由于纤维形态和化学组成与木材差异较大,存在的劣势和不足也是显然的。竹材结构紧密、杂细胞

含量高,木质素高于阔叶木,接近针叶木纤维原料,同时戊糖和硅含量较高。与针叶木制浆比较,存在制浆得率较低,漂白较困难,生产过程存在硅组分累积障碍、黑液蒸发和燃烧困难等问题。

#### 1.1.3 存在的问题

目前新建竹浆企业开始使用进口技术和设备,设备建造投资过大,对于材性差异较大的竹材出现原料不适应、生产运行成本高的问题。同时,竹浆生产中的一些关键问题未得到根本解决,例如,碱回收过程中的除硅问题,竹浆品质提高问题,生产过程中纤维类废弃物的综合利用问题,以及近期竹材原料价格上涨,原料收购成本增加较多等问题。这一系列因素导致竹浆综合生产成本居高不下,企业盈利能力下降。

### 1.2 竹溶解浆

#### 1.2.1 生产现状

早期的溶解浆生产原料主要是棉短绒和针叶木。随着针叶木及棉短绒资源的供应紧张和价格不断攀升,开始大量使用阔叶木生产溶解浆<sup>[11]</sup>。目前世界范围内溶解浆(不含棉浆)的原料结构为阔叶木 68.5%,针叶木 30.5%,非木原料 1%,非木溶解浆比例还很低。中国是世界上较多使用竹子生产溶解浆的国家。2016 年银鸽实业四川银鸽年产 5 万 t 竹溶解浆生产线投产,使用美国 GL&V 公司预水解硫酸盐制浆工艺。该系统具有较好的原料适应性和节能环保效果,无黑液排放到废水处理系统。赤天化纸业进行了年产 20 万 t 漂白竹浆生产线改造、转产溶解浆的尝试,生产出具有良好品质的竹溶解浆并向全国销售,但仍存在生产成本偏高的问题。

#### 1.2.2 优势和劣势

溶解浆与造纸用浆质量要求不同,虽然对纤维形态和浆料强度没有过高要求,但对纤维素的聚合度及分子量分布、浆料的化学组成(特别是  $\alpha$ -纤维素含量)要求较高。如果成品溶解浆中  $\alpha$ -纤维素含量、高分子量纤维素要求越高,其生产成本就越大。因此,溶解浆生产对原料的选择要求很高<sup>[12-13]</sup>。一直以来,竹子溶解浆是否能够制得高等级溶解浆受到科研人员的广泛关注<sup>[14-16]</sup>。竹子中  $\alpha$ -纤维素一般为 40%~50%,与针叶木( $\alpha$ -纤维素

含量约 40%~52%) 和阔叶木( $\alpha$ -纤维素含量约 38%~56%) 接近。竹子原料中  $\alpha$ -纤维素较高且纤维长度较长<sup>[14]</sup>, 可以制造高等级溶解浆<sup>[15]</sup>。毫无疑问竹子是生产溶解浆的潜在原料选择之一。竹子制成的溶解浆白度可达 87%~88% ISO,  $\alpha$ -纤维素含量可达 96%~97.5%<sup>[16]</sup>。尽可能地去掉浆料中短链碳水化合物(即半纤维素组分)是溶解浆生产的一项重要任务。竹子原料中半纤维素和灰分含量远比木材高, 是利用竹子制溶解浆的劣势之一。

### 1.2.3 存在的主要问题

与木材比较, 竹溶解浆的生产时间不长, 积累的生产经验不多。目前主要存在溶解浆得率较低、产品质量波动大, 铁元素和木聚糖含量高, 因原料特性和蒸煮不均匀等原因造成的反应性能不理想等问题。由于竹片具有易于朽变、沾染尘埃和沙粒等特点, 以及竹片组织致密、不均一性大, 很容易造成化学药剂浸渍不均而影响竹溶解浆的反应性能<sup>[12]</sup>。与木浆生产比较, 竹子备料和预处理工序的作用对溶解浆品质的影响更大。在竹溶解浆生产中, 备料效率显得更加重要, 需要引起企业足够重视。溶解浆生产中预处理液的去向一直困扰着企业, 如何开发利用预水解液中戊糖组分受到研究人员的广泛关注。预水解液呈酸性(pH 值低于 4), 含有半纤维素、皂化物、松节油和少量木质素等物质, 通常采用黑液或苛化白液中中和的办法进行处理, 中和的液体一并送碱回收进行燃烧处理, 加大了黑液蒸发站的负荷(意味着生产线需减产运行), 也影响黑液的燃烧热值。

## 1.3 竹原纤维

### 1.3.1 生产现状

竹原纤维工业化生产目前尚处于起步和成长阶段, 形成的生产规模还不小, 需要进一步培育消费市场的认知度。国内竹原纤维的生产和经营企业主要有苏州圣竹、浙江安吉艾可、安吉千竹坊、湖南华升雪松、福建海博斯化学、福建建州竹业、江西海杨纺织等。目前竹原纤维除可以用于高档纺织服装面料外, 还可用于生产水净化滤芯、复合鞋垫、竹纤维床垫、空气过滤材料、乘用车隔音材料、汽车内饰材料等产品。竹原纤维的整体产量较低, 仅达到万吨级

规模, 具有良好的产业发展空间。

### 1.3.2 优势和劣势

竹原纤维与竹浆纤维性能存在较大差异<sup>[17]</sup>。竹原纤维是由竹子经纤维提取和脱胶直接加工制成的, 主要过程为: 竹材→制竹片→蒸竹片→压碎分解→生物酶脱胶→梳理纤维→纺织用纤维, 属于天然纤维, 保留了竹子原有的一些特性, 与普通竹浆纤维相比, 具有天然抗菌抑菌性、防霉防蛀性、吸湿透气性、除臭吸附性、抗紫外光性能、隔音隔热性等优越功能特性。在微观结构方面, 竹原纤维横截面具有天然“中空”的特殊结构, 密布不同尺寸的孔隙, 吸湿和除臭性能高于竹浆纤维。竹原纤维服装面料主要有纯纺、混纺(主要与棉、竹浆等不同比例混纺)和交织, 其中, 纯纺竹原纤维面料主要以机织物为主, 混纺和交织面料主要以针织物为主。竹原纤维生产的服装主要以衬衫、T 恤等夏季贴身类高档服装为主, 服装品种还相对较少。服装用竹原纤维的性能还需要在如何改善手感、舒适性方面开展研究。

### 1.3.3 存在的主要问题

竹原纤维的产业化规模还较小, 市场发育不完全。标准和规范性欠缺, 存在竹浆纤维和竹原纤维产品区分度小等问题, 竹原纤维制品特性未完全开发出来。在加拿大、美国和德国明文规定, 为区别于竹原纤维, 竹浆纤维不能简称竹纤维<sup>[18]</sup>。国内相关行业标准有《纺织用竹纤维鉴别试验方法(LY/T 2226—2013)》和《进出口纺织品定性分析 竹原纤维(SN/T 4560—2016)》, 产品标准和检测标准仍需制定和完善, 以加强市场的规范性。

## 2 竹材纤维类废弃物资源的高值化利用

竹浆厂废弃物资源产生量大, 获取容易。按照中国 200 万 t 竹浆产量计, 每年将产生 60~100 万 t 竹材废弃物, 主要来源于轧竹、切竹和筛片工序及浆渣, 大多直接焚烧(锅炉燃料)或填埋, 造成资源浪费。通过合理利用, 可制备多种生物质高附加值产品, 改善浆厂的盈利能力。经生物质液化, 可制阻燃型聚氨酯保温材料<sup>[19-21]</sup>; 经水解糖化发酵可制液体生物燃料<sup>[22-24]</sup>。

以竹屑为原料进行液化的条件为,聚乙二醇-400和 10 g 丙三醇为液化剂,浓硫酸作为催化剂,在 150 ℃下反应 1.5 h,液化率可达 97 %以上,液化较完全<sup>[19]</sup>。液化产物呈黑褐色粘稠状,其黏度为 750 mPa·s,酸值为 43.2 mg KOH/g,羟值为 350 mg KOH/g,可用来制备聚氨酯泡沫塑料。对液化产物进行 FT-IR 及 GC-MS 分析,液化产物是由多种带有支链结构的聚醚和聚酯多元醇组成,含有大量的羟基官能团,这种结构有利于支撑起聚氨酯发泡体的刚体结构。经过 GPC 分析可以得出,液化油分子量呈连续分布,最高分子量可达 20 000,平均分子量仅为 838.2<sup>[20]</sup>。添加助燃剂 SPS 的 40%的液化产物替代工业聚醚可以制备助燃型聚氨酯发泡材料,具有良好的刚性、热稳定性、阻燃性能和生物可降解性能,可广泛用于建筑物外墙、宾馆中央空调系统输送管道等工业保温材料<sup>[21]</sup>。

通过高效低成本的生物质预处理技术,以竹浆厂丰富的纤维类废弃物为原料,生产生物液体燃料,可为浆厂提供另一种终端产品,实现废物的高值化利用,提高企业的盈利能力。竹屑是一种优质木质纤维素生物质,通过预处理、糖化和发酵可以用来制备生物乙醇、生物丁醇等液体燃料<sup>[22-24]</sup>。以竹浆生产为主线,提供多种高附加值产品的综合工厂,将是竹浆企业走出困境、获得生存和发展可能选择的模式。

### 3 中国竹浆和溶解浆生产发展展望

#### 3.1 竹浆

2016 年,中国竹浆总产能达到 240 万 t/a,其中,竹浆实际产量达到了 157 万 t/a(不含手工纸)(见图 1)<sup>[5]</sup>。受国际木浆市场的影响和国内节能减排压力的增加,一些装备落后的中小规模竹浆厂相继关停和转产,导致近几年竹浆产量出现阶段性下降。2015 年以后,竹浆产量触底回升,以竹子为原料的制浆造纸企业产量陆续释放。2016 年竹浆产量增加,效益显著改善。随着竹材原料收集和供应问题的彻底解决,合理控制竹子收集成本,竹浆产量还将进一步增加。

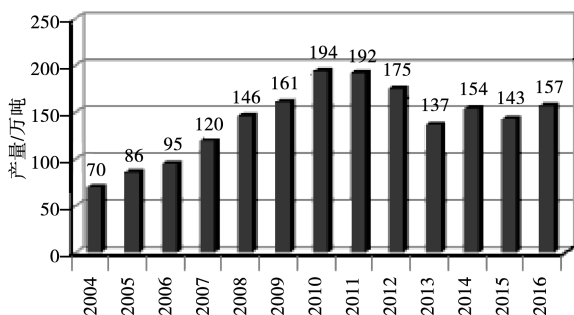


图 1 2004—2016 中国竹浆产量

竹浆用于生活用纸特别是本色生活用纸的生产,预期将有很大的发展空间<sup>[8]</sup>。竹浆生产属于国家鼓励发展的浆种<sup>[5]</sup>,到 2020 年中国竹浆产能将增加到 280 万 t。目前全国本色竹浆产能 60 万 t/a,本色生活用纸原纸产能 50 万 t/a<sup>[8]</sup>。四川省是中国竹浆最大生产省份,占全国产量的 59.5%。

由于受杂细胞、木质素和硅含量高、竹材自身特点的限制,与阔叶木相比,制浆得率低、生产成本较高,缺乏市场竞争性。中国竹浆生产的现状是,在国际低价进口木浆的冲击下,自 2012 年以来,中国竹浆产量出现阶段性下降现象,竹浆产能和实际产量背离扩大,竹浆企业效益滑坡,面临较大困难;到 2016 年以后,国际纸浆价格快速攀升,竹浆企业效益呈现较大幅度的增长。开发适应竹浆生产的现代化国产装备,淘汰落后产能,提高竹浆品质、降低综合生产成本特别是碱回收和漂白生产成本,兼顾考虑纤维类废弃物利用,将是各项任务的重中之重。开发溶解浆、生活用纸、食品包装纸等新型差异化终端产品,同时对竹材制浆过程产生的纤维类废弃物进行高附加值综合利用,是企业走出高盈利模式的可能途径。

#### 3.2 竹溶解浆

近 50 年来(1961—2016),世界溶解浆产量见图 2<sup>[25]</sup>。2001 年以后,世界溶解浆产量逐年增加,呈现快速增长趋势,年均增长率达到 6% 以上。2014 年溶解浆产量远超过 1974 年的历史最高产量,达 652 万 t<sup>[11]</sup>,经过 2015 年小幅下降后,2016 年重新回升到 631 万 t。中国是世界第一大溶解浆消费国(图 3),消费量呈快速增长趋势。图 4 为 30 年来中国溶解浆的进口量和占世界溶解浆总贸易量的比重。2016 年世界溶解浆总贸易量为 458 万 t,我

国溶解浆进口达 225 万 t, 再创历史新高, 占世界溶解浆总贸易量的 49.1%<sup>[25]</sup>。中国溶解浆需求主要依赖进口, 2007 年溶解浆进口量为 68.8 万 t, 到 2016 年溶解浆进口量为 225 万 t, 年均增长率为 18.4%, 进口依存度在 60% 以上。中国溶解浆进口量大, 为竹溶解浆的发展提供了足够大的市场容量。溶解浆是竹浆企业的一类重要产品, 目前我国竹溶解浆产量仅 40 万 t/a 左右, 尚有很大提升空间。

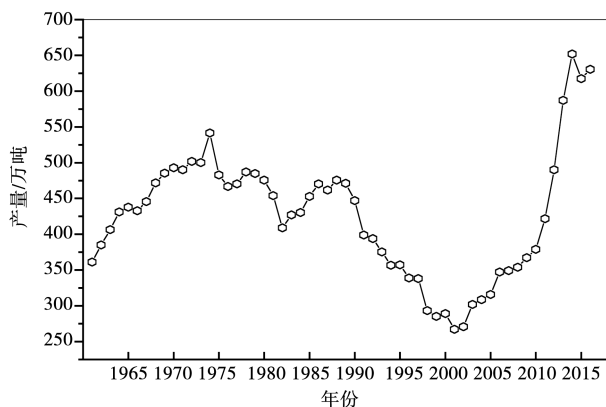


图 2 1961 年-2016 年世界溶解浆产量

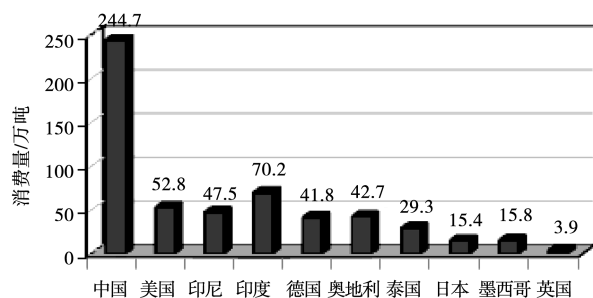


图 3 2016 年世界排名前十国溶解浆消费量

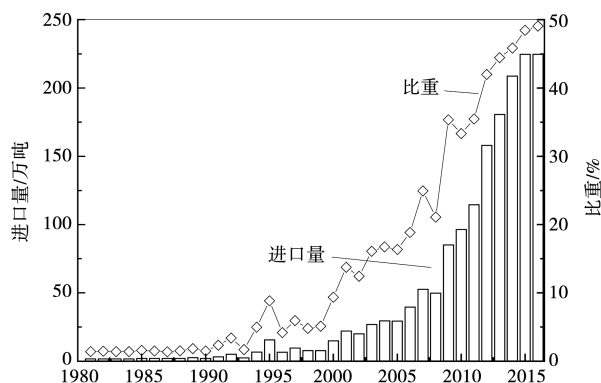


图 4 1981-2016 中国溶解浆的进口量和占世界溶解浆总贸易量的比重

发展竹溶解浆不仅可以降低纤维原料的进口依赖, 同时具有较高的产品售价, 使企业实现增收。利

用竹子发展溶解浆具有独特的优势, 与木浆溶解浆相比, 竹浆溶解浆生产的黏胶纤维更能够满足服装市场的需要。竹溶解浆还可以用来制造纳米纤维素微晶产品。竹溶解浆纤维素含量高达 95%~98%, 可用来制取纤维素纳米晶体 CNCs 和纤维素纳米纤维 CNFs, 提高竹浆产品的经济附加值<sup>[26]</sup>。

#### 4 结语

中国竹资源十分丰富, 其高附加值开发利用对林农增收和环境生态保护具有重要意义。因竹材纤维形态和化学成分的特殊性, 其纤维长度较长, 细胞壁微观结构特殊, 打浆强度发展性能好, 赋予漂白浆良好的光学特性, 浆料品质略低于针叶木浆, 与阔叶木浆相当, 是一种优良的造纸用纤维原料。目前中国竹浆产能在 200 万 t/a 以上, 居世界第 2 位, 占世界竹浆总产量的 23% 以上。2017 年新投产 1 条 20 万 t 硫酸盐竹浆生产线, 竹浆生产出现新的发展势头。

中国竹浆企业应充分根据竹材纤维特点, 对现有生产工艺进行技术革新和改造, 扬长避短, 发挥竹浆优势, 开发溶解浆、生活用纸、食品包装纸等新型差异化终端产品, 同时对竹材制浆过程产生的纤维类废弃物进行高附加值综合利用, 是竹浆企业健康可持续发展的有效途径。对竹材制浆造纸企业生产过程中产生的大量纤维类废弃物, 可通过生物质液化制备助燃型保温材料, 通过糖化发酵途径制备乙醇和丁醇等生物质燃料; 高纤维素含量的竹溶解浆, 经机械磨浆及生物酶处理后可制备纳米纤维素微晶产品。这些已形成初步的技术储备, 有希望通过熟化而获得工业化。以竹浆生产为主线, 提供多种高附加值产品的综合工厂, 将是未来竹浆企业快速发展的可能模式。

#### 参考文献

- [1] 江泽慧. 世界竹藤[M]. 北京: 中国林业出版社, 2008.
- [2] 中国植物志编委会. 中国植物志: 第 9 卷第 1 分册[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [3] 中国造纸学会. 2014 中国造纸年鉴: 我国森林资源现状

- [R]. 2014:163-164.
- [4] 吴楠,王康健,刘才容,等.竹原纤维的性能及应用[J].纺织科技进展,2016(3):4-5,7.
- [5] 中国造纸协会.中国造纸协会关于造纸工业“十三五”发展的意见[R].2017.
- [6] 胡剑民,沈葵忠,房桂干,等.竹材化学浆 ECF/TCF 漂白技术[J].中华纸业,2010,31(12):12-15.
- [7] 中国造纸工业 2016 年度报告[R].中国造纸协会,2017.
- [8] 四川省造纸行业协会.四川省本色竹浆生活用纸发展状况及前景[J].造纸信息,2017(7):33-34.
- [9] 刘一山,王修明.关于竹浆产业发展的思考[J].中国造纸,2013,32(6):60-63.
- [10] Stig Andtbacka. A fibre line designed for bamboo pulping [J/OL]. (2005.11) [2017.12]. [http://www.tappsa.co.za/archive2/Journal\\_papers/Bamboo\\_pulping/bamboo\\_pulping.html](http://www.tappsa.co.za/archive2/Journal_papers/Bamboo_pulping/bamboo_pulping.html).
- [11] 沈葵忠,别士霞,刘雯雯,等.50年来世界溶解浆产销量分析及我国溶解浆的发展前景[J].中华纸业,2014,35(3):56-60.
- [12] 杨玲,李文俊,王伟,等.竹制溶解浆研究进展[J].纸和造纸,2015,34(3):22-26.
- [13] 杨玲,李文俊,肖丹,等.竹制溶解浆工艺条件优化探索[J].纸和造纸,2013,32(5):3-5.
- [14] SUGESTY S, KARDIANSYAH T, HARDIANI H. Bamboo as raw materials for dissolving pulp with environmental friendly technology for rayon fiber [J]. Procedia Chemistry, 2014, 17: 194-199. DOI: org/10.1016/j.proche.2015.12.122.
- [15] YUAN Z Y, WEN Y B, KAPU N S, et al. A biorefinery scheme to fractionate bamboo into high-grade dissolving pulp and ethanol[J]. Biotechnology for Biofuels, 2017, 10(1):10-38.
- [16] ZHAO L F, YUAN Z Y, KAPU N S, et al. Increasing efficiency of enzymatic hemicellulose removal from bamboo for production of high-grade dissolving pulp[J]. Bioresource Technology, 2017, 223: 40-46.
- [17] 范尧明.竹原纤维与竹浆纤维外观形态与性能分析[J].福建纺织,2011(11):40-42.
- [18] 张毅,林小聪.竹原纤维产业现状与发展思路[J].中国纤维,2011(19):83-85.
- [19] 卢婷婷,房桂干,卓治非.酸催化竹材废料多羟基醇液化特性研究[J].化工中间体,2013(6):32-37.
- [20] 卢婷婷,房桂干,卓治非,等.木素化学改性及其在聚氨酯合成中的应用[J].纸和造纸,2013,32(11):55-58.
- [21] 卢婷婷,房桂干,王戈,等.竹材废料液化及其产物在聚氨酯材料中的应用研究[J].黑龙江造纸,2013,41(4):6-9.
- [22] 殷艳飞,房桂干,邓拥军,等.慈竹硫酸盐浆酶水解条件研究[J].中华纸业,2011,32(18):38-42.
- [23] 殷艳飞,房桂干,邓拥军,等.碱预处理对慈竹机械浆酶解的影响[J].食品工业科技,2012(11):172-175.
- [24] 殷艳飞.慈竹制丁醇工艺技术研究.中国林业科学研究院硕士学位论文[D].北京:中国林业科学研究院,2012:1-67.
- [25] 国际粮农组织. 2017 FAOSTAT [DB/OL]. (2017.03) [2017.08]. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>.
- [26] 卓治非,房桂干,王戈,等.竹浆制备纳米纤维素晶体的工艺优化及表征[J].化工新型材料,2015,43(4):132-135.
- (上接第14页)
- [24] 中国造纸协会.中国造纸工业 2000—2015 年度报告 [R].北京:中国造纸协会,2001-2016.
- [25] 吕国福.英国造纸行业继续减少二氧化碳排放[J].造纸信息,2015,(9):76.
- [26] 张晋.应对气候变化和能源供应的挑战[J].中国造纸,2013,34(19):13-16.
- [27] 邱晓兰,余建辉.低碳视角下中国造纸产业国际竞争力分析[J].安徽农业大学学报(社会科学版),2014,23(6):34-41.
- [28] Confederation of European Paper Industries. Key Statistics 2016—European Pulp & Paper Industry [R]. Brussels: CEPI, 2016.
- [29] Laurijssen J, Faaij A, Worrell E. Energy Conversion Strategies in the European Paper Industry——A Case Study in Three Countries [J]. Applied Energy, 2012, 98(5):102-113.
- [30] 国家发展改革委,国家能源局.能源发展“十三五”规划 [R].北京:国家发展改革委,2016.
- [31] 郝宇,张宗勇,廖华.中国能源“新常态”:“十三五”及 2030 年能源经济展望[J].北京理工大学学报(社会科学版),2016,18(2):1-7.

# 中国造纸及纸制品业碳排放因素分解与减排潜力分析

徐士莹<sup>1</sup> 杨加猛<sup>1</sup> 刘梅娟<sup>2</sup>

(1. 南京林业大学经济管理学院, 江苏南京, 210037; 2. 浙江农林大学经济管理学院, 浙江临安, 311300)

**摘 要** 作为传统的高耗能、高排放行业之一,我国造纸及纸制品业的节能减排工作任重道远。基于2000—2015年对我国造纸及纸制品业碳排放状况的预测状况,运用LMDI模型对该行业碳排放变化的影响因素进行了分解,从优化能源结构视角预测了行业的碳减排潜力。结果表明:2000—2015年我国造纸及纸制品业CO<sub>2</sub>排放呈现总量总体上升、强度逐步下降的态势;经济发展和劳动力供给是影响行业CO<sub>2</sub>排放量增加的主要因素,能源强度和能源消费结构对行业CO<sub>2</sub>排放的抑制作用显著。因此,进一步实施企业排放披露和监察政策、提升从业人员素质、推广低碳生产技术、改善能源供给质量和消费结构,是推进我国造纸及纸制品业绿色发展的可行途径。

**关键词** 造纸及纸制品业;CO<sub>2</sub>排放;因素分解;LMDI模型;碳减排潜力

## 1 引言

我国从2007年起已成为世界第一大碳排放国,2015年我国CO<sub>2</sub>排放量高达9084.62×10<sup>6</sup>t<sup>[1]</sup>。随着国际社会对气候变化问题的日益重视,节能减排逐渐成为全球共识。我国《能源生产与消费革命战略(2016—2030)》明确提出,2020年我国国内单位生产总值CO<sub>2</sub>排放量比2015年下降18%,2021—2030年国内单位生产总值CO<sub>2</sub>排放量比2005年下降60%—65%<sup>[2]</sup>。我国进一步强调推进绿色发展,建立健全绿色低碳循环发展的现代化经济体系,构建清洁低碳、安全高效的能源体系<sup>[3]</sup>。国际上巨大的碳减排压力和国内生态文明建设的要求均促使我国必须不断加强节能减排力度。2015年,我国造纸及纸制品业CO<sub>2</sub>排放量约占轻工业CO<sub>2</sub>排放总量的18.46%,仅次于纺织服装业的34.65%<sup>[4,5]</sup>。毋庸置疑,减少CO<sub>2</sub>排放是我国造纸和纸制品业绿色发展的必然选择。

近年来,基于节能减排视角对CO<sub>2</sub>动态排放的研究涉及CO<sub>2</sub>排放与经济增长的关系、CO<sub>2</sub>排放和碳排放强度的影响因素分解、碳减排潜力研究等多个领域。在研究CO<sub>2</sub>排放与经济增长的关系方面,

主要有脱钩关系分析<sup>[6]</sup>、环境库兹涅茨曲线研究<sup>[7]</sup>等;在碳减排潜力研究方面,主要有基于长期能源替代规划系统(Long-range Energy Alternatives Planning System, LEAP)模型的情景分析<sup>[8]</sup>、蒙特卡洛动态模拟研究<sup>[9]</sup>等;在研究CO<sub>2</sub>排放影响因素分解方面,主要有可拓展的随机性环境影响评估(Stochastic Impacts by Regression on Population, Affluence, and Technology, STIRPAT)模型<sup>[10]</sup>、灰色关联度分析<sup>[11]</sup>、对数均值迪式分解法(Logarithmic Mean Divisia Index, LMDI)模型等。就能源消耗量、CO<sub>2</sub>排放量、碳排放强度驱动因素的分解研究来看,由于LMDI模型适用于变量较少或涉及时间序列数

**基金项目:**教育部人文社科基金项目“高耗能产业的碳减排潜力与路径研究——以林纸一体化为例”(编号:12YJC630265);江苏省研究生科研与实践创新计划项目“我国制浆造纸工业碳减排潜力及低碳发展路径研究”(编号:KYCX17\_0826);国家社科基金年度项目“碳排放权交易下我国企业森林碳汇会计制度设计及运行机制研究”(编号:17BGL127);浙江省自然科学基金项目“碳排放权交易下森林碳汇的会计确认、计量及信息披露研究”(编号:LY18G030015)。

**第一作者简介:**徐士莹,女,硕士研究生,研究方向为生态与环境管理。

**通讯作者简介:**杨加猛,男,博士,教授,研究方向为生态与环境管理。

据分析,且具有全分解、无残差、加和分解和乘积分解结果一致性等优点而得到广泛应用。对 LMDI 模型,Ang 首先提出了 LMDI 分解分析法应用指南<sup>[12]</sup>。之后,学者们利用 LMDI 模型分析了不同国家、区域、行业的能源消耗、CO<sub>2</sub> 排放量、碳排放强度的影响因素。Muangthai、Jiang 等利用 LMDI 模型分别对泰国 2000—2011 年、美国 1990—2014 年电力行业 CO<sub>2</sub> 排放的影响因素进行了解,研究表明泰国电力行业 CO<sub>2</sub> 排放最大贡献因子是经济增长,电力强度是主要抑制因子<sup>[13]</sup>;对美国的电力行业的研究,认为不同的驱动因子在不同年份对美国电力行业 CO<sub>2</sub> 排放的影响是不同的,表明使用低排放燃料、提高电力转换效率可降低 CO<sub>2</sub> 的排放水平<sup>[14]</sup>。Achour 等利用 LMDI 方法分析了突尼斯交通部门 1985—2014 年能源消耗的影响因素,研究表明能源强度在降低能耗方面发挥了主导作用<sup>[15]</sup>。Hu 等采用 LMDI 分解法研究了影响澳大利亚建筑业 1990—2012 年碳生产率变化的因素,发现技术创新是提高碳生产率的主要因素<sup>[16]</sup>。近年来,针对我国区域或行业层面碳排放影响因素的研究日益受到重视。例如,Yu 运用 LMDI 方法研究了我国 2000—2014 年碳排放的变化情况,发现能源贸易可优化能源结构从而减少碳排放<sup>[17]</sup>;Zhu 等对京津冀地区 2005—2013 年的交通运输业的 CO<sub>2</sub> 排放进行了 LMDI 分解,发现在天津和河北的能源强度对交通运输业 CO<sub>2</sub> 排放的影响一直呈负面作用,但北京却为正面作用<sup>[18]</sup>;孟彦菊<sup>[19]</sup>、江方利<sup>[20]</sup>分别对云南省和四川省的碳排放变化进行了 LMDI 分解,结果表明能源强度是碳排放的最大抑制因子。在行业层面,张小平等对甘肃农业碳排放影响因素 LMDI 的分解研究表明,经济增长对农业碳排放具有促进作用,而生产效率却有抑制作用<sup>[21]</sup>;陆菊春等研究了我国建筑业碳排放变化影响,发现建设规模对碳排放量起最大的正向作用,而能源强度起最大的负向作用<sup>[22]</sup>。

上述研究揭示了不同层面的碳排放驱动因素对碳排放量的影响,为区域或行业制定科学有效的碳减排策略提供了依据。但现有研究成果中关于我国造纸及纸制品业碳排放驱动因素的研究相对缺乏。本文结合 Kaya 恒等式,运用 LMDI 模型对我国造纸

及纸制品业 CO<sub>2</sub> 排放的驱动因子进行分解,旨在探讨各驱动因素对 CO<sub>2</sub> 排放变化的影响程度,并结合能源结构的情景分析,探求我国造纸及纸制品业节能减排的可行路径,为行业的绿色发展提供有价值的参考。

2 数据来源及研究方法

2.1 数据来源

造纸及纸制品业的能源消耗实物量数据来源于 2000—2015 年《中国统计年鉴》中的“按行业分能源消耗量”,并依据《省级温室气体清单编制指南(试行)》中各种能源的碳排放系数<sup>[23]</sup>,核算出造纸及纸制品业的碳排放量。造纸及纸制品业的工业产值及从业人员年平均人数的数据来源于 2000—2015 年《中国统计年鉴》中的“按行业分规模以上工业企业主要指标”。

2.2 研究方法

本文采用碳排放系数法核算造纸及纸制品业能源消耗产生的 CO<sub>2</sub> 排放量,统计时将该行业消耗的能源划分为煤炭、石油、天然气、一次电力及其他,公式为:

$$C = \sum_i C_i = \sum_i e_i \times \mu_i \dots\dots\dots (1)$$

基于 Kaya 模型和 LMDI 分解方法,将造纸及纸制品业能源消耗产生的 CO<sub>2</sub> 排放量分解为能源消费结构、碳排放系数、能源强度、经济发展和劳动力,扩展公式为:

$$C = \sum_i c_i = \sum_i \frac{c_i}{e_i} \times \frac{e_i}{E} \times \frac{E}{IV} \times \frac{IV}{P} \times P \dots\dots\dots (2)$$

式中,C 为造纸及纸制品业碳排放总量 (10<sup>6</sup>t); c<sub>i</sub> 为各种能源的碳排放量 (10<sup>6</sup>t); e<sub>i</sub> 为各种能源的消耗量 (10<sup>6</sup>t、m<sup>3</sup>、kW · h); μ<sub>i</sub> 为第 i 种能源的碳排放系数 (kgCO<sub>2</sub>/kg、kgCO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>、kgCO<sub>2</sub>/kW · h); E 为能源消费总量 (10<sup>6</sup>tce); IV 为造纸及纸制品业产值 (亿元); P 为造纸及纸制品业从业人员年平均人数 (万人)。

令:  $f_i = \frac{c_i}{e_i}$ ,  $ES_i = \frac{e_i}{E}$ ,  $EI = \frac{E}{IV}$ ,  $ED = \frac{IV}{P}$ ,  $PL = P$ , 则扩展公式转换为:

$C = \sum f_i \times ES_i \times EI \times ED \times PL \dots\dots\dots (3)$

式中,  $f_i$  为每种能源的碳排放系数;  $ES_i$  为第  $i$  种能源消耗量与能源消耗总量的比值, 反映造纸及纸制品业的能源消费结构;  $EI$  为能源消费总量与造纸及纸制品业产值的比值, 反映行业的能源强度;  $ED$  为造纸及纸制品业人均产值, 反映行业的经济发展水平;  $PL$  为造纸及纸制品业的劳动力供给。由此, 将造纸及纸制品业  $CO_2$  排放量影响因素分解为碳排放系数效应 ( $f_i$ )、能源结构效应 ( $ES_i$ )、能源强度效应 ( $EI$ )、经济发展效应 ( $ED$ ) 和劳动力供给效应 ( $PL$ )。由于能源碳排放系数不变, 即  $\Delta f_i = 0$ , 则基于加和分解法的造纸及纸制品业  $CO_2$  排放变化值公式为:

$\Delta C = C^j - C^i = \Delta C_{ES_i} + \Delta C_{EI} + \Delta C_{ED} + \Delta C_{PL} \dots\dots\dots (4)$

式中,  $C^i$  为造纸及纸制品业基期  $CO_2$  排放量;  $C^j$  为第  $j$  期  $CO_2$  排放量;  $\Delta C$  为  $CO_2$  排放的变化值。根据 LMDI 因素分解模型核算出能源消费结构效应、能源强度效应、经济发展效应、劳动力供给效应分别求出造纸及纸制品业  $CO_2$  排放量的影响变化值, 公式为:

$\Delta CES_i = \sum \frac{c_i^j - c_i^s}{\ln(c_i^j / c_i^s)} \times \ln \frac{ES_i^j}{ES_i^s} \dots\dots\dots (5)$

$\Delta C_{EI} = \sum \frac{c_i^j - c_i^s}{\ln(c_i^j / c_i^s)} \times \ln \frac{EI^j}{EI^s} \dots\dots\dots (6)$

$\Delta C_{ED} = \sum \frac{c_i^j - c_i^s}{\ln(c_i^j / c_i^s)} \times \ln \frac{ED^j}{ED^s} \dots\dots\dots (7)$

$\Delta C_{PL} = \sum \frac{c_i^j - c_i^s}{\ln(c_i^j / c_i^s)} \times \ln \frac{PL^j}{PL^s} \dots\dots\dots (8)$

3 实证分析

3.1 造纸及纸制品业  $CO_2$  排放分析

我国造纸及纸制品业从 2000 年开始飞速发展, 纸和纸板的需求不断上升, 2000—2015 年纸和纸板产量年均复合增长率为 10.44%<sup>[24]</sup>, 产量增加导致能源消耗总量年均复合增长率达到 5.68%<sup>[5]</sup>, 碳排放量也随之增加, 核算结果见表 1。

由表 1 可知, 我国造纸及纸制品业的碳排放总量从 2000 年的  $64.21 \times 10^6 t$  上升到 2015 年的 152.46

$\times 10^6 t$ , 年均复合增长率为 5.93%。而英国造纸行业的碳排放量 2014 年比 2008 年下降了 42.0%<sup>[25]</sup>; 加拿大 2005—2011 年的造纸业碳排放量下降了 21.0%; 巴西 2010 年已基本实现造纸业温室气体的零排放<sup>[26]</sup>。可见, 与欧洲国家的造纸工业碳排放量相比, 我国造纸及纸制品业的碳排放总量仍呈现增高趋势。但我国该行业的能源强度与碳排放强度总体均呈下降趋势, 表明能源利用效率有所提高。自 2003 年开始该行业的碳排放强度低于我国整体碳排放强度, 到 2015 年两者下降幅度分别达到了 73.07% 和 58.17%。如与德国 2011 年造纸工业的碳排放强度 1.60t/万美元相比<sup>[27]</sup> (若按当年汇率核算为 0.24t/万元), 我国造纸及纸制品业 2015 年碳排放强度仍高达 1.09t/万元。因此, 作为我国能源密集型行业, 高能耗、高排放的现实情况仍要求该行业进一步加强节能减排的工作力度。

表 1 我国造纸及纸制品业碳排放情况

| 年份   | 中国造纸及纸制品业能源消耗碳排放情况   |                  |                 | 中国能源消            |
|------|----------------------|------------------|-----------------|------------------|
|      | 碳排放量<br>( $10^6 t$ ) | 能源强度<br>(tce/万元) | 碳排放强度<br>(t/万元) | 耗碳排放强<br>度(t/万元) |
| 2000 | 64.213               | 1.178            | 4.038           | 3.152            |
| 2001 | 66.054               | 1.045            | 3.661           | 2.995            |
| 2002 | 71.965               | 0.974            | 3.457           | 2.940            |
| 2003 | 74.770               | 0.824            | 2.960           | 3.015            |
| 2004 | 96.388               | 0.747            | 2.589           | 2.980            |
| 2005 | 106.404              | 0.735            | 2.557           | 2.919            |
| 2006 | 117.641              | 0.673            | 2.337           | 2.753            |
| 2007 | 116.426              | 0.533            | 1.841           | 2.450            |
| 2008 | 121.008              | 0.440            | 1.537           | 2.118            |
| 2009 | 124.419              | 0.431            | 1.505           | 2.075            |
| 2010 | 134.567              | 0.366            | 1.290           | 1.876            |
| 2011 | 142.032              | 0.331            | 1.176           | 1.739            |
| 2012 | 142.623              | 0.312            | 1.110           | 1.604            |
| 2013 | 159.336              | 0.355            | 1.231           | 1.519            |
| 2014 | 154.587              | 0.325            | 1.152           | 1.411            |
| 2015 | 152.461              | 0.306            | 1.087           | 1.318            |

注: GDP 数据来源于国家统计局官网。  
根据前述数据和式 (1) 可核算出我国各能源的

CO<sub>2</sub> 排放贡献率。其中,占能源消耗总量 75% 以上的煤炭对造纸及纸制品业 CO<sub>2</sub> 排放的贡献率最高,基本保持在 60% 左右;其次为电力,其 CO<sub>2</sub> 排放贡献率均在 35% 以上,两者的 CO<sub>2</sub> 排放量之和占整个造纸及纸制品业的 CO<sub>2</sub> 排放总量的 95% 以上,而石油和天然气的 CO<sub>2</sub> 排放贡献率之和在 4% 以下。据欧洲纸业联盟 CEPI (Confederation Of European Paper Industries) 的数据显示,2015 年欧洲造纸工业的生物质能源消耗已达到 57.70%,天然气消耗约占 34.66%,煤炭只占 3.92%<sup>[28]</sup>,其中荷兰造纸工业

2009 年起天然气能源消耗已约占 97%<sup>[29]</sup>。相比欧洲国家的造纸工业,我国造纸及纸制品业的能源消费结构仍以煤炭为主,天然气、生物质能源利用率低,能源消费结构尚有较大的优化空间。

3.2 造纸及纸制品业 CO<sub>2</sub> 排放驱动因素分析

根据造纸及纸制品业 CO<sub>2</sub> 排放量核算结果,基于式(5)—(8)对我国造纸及纸制品业 CO<sub>2</sub> 排放量进行 LMDI 分解,计算出各影响因素对 CO<sub>2</sub> 排放量变化的影响效应,结果见表 2。

表 2 造纸及纸制品业 CO<sub>2</sub> 排放影响因素分解结果 (2000—2015 年)

| 年份        | 能源消费结构 |        | 能源强度    |          | 经济发展    |         | 劳动力供给   |        | 总效应    |        |
|-----------|--------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
|           | 年度变化   | 累计变化   | 年度变化    | 累计变化     | 年度变化    | 累计变化    | 年度变化    | 累计变化   | 年度变化   | 累计变化   |
| 2000—2001 | 1.448  | 1.448  | -6.430  | -6.430   | 10.120  | 10.120  | -1.900  | -1.900 | 3.238  | 3.238  |
| 2001—2002 | 0.882  | 2.330  | -3.981  | -10.412  | 14.637  | 24.757  | -4.783  | -6.683 | 6.755  | 9.993  |
| 2002—2003 | 0.865  | 3.194  | -11.478 | -21.889  | -18.366 | 6.391   | 32.563  | 25.880 | 3.584  | 13.577 |
| 2003—2004 | -3.117 | 0.077  | -19.078 | -40.967  | 37.860  | 44.252  | 2.989   | 28.869 | 18.654 | 32.231 |
| 2004—2005 | 0.563  | 0.640  | 8.135   | -32.833  | -8.030  | 36.221  | 9.895   | 38.764 | 10.562 | 42.793 |
| 2005—2006 | -0.215 | 0.425  | -10.086 | -42.919  | 17.416  | 53.638  | 3.913   | 42.676 | 11.028 | 53.821 |
| 2006—2007 | -0.632 | -0.207 | -27.898 | -70.817  | 23.678  | 77.316  | 3.026   | 45.702 | -1.826 | 51.995 |
| 2007—2008 | 1.373  | 1.167  | -21.459 | -92.276  | 14.839  | 92.156  | 11.147  | 56.850 | 5.901  | 57.897 |
| 2008—2009 | -0.044 | 1.123  | -2.521  | -94.797  | 5.359   | 97.514  | 0.580   | 57.430 | 3.374  | 61.270 |
| 2009—2010 | 1.115  | 2.238  | -20.059 | -114.856 | 25.777  | 123.291 | 4.393   | 61.823 | 11.226 | 72.496 |
| 2010—2011 | 1.324  | 3.562  | -12.822 | -127.678 | 30.376  | 153.667 | -10.132 | 51.690 | 8.745  | 81.241 |
| 2011—2012 | -0.161 | 3.401  | -8.162  | -135.840 | -3.256  | 150.411 | 12.020  | 63.710 | 0.441  | 81.683 |
| 2012—2013 | -3.649 | -0.248 | 15.743  | -120.096 | -4.416  | 145.996 | 5.508   | 69.217 | 13.186 | 94.869 |
| 2013—2014 | 3.374  | 3.126  | -10.523 | -130.620 | 34.111  | 180.106 | -28.476 | 40.741 | -1.515 | 93.354 |
| 2014—2015 | 0.338  | 3.465  | -6.829  | -137.449 | 10.382  | 190.488 | -3.553  | 37.188 | 0.338  | 93.692 |

注:2012 年、2013 年的从业人员年平均人数数据缺失,由 SPSS 曲线预测得到。

能源消费结构因素:从表 2 可见,能源消费结构因素对造纸及纸制品业的 CO<sub>2</sub> 排放量有一定的抑制作用,2003—2004 年、2005—2007 年、2008—2009 年、2011—2013 年我国造纸及纸制品业能源消费结构因素与 CO<sub>2</sub> 排放量均呈负相关关系,2012—2013 年达到负向最大(-3.65×10<sup>6</sup>tCO<sub>2</sub>)。从能源消费结构因素的累计变化情况来看,虽然我国能源消费结构对 CO<sub>2</sub> 排放量的贡献为正,但是也仅仅只有 3.47×10<sup>6</sup>tCO<sub>2</sub>,占总体累计变化的 3.70% 左右,说明能源

消费结构因素对 CO<sub>2</sub> 排放量只有微弱的正效应。究其原因,主要是造纸及纸制品业在“十二五”期间积极响应国家节能减排号召,一定程度上改善了能源的消费结构。2015 年该行业煤炭能源消耗量比 2014 年减少了约 1.14×10<sup>6</sup>tce,比 2013 年减少了 4.52×10<sup>6</sup>tce,而天然气能源消耗量同比约增加了 0.45×10<sup>6</sup>tce 和 1.06×10<sup>6</sup>tce。

能源强度因素:能源强度反映能源利用效率的高低,是造纸及纸制品业的 CO<sub>2</sub> 排放量的主要抑制

因素。2000—2015 年,除 2004—2005 年、2012—2013 年外,我国其余年份的造纸及纸制品业能源强度因素对  $\text{CO}_2$  排放量都起抑制作用,2007 年能源强度因素对  $\text{CO}_2$  排放量抑制最强,为  $-27.90 \times 10^6 \text{t}$ ,且累计变化值高达  $-137.45 \times 10^6 \text{t}$ 。从总体趋势看来,能源强度因素对造纸及纸制品业  $\text{CO}_2$  排放量的抑制呈起伏波动趋势,说明造纸及纸制品业的能源利用效率不稳定,行业节能减排技术仍需进一步改进。未来随着节能减排技术逐渐趋于成熟并得到普及应用,预期能源效率会逐步提高并趋于稳定。

经济发展因素:经济发展是驱动我国造纸及纸制品业  $\text{CO}_2$  排放量增加的关键因素。除了 2002—2003 年、2004—2005 年、2011—2013 年造纸及纸制品业的经济发展因素与  $\text{CO}_2$  排放量呈负相关外,研究期内其余年份的经济发展因素与  $\text{CO}_2$  排放量均呈正相关,且经济发展带来的  $\text{CO}_2$  排放的增长量均高于对应时期总效应带来的  $\text{CO}_2$  排放的增长量。其中,经济发展的累计变化值为  $190.49 \times 10^6 \text{t}$ ,远高于总效应的累计变化值  $93.69 \times 10^6 \text{t}$ 。这一结果主要是由于需求带动发展导致的。进入 21 世纪后,造纸及纸制品业快速发展,人们对纸产品种类和数量的需求随着生活水平的提高而不断增加,导致造纸及纸制品业  $\text{CO}_2$  排放量随之增加。

劳动力供给因素:2000—2015 年,我国劳动力供给因素与  $\text{CO}_2$  排放量在多数年份均呈正相关,只是劳动力供给效应的累计变化值小于经济发展效应的累计变化值,且低于总效应的累计变化值,可见劳动力供给因素对  $\text{CO}_2$  排放增长量的影响程度小于经济发展因素。由于造纸及纸制品业的快速发展,2014 年之前行业从业人员不断增加,但其素质与工作技能尚不能满足行业的绿色发展需求,因此劳动力供给仍是影响造纸及纸制品业  $\text{CO}_2$  排放量增长的因素之一。

### 3.3 基于能源消费结构的碳减排情景分析

根据以上分析可知,目前我国造纸及纸制品业的能源强度处于下降的态势,碳减排效应明显且稳定,但能源消耗结构仍以煤炭为主,且对碳减排的作用并不稳定。为了进一步明确能源消费结构效应的碳减排潜力,本文就能源消耗结构设置基准情景和

低碳情景,对 2016—2030 年我国造纸及纸制品业的碳排放状况进行了预测。在基准情景下,造纸及纸制品业  $\text{CO}_2$  排放量根据 2000—2015 年数据利用 SPSS 进行曲线拟合,选择拟合优度最高为 0.956 的逆方程曲线模型,预测 2016—2030 年该行业的  $\text{CO}_2$  排放量。在低碳情景下,我国造纸及纸制品业的能源消费总量由工业产值与能源强度得到。其中,工业产值同样利用 SPSS 进行曲线拟合,选择拟合度较高为 0.971 的线性方程模型,预测 2016—2030 年的工业产值。同时,为避免能源强度效应对碳减排的影响,假设能源强度与 2015 年相同。在该行业的能源消耗结构上,2020 年设定煤炭占 58%、天然气占 10%、石油占 17%、非化石能源占 15%<sup>[31]</sup>;2030 年设定非化石能源消耗比重占 22%(以上)、煤炭消耗比重占 49%(以内)、天然气占 13%(以上)、石油占 16%<sup>[32]</sup>。据此,对基准情景和低碳情景下造纸及纸制品业的碳排放情况进行情景预测,结果见表 3。

由表 3 可见,在基准情景之下,2020 年和 2030 年我国造纸及纸制品业能源消耗产生的  $\text{CO}_2$  排放量将分别达到  $198.19 \times 10^6 \text{t}$  和  $263.70 \times 10^6 \text{t}$ ,同期对应的碳排放强度分别为 1.04t/万元和 0.93t/万元;在低碳情景之下,该行业 2020 年和 2030 年能源消耗产生的  $\text{CO}_2$  排放量分别达到了  $141.59 \times 10^6 \text{t}$  和  $207.08 \times 10^6 \text{t}$ ,分别比基准情景减少了  $56.60 \times 10^6 \text{t}$  和  $56.62 \times 10^6 \text{t}$ ,减排贡献率分别为 28.56%和 21.47%,碳排放强度分别下降到 0.75t/万元和 0.73t/万元。参考《能源生产与消费革命战略(2016—2030 年)》中“2020 年国家碳排放强度比 2015 年下降 18%,2030 年国家碳排放强度比 2005 年下降 65%”的发展目标<sup>[2]</sup>,若造纸及纸制品业 2020 年碳排放强度比 2015 年下降 18%,2030 年碳排放强度比 2005 年下降 65%,则 2020—2030 年该行业碳排放强度应在 0.89t/万元以下。由表 3 可知,2020—2030 年通过改善能源消费结构,该行业碳排放强度均在 0.75t/万元以下,超额完成发展目标。但情景分析表明,2020 年以后我国的碳减排贡献率逐渐降低。这说明尽管能源消费结构有较大的碳减排潜力,但能源强度仍是碳排放的主要抑制因素,如对两者进行合理调整,或可达到更好的减排效果。

表 3 造纸及纸制品业碳排放的情景预测结果

| 年份   | 基准情景                                    |              | 低碳情景                                    |              | 减排潜力                | 碳减排贡   |
|------|-----------------------------------------|--------------|-----------------------------------------|--------------|---------------------|--------|
|      | CO <sub>2</sub> 排放量 (10 <sup>6</sup> t) | 碳排放强度 (t/万元) | CO <sub>2</sub> 排放量 (10 <sup>6</sup> t) | 碳排放强度 (t/万元) | (10 <sup>6</sup> t) | 献率 (%) |
| 2016 | 171.798                                 | 1.217        | 110.543                                 | 0.783        | 61.255              | 35.66  |
| 2017 | 178.405                                 | 1.102        | 125.303                                 | 0.774        | 53.101              | 29.76  |
| 2018 | 185.005                                 | 1.081        | 130.903                                 | 0.765        | 54.102              | 29.24  |
| 2019 | 191.599                                 | 1.061        | 136.332                                 | 0.755        | 55.267              | 28.85  |
| 2020 | 198.186                                 | 1.044        | 141.588                                 | 0.746        | 56.598              | 28.56  |
| 2021 | 204.766                                 | 1.029        | 148.278                                 | 0.745        | 56.488              | 27.59  |
| 2022 | 211.340                                 | 1.014        | 154.947                                 | 0.744        | 56.393              | 26.68  |
| 2023 | 217.908                                 | 1.001        | 161.593                                 | 0.742        | 56.314              | 25.84  |
| 2024 | 224.469                                 | 0.989        | 168.218                                 | 0.741        | 56.251              | 25.06  |
| 2025 | 231.023                                 | 0.978        | 174.820                                 | 0.740        | 56.203              | 24.33  |
| 2026 | 237.571                                 | 0.968        | 181.400                                 | 0.739        | 56.171              | 23.64  |
| 2027 | 244.113                                 | 0.958        | 187.959                                 | 0.738        | 56.154              | 23.00  |
| 2028 | 250.648                                 | 0.949        | 194.495                                 | 0.737        | 56.153              | 22.40  |
| 2029 | 257.177                                 | 0.941        | 201.010                                 | 0.735        | 56.167              | 21.84  |
| 2030 | 263.699                                 | 0.933        | 207.080                                 | 0.733        | 56.618              | 21.47  |

4 结论与建议

4.1 研究结论

本文利用 LMDI 分解模型探究了影响我国造纸及纸制品业 CO<sub>2</sub> 排放的因素,并通过改善能源消费结构预测了该行业的 CO<sub>2</sub> 减排潜力。研究发现,2000—2015 年我国造纸及纸制品业 CO<sub>2</sub> 排放量总体呈上升趋势,经济发展因素是驱动该行业 CO<sub>2</sub> 排放量增加的最大因素,其次是劳动力因素。相对而言,该行业 CO<sub>2</sub> 排放的主要抑制因素是能源强度因素。能源结构因素对造纸及纸制品业 CO<sub>2</sub> 排放量的增加虽然有微弱的正效应,但对 CO<sub>2</sub> 排放量的增加有明显的抑制作用。在低碳情景之下,2020 年、2030 年我国造纸及纸制品业的 CO<sub>2</sub> 减排量分别为 56.60×10<sup>6</sup>t 和 56.62×10<sup>6</sup>t,能源结构优化的效果明显,碳减排潜力较大。

4.2 节能减排建议

加强政策实施力度,提高造纸企业节能减排意识。发展低碳经济是生态文明建设的重要途径,政

府应加强节能减排政策的实施力度,完善 CO<sub>2</sub> 排放计量和监测体系,推动建立企业能源消耗和 CO<sub>2</sub> 排放信息披露制度,严格监察企业的能耗和排放情况,淘汰或整改不合格企业。企业之间应保持良性竞争,经济效益和生态效益并重,纳入造纸及纸制品业碳排放权交易市场的企业,应率先公布排放信息和减排行动措施。此外,加强对从业人员素质和技能的培养与提升,强化他们的节能减排意识。创新行业清洁生产技术,进一步降低能源强度。先进的工艺流程和生产设备是造纸及纸制品业绿色低碳发展的重要条件。我国造纸及纸制品业应借鉴国外先进经验,发展热电联产,改进余热余压回收技术和设备等,对减排效果好、应用前景广阔的关键技术或设备组织规模化推广或生产。此外,造纸及纸制品生产企业应进一步加强与高校、科研院所合作,引进国外造纸行业先进的低碳生产技术,研发经济适用的低碳生产技术,加快建立政产学研用有效结合的机制。

改善行业能源供给结构,优化能源消费结构。目前煤炭仍是我国造纸及纸制品业的主要能源,并将在较长时期内发挥作用,因此需改善煤炭能源供

给质量和利用效率,制定更严格的煤炭能源质量标准和监督管理体系,逐步减少并全面禁止劣质散煤的直接燃烧,推进煤炭高效清洁利用。同时,减少消耗煤炭能源,如以油代煤或以气代煤;在木材原料获取和加工过程中,回收树皮、木屑等生物质能源;在制浆过程中,有效回收黑液作为生物质资源;在纸产品处置阶段提高废纸回收率,将废纸一部分作为制浆原料,另一部分作为生物质能源,投入到制浆造纸生产过程中。通过上述措施优化能源消费结构,推动清洁能源或生物质能源成为造纸及纸制品业的能源增量主体。

### 参 考 文 献

- [1] IEA. CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion [EB/OL]. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/co2-emissions-from-fuel-combustion-highlights-2017.html>, 2017/2017-11-29.
- [2] 国家发展改革委,国家能源局.能源生产和消费革命战略(2016—2030) [R].北京: 国家发展改革委, 2016.
- [3] 习近平.决胜全面建成小康社会夺取新时代中国特色社会主义伟大胜利——在中国共产党第十九次全国代表大会上的报告[EB/OL].<http://www.gov.cn/zhuanti/2017-10/27/content-5234876.htm>, 2017-10-27/2017-11-29.
- [4] 卢安,马月华.我国纺织服装行业碳排放量与产业 GDP 的脱钩关系研究[J].毛纺科技, 2016, 44(4): 65-70.
- [5] 国家统计局.中国统计年鉴(2000—2015) [M].北京: 中国统计出版社, 2002-2017.
- [6] 赵桂梅,陈丽珍,孙华平,等.基于异质性收敛的中国碳排放强度脱钩效应研究[J].华东经济管理, 2017, 31(4): 97-103.
- [7] 杨加猛,饶永志,蔡志坚,等.江苏造纸业经济增长与环境污染关系的实证研究[J].华东经济管理, 2014, 28(11): 17-20.
- [8] 崔和瑞,魏朋邦.钢铁行业节能减排政策情景研究——基于 LEAP 模型[J].北京理工大学学报(社会科学版), 2016, 18(6): 1-9.
- [9] 董锋,杨庆亮,龙如银,等.中国碳排放分解与动态模拟[J].中国人口·资源与环境, 2015, 25(4): 1-8.
- [10] 王长建,张虹鸥,叶玉瑶,等.广东省能源消费碳排放的多变量驱动因素——基于扩展的 STIRPAT 模型[J].科技管理研究, 2017, (3): 210-214.
- [11] 王永哲,马立平.吉林省能源消费碳排放相关影响因素分析及预测——基于灰色关联分析和 GM(1,1) 模型[J].生态经济, 2016, 32(11): 65-70.
- [12] Ang B W. The LMDI Approach to Decomposition Analysis: A Practical Guide [J]. Energy Policy, 2005, (33): 867-871.
- [13] Muangthai I, Lewis C, Lin S J. Decoupling Effects and Decomposition Analysis of CO<sub>2</sub> Emissions from Thailand's Thermal Power Sector [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, (14): 1929-1938.
- [14] Jiang X T, Li R. Decoupling and Decomposition Analysis of Carbon Emissions from Electric Output in the United States [J]. Sustainability, 2014, (9): 2-13.
- [15] Achour H, Belloumi M. Decomposing the Influencing Factors of Energy Consumption in Tunisian Transportation Sector Using the LMDI Method [J]. Transport Policy, 2016, 52(11): 64-71.
- [16] Hu X C, Liu C L. Carbon Productivity: A Case Study in the Australian Construction Industry [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112(1): 2354-2362.
- [17] Yu Y, Kong Q Y. Analysis on the Influencing Factors of Carbon Emissions from Energy Consumption in China Based on LMDI Method [J]. Nat Hazards, 2017, 88(3): 1691-1707.
- [18] Zhu X P, Li R. An Analysis of Decoupling and Influencing Factors of Carbon Emissions from the Transportation Sector in the Beijing - Tianjin - Hebei Area, China [J]. Sustainability, 2017, (9): 2-19.
- [19] 孟彦菊,成蓉华,黑韶敏.碳排放的结构影响与效应分解[J].统计研究, 2013, 30(4): 76-82.
- [20] 江方利,黄炜斌,马光文.四川省能源消费碳排放影响因素分解研究[J].中国人口·资源与环境, 2016, 26(5): 45-48.
- [21] 张小平,王龙飞.甘肃省农业碳排放变化及影响因素分析[J].干旱区地理, 2014, 37(5): 1029-1035.
- [22] 陆菊春,钟珍,黄晓晓.我国建筑业碳排放演变特征及 LMDI 影响因素分解[J].建筑经济, 2017, 38(3): 81-88.
- [23] 国家发展改革委气候司.省级温室气体清单编制指南(试行) [R].北京: 国家发展改革委气候司, 2011: 18-25.

# 木质素参与聚丙烯酸钠高吸水树脂的制备及性能

钱 爽 任 浩\*

(南京林业大学 轻工与食品学院,江苏南京 210037)

**摘 要** 本研究选用水溶液聚合法通过改变木质素种类合成吸水树脂,比较了不同树脂形态特征、吸水及耐盐性能,并研究了不同木质素对合成树脂的微观孔隙结构和比表面积的影响,用溶胀动力学模型拟合树脂的溶胀行为。结果表明:木质素的少量(约3%)添加对聚丙烯酸吸水树脂的吸水能力有显著提高,木质素邻苯三酚合成树脂(LP-g-PAA 2 137 g/g)>木质素磺酸盐合成树脂(LS-g-PAA 1 348 g/g)≥木质素间苯二酚合成树脂(LR-g-PAA 1 344 g/g)>木质素对甲酚合成树脂(LC-g-PAA 1 262 g/g)>>碱木质素合成树脂(AL-g-PAA 518 g/g)>聚丙烯酸树脂(PAA 439 g/g)。木质素邻苯三酚合成树脂(LP-g-PAA)的耐盐性能受离子价位、水合离子半径和离子浓度的影响,其耐盐性能如下:KCl 溶液>KNO<sub>3</sub>溶液≈LiCl 溶液>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液>CaCl<sub>2</sub> 溶液>FeCl<sub>3</sub> 溶液。FE-SEM 和 BET 分析数据均表明添加少量不同种类的木质素能够不同程度地改变合成树脂的孔隙结构和比表面积从而影响吸液性能。

**关键词** 木质素;聚丙烯酸;吸水树脂;孔隙结构

具有高吸水和保水能力的吸水树脂在医药卫生、农林园艺、荒漠治理等领域都有着广阔的市场需求<sup>[1]</sup>。目前,最广泛使用的吸水树脂以丙烯酸类聚合物为主。近年来,木质纤维生物质因为具有多孔性和资源广泛性,在设计环境友好型吸水树脂时其整体或某种主要成分的应用备受关注<sup>[2]</sup>。以淀粉、纤维素、壳聚糖等生物质资源来合成吸水树脂的研究已有所报道<sup>[3-5]</sup>。然而由于淀粉合成树脂耐热性差,淀粉遇水易腐蚀难以贮存,纤维素合成树脂耐盐性和吸水性能不高,生物质基吸水树脂尚未得到广泛应用。木质素作为天然芳香族高分子,在自然界中的储备量和再生量都极为丰富,从空间立体结构角度考虑,木质素比纤维素、壳聚糖等糖类高分子具有更复杂的三维结构。如果能把木质素的空间结构成功应用在合成树脂中,既对木质纤维素的全组分利用具有实际意义,又能改变合成树脂的孔隙结构提高吸水性能,对开发新型的高吸水树脂具有创新意义。关于应用木质素磺酸盐开发吸水树脂的研究曾有报道<sup>[6-8]</sup>,但研究思路基本上是以木质素为骨架在木质素的活性官能团上接枝聚丙烯酸等高分子,木质素在吸水树脂中所占的比例大,吸水效果改善不明显。本研究以聚丙烯酸为基质,比较添加少量各种不同类型的木质素产品(碱木质素、木质素磺

酸盐、木质素酚)时吸水树脂的吸水、耐盐性能和孔隙结构等,开拓木质素参与的聚丙烯酸类高吸水树脂合成的新方法。

## 1 实验

### 1.1 原料、试剂与仪器

丙烯酸(AA)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钾(KCl)、碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、硫酸钾(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硝酸钾(KNO<sub>3</sub>)、过二硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、六水合三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O);N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA);无水氯化钙(CaCl<sub>2</sub>);一水合氯化锂(LiCl·H<sub>2</sub>O)均为市售分析纯试剂;木质素磺酸钠(LS),天津市光复精细化工研究所;碱木质素,来自南京林业大学竹材制浆副产物<sup>[9]</sup>;木质素酚,来自南京林业大学实验室相分离法自制样品<sup>[10-11]</sup>。木质素酚包括木质素对甲酚(LC)、木质素间苯二酚(LR)以及木质素邻苯三酚(LP),3种木质素酚的结构如图1所示。

**基金项目:**十三五重大专项(2017YFD0601005);南京林业大学杰出青年基金(NLJQ2015-005)

**作者简介:**钱爽,女,硕士生,主要从事生物质转化及利用的研究工作

\* **通讯作者:**任浩,女,教授,主要从事生物质转化及利用的研究;  
E-mail:renhao@njfu.edu.cn

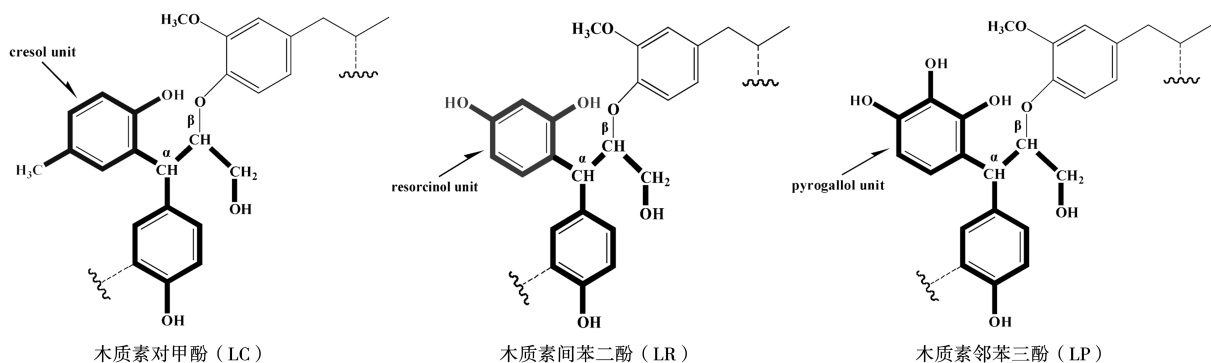


图 1 木质素酚的分子结构单元

JSM-7600F 型场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社; NOVA 2000e 比表面积及孔隙度分析仪,美国康塔仪器有限公司。

## 1.2 木质素-聚丙烯酸钠树脂的合成

参照木质素磺酸钠-聚丙烯酸吸水树脂的最佳合成工艺条件<sup>[12]</sup>,精确称取 15g 的丙烯酸(单体浓度为 30%)于 100 mL 烧杯中,在冰水浴下用 1 mol/L NaOH 溶液缓慢滴定丙烯酸制备中和度为 65%的聚丙烯酸钠,再加入占丙烯酸用量 2.67%的木质素,搅拌均匀后将反应混合物转移至装有氮气接口、机械搅拌器、回流冷凝管、温度计的四口烧瓶中,水浴下控制反应温度在 60℃,在氮气环境保护下依次加入过硫酸钾(占丙烯酸用量 0.43%)、N'N-亚甲基双丙烯酰胺(占丙烯酸用量 0.03%)。待反应液具有一定的黏度时倒出至装有 100 mL 乙醇的烧杯中,浸泡 24 h 后,再用乙醇洗涤 1~2 次至洗出液呈无色。将树脂取出置于 60℃烘箱干燥至恒重即得到木质素-聚丙烯酸钠树脂。实验时按上述操作,改变木质素的类型,分别制得 5 种含有不同木质素的木质素-聚丙烯酸钠树脂:碱木质素接枝聚丙烯酸钠树脂(AL-g-PAA),木质素对甲酚接枝聚丙烯酸钠树脂(LC-g-PAA),木质素磺酸盐接枝聚丙烯酸钠树脂(LS-g-PAA),木质素间苯二酚接枝聚丙烯酸钠树脂(LR-g-PAA),木质素邻苯三酚接枝聚丙烯酸钠树脂(LP-g-PAA)。

## 1.3 合成树脂的吸水性能测定

将 1.2 节中合成的树脂用小型粉碎机粉碎,收集粒径<1 mm 的粉末,用丙酮回流抽提 24 h 除去均聚物后,作为吸水性能测定的样品。

称取 0.01 g(精确至 0.000 1 g)树脂于已称质量

的孔径 0.076 mm 的尼龙袋(40×50 mm)中放于 100 mL 去离子水或者其他待测盐水溶液中,每隔 1 h 测定树脂的质量并记录,直至树脂达到饱和平衡吸水状态。每次测试前都沥干尼龙袋的水分,再静置 5 min 后称质量。树脂的吸液倍率  $Q$  如以下公式所示<sup>[13]</sup>:

$$Q = \frac{m_L - m_0}{m_0}$$

式中: $m_L$ —吸液后树脂的质量,g; $m_0$ —干燥树脂的质量,g; $Q$ —吸液率,g/g。

其溶胀速率  $S_w$ <sup>[17]</sup> 计算公式如下:

$$S_w = \frac{m_t - m_d}{m_s - m_d}$$

式中: $S_w$ —溶胀速率,g/g; $m_t$ —吸水  $t$  时刻树脂的质量,g; $m_d$ —绝干树脂的质量,g; $m_s$ —饱和平衡吸水时树脂的质量,g。

## 1.4 合成树脂的耐盐性能测定

在吸水性能测试中发现木质素邻苯三酚树脂(LP-g-PAA)的吸水性能最佳,于是对木质素邻苯三酚树脂(LP-g-PAA)的耐盐性能进行测定。参照 1.3 节的测试方法,主要测试了 LP-g-PAA 在 25℃,7 种不同盐溶液( $\text{KNO}_3$ / $\text{K}_2\text{SO}_4$ / $\text{K}_2\text{CO}_3$ / $\text{KCl}$ / $\text{FeCl}_3$ / $\text{CaCl}_2$ / $\text{LiCl}$ ),5 种不同浓度(0.09、5、10、20、40 mmol/L)下的吸液性能来反应其耐盐性能。

## 1.5 合成树脂的形态及比表面积分析

合成树脂样品经充分吸收水分后冷冻干燥,所得的样品采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察其表面形貌,加速电压 5.0 kV;冷冻干燥后的合成树脂的比表面积使用 NOVA 2000e 比表面积及孔隙度分析仪在 77 K 温度下以液氮为吸附质在不同的

相对压力下(0.05~0.35 P/P<sub>0</sub>)测定其相对应的吸附量,绘制吸附等温曲线,由仪器读取其比表面积值。

1.6 合成树脂的溶胀和解溶胀动力学测定

每一种合成树脂样品用如 1.3 节所示的测试吸水性能实验的方法,在 25℃ 的恒温水浴中分别浸没 0.5、1、1.5、2、3、4、6、7、8、9、10、11、12、13、14h 后取出一次,沥干尼龙袋中的水分,用电子天平快速称重。不同时间下,合成树脂的溶胀速率按 1.2 节中所示公式计算;将饱和平衡吸水状态的树脂取出在常温风干的条件下每隔 1 h 称质量记录,按照 1.2 节中的公式计算放置不同时间后仍有的吸水率,直至树脂质量不再变化。

2 结果与分析

2.1 不同树脂的吸水性能

采用相同的吸水树脂合成工艺条件<sup>[12]</sup>,通过改变添加木质素的类型得到的 5 种含有不同合成树脂的吸水性能如表 1 所示。从表 1 可以看出,对比没有添加木质素的聚丙烯酸树脂(PAA),添加 2.67% 的木质素可以明显提高树脂的吸水性能,且不同种类木质素合成的树脂吸水性能差异明显。一方面,这是由于木质素大分子的结构差异造成的。碱木质素中活性的羟基等官能团含量相对低且难溶于水,在聚丙烯酸中的分散程度有限,吸水倍率不高。相比而言,木质素对甲酚和木质素磺酸盐合成的树脂吸水倍率明显增大,且木质素磺酸盐的吸水倍率更

好。这是因为相对于碱木质素,木质素对甲酚的空间结构比较舒展、又含有较多的羟基<sup>[10],[14]</sup>,与丙烯酸接枝的位置增多,聚合反应增加,故吸水性能较碱木质素高;木质素磺酸盐含有亲水性基团磺酸基,磺酸基具有表面活性剂的作用<sup>[15]</sup>,其存在可能使木质素磺酸盐在聚丙烯酸中有更好的分散性,所以其吸水性能远远高于碱木质素。综上可推测,木质素改变吸水树脂的吸水性能是从增加亲水性官能团和改变高分子基体的空间孔隙结构<sup>[16]</sup>两个方面进行的,木质素磺酸盐既具有木质素的网络结构又具有强亲水性基团,因此 LS-g-PAA 的吸水性能高于 LC-g-PAA。

又如图 1 所示,本研究除使用木质素对甲酚外还使用了其他两种木质素酚,分别合成了 LR-g-PAA 和 LP-g-PAA,其中 LP-g-PAA 表现出超强的吸水性能,明显高于 LS-g-PAA 的吸水性能。这里主要考虑是由于木质素邻苯三酚具有更多的酚羟基和更复杂的空间结构,多酚羟基在吸水过程中可形成多层吸附水,立体结构和多羟基的分散性对聚丙烯酸高分子基体的孔隙结构产生了更大程度的改变,因此吸水性能大幅提高。综上所述,木质素酚是通过在木质素的苯基位置人为地导入不同官能团得到的一系列木质素基高分子化合物,在合成吸水树脂上表现很强的应用潜力。关于木质素酚在改变聚丙烯酸基质交联度上的作用机理,仍需进一步深入研究。

表 1 树脂的吸水性能

| 树脂                      | 吸蒸馏水率/(g·g <sup>-1</sup> ) | 吸生理盐水率/(g·g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 聚丙烯酸树脂 PAA              | 439                        | 38                          |
| 碱木质素接枝聚丙烯酸树脂 AL-g-PAA   | 518                        | 44                          |
| 木质素对甲酚接聚丙烯酸树脂 LC-g-PAA  | 1262                       | 58                          |
| 木质素磺酸盐接聚丙烯酸树脂 LS-g-PAA  | 1348                       | 91                          |
| 木质素间苯二酚接聚丙烯酸树脂 LR-g-PAA | 1344                       | 66                          |
| 木质素邻苯三酚接聚丙烯酸树脂 LP-g-PAA | 2137                       | 104                         |

2.2 不同树脂的溶胀动力学研究

合成树脂的溶胀与解溶胀速率如图 2 所示,从图中可以看出,树脂在溶胀过程中,吸水性能差的树

脂越早得到平衡吸水状态,7 h 后所有的树脂基本达到平衡吸水状态;在解溶胀过程中,吸水性能差的树脂最先失去吸收的水分,PAA 和 AL-g-PAA 合成

树脂在 120 h 后失去全部吸收的水分;LS-g-PAA 在解溶胀 60 h 后的吸水倍率比 LP-g-PAA 高,这是由于木质素磺酸钠(LS)的磺酸基的亲水能力大于木质素邻苯三酚(LP)的酚羟基,故在解溶胀的过程中,LS-g-PAA 更难失去全部水分,170 h 后其吸水性能虽大幅下降,但仍能保持有最大吸水能力的 37.1%。

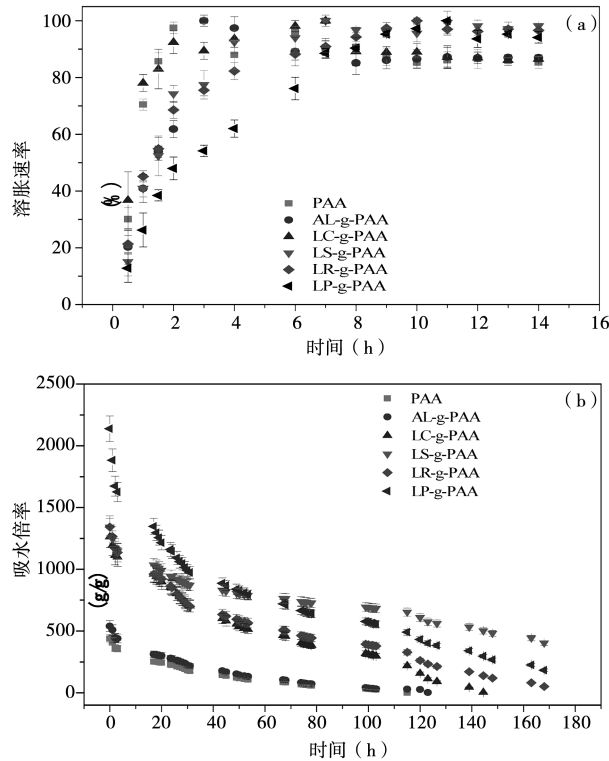


图 3 树脂溶胀与解溶胀图

为进一步研究树脂的吸水作用原理和孔隙及空间结构状态对吸水性能的影响,分别采用菲克(Fick)溶胀动力学模型、肖特(Schott)的二级溶胀动力学模型对合成树脂的溶胀性能进行拟合,其结果如图 3~图 4 所示。扩散特征指数( $n$ )、Schott 二

级溶胀速率常数( $K$ )及其拟合指数( $R^2$ )如表 2 所示。从表中可以看出,在溶胀时间 2 h 内,除 AL-g-PAA 外,所有树脂在溶胀 2 h 内的拟合系数都比完全溶胀的拟合系数好,较为符合菲克溶胀动力学模型,这说明除 AL-g-PAA 以外的木质素合成树脂在初期的溶胀都是由于水分子自由扩散引起的,然后伴随分子链松弛致使扩散特征指数( $n$ )向 1 靠近,体现出 non-Fick 反常扩散<sup>[17]</sup>;而 AL-g-PAA 的比表面积较小、碱木质素本身亲水性最差,使得水分子自由扩散受阻,分子链的松弛速率起主导作用更为明显;LS-g-PAA 由于磺酸基这一强亲水基团的存在,使分子间产生了更多的静电排斥力,致使聚合物更易发生链的松弛<sup>[18]</sup>,出现扩散特征指数( $n$ )大于 1 的情况;LC-g-PAA 拟合菲克(Fick)溶胀动力学模型的拟合系数相对较低( $R^2 = 0.6387$ ),说明菲克(Fick)溶胀动力学模型不适用于 LC-g-PAA 的溶胀现象,这是由于菲克(Fick)溶胀动力学模型在薄膜状的树脂中更为适用<sup>[19]</sup>,从而可以推测 LC-g-PAA 的立体空间网络结构性更强。

采用 Schott 二级溶胀动力学模型对合成树脂的溶胀特性进行拟合,发现所有树脂的拟合系数都在 0.98 以上,说明 Schott 二级溶胀动力学模型更适用于解释木质素合成树脂的溶胀特性,合成树脂的吸水溶胀现象主要是由于水分子与亲水基团之间的相互作用引起的,而树脂的孔隙在溶胀过程中仅起到了协同作用<sup>[18]</sup>。综上可以推断,不同种类木质素的加入对聚丙烯酸基质产生了不同的分散作用,吸水树脂的吸水性能是由添加的木质素化合物所带的亲水性官能团的亲水性以及合成树脂在形成过程中产生的孔隙两方面因素综合决定的。

表 2 合成树脂基于菲克(Fick)溶胀动力学模型和 Schott 二级溶胀动力学模型的相关特性指数表

|          | 菲克溶胀动力学模型                     |        | 菲克溶胀动力学模型                  |        | Schott 二级溶胀动力学模型                         |                 |        |
|----------|-------------------------------|--------|----------------------------|--------|------------------------------------------|-----------------|--------|
|          | Fickian model ( $t \leq 2$ h) |        | Fickian model ( $t > 2$ h) |        | Schott's second order model ( $t > 2$ h) |                 |        |
|          | $n$                           | $R^2$  | $n$                        | $R^2$  | $Q_e$                                    | $K \times 10^4$ | $R^2$  |
| PAA      | 0.8550                        | 0.9171 | 0.6770                     | 0.8276 | 439                                      | 19.8048         | 0.9936 |
| AL-g-PAA | 0.8156                        | 0.9690 | 0.8510                     | 0.9822 | 518                                      | 18.1797         | 0.9857 |
| LC-g-PAA | 0.6604                        | 0.8391 | 0.3006                     | 0.6387 | 1262                                     | 6.9709          | 0.9934 |
| LS-g-PAA | 1.1254                        | 0.9664 | 0.6528                     | 0.8450 | 1348                                     | 8.3321          | 0.9827 |
| LR-g-PAA | 0.8311                        | 0.9627 | 0.4380                     | 0.8724 | 1344                                     | 8.1223          | 0.9960 |
| LP-g-PAA | 0.9609                        | 0.9956 | 0.6138                     | 0.9582 | 2137                                     | 5.8810          | 0.9812 |

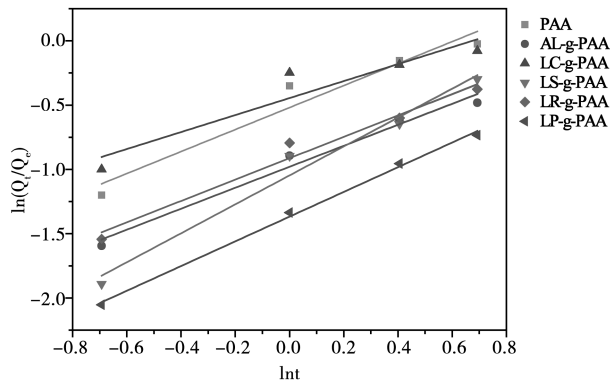


图 4 溶胀 2 h 内的木质素-聚丙烯酸合成树脂的  $\ln(Q/Q_e) \sim \ln t$  关系图

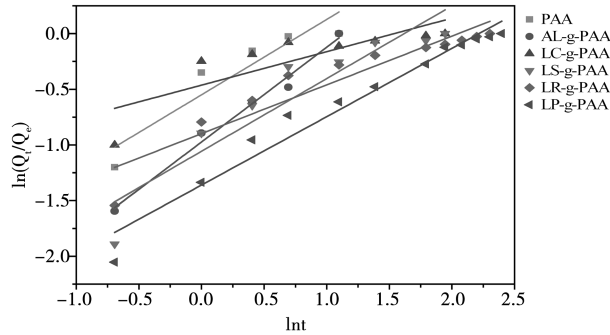


图 5 完全溶胀的木质素-聚丙烯酸合成树脂的  $\ln(Q/Q_e) \sim \ln t$  关系图

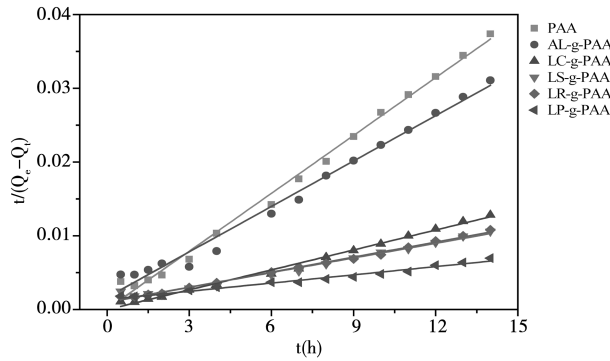


图 6 木质素-聚丙烯酸合成树脂的  $t/(Q_e-Q_i) \sim t$  关系图

2.3 木质素邻苯三酚合成树脂 (LP-g-PAA) 的耐盐性能

选择吸水性能最高的 LP-g-PAA 测试了其耐盐性能。耐盐性能如图 5 所示,对比 KCl、CaCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 溶液,随着阳离子价数的增加,树脂的耐盐性能降低(单价离子>二价离子>三价离子)<sup>[20]</sup>。这是因为树脂中含有的羧基可被正价离子中和,使交联度增加,增强了树脂和盐溶液之间的分子作用力,使树脂加速收缩,导致吸液性能下降<sup>[21]</sup>。此外,不同离子形成的水合离子半径差异也是导致耐盐性能差

异的因素之一<sup>[18]</sup>,钾离子、钙离子和铁离子的水合离子半径分别是 0.331、0.412、0.428 nm<sup>[22]</sup>。对比 KCl 与 KNO<sub>3</sub> 溶液,由于硝酸根水合离子半径(0.340 nm)大于氯离子的水合离子半径(0.195 nm)<sup>[23]</sup>,故树脂在 KCl 溶液的耐盐性能更优。同样,锂离子的水合离子半径(0.382 nm)<sup>[22]</sup>比钾离子(0.331 nm)大,因此,树脂在 KCl 溶液的耐盐性能更好。对比 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液,硫酸根水合离子半径(0.379 nm)<sup>[23]</sup>小于碳酸根水合离子半径(0.394 nm)<sup>[24]</sup>,故树脂在 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐盐性能更好。而树脂在 KNO<sub>3</sub> 溶液的耐盐性能优于 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液,主要是由于钾离子的浓度差异导致树脂在 KNO<sub>3</sub> 溶液的耐盐性能优于后面两者<sup>[18]</sup>。KNO<sub>3</sub> 溶液和 LiCl 溶液由于阴阳离子的水合离子半径相差不大而使树脂在这两种溶液中体现出相似的耐盐性能。

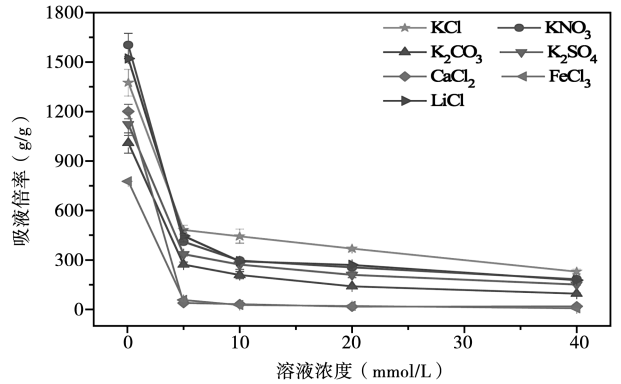


图 7 木质素邻苯三酚树脂的耐盐性能

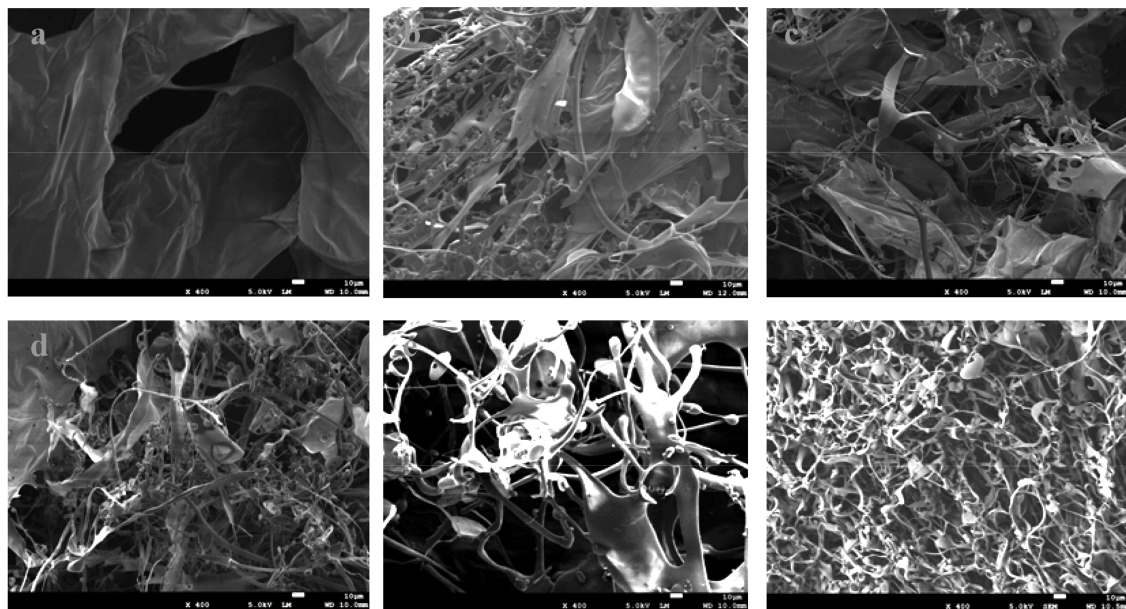
2.4 合成树脂的形态及比表面积

PAA、AL-g-PAA、LC-g-PAA、LS-g-PAA、LR-g-PAA 以及 LP-g-PAA 合成树脂的 FE-SEM 图如图 6 所示,在相同放大倍数(×400 倍)下,PAA 的孔最大,并且分布稀疏;添加木质素产品后,合成树脂的孔不同程度地变得细小而致密;其中,LP-g-PAA 的孔分布最密集,结构最复杂,这样,在吸水过程中水分子可以停留的空间增多,导致其表现了最强的吸水性能。

添加不同木质素可以不同程度地提高树脂的比表面积,6 种吸水树脂 PAA、AL-g-PAA、LC-g-PAA、LS-g-PAA、LR-g-PAA 和 LP-g-PAA 的 BET 比表面积分别为 216.6、285.2、905.7、1488.7、1645.2 和 1915.5 m<sup>2</sup>/g。结合图 8 可以看到根据木质素所

含亲水性官能团的种类和数量的不同,木质素在聚丙烯酸基质中的分散效果产生了很大的差异。总体趋势是有亲水性官能团比没有亲水性官能团的分散效果好,木质素 C<sub>9</sub> 结构单元中亲水性官能团的数量

越多、立体结构越复杂分散效果越好。这个结果与上述的吸水性能与形态数据相一致,LP-g-PAA 具有最大的比表面积。



a. PAA b. AL-g-PAA c. LC-g-PAA d. LS-g-PAA e. LR-g-PAA f. LP-g-PAA

图 6 添加不同种类木质素的吸水树脂 FE-SEM 图

### 3 结论

**3.1** 通过往丙烯酸钠中添加不同种类木质素制备高吸水树脂,结果显示少量(3%左右)添加可以大幅改变聚丙烯酸类吸水树脂的孔隙结构和比表面积,从而显著提高木质素参与的聚丙烯酸类吸水树脂的吸水性能。不同合成树脂的吸水能力如下:LP-g-PAA (2137 g/g) > LS-g-PAA (1348 g/g) ≥ LR-g-PAA (1344 g/g) > LC-g-PAA (1262 g/g) >> AL-g-PAA (518 g/g) > PAA (439 g/g)。

**3.2** 大部分添加木质素的吸水树脂的溶胀行为非常符合肖特(Schott)的二级溶胀动力学模型。合成树脂吸水性能的增加受木质素所带亲水性官能团的亲水性以及木质素化合物对聚丙烯酸高分子基质的分散性双重因素影响。

**3.3** 吸水树脂均具有一定的耐盐性,其中,吸水性能最好的 LP-g-PAA 树脂的耐盐性经测定得知受离子价位、水合离子半径和离子浓度的影响,强弱排

列如下:KCl 溶液 > KNO<sub>3</sub> 溶液 ≈ LiCl 溶液 > K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 > K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 > CaCl<sub>2</sub> 溶液 > FeCl<sub>3</sub> 溶液。

### 参考文献

- [1] 卢潮陵.高吸水树脂的研究现状及其应用前景[J].能源与环境, 2011, 30(2): 7-9.  
LU C L. The research status and application prospect of super absorbent resin[J]. Energy&Environment, 2011, 30(2): 7-9.
- [2] 赵建兵, 赵欣, 降林华, 等.木质素基丙烯酸系吸水性树脂研究进展[J].中国科技论文在线, 2008, 3(9): 625-637.  
ZHAO J B, ZHAO X, JIANG L H, et al. Progress in the research of ligninsulfonate-acrylic acid super absorbent polymers[J]. Sciencepaper Online, 2008, 3(9): 625-637.
- [3] LI An, ZHANG J P, WANG A Q. Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(2): 327-332.
- [4] DAHOU W, GHEMATI D, OUDIA A, et al. Preparation and biological characterization of cellulose graft copolymers[J]. Biochemical Engineering Journal, 2010, 48(2): 187

- 194.
- [5] SHANG J, SHAO Z Z, CHEN X. Electrical behavior of a natural polyelectrolyte hydrogel: chitosan/carboxymethylcellulose hydrogel[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(4): 1208-1213.
- [6] 林健, 郑晓广, 张明. 木质素磺酸钙共聚物高吸水树脂合成研究[J]. *科技导报*, 2011, 29(24): 33-36.
- LIN J, ZHENG X G, ZHANG M. Synthesis of water-absorbent resin from calcium lignosulfonate[J]. *Science & Technology Review*, 2011, 29(24): 33-36.
- [7] HAO C, LI J, HE Q, et al. Ultrasonic synthesis and properties of a sodium lignosulfonate-grafted poly(acrylic acid-co-vinyl alcohol) composite super absorbent polymer[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2016, 69(10): 1155-1161.
- [8] 彭志远, 张丹, 杜朝梅, 等. 木质素基吸水树脂的制备及性能研究[J]. *应用化工*, 2014, 43(9): 1598-1600.
- PENG Z Y, ZHANG D, DU Z M, et al. Preparation and property of water absorbent resin based on lignin [J]. *Applied Chemical Industry*, 2014, 43(9): 1598-1600.
- [9] LIU B, QIAN S, DAI X, et al. Separation of cell wall components by kraft pulping and their utilization for oil absorption[J]. *BioResources*, 2017, 12(2): 3043-3056.
- [10] FUNAOKA M, FUKATSU S. Characteristics of lignin structural conversion in a phase-separative reaction system composed of cresol and sulfuric acid[J]. *Holzforschung*, 1996, 50(3): 245-252.
- [11] QIAN S, DAI X, QI Y L, et al. Preparation and characterization of polyhydroxybutyrate-bamboo lignopehnol bio-composite films[J]. *BioResources*, 2015, 10(2): 3169-3180.
- [12] 钱爽, 任浩, 童国林. 木质素合成吸水树脂工艺条件探讨[J]. *中国造纸学报*, 2016, 31(S): 398-401.
- QIAN S, DAI X, TONG G L. Discussion on technical conditions of lignin based super absorbent resin [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2016, 31(S): 398-401.
- [13] BAO Y, MA J Z, LI N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1): 76-82.
- [14] FUNAOKA M. A new type of phenolic lignin-based network polymer with the structure-variable function composed of 1,1-diarylpropane units[J]. *Polymer International*, 1998, 47(3): 277-290.
- [15] 周宝文, 哈成勇, 莫建强, 等. 木质素磺酸盐表面活性剂的研究和应用进展[J]. *高分子通报*, 2013, 26(7): 76-82.
- ZHOU B W, HA C Y, MO J Q, et al. Process of researches and applications on lignosulfonate surfactants [J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 26(7): 76-82.
- [16] RASCHIP I E, HITRUC G E, VASILE C, et al. Effect of the lignin type on the morphology and thermal properties of the xanthan/lignin hydrogels [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 54: 230-237.
- [17] SUN X F, WANG H H, JING Z X, et al. Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1357-1366.
- [18] MA Y L, SUN Y J, FU Y J, et al. Swelling behaviors of porous lignin based poly(acrylic acid)[J]. *Chemosphere*, 2016, 163: 610-619.
- [19] 刘丽. 丙烯酸酯系聚合物的亲水化改性及其性质与应用研究[D/OL]. 长春: 吉林大学博士学位论文, 2009.
- [20] SHI X N, WANG W B, ZHENG Y A, et al. Utilization of hollow kapok fiber for the fabrication of a pH-sensitive superabsorbent composite with improved gel strength and swelling properties [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 50478-50485.
- [21] ALI W, GEBERT B, HENNECKE T, et al. Design of thermally responsive polymeric hydrogels for brackish water desalination: effect of architecture on swelling, deswelling, and salt rejection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(29): 15696-15706.
- [22] NIGHTINGGA J E R. Phenomenological theory of ion solvation: effective radii of hydrated ions[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1958, 63(9): 566-567.
- [23] TANSEL B, SAGER J, RECTOR T, et al. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 51: 40-47.
- [24] VOLKOV A G, PAULA S, DEAMER D W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers[J]. *Bioelectrochemistry & Bioenergetics*, 1997, 42(2): 153-160.

# 甲基橙印迹磁性壳聚糖聚合物的制备及吸附特性

李 漫<sup>1</sup> 蔡照胜<sup>2\*</sup> 房桂干<sup>1,3</sup> 梁 龙<sup>1,3</sup> 周 静<sup>1</sup>

(1.中国林业科学研究院 林产化学工业研究所;生物质化学利用国家工程实验室;国家林业局林产化学工程重点开放性实验室;江苏省生物质能源与材料重点实验室,江苏 南京,210042;  
2.盐城工学院化学化工学院,江苏盐城,224051;  
3.南京林业大学 林业资源高效加工利用协同创新中心,江苏南京,210037)

**摘 要** 以通过溶胶-凝胶法自制的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @壳聚糖(CTS)微球为载体,甲基橙(MO)为模板分子,采用水溶液聚合法制得磁性壳聚糖表面分子印记聚合物(MMIPs)。通过 SEM、XRD、FT-IR 和 VSM 表征了 MMIPs 的结构和性能,并探究了其对 MO 的识别与选择性吸附特性。研究表明:与非印迹聚合物(MNIPs,饱和吸附量为 20.56mg/g)相比,在相同条件(pH 值 6.5、25℃)下,MMIPs 对 MO 具有明显的特异性吸附能力,在 60min 左右吸附饱和,最大饱和吸附量  $Q_e$  可达 113.16mg/g;MMIPs 对 MO 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型和拟二级吸附动力学模型;在其它干扰染料的存在下,MMIPs 的选择性系数  $K_{\text{max}} = 2.85$ ,对 MO 具有选择识别性;此外,吸附完成后 MMIPs 可在磁场作用下快速分离,解吸附后循环使用 5 次以内的吸附率均在 90% 以上。

**关键词** 壳聚糖微球;磁性分子印迹聚合物;甲基橙;特异性吸附

染料污染作为水污染的一个分支,主要来自于食品加工、纺织印染、造纸印刷、化妆品生产等行业<sup>[1]</sup>。其中偶氮类染料废水 COD 高、色度高、有机组分复杂使得传统的有氧消化很难将其彻底降解,故选择合适的吸附剂来吸附染料是一种快速有效的处理方法。然而传统的吸附材料多数存在再生困难、选择性低和应用成本高等问题<sup>[2]</sup>,探索可替代的具有高选择性、低成本的吸附剂对于染料废水的治理至关重要。分子印迹技术(MIT)可用来制备对目标分子具有特异性识别能力的吸附材料<sup>[3-5]</sup>。目前为止,分子印迹聚合物(MIPs)因其具有良好的特异识别性、化学稳定性、实施简便性等优点,应用于仿生传感器、固相萃取,分析检测及抗体和受体模拟<sup>[6]</sup>等领域。壳聚糖(CTS)作为一种含有氨基和羟基的线性可再生天然高分子聚合物,对染料分子具有良好的吸附、絮凝作用<sup>[7]</sup>,其性能优于活性炭、活性硅藻土和树脂<sup>[8]</sup>。但是壳聚糖易在酸溶液中溶解的特性限制了在酸性体系中的应用。采用壳聚糖为基体制备 MIPs,经交联、洗脱后,最终留下与印

迹分子大小、三维立体结构相匹配的结合位点,使壳聚糖具有高效的选择吸附性能和专一性的识别性能。此外,将 MIT 与磁响应性相结合既可弥补壳聚糖易溶于酸、质软的缺陷<sup>[9]</sup>,又可使吸附剂在磁场作用下快速分离,使之更加方便高效,赋予其磁性材料和分子印迹聚合物的共同优点<sup>[10]</sup>。因此,以磁性壳聚糖为载体的表面分子印记聚合物是一类非常有潜力的吸附剂。Guo 等<sup>[11]</sup>利用顺丁烯二酐修饰壳聚糖然后合成的分子印迹材料特异性吸附溶菌酶,最大吸附量可达 128.8mg/g。多数以壳聚糖为原料制备印记聚合物的研究报道中,往往引入了外来化合物如丙烯酰胺、顺丁烯二酐等作为辅助功能单体

**基金项目:**“十二五”国家科技支撑项目(2014BAD02B02);江苏省生物质能源与材料重点实验室资助项目(JSBEM-S-201510);江苏省自然科学基金资助项目(BK20160151)。

**作者简介:**李漫,女,硕士生,研究方向为竹材纤维功能化改性及应用性能

**\* 通讯作者:**蔡照胜,男,教授,主要从事生物质资源的化学研究与利用;E-mail: jsyc\_czs@163.com。

或者预先修饰壳聚糖<sup>[12]</sup>,使得操作过程复杂且成本较高。本研究采用自制的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CTS 微球为基体,并以甲基橙(MO)为模板分子,两者进行交联反应制备得到新型吸附材料磁性壳聚糖分子印迹聚合物(MMIPs),为水处理中染料大分子的去除提供了方法。

## 1 实验

### 1.1 原料、试剂与仪器

壳聚糖,脱乙酰氯>90.0%,上海蓝季科技发展有限公司;甲基橙(MO)、六水合三氯化铁、四水合氯化亚铁、液体石蜡、吐温-80、柠檬酸三钠、氨水、乙酸、乙酸乙酯、戊二醛、环氧氯丙烷,均为市售分析纯。

T6型紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;D8-FOCUS型X射线衍射仪,德国布鲁克公司;Bruker Vertex70型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克仪器公司;JSM310LV型扫描电子显微镜,日本电子公司;SQUID-VDM型振动样品磁强计,美国MicroSense公司。

### 1.2 磁性壳聚糖分子印迹聚合物的制备

**1.2.1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体的制备** 将300mL六水合三氯化铁-四水合氯化亚铁( $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比0.5)混合水溶液置于三口烧瓶中,加入0.3g柠檬酸三钠混合均匀后加入20mL 1mol/L氨水,在60℃下反应1h后离心,蒸馏水水洗至中性,干燥备用。

**1.2.2 磁性壳聚糖微球的制备** 称取2g壳聚糖置于装有50mL的5%乙酸溶液的三口烧瓶中,加入0.5g自制的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体,充分搅拌至混合均匀后向该溶液加入一定量的乙酸乙酯作为制孔剂,加入80mL液体石蜡和5mL吐温-80,室温搅拌30min后升温至60℃,加入10mL戊二醛交联反应20min后用NaOH溶液将溶液pH调至10左右,继续反应2h,反应结束后得到的产物在磁场作用下分离并依次用石油醚、乙醇和蒸馏水各洗3遍,60℃下真空干燥。

**1.2.3 磁性分子印迹聚合物(MMIPs)的制备** 取50mL 0.5mmol/L的甲基橙溶液置于三口烧瓶中,加入2g磁性壳聚糖微球搅拌2h后升温至70℃,加入5mL环氧氯丙烷溶液继续反应1h得到产物,将产物

用甲醇/乙酸(体积比为9:1)混合溶液抽提24h,最大程度洗脱模板分子,然后于60℃下真空干燥得到磁性壳聚糖表面分子印迹聚合物(MMIPs)。

按上述操作,在不加甲基橙的条件下制备磁性非印迹聚合物(MNIPs)作为对照样。

### 1.3 聚合物的表征

分别采用扫描电镜(SEM)、比表面积(BET)分析仪、X射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)和振动样品磁强计(VSM)对实验制备的MMIPs进行分析表征。

### 1.4 聚合物的吸附性能

**1.4.1 不同条件对吸附性能的影响** 取50mL 0.25mmol/L的甲基橙溶液,使用HCl和NaOH调节溶液pH值(2~11),加入1.0g/L的MMIPs,在25℃温度下恒温振荡60min,考察pH值对平衡吸附的影响。固定pH值为6.5,其他条件不变,改变甲基橙的溶液考察等温吸附特性;

将经MMIPs吸附后的MO溶液取样后经磁铁分离过滤或离心过滤,取上层清液使用紫外分光光度计在463nm吸收波长下测定吸光度,由甲基橙的标准曲线计算浓度,并通过式(1)计算平衡吸附量( $Q_e$ ):

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V / M \quad (1)$$

式中: $Q_e$ —吸附剂平衡吸附量,mg/g; $C_0$ —溶液中甲基橙溶液的初始浓度,mg/L; $C_e$ —溶液中甲基橙的平衡吸附浓度,mg/L; $V$ —溶液体积,L; $M$ —吸附剂的质量,g。

**1.4.2 吸附动力学** 为进一步探究吸附剂的作用机理,在其它条件不变的情况下,分别取甲基橙80和115mg/L,在120min内每隔相同时间取样测量,考察MMIPs的吸附动力学。

**1.4.3 循环使用性能** MMIPs经使用之后,用甲醇:乙酸=9:1(体积比)的混合液抽提洗脱,乙醇洗涤3~5次、干燥之后进行循环使用,考察其循环使用能力。

**1.5 选择性吸附实验** 分别选用甲基红、刚果红和桔黄G作为干扰染料进行MMIPs对甲基橙的选择性吸附效果的测试,用选择性系数K按式(2)计算。 $K>1$ 则说明印迹过程发挥作用,MMIPs能够识别模板分子。

$$K=Q_1/Q_2 \tag{2}$$

式中:  $Q_1$ —MMIPs 对 MO 的吸附量, mg/g;  $Q_2$ —MMIPs 对干扰染料离子的吸附量, mg/g。

2 结果与讨论

分别采用分子印迹和非印迹 2 种方法制备出 MMIPs 和 MNIPs 材料, 为比较分子印迹前后材料的表面形貌、比表面积等性能之间的变化情况, 对材料进行了表征并进行分析。然后试验检测了 MMIPs 吸附材料对模拟染料废水中甲基橙 (MO) 的吸附效果。

2.1 磁性分子印迹聚合物 (MMIPs) 的表征

2.1.1 SEM 分析 通过 SEM 电镜照片可以观察 MNIPs 和 MMIPs 的外观形貌, 由图 1 可以看到实验制备得到的 MNIPs 和 MMIPs 材料均为球形, MMIPs 直径 (约 50  $\mu\text{m}$ ) 大于 MNIPs 直径 (约 20  $\mu\text{m}$ )。材料的比表面积越大, 保留有效的印迹位点也就越多, 故 MMIPs 识别并吸附甲基橙燃料的理论效果比 MNIPs 好。比较图 1(a) 和 (b) 发现, 未经甲基橙分子印迹的 MNIPs 表面平整光滑, 而经过分子印迹后的 MMIPs 微球表面较为粗糙凹凸不平且留有孔隙, 这是印迹过程和制孔剂双重作用的结果, 有利于 MMIPs 对染料的吸附。

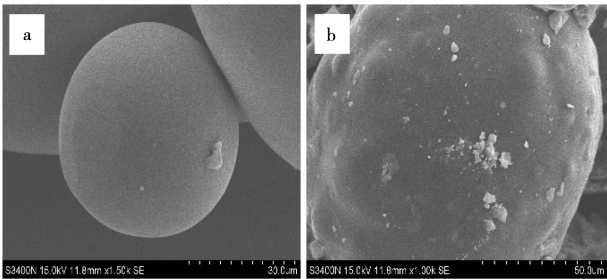


图 1 MNIPs (a) 和 MMIPS (b) 的扫描电镜照片

由表 1 可知, 比表面积和孔径分析结果显示 MNIPs 和 MMIPs 的各参数没有表现出明显差异, 由此可证明吸附容量的差异并不主要是由材料的形态差异导致, 而是分子印迹过程作用的结果。而 MMIPs 的比表面积和平均孔径略高于 MNIPs 也正是分子印迹过程在材料表面形成了三维网状的结合位点所致。

表 1 MNIPs 和 MMIPs 的比表面积和孔隙参数

| 组分    | 比表面积/<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 孔隙/<br>( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 孔径/nm  |
|-------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|--------|
| MNIPs | 4.355                                         | 0.050                                       | 10.278 |
| MMIPs | 4.860                                         | 0.069                                       | 11.346 |

2.1.2 XRD 分析 图 2 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 MMIPs 的 X 射线衍射谱图, 对比纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 曲线, 可以看出在 MMIPs 的谱图中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 6 个特征吸收峰  $2\theta = 30.1^\circ$ 、 $35.5^\circ$ 、 $43.3^\circ$ 、 $53.4^\circ$ 、 $57.2^\circ$  和  $62.5^\circ$  均存在, 结合 MMIPs 的 FT-IR 谱图 (图 3) 即可证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  存在于 MMIPs 材料中, 使 MMIPs 在磁场作用下可快速分离。此外在  $2\theta = 20^\circ$  左右存在壳聚糖 (CTS) 的一个很强的特征吸收峰, 表示 CTS 具有一定的微晶结构, 且在 MMIPs 的制备过程中 CTS 的晶型结构没有遭到破坏, 表面仍有一定数量的氨基和羟基可以很好的吸附甲基橙染料。

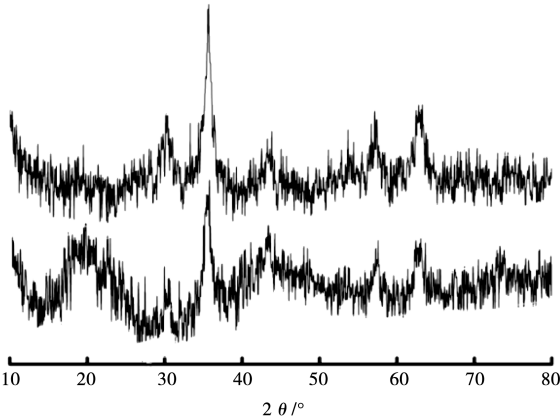


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 MMIPs 的 X 射线衍射谱图

2.1.3 FT-IR 分析 由 CTS 和 MMIPs 样品的红外光谱 (图 3) 可以看出壳聚糖的特征峰均存在, 在  $3400\text{cm}^{-1}$  左右处的宽峰是由和氢键缔合的 O—H 伸缩振动吸收峰与 N—H 的伸缩振动吸收峰重叠而增宽的多重吸收峰, 对应壳聚糖中的羟基和氨基<sup>[13]</sup>。图 3(b) 中在  $3300\text{cm}^{-1}$  左右出现一个宽而强的吸收峰, 是 O—H 伸展振动向低波数方向位移的结果, 表示壳聚糖分子中羟基参与了交联反应。图 3(b) 相比于图 3(a) 在  $1030\text{cm}^{-1}$  处的 C—O—C 吸收峰明显变强, 这是由于 CTS 中 C6 上的 O—H 与环氧氯丙烷发生交联生成更多的 C—O—C 键所致。1648 为  $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$  伸缩振动峰, 说明戊二醛的醛基和壳

聚糖氨基发生了交联反应。2922 和 2853 $\text{cm}^{-1}$ 左右的特征吸收峰为 C—H 的两个伸缩振动吸收峰,分别为糖残基上的甲基和次甲基的伸缩振动吸收峰。图 3(b)中 576 $\text{cm}^{-1}$ 出现了 Fe—O 的特征吸收峰,再次证明了在 MMIPs 中含有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

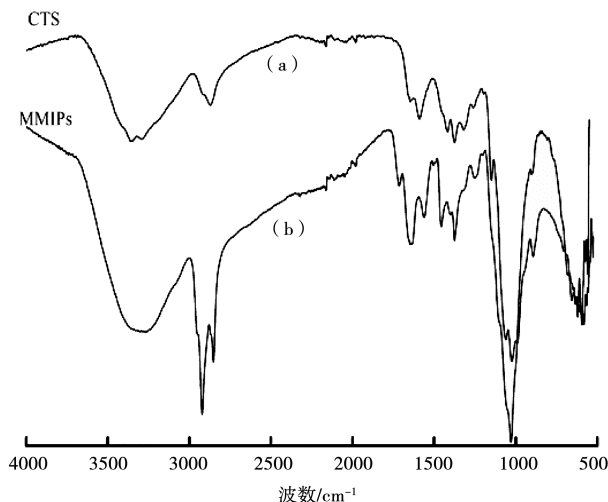


图 3 CTS 和 MMIPs 的红外光谱图

**2.1.4 磁性能分析** 为保证材料的磁性能,对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 MMIPs 样品进行了 VSM 检测。由图 4 可知  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 MMIPs 的磁化曲线均关于原点对称且无磁滞现象,说明吸附材料的优良,能够在磁场作用下快速分离并重复使用。室温下, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 MMIPs 的饱和磁化强度分别为 52.9382 和 6.9728  $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ,壳聚糖分子印迹涂层的加入导致了 MMIPs 磁化强度的衰减,但 MMIPs 的磁强度仍足以保证材料的有效分离。

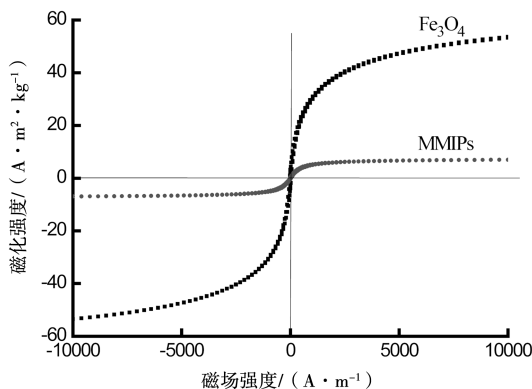


图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 MMIPs 的磁化曲线

## 2.2 磁性分子印迹聚合物(MMIPs)的吸附性能

**2.2.1 pH 值对吸附性能的影响** 溶液的 pH 值是影响吸附过程的重要因素之一,不仅会影响吸附剂的表面电荷,还会影响到染料有机物在溶液中的电

离程度。图 5 显示了 MMIPs 和 MNIPs 在不同 pH 值下对 MO 吸附量的变化情况,当 pH 值由 11 降至 3 的过程中,MMIPs 和 MNIPs 的吸附量不断提高,继续降低 pH 值,吸附效果则开始下降。这种变化趋势可由 CTS 的分子结构变解释,壳聚糖本身是一种弱碱,可溶于稀酸,当 pH 值降低时,分子表面的游离— $\text{NH}_2$ 变为带有正电的— $\text{NH}_3^+$ ,因此,pH 值的降低有利于壳聚糖表面氨基的质子化,促进其对染料分子的吸附。但当 pH 值降至过低,则会造成部分壳聚糖溶解,从而削弱了吸附效果,使吸附量开始下降。pH 值 3 时,MMIPs 和 MNIPs 对 MO 的吸附量达到最大值 81.39 和 21.88 $\text{mg/g}$ 。此外,由图中可以看出任一 pH 值下,MMIPs 对 MO 的平衡吸附量都明显大于 MNIPs,证明印迹过程在吸附中发挥了作用。

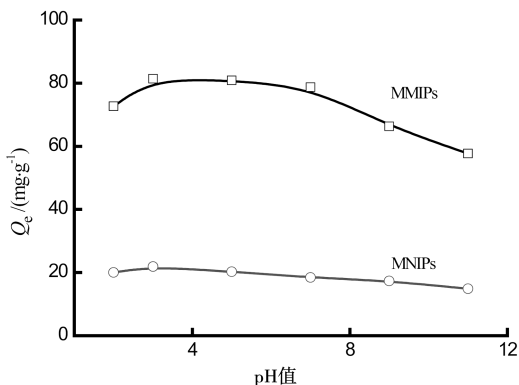


图 5 pH 值对 MMIPs 和 MNIPs 吸附 MO 的影响

MMIPs 在 pH 值 3 时的吸附效果最好,但考虑到底物甲基橙溶液的初始 pH 在 6.5 左右,且由图可以看出,在 pH 值 3~7 范围内的吸附效果差异不大,为防止壳聚糖溶解,降低操作成本,简化操作步骤,故选用甲基橙水溶液初始 pH 值 6.5 作为实验探索过程的 pH 值。

**2.2.2 MMIPs 的等温吸附特性** 为研究 MIPs 的结合特性,用平衡吸附实验法测定了 MMIPs 和 MNIPs 的结合量对不同浓度底物的结合吸附等温线如图 6 所示。等温吸附曲线显示,随着底物溶液初始浓度的增大,MMIPs 和 MNIPs 对于 MO 的平衡吸附量增大,当初始浓度达到约 120 $\text{mg/L}$  时,MMIPs 和 MNIPs 的吸附量达到最大值并基本保持不变,分别为 113.16 $\text{mg/g}$  和 20.56 $\text{mg/g}$ 。每个初始浓度下 MMIPs 的平衡吸附量都明显大于 MNIPs,由此可说

明在合成分子印迹聚合物的印迹过程中模板分子在壳聚糖表面充分结合并在洗脱后在 MMIPs 表面保留了大量的印迹空穴,吸附实验过程中印迹空穴上的结合位点对甲基橙起到了良好的特异性吸附作用。在 MNIPs 和 MMIPs 的等温吸附过程中,在底物浓度为 120mg/L 的条件下,定时取样来观察 MO 溶液的色度变化,如图 7 所示可以看出经过 MMIPs 材料的特异性吸附,20min 后 MO 溶液的颜色明显变浅,60min 后溶液几乎接近无色;而在 MNIPs 对 MO 的吸附过程中,溶液颜色没有明显变化。

Langmuir 吸附等温线具体表达式见式(3):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{K_L Q_0} \tag{3}$$

式中:Q<sub>0</sub>—最大理论饱和吸附容量,mg/g;Q<sub>e</sub>—平衡吸附容量,mg/g;C<sub>e</sub>—平衡吸附后溶液中甲基橙的浓度,mg/L;K<sub>L</sub>—吸附常数,L/g。

Freundlich 经验吸附等温线方程可用来表征 Langmuir 方程在不均匀表面上的应用,假设每个吸附质分子占用了 n 个吸附位。方程式如下:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{4}$$

表 2 MMIPs 对 MO 吸附的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合参数

| 参数       | Langmuir                |                         |       | Freundlich                                            |        |       |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------|-------------------------------------------------------|--------|-------|
|          | $Q_0/(mg \cdot g^{-1})$ | $K_L/(L \cdot mg^{-1})$ | $R^2$ | $K_F/(mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n}$ | $n$    | $R^2$ |
| 数值 value | 114.94                  | 0.916                   | 0.998 | 79.234                                                | 11.628 | 0.597 |

由表 2 吸附等温拟合曲线参数可知,在实验研究的浓度范围内 MMIPs 对 MO 的吸附过程更加符合 Langmuir 等温吸附模型,C<sub>e</sub>/Q<sub>e</sub>对 C<sub>e</sub>呈线性关系,R<sup>2</sup>=0.998,由斜率可得 Q<sub>0</sub>=114.94mg/g,接近实验测得的饱和吸附量 113.16mg/g。说明单分子层吸附在吸附过程中起主导作用在没有其他结合力的作用下甲基橙即可通过单分子层吸附作用均匀地吸附在 MMIPs 表面<sup>[14]</sup>。根据吸附原理 0<K<sub>L</sub><1 时,有利于吸附;K<sub>L</sub>=1 时,为线性吸附;K<sub>L</sub>>1 不利于吸附。Langmuir 方程得到的 K<sub>L</sub>=0.916<1,说明吸附是可行的。

**2.2.3 吸附动力学** MMIPs 对于 MO 的吸附量随着吸附时间的变化情况图 8 所示,吸附时间在 60min 内,无论底物浓度在 80mg/L 还是 115mg/L

其中,K<sub>F</sub>和 n 为 Freundlich 经验吸附等温线方程的特征常数,分别表征吸附容量和吸附强度。

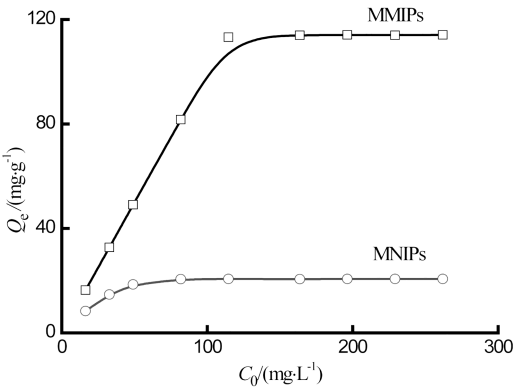


图 6 MMIPs 和 MNIPs 的等温吸附线和溶液的色度变化

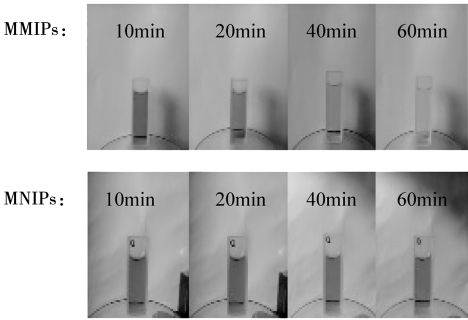


图 7 MMIPs 和 MNIPs 吸附下溶液的色度变化

均显示出良好的吸附性能,对于甲基橙的吸附量随着时间的延长迅速增长,60min 时基本达到吸附平衡,60~120min 吸附量无明显变化。

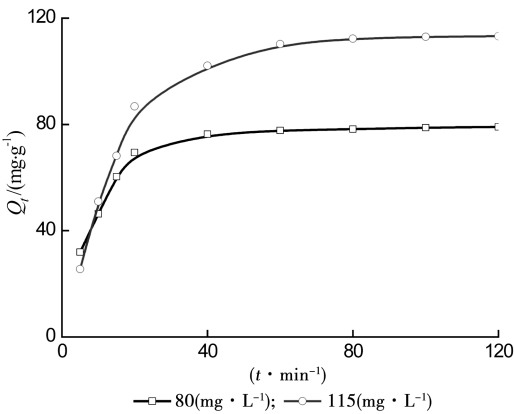


图 8 吸附时间对 MMIPs 吸附 MO 的影响

MMIPs 对于甲基橙的吸附动力学可由 pseudo-first-order 准一级动力学<sup>[15]</sup> (式 (5)) 和 pseudo-second-order 准二级动力学模型<sup>[16]</sup> (式 (6)) 来拟合,方程式如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \tag{5}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{6}$$

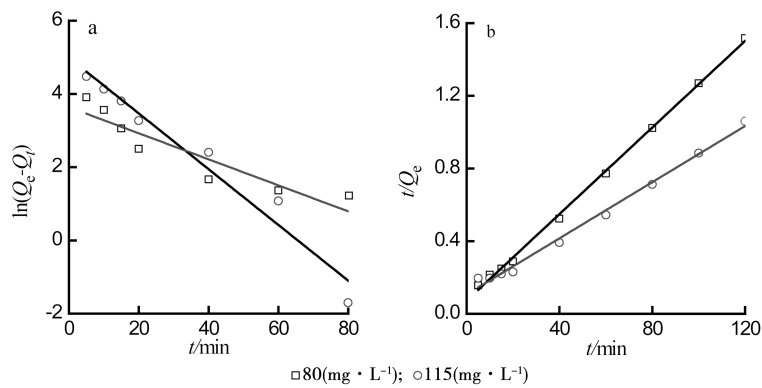


图 9 MMIPs 的 a.pseudo-first-order 和 b.pseudo-first-order 吸附动力学曲线

由表 3 中的各参数显示,无论底物溶液浓度在 80mg/L 还是 115mg/L,一级动力学方程的相关系数  $R^2$  均小于 0.960,且 MMIPs 对甲基橙的理论计算平衡吸附量  $Q_{e,cal}$  (37.96 和 146.79mg/g) 与实验得到的实际平衡吸附量  $Q_{e,exp}$  (81.62 和 113.16mg/g) 差异

式中: $Q_e$ 和  $Q_t$ —MMIPs 在吸附平衡时和  $t$  时刻的吸附量,mg/L; $t$ —吸附剂的吸附时间,min; $K_1$ —一级动力学吸附速率,min<sup>-1</sup>; $K_2$ —二级动力学的吸附速率,g/(mg · min)。

较大。而二级动力学方程的  $R^2$  均大于 0.960,且  $Q_{e,cal}$  (83.39 和 129.36mg/g) 值与  $Q_{e,exp}$  值更接近,由此说明,整体的吸附动力学更加符合二级吸附模型,说明整体的吸附过程是一个化学吸附控制的过程<sup>[17]</sup>。

表 3 MMIPs 的吸附动力学参数

| 初始质量浓度/<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | 准一级动力学                |                                             | $R^2$ | 准二级动力学                                                      |                                             | $R^2$ | $Q_{e,exp}/$<br>(mg · g <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------|-----------------------------------------|
|                                    | $K_1/\text{min}^{-1}$ | $Q_{e,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ |       | $K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | $Q_{e,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ |       |                                         |
| 80                                 | 0.036                 | 37.96                                       | 0.834 | 0.0020                                                      | 83.39                                       | 0.998 | 81.62                                   |
| 115                                | 0.076                 | 146.79                                      | 0.954 | 0.0006                                                      | 129.36                                      | 0.992 | 113.16                                  |

**2.2.4 选择性吸附** 选择性系数  $K$  可用来表示在其他干扰染料的存在下 MMIPs 吸附材料对于目标染料分子甲基橙的特异性识别能力,一般情况下, $K$  值越大,说明选择性识别能力越好。表 4 中数据显示,在溶液中有其它干扰染料离子的存在下,MMIPs 对 MO 仍可保持较高的吸附量,平均为 84.97mg/g,而对于干扰染料的吸附量则较低,平均在为 34.74 mg/g。选择性系数  $K$  最高可达 2.85,因此 MMIP 对于 MO 的具有较好的选择性吸附效果。这是因为印迹聚合物的合成过程中模板分子很好的印记在了聚合物微球上,模板分子完全洗脱后在吸附材料上留下了特殊的结合位点,并与 MO 分子在结构、尺寸上

相匹配,使得 MMIPs 能特异性选择识别 MO,吸附量明显大于其他染料。

表 4 MO 及干扰物在 MMIPs 上的吸附容量

| 干扰染料 | $Q_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | $Q_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | $K$  |
|------|---------------------------------------|---------------------------------------|------|
| 甲基红  | 82.38                                 | 41.00                                 | 2.01 |
| 刚果红  | 95.50                                 | 33.47                                 | 2.85 |
| 桔黄 G | 77.03                                 | 29.75                                 | 2.59 |

**2.2.5 再生和重复利用** MMIPs 材料的解吸附再生和重复利用能力是决定其能否在生产过程推广应用并降低成本的决定性因素。由于合成的 MMIPs 材料具有磁响应性能,可在磁场作用下迅速分离,为

重复利用提供了条件。实验中通过对 MMIPs 材料的吸附和解吸附的重复进行来探究材料的再生和重复利用能力,结果显示,以 MMIPs 是初始吸附量为 100%,当循环次数分别为 1~6 次时,吸附率分别为 98%、97%、94%、93%、90% 和 85%,由数据可知,随着循环次数的增加吸附率会有所下降,但循环次数在 5 次以内仍可保持在 90% 以上。由此可见,MMIPs 是一种具有特异性吸附能力且稳定、高效、可循环利用的吸附材料,在工业生产中处理染料废水有着广阔的应用前景。

### 3 结 论

**3.1** 以磁性壳聚糖( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CTS}$ )微球为载体,甲基橙(MO)为模板分子,制备了特异性吸附甲基橙的磁性分子印记聚合物(MMIPs)。

**3.2** 相同吸附条件(pH 值 6.5, 25℃)下,MMIPs 对于 MO 的吸附量最高可达 113.16mg/g,远高于非分子印迹聚合物(NIPs, 20.56mg/g),说明 MMIPs 的特异性吸附效果明显。

**3.3** 以 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型来对 MMIPs 吸附 MO 进行探讨,发现 MMIPs 对 MO 的吸附更符合 Langmuir 模型,相关系数( $R^2$ )为 0.998。

**3.4** 对 MMIPs 吸附 MO 的动力学探讨发现,相比准一级动力学模型( $R^2$  0.597),准二级动力学方程( $R^2$  0.998)能更好地描述 MMIPs 对 MO 的吸附过程,说明吸附过程以化学吸附为主。

**3.5** 选择性吸附实验结果显示:在干扰离子存在时,MMIPs 仍能够很好地吸附 MO,选择性系数(K)在 2~3 之间;MMIPs 循环使用次数 5 次后,吸附率均可达 90% 以上,再生性能良好。

### 参 考 文 献

- [1] NAMASIVAYAM C, KAVITHA D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith an agricultural solid waste [J]. *Dyes Pigments*, 2002, 54(1): 47-58.
- [2] QU H X, CHEN Q H, PAN J M, et al. Selective removal of erythromycin by magnetic imprinted polymers synthesized

from chitosan-stabilized Pickering emulsion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 289: 28-37.

- [3] YOU Q P, PENG M J, ZHANG Y P, et al. Preparation of magnetic dummy molecularly imprinted polymers for selective extraction and analysis of salicylic acid in *Actinidia chinensis* [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(3): 831-839.
- [4] HAUPT K, MOSBACH K. Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors [J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(7): 2495-2504.
- [5] SUEYOSHI Y, FUKUSHIMA C, YOSHIKAWA M. Molecularly imprinted nanofiber membranes from cellulose acetate aimed for chiral separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 357: 90-97.
- [6] ZHANG Y Q, WAN J F, CAO X J. Synthesis of surface molecularly imprinting polymers for cordycepin and its application in separating cordycepin [J]. *Process Biochemistry*, 2016, 51(4): 517-527.
- [7] 石晶晶, 夏玥, 张科登, 等. 交联壳聚糖微球的制备及其对不同 pH 有机染料的吸附性能 [J]. *胶体与聚合物*, 2014, 32(4): 169-172.
- [8] 李和平, 罗小锋, 肖子丹. 壳聚糖微球的制备及其对甲基橙的吸附研究 [J]. *印染*, 2006, 32(15): 1-6.
- [9] 彭瑞婷. U(VI) 印迹环糊精复合磁性壳聚糖微球的制备及选择吸附  $\text{UO}_{22+}$  机制 [D]. 衡阳: 南华大学硕士学位论文, 2012.
- [10] ZHOU L M, JIN J Y, LIU Z R, et al. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2): 1045-1052.
- [11] GUO H, YUAN D Y, FU G Q. Enhanced surface imprinting of lysozyme over a new kind of magnetic chitosan submicrospheres [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 440: 53-59.
- [12] ZHANG Y L, ZHANG J, DAI C P, et al. Sorption of carbamazepine from water by magnetic molecularly imprinted polymers based on chitosan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(2): 809-816.
- [13] 许海峰, 唐瑞仁, 曹佐英, 等. 壳聚糖黄原酸盐对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性能 [J]. *应用化学*, 2008, 25(6): 673-676.

(下转第 48 页)

# 推动可行技术应用,实现污染综合防治

## Promoting the Application of Feasible Technology, Achieving Comprehensive Pollution Control

施英乔 张华兰

(1.中国林业科学研究院林业新技术研究所,北京香山路,100091;  
2.中国林业科学研究院林产化学工业研究所;生物质化学利用国家工程实验室;国家林业局  
林产化学工程重点开放性实验室;江苏省生物质能源与材料重点实验室;江苏南京,210042)

2018 年 1 月 4 日,国家环境保护标准《制浆造纸工业污染防治可行技术指南》(HJ 2302—2018)(简称《技术指南》)发布,这对造纸行业贯彻《中华人民共和国环境保护法》,建立健全基于排放标准的可行技术体系,加快环境技术管理体系建设,推动污染防治措施升级改造和技术进步,具有重大意义。该技术指南可用于造纸行业污染防治技术的选择,同时可作为建设项目可行性研究、环境影响评价、污染物排放标准制修订及污染物排放许可管理等的技术依据。

欧美实施最佳可行技术(best available techniques)政策已有数十年的历史。从 1977 年开始,美国 EPA 公布“最佳实用技术”(BPT),依据 BPT 制定了现有污染源排放限值。继而公布“最佳可行技术”(BAT),依据 BAT 制定了新污染源排放限值。美国制定的“造纸出水准则和标准”规定的污染物指标主要有 pH、BOD、SS、AOX、二恶英等。与我国不同,美国并未对 COD 规定具体的排放限值。欧盟从上世纪 90 年代发布最佳可行技术,规定的制浆造纸厂污染物控制指标主要包括 COD、BOD、SS、AOX、TN、TP 等,并加入了吨产品排水量指标,指标的各项数值均比美国的排放限值严格。我国实施可行技术政策已 10 年余,2013 年政府发布了《造纸行业木材制浆工艺污染防治可行技术指南(试行)》、《造纸行业非木材制浆工艺污染防治可行技

术指南(试行)》及《造纸行业废纸制浆及造纸工艺污染防治可行技术指南(试行)》。

近十年来,我国造纸行业加大污染治理资金及技术投入,年污染物排放总量持续稳定下降,效果显著。根据环保部统计,2015 年造纸工业废水排放量 23.67 亿吨,占全国工业废水总排量的 13.0%。废水中氨氮排放 1.2 万吨,占全国工业废水总排量的 6.1%。废水中 COD 排放 33.5 万吨,比上年减少 29.9%。节能减排成绩在全国工业行业中名列前茅。《中华人民共和国环境保护法》要求企业采用资源利用率高、污染物排放量少的工艺和设备,采用废物综合利用技术和污染物无害化处理技术,以减少污染物的产生。因此《技术指南》提出优先在制浆造纸工艺过程控制污染物的产生。《技术指南》根据中国造纸工业现状,将制浆造纸分成 4 个工艺过程,即化学法制浆、化学机械法制浆、废纸制浆和机制纸及纸板制造。分析了每个工艺废水、废气、固废和噪声产生情况。全面提出了各工艺预防污染的技术措施和装备。

如对废纸制浆工艺,《技术指南》指出,废水主要包括:碎浆、洗涤、筛选、净化、脱墨及漂白废水等,脱墨废纸浆综合废水 COD 产生浓度为 1200~6500mg/L,非脱墨废纸浆废水 COD 产生浓度为 1500~5000mg/L。主要污染物包括细小纤维及其降解物、油墨微粒、胶黏物及填料等。废气主要包括:

漂白工序产生的少量废气及污水处理厂产生的臭气等。固废主要包括:碎浆工段产生的砂石、金属及塑料等;净化、筛选工段产生的油墨微粒、胶黏剂、塑料碎片及填料等;浮选产生的脱墨污泥;污水处理厂污泥等。噪声主要来自碎浆、磨浆、热分散、泵、风机和压缩机等设备,以及压力、真空清洗或吹扫等过程。《指南》提出的废纸制浆工艺的最佳可行技术:①原料分选技术,选用质量过关、杂质少的废纸原料,从生产源头降低污染物产生量;②高浓碎浆技术,在 12%~20%浓度下解离废纸,能够促进对纤维的分离能力,改善油墨类及其他杂质从纤维中分离出来的能力,有利于改善纤维疏解效果和节约化学药品,还能够降低能耗;③中浓筛选技术,采用 3.5%浓度筛浆不仅节水,而且还可降低能耗。④浮选脱墨技术,浆得率高、污染小、原料适应性强;⑤中浓漂白技术,用 8%~12%浓度可以降低水耗、泵送能耗以及加热蒸汽的消耗。还可增加有效漂剂的浓度,加速漂白作用,节约漂白化学品用量;⑥中浓泵送和贮存纸浆技术,用 8%~12%浓度,可以减少浓缩与稀释的幅度,总能耗约 25~35kWh/ADt;⑦纤维分级技术,能更好地发挥长纤维原料的作用,不仅节省设备投资,简化处理流程和节省动力消耗,还可以提高纸产品质量;⑧热分散技术,能有效消除废纸浆中难以用化学或机械方法去除的有机类杂质,增加纤维强度、弹性及纤维与纤维之间的结合力,提高纸浆品质。典型的造纸生产线水回路设计见图 1,通过优化水回路设计技术,生产瓦楞纸板和挂面纸板可达到最小清水使用量( $4\sim 7\text{m}^3/\text{t}$  纸)。

《技术指南》提出:对废水,应采用一级+二级+三级处理;对废气,根据不同类型,应采用电除尘、袋式除尘;对固废,优先采用资源化技术。对污泥,须板框机压干后送入锅炉或焚烧炉燃烧。对噪声,应采用消声器、隔声罩。《技术指南》围绕造纸行业污

染防治的实施需要,对造纸行业主要类型企业产生的污染物的预防及控制措施进行了系统分析,结合国内外技术发展趋势和要求,提出了最佳可行技术指南,对于造纸行业工艺过程的污染预防技术及末端治理技术进行了梳理和汇总,为造纸行业污染防治技术的选择提供了技术依据。这对于推动造纸行业在污染防治技术的选择、为环境影响评价及污染物排放许可管理提供技术依据具有重要意义。

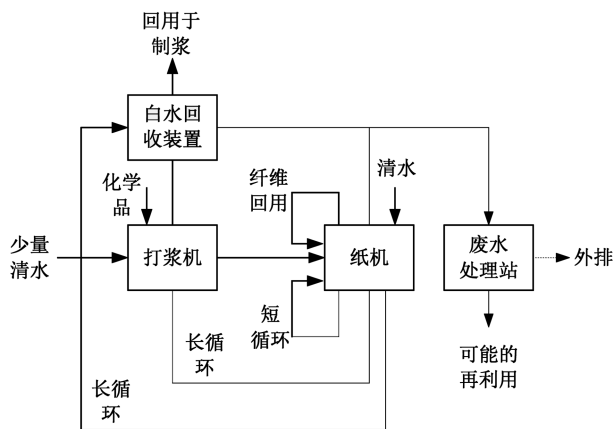


图 1 造纸废水的循环再利用

我国造纸企业的生存,根本在于把环保做好。随着《技术指南》的发布,我们应有的对策是:(1)对现有生产工艺和废水处理工程,对照《指南》提出的最佳可行技术一一核对,对不符《技术指南》要求的,企业应高度重视,列入技术升级改造计划,尽快引进先进的设备和技术。(2)以《技术指南》规定的技术为支撑,以国家污染物排放标准为目标,将《技术指南》和国家污染物排放标准两者紧密结合起来,实现企业的清洁生产和环境保护,为企业的生产经营保驾护航。(3)《技术指南》确定的最佳可行技术是现阶段的最佳可行技术,在采用指南推荐技术的同时,企业可积极引进国外更先进的污染防治技术以及应用自主研发的成熟可靠的新技术。中国造纸行业历经多年严寒,2017 年开始触底反弹,已经迎来万花齐放的春天。

# 废纸供应紧张形势下造纸企业纤维原料供应对策

房桂干<sup>1,2</sup> 沈葵忠<sup>1</sup>

- (1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所,国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,生物质化学利用国家工程实验室,江苏省生物质能源与材料重点实验室,南京,210042;  
2. 南京林业大学林业资源高效加工利用协同创新中心,南京,210037)

**摘 要** 在进口废纸原料供应减少、废纸供应质降价升已成定局新形势下,造纸企业将如何面对这一次的原料风险?哪些企业最受影响?如何化解长期存在的原料结构风险?2008以后,世界纸和纸板产量增长停滞,徘徊在3.90亿t至4.1亿t之间。全球废纸可供应量增长缓慢,废纸已成为各国争夺的优质廉价资源,可供应量将减少,出现价高值降趋势。如何解决我国造纸工业新出现的纤维原料供应缺口已成为纸企亟需解决难题。提高国产废纸利用率、推动新型废纸回收链条建设,推进林浆纸基地建设,积极发展竹浆和蔗渣浆等非木浆生产,加快木材加工剩余物和农业秸秆高得率制浆生产线建设等,将是我国解决纤维原料长期供应的选项。

**关键词** 废纸;纤维原料供应;高得率浆;废纸供应链;海外浆厂建设

## 1 背景

中国对进口废纸实施更加严格的制度,导致大量国外废纸不能被及时运到中国,初步计算有近千万t的原料缺口;进口废纸收紧,纸浆和废纸价格持续高位,正在改变造纸原料结构,不可避免地对企业产品战略产生影响,而国废本身质量较差,回收数量短期内不能及时填补上来。追根溯源,造纸原料成为主导此次市场变局的主角。

世界范围内废纸可供应量减少。10年前世界纸和纸板产量增长停滞,由快速增长向缓慢增长换挡。由1981年1.68亿t增长到2008年3.94亿t,综合平均增长率CAGR为3.2%。2008以后,世界纸和纸板产量增长停滞,徘徊在3.90亿t至4.1亿t之间(见图1),CAGR不足0.1%。伴随纸和纸板总产量的停滞增长,世界范围废纸供应大幅度降低。而西方国家废纸出口萎缩或禁止出口,加剧了此趋势。

中国是全球最大的纸及纸板生产国和消费国,约65%的纸张生产原料来自废纸,其中一半以上来自进口,这样的原料供应状况已成为我国造纸工业

健康发展的掣肘。在进口废纸原料供应减少、废纸供应质降价升已成定局新形势下,造纸企业将如何面对这一次的原料风险?哪些企业最受影响?如何化解长期存在的原料结构风险?是每个当下造纸工作者亟待思考的问题。

## 2 世界各国的废纸生产和消费情况

2008年以后全球废纸可供应量增长缓慢,废纸已成为各国争夺的优质廉价资源,俄罗斯等多个国家已出文禁止出口;西方国家出口给中国很多是未经分拣的废纸,夹带大量垃圾及有害物。世界范围内,近10年废纸国际见交易量已停止增长(见图2)。即使我国对进口废纸未实施严格限制,也同样会面临进口废纸纤维原料减少的局面。中国造纸工业废纸纤维原料供应已无其他选择,依赖进口的局面必须要改变。

**作者简介:**房桂干,男,研究员,博士生导师,国际木材科学院院士,主要从事制浆造纸、环境保护及生物质高值化利用技术研究,E-mail:fangguigan@icifp.cn;沈葵忠,男,研究员,硕士生导师,从事制浆造纸新技术及生物质组分分离技术研究,E-mail:kuizhong@icifp.cn。

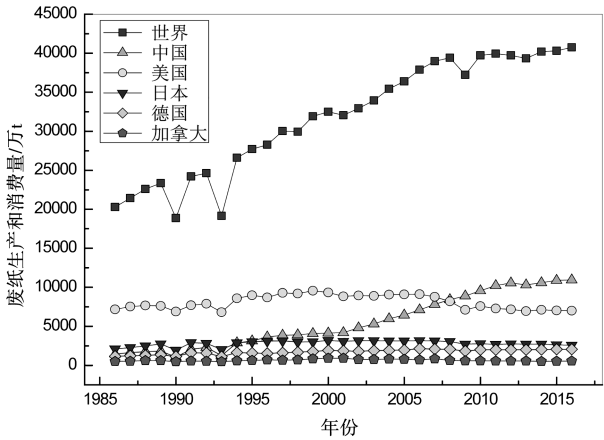


图 1 1986-2016 世界及主要 5 国纸及纸板消费量

图 3 至图 8 分别是美国、加拿大、德国、日本等发达国家及印度和印度尼西亚等发展中国家废纸的生产消费和进出口情况。美国和加拿大森林资源丰富,属于木浆生产大国,原生木浆足够本国使用并有大量出口,其废纸生产量多于消费量,多余废纸供出口;但近 5 年用于纸和纸板总产量增加有限甚至下降,废纸出口已停止增长。德国和日本虽然不是木浆生产大国,但废纸回收率一直居世界前列,废纸生

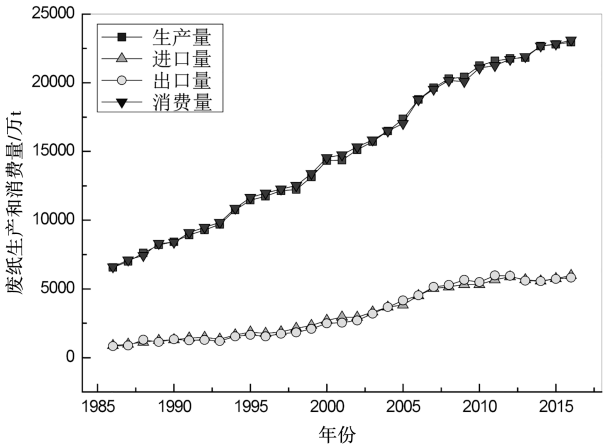


图 2 1986-2016 全球废纸生产量和消费量

产量基本能够满足本国需要,近 10 年废纸出口量一直呈现下降趋势。印度和印度尼西亚,属于发展中国家,本国自产浆不能够满足需要,废纸使用量和消费量存在较大缺口,需要大量进口废纸生产纸和纸板产品,但进口废纸量也存在增长停滞甚至下降趋势。因此,从全球范围来看,废纸供应缺口存在扩大趋势,寻找废纸替代纤维任务紧迫。

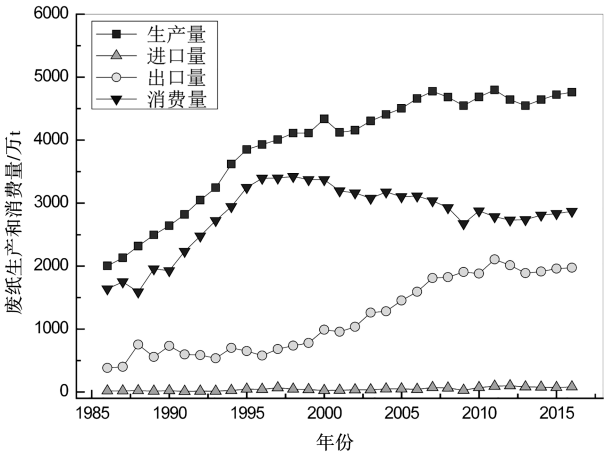


图 3 1986-2016 美国废纸生产和消费量

3 我国废纸生产和利用情况

我国属于森林资源缺乏国家,木浆生产主要来源于热带和亚热带速生人工林,即使这样仍难以满足国内生产需要,需要大量进口木浆和废纸。长期以来,我国废纸的生产量与消费量存在很大缺口

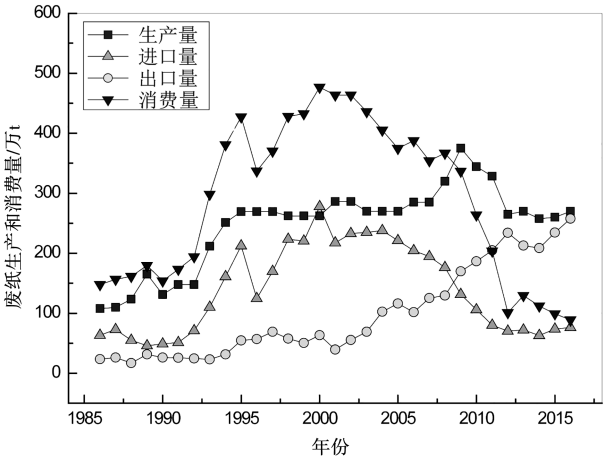


图 4 1986-2016 加拿大废纸生产和消费量

(见图 9),属于进口废纸利用大国,仅 2017 年废纸进口量为 2572 万 t,约占废纸总用量的 35%。2008 以来的 10 年间,废纸进口增长停滞(徘徊在 2800~3100 万 t)之间直至近年来的显著下降;随着我国对进口废纸质量的严格要求,进口废纸量减价升已成必然。如何解决造纸工业新出现的纤维原料缺口已成为企业发展急需解决的当务之急。

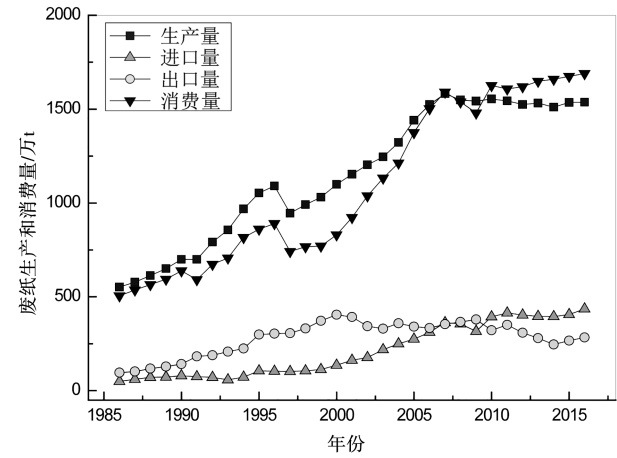


图 5 1986-2016 德国废纸生产和消费量

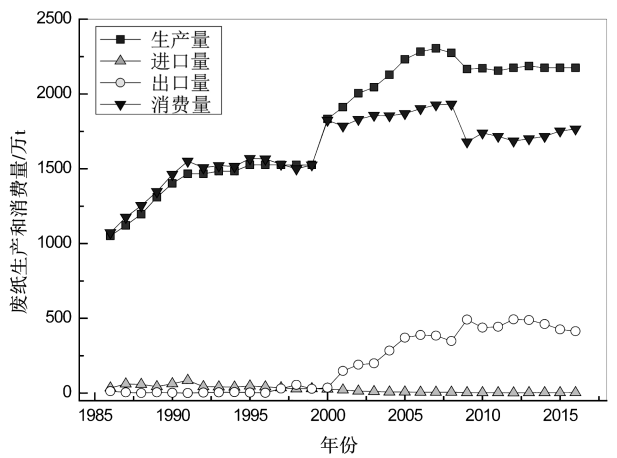


图 6 1986-2016 日本废纸生产和消费量

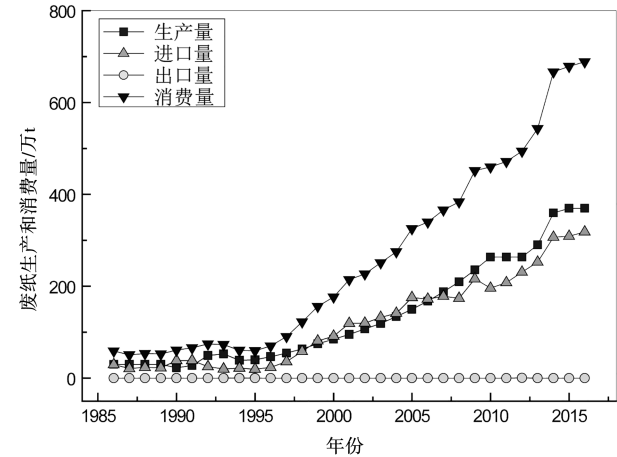


图 7 1986-2016 印度废纸生产和消费量

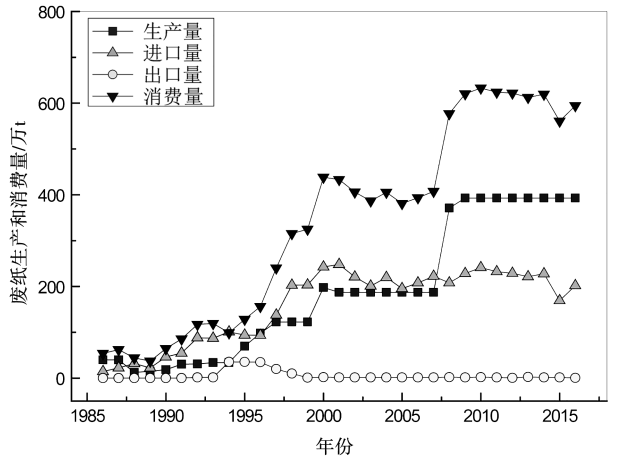


图 8 1986-2016 印尼废纸生产和消费量

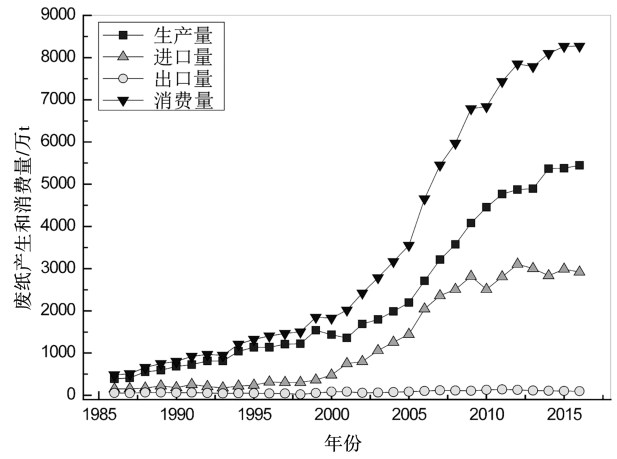


图 9 1986-2016 中国废纸生产和消费量

我国纸浆总消耗量中废纸浆使用率逐年增加,由 2002 年的 46.7% 提高到 2015 的 65.1%。2017 年废纸浆使用率比 2016 年同比降低 2.1 个百分点,2018 预期仍会降低,原因可能是由于我国出台的严厉的环保措施沿海发达省份关停了大以废纸为原料企业,以及废纸进口执行严厉的质量限制,一些大型

企业已开始着手进行废纸原料替代例如增加的纸浆进口。

表 1 我国废纸浆利用率情况

| 年份   | 纸浆总消<br>耗量/万 t | 废纸浆消<br>耗量/万 t | 废纸浆使<br>用率/% |
|------|----------------|----------------|--------------|
| 2002 | 3470           | 1622           | 46.7         |
| 2003 | 3910           | 1923           | 49.2         |
| 2004 | 4455           | 2313           | 51.9         |
| 2005 | 5200           | 2813           | 54.1         |
| 2006 | 5992           | 3381           | 56.4         |
| 2007 | 6769           | 4022           | 59.4         |
| 2008 | 7360           | 4441           | 60.3         |
| 2009 | 7980           | 4999           | 62.6         |
| 2010 | 8461           | 5307           | 62.7         |
| 2011 | 9044           | 5661           | 62.6         |
| 2012 | 9348           | 5985           | 64.0         |
| 2013 | 9147           | 5941           | 65.0         |
| 2014 | 9484           | 6190           | 65.3         |
| 2015 | 9730           | 6338           | 65.1         |
| 2016 | 9797           | 6330           | 64.6         |
| 2017 | 10051          | 6302           | 62.7         |

4 造纸企业纤维原料应对策略

在进口废纸原料供应减少、废纸供应质降价升已成定局新形势下,造纸企业将如何面对这一次的原料风险?哪些企业最受影响?如何化解长期存在的原料结构风险?

从表 2 中可以看出,自 2013 年以后,我国造纸工业纤维原料来源从高到低的顺序为:废纸浆>进口木浆>自制木浆>非木浆。无论从世界范围内废纸的供应还是从国内对造纸企业愈加严格的废水排放限制,多年来依赖废纸发展起来的中国造纸工业必须要转变原料战略,才能实现可持续健康发展。开拓造纸企业原料供应,无非以下几个方面:1)有条件的企业,继续扩大林浆纸一体化优势,增加自制木浆供应;向东南亚、南美和北美等森林资源丰富的

地区拓展建厂,增加木浆供应;2)发展竹浆、蔗渣浆生产,提高产能,四川省在竹浆生产方面已走自己特色;3)增加国产废纸供应。我国废纸回收率仍处于世界较低水平,仍有提升空间;4)积极发展高得率制浆,提高纤维原料利用率。

如何化解原料风险?我国高得率制浆经过多年的发展已积累了大量的经验:1)拥有世界最先进的 BCTMP 和 P-RC APMP 生产线,无论是装备水平、生产消耗指标还是产能居于世界前列,完全可以为造纸工业提供优质的木浆纤维;2)已有多条全国产装备高得率浆生产线投产并取得成功,为利用木材加工剩余物的利用提供了技术支撑;3)全国产装备非木浆高得率浆技术已形成技术储备,所生产本色纸浆强度高、松厚度好,完全可以满足替代进口废纸生产高强瓦楞原纸和箱板纸的需要。

表 2 2008-2017 年纸浆生产情况 单位:万吨

| 品种 \ 年度  | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 纸浆合计     | 6415 | 6733 | 7318 | 7723 | 7867 | 7651 | 7906 | 7984 | 7925 | 7949 |
| 其中:1、木 浆 | 679  | 560  | 716  | 823  | 810  | 882  | 962  | 966  | 1005 | 1050 |
| 2、废纸浆    | 4439 | 4997 | 5305 | 5660 | 5983 | 5940 | 6189 | 6338 | 6329 | 6302 |
| 3、非木浆    | 1297 | 1176 | 1297 | 1240 | 1074 | 829  | 755  | 680  | 591  | 597  |
| 苇 浆      | 150  | 144  | 156  | 158  | 143  | 126  | 113  | 100  | 68   | 69   |
| 蔗渣浆      | 97   | 98   | 117  | 121  | 90   | 97   | 111  | 96   | 90   | 86   |
| 竹 浆      | 146  | 161  | 194  | 192  | 175  | 137  | 154  | 143  | 157  | 165  |
| 稻麦草浆     | 808  | 676  | 719  | 660  | 592  | 401  | 336  | 303  | 244  | 246  |
| 其他浆      | 97   | 97   | 111  | 109  | 74   | 68   | 41   | 38   | 32   | 31   |

哪些企业最受影响?有自制浆的生产企业可以通过提产化解风险。那些完全依赖废纸纤维的生产企业废纸供应质降价升的形势下,将经受最大的考验,可能的解决方案有:1)通过利用有着充足供应的农业秸秆例如麦稻草、棉杆等农业剩余物,新建高得率制浆生产线来提供生产包装用纸和纸板;2)通过国废替代,链条建立、分类收购,提高废纸回收率,提高国废质量,增加国废供应;3)提高竹浆、蔗渣等非木浆生产,拓展纤维原料来源。

新形势下,废纸收购企业将获得新的发展机遇。小型废纸收购企业将退出或向中大型企业转型;出于提升国废质量的需要和稳定供应,纸企将愈加重视自有废纸回收渠道的建设。互联网+回收资源模式将获得快速发展。

5 结语

新形势下,废纸回收利用将更具意义。随着世界纸和纸板总产量的停滞增长以及世界各国对废纸资源的抢夺,全球范围内可供应废纸量将持续下浆,出现价格上涨趋势。我国废纸回收率低,与世界先进水平比较出于较低水平,存在很大提升空间。建立完整废纸供应链条,提升废纸质量和供应,将获得大型纸企的格外重视,并将催生现代新型大型废纸回收企业的出现。竹浆和其他非木浆生产获得新的发展机遇。向海外拓展建立木浆生产基地以及建立非木高得率浆线或将成为造纸企业解决原料出路的长期战略。

· 文摘 ·

## 改革开放 40 年引领中国造纸产业勇立世界之巅

1978年12月18日,在五千年中华历史长河中一个看似普通的日子。40年前的今天,对于历经岁月沧桑的中国人又是如此的不平凡。40年前的今天,党的十一届三中全会做出实行改革开放的历史性决策,拉开了中国改革开放的时代大幕。一个具有伟大转折意义的会议,改变了中国历史的进程,一个决定当代中国命运的关键抉择,重塑了世界格局的面貌。勤劳勇敢的中国人民开启了一场波澜壮阔的征程,充满了艰辛和泪水,更洋溢着人民的智慧和创造。这一年,成为中国伟大复兴的重要起点,这一天,值得我们永远铭记和纪念。

40年前,中国经济发展处于低谷,具有重要战略地位的造纸工业踟躇不前。翻开历史资料,当年的数据让今天的我们不禁感慨万千。1978年,全国纸浆产量345.5万吨,造纸产量仅为438.7万吨,人均纸及纸板消费量5.08千克。受历史原因影响,当时的造纸工业生产建设停滞,多家重点建设的造纸项目停工。1978年,造纸行业固定资产投资完成额仅为2.12亿元,新增产能仅为3.5万吨。

具有远见卓识的改革开放决策,成为新中国成立以来具有深远意义的伟大转折,为百废待兴的造纸工业带来潜力无限的发展机遇,中国造纸业自此开始走向一个新的发展征程。1978年,轻工业部造纸工业局重新组建成立,首次全国造纸工业标准化会议召开,国内第一套纸厂废水生化处理大型试验装备通过鉴定,中国自行设计制造安装的第一座喷射式碱回收炉建成投产……充满奋斗激情的中国造纸人自此持续不断创造着令世人惊叹的奇迹。

今天的造纸业已是具有充分市场竞争的产业,但在30多年前还是国有企业为主的时期,造纸企业和企业家们以大无畏的精神开时代之先河,勇敢在市场经济激流中站立潮头。1983年佳木斯造纸厂成为首家实现承包经营责任制的大型造纸企业。1988年承包国有企业第一人马胜利跨越10多个省

市、吸纳100多家亏损企业,成立了“中国马胜利纸业集团”,虽然最后由于扩张过快而失败,但马胜利也因为勇敢探索成为改革开放的标志性人物。

历史的发展总是充满波折,在发展的紧要关头,邓小平于1992年初发表影响深远的南方谈话,坚定了中国改革开放的道路,思想解放为中国改革带来习习暖风,打开了市场经济的大门,也用春风化雨的力量带来了经济的春天。中国民营造纸企业开始迎风见长,国际造纸企业陆续进入中国,1992年印尼金光集团开启了大型外商外资企业在中国大陆的热潮,至今全球排名前十的造纸企业大部分都在中国设有企业,成为中国造纸工业的重要组成部分。

进入新世纪,我国市场日益开放,经济充满活力,开始一轮快速增长。特别是以2001年12月11日正式加入WTO为标志,中国以开挂的速度创造了“黄金十年”。中国造纸工业也正是从2000年以后开始进入快速发展期,2000-2009年的造纸产量增速大部分年份超过10%,部分年份超过20%。近现代以来,中国造纸工业一直在奋力追赶,但我们不会落后太久。从2001年开始,中国造纸产量超过日本,2009年首次超越美国,至今连续9年成为全球最大的造纸生产国和消费国,这样的成就值得我们自豪。

2008年的全球经济危机没有阻挡中国经济的持续增长,造纸产业在低谷中奋力前行,具有拼搏和探索精神的中国造纸企业家们,用沉着和理性化解了前进道路上的重重困难。自由的竞争机制使我国造纸行业企业结构多元化发展,造纸行业民营企业数量不断增加,目前所占比重升至80.5%,外资及港澳台资企业上升到17.5%,硕果仅存的几十家国有企业忠诚地履行着自己的责任和担当。在主营业务收入中,民营造纸企业占据半壁江山,外资及港澳台资企业享受着改革开放的成果。而在造纸产业可持续发展建设上,民营企业从来都是最勇敢的引领者,

在造纸新建项目投资上已成为绝对的主力,贡献率达到 78%。市场经济锻炼了中国造纸产业的生存能力,大浪淘沙中也涌现出一批批优秀的造纸企业家,李洪信、李建华、张茵、许连捷、李朝旺……这一个个如雷贯耳的名字,彰显着中国造纸企业领袖的社会影响和地位。

2018 年,我们迎来这个值得纪念的年份,在改革开放 40 周年的重要时间节点,我们用一组对比数据向改革开放致敬,向自强不息的中国造纸人致敬,向所有为中国造纸工业做出贡献的人致敬。改革开放 40 年来,今天的中国造纸产量是 40 年前的 25 倍,纸浆产量是 23 倍,纸及纸板出口是 52 倍,进口是 13 倍,人均纸及纸板消费量是 13 倍。造纸工业资产规模超过万亿元,是 251 倍。中国造纸产量连续 8 年超过亿吨,占全球产量的四分之一强。

抚今追昔,我们不禁感慨过往的点点滴滴。一千九百多年前的中国人发明了造纸术,为世界文明的灿烂辉煌做出了卓越的贡献。今天,在全体造纸人的共同不懈努力下,中国站立在世界造纸业的巅峰,中国造纸再次以伟大成就引领着世界纸业前进。鉴往知来,踏上新时代征程的中国造纸,将用开放、共享的宽阔胸怀迎接世界制浆造纸产业链的共赢,用成长、进步的澎湃动力继续带动全球造纸产业持续发展。新的蓝图已经绘就,请让我们怀着对改革开放 40 年的崇高敬意,用如椽大笔继续书写中国的宏大叙事,以匠心精神创新发展砥砺前行,铸就中国造纸产业新的辉煌。

资料来源:中国造纸杂志社 原创:周在峰

## 怎样识别宣纸和书画纸的好坏

**1 在没有仪器的情况下,如何识别宣纸和书画纸呢?**

### 1.1 肉眼分辨法

拿起纸对着光亮透视,你会发现纸面上密布着云朵,云朵上有一些丝状物,就是檀皮纤维;还能发现燎草的筋丝(一张纸上总能有 8 到 10 条)。而龙须草制作的书画纸上不仅没有,相对而言,它表现的过于洁白。

### 1.2 着墨法

用笔把较淡、淡、较浓、浓的四种墨痕描于同一处,观察纸的受墨效果。如果是宣纸,它能清晰的显示笔痕与层次,而书画纸,在笔痕交叠处显得模糊。尤其吸附重、浓的墨汁后,纸张由于纤维度差,会因难以承受而断裂。

### 1.3 撕裂法

把宣纸和书画纸分别沿着纵向撕开,宣纸呈现出非常明显的双层,揭开的宽度有 2~3cm,而书画纸则是单层,即使有也很不明显。由于宣纸是韧皮纤维造的,撕裂度比书画纸要强多了。人们在鉴别纸时一定要慎重,不要单凭销售商的片面之词而随便购买,必须在掌握以上基本的鉴别方法之后谨慎

选购。另外还需根据自己的创作风格、练习特点选购适合自己的载体。

## 2 宣纸的品种

宣纸品种繁多,有一百多种,按不同的分类方法有以下一些品种:

### 2.1 按原料的配比,

宣纸可分为棉料、净皮、特皮、纯皮四大类。棉料类宣纸是指青檀树皮与稻草的配比中皮料成份约为 60%、草料成份约为 40%;净皮类宣纸皮料成份约占 70%、草料约占 30%;特皮类宣纸皮料成份约占 80%、草料成份纸占 20%;纯皮类宣纸全部用的是皮料。

### 2.2 按厚薄分,

可分为单宣、夹宣、二层宣、三层宣(依次变厚),比单宣薄的宣纸有棉连、扎花、罗纹、龟纹等。

### 2.3 按规格不同分

可分为四尺,五尺,六尺,八尺,丈二,丈六,二丈、尺八屏等。在此基上还可以改刀成小规格纸,如对联、扇面、信笺等。

### 2.4 按帘纹分

可分为单丝路、双丝路、龟纹、罗纹、扎花等。

2.5 根据宣纸的生、熟成度分

宣纸又可分为生宣和熟宣。我们平常所说的宣纸又叫生宣,它的润墨性好,都用来作写意画。用生宣加胶、矾等处理后得到的称为熟宣,熟宣不洇墨,宜作工笔画。熟宣类可分为玉版、矾宣、蝉衣、云母、洒金、洒银、仿古色宣、粉蜡笺等 60 多种。

3 宣纸的优良特性

在长达一千多年的历史进程中,宣纸的制造几经沉浮起落,然而它不但没有在历史的长河中湮灭,却在历史的传承中巩固和提高。这与宣纸本身的优良品质是分不开的,宣纸由于原料和工艺的特殊性,使之具备了其它纸品所不具有的一些优良特性,这些优良特性主要体现在润墨性、不变形性、耐久性和抗虫性四个方面。

3.1 宣纸的润墨性:

润墨性可以从三个方面来论述或理解,

(1)宣纸着墨后的渗透力和吸附力强。

(2)用毛笔滴一滴墨在宣纸上,着墨后呈圆形锯齿状化开,扩散的纵横差越接近越好。

(3)墨色应有层次,浓淡分明,笔笔相交处有明显的笔痕,立体感丰富。

正是宣纸的润墨性使得书画作品能够达到意想不到、出神入化的艺术境界。

3.2 宣纸的不变形性

不变形性是指纸面受墨或受潮后不翘、不拱、不皱,能保持纸面平整。宣纸的干湿收缩率极小,其变形性几乎为零。究其原因,主要是青檀皮纤维的规整度高,纤维之间的孔隙均匀,填料分布恰当,含杂质素少。

3.3 宣纸的耐久性

耐久性是指宣纸本身或在泼墨作书画后,经过长时间仍能保持原有的强度、韧性和色泽等性能的能力。究其原因有二,第一与青檀韧皮纤维本身的优异性能分不开,它能耐久而不易损坏。第二与宣纸的 PH 值有密切关系,宣纸的 PH 值呈碱性,能够抵抗空气中或化学环境中酸气的侵蚀。历史已证明,宣纸放置几百上千年仍能保持原样,只是颜色上微微呈现出淡玉色。

3.4 宣纸的抗虫性

由于宣纸是韧皮纤维所造,其中含有一定量的碳酸钙微粒,蠹虫不喜欢吃含碳酸钙成分的纸。但若保管不善也会被虫蛀。

物竞天择,适者生存。正因为宣纸有以上一些优良特征,宣纸的制作才得以父传子,子传孙,代代相传,永不湮灭。

资料来源:网络

预水解硫酸盐法溶解浆蒸煮技术简介

某厂溶解浆生产项目日产针叶木溶解浆 350 吨,引进美卓( Metso)公司溶解浆生产技术,蒸煮产能 375adt/d。本项目所采用的预水解硫酸盐法蒸煮技术,可解决针叶木树脂含量高的问题,减轻后续工段化学药品的消耗量,成品浆料最终白度可达到 90%ISO,α-纤维素含量可达到 90%,树脂含量低于 0.6%。

1 蒸煮工艺参数

蒸煮工艺参数如表 1,其中木材中的水分变化对蒸汽用量、黑液固形物浓度、蒸煮周期等具有较大的影响。

表 1 蒸煮工艺参数

| 参数                      | 数值   |
|-------------------------|------|
| 材种                      | 针叶木  |
| 木材水分%                   | 40   |
| 用碱量( EA) %              | 25   |
| 低压蒸汽用量( 350kPa) kg/adt  | 640  |
| 中压蒸汽用量( 1050kPa) kg/adt | 740  |
| 蒸煮产量 adt/d              | 375  |
| 蒸煮得率%                   | 38   |
| 成浆卡伯值                   | 18   |
| 至碱回收黑液流量 kg/adt         | ~ 11 |
| 至碱回收黑液固形物含量%            | ~ 20 |
| 电耗 kWh/adt              | 40   |

## 2 生产工序

溶解浆预水解硫酸盐法蒸煮技术的生产步骤依次为木片装锅、木片预热、预水解、中和反应、热黑液填充/白液补充、加热/蒸煮、黑液置换、浆料放锅。在进行主生产的同时,热量在槽区内进行传递,完成热量回收;HVLC 和 LVHC 进行收集处理,完成松节油的回收;清洁冷凝水、热水进行收集再利用;污冷凝水收集进行处理;黑液送往碱回收前进行过滤。

### (1) 木片蒸汽装锅

合格的木片由料场经输送带送至蒸煮锅顶部的装锅料仓内,装锅阀门开启后,在真空风机的作用下,木片快速送入蒸煮锅内,并除去蒸煮锅内的部分空气。锅口配置了装锅器,在低压蒸汽的作用下,提高了装锅的均匀性,并增加了木片的装锅量。此段时长约 30min。

### (2) 木片预热

在木片装锅阶段,装锅低压蒸汽的通入已经开始了木片预热,在木片装锅完成后继续向蒸煮锅内通入低压蒸汽进行木片升温,此时装锅阀门已经关闭、真空风机通道亦处于关闭状态,蒸煮锅内的压力开始上升。当锅内温度达到低压蒸汽的饱和温度时,温度不再上升,改由中压蒸汽进行加热,最终使蒸煮锅内的温度达到 160 ~ 170℃。此段时长约 60min。

### (3) 预水解

预水解过程中,由于乙酰化聚糖水解产生的乙酸和糖醛酸基的脱除,锅内液体呈酸性,pH3~4,产生自催化酸性水解反应,使半纤维素从原料中脱除,溶于水解液中,部分半纤维素吸附于纤维表面。而纤维素由于聚合度较高,降解程度远低于半纤维素。锅内水解液在强制循环的同时,被蒸汽加热,随着木片温度的不断升高,原料的水解反应速率随之增大,在最高温度下水解速率达到了最大值。原料中的半纤维素含量不断降低;木素与纤维素之间的结合力也得到了一定程度的削弱,少量木素被脱除掉。此段过程需要保温 30min。

### (4) 中和反应

当预水解达到预期的水解因子后,锅内液体的 pH 为 2~3,呈弱酸性,此时从蒸煮锅的底部通入白

液进行酸碱中和,停止水解反应,进行碱性硫酸盐法蒸煮。被中和的水解液由回收管道送入热黑液槽内,残碱量由白液的加入量控制。此段时长约 15min。

### (5) 热黑液填充/白液补充

根据蒸煮锅内蒸煮温度及物料残碱的要求,不同温度的回收黑液和热白液由蒸煮锅底部送入锅内,以进行下一阶段的蒸煮反应。顶部回收管道流出的黑液根据温度送入不同的热黑液回收槽内收集。本阶段为初始脱木素阶段,此段时长约 40min。

### (6) 加热/蒸煮

在热黑液和白液的填充过程中,高温硫酸盐法蒸煮随之开始,此时锅内物料的温度 150~160℃,尚未达到蒸煮最高温度的要求,此时需要由中压蒸汽补充热量。蒸煮锅中部的药液循环管路上设有蒸汽喷射器,直接将蒸汽与蒸煮药液混合,经由上、下部的循环管道送入蒸煮锅内,进行物料的二次升温。由于药液循环泵的运行,蒸煮锅内的药液被强制循环,达到均匀蒸煮的目的,蒸煮终点由 H 因子控制。在本阶段内大量木素被脱除,此段时长约 40min。

### (7) 黑液置换

高温蒸煮结束后,需要将锅内的热液置换出来,进行热量回收。此阶段中,常温黑液由底部送入蒸煮锅内,顶部的热黑液根据温度的不同送至不同的热黑液槽内收集储存。根据稀释因子,置换液的总量由粗浆洗涤液的总量决定,置换结束终点时,蒸煮锅内的温度低于 90℃,锅内压力接近常压。本阶段内残余木素被继续脱除,脱除下来的木素经黑液置换作用随着黑液送入热黑液槽内,最终送至碱回收燃烧处理。此段时长约 70min。

### (8) 卸料

置换结束后,开启卸料浆泵,在蒸煮锅底部稀释液的作用下,浆料送至常压卸料塔内。由于卸料温度低于 90℃,可以防止恶臭气体的排放。此段时长约 30min。

每个蒸煮周期时长 315min,闲置时长约 20min,整个周期共 335min。

## 3 废气处理及松节油回收

本系统设置了封闭废气回收系统,常压槽罐中

和生产过程中产生的浓度低、体积大的不凝气体 (HVLC),被强制收集起来,经冷却器冷却回收气体中的热量后,送至臭气处理系统进行处理。

生产过程中产生的不凝浓度高、体积大的不凝气体 (LVHC),由蒸煮锅泄放至热黑液槽中,根据槽内的压力设定,将气体送至松节油系统进行冷却,回收松节油及气体中的热量。松节油系统由换热器组、气体洗涤器、松节油倾析器、贮存槽和特殊的管道设计组成。合格的松节油送至贮存槽内,不可冷凝的剩余气体强排至臭气处理系统,少量污水根据介质电解度的情况送回系统内继续使用或者送至污水处理系统。

送至臭气处理系统的不凝气体中含有还原性的硫化物 (TRS),经燃烧后转变成硫化物,可回收利用。

#### 4 冷凝水及热水的收集

冷凝水槽中的中压蒸汽冷凝水部分闪蒸后送入低压蒸汽管道,继续使用;剩余部分则被送往其他车间进行高温热水的再利用。

不凝性 LVHC、HVLC 气体及送往碱回收的热黑液进行换热所产生的清洁热水,收集后用于洗浆。

#### 5 黑液的过滤

蒸煮过程中所产生的热黑液经换热冷却后,经黑液过滤机预处理,过滤掉其中所含的纤维后送至

碱回收工段。

#### 6 系统特点

(1)制浆蒸煮工艺更改灵活,可方便的将预水解硫酸盐法改为常规硫酸盐法,生产工序调整灵活。

(2)材种适用性强,可以根据原料的特性,灵活调整每一锅的蒸煮工艺条件,适应于目前国内木材收购困难、材种繁杂的现状。

(3)多种在线检测仪器的使用,能够严格的控制成浆的质量。全程自动控制,人工操作量低。

(4)整个蒸煮过程都是在蒸煮锅底部通入药液,顶部送出置换药液,中部抽出药液进行循环,整个锅体内的药液分布均匀,每个部位的蒸煮反应均匀,蒸煮时长一致,因此蒸煮成浆更均匀。

(5)根据木素脱除和纤维素降解两个动力学反应式,初始脱木素和残余脱木素持续时间长,高温蒸煮持续时间短,这样的工艺条件在满足深度脱木素的要求下,减缓了纤维素的降解。

(6)本系统为封闭废气回收系统,生产过程中产生的臭气集中处理。

(7)送碱回收黑液固形物浓度高,减轻了后续黑液蒸发的能量消耗。

来源:浆纸技术

## 北美浆纸工业技术发展及其对中国的影响

### 1 北美浆纸工业技术发展主要特点

(1)在过去 20 年,北美浆纸工业是一个增长比较缓慢但已成熟的大宗商品行业。

(2)与世界其他国家和地区相比,北美浆纸厂的设备资产相对较为陈旧。

(3)北美浆纸厂一直致力于通过技术改革提高工厂效率,虽有显著的改善,但最近这十几年没有出现颠覆性的技术创新,不像上世纪八九十年代那样。

(4)北美浆纸工业一直享有非常丰富且重要的植物纤维资源和先进的物流设施,但面临废纸、能源等生产成本方面的压力。

### 2 浆纸工业技术发展趋势

现今社会,科技发展水平飞速提高,人们生活水平也相应提高。理论上,纸品消耗量应呈现增加趋势。但实际上,包装用纸、生活用纸的消耗量是增加的,印刷书写用纸的消耗量却在减少。浆纸工业的发展趋势也出现相应的调整。

#### 2.1 纸机向更快、更宽、更好的方向发展

更高速的纸机:目的:提高经济性。可行性:小幅增加速度是可行的。风险:引纸时更高频率纸张断头。对策:进一步提高纸张压榨后干度;配置额外的干燥设备;更好的纸浆配料。

更宽的纸机:目的:提高经济性。可行性:小幅

度增加幅宽是可行的。挑战:纸机设计和制造;辊的维护。

## 2.2 向生物精炼的方向发展

生物质产品与造纸行业的相关性较小,例如纤维素纳米晶体 CNC、生物质燃料、木质素应用等,与传统的制浆造纸并没有直接联系。

木质素产品,可以作为生物质燃料、树脂和改良剂、分散剂和絮凝剂、胶粘剂、塑料添加剂、冰激凌添加剂等。

### 2.2.1 生物精炼成功案例一

美国北卡 Domtar's Plymouth 浆厂(Domtar's Plymouth N.C.Mill),该厂 1937 年建成运行,年生产能力 39 万吨硫酸盐浆。拥有全球第一套木素回收运行装置,2013 年初运行,采用维美德 Lignoboost 技术,木素产量 75 吨/日。提取木素后,减少了回收锅炉负荷,提高浆产量,分离的木素替代化石燃料燃烧。

### 2.2.2 生物精炼成功案例二

芬兰斯道拉恩索 Sunila 浆厂(Stora Enso's Sunila Mill in Finland),该厂 1938 年建成运行,150 名雇员,年生产能力 37.5 万吨硫酸盐浆。采用维美德 Lignoboost 技术提取木素,2015 年 1 月运行,建设工期 18 个月,木素产量 140 吨/日。这是第一家生产商业木素产品的纸浆公司,并对外销售。提取木素,不是为了减少回收锅炉负荷和提高浆产量。

### 2.2.3 生物精炼成功案例三

加拿大威斯福 Hinton 浆厂(West Fraser's Hinton Mill),地点在阿尔伯特省。该厂采用加拿大林产品创新研究院/NORAM Engineering Lignoforce 技术,联邦政府+省政府+工厂共同投资 3000 万加币(约 1.7 亿人民币)建设,建设工期 17 个月,2015 年 8 月开始生产,日产 30 吨木素。目的是替代石化产品。

### 2.2.4 生物精炼成功案例四

芬兰芬欧汇川 Lappeenranta 生物精炼厂(UPM's Lappeenranta Biorefinery),该厂是世界上第一家从妥尔油商业生产生物柴油(BioVerno)的企业。投资 1.79 亿欧元(合 15 亿人民币),年生产能力 10 万吨。2012 年夏天动工,2 年工期,2015 年 1 月开始

生产。200 名员工(雇员 50 人,间接雇员 150 人)。

### 2.2.5 生物精炼失败案例一

硫酸盐制浆前半纤维素预抽提(Hemi-cellulose pre-extraction before kraft pulping)。白液预抽提,不影响浆得率和浆性能,但木聚糖浓度太低,工业界对其回收不感兴趣;热水预抽提,木聚糖浓度高并且降解少,但是影响制浆强度性能。

### 2.2.6 生物精炼失败案例二

黑液气化(Black liquor gasification)。950℃,存在腐蚀问题,耐火材料损失严重;每 6 个月要停机维护(通常维护间隔为 12 个月);经济性差。

### 2.2.7 TMP 生物精炼——加拿大林产创新研究院

利用现有的制浆造纸厂基础设施并保留工作机会,从非粮生物质获得糖和木素。2017 年,在加拿大 Thunder Bay 建立中试工厂,处理能力 100 吨/年生物质。

### 2.2.8 纳米晶体纤维素

纳米晶体纤维素得益于其生物相容性、高强度、高长径比等优良特性,研究较多的应用在增强复合材料、石油/天然气勘探钻井、涂料、汽车工业、食品、催化剂载体等方面。产品具有价格高、产量低、对制浆造纸行业的影响较小等特点。下面是几个实例:

在加拿大,CelluForce Inc.公司,每天生产 1 吨纳米纤维素;InnoTech Alberta/Alberta-Pacific Forest Industries Inc.公司,每天生产 20 千克纳米纤维素;Blue Goose Biorefineries Inc.公司,每天生产 10 千克纳米纤维素;Advanced Cellulosic Material Inc.(formerly BioVision Technology Enterprises Inc.)公司,每天生产 4 千克纳米纤维素。

在美国,American Process Inc.公司,每天生产 0.5 吨纳米纤维素;USDA-Forest Service-Forest Products Laboratory(FPL)Madison, WI,每天生产 10 千克纳米纤维素;Innotech Materials LLC.公司,每天生产 4 千克纳米纤维素。

## 2.3 纸和纤维产品发展应用新方向

纸和纤维产品在建筑行业、汽车行业和农业生产方面的应用是浆纸行业发展的新方向,有很大的发展空间,应该多进行这些方面的研究工作。例如,建筑材料方面,纤维可制造控温材料、蜂窝纸芯结构

用于建筑物保温板,有利于建筑节能;汽车行业方面,将特种纸用于电动车电池的隔膜;农业方面,用纤维做大棚农用膜等。纤维应用的热点领域。

加拿大查韦环境研究院是加拿大的高科技公司,总公司在加拿大卑诗省温哥华。主要业务领域包括环境保护、污水处理、制浆造纸高新技术和节能等。其典型研究成果之一是纤维用于制造控温材料和蜂窝纸芯结构用于建筑物保温板,实现建筑节能。这两种纸基功能材料附加值高、市场潜力大、应用前景广阔。

2.4 特种纸

特种纸生产依然是浆纸行业的一个重要分支,与传统的制浆造纸业密不可分。

3 北美浆纸工业技术发展对中国的影响

全球商品浆的总生产量持续下降。加拿大和美国占据了针叶木浆市场的主要地位,拉丁美洲占据了阔叶木浆市场的主导地位。北美和西欧是全球最主要的废纸出口地区,亚洲则是最大的废纸进口地区。

再看中国,消耗了全世界一半以上的废纸,预测将消耗 55% 的废纸,而随着西方纸和纸板用量减少,废纸产生量将减少,难以满足中国对回收废纸的需求,这对全球废纸的供应和质量造成非常大的影响,导致了废纸价格上行的压力。虽然中国消耗了加拿大一半针叶木浆的产量,但西方国家木浆产量总体是减少的。全球范围内,再生纤维的总产量超过原生纤维总产量的 40%。因此,供应和需求的不平衡,导致废纸的价格持续上升。

4 加强中国与北美之间合作

- 1) 中国造纸的发展必须依靠科技创新,需要更多、更好、更实用的成果出现。
- 2) 加强国际交流,学习国外先进管理经验。
- 3) 科研机构 and 高校不但要做前沿研究,也要关注实际问题,研究纸在建筑、农业和汽车等领域的应用以及废纸有效回收利用等。
- 4) 与国外企业合作,“走出去”建设浆厂和纸厂,把纸浆纸产品运回来,解决中国浆纸行业原材料短缺的问题。

5 总结

- 1) 北美制浆造纸工业技术进步主要发生在 2000 年以前,得益于化学技术、石油化工产品技术和信息技术的发展。2000 年以后,制浆造纸工业技术进展不大。
- 2) 生物精炼技术可能会解决造纸行业的一些挑战,但不能解决根本性、全局性的问题。
- 3) 提高浆厂能源利用效率,尽量减少化石燃料使用。
- 4) 纤维和纸张用于建筑节能,开辟了纤维和纸张利用的新途径,包括秸秆等非木材纤维原料的开发利用。
- 5) 与国外企业合作,“走出去”建设浆厂和纸厂,把纸浆纸产品运回来,这是解决原材料问题的一个方法。

**作者简介:**赵汝和博士,加拿大不列颠哥伦比亚大学(University of British Columbia, UBC)教授,查韦环境研究院首席科学家和 CEO,英国皇家化学学会 Fellow (Fellow of The Royal Society of Chemistry UK, FRSC),加拿大纸浆和造纸协会 Fellow (Fellow of Pulp and Paper Technical Association of Canada, PAPTAC Fellow),国际工程技术学会 Fellow (Fellow of Institution of Engineering and Technology, FIET),国际科学和数学科学院 Fellow (Fellow of International Academy of Science and Math, FIASM),国际木材科学院 Fellow (Fellow of International Academy of Wood Science, FIAWS);齐鲁工业大学特聘教授,清华大学、华南理工大学、广西大学客座教授;美国科学协会会员,美国化学学会会员,美国流变学学会会员,美国制浆造纸工业技术协会会员,加拿大化工研究院、化学工程学会终身会员,加拿大森林管理委员会成员,加拿大绿色建筑委员会成员,加拿大制浆造纸技术协会会员,加拿大 BC 专业工程师和地质科学家协会注册专业工程师,英国皇家化学学会特许化学家。

赵汝和博士是华南理工大学制浆造纸工程 77 级学生,1982 年获学士学位,1985 年获硕士学位,1987 年获博士学位,是华南理工大学培养的中国第一位制浆造纸工程博士。1987 年至 1988 年英国牛津大学凯瑟琳学院主修英文、应用数学和动力学,1989 年至 1991 年 UBC 化学和生物工程完成博士后。从事制浆造纸和相关行业工作 30 多年,在专业刊物发表 100 多篇文章,获得 20 多项专利授权和多项注册商标。

## 第三篇 江苏省现代造纸史 (1949—2012 年)

### 第四章 江苏省造纸工业改革开放三十多年的 发展阶段(1978—2012 年)

#### 第十二节 江苏省造纸工业管理、服务机构的演变

##### 一、概 述

江苏省造纸工业各级主管厅局是随着经济形势的发展和需要而产生,并不断地调整 and 变化;各级主管局的职能也逐步从主管变为服务。

江苏省轻工业厅直属单位江苏省造纸印刷包装工业总公司,自 1956 年创立以来行使全省造纸行业管理职能。随着江苏省轻工业厅的撤销,继而改为由 2000 年 4 月成立的江苏省造纸协会(后改为江苏省造纸行业协会)其作为社团从事为政府和全省造纸企业服务的新机构,承担了相关职能。这从某种角度上也反映了江苏省造纸工业的发展过程中的成长、变化和趋势。

江苏省质量技术监督纸张印刷品质量检验站的发展和壮大,体现了江苏省造纸工业产品不断升级换代,提升产品质量的业绩和成果;同时也体现了作为质检的权威机构,从事服务政府、企业、社会 and 为消费者把关执法的神圣职责得到强化。

江苏省造纸学会的成立,其作为在江苏省科学技术协会主管领导下开展学术活动的社团,其发展和变化,同样也体现了江苏省造纸工业的兴衰和发展过程。

##### 二、管理、服务机构简介

1.江苏省造纸印刷包装工业总公司(1956 年成立)

江苏省造纸印刷包装工业总公司历史沿革:  
1956 年,江苏省造纸工业公司成立。

1958—1959 年,机构为江苏省工业厅轻工业处

造纸科,隶属江苏省工业厅。处长为王正扬,副处长为陈洪森。职责范围:制订和实施全省造纸行业发展规划、年度生产计划、新产品开发计划、全省每日生产报表统计。期间正值 1958 年“大跃进”,也是江苏省造纸工业抓生产高潮和小土群发展的鼎盛时期。

1959—1962 年,机构为江苏省轻化工业厅造纸工业管理处,隶属江苏省轻化工业厅。处长为刘毅,副处长为陈洪森。职责范围:制订和实施全省造纸行业发展规划及新产品开发计划;负责全省造纸产品质量检测、评比;管理各企业技术改造计划及实施,小型造纸厂的规划、布点及建设;重点造纸企业每日生产报表统计。

1963—1965 年,机构为江苏省轻化工业厅文教用品处,隶属江苏省轻化工业厅。处长为刘毅,副处长为陈洪森和刘培光。职责范围:①制订和实施全省造纸行业发展规划、年度生产计划、新产品开发计划,负责全省造纸产品质量检测、评比,管理各企业技术改造计划及实施小型造纸厂的规划、布点及建设。②全省印刷工业管理。(3)三笔(金笔、圆珠笔、毛笔)工业生产管理。

1965—1969 年,机构为江苏省轻工业厅轻工业处造纸科,隶属江苏省轻工业厅。处长为孙礼浩,副处长为王亚民、陈洪森和张建民。职责范围:制订 and 实施全省造纸行业发展规划、年度生产计划、新产品开发计划,负责全省造纸产品质量检测、评比,管理各企业技术改造计划及实施。期间重点工作为“毛选”的印刷。图 3-34 为原江苏省轻工业厅办公处。

1969—1978 年,机构为江苏省轻工业厅轻工业处,隶属江苏省轻工业厅。处长为刘冠民,副处长为周宗岐。职责范围:制订 and 实施全省造纸行业发展规划、年度生产计划、新产品开发计划,负责省造纸产品质量检测、评比。但由于人员少(2~3 人),具

体工作只有应付重点,急事急办。时值“十年文化大革命”期间。



图 3-34 原江苏省轻工业厅办公处

1978—1984年,机构为江苏省造纸工业公司,并经江苏省政府批准恢复编制,为行政性公司,隶属江苏省轻工业厅。经理为周宗岐,副经理为陈芷秋、刘玉堂。设办公室、生产计划科,设备科、技术科、原料科、供销科和情报站。检测站和研究所由镇江大东纸厂代管。检测站于1987年从镇江大东纸厂迁回南京,后更名为江苏省质量技术监督纸张印刷产品质量检测站,为江苏省质量技术监督局授权站。公司的主要职责为制订和实施全省造纸行业发展规划、年度生产计划及行业经济技术指标统计分析工作、新产品开发计划、环境保护、安全生产检查、设备管理及年度评比、全省造纸产品质量检测、评比以及造纸原料供应计划,确保全省出版用纸生产和供应。另外,1976年轻工业部在江苏省设立芦苇基地,有高邮芦苇基地、金湖芦苇基地等,并委托江苏省造纸工业公司代管。公司办公地点:南京中山北路32号轻工厅大楼一楼。

1984—2000年,期间于1984年更名为江苏省造纸印刷工业公司,新增印刷科;后又更名为江苏省造纸印刷包装工业总公司,印刷科内新增包装纸箱业,隶属江苏省轻工业厅。其中:1984—1989年间,副经理为高行胜、薛慧敏、黄德裕;1990—1999年间,总经理为崔兴云,副总经理为高行胜、薛慧敏、黄德裕、丁渝生、查浩清、李伯涛;1999—2000年,总经理为牛庆民,副总经理为丁渝生、黄德裕、李伯涛。职责范围:受省政府委托,对全省造纸行业进行管理,基本职能同上。办公地点:轻工厅大楼,后迁至南京石鼓路117号,后又迁至南京湖南路181号轻

工大厦14楼。

2001年至今,江苏省轻工业厅撤销,江苏省造纸印刷包装工业总公司先后隶属于江苏省轻工资产管理公司,对全省造纸印刷包装行业的管理职能也随之取消,成为经营性公司。随着江苏省轻工资产管理公司的撤销,江苏省印刷包装工业总公司先后分别由江苏开元国际集团有限公司江苏汇鸿国际集团有限公司。对全省造纸印刷包装行业的管理职能也随之取消,公司成为经营性公司。

2001—2008年,公司设定中共江苏省造纸印刷包装工业总公司委员会,党委书记为牛庆民,总经理为丁渝生,副总经理为黄德裕、李伯涛、李长林。2008—2010年,总经理为牛庆民,副总经理为李长林。2011至今,总经理为牛庆民。地址:南京湖南路181号汇鸿国际大厦(即原轻工大厦)14楼。

## 2. 江苏省质量技术监督纸张印刷产品质量检验站(1959年成立)

江苏省质量技术监督纸张印刷产品质量检验站是经江苏省质量技术监督局审查,具备国家有关法律、行政法规规定的基本条件和能力,授权专门从事各类纸张、卫生巾(含卫生护垫)、纸尿裤、印刷产品质量检验,可以向社会出具具有证明作用的数据和结果的省级法定专业检验机构。承担江苏省、市、县各级质量技术监督局和工商管理局委托开展的对全省企业生产的文化用纸、工业包装用纸及纸板、生活用纸、卫生用品、印刷产品(商品)质量进行监督检查的职能。

### (1) 检验站的主管单位

①业务主管单位:1959年,江苏省轻工业厅;1962年,江苏省轻化工业厅;1978年,江苏省轻工业厅;1992年,江苏省标准局;1996至2012年,江苏省质量技术监督局。

②行政主管单位:1959年,江苏省轻工业厅轻工研究所;1962年,镇江大东造纸厂;1987—2012年,为江苏省造纸印刷工业公司,后改名为江苏省造纸印刷包装工业总公司。

(2) 检验站的机构沿革 1959年经江苏省轻工业厅批准,成立江苏省轻工业厅轻工研究所造纸测试室,负责人为黄素香。1962年经江苏省轻化工业

厅批准,成立江苏省造纸中心测试站,同年迁至镇江大东造纸厂,负责人为黄淑萍。1978 年经国家轻工业部造纸工业管理局审核认可,更名为“造纸测试江苏省站”,负责人为陈兰芳。1987 年经江苏省轻工业厅批准扩建,更名为江苏省造纸印刷包装工业质量检测站,迁至南京市石鼓路 117 号,站长为薛慧敏(兼),副站长为黎图强。1988 年经江苏省计划与经济委员会、江苏省标准局批准,更名为江苏省造纸纸张印刷品质量监督检验测试站。1992 年经江苏省标准局、江苏省计量局联合考核,授权为省级法定检验机构,更名为江苏省技术监督纸张印刷产品质量检验站,站长为薛慧敏(兼),后为李长林;副站长为陈网根,后为徐邦杰。该检验站分别于 1996 年 12 月、2001 年 12 月、2006 年 12 月和 2010 年 1 月由江苏省质量技术监督局先后再次授权为省级法定检验机构。2001 年 8 月 27 日,江苏省质量技术监督局发文更名为江苏省质量技术监督纸张印刷产品质量检验站,站长为李长林,副站长为徐邦杰。2007 年 5 月,站长为李长林,副站长为王国荣,站长助理为凌正明。2011 年 1 月,站长为刘克;副站长为王国荣,站长助理为凌正明。地址:南京市石鼓路 117 号三楼。图 3-35 为打假举报工作站、纸张印刷产品质量检验站的排牌。



图 3-35 打假举报工作站、纸张印刷产品质量检验站

### (3) 检验站技术人员和装备

2012 年该检验站拥有熟悉国家法律法规和相关标准,精于纸张、卫生用品、印刷品质量检验技术

的专业团队。其中:高级工程师 1 名,工程师 2 名,助理工程师 1 人,制浆造纸专业大学本科生 2 名。检验站拥有检验室、办公室,总建筑面积 224m<sup>2</sup>。其中,恒温恒湿检验室 90m<sup>2</sup>,微生物检验室 20m<sup>2</sup>,备有专业检验仪器约 60 台(套),固定资产总投资约 400 万元。

### 3. 江苏省造纸学会(1962 年成立)

江苏省造纸学会前身是 1962 年在南京市成立的江苏省化学化工学会江苏造纸学组,组长为冯启基;成员为程国华、马德良、徐躬耕、叶元淦、邵子中、王振中;秘书为薛慧敏。江苏造纸学组组建后,在江苏省开展学术活动。从此,创建了江苏省造纸学术活动的平台。

1975 年江苏省轻工协会成立,造纸分会也同时也在无锡成立,其主要领导成员:主任为冯启基,秘书为薛慧敏;1978 年其主要领导成员:主任为冯启基,副主任为陈芷秋,秘书长为闵君威。

1984 年 11 月江苏省轻工协会造纸分会经批准成立江苏省造纸学会,成为省级一级学会,并于同年 11 月在扬州市召开江苏省造纸学会第一次会员代表大会,通过选举产生第一届理事会。其主要领导成员:名誉理事长为冯启基,理事长为胡子林;副理事长为李忠正、薛慧敏、黄德裕、许鸣岐;秘书长为黄德裕(兼)。挂靠单位是江苏省造纸工业公司。秘书处办公地址:南京石鼓路 117 号,后曾迁址南京湖南路 181 号轻工大厦 14 楼。图 3-36 为江苏省造纸学会一九八四年学术年会参会代表合影留念。



图 3-36 江苏省造纸学会一九八四年学术年会  
参会代表合影

江苏省造纸工业公司、江苏省造纸学会于 1986 年 5 月发起在中国造纸学会的工作机构中成立中国

造纸学会碱法草浆专业委员会,苏州华盛造纸厂是其挂靠单位,江苏省造纸工业公司是其首任主任单位。首任主任委员为陈芷秋(后由黄德裕接任);副主任委员有聂勋载、范思齐等人;秘书长为顾大慈,后为王鸿文。历年来碱草委成为全国开展学术活动最活跃的学术团体之一。



图 3-37 江苏省造纸学会一九八六年学术年会留念

图 3-37 为江苏省造纸学会一九八六年学术年会参会代表合影留念。图 3-39 为江苏省造纸学会理事会新旧理事一九八八年六月于华东饭店合影留念。



图 3-38 江苏省造纸学会全体会员代表合影留念  
(一九八八年六月于华东饭店)



图 3-39 江苏省造纸学会理事会新旧理事合影留念  
(一九八八年六月于华东饭店)

1994年5月30日至6月1号在南京市召开第二次会员代表大会,通过选举产生第二届理事会,其主要领导成员:名誉理事长为冯启基,理事长为崔兴云,副理事长为李忠正、黄德裕、崔芳兰、李锋、黄建,秘书长为黄德裕(兼),挂靠单位为江苏省造纸印刷工业公司。

2000年4月26日在南京市召开第三次会员代表大会,通过选举产生第三届理事会,其主要领导成员:理事长为牛庆民,法人代表为黄德裕,副理事长为李忠正、崔芳兰、何平正、黄德裕、张振国、王占林,秘书长为李长林。挂靠单位是江苏省造纸印刷包装工业总公司。

2005年11月12日在南京市召开第四次会员代表大会,选举产生第四届理事会,其主要领导成员:理事长为李忠正,副理事长为黄德裕、洪建国、房桂干、周建平、吴永泉、李策、安庆坤,秘书长为李长林,顾问为陈世爱、赵铨。挂靠单位是江苏省造纸印刷包装工业总公司。

2010年11月4日在南京市召开第五次会员代表大会,选举产生第五届代表大会,其主要领导成员:名誉理事长为李忠正,理事长为张辉;副理事长为房桂干、马志明、王自力、田宝凤、刘克、李长林、李鸿斌、沈滨、郑乃监、赵林、董原兴、翟华敏;秘书长为景宜,顾问为陈世爱、赵铨、牛庆民和黄德裕。挂靠单位是南京林业大学。秘书处设在南京林业大学轻工科学与工程学院,负责处理学会日常事务,《江苏造纸》编辑部亦在秘书处合署办公。图 3-40 为江苏省造纸学会二〇一〇年十一月四日第五次会员代表大会参会代表合影留念。图 3-41 为江苏省造纸学会二〇一一年十一月学术年会会场。



图 3-40 江苏省造纸学会二〇一〇年十一月四日  
第五次会员代表大会留念



图 3-41 江苏省造纸学会二〇一一年十一月学术年会会场

江苏省造纸学会主管单位是江苏省科学技术协会,注册登记单位是江苏省民政厅。其业务范围是:一、围绕造纸科学技术,组织开展国内外及省内外学术交流和科学技术考察活动,加强同国内外科技团体和科技工作者的友好往来,活跃学术思想,提高学术水平,推动自主创新。二、依据有关规定编辑出版造纸科技、科普刊物及音像制品。三、促进造纸科技和经济相结合,对造纸科技的发展战略,技术政策和技术措施等重大问题进行技术咨询,积极组织参与把科技成果转化生产力的各项活动;接受政府部门或企业委托,进行决策咨询、技术咨询和技术服务。四、普及造纸科学知识,传播先进生产技术、经营和管理经验,促进生产建设发展。五、开展继续教育,组织举办各种培训班和相关学科研讨会,提高职工科技水平。六、向党和政府反映科技工作者的建议和意见,维护科技工作者的合法权益。发现人才,举荐人才,表彰奖励有突出贡献的科技工作者和学会优秀工作者,评选优秀论文、奖励其作者。七、成立为经济建设服务、进行科技咨询的经济实体。八、开展与台湾、香港、澳门地区 and 外籍华人中的造纸科技工作者的联系,增进中华民族科技工作者的团结,促进祖国统一。九、组织举办科技成果、高新技术应用的展览和展示活动。

学会于 1972 年出版《造纸技术通讯》,王振中任主编,1984 年更名为《江苏造纸》,1984~1993 年 6 月孙玉明曾任执行主编,黄德裕任主编至今。经过 40 年的拼搏,成为国家级科技载体体系的成员,编辑出版有“中国造纸学会非木材制浆专业委员会特约论文集”、“江苏省造纸学会学术论文集”,是

“江苏省造纸专业中高级资格评审确认期刊”。学会于 2011 年建立名为“江苏省造纸学会”的网站。

1972 年由上海市造纸公司发起,江苏省造纸学会参与开展五省一市技术交流活动,每四年一次,后形成了制度化;江苏省造纸学会坚持每二年召开一次学术年会,编辑“论文集”,评选优秀论文,每年召开 1~2 次专题交流会;每四年组织或参加六省一市(华东地区)的造纸学术年会;积极开展对外交流活动,如赴日本、台湾地区考察。以南京林业大学轻工科学与工程学院的“江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室”为平台,开展科普活动;与南京林业大学制浆造纸工程系联合制作《走向现代化的中国造纸工业》的 DVD,并组织中学生等广大群众收看。学会承担的年产 1000t AGM 产品技术服务项目于 2007 年 5 月由中国科协授予项目成果奖。

因为上述工作的开展,学会分别在 1994、1996、1998、1999、2007、2009、2011 和 2012 年被江苏省科学技术协会授予省级先进学会称号。由此进一步增强了学会的凝聚力和影响力,发挥了会员的积极性,促进了学会的发展,为江苏省造纸科学技术的繁荣和进步而努力。

江苏省造纸学会拥有一支具有先进科学技术水平的专业队伍,能为国内外制浆造纸企业提供全面的技术服务。同时,学会是江苏省造纸科技工作者的活动之家,是开展技术交流的平台。

4. 江苏省造纸工业科技情报中心站(1972 年成立)

江苏省造纸工业科技情报中心站,于 1972 年在南通造纸厂成立,编辑不定期出版的《造纸技术通讯》,其内容是江苏省造纸工业动态及江苏省造纸工程技术人员撰写的稿件,其它多为转载国内造纸行业中与江苏省造纸工业有关的技术资料和有关论文,由南通造纸厂与南通印刷厂承印。主持编辑工作的是王振中。

1984 年该站迁到南京,归属江苏省造纸工业公司管理,与江苏省造纸学会、《江苏造纸》编辑部 and 该公司的情报站合署办公,该情报站曾由蔺翠英主持编辑“江苏造纸简讯”。地点:南京市石鼓路 117

号,后该站于2010年11月迁至南京林业大学轻工科学与工程学院,归该院负责管理。

5.南京市造纸印刷包装工业公司(1979年初成立,2000年撤销)

1979年改革开放初期,南京市政府将一轻局、二轻局中的造纸、印刷、包装企业划出来,隶属新成立的南京市造纸印刷包装工业公司(办公地址:南京马府街16号)分管。

当时公司下属有造纸企业四家:①南京造纸厂;②南京雄文造纸厂;③南京东方红造纸厂即南京市第二造纸厂;④南京永红造纸厂。印刷企业六家:①南京彩色印刷厂;②南京人民印刷厂;③南京第三印刷厂;④长江印刷厂;⑤南京第四印刷厂;⑥红卫印刷厂。包装企业四家:①南京纸箱总厂;②南京第二纸箱厂;③工艺制箱厂;④南京第二塑料厂(塑料包装材料厂—中达公司)。

1980年易名为南京市包装总公司和中国包装总公司南京分公司(两块牌子,一套班子)并升格为局级公司。期间,公司抓住改革开放的机遇,做了一些工作,进行了20多项技改项目,引进了一批德国、美国、日本、法国、韩国等的先进技术设备。

随着改革开放的深入,企业体制发生了深刻的变革。一大批中、小型企业淘汰破产,一小批骨干企业改制或上市。此时,改革初期成立的各类公司完成了历史使命后,于2000年南京市所有工业主管部门转成集团公司(企业性质)南京市包装总公司随之撤销。

6.江苏省造纸行业协会(2000年5月成立)

江苏省造纸行业协会是经江苏省轻工业厅和江苏省民政厅批准成立的省级行业协会。是按照《社会团体登记管理条例》依法登记的,江苏省地方性、跨部门、跨地区、不分所有制形式的造纸工业的行业性社会组织。由造纸及相关企事业单位,对造纸工业的发展作出较大贡献、有较大影响的人员自愿组成的,实行行业服务和自律管理的非营利社会组织。江苏省造纸协会于2000年5月9日在南京市经江苏省轻工业厅和江苏省民政厅批准,正式成立。

江苏省造纸行业协会的主管单位:2000年5月,江苏省轻工业厅;2000年6月,江苏省轻工资产

管理有限公司;2006年4月迄今,江苏省经济与信息化委员会。

江苏造纸行业协会的注册登记机关:2000年4月迄今:江苏省民政厅。

江苏省造纸行业协会职能。江苏省造纸行业协会经历了2000年5月至2005年6月,2005年7月至2011年5月和2011年6月迄今的三个阶段的职能进化。

2011年6月至今其业务范围是:①按照国家有关方针、政策结合本行业特点和具体情况,对行业的重大问题开展调查研究,向政府相关部门反映行业诉求,提出行业发展和立法方面的意见和建议;②参与研究制定行业发展规划和产业发展政策,促进行业发展。对行业技术改造、技术引进、新建扩建等重大项目进行前期论证,并提出相关意见;③经政府主管部门授权进行全省行业经济运行情况调查统计,了解国内外行业发展动态,收集、发布行业信息,为政府和企业提供信息咨询服务;④经政府有关部门委托,组织进行行业资质认证、新技术和新产品鉴定及推广等相关工作;⑤开展推进行业资源综合利用、环境保护、节能减排工作;⑥参与市场建设,协调省内外、国内外行业贸易争端的申诉、应诉等相关工作,协调会员与会员、会员与行业内非会员、会员与其他行业经营者、消费者的关系,维护公平竞争环境和会员的合法权益;⑦参与相关国家标准、行业标准及相关法律、法规的研究制定和修订,并组织贯彻实施;⑧制定并监督执行行规行约,规范行业行为,推进行业诚信建设;⑨依照有关规定,出版刊物、开设网站、开展行业相关法律、法规、政策、技术、管理、市场等咨询服务;⑩举办行业相关法律、法规、技术、管理等职业培训,提高企业素质,增强企业竞争力;⑪发展与国内、国际相关组织的联系,开展国内外行业经济、技术、信息交流和合作;⑫举办行业展会、招商、推介等活动,为企业开拓市场,加快发展创造条件;⑬承担政府相关部门、中国造纸协会及会员单位委托的相关业务;⑭开展法律、法规和本团体章程允许的其他业务。

江苏造纸协会第一次会员大会于2000年4月26日在南京举行选举,成立了江苏省造纸协会第一

届理事会。会长为牛庆民;副会长为包锡生、石启华、许昭宏、何平正、吴勇、吴永泉、陈江山、黄德裕八人组成;秘书长为李长林;常务理事由 17 人组成。第一届理事会下设:①文化用纸工作委员会;②工业包装用纸工作委员会;③生活用纸(品)工作委员会;④外资企业工作委员会;⑤秘书处。办公地址:南京石鼓路 117 号 3 楼。

江苏省造纸协会第二次会员大会于 2005 年 6 月 14 日在南京举行。经会员大会审议通过,并经主管部门和注册登记机关批准,江苏省造纸协会更名为江苏省造纸行业协会。并选举产生了江苏省造纸行业协会第二届理事会及下设机构和领导成员。会长为牛庆民;副会长为方林、王洪亮、何平正、陈华民、林文卿、张成飞、夏友亮、郑乃监、吴省芳、娄国强;秘书长为李长林;常务理事 21 人组成。下设机构:①文化用纸工作委员会;②工业包装用纸工作委员会;③生活用纸(品)工作委员会;④秘书处。

江苏省造纸行业协会第三次会员大会于 2011 年 5 月 26 日在南通举行,选举产生了江苏省造纸行业协会第三届理事会成员及其下属机构的领导成员。并聘请两位高级顾问:陈世爱、李忠正。截止到 2012 年 5 月,江苏省造纸行业协会的会员单位是 70 家,会长为牛庆民;常务副会长为李长林;副会长为马志明、王自力、安栓印、早野裕康、张威、朱建农、沈滨、肖云峰、陈华民、孟峰、赵林、钟伟富、董原兴;秘书长为刘克,常务副秘书长为王国荣;常务理事 26 人组成。下设机构:①文化用纸工作委员会;②工业

包装用纸工作委员会;③生活用纸(品)工作委员会;④秘书处。

江苏省造纸行业协会成立以来主要开展了如下工作:①评选先进,制定评选标准和奖励方法,先后开展了评选《江苏省造纸行业十强企业》、《江苏省造纸行业先进企业》、《江苏省造纸协会优秀会员》等活动;②每年召开全省造纸行业工作会议,并在《中华纸业》杂志上公布江苏省造纸工业年度经济运行情况报告;③参与对我省造纸行业新建项目的可行性论证等;④参与国家造纸工业“十一五”、“十二五”行业发展规划课题研究报告、江苏省造纸工业用水定额的修订、江苏省造纸工业单位产品综合能耗地方标准、江苏省工业生产企业“十二五”淘汰落后产能的目标计划等政策性文件的起草;⑤举办各种培训班共四期;⑥举办高层论坛、产品展销会,在新华日报 2011 年 5 月 26 日 B8 版发表《健康持续快速发展的江苏造纸工业》文章,宣传江苏省造纸工业新成就;⑦发挥桥梁作用为企业的建设项目牵线搭桥;⑧开展对外交流活动:组织赴台湾考察,接待日本纸业界来华考察访问等;⑨先后为多家企业提供各种公信证明数十份。

江苏省造纸行业协会成立多年来在履行职能方面工作出色。2009 年被中国造纸协会选举为中国造纸协会第三届理事会副理事长单位,牛庆民会长当选为第三届理事会副会长。2011 年被江苏省经济与信息化委员会授予“四星级行业协会”称号。

(未完待续)

(上接第 28 页)

- [14] BHATTACHARYYA K G, GUPTA S S. Influence of acid activation on adsorption of Ni ( II ) and Cu ( II ) on kaolinite and montmorillonite; Kinetic and thermodynamic study[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 136(1): 1-13.
- [15] HO Y S, MCKAY G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents [J]. Process Saftece and Environmental. Protection, 1998,

76(4): 332-340.

- [16] HO Y S, MCKAY G. Pseudo - second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.
- [17] HAMEED B H, AHMAD A, LATIFF K N A. Adsorption of basic dye ( methylene blue ) onto activated carbon prepared from rattan sawdust[J]. Dyes Pigments, 2007, 75(1): 143-149.