

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

印 刷 南京玉河印刷厂

准 印 证 号 S(2018)00000169

目 次

□ 专 论

江苏造纸业经济增长与环境污染关系的实证分析

…………… 杨加猛等(2)

纳米纤维素膜疏水化改性研究进展 …………… 杨伟胜等(8)

□ 研究论文

不同方法对麦草进行预处理及其酶解性能研究

…………… 周 静等(15)

印刷材料的光学性质对塑料印刷品色彩的影响

…………… 陈 杰等(21)

氢氧化钠-硫脲体系对漂白蔗渣热磨机械浆强度性能的影响研究

…………… 翟 睿等(26)

□ 环 保

废水深度处理反应器混合单元水力特征研究

…………… 盘爱享等(31)

□ 生产实践

纳米二氧化钛在造纸中的应用 …………… 陈 慧等(36)

□ 专 栏

消息:江苏省造纸学会、南京林业大学轻工与食品学院领导出席 2018 金光纸业(中国)“圆楚计划”卓越人才联合培养签约仪式(20)

□ 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)

第十节 江苏省造纸工业在建项目简介 …………… (39)

第十一节 教育、科研、设计和基金会 …………… (39)

江苏造纸业经济增长与环境污染关系的实证分析

杨加猛^{1,2} 饶永志¹ 蔡志坚¹ 张智光¹

(1. 南京林业大学 经济管理学院, 江苏南京, 210037;

2. 南京大学 环境学院, 江苏南京, 210046)

摘 要 基于EKC (Environmental Kuznets Curve) 计量模型, 运用“十五”以来江苏省纸和纸板产量以及造纸业工业废水排放量、工业废气排放量、工业源SO₂排放量、工业烟(粉)尘排放量和CO₂排放量等特征污染物排放数据, 对江苏造纸业经济增长与环境污染之间的关系进行了实证分析。结果表明: 江苏造纸业主要特征污染物排放量随着纸和纸板产量的增加呈现出“N”型的曲折波动。究其原因, “十一五”以来快速增长的产业规模及其能耗总量, 是推动江苏造纸业污染物排放重拾升势的主要原因。因此, 优化能源结构、提高能源效率, 加大对能耗和特征污染物排放的总量控制, 以及加快绿色新产品开发等, 将是促进江苏造纸业经济与环境协调发展的可行途径。

关键词 造纸业; 环境库兹涅茨曲线; 江苏

1 引言

在国外学术界关于经济增长与环境变化关系的研究中, 以Grossman和Krueger^[1]提出的库兹涅茨环境曲线(Environmental Kuznets Curve, EKC)假说影响最大。一般认为, 污染物排放量与人均收入之间呈现倒“U”形的变化关系, 即环境污染会随着经济增长而加重, 但当到达某个拐点后又会有所下降, 环境质量会逐渐好转^[2]。围绕EKC假说, 国内外学者对国家或区域层面的经济增长与环境质量之间的关系进行了大量的验证研究, 并得出了不同的结论。

例如, David^[3]对1960—2000年OECD国家以及1950—2000年其他97个国家的CO₂和人均GDP

的关系进行了回归估计, 结果都证实了二者之间存在着显著的库兹涅茨环境曲线。Jalil和Mahmud^[4]对1975—2005年间中国的CO₂排放和人均收入之间的关系进行了研究, 发现EKC曲线也是存在的。但是, 也有针对OECD国家的研究发现, 并没有足够的证据证明EKC的存在^[5-6]。在Massimiliano等^[7]看来, EKC的形状受到其所选研究样本的影响, 其中工业化程度高的国家存在倒“U”型曲线, 并且有可能发展为“N”型曲线, 而发展中国家则表现为正向的线性关系。

国内学者对我国不同地区的EKC研究表明, 我国的经济增长与环境污染之间存在着倒“U”型^[8]、正“U”型^[9]、倒“N”型^[10]、“N”型^[11]等不同的曲线关系。事实上, 环境库兹涅茨倒“U”型曲线是否存在, 一方面在很大程度上受到选取的环境污染指标和估计方法的影响^[12], 另一方面取决于不同国家(地区)和行业在经济发展和环境污染方面存在的空间异质性。

毋庸置疑, 产业发展是地区经济增长的最重要的推动力量, 但相对而言, 关于产业发展对环境变化影响的研究较为缺乏, 尤其是造纸等传统高耗能、高污染产业发展对环境的影响, 还较少有学者涉及。

作者简介: 杨加猛, 男, 教授, 管理学博士, 环境科学与工程博士后, 研究方向: 生态与环境管理; 饶永志, 男, 博士研究生, 研究方向: 生态经济; 蔡志坚, 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 研究方向: 森林资源与环境管理; 张智光, 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 研究方向: 林业管理工程。

基金项目: 国家社会科学基金青年项目(13CZZ050); 教育部人文社科基金青年项目(12YJC630265); 江苏省社会科学基金项目(13WTB023); 江苏省高校哲学社会科学优秀创新团队“江苏省绿色发展理论与实践研究”建设项目(201308)。

作为与经济社会发展密切相关的行业之一,造纸既是资金、技术密集型产业,又是资源、能源消耗型产业。据环境保护部统计,2012 年我国造纸工业废水排放量为 34.27 亿吨,占全国工业废水总排放量的 16.9%;排放废水中化学需氧量(COD)62.3 万吨,占全国工业 COD 总排放量的 20.5%;排放废水中氨氮为 2.1 万吨,占全国工业氨氮总排放量的 8.7%^[13]。同其他高耗能、高污染产业类似,中国造纸业在经过近 20 年的蓬勃发展之后,正面临着巨大的环境压力。

江苏是我国纸张产量超过千万吨的四强省份之一。2013 年,江苏纸与纸板产量达到 1210 万吨,占全国总产量的 11.97%^[13]。由于总量规模较大,江苏“十一五”末的机制纸及纸板综合能耗总量达到 444 万吨标煤,比“十五”期末的 330 万吨增长了 33.3%^[14]。因此,依靠先进技术,降低吨纸能耗,减少污染物排放,是江苏造纸业在“十二五”时期急需解决的关键问题。本文基于江苏省造纸业“十五”以来的纸与纸板产量及污染排放数据,分析江苏造纸业经济增长与环境污染之间的关系,这对于明确江苏造纸业发展对环境变化的影响效应,进而推进造纸等传统高耗能、高污染产业的绿色低碳发展具有重要的现实意义。

2 方法与数据

本文以纸与纸板产量作为反映造纸业发展的经济变量,选取造纸业的相关特征污染物指标为环境变量,考察江苏造纸业经济增长与环境污染的关系。简约的 EKC 计量模型如下:

$$y_{it}=\beta_0+\beta_1x_t+\beta_2x_t^2+\beta_3x_t^3+\varepsilon_t$$

表 1 江苏纸与纸板产量及特征污染物指标数据^①

年份	纸与纸板产量 (万吨)	工业废水排放量 (万吨)	工业废气排放量 (亿立方米)	工业源 SO ₂ 排 放量(吨)	工业烟(粉)尘 排放量(吨)
2000	280.00	14292.00	170.00	11398.00	3810.00
2001	310.00	16111.00	149.00	12348.00	5454.00
2002	360.00	16252.00	296.00	16055.00	5640.00
2003	399.40	17142.80	227.09	15240.00	7070.00

式中, y_{it} 为第 i 种特征污染物指标在第 t 年的排放量; x_t 为第 t 年的纸与纸板产量; ε_t 为第 t 年影响环境质量变化的其他控制变量; β_0 为特定的截面效应; β_1 、 β_2 和 β_3 为各次解释变量的系数。经济变量与环境变量之间可能的主要关系为:

- (1) $\beta_1<0,\beta_2>0$,且 $\beta_3=0$ 时,二者呈“U”型曲线关系;
- (2) $\beta_1>0,\beta_2<0$,且 $\beta_3=0$ 时,二者呈倒“U”型曲线关系;
- (3) $\beta_1>0,\beta_2<0$,且 $\beta_3>0$ 时,二者呈“N”型曲线关系;
- (4) $\beta_1<0,\beta_2>0$,且 $\beta_3<0$ 时,二者呈倒“N”型曲线关系。

模型拟合中的纸与纸板产量数据来自于《中国造纸年鉴》(2000—2012),《江苏造纸年鉴》(2000—2012),其中 2012、2013 年数据来自于《中国造纸工业 2013 年度报告》^[13];造纸业的工业废水排放总量、工业废气排放总量、工业源 SO₂排放量和工业烟(粉)尘排放量数据来自于《江苏统计年鉴》(2001—2013),见表 1。CO₂排放量为依据《2006 年 IPCC 国家温室气体清单指南》所提供的基准方法核算出的数据^[15]。

表 1 中,考虑到时间序列模型并不适宜做长期预测,且高次曲线模型的预测精度会随预测时间增加而降低,因此仅对 2013—2015 年江苏纸和纸板产量及造纸业主要特征污染物排放量进行预测。基于 SPSS 曲线估计模块中的 10 个曲线模型(剔除了三次模型),对 2000—2012 年各变量数据进行时间序列的曲线估计,选出拟合度最高的预测模型,见表 2。

续 表

年份	纸与纸板产量 (万吨)	工业废水排放量 (万吨)	工业废气排放量 (亿立方米)	工业源 SO ₂ 排 放量(吨)	工业烟(粉)尘 排放量(吨)
2004	508.80	16899.06	269.78	17133.49	7445.55
2005	602.00	16624.95	264.78	16514.00	6226.00
2006	758.00	18537.36	388.83	15231.00	5315.00
2007	974.98	17174.28	289.17	21073.00	5523.00
2008	984.33	16706.63	301.76	16589.00	4451.00
2009	1033.54	18483.27	391.89	16355.00	4502.00
2010	1088.22	17854.67	514.77	34304.00	6933.00
2011	1118.57	19541.08	827.54	36772.00	6434.00
2012	1206.00	18363.40	721.10	41265.00	6132.00
2013	1210.00	18663.93	867.65	45983.79	6071.81
2014	1384.48	18782.34	991.23	52592.60	6083.41
2015	1454.77	18893.78	1125.32	59803.38	6093.59

表 2 江苏纸与纸板产量及特征污染物指标的预测模型

变量	预测模型	R^2	Sigf
纸与纸板产量(万吨)	$y_t = 101.658 + 99.8025x_t - 0.9521x_t^2$	0.965	0.000
工业废水排放量(万吨)	$y_t = 14653.7x_t^{0.0917}$	0.769	0.000
工业废气排放量(亿立方米)	$y_t = 240.179 - 28.694x_t + 5.251x_t^2$	0.839	0.000
工业源 SO ₂ 排放量(吨)	$y_t = 16665.9 - 2119.6x_t + 300.979x_t^2$	0.837	0.000
工业烟(粉)尘排放量(吨) ^②	$y_t = e^{8.7401 - 0.401/x}$	0.271	0.068

3 结果与讨论

分别选取江苏造纸业的工业废水排放总量、工

业废气排放总量、工业源 SO₂排放量和工业烟(粉)尘排放量 4 个特征污染物指标为因变量,以纸与纸板产量为自变量,进行曲线模型估计,见图 1—图 4。

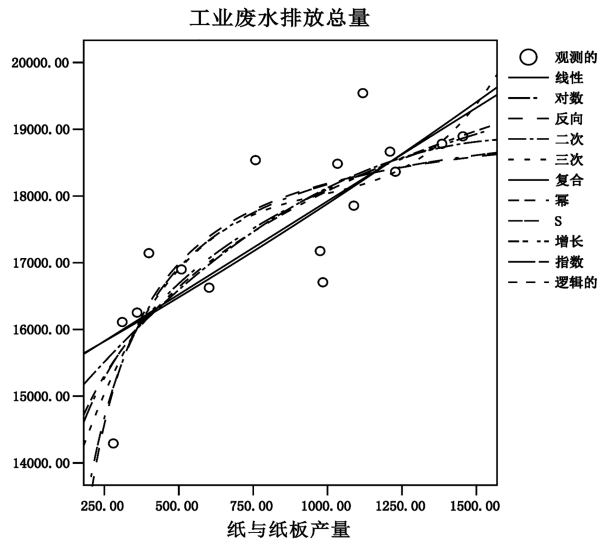


图 1 江苏造纸业工业废水排放量的 EKC 估计

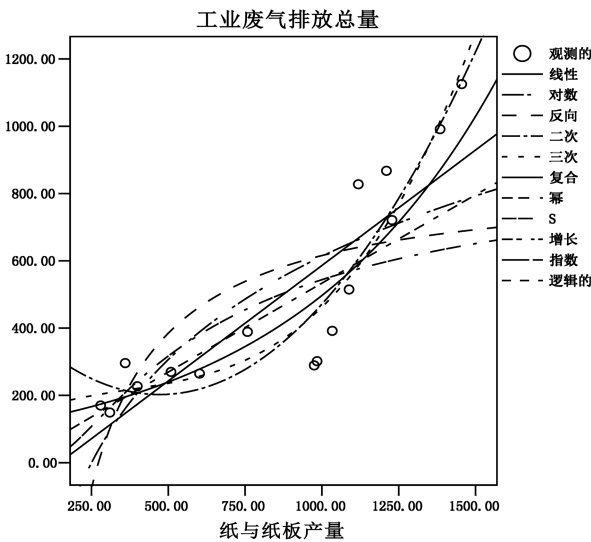


图 2 江苏造纸业工业废气排放量的 EKC 估计

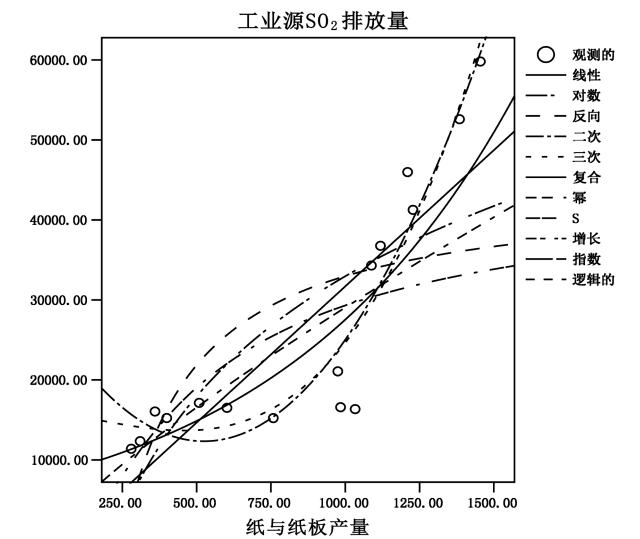


图3 江苏造纸业工业 SO₂排放量的 EKC 估计

由图 1—图 4 看出,4 个江苏造纸业特征污染物变量和纸与纸板产量的关系,除工业废水外,均以三次函数的拟合优度最高,相应拟合参数见表 3。其中,工业废水的 R^2 统计量为 0.714(略小于该变量关系中的逆曲线模型拟合度 0.716,计算过程略),但工业烟尘的 R^2 统计量仅为 0.197。对照前述关系类

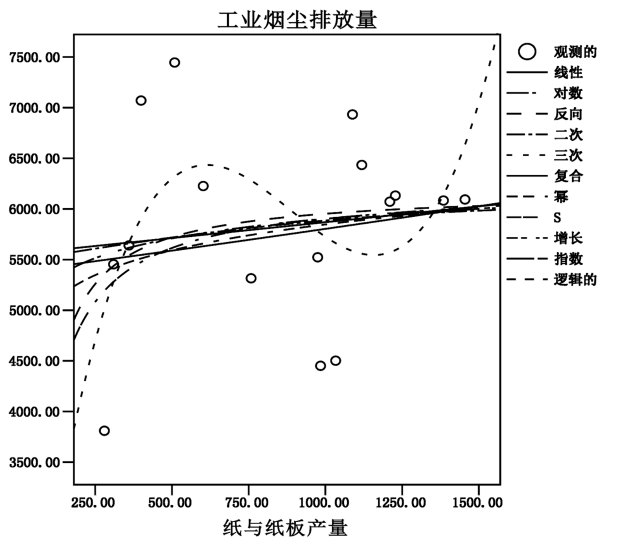


图4 江苏造纸业工业烟尘排放量的 EKC 估计

型可以发现,除工业烟尘关系的统计意义不显著之外,江苏造纸业产量增长与工业废水、工业废气和工业源 SO₂ 排放之间均呈现出“N”型波动关系。即“十五”至“十二五”期间,工业废水、工业废气和工业源 SO₂ 排放量都随着江苏纸与纸板产量的增长而增长,此后有所下降,但近期又呈现增长势头。

表 3 江苏造纸业环境变量与产业发展的拟合参数

模型参数	β_0	β_1	β_2	β_3	R^2	F	$Sigf$	备注
工业废水	11585.9	17.7089	-0.0171	5.8E-06	0.714	9.96	0.001	N 型
工业废气	133.996	0.3926	-0.0007	6.3E-07	0.891	32.63	0.000	N 型
工业源 SO ₂	16065.5	5.0538	-0.0121	2.6E-05	0.913	41.76	0.000	N 型
工业烟尘	452.171	23.662	-0.0295	1.1E-05	0.197	0.98	0.434	统计意义不显著

众所周知,造纸业以植物纤维作为原料,生产过程中会涉及大量 CO₂ 的排放。为此,进一步设 CO₂ 为特征污染物变量,以此对江苏造纸业经济增长与

环境污染之间的关系进行综合考察。将曲线估计中拟合优度较高的 3 个模型列出,见表 4。

表 4 江苏造纸业 CO₂排放量与产量的模型估计

模型	R^2	F	$Sigf$	β_0	β_1	β_2	β_3	备注
二次函数	0.943	66.71	0.000	-370.6	2.6664	-.0002		倒 U 型
三次函数	0.960	55.79	0.000	-2588.5	14.0092	-.0176	8.2E-06	N 型
幂函数	0.953	181.10	0.000	0.2140	1.3343			

由表 4 可知,在江苏造纸业产量增长与 CO₂ 排放关系上,仍以三次函数的拟合优度最高,其 R^2 统计量达到 0.960,反映出江苏造纸业产量增长与环境污染之间在倒“U”型关系出现后,又进一步向“N”型关系发展。

究其原因,江苏造纸业产量规模的快速增长,是推动各个特征污染物指标以及碳排放增加的主要因素。据统计^[14],“十一五”期末,全省机制纸及纸板总产能达到 1400 万吨,比“十五”期末增长 75%,年均递增率为 11.84%;完成总产量 1101 万吨,比“十

五”期末增长 82.72%,年均递增率为 12.81%;实现销售收入总额达到 454 亿元,比“十五”期末增长 89.17%,年均递增率为 13.6%。“十一五”期间的江苏造纸产业规模的迅猛扩增,无疑推动了污染排放总量的增加。

另外,能源消耗的增加必然会对环境产生负面影响。2001 年以来,在造纸产业规模大幅提升的过程中,江苏造纸业的能源消耗总量一直在持续增加,

这必然导致 CO₂排放的同步增加。2001 年,江苏造纸业的能源消耗为 126.82 万 t 标准煤,到 2011 年已增加至 509.60 万 t 标准煤,年复合增长率达 14.92%,其占全国造纸能源总消耗量的比例由 2001 年的 6.1%逐步上升到 2011 年的 12.8%,且能耗占比增长明显快于产量占比的增长,见图 5。可见,江苏造纸耗能的降低对造纸业污染物排放以及全国造纸总能耗的降低具有重要作用。

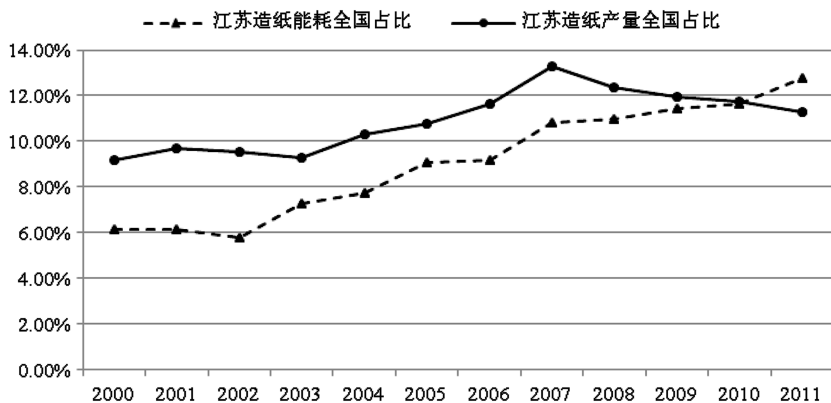


图 5 江苏造纸能耗和产量的全国占比状况

4 结论与建议

基于“十五”以来江苏纸和纸板产量,以及江苏造纸业工业废水排放量、工业废气排放量、工业源 SO₂排放量、工业烟(粉)尘排放量和 CO₂排放量的特征污染物指标数据,运用 EKC 曲线模型分析发现:江苏造纸业经济增长总体上呈现“N”型环境曲线。其中,江苏造纸业工业废水排放量和工业废气排放量随着纸和纸板产量的增加而增加,在 2006 年达到峰值后开始下降,但从 2009 年又开始回升;工业源 SO₂排放量和工业烟(粉)尘排放量则在 2004 年达到峰值后下降,而后又从 2007 年,特别是 2010 年开始快速回升。

总体来看,江苏造纸业迅速增长的产量规模对污染物和 CO₂排放都具有明显的增量效应。作为占全国纸及纸板产量的 11.3%,能耗占全国造纸业总能耗 12.8%的造纸工业大省,江苏造纸业的环境倒“U”型曲线并非是一个自发的过程,需要整合政府、企业、科研机构和社会公众等多方力量,采取综合措施促进“N”型环境曲线向“M”型曲线的转变。

首先,要继续培育和固化造纸企业及消费者的环保意识。实践证明,环境污染的治理成效与企业 and 公众的责任意识密切相关。虽然江苏造纸业在清洁生产、淘汰落后产能或相对低端产能等方面已取得明显成效,但鉴于当前造纸行业依然严峻的节能减排形势,仍需要继续大力开展清洁生产培训和技术指导工作,建立企业环境信用体系,固化公众节约用纸、废纸回送等绿色消费意识。

其次,进一步优化能源结构,提高能源效率。在江苏造纸业的能源消耗中,原煤、柴油、燃烧油、汽油、液化石油气和电力的消费占到了能源消耗总量的 95%以上,并且原煤、柴油、电力和热力的消耗在过去 10 年中随着造纸业的产量增长而大幅增长。因此,江苏造纸业应加快能源结构调整步伐,降低煤炭的低效消费,大力发展新能源,增加清洁能源和可再生能源的利用比例。

再者,加大对能耗和特征污染物排放强度与总量的控制,完善行业污染物排放指标的细分统计工作,在严格执行国标要求的基础上,适当提高制浆、造纸企业的污染物排放标准。对照美国国际纸业、芬兰芬欧汇川、APP(中国)等国际先进企业,督促

规模较小企业从源头做好减量化工作,在能耗、水耗和污染物排放等指标上缩小与标杆造纸企业的差距。

此外,针对细分市场加快绿色新产品的开发力度。例如深化基于纳米技术的高性能纸基功能材料,高阻隔、安全、卫生食品包装纸与纸板和包装容器、以及低定量的包装物结构减重等方面的研究与开发应用,围绕纸和纸板生产过程中的固废、废液和纤维组分的高效、循环利用,不断优化污染物减量和无害化的处置方案,生产高附加值副产品和环保型产品。上述工作都将有助于江苏造纸业的资源节约与环境友好。

注释:

①由于 2000 年之前的省级统计年鉴中,缺乏分行业的工业污染排放及处理利用情况的统计数据,2000 年之后的相关统计资料中造纸与纸制品业的工业源化学需氧量排放量、工业源氨氮排放量、工业源氮氧化物排放量(我国从 2006 年开始统计)等指标的时间序列数据不完整,因此为保证数据的连续性和可比性,本文仅选取 2000 年以来江苏省造纸与纸制品业的工业废水排放总量、工业废气排放总量、工业源 SO_2 排放量、工业烟(粉)尘排放量和 CO_2 排放量等特征污染物指标为环境变量。其中,若无特殊说明,2013—2015 年数据为基于曲线参数估计的预测值。

②工业烟(粉)尘排放量预测模型的统计意义不显著,但不会对后续的林 K 估计结果产生实质性影响。

参考文献

- [1] Grossman G. M., Krueger A. B. Environmental Impacts of a North American Free Trade Agreement [R]. Cambridge MA: National Bureau of Economic Research Working Paper 3914, NBER, 1991.
- [2] Selden T. M., Song D. Neoclassical growth, The Curve for Abatement and the Inverted U Curve for Pollution [J]. Journal of Environmental Economics and management, 1995, 29(2): 161-168.
- [3] David I. S. Between Estimates of the Emissions-Income Elasticity [J]. Ecological Economics, 2010, 69(11): 2173-2182.
- [4] Jalil A., Mahmud S. F. Environment Kuznets Curve for CO_2 Emissions: A Cointegration Analysis for China [J]. Energy Policy, 2009, 37(12): 5167-5172.
- [5] Iwata H., Okada K., Samreth S. Empirical Study on the Determinants of CO_2 Emissions: Evidence from OECD Countries [J]. Applied Economics, 2012, 44(27): 3513-3519.
- [6] Aaron K., Mary R. A Further Inquiry into the Pollution Haven Hypothesis and the Environmental Kuznets Curve [J]. Ecological Economics, 2010, 69(4): 905-919.
- [7] Massimiliano M., Roberto Z. Environmental Efficiency and Labor Productivity: Trade-Off or Joint Dynamics? A Theoretical Investigation and Empirical Evidence from Italy Using NAMEA [J]. Ecological Economics, 2009, 68(4): 1182-1194.
- [8] 王志华, 温宗国, 闫芳, 等. 北京环境库兹涅茨曲线假设的验证 [J]. 中国人口·资源与环境, 2007, 17(2): 40-47.
- [9] 肖忠海, 袁虹. 徐州经济发展的环境承载力实证研究——基于环境库兹涅茨曲线理论 [J]. 华东经济管理, 2008, 22(6): 12-16.
- [10] 司爱丽, 徐德云. 芜湖市环境库兹涅茨曲线分析——基于 1992—2012 年人均 GDP 与环境压力关系研究 [J]. 华东经济管理, 2014, 28(2): 21-25.
- [11] 张捷, 张玉媚. 广东省的库兹涅茨环境曲线及其决定因素——广东省工业化进程中经济增长与环境变迁关系的实证研究 [J]. 广东社会科学, 2006(3): 17-23.
- [12] 包群, 彭水军, 阳小晓. 是否存在环境库兹涅茨倒 U 型曲线——基于六类污染指标的经验研究 [J]. 上海经济研究, 2005(12): 3-13.
- [13] 中国造纸协会. 中国造纸工业 2013 年度报告 [R]. 北京: 中国造纸协会, 2014.
- [14] 王国荣, 李长林. 江苏造纸工业“十一五”回顾及“十二五”展望 [J]. 中华纸业, 2011, 32(11): 19-24.
- [15] 张玲, 陈伟, 饶永志, 等. 江苏省制浆造纸行业 CO_2 排放状况分析 [J]. 中华纸业, 2013, 34(21): 54-56.

纳米纤维素膜疏水化改性研究进展

杨伟胜 焦 亮 戴红旗

(南京林业大学,江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室,江苏南京,210037)

摘 要 因表面富含羟基、羧基、磺酸基等官能团,纳米纤维素表现出强的亲水性。在潮湿环境下,亲水性的纳米纤维素膜如何维持高的机械性能,成为其在高附加值领域应用中一个重要又易被忽视的问题。本文首先阐述了纳米纤维素膜材料的天然亲水性问题,接着从化学改性、物理吸附、共混交联三种改性方法入手,综述了近些年来纳米纤维素膜疏水改性的研究与进展,以及不同改性方式对膜材料应用性能的影响。

关键词 纳米纤维素膜;疏水改性;应用性能;研究进展

近些年来,环境问题逐步成为当今社会关注的焦点。目前石油基衍生物被广泛的使用,然而石油化石燃料具有不可再生性,且对环境污染严重,使得开发和使用新型可持续发展材料变得迫在眉睫^[1]。纳米纤维素(NC)是一种高性能、可再生的绿色纳米材料,具有低成本,无毒,生物相容,低密度,优异机械强度等性能,以其为基本单元可以构建出多种性能优异的结构材料 and 功能复合材料^[2-4]。例如,由NC相互交织而成的透明膜,展现出优异的机械强度,低的氧气渗透率,低的热膨胀系数,与高的热稳定性^[5],可应用于绿色包装材料或作为柔性电子元器件的透明基底^[6-7]。然而NC表面裸露大量亲水性基团,易于形成水化层,表现出强的亲水性。因此在潮湿的环境下,水分子易于吸附在其表面上,破坏NC间的氢键结合,使得NC膜的机械性能与隔绝性能出现极大的下降^[8-9]。

纳米纤维素(NC)具有天然亲水性,严重制约了其薄膜材料在实际中的应用。目前针对提高NC疏水性,从而提高NC膜材料在潮湿环境下应用性能的研究与方法众多。对NC表面的羟基或羧基进行

化学改性,在其表面引入疏水性基团;利用TEMPO氧化纳米纤维(TOCNs)表面裸露出的羧基吸附阳电性疏水分子;或通过简单的共混交联等途径皆能够显著提高NC膜材料的疏水性。本文综述了近些年来改善NC膜亲水性,提高其在潮湿环境下应用性能的研究与进展。

1 纳米纤维素膜材料亲水性

纤维素由D-葡萄糖分子通过 β -1,4-糖苷键链接而成,是地球上资源最为丰富的生物高分子[10]。通过机械和/或化学处理,能够从天然纤维中抽离出纳米纤维素(NC)^[11-12]。纳米纤维素主要以两种形式存在:纤维素纳米晶体(CNC)与纤维素纳米纤丝(CNF)^[13-14]。具有纳米级尺寸的NC,表面裸露出大量羟基、羧基、磺酸基等官能团^[15]。NC通过表面羟基间的氢键作用,相互交织在一起,从而构建出一种柔性透明薄膜材料^[16]。紧密的氢键结合使得NC膜展现出优异的机械性能与隔绝性能,其形成机理与结构如图1所示。然而大量羟基的存在使得纳米纤维素具备强的亲水性,尤其经TEMPO氧化后表面引入-COONa基团的TOCNs^[17]。研究表明,NC膜表面接触角一般在41.7~43.3°之间,具有优异表面润湿性和强的吸水性能^[18]。同时潮湿环境下,NC膜内部氢键结合易遭受水分子破坏,造

第一作者:杨伟胜,博士研究生,E-mail:1226807347@qq.com

通讯联系人:戴红旗,教授,造纸化学与工程,E-mail:hgdhq@njfu.com.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(31470599);江苏省高校优势学科建设项目(PAPD)

成薄膜机械性能显著下降^[19]。而将其完全浸入水中时,随着吸水润胀程度的不断增加,薄膜整体结构遭受破坏。具体表现为:当 NC 薄膜处于 0% 湿度环境下,其拉伸强度高达 326MPa,但随着湿度的不断提高其机械性能逐步下降。达到 100% 湿度时,其拉伸强度下降到 38MPa。而将 NC 薄膜完全浸入水中时,随着膜的润胀程度不断提高其拉伸强度仅存 2.5MPa^[9]。近些年来,随着对此类问题研究的不断深入,多种改性方式被提出。

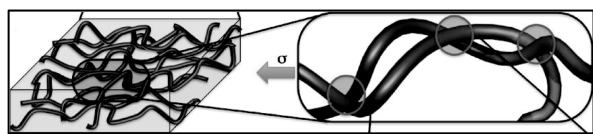


图 1 纳米纤维素膜结构

2 纳米纤维素膜疏水改性

2.1 化学改性

具有巨大比表面积的纳米纤维素(NC),其表面裸露大量羟基与羧基基团^[20]。因 NC 表面羟基和羧基高的反应活性,可通过对它们的化学改性,调控 NC 表面性能。例如通过对羟基的甲硅烷化、酯化或对羧基的酰胺化,皆能够在 NC 表面引入疏水性基团,从而有效提高 NC 膜材料的疏水性。

Gousse(2002)成功对纤维素晶须表面进行硅烷化改性,硅烷基团的引入使得纤维素晶须能够在非极性溶剂中稳定分散,其改性机理如图 2 所示^[21]。但如果对纤维素晶须表面过度修饰,会破坏其原有的表面形貌。曲萍(2014)采用硅烷偶联剂 KH-570 对纤维素纳米纤维(CNF)进行表面化学修饰,烷基化使 CNF 表面羟基减少,降低了 CNF 表面的亲水性。但修饰后的 CNF 结晶度出现不同程度下降^[22]。

对羟基进行酯化改性,同样可实现 NC 表面疏水化,如 Rodionova(2011)在甲苯溶剂体系下,利用乙酸酐对 NC 表面进行酯化改性。改性后的 NC 分散液通过过滤工艺制备出具有优异疏水性和隔绝性能的透明薄膜。经酯化改性后,NC 薄膜表面接触角从未改性的 41.2° 增加到 82.7° ^[23]。不同于对分

散的 NC 溶液进行改性,Sehaqui(2014)创新性提出直接对 NC 膜进行改性,具体工艺流程如下:将 NC 凝胶层置于丙酮溶剂中,且加入不同碳链长度的酸酐溶液,通过加热促进酯化反应的进行。改性结束后,经热压得孔径分布在 3~200nm 的多孔薄膜。随着酸酐的碳链长度增加,NC 膜表面疏水性能逐步提高,其表面接触角最高可达 118.5° 。酯化改性后,NC 膜对水的敏感程度减弱,其在潮湿环境下具备了一定的强度^[18]。

然而在化学改性的过程中,大量的有机溶剂被使用。有机溶剂易挥发、易燃、有毒、对人的身体具有严重的危害,不符合当今“绿色”化学的理念。为了避免有机溶剂的大量使用,Karim(2012)首次提出在离子液($[bmim][PF_6]$)体系下,使用乙酸酐、正丁酸酐、异丁酸酐、正己酸酐对 NC 表面进行酯化改性。同时结合液液萃取法对离子液进行回收循环利用。随着接枝上的疏水性基团碳原子数增多,NC 膜疏水性逐步提升,其表面接触角最高可达到 104.8° ^[24]。Espinoperez(2014)利用羧酸类物质对 NC 表面进行化学改性。羧酸类物质不仅可做反应物,同时起到溶剂媒介的作用。此方法避免了有机溶剂的大量使用,同时羧酸类物质可通过回收纯化、循环使用,做到真正的环境友好、可持续性发展。图 3 为整个改性流程与机理图。改性后 NC 膜表面疏水性与改性前相比具有显著提高^[25]。经 TEMPO 氧化,制备出的 TEMPO 氧化纳米纤维素(TOCNs),表面因氧化作用引入大量羧基基团。通过对羧基的化学改性同样可起到调控 TOCNs 表面性能的作用。如 Johnson(2011)分别通过离子交换与酰胺化对 TOCNs 表面进行改性处理,实现了十八胺(ODA)对 TOCNs 表面羧基基团的取代。两种改性方法均有效的实现了 TOCNs 表面疏水化,使其能够在有机溶剂中稳定分散^[26]。

NC 膜的机械性能,大部分来自于 NC 间的氢键作用,因此随着羟基的改性或疏水分子对羟基的包裹屏蔽,NC 膜机械性能必将受到损伤。并且化学改性在提高疏水性的同时降低了 NC 的结晶度,进而影响其膜材料机械性能^[27]。伴随着环境问题逐步被重视,以及在实际应用中对 NC 膜材料性能的

要求,在不改变 NC 膜应用性能的情况下对 NC 表面进行“绿色”疏水改性,变得越加重要。

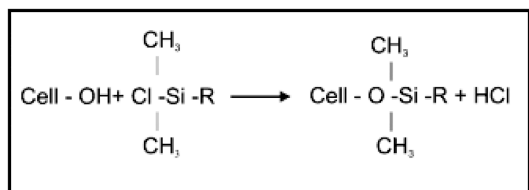


图 2 纳米纤维素表面硅烷化改性机理图

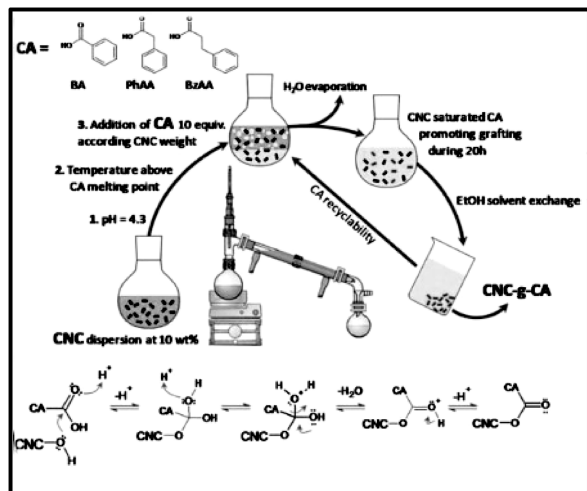


图 3 羧酸类物质对纳米纤维素改性机理与工艺流程

2.2 物理吸附

物理吸附,避免了有机溶剂的使用,是一种绿色、环境友好的改性方式。不同于传统的化学改性,无需复杂的反应工艺与流程。通过简单的静电吸附作用,便可在 TOCNs 表面沉积阳电性疏水层或在膜材料内部形成互穿的疏水网络结构,从而达到疏水改性的目的。

阳离子表面活性剂是一类具有疏水性结构的物质,通过静电作用吸附于 TOCNs 表面羧基上,从而制备出具有优异疏水性的 TOCNs 膜。Xhanari (2011) 通过吸附不同碳链长度的单链或双链阳离子表面活性剂,从而在 TOCNs 表面包裹一层疏水层,实现了对 TOCNs 膜表面润湿程度的调控^[28]。Salajkova (2012) 受有机改性层状硅酸盐启发,制备出季铵盐包裹的疏水性 CNC,其机理如图 4 所示。将改性后的 CNC 制备成膜,与未改性 CNC 膜相比,改性后的膜材料表面接触角显著增大^[29]。Shimizu (2014) 将不同种类的烷基季铵盐吸附于 NC 表面羧基基团上,并采用浇铸的方式制备出疏水、柔韧、

透明薄膜。随着烷基季铵盐支链越多、链越长,其对 NC 表面包裹程度逐步增加,NC 间氢键作用被严重削弱。具体表现如图 5 所示:NC 膜机械性能出现显著下降,拉伸强度从 300MPa 降至 130~150 MPa,弹性模量从 10GPa 降至 6GPa。而其表面疏水性却与之相反,表面接触角从 50°(亲水)到 100°(疏水)^[30]。

AKD 烷基烯酮二聚体是一种具有阳电性的高聚物,常用于造纸内施胶。Fukuzumi 将 TOCNs 膜浸泡在 0.05%AKD 溶液中 10s,去离子水洗涤数次后干燥,最后置于 100℃ 下 10min 得疏水性 TOCNs 膜。因静电作用,阳离子 AKD 吸附于带负电电荷的 TOCNs 表面,并对其进行包裹,改性后的 TOCNs 膜表面接触角从 47°增加到 94°^[7]。

金属离子键是化学键的一种,具有强相互作用。2 价、3 价金属离子,通过吸附于 NC 表面负电性基团,可在膜内部形成互穿金属离子键网络^[31]。Wang (2015) 将 CNCs 和 CMC 共混制备出柔性薄膜并通过吸附 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 离子,使其在高湿度环境下,维持了优异的机械性能^[32]。Shimizu (2016) 创新性提出通过吸附多价金属离子: Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} ,在 TOCNs 膜内部形成多价金属离子键网络结构,从而有效提高其湿稳定性。在潮湿环境下 TOCNs 膜内部氢键易受到破坏,而金属离子键却能保持相当大的强度,以其替代氢键作用,使得 TOCN-COOM (M: 金属离子) 膜在潮湿环境下保持了一定的湿强性与气体隔绝性能。同时金属离子键的引入,并未屏蔽 TOCNs 表面羟基之间氢键结合,透明膜仍展现出优异的机械性能^[33]。

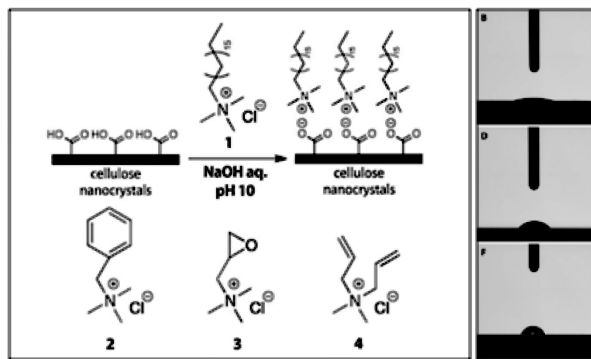


图 4 季铵盐包裹 CNCs 形成机理与改性前后膜材料表面疏水性

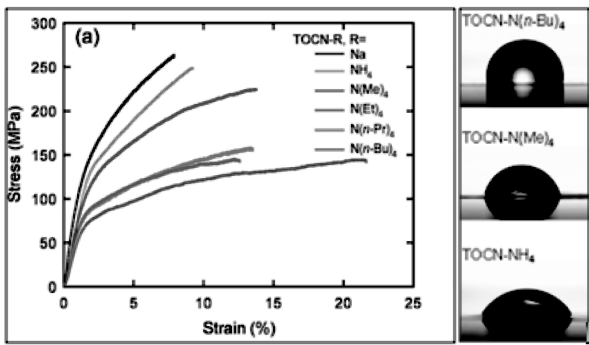


图 5 烷基季铵盐改性后纳米纤维素机械性能与表面疏水性

2.3 共混交联

不同于化学改性与物理吸附作用,共混交联为聚合物基体与 NC 共混,通过共价键或物理键形成互穿交联网络结构,从而有效提高 NC 透明膜疏水性。如酚醛树脂^[34],三聚氰胺甲醛树脂^[35],环氧树脂^[36-37],木质素等疏水性聚合物通过与 NC 表面活性基团共价交联,从而在 NC 透明膜内部形成疏水网络,从而有效的提高了其湿稳定性。Ansari (2014) 将环氧树脂与 NC 按不同比例共混制备出高强度、高韧性、较好湿稳定性的生物复合膜材料^[38]。Hambardzumyan (2015) 使用 Fenton 试剂(H_2O_2 和 $FeSO_4$)通过共价键作用,将木质素接枝到纳米纤维素晶体表面从而提高其疏水性^[39]。其机理如图 6 所示。然而共价交联永久的固定了材料结构,使后处理变得异常困难。同时也会造成材料硬而脆,使其在柔性材料领域受限。

物理交联作为一种绿色复合方式,避免了化学试剂的使用和共价交联的反应过程。如 guar(瓜尔胶)^[40],chitosan(壳聚糖),starch(淀粉),羧甲基纤

维素^[41],聚乙烯醇^[42]等表面具有大量羟基或阳电性高聚物,可通过与 NC 表面羟基的氢键结合或与表面羧基基团的静电吸附,形成互穿的网络结构,从而显著提高 NC 膜材料在潮湿环境下的应用性能。壳聚糖由几丁质经过脱乙酰作用制得,是一种具有生物相容性的多糖物质。其分子链中带有游离氨基,在酸性条件下呈阳电性。Toivonen (2015) 将 NC 与酸处理后的壳聚糖高速搅拌共混,采用浇铸工艺,制备出柔性透明薄膜。所制得膜材料经碱处理($NaOH$ 溶液)后,获得优异的湿稳定性。致密的共价交联网络使得 NC 复合材料脆且不柔软,而通过壳聚糖产生的物理交联有效的避免了此类问题。NC/壳聚糖质量比为 80/20 的复合膜具有与纯 NC 薄膜想似的机械性能。NC 与壳聚糖共混制备出透明膜后,需碱处理。适当的碱处理对 NC/壳聚糖复合膜的机械性能具有显著的影响。如图 7 处理后的复合膜拉伸强度较未处理增加了 15 倍为 $90MPa$ ^[43]。Prakobna (2015) 将 NC 与支链淀粉(AP)共混均匀,待 AP 完全吸附于 NC 表面后,离心洗涤数次,得表面包裹 AP 的 NC。以此为原料制备出的壳核型 CNF/AP 复合膜具备优异机械性能与湿稳定性。相比于 NC 与溶解性聚合物基质共混,壳核结构使得聚合物基质更加均匀的分散,所制备的复合材料具有更加优异的性能。图 8 为两种复合方式简单图示,具有壳核结构的 CNF/AP 复合膜与纯 CNF 膜相比机械性能相差不大,但共混 CNF/AP 复合膜的机械性能出现严重的下降^[44]。

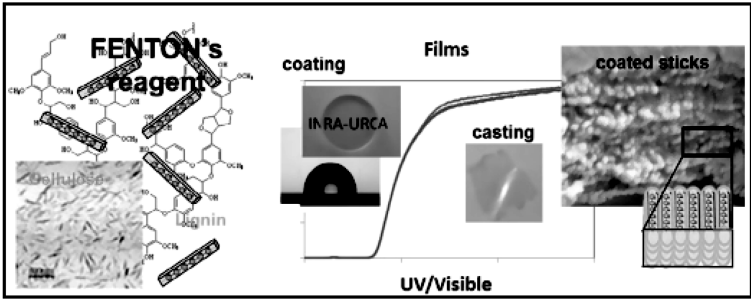


图 6 纳米纤维晶体表面接枝木质素反应机理及其复合膜材料基本性能

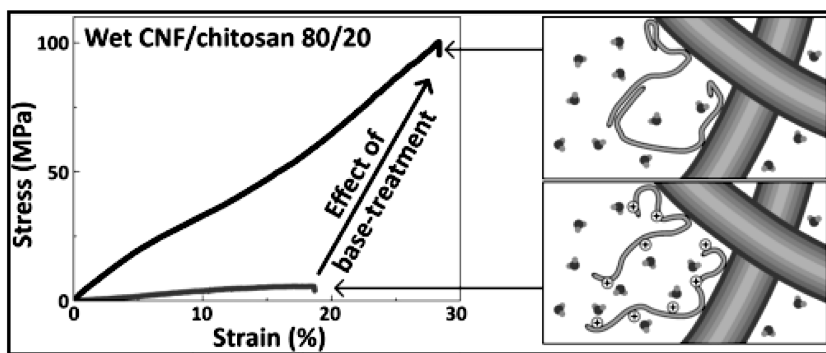


图 7 碱处理对 NC/壳聚糖复合膜湿强性能影响及其机理

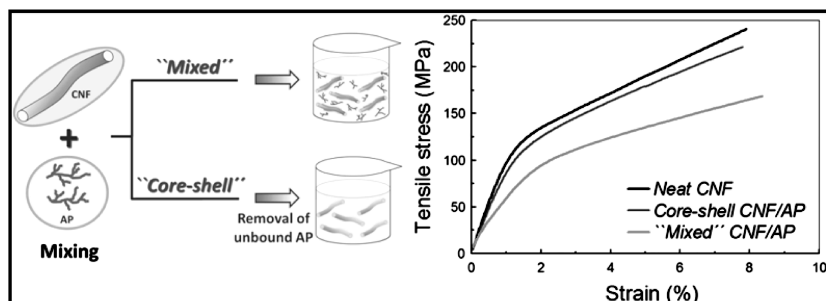


图 8 共混型与壳核型 CNF/AP 复合膜的制备流程及其机械性能对比

3 结论与展望

柔性透明膜材料作为纳米纤维素功能基材料的一种,有关其在绿色包装、柔性电路、超级电容、太阳能电池、便携可折叠显示等新兴领域的研究正如火如荼的展开。但纳米纤维素存在严重的亲水性,使其在潮湿环境下的应用性能受到极大的影响。化学改性、物理吸附、共混交联作为三种常用的改性方式已被大量、深入的研究。但在改性的过程中,化学溶剂被的大量使用,膜材料机械性能受到损伤,改性后膜材料变得硬而脆等不利于其在实际中的应用。近些年来,随着“绿色”化学理念的兴起,“绿色”、安全、可持续性的改性方式,势必成为未来研究的焦点。另外如何在改性过程中,维持纳米纤维素膜优异的应用性能,同样不可忽视。

参 考 文 献

[1] Kim J H, Shim B S, Kim H S, et al. Review of nanocellulose for sustainable future materials [J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology, 2015, 2(2):197-213.

[2] Siro I, Plackett D, et al. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review[J]. Cellulose, 2010, 17 (3):459-494.

[3] Klemm D, Kramer F, Moritz S, et al. Nanocelluloses: A New Family of Nature - Based Materials[J]. Angewandte Chemie, 2011, 50(24):5438-5466.

[4] Isogai A, et al. Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials[J]. Journal of Wood Science, 2013, 59(6):449-459.

[5] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H, et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J]. Nanoscale, 2011, 3(1):71-85.

[6] Okahisa Y, Yoshida A, Miyaguchi S, et al. Optically transparent wood - cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69 (11): 1958 -1961.

[7] Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation [J]. Biomacromolecules, 2009, 10 (1):162-165.

[8] Prakobna K, Terenzi C, Zhou Q, et al. Core-shell cellulose nanofibers for biocomposites: Nanostructural effects in hydrated state[J]. Carbohydrate Polymers, 2015: 92-102.

[9] Benitez A J, Torresrendon J, Poutanen M, et al. Humidity

- and multiscale structure govern mechanical properties and deformation modes in films of native cellulose nanofibrils [J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(12):4497–4506.
- [10] Moon R J, Martini A, Nairn J A, et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7):3941–3994.
- [11] Zimmermann T, Pöhler E, Geiger T, et al. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(9):754–761.
- [12] Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A, et al. Cellulose nanofibers prepared by tempo-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 2007, 8(8):2485–91.
- [13] 黄彪, 卢麒麟, 唐丽荣. 纳米纤维素的制备及应用研究进展[J]. *林业工程学报*, 2016, (05):1–9.
- [14] 李关莲, 焦亮, 卞辉洋, 等. 切短与压溃对制备柔性纳米纤维素纤维作用[J]. *造纸科学与技术*, 2016, (01):5–10.
- [15] 李媛媛, 陈晨, 卞辉洋, 等. 纳米纤维素纤维凝胶特性及其应用[J]. *纤维素科学与技术*, 2015, 23(4):71–78.
- [16] 李媛媛, 陈晨, 焦丽, 等. 纳米纤维素基材料在电子器件领域的应用研究进展[J]. *纤维素科学与技术*, 2015, 23(3):69–76.
- [17] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. TEMPO – oxidized cellulose nanofibers.[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1):71–85.
- [18] Sehaqui H, Zimmermann T, Tingaut P, et al. Hydrophobic cellulose nanopaper through a mild esterification procedure [J]. *Cellulose*, 2013, 21(1):367–382.
- [19] Malho J M, Ouelletplamondon C, Laaksonen P, et al. Enhanced Plastic Deformations of Nanofibrillated Cellulose Film by Adsorbed Moisture and Protein Mediated Interactions.[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 16(1):311–8.
- [20] Klemm D, Kramer F, Moritz S, et al. Nanocelluloses: a new family of nature – based materials. [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(24):5438–66.
- [21] Gousse C, Chanzy H, Excoffier G, et al. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents[J]. *Polymer*, 2002, 43(9):2645–2651.
- [22] 曲萍, 王璇, 白浩龙, 等. 纳米纤维素表面烷基化特性的研究[J]. *北京林业大学学报*, 2014, 36(1):121–125.
- [23] Rodionova G, Lenes M, Eriksen O, et al. Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications [J]. *Cellulose*, 2010, 18(1):127–134.
- [24] Missoum K, Belgacem M N, Barnes J P, et al. Nanofibrillated cellulose surface grafting in ionic liquid[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(8):8338–8349.
- [25] Espinoperez E, Domenek S, Belgacem N, et al. Green process for chemical functionalization of nanocellulose with carboxylic acids.[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(12):4551–4560.
- [26] Johnson R K, Zinksharp A, Glasser W G, et al. Preparation and characterization of hydrophobic derivatives of TEMPO-oxidized nanocelluloses[J]. *Cellulose*, 2011, 18(6):1599–1609.
- [27] Sassi J, Chanzy H, et al. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose [J]. *Cellulose*, 1995, 2(2):111–127.
- [28] Khanari K, Syverud K, Chingacarrasco G, et al. Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants[J]. *Cellulose*, 2010, 18(2):257–270.
- [29] Salajkova M, Berglund L A, Zhou Q, . Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37):19798–19805.
- [30] Shimizu M, Saito T, Fukuzumi H, et al. Hydrophobic, ductile, and transparent nanocellulose films with quaternary alkylammonium carboxylates on nanofibril surfaces [J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(11):4320–4325.
- [31] Dong H, Snyder J F, Williams K S, et al. Cation-induced hydrogels of cellulose nanofibrils with tunable moduli[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(9):3338–3345.
- [32] Wang B, Torresrendon J G, Yu J, et al. Aligned Bioinspired Cellulose Nanocrystal – Based Nanocomposites with Synergetic Mechanical Properties and Improved Hygro-mechanical Performance. [J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(8):4595–4607.
- [33] Shimizu M, Saito T, Isogai A, et al. Water-resistant and

- high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 500: 1-7.
- [34] Nakagaito A N, Yano H, et al. Novel High-Strength Biocomposites Based on Microfibrillated Cellulose Having nanoorder - Unit Web - Like Network Structure," [J]. *Applied Physics A*, 2005, 80(1):155-159.
- [35] Henriksson M, Berglund L A, et al. Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(4):2817-2824.
- [36] Ansari F, Galland S, Johansson M, et al. Cellulose nanofiber network for moisture stable, strong and ductile biocomposites and increased epoxy curing rate[J]. *Composites Part A - applied Science and Manufacturing*, 2014, 63(63):35-44.
- [37] Guo B, Chen W, Yan L, et al. Preparation of Flexible, Highly Transparent, Cross-Linked Cellulose Thin Film with High Mechanical Strength and Low Coefficient of Thermal Expansion[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(11):1474-1479.
- [38] Ansari F, Johansson M, Plummer C J G, et al. Cellulose nanofiber network for moisture stable, strong and ductile biocomposites and increased epoxy curing rate[J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2014, 63(63):35-44.
- [39] Hambardzumyan A, Foulon L, Bercu N B, et al. Organosolv lignin as natural grafting additive to improve the water resistance of films using cellulose nanocrystals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264:780-788.
- [40] Dai L, Long Z, Zhao Y, et al. Comparison of hydroxypropyl and carboxymethyl guar for the preparation of nanocellulose composite films[J]. *Cellulose*, 2016, 23(5):1-11.
- [41] Pahimanolis N, Salminen A, Penttilä P A, et al. Nanofibrillated cellulose/carboxymethyl cellulose composite with improved wet strength[J]. *Cellulose*, 2013, 20(3):1459-1468.
- [42] Hakalahti M, Salminen A, Seppälä J, et al. Effect of interfibrillar PVA bridging on water stability and mechanical properties of TEMPO/NaClO₂ oxidized cellulosic nanofibril films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 126: 78-82.
- [43] Toivonen M S, Kurkisuonio S, Schacher F H, et al. Water-resistant, transparent hybrid nanopaper by physical cross-linking with chitosan.[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(3):1062-1071.
- [44] Prakobna K, Galland S, Berglund L A, et al. High-Performance and Moisture-Stable Cellulose-Starch Nanocomposites Based on Bioinspired Core-Shell Nanofibers[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(3):904-912.
- (上接第 38 页)
- [19] PINTAR A., BERCIC G., BESSON M., et al. Catalytic Wet-Air Oxidation of Industrial Effluents; Total Mineralization of Organics and Lumped Kinetic Modelling[J]. *Appl Catal*, 2004, 47(3):143-152.
- [20] 李辉. 纳米 TiO₂ 光催化氧化技术在造纸废水处理中的应用[J]. *中国造纸*, 2003, 22(8):45-48.
- [21] Jiang H B, Zhang G L, Huang T, et al. Photocatalytic membrane reactor for degradation of acid red B wastewater. *Chem. Eng. J.*, 2010, 156(3):571-577.
- [22] 李辉. 纳米 TiO₂ 光催化氧化技术在造纸废水处理中的应用[J]. *中国造纸* 2003, 22(8):45-48.
- [23] Carry John H. Fernandez A, et al. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1976, 16(6):697.
- [24] Frank SN J. *Phys. Chem.* 1977, 81:1484.
- [25] 包志成, 张志军. TiO₂ 催化下的氯代二苯并对二恶英光解反应[J]. *环境化学*, 1996, 15(1):47.
- [26] L Tinucci, E Borgarello, et al. *Treatm ent of industrial wastewater, photocatalytic oxidation on TiO₂ Photocatalytic purification and treatm ent of water and EL - sevier Science Publishers, A m sterdam , 1993, 585-594*
- [27] 解恒参, 朱亦仁, 李爱梅, 等. 二氧化钛粉体的制备与表征及其应用[J]. *无机盐工业* 2006, 38(2):48-51.
- [28] 刘洪斌, 董荣业, 肖仙英, 等. 纳米技术与制浆造纸工业[J]. *中华纸业*, 2002, 23(11):16-18.
- [29] 陈小泉, 刘焕彬, 赵光磊, 等. 纳米 TiO₂ 微粒助留系统在新闻纸中应用初探[J]. *造纸科学与技术*, 2004, 23(2):25-28.
- [30] Chen X., Shen W., Liu H., et al. Study on removal of dissolved and colloidal substances in deinked pulp by dual-component system retention aids containing nanosized TiO₂ colloid[J]. *Appita Journal*, 2009, 62(5):345-349.

不同方法对麦草进行预处理及其酶解性能研究

周 静 沈葵忠 房桂干 邓拥军

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所,江苏省生物质能源与材料重点实验室,
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,南京,210042)

摘 要 论文研究了高温热水(LHW)和 NaOH 乙醇(NaOH-ET)两种预处理方法对麦草化学组分及其纤维素酶解性能的影响。LHW 对半纤维素有较高的去除率,190℃保温 40min 处理,半纤维素出去率为 76.56%,但对木质素的去除率较小仅为 21.37%。NaOH-ET 对木质素有较好的去除作用,麦草经 NaOH-ET 乙醇预处理,木质素去除率达 84.11%。XRD 检测结果表明伴随着木质素和半纤维素的溶出,两种方法预处理后物料的结晶度指数不同程度增加。由于木质素和半纤维素的部分脱除,提高了纤维素与酶的可及性,物料在 50℃经 30FPU/g 纤维素酶和 30CBU/g β -葡萄糖苷酶酶解 72h 后,纤维素酶解率明显提高,LHW 和 NaOH-ET 预处理物料的纤维素酶解率分别为 68.57%和 92.58%。

关键词 预处理;高温热水;NaOH-乙醇;酶解

随着石油资源的缺乏及其严重的环境污染等问题的出现,生物乙醇作为清洁可再生资源替代石化能源成为当前的研究热点^[1-2]。麦草等木质纤维生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素三大组分构成,这三者相互缠绕形成的天然复杂高分子结构对生物酶具有很强的抵抗能力,直接对其酶解不仅效率低下还需要使用大量纤维素酶,大大加大了其生产成本,制约了其产业化生产过程。预处理技术作为燃料乙醇生产的第一步,尚未取得突破性进展^[3-4]。目前常使用物理法(蒸汽爆破)^[5]、化学法(酸、碱水解)^[6-7]和生物法(生物酶法)^[8]等预处理技术,去除木质纤维原料中的木质素和少量半纤维素,增加纤维素孔隙度以提高纤维素的可及性,提高酶水解和糖转化的效率。

高温热水自催化水解(LHW),是利用在高温高

压条件下,木质纤维原料自身降解出酸性物质提供体系所需的酸度,以完成自催化水解过程,因为过程不需要添加其他化学试剂,受到研究者的关注。高温热水可以降解回收原料中的 80%的聚戊糖,同时可以降解部分对后续水解和发酵产生的抑制物,从而提高酶解效率^[9-10]。碱预处理可以有效断裂木质纤维原料中酯键、醚键等化学键,具有较高的木质素脱除率,与酸和水热预处理方法相比,碱预处理表现出较小的纤维素和半纤维溶解率,从而达到较高的原料利用率,提高酶解效率^[11]。本文以麦草秸秆为原料,采用高温热水自催化水解(LHW)和氢氧化钠乙醇(NaOH-ET)两种不同的处理方法处理麦草以提高纤维素酶解率,研究不同处理方法对原料化学组分及酶解效率的影响,拟为探索低成本、高效率的预处理技术提供参考。

作者简介:周静,女,硕士研究生,主要从事生物质化学转化研究工作。通讯作者:沈葵忠,硕士生导师,主要从事高得率制浆新技术及生物质高效利用方面的研究工作;E-mail: shenkuizhong@aliyun.com。

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAF-YBB2017ZX003);江苏省生物质能源与材料重点实验室项目(JSBEM2014012)

1 实验部分

1.1 原料、试剂及仪器

麦草取自山东,去根后风干,剪成 3~5 cm 的草片,风干后密封保存。纤维素酶(Celluclast 1.5 L,酶活 127FPU/mL)和 β -葡萄糖苷酶(Novozyme

188, 酶活 350IU/mL) 来自 Novozymes 公司, 酶活按文献提供的方法测定^[12]。氨水、氢氧化钠、乙醇等药品直接购买于国药集团化学试剂, 均为分析纯。Agilent 1100 色谱仪, 美国安捷伦公司; Aminex HPX-87H 色谱柱, 美国伯乐公司; T6 新世纪紫外分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司; D8-FOCUS 型 X 射线衍射仪, 德国布鲁克公司。

1.2 实验方法

1.2.1 原料的处理与保存

麦草经植物粉碎机粉碎成粉末过 40~80 目标准筛, 为减少原料所带有的土壤和灰尘等可浸出灰分对实验结果的影响, 经清水冲洗后室温风干, 放入聚乙烯袋中平衡水分, 测定干度备用。

1.2.2 预处理方法

1.2.2.1 高温热水自催化水解(LHW)

称取干重为 6g 麦草加入内衬材质为 PPL(对位聚苯)的反应釜中, 加入 60ml 水, 固液比为 1:10。将两端的盖子拧紧密封, 于 80℃ 水浴锅中浸渍 10min 后转移至温度为 190℃ 的油浴锅中反应, 保温时间为 40min。达到反应时间后将反应釜取出放入冷水中冷却后。真空抽滤, 蒸馏水洗涤数遍至物料呈中性, 分别收集固体物料和滤液。固体物料室温风干储存于聚四氟乙烯塑料袋中用于化学成分分析和酶解使用。

1.2.2.2 氢氧化钠乙醇预处理(NaOH-ET)

称取干重为 6g 麦草加入内衬材质为 PPL(对位聚苯)的反应釜中, 配置质量分数为 50%w/w 乙醇 60ml, 称取 0.6g 氢氧化钠溶于 50%乙醇溶液加入反应釜中, 在 140℃ 油浴锅中反应 3h。其它操作同 2.1.1。

1.2.3 酶解

称取 0.3000g(绝干中)上述各段预处理物料置于 50mL 锥形瓶中, 加入 30FPU/g 纤维素酶和 30CBU/g β -葡萄糖苷酶, 加入 12ml 乙酸-乙酸钠缓冲液(pH=4.8), 使固液比为 1:40, 并加入一滴丙酮于防止水解过程中杂菌和微生物产生。将上述样品置于 50℃ 恒温培养振荡器中酶解一定时间, 期间振荡器转速保持在 150 r/min。反应结束后, 将锥形瓶置于沸水浴中煮沸 10 min, 对其中残存的纤维素

酶灭活, 采用 HPLC 测试酶解液中的糖含量。

1.3 分析与检测

1.3.1 原料和预处理物料成分分析

麦草原料的水分、苯-醇提取物、综纤维素和灰分的含量根据国家标准方法分析^[13]。

原料和预处理后物料的酸不溶木质素、酸溶木质素和糖组分分析按照 NREL 方法进行分析^[14]。步骤如下: 精确称取 300mg 40~60 目无抽提物物料于耐压瓶中, 加入 3ml 72% 硫酸。在 (30±3℃) 水浴中酸解 60±5min, 每隔 5~10min 搅拌一次已保证酸与每一个颗粒均匀接触和均一发生水解。加入 (84±0.04mL) 去离子水稀释至 4% 硫酸浓度, 转入高压釜中在 (121±3℃) 下继续反应 60min。用已恒重的 G3 滤器分离残渣和水解液, 滤液测定酸溶木质素和聚糖类含量。残渣用热蒸馏水洗涤至中性后, 在恒温干燥箱中于 105℃ 下恒重, 称重后转入马弗炉中于 575℃ 下灼烧至恒重, 测定酸不溶木质素含量。滤液稀释一定倍数后以 4% H_2SO_4 为参比, 用紫外-可见分光光度计测定其在波长 205 nm 处的吸光度, 计算酸溶木质素的含量。另取 10 ml 滤液用碳酸钙中和至 PH=5~6, 离心后取上清液, 用高效液相色谱(HPLC)测量糖含量。检测条件为 Aminex HPX-87H 色谱柱进行分离, 柱温 65℃, 流速为 0.6mL/min, 进样量 20 μ L, 0.005 mol/L H_2SO_4 为流动相, 示差折光检测器(RI)进行检测。用外标法定量。

1.3.2 结晶指数分析

预处理物料采用梯度乙醇(浓度 30%、50%、70%、80% 和 90%)逐级脱水, 每级脱水时间 15 min, 再用 100% 的乙醇脱水 2 次, 每次 15 min, 再进行低温真空干燥和研磨。样品的结晶指数用 D8-FOCUS 型 X 射线衍射仪测定。检测条件: 用 Cu、K α 和 Ni, $\lambda = 15.4 \times 10^{-2}$ nm, 电压 10 kV, 测角仪的移动速度为 2°/min; 固定时间 3 s。结晶指数计算由 X 光衍射图上 002 晶面产生的衍射强度与非结晶区背景的散射强度相除获得, 见公式(1)。

$$I_{Cr} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \quad (1)$$

式中: I_{Cr} —结晶指数, %; I_{002} —002 晶面的最大衍射强度, $2\theta = 22^\circ$ 附近的极大峰值; I_{am} —非结晶背

景衍射的散射强度,2θ=16.5°附近的峰谷值。

1.3.2 有关方法计算

预处理后物料得率、木质素去除率按照式(2)和式(3)计算。

$$y=\frac{M_1}{M_0}\times100\%$$

(2)

式中:y—预处理后物料得率,%;M₁—预处理后物料质量,g;M₀—原料质量,g。

$$R_L=\frac{L_1-L_2}{L1}\times100\%$$

(3)

式中:R_L—预处理木质素去除率,%;L₁—原料中总木质素的含量,%;L₂—预处理后物料的总木质素含量,%。

纤维素酶解率按照式(4)计算。

$$y=\frac{c\times v\times0.9}{m\times w}\times100\%$$

(4)

式中:y—纤维素酶解率,%;c—水解液中葡萄糖质量浓度,g / L;V—水解液体积,mL;0.9—纤维素和葡萄糖之间的转换系数;m—酶解底物质量,g;w—底物中纤维素质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 麦草原料的主要化学成分

麦草原料的主要化学成分分析见表 1:

表 2 不同预处理方法对木质素的影响/%

预处理方法	得率	酸溶木质素		酸不溶木质素		总木质素	
		质量分数	去除率	质量分数	去除率	质量分数	去除率
LHW	65.01	0.59	78.88	14.36	11.47	14.95	21.32
AE	64.59	0.54	80.58	2.48	84.71	3.02	84.11

1)以麦草原料为基准,下表同

从表 2 中数据可知,物料得率随处理方法的不同有所差别,LHW 预处理物料得率为 65.01%,NaOH-ET 预处理方法物料得率较低为 64.59%。这主要是因为预处理过程中木质素、半纤维素和其他可溶性物质因处理条件不同而发生不同程度的降解和溶出而引起的^[15]。表 2 数据显示,经不同方法预处理后物料酸溶木质素和酸不溶木质素含量都有所降低,酸不溶木质素去除率随预处理方法的不同差

表 1 麦草原料主要化学成分分析/%

水分	纤维素	半纤维素	酸不溶木质素	酸溶木质素	灰分
5.71	36.16	22.70	16.22	2.78	6.40

从表 1 中数据可知麦草中总木质素(酸溶木质素和酸不溶木素)总量为 19%,与木材(总木质素量为 20%~35%)相比,麦草的木素含量稍低。预处理的目的是打破木质纤维原料致密的化学结构,分离或者脱除部分半纤维素和木质素,增加纤维素的比表面积从而增加纤维素的可及性,提高酶解糖化效率。与木材相比,麦草较低的木质素含量有利于降低其预处理难度和成本。纤维素和半纤维素的含量分别为 36.16%和 22.70%,其基本主要组成单元分别为葡萄糖和木糖,纤维素和半纤维素通过一定步骤处理降解为葡萄糖和木糖后,均可通过发酵制备燃料乙醇,具有极大利用价值和应用潜能。麦草中灰分含量较高,为 6.40%,较高的灰分含量是制约麦草等草类原料进一步利用的主要障碍。

2.2 不同预处理方法对麦草主要化学成分的影响

2.2.1 不同预处理方法对木质素含量的影响

不同预处理方法对酸不溶木质素和酸溶木质素及其去除率的影响如表 2 所示。

别较大。LHW 预处理对酸溶木质素有较高的去除率,但其对酸不溶木质素脱除率较差。NaOH-ET 预处理物料的酸溶木质素和酸不溶木质素去除率都最高,总木质素去除率达 84.11%。与 LHW 相比,NaOH-ET 预处理可以达到较高的木质素去除率,其机理在于碱液中的 OH⁻可有效断裂木质纤维原料中酯键、醚键等化学键,从而使木质素降解溶出^[16]。

2.2.2 不同预处理方法对纤维素和半纤维素含量的影响

不同预处理方法对纤维素和半纤维素的影响如表 3 所示。

表 3 不同预处理方法对纤维素和半纤维素含量的影响/%

预处理方法	纤维素		半纤维素	
	质量分数	去除率	质量分数	去除率
LHW	35.06	3.04	5.83	74.32
AE	35.41	2.07	19.13	15.73

从表 3 可知,两种预处理方法对纤维素含量的影响较小,其去除率较低(2.07%~3.04%),即预处理对纤维素的破坏程度较低。与纤维素相比,半纤维素经不同预处理方法后其去除率有较大差异。高温水热对半纤维素有较高的去除率,可达到 74.32%,氢氧化钠乙醇溶液对半纤维素的去除率较低,为 15.73%。高温水热预处理体系处于高温高压环境中,此条件下麦草中半纤维素会发生降解反应使体系成酸性,而酸性环境会进一步促进半纤维素的降解,从而使得半纤维素有较高的去除率。与高温水热预处理不同,氢氧化钠乙醇预处理在碱性环境中反应的,碱性体系中纤维素和半纤维素的还原性醛末端基易被氧化发生剥皮反应,实验中加入少量助剂蒽醌以降低剥皮反应的发生。机理为蒽醌可使还原性醛末端基氧化变成羧基从而抑制剥皮反应,减小其降解率^[17]。

2.2.3 不同预处理方法对灰分含量的影响

不同预处理方法对灰分含量的影响如表 4 所示。

表 4 不同预处理方法对灰分含量的影响
(%,以麦草原料为基准)

预处理方法	LHW	NaOH-ET
灰分含量	4.53	1.54
灰分去除率	29.16	71.74

木质纤维原料中的灰分在后续酶解过程中可引起酶的无效吸附从而使酶活下降,故灰分含量也应引起重视。从表 4 可知,LHW 灰分去除率较小,经过 LHW 预处理,大部分灰分仍保留在固体物料中。NaOH-ET 具有较高的灰分去除率,为 71.74%,具有较好的去除灰分效果。

2.3 不同预处理对物料结晶度指数的影响

采用 X-射线衍射法研究了麦草原料和经不同预处理方法所得物质的结晶度指数。其结果图 1 所示。经计算,原料(RM)、LHW 和 NaOH-ET 物料的结晶度指数分别为 28.80%、32.29%和 33.16%。

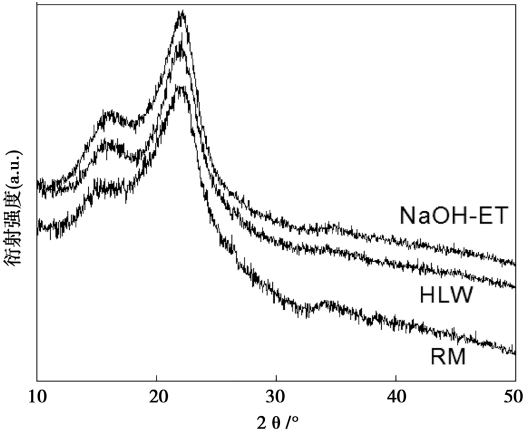


图 1 麦草原料及不同预处理后物质的 X 射线衍射图

各物料的 X 射线衍射曲线如图 1,各曲线均在 2θ=16.5°和 22°附近出现明显的吸收峰,呈现纤维素 I 结构,表明纤维素的晶体结构在预处理过程中并未被改变。由于大量无定型物质如半纤维素和木质素等无定型物质存在于麦草原料中,麦草原料的结晶度指数较低为 28.80%。预处理过程中半纤维素和木质素会发生一定程度的降解从而溶出,由于这些无定型物质的去除,物料结晶度指数有所增大,这与 Gao 等研究结果相似^[18]。

2.4 不同预处理方法对纤维素酶解率的影响

麦草原料 RM、LHW 和 NaOH-ET 三种物料在相同条件下酶解。纤维素酶解率如图 2 所示。

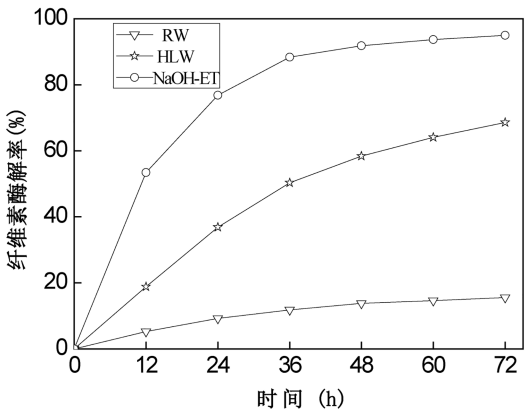


图 2 麦草原料及不同预处理物料的纤维素酶解率

由图 2 可以看出,未经预处理麦草原料的纤维

素酶解率很低,仅为 15.54%。经预处理后,所得物料纤维素酶解率明显提高,其中 NaOH-ET 预处理物料纤维素酶解率最高为 92.58%,是麦草原料直接酶解率的 6 倍。物料酶解过程中,木质素会阻碍纤维素酶对纤维素的进攻,同时木质素还会对酶产生无效的吸附作用,从而降低酶解效率抑制酶解作用^[75]。通过预处理作用,可破坏麦草中的木质素的大分子结构,使木质素降解并溶出,麦草秸秆致密结构遭到破坏,纤维素易于与酶接触,从而促进酶解反应的进行,纤维素酶解效率得到提高。

3 结论

(1)麦草经高温热水和氢氧化钠乙醇溶液 2 种方法预处理后,物料结构和化学组分均发生一定的改变。但随预处理所用试剂不同,变化趋势不尽相同。高温热水对半纤维素去除率最高,达 74.32%,但其对木质素的去除率较小仅为 21.32%。氢氧化钠乙醇溶液对木质素去除率最高,具有很好的脱木质素选择性。

(2)X-射线衍射检测表明,由于预处理过程中半纤维素和木质素等无定型物质的降解溶出,预处理后物料的结晶度指数有所增大,由原料的 28.80% 增加至预处理后的 32.29% 和 33.16%。

(3)酶解反应时间对物料酶解效率的影响较大,氢氧化钠乙醇预处理物料经 30FPIU/g 纤维素酶和 30 IU/g β -葡萄糖苷酶酶解 72h 后,纤维素酶解率达 92.58%,是麦草原料直接酶解率的 6 倍。分析表明,氢氧化钠乙醇预处理是一种有效的预处理方法。

参考文献

- [1]杨立刚,张军营,王保成. 造纸工业废弃物资源化利用的有效途径[J]. 中国环保产业, 2004(7):29-31.
YANG Li-gang, ZHANG Jun-ying, WANG Bao-cheng. Effective approach to reuse resources of paper-making wastes[J]. China Environmental Protection Industry, 2004(7):29-31.
- [2]Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising

- technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Bioresour Technol, 2005, 96(6): 673-686.
- [3]Ragauskas A, Williams C, Davison B, et al. The path forward for biofuels and biomaterials[J]. Science, 2006, 311(5760): 484-489.
- [4]Taherzadeh M J, Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review [J]. Int J Mol Sci, 2008, 9(9):1621-1651.
- [5]LINOJ K, RICHARD C, PABLO A C, et al. Can the same steam pretreatment conditions be used for most softwoods to achieve good enzymatic hydrolysis and sugar yields [J]. Bioresour Technol, 2010, 101(20):7827-7833.
- [6]Qing Q, Zhou L, Guo Q, et al. A combined sodium phosphate and sodium sulfide pretreatment for enhanced enzymatic digestibility and delignification of corn stover[J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 209-216.
- [7]Liu H, Pang B, Wang H, et al. Optimization of Alkaline Sulfite Pretreatment and Comparative Study with Sodium Hydroxide Pretreatment for Improving Enzymatic Digestibility of Corn Stover[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2015, 63(12): 3229-3234.
- [8]Kumar P., Barrett D. M., Delwiche M. J., et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production[J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48(8):3713-3729.
- [9]J.A. Pérez, I. Ballesteros, et al. Optimizing Liquid Hot Water pretreatment conditions to enhance sugar recovery from wheat straw for fuel-ethanol production[J]. Fuel, 2008, 87(17):3640-3647.
- [10]Mosier, N., Hendrickson, R., et al. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover[J]. Bioresource Technology, 2015, 96(18): 1986-1993.
- [11]JIN Y, JAMEEL H, CHANG H-m, et al. Green liquor pretreatment of mixed hardwood for ethanol production in a repurposed kraft pulp mill[J]. J Wood Chem Technol, 2010, 30(1): 86-104.
- [12]Ghose T. Measurement of cellulase activities[J]. Pure Appl Chem, 1987, 59(2): 257-268.
- [13]石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008: 25-51.
DHI Shu-lan, HE Fu-wang, . Pulp and paper analysis and detection[M]. Beijing: China light industry press, 2008:

25-51.

[14] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton. Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples—Laboratory Analytical Procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory, 2006.8.12.

[15] 詹怀宇. 制浆原理与工程[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008: 38-78.

ZHAN Huan-yu. Pulping principle and engineering[M]. Beijing: China light industry press, 2008: 38-60.

[16] Gao YS, Xu JL, et al. Effects of different pretreatment

methods on chemical composition of sugarcane bagasse and enzymatic hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2013, 144(144C):396-400.

[17] Rebecca A, Ye Chen, et al. A compasion of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalkss[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(16):3000-3011.

[18] Shaoni Sun, Shaolong Sun, Xuefei Cao, et al. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. Bioresource Technology, 2016, 199:49-58.

· 消息 ·

江苏省造纸学会、南京林业大学轻工与食品学院领导出席 2018 金光纸业(中国)“圆梦计划”卓越人才联合培养签约仪式

2018 金光纸业(中国)“圆梦计划”卓越人才联合培养签约仪式在南京工业职业技术学院隆重举行。中国造纸学会副理事长、江苏省造纸学会理事长张辉,江苏省港澳台侨(外事)委员会副主任蔡建国,南京林业大学轻工与食品学院院长金永灿,南京工业职业技术学院党委书记吴学敏,金光纸业(中国)总部人力资源运营总经理江俊德,金光纸业(中国)总部人力资源副总经理朱华等共同出席本次签约仪式。仪式由南京工业职业技术学院副校长崔新明主持。

金永灿院长在仪式上表示,“圆梦计划”卓越人才联合培养的成功签约是学院创新办学模式的新举措。学院高度重视此次合作,将秉持学以致用用的教学理念,针对金光纸业生产经营需求,认真、负责地承担起相关专业理论课程和实践课程的教学工作。为莘莘学子的圆梦成功添砖加瓦。同时,也希望通过这一平台,进一步推动“产教融合、校企合作”,实现互利共赢,共同发展。

据了解,金光纸业(中国)投资有限公司计划在江苏推出助学圆梦慈善事业的“圆梦计划”,希望通过该“计划”帮助偏远山区的聪明好学、渴望成才的贫家学子,在他们高中毕业后,资助他们上大学,承担其全部的学费、住宿费,以及按月给予一定的生活费,减轻他们家庭的负担,以教育扶贫助力江苏的扶贫工作。“圆梦计划”卓越人才联合培养将采用定向定单培养的方式,学生入学后由南京工业职业技术学院综合管理,课程由南京工业职业技术学院、南京林业大学和金光纸业共同制定,学制三年,毕业时由南京工业职业技术学院颁发国家承认的大学专科学历,毕业后到金光纸业所属各子公司入职,参加工作。

金光纸业(中国)投资有限公司是印尼华侨创立的金光集团属下的企业,公司在中国大陆已投资建设了 30 多家浆纸企业,其中包括坐落在江苏省的金东纸业(江苏)股份有限公司、金华盛纸业(苏州工业园区)有限公司、金红叶纸业集团有限公司。

(苏讯)

印刷材料的光学性质对塑料印刷品色彩的影响

陈 杰¹ 张逸新² 孟亚会¹ 张国亮¹ 龙 柱^{1*}

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡,214122;

2. 江南大学理学院,江苏无锡,214122)

摘 要 通过分析入射到印刷品的光在印刷材料中传播路径的差异性,来研究印刷材料的光学性质对塑料印刷品色彩的影响。运用 Kubelka-Munk 理论、Saunderson 理论和辐射理论,建立光在印刷材料中辐射传输预测新模型,从而更好地为塑料印刷品的呈色规律分析提供理论依据。

关键词 光学性质;Kubelka-Munk 理论;塑料印刷;多重反射

近年来,随着经济的发展,人民生活水平的提高,以及市场对包装印刷品外观质量与工艺越来越高的要求。商家为了更好的迎合消费者的喜好和习惯,他们选用印有新颖的图案和亮丽的色彩的精美塑料包装印刷品作为无形的广告产品进行促进销售。

为了保证精美塑料包装印刷品的色彩信息能正确地复制和传递。1998 年,Hoffman 和 Kristen 两人以 Kubelka-Munk 理论^[1]和 Saunderson 修正理论^[2]为理论基础,提出另一个 Kubelka-Munk 颜色模型^[3],它是用来描述色样的反射率;2000 年,Patrick Emmel 和 Roger David Hersch 以矩阵的思想为基础,将 Kubelka-Munk 模型的数学公式作为表示形式扩展到半色调印刷品的研究中^[4];2004 年,Li Yang 和同事们以统计物理学为基础,将原来应用在均匀介质中的 Kubelka-Munk 模型推广到非均匀介质中去,建立新的 Kubelka-Munk 模型^[5],它的思想是从假设把入射光分为漫射光和定向光两方面进行研究;2007 年,刘振以 Williams-Clapper 理论^[3]和辐射理论^[6]为基础,建立塑料包装印刷品反射率的

数学模型,它研究塑料包装印刷品色彩再现的规律^[7]。

本文以 Kubelka-Munk 理论^[1],Saunderson 理论^[2]和辐射理论^[6]为理论基础,描述入射到塑料印刷品的光在印刷材料中传播路径的差异性,并得出塑料印刷品反射率的色彩预测新模型,进一步研究印刷材料的光学性质对塑料印刷品色彩再现的影响。

1 印刷材料的光学性质

1.1 油墨的光学性质

油墨主要是由颜料和连结料两部分组成。因此,油墨的光学性质^[8]大体可以分为两部分:一部分是颜料的光学性质,颜料是依靠细小的固体颗粒均匀分布在连结料中,对光线进行吸收、反射、折射等作用而使油墨形成某种特定的颜色;另一部分是连结料干燥成膜后膜层的光学性质,油墨膜层对照射在其表面的光线的反射、透射和吸收决定着油墨膜层的光泽性、透明性及色彩特征。

1.2 塑料的光学性质

塑料是以聚合物(合成树脂)为主体的高分子材料^{[6][8-10]},并由树脂及填料、增塑剂、色料等添加剂组成的。塑料组成中所含有片状的填料和颗粒状的颜料,对光线进行吸收、多重反射、干涉等作用而

作者简介:陈杰,女,江南大学纺织服装学院在读博士生,研究方向为纤维功能材料的研究应用,chenjie6261328@126.com。

*** 通讯作者:**龙柱,博士,教授,博士生导师。主要研究方向为高性能纸基功能材料、造纸助剂和生物质综合利用;E-mail: longzhu@jiangnan.edu.cn。

使塑料表面获得美丽的光泽。

(1) 单层薄膜的多光束干涉^[6]

多光束干涉^[6]强度的计算采用复振幅,即先把振动迭加,再计算强度,如图1。

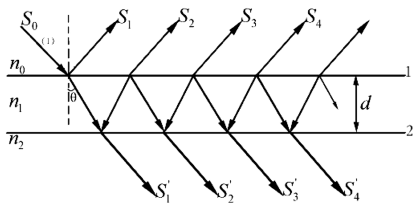


图1 多光束干涉

当光由折射率为 n_0 的介质射向折射率为 n_2 的介质时,假设 r 和 t 分别为振幅反射系数和振幅透射系数;当光由折射率为 n_1 的介质射向折射率为 n_2 的介质时,假设 r' 和 t' 分别为振幅反射系数和振幅透射系数。当 n_1 和 n_2 两种介质都没有吸收时,由史托克定律可知: $r = -r'$ 和 $r^2 + tt' = 1$ 。

假设入射光束的振幅为 1,并且不考虑介质对光波的吸收,则各束反射光的振幅 $A_1, A_2, A_3, \dots$ 依次为: $A_1 = r_1; A_2 = t_1 t'_1 r_2; A_3 = t_1 t'_1 r'_1 r_2^2, \dots$

由于光束之间的相位差是有规律的,当光束发生干涉时,我们知道每一光束(1, 2, 3, 4...)中后一光束均比前一光束多经历了光程,即光程差:

$$\Delta = 2n_0 d \cos \theta \quad (1)$$

它相对应的相位延迟量:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} n_0 d \cos \theta \quad (2)$$

其中, d 为塑料薄膜的厚度; θ 为光束在塑料薄膜中的折射角; λ 为入射光束的波长。

(2) 单层薄膜的反射率

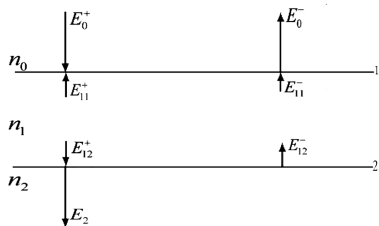


图2 单层薄膜的电场

由单层膜的多光束干涉得知,单层膜表面的反射光束的复振幅依次为: $r_1, t_1 t'_1 r_2 e^{-i2\delta}, t_1 t'_1 r'_1 r_2^2 e^{-i4\delta}, \dots$

如果薄膜足够大,则可认为反射光束数目趋于无穷,再经迭加后,光的反射率^{[6][9-10]}可以表示为:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta} \quad (3)$$

由于光是一种电磁波,它可以用电矢量 E 和磁矢量 H 来描述,如图2。在薄膜的光学性中,引入等效介质的导纳 $Y = H_0/E_0$ 。在单层薄膜的等效界面两侧的电场、磁场强度的切线分量是连续的,即: $E_0 = E'_2, H_0 = H'_2$,如图3所示。

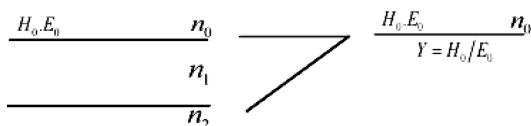


图3 单层薄膜的等效界面

$$\text{定义特殊矩阵} \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{n_1} \sin \delta \\ i n_1 \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_2 \end{bmatrix} \text{为}$$

基底和膜层组合,得出单层膜的反射率 R ^{[6][9-10]} 为:

$$R = \frac{(n_0 - n_2)^2 \cos^2 \delta + (n_0 n_2 / n_1 - n_1)^2 \sin^2 \delta}{(n_0 + n_2)^2 \cos^2 \delta + (n_0 n_2 / n_1 + n_1)^2 \sin^2 \delta} \quad (4)$$

2 光在半色调塑料印刷品中的传播路径

对于直接在塑料薄膜表面印刷油墨的印刷品来说,入射到印刷品表面上的光在塑料印刷品中的传播路径如图4所示,本文我们把光的传播路程^[8-10]大致分为三大段。

第一段路径是光在印刷品表面图文部分和空白部分上的传播。假设入射到印刷品表面上的光为正入射光,考虑到它们会在图文部分中油墨内部发生光的散射和吸收作用。因此,我们在塑料印刷品表面图文部分和空白部分采用 Kubelka-Munk 理论^[1]进行分析,如图5所示。

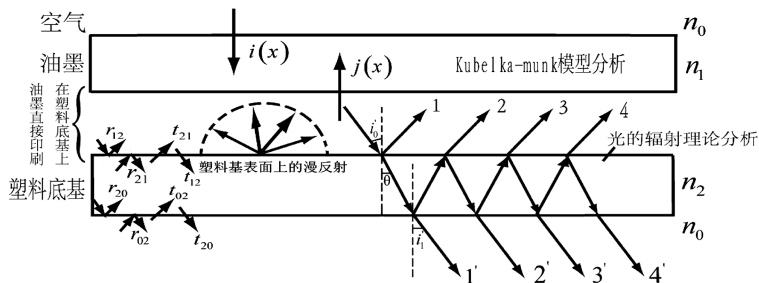


图 4 光在半色调塑料印刷品中的传播路径

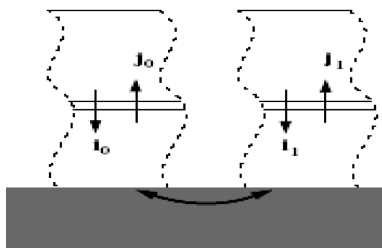


图 5 光在塑料印刷品表面上的传播

把 Kubelka-Munk 理论扩展到半色调塑料印刷品中可以得到以下的矩阵^[1]:

$$\begin{bmatrix} \frac{di_0(x)}{dx} \\ \frac{di_1(x)}{dx} \\ \frac{dj_0(x)}{dx} \\ \frac{dj_1(x)}{dx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_0+S_0 & 0 & -S_0 & 0 \\ 0 & K_1+S_1 & 0 & -S_1 \\ S_0 & 0 & -(K_0+S_0) & 0 \\ 0 & S_1 & 0 & -(K_1+S_1) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} i_0 \\ i_1 \\ j_0 \\ j_1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

式(5)中, i_0 和 i_1 分别代表空白部分和图文部分的向下光能流; j_0 和 j_1 分别代表空白部分和图文部分的向上光能流; K_0 和 K_1 分别代表空白部分和图文部分的吸收系数; S_0 和 S_1 分别代表空白部分和图文部分的散射系数^[5]。

第二段路径是光在油墨-塑料界面的传播。考虑到穿过油墨的光在油墨-塑料界面上会发生多重

内反射,因此本文采用 Saunderson 修正理论^[2]对在第一段路径所得到的 Kubelka-Munk 模型的矩阵加以修正,如图 6 所示。

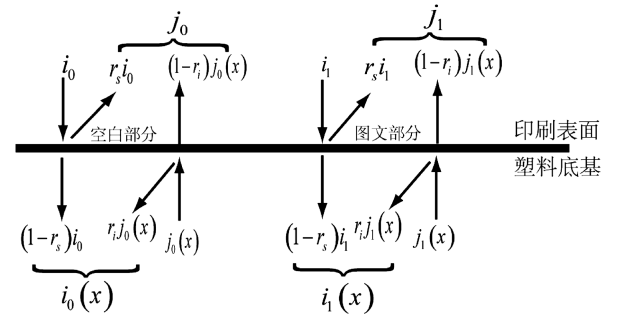


图 6 Saunderson 理论图

令从空气入射到印刷表面的光能流为 i ;从印刷表面出射到空气的光能流为 j ; r_i 为出射光能流 j 在空气-印刷表面内表面反射因子; r_s 为入射光能流 i 在空气-印刷表面外表面反射因子。根据 Judd 定律所知,反射因子 r_i 和 r_s 都是关于折射率 n_{01} 的函数^{[2][5]}。

图 6 中的光遵守能量守恒定律,考虑到光在界面处会发生多次内散射现象。因此,在空气-印刷表面界面处传递的光遵循入射光通量的守恒定律,得到 $i(x)$ 的方程,再联立从空气-印刷表面界面处出射光通量的守恒得到 j 的方程,最后得出方程组^[2]:

$$\begin{bmatrix} i_0 \\ i_1 \\ j_0 \\ j_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{1-r_s} & 0 & \frac{-r_i}{1-r_s} & 0 \\ 0 & \frac{1}{1-r_s} & 0 & \frac{-r_i}{1-r_s} \\ \frac{-r_s}{1-r_s} & 0 & 1-r_i \frac{r_i r_s}{1-r_s} & 0 \\ 0 & \frac{-r_s}{1-r_s} & 0 & 1-r_i \frac{r_i r_s}{1-r_s} \end{bmatrix} \cdot \exp \left\{ \begin{bmatrix} K_0+S_0 & 0 & -S_0 & 0 \\ 0 & K_1+S_1 & 0 & -S_1 \\ S_0 & 0 & -(K_0+S_0) & 0 \\ 0 & S_1 & 0 & -(K_1+S_1) \end{bmatrix} \cdot X \right\} \cdot \begin{bmatrix} i_0(0) \\ i_1(0) \\ j_0(0) \\ j_1(0) \end{bmatrix} \quad (6)$$

假设光子的交换仅仅发生在承印材料塑料底基上,即 $x=0$ 。这就意味着向下的光能流 $i_0(0)$ 、 $i_1(0)$

和塑料底基的反射率 ρ_p 决定着向上的光能流 $j_0(0)$ 和 $j_1(0)$, 则式(6)可以用 ρ_p 表示为:

$$\begin{bmatrix} i_0 \\ i_1 \\ j_0 \\ j_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{1-r_s} & 0 & \frac{-r_i}{1-r_s} & 0 \\ 0 & \frac{1}{1-r_s} & 0 & \frac{-r_i}{1-r_s} \\ \frac{-r_s}{1-r_s} & 0 & 1-r_i \frac{r_i r_s}{1-r_s} & 0 \\ 0 & \frac{-r_s}{1-r_s} & 0 & 1-r_i \frac{r_i r_s}{1-r_s} \end{bmatrix} \cdot \exp \left\{ \begin{bmatrix} K_0+S_0 & 0 & -S_0 & 0 \\ 0 & K_1+S_1 & 0 & -S_1 \\ S_0 & 0 & -(K_0+S_0) & 0 \\ 0 & S_1 & 0 & -(K_1+S_1) \end{bmatrix} \cdot X \right\} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{0,0} & \delta_{0,1} \\ 0 & 0 & \delta_{1,0} & \delta_{1,1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} i_0(0) \\ i_1(0) \\ \rho_p i_0(0) \\ \rho_p i_1(0) \end{bmatrix} \quad (7)$$

式(7)中三个矩阵分别为 Saunderson 校正矩阵, Kubelka-Munk 矩阵和光散射矩阵。

假设图文部分的面积为 a_s 和散射系数 $S_1=0$, 那么空白部分所对应的面积为 $1-a_s$ 和吸收系数 $K_0=0$ 。由于正入射到图文部分和空白部分的光强是相同的,则可以得出 $i_0=i_1=i$;同时还考虑到光在油墨内部会发生横向散射,根据反射定律可以得出塑料印刷品表面的反射系数^[9-10] $R_{\text{总}}$ 为:

$$R_{\text{总}} = \frac{j}{i} = r_s + \frac{\rho_p(1-r_s)(1-r_i)(1-a_s+a_s T)^2}{1-\rho_p r_i(1-a_s+a_s T^2)} \quad (8)$$

其中, T 为入射光通过油墨的透射率 ($T = \exp[-K_1 X]$)。

第三段路径是光在承印材料塑料薄膜中的传播。从印刷工艺角度出发,以塑料薄膜作为承印材料的印刷品在印刷前必须进行表面预处理,使其在印刷时能很好地吸附油墨,并且印后油墨层不与承印材料脱离。当穿过油墨的正入射光传播到塑料薄膜表面上时,它会在塑料薄膜的表面发生漫反射。同时,继续向前传播的光还会在塑料薄膜内部发生多重内反射^[9-10]。因此,本文利用多光束干涉理论

和多重反射理论来描述光在塑料底基中的传播过程,如图 7 所示。

由塑料薄膜的光学性质可以得出,塑料薄膜表面的总反射率^[8-9]为:

$$\rho_p = \frac{(n_1-n_0)^2 \cos^2 \delta + \left(\frac{n_1 n_0}{n_2} - n_2 \right)^2 \sin^2 \delta}{(n_1+n_0)^2 \cos^2 \delta + \left(\frac{n_1 n_0}{n_2} + n_2 \right)^2 \sin^2 \delta} \quad (9)$$

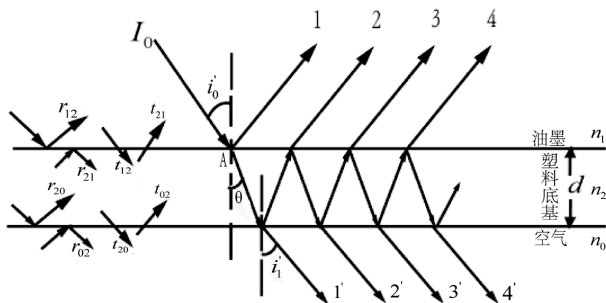


图 7 光在塑料薄膜内的多重内反射

根据光的干涉理论,我们把 $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos \theta$ 代入式(9)中,即可得出塑料薄膜表面总的反射率 ρ_p ^{[4][8-9]} 的另一种表示形式:

$$\rho_p = \frac{(n_1 - n_0)^2 \cos^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos \theta \right) + \left(\frac{n_1 n_0}{n_2} - n_2 \right)^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos \theta \right)}{(n_1 + n_0)^2 \cos^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos \theta \right) + \left(\frac{n_1 n_0}{n_2} + n_2 \right)^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos \theta \right)}$$

$$= \frac{n_2^2 (n_1 - n_0)^2 + (n_1 n_0 - n_2^2)^2 \tan^2 (2\pi n_2 d \cos \theta / \lambda)}{n_2^2 (n_1 + n_0)^2 + (n_1 n_0 + n_2^2)^2 \tan^2 (2\pi n_2 d \cos \theta / \lambda)} \quad (10)$$

联立式(10)和式(8),则整个半色调塑料印刷品表面的反射系数 $R_{\text{总}}$ 为:

$$R_{\text{总}} = \frac{[n_2^2 (n_1 + n_0)^2 + (n_1 n_0 + n_2^2)^2 \tan^2 (2\pi n_2 d \cos \theta / \lambda)] r_s + [n_2^2 (n_1 - n_0)^2 + (n_1 n_0 - n_2^2)^2 \tan^2 (2\pi n_2 d \cos \theta / \lambda)] (1 - r_s - r_i) (1 - a_s + a_s T^2)}{[n_2^2 (n_1 + n_0)^2 + (n_1 n_0 + n_2^2)^2 \tan^2 (2\pi n_2 d \cos \theta / \lambda)] - [n_2^2 (n_1 - n_0)^2 + (n_1 n_0 - n_2^2)^2 \tan^2 (2\pi n_2 d \cos \theta / \lambda)] r_i (1 - a_s + a_s T^2)} \quad (11)$$

4 印刷材料的光学性质对塑料印刷品色彩的影响

塑料印刷品的颜色,是指光线经塑料印刷品选择性吸收后,反射刺激到人眼,最后在人的头脑中所产生的色彩。在印刷生产控制过程中,人们一般采用密度测量仪来检测塑料印刷品颜色的特性:色强度、色相误差、饱和度和色效率^[11]。

联立色彩中的密度公式^[11] $D = \lg(1/R_{\text{总}})$ 和式(10),可得出塑料印刷品的颜色特性与印刷材料的光学性质之间的函数关系: $D \propto f(n_1, n_2, d, \theta)$ 。

经分析上述函数关系总结出印刷材料的光学性质对塑料印刷品色彩的影响如下:

(1) 油墨的光学性质。油墨中的颜料本身的分子结构及结晶构造影响颜料对光的反射、折射、吸收等作用;同一种颜料颗粒,颗粒越小,遮盖力越强;当颜料颗粒的粒径小于入射光波长之半时,颜料透明性会急剧增大,造成光学的选择性透过,将会导致颜料色相变异;油墨中颜料的含量高对光线的吸收能力加大,透明度下降;颜料及连结料折射率相近,光学折射角度小,油墨成透明趋势。反之,亦然。因此,油墨的光学性质影响印刷品油墨膜层的颜色特性,进而影响印刷品表面色彩的亮度。

(2) 塑料薄膜的光学性质。由于塑料薄膜的不同组成成分决定着塑料薄膜的不同光学性质,但是在同一塑料薄膜当中,它们主要受光的两种干涉影响:①当光在塑料薄膜内发生等厚干涉时,若 i_0 保持不变,光程差 δ 仅仅与塑料薄膜的厚度 d 有关,厚度不同会导致光的干涉条纹呈现线形或圆形;②当

光在塑料薄膜内发生等倾干涉时,光程差 $\delta = \delta(i_0)$ 是关于入射角 i_0 的函数,对于同一级条纹来说,它们具有相同的倾角。光的干涉条纹有明纹 $\delta(i_0) = k\lambda, k = 1, 2, 3 \dots$ 和暗纹 $\delta(i_0) = (2k+1)\lambda/2, k = 0, 1, 2 \dots$ 之分;亮纹会增加塑料印刷品表面光的总反射量,则 $R_{\text{总}}$ 增大,根据光密度公式得 D 值会随之降低,同时印刷品色调会变浅,即亮度升高,饱和度降低;暗纹会降低塑料印刷品表面光的总反射量,印刷品在此处区域色调会变暗淡。综上所述,干涉条纹的形状不同,塑料印刷品表面各个区域反射的光通量也不相同,随之它们会影响印刷品表面的颜色特性,进而也会改变人对塑料印刷品表面各个区域的色彩阶调产生的层次感和立体感。

4 总结

本文采用 Kubelka-Munk 理论, Saunderson 理论和辐射传递理论分析了印刷材料的光学性质对塑料印刷品色彩的影响,引入了光在印刷材料各层中传播的思想,并考虑光进入到油墨层中受到各组分的影响,以及光以电磁波的形式在塑料薄膜中传播,确定了光在塑料表面总的反射率,最终得出塑料印刷品色彩的预测模型。在此文中,我们没有考虑塑料印刷品中里面印刷工艺以及在彩色塑料底基上印刷图文,只是考虑油墨层与塑料底基层的光学性质对表面印刷出的塑料印刷品色彩的影响。新模型的建立对塑料印刷品色彩再现规律分析与印刷品质量检测系统的研制提供了理论依据。

(下转第 30 页)

氢氧化钠-硫脲体系对漂白蔗渣热磨机械浆 强度性能的影响研究

翟 睿¹ 王慧丽² 赵会芳¹ 周小凡³

(1. 浙江科技学院, 浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心, 浙江省农产品

化学与生物加工技术重点实验室, 浙江杭州, 310023;

2. 齐鲁工业大学制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室, 齐鲁工业大学, 山东济南, 250353;

3. 南京林业大学, 江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室, 江苏 南京, 210037)

摘 要 本论文通过单因素试验探究氢氧化钠-硫脲体系低温预处理对漂白蔗渣热磨机械浆强度性能的影响情况。经检测, 在用碱量 4%、浸渍时间 10min、浆浓 15%、处理时间 40min 的条件下, 制得预处理浆料的强度性能最佳。与原浆相比, 其抗张指数提高 71.7%、耐破指数提高 86.3%、松厚度降低 4.8%, 但耐折度变化不明显。

关键词 氢氧化钠-硫脲体系; 蔗渣; 漂白热磨机械浆; 成纸强度

与化学浆相比, 高得率浆拥有得率高、污染低、松厚度高^[1]等优势, 而为缓解木材资源紧缺的压力, 对制浆造纸工业而言, 提高高得率浆的利用率是最为有效的方法之一^[2]。

尽管高得率浆拥有上述优势, 但其缺点也很明显, 如磨浆能耗高、漂白性能差、成纸强度差^[3,4]等, 而磨浆能耗和成纸强度是制约高得率浆发展的关键因素, 因此若要拓宽高得率浆的适用领域, 提高其和化学浆的配抄比例, 则需有效改善其强度性能。

氢氧化钠-硫脲体系^[5,6]是用于在低温条件下溶解纤维素(多用棉短绒)制备纤维素功能材料的绿色溶剂, 但利用该体系处理高得率浆进而改善其成纸强度性能这一方向几乎未见报道。鉴于上述分析, 在本论文中, 笔者利用氢氧化钠-硫脲体系处理蔗渣漂白热磨机械浆以改善其强度性能, 用单因素试验探究最佳处理工艺, 并表征纤维微观性能的变化情况。

作者简介: 翟睿, 男, 讲师; 研究方向: 木质纤维素纤维性能及生物质转化。E-mail: zhairui860916@sina.com

基金项目: 制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金(KF201718)、2017 年度省级重点研发计划项目(2017C03045)。

1 实验

1.1 实验原料

将除髓蔗渣(产自广西)用约 40℃ 的清水浸泡 24h, 完成后将其预热至 110℃ 并在该温度条件下停留 10min, 随后立即利用实验室小型磨浆机将其磨解成粗浆, 将粗浆充分疏解后用缝筛充分筛选得到细浆(TMP), 将细浆用一段碱性过氧化氢漂白(H_2O_2 用量 5%、漂白时间 90min、纤维浓度 20%、漂白温度 75℃、碱比 0.25、 $MgSO_4$ 用量 0.5%、 Na_2SiO_3 用量 3%、DTPA 用量 0.3%), 漂白后纤维(BTMP)在 3% 的纤维浓度以及 90℃ 的温度条件下电动搅拌 30min 以消除其潜态^[7], 完成后离心甩干, 搓散后平衡水分 72h, 测定固含量备用。

按 9.5 : 4.5 : 86(氢氧化钠 : 硫脲 : 水)的质量比^[8]将氢氧化钠和硫脲配制成水溶液, 搅拌均匀后室温密封, 静置使其浓度稳定。

1.2 实验步骤

取漂白湿浆, 加入氢氧化钠-硫脲水溶液, 密封后室温浸渍并不时搓揉使药液和纤维混合均匀, 随后转移至 -8℃^[8] 的冷冻室中静置, 完成后取出, 将

浆料洗净,测定固含量,测定叩解度后按 60g/m² 的定量抄片,随后按标准方法^[9] 测定其抗张指数、耐破指数、耐折度和松厚度,比较后得到最佳处理工艺条件,同时测定消潜后原浆的相关性能进行对比,考察该溶剂的处理效果。

取原浆和最佳工艺条件下制得的浆料(均未消潜),一部分用于纤维质量分析检测,余下的组分冷

冻干燥,经充分粉碎后取大于 100 目的纤维粉末进行 XRD 和有机元素分析检测。

2 结果与讨论

2.1 用碱量对 BTMP 强度性能的影响
影响情况如表 1 所示:

表 1 用碱量的影响

用碱量 (%)	抗张指数 (N · m · g ⁻¹)	耐破指数 (kPa · m ² · g ⁻¹)	耐折度 (次)	松厚度 (cm ³ · g ⁻¹)	叩解度 (°SR)
3	15.66	0.84	4	2.66	14
4	18.71	1.02	5	2.61	15
5	17.54	0.96	5	2.62	16
6	16.25	0.87	5	2.64	14

可以看出,随着用碱量的增加(浸渍时间 15min、浆浓 15%、处理时间 50min),纤维成纸强度先增加后减小,松厚度先减小后增加,但耐折度没有明显变化;而用碱量高于 4%时,成纸强度降低,松厚度增加,耐折度仍然没有明显变化。

在处理过程中,纤维中的木质素会由于氢氧化钠的作用而被脱除,一般而言,在其它条件相当的前提下,木质素含量越高,纤维脆性越高,单根纤维强度越差,因此木质素的脱除有利于 BTMP 单根纤维强度的改善;此外部分木质素存在于纤维表面,会屏蔽部分纤维素和半纤维素,进而造成纤维表面游离羟基含量以及纤维结合点数量的降低,最终导致纤维结合强度的降低,因此木质素的脱除有利于纤维结合强度的提高;氢氧化钠可润胀纤维,增加纤维的体积以及柔软度,而在纤维得到一定程度的润胀后,硫脲可渗入纤维内部进而进一步软化纤维,增加纤维韧性(在木材加工过程中,胺类物质,如液氨、乙二胺等,可用于软化木材而将其加工成各种产品),随着纤维韧性的增加,单根纤维强度得到改善;纤维

成纸强度主要取决于纤维结合强度和单根纤维强度^[10],因此处理后 BTMP 成纸强度提高;一般而言,随着纤维结合强度的提高,纤维结合变得紧密,间距减小,因此松厚度降低;尽管处理后纤维脆性降低,但由于处理条件远远不满足大量脱除组分的要求^[11],因此其脆性仍然远高于化学浆纤维,纤维依然很挺硬,进而导致耐折度没有明显变化。

当用碱量过高时,木质素脱除率提高,纤维润胀度和软化程度提高,单根纤维强度得到进一步改善,但此时半纤维素的脱除率也会显著增加,这会导致纤维素中聚糖含量和纤维中羟基含量的降低,进而使得纤维结合点的数量减少,最终导致纤维结合强度的下降,由于此时仍然远不满足大量脱除组分的要求,单根纤维强度的增幅有限,因此成纸强度降低,松厚度增加,耐折度没有明显变化。综合上述分析,选择 4%的用碱量作为最佳工艺。

2.2 浸渍时间对 BTMP 强度性能的影响
影响情况如表 2 所示:

表 2 浸渍时间的影响

浸渍时间 (min)	抗张指数 (N · m · g ⁻¹)	耐破指数 (kPa · m ² · g ⁻¹)	耐折度 (次)	松厚度 (cm ³ · g ⁻¹)	叩解度 (°SR)
5	17.43	0.95	4	2.63	15
10	19.11	1.04	5	2.59	16
15	18.64	1.01	5	2.60	15
20	17.96	0.97	5	2.62	17

可以看出,随着浸渍时间的增加(用碱量 4%、浆浓 15%、处理时间 50min),纤维成纸强度先增加后减小,松厚度先减小后增加,但耐折度没有明显变化;而浸渍时间长于 10min 时,成纸强度降低,松厚度增加,耐折度仍然没有明显变化。

浸渍过程中,药液逐渐被纤维吸收,促使后续的处理有效进行。在浸渍初期,纤维内外药液的浓度差最大,渗透速率最快,成纸强度得到显著改善;但

到了某一时间段,纤维对药液的吸收达到饱和状态,内外药液的浓度差趋向于 0,此时应立即停止浸渍而转入下一步的处理,否则纤维在氢氧化钠-硫脲体系中处理的总时间变长,会导致纤维化学组分的损失进而使得纤维成纸强度降低。综合上述分析,选择 10min 的浸渍时间作为最佳工艺。

2.3 浆浓对 BTMP 强度性能的影响

影响情况如表 3 所示:

表 3 浆浓的影响

浆浓 (%)	抗张指数 (N · m · g ⁻¹)	耐破指数 (kPa · m ² · g ⁻¹)	耐折度 (次)	松厚度 (cm ³ · g ⁻¹)	叩解度 (°SR)
10	16.58	0.79	4	2.64	17
15	19.06	1.05	5	2.60	15
20	18.12	0.97	5	2.62	15
25	17.15	0.86	5	2.63	16

可以看出,随着浆浓的增加(用碱量 4%、浸渍时间 10min、处理时间 50min),纤维成纸强度先增加后减小,松厚度先减小后增加,但耐折度没有明显变化;而浆浓高于 15%时,成纸强度降低,松厚度增加,耐折度仍然没有明显变化。

随着浆浓的增加,体系中的碱浓增加(和用碱量的影响类似),木质素脱除率增加,纤维润胀度提

高,进而使得单根纤维强度和纤维结合强度增加,最终促进 BTMP 成纸强度的改善;但浆浓过高时,体系中碱浓偏高,因此半纤维素和纤维中羟基的含量降低,导致纤维结合强度以及成纸强度的下降。综合上述分析,选择 15%的浆浓作为最佳工艺。

2.4 处理时间对 BTMP 强度性能的影响

影响情况如表 4 所示:

表 4 处理时间的影响

处理时间 (min)	抗张指数 (N · m · g ⁻¹)	耐破指数 (kPa · m ² · g ⁻¹)	耐折度 (次)	松厚度 (cm ³ · g ⁻¹)	叩解度 (°SR)
30	18.12	0.89	4	2.63	18
40	19.81	1.07	5	2.58	16
50	19.04	1.02	5	2.59	17
60	18.33	0.94	4	2.61	16

可以看出,随着处理时间(冷冻时间)的增加(用碱量 4%、浸渍时间 10min、浆浓 15%),纤维成纸强度先增加后减小,松厚度先减小后增加,但耐折度没有明显变化;而处理时间长于 40min 时,成纸强度降低,松厚度增加,耐折度仍然没有明显变化。

随着处理时间的增加,氢氧化钠-硫脲体系对纤维的处理效果逐渐得以呈现,纤维的润胀软化度逐渐提高,同时组分脱除率增加,因此单根纤维强度和纤维结合强度逐渐提高,最终使得纤维成纸强度得以有效改善;但处理时间过长时,尽管氢氧化钠不

断被消耗,其浓度逐渐降低,但体系仍然呈强碱性,此时纤维在强碱性溶液中的总时间偏长,不利于纤维强度的维持。综合上述分析,选择 40min 的处理时间作为最佳工艺。

2.5 成纸强度和纤维质量比较

处理前后 BTMP 成纸强度和纤维质量如表 5 所示。

可以看出,在叩解度相当时,处理后纤维的抗张指数和耐破指数增幅明显,同时松厚度有所降低,这均是由于氢氧化钠-硫脲体系对纤维组分的脱除以

及纤维润胀使得即单根纤维强度和纤维结合强度的提升而导致,但由于处理后纤维中木质素含量依然很高,纤维脆性仍然远高于化学浆,因此耐折度没有明显变化。

表 5 成纸强度和纤维质量分析

	未处理 BTMP	处理后 BTMP
叩解度(°SR)	16	16
抗张指数($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)	11.54	19.81
耐破指数($\text{kPa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.574	1.07
耐折度(次)	3	5
松厚度($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	2.71	2.58
纤维长度(mm)	0.672	0.655
纤维宽度(μm)	27.2	29.4
扭结纤维比例(%)	26.6	26.3
卷曲纤维比例(%)	9.4	9.6
细小纤维含量(%)	30.5	34.3

由于组分的脱除,处理后 BTMP 的纤维长度降低,但由于脱除率低,因此长度的降幅并不明显;碱溶液可以润胀纤维,而随着润胀度的提高,纤维孔径变大,宽度增加,且幅度大于纤维长度的变化幅度;BTMP 属于高得率浆,高得率浆主要依靠磨浆机的机械作用而制备,在磨浆机磨盘转动的过程中,纤维由于旋转的应力作用而出现扭结和卷曲,因此高得率浆中扭结纤维和卷曲纤维的比例高于化学浆,这也是高得率浆在抄造前需要消潜处理(低浆浓和高温条件下的搅拌处理)的原因所在,但本论文中氢氧化钠-硫脲体系对纤维的处理在低温条件下进行,同时纤维浓度高,因此纤维扭结和卷曲的形态依然存在,不会出现很明显的变化,这也导致处理前后 BTMP 中扭结纤维和卷曲纤维的比例变化不明显;由于纤维组分的脱除,部分粗纤维转化为细纤维,同时纤维表面有部分纤维碎片剥落,这些纤维同样属于细小纤维的范畴,一般被称为“二次细小纤维”^[10],该作用和打浆较为类似^[12],因此处理后 BTMP 中细小纤维含量增加,而该因素同样有利于纤维成纸强度的改善^[13]。

2.6 元素分析

处理前后 BTMP 的有机元素分析如表 6 所示:

表 6 有机元素分析

	未处理 BTMP	处理后 BTMP
C(%)	45.33	44.91
H(%)	6.25	6.32
O(%)	45.95	46.81
N(%)	1.48	0.85

可以看出,处理前后纤维中碳、氢、氧三种元素的质量比大致相当。BTMP 主要由木质素、纤维素和半纤维素组成,由于这三种高分子中碳、氢、氧三种元素的质量比存在十分明显的差异^[14],任何一种物质的大量脱除都会导致质量比发生显著变化,因此可以推断,在氢氧化钠-硫脲体系的处理过程中,这三种高分子的降解幅度相当,且脱除率均很低;氮元素含量的降幅相对明显,而氮元素存在于有机抽提物中,这表明在处理过程中有机抽提物得到了更为充分的脱除,由于有机抽提物可以和造纸工段所使用的化学品发生反应而生成胶黏物,而胶黏物会造成黏网黏缸等现象,进而增加纸病出现的几率^[15],因此可以推断,处理后 BTMP 的造纸适性更好。

3 结论

(1)利用氢氧化钠-硫脲体系改善漂白蔗渣热磨机械浆成纸强度性能的最佳工艺为:用碱量 4%、浸渍时间 10min、浆浓 15%、处理时间 40min(处理温度-8℃);

(2)和未处理原浆相比,最佳工艺条件下处理后纤维成纸的抗张指数提高 71.7%、耐破指数提高 86.3%、松厚度降低 4.8%,但耐折度无明显变化。

致谢

笔者感谢制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金资助(KF201718)和 2017 年度省级重点研发计划项目(2017C03045)对本论文大力支持。

参考文献

[1]洪露露,刘文波.典型高得率化学机械浆论述[J].华东纸业,2009,40(1):4-11.

- [2] Liu YY, Liu MR, Li HL, et al. Characteristics of high yield pulp fiber by xylanase treatment[J]. Cellulose, 2016, 23(5):3281-3289.
- [3] Yang QF, Zhan HY, Wang SF, et al. Modification of eucalyptus CTMP fibres with white-rot fungus trametes hirsute-Effects on fibre morphology and paper physical strengths[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17):8118-8124.
- [4] Ma P, Zhai HM, Law K, et al. Influences of integrated TEMPO-mediated oxidation and recycling on the properties of TMP fibers[J]. BioResources, 2012, 7(2):2260-2271.
- [5] Weng LH, Zhang LN, Ruan D, et al. Thermal gelation of cellulose in a NaOH/thiourea aqueous solution[J]. Langmuir, 2004, 20(6):2086-2093.
- [6] Zhang LN, Ruan D, Gao SJ. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2002, 40(14):1521-1529.
- [7] 詹怀宇. 制浆原理与工程[M]. 中国轻工业出版社, 北京, 2008.
- [8] Ruan D, Zhang LN, Mao Y, et al. Microporous membranes prepared from cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 241(2):265-274.
- [9] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 中国轻工业出版社, 北京, 2006.
- [10] 何北海. 造纸原理与工程[M]. 中国轻工业出版社, 北京, 2010.
- [11] Zhai HM, Lee ZZ. Ultrastructure and topochemistry of delignification in alkaline pulping of wheat straw[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1989, 9(5):387-406.
- [12] 马朴. 热磨机械浆 TEMPO 介质体系氧化及阳离子化的工艺及机理研究[D]. 南京林业大学, 2012.
- [13] Sain M, Li H J. Enhancement of strength properties of mechanical pulp[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2002, 22(4):187-197.
- [14] 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 中国轻工业出版社, 北京, 2008.
- [15] 陈嘉川, 刘温霞, 杨桂花等. 造纸植物资源化学[M]. 科学出版社, 北京, 2012.

(上接第 25 页)

参 考 文 献

- [1] P.Kubelka.Munk F.Ein beitrage zur optik der farbanstriche, zeits[J].F.Techn.Physik, 1931,12: 593-601.
- [2] J.L.Saunderson. Calculation of the Color Pigmented Plastics [J]. J.Opt.Soc.Am, 1942,32(9): 727-736.
- [3] Williams F C, Clapper F R.Multiple Internal Reflections in-Photographic Color Prints[J].Journal of the Optical Society of America,1953,43:595-457.
- [4] Patrick Emmel, Roger David Hersch. a unified model for color prediction of halftoned prints[J]. journal of imaging science and technology, 2000,44(4): 351-359.
- [5] L. Yang, B. Kruse, Revised Kubelka - Munk theory I. Theory and applications[J]. J.Opt.Soc.Am.,2004,21(9): 1933-1941.
- [6] 章志鸣, 沈元华, 陈惠芬. 光学[M]. 高等教育出版社, 2000.
- [7] 刘振, 张逸新, 臧冬娟. 塑料包装印刷品色彩再现规律研究[J]. 包装工程, 2007, (05):18-20.
- [8] 齐晓堃, 周文华, 杨永刚. 印刷材料及适性[M]. 印刷工业出版社, 2008.
- [9] 何伟德. 塑料印刷技术[M]. 浙江科学技术出版社, 1994.
- [10] 徐艳芳, 黄敏, 刘浩学. 印刷应用光学[M]. 北京: 印刷工业出版社. 2007.
- [11] 胡成发. 印刷色彩与色度学[M]. 北京: 印刷工业出版社, 1993.

废水深度处理反应器混合单元水力特征研究

盘爱享^{1,2} 施英乔² 张华兰^{1,2} 丁来保^{1,2} 田庆文² 房桂干^{2*}

(1.中国林业科学研究院林业新技术研究所,香山路北京,100091;

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)

摘要 采用脉冲示踪剂法研究了作为废水深度处理反应器的三种内部混合单元(气混单元、折流板单元和气混叠加折流板单元)的水力特征,结果显示:气混单元搅动剧烈,流体混合充分;完全混合反应器串联数 N 从 1.230 到 1.808,反应器水力流态偏向全混流。0.60L/min 和 0.06L/min 的悬殊气量对比说明小气量也能保证混合效果。使用反应器折流板单元,完全混合反应器由串联数 N 从 3.311 到 3.776,反应器水力流态偏向平推流。气混叠加折流板单元的水力流态介于单独气混和单独折流板之间,其水力流态更偏向于全混流, N 比气混单元明显增加。

关键词 深度处理反应器;水力特征;气混;折流板

随着国家对环保的日益重视,废水排放标准的日益严格,单纯采用物化+生化二级处理的方法很难达到标准排放,废水的深度处理技术方兴未艾^[1]。

对于以氧化或混凝为主的废水深度处理反应器(以后简称 AT 反应器)而言,反应器中流体流动状况严重影响药液混合和反应速率,其原因是不同流动状况使反应物料在反应器内停留时间不同、混合状况不同,从而造成反应的局部环境不同,因此研究反应器中的流体流动模型是反应器选型、设计和优化的基础^[2]。搅拌器是比较常用的混合设备,然而其主要用于池体的搅拌混合,而且水力流态偏全混流,反应推动力更小^[3],并且很难与诸如超声、非均化催化等技术耦合,因此本文选取气混、折流板和气混叠加折流板三种反应器混合单元(分别记为 AS、BS 和 ABS)作为研究对象,应用脉冲示踪剂法

研究其水力特征,为进一步 AT 反应器的设计提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

反渗透水(RO 水),电导率为 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$

KCl 溶液, 2 mol/L

H_2O_2 :市售, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标定浓度为 165.13g/L,经稀释至 1.0%

H_2SO_4 :分析纯,稀释至 20%

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:分析纯,配制成 2.25% 质量浓度。以下简称 Fe^{2+}

NaOH:分析纯,配制成 10% 质量浓度

PAM(聚丙烯酰胺):阴离子型,0.1%

T09-1S 恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司

pH:METTLER TOLEDO 实验室 pH 计

色度:SD9011 色度仪

笔记本电脑,预装数据采集软件 REXDC 1.1 REX Data Collector

ALITEA-XV 微型蠕动泵;

流量曲线为: $Y = 1.3631X - 0.7803$

Y ——蠕动泵流量, mL/min

作者简介:盘爱享,男,高级工程师,博士,主要从事环境保护技术研究和环境工程设计。E-mail: aixiangpan@163.com

*** 通讯作者:**房桂干,男,研究员,博士生导师,主要从事制浆、造纸及水污染控制技术研究;E-mail: fangguigan@icifp.cn

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CAFYBB2016SY029)

X——蠕动泵开度, %

雷磁电导率仪, 型号 DDSJ-318

湿式气体流量计, 型号 LML-1

1.2 实验装置与分析方法

实验装置如图 1 所示, RO 水经蠕动泵精确计量后连续不断经过 AS, 待系统稳定后快速注入 1mL

示踪剂(2 mol/L KCl 溶液), 10 秒内注完, 出水立即由电导率仪连续测量, 电导率读数由采集软件按一定时间间隔采集后贮存。通过调节空气旋塞阀调节气混风量大小, 并由气体流量计检测。待完成实验后再进行 BS 和 ABS 的实验。

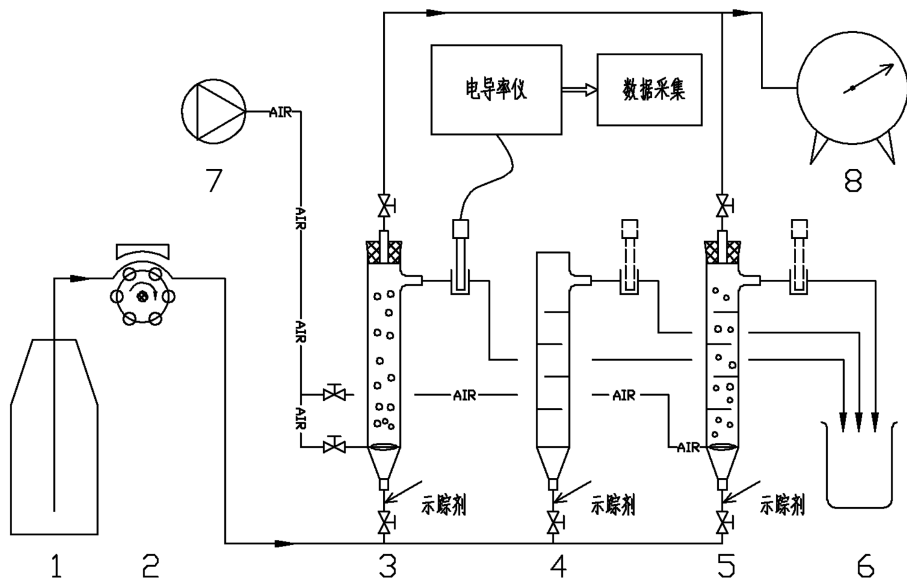


图 1 实验装置流程简图

1—RO 水贮瓶 2—蠕动泵 3—AS 4—BS 5—ABS 6—出水瓶 7—鼓风机 8—气体流量计

气混单元(AS)参数: $\Phi 39 \times 195$ (带橡胶塞), 有效容积 250mL

折流板单元(BS)参数: $\Phi 39 \times 195$, 折流板圆缺率 0.35, 间距 39mm, 有效容积 225mL

气混叠加折流板单元(ABS)参数: $\Phi 39 \times 195$ (带橡胶塞), 折流板圆缺率 0.35, 间距 39mm, 有效容积 225ml

通过检测反应器内水力停留时间分布(RTD)曲线研究反应器流态特征。测得示踪剂随时间的变化曲线, 即 $c-t$ 曲线, 在此基础上计算描述流态特征的停留时间分布函数 $E(t)$, 并计算 $E(t)$ 的数学期望(即实际水力停留时间)、无因次方差及完全混合池串联数 N , 用单参数多釜串联模型定量分析反应器的流态特征^[4]。由于出流的示踪剂浓度、电导率二者成线性关系, 因此, 记录的电导率-时间曲线相当于示踪剂浓度随时间变化的 RTD 曲线。

停留时间分布密度:

$$E(t_i) = \frac{C(t_i)}{\sum_i C(t_i) \Delta t_i}$$

其数学期望(平均停留时间)

$$t_m = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} t_i E(t_i) \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{\infty} E(t_i) \Delta t_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} t_i C(t_i) \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{\infty} C(t_i) \Delta t_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} t_i C(t_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} C(t_i)} (\Delta t$$

相同时)

方差, 即偏离均值的程度, 是 $E(t)$ 对平均停留时间的二次矩。

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (t_i - t_m)^2 E(t_i) \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{\infty} E(t_i) \Delta t_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} t_i^2 E(t_i) \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{\infty} E(t_i) \Delta t_i} - t_m^2$$

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} t_i^2 C(t_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} C(t_i)} - t_m^2 [\text{min}^2]$$

为消除使用不同时间单位带来的不便, 采用对比时间

$$\theta = \frac{t}{t_m} (\text{无因次})$$

用对比时间表示的方差(无因次方差)

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\int_0^{\infty} (\theta-1)^2 E(\theta) d\theta}{\int_0^{\infty} E(\theta) d\theta} = \frac{\int_0^{\infty} (\theta-1)^2 E(\theta) d\theta}{\int_0^{\infty} \theta^2 E(\theta) d\theta - 1}$$
$$\sigma_{\theta}^2 = \int_0^{\infty} \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 t_m E(t) d\left(\frac{t}{t_m}\right) - \left(\frac{t_m}{t_m}\right)^2$$
$$= \frac{1}{t_m^2} [\int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - t_m^2] = \frac{\sigma_t^2}{t_m^2} \text{ (无因次)}$$

多釜串联模型其完全混合反应器串联数(以后简称串联数),表示用 N 个串联完全混合反应器来模拟一个实际反应器的混合流态,N 为 1 时为完全混合流态,N 趋向∞ 于时则为平推流流态^[5]。

实验条件如下:

AS,两种气混气量分别为:0.60L/min 和 0.06L/min,3 个上流速度,实验时间为停留时间的 6 倍,取样间隔 20s;BS,3 个上流速度,实验时间为停留时间的 6 倍,取样间隔 20s;ABS,气混气量为: 0.06L/min,3 个上流速度,实验时间为停留时间的 6 倍,取样间隔 20s;

1.3 验证实验

COD_{Cr}测定采用重铬酸钾法(GB 11914—89)。

2 结果与讨论

2.1 AS 水力特征

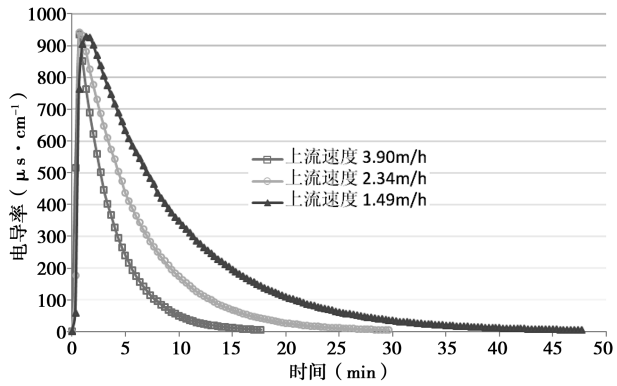


图 2 AS 在气量 0.60L/min 示踪剂历时曲线

从图 2 可以看出,气量 0.60L/min 时出流的示踪剂浓度迅速达到峰值,且曲线无杂峰出现,可以说明该气量下搅拌混合迅速;示踪剂峰值的浓度随上升流速的降低变化很小,说明此时气量条件下上升

流速对水力流态影响不大,气量起关键作用。从图 3 可以看出,气量 0.06L/min 时出流的示踪剂浓度也能快速达到峰值,且曲线无杂峰出现,可以说明该气量下搅拌混合仍起主要作用;与气量 0.60L/min 条件下横向对比,其峰值浓度明显降低,出峰时间明显推后,并且图形稍对称。

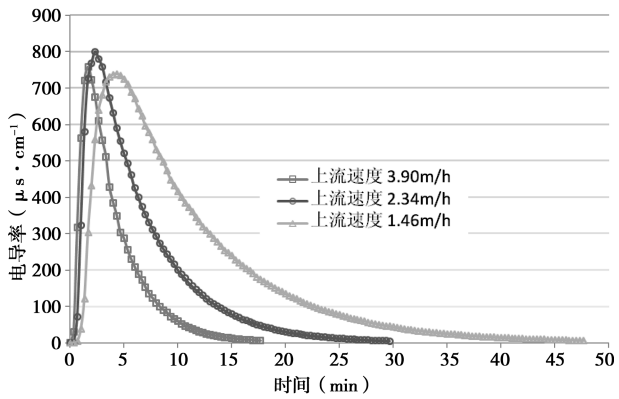


图 3 AS 在气量 0.06L/min 示踪剂历时曲线

2.2 AS 水力特征归一化处理结果

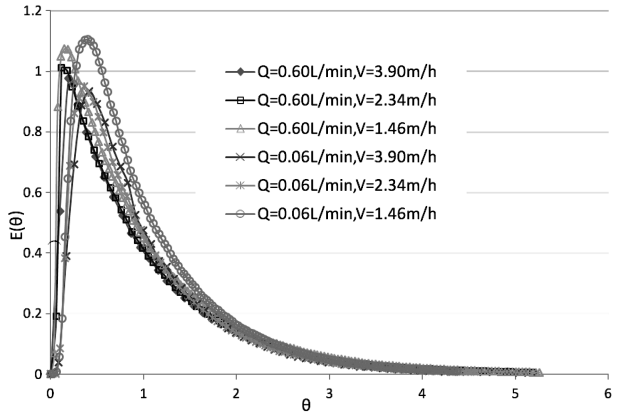


图 4 AS 归一化示踪剂历时曲线

从图 4 可以看出,在 0.60L/min 的气混气量下出峰时间比 0.06L/min 的气量下前移,说明大气量下搅动效果更剧烈,混合更充分,但同时也可以看出,0.60/0.06=10,在如此悬殊的气量下,其示踪剂历时曲线也相差不大,可以说明作为气混反应器单元,小气量也能保证混合效果,在无其它要求情况下,可以不需要耗费大量的曝气动能。从表 1 可以看出,串联数 N 从 1.230 到 1.808 不等,反应流态偏全混流,全混流态可使得反应器抗负荷冲击性较好。气量大混流程度更大,相同气量下,N 值随上升流速的降低而减少,反应器混合流态逐渐更趋向全混。

表 1 AS 脉冲示踪试验结果

编号	混合单元 型式	气量 (L · min ⁻¹)	上流速度 (m · h ⁻¹)	理论停留时间 min	实际停留时间 min	σ_{θ}^1	N
1	AS	0.69	3.90	3	3.46	0.763	1.310
2		0.69	2.34	5	5.72	0.785	1.273
3		0.69	1.46	8	9.06	0.813	1.230
4		0.06	3.90	3	4.01	0.553	1.808
5		0.06	2.34	5	6.50	0.593	1.686
6		0.06	1.46	8	10.91	0.572	1.748

2.3 BS 水力特征

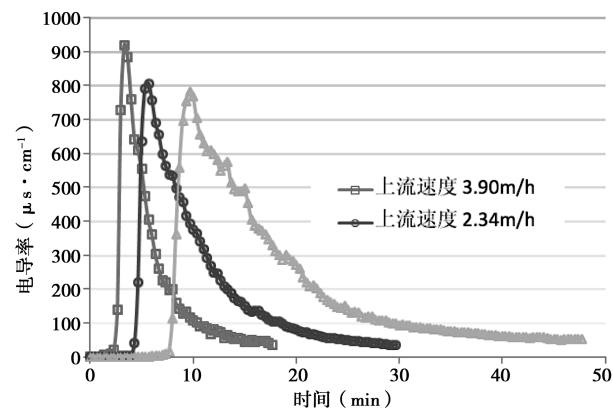


图 5 BS 示踪剂历时曲线

从图 5 可以看出曲线呈正偏态分布,且不对称;各上升流速的曲线均存在明显的拖尾现象,表明反应器存在死区;示踪剂峰值的浓度随上升流速的降低而降低;上升流速 1.46m/h 时曲线的右峰均存在折线现象,说明水力流态存在局部内循环现象。

2.4 ABS 水力特征

由前述实验可知,气混气量大小对混合效果影响不大,因此在 ABS 的实验中选用小气量 0.06 L/min。

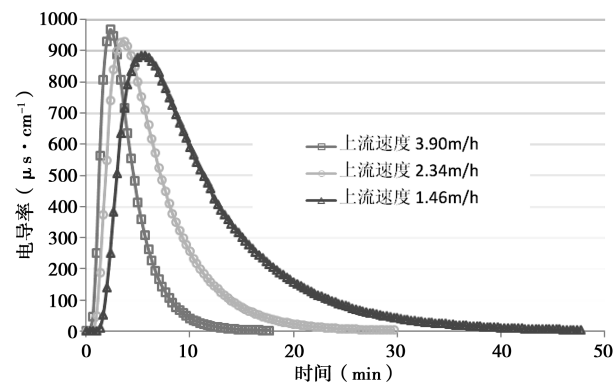


图 6 ABS 示踪剂历时曲线

从图 6 可以看出曲线呈正偏态分布,且不对称;图形相对 AS 出峰时间推迟,相对于 BS,无折线小单峰现象。

2.5 归一化处理水力特征对比

从图 7 可以看出,BS 示踪剂历时曲线高窄而有气混的反应器单元示踪剂历时曲线图矮宽,可见 BS 水力流态偏于推流而 AS 和 ABS 偏于全混。从表 2 可以看出:BS 的串联数 N 从 3.311 到 3.776 不等,反应器混合流态偏向平推流。根据反应器理论^[3], $x_A = 1 - \left(\frac{1}{1 + k\tau} \right)^N$,串联数越多,转化率越高,因此推流比混合流的反应效率更高,达到同样的效果时,推流所需的反应器体积小。综合表 1 表 2,ABS 的串联数从 2.226 到 2.829,介于 AS 和 BS 之间,随上流速度降低而减少。实际水力停留时间均大于理论水力停留时间,可能为反应器有死区滞留,偏差最大的为上升流速 1.46m/h 的折流板反应器,实际水力停留时间超过理论水力停留时间 1.3 倍。

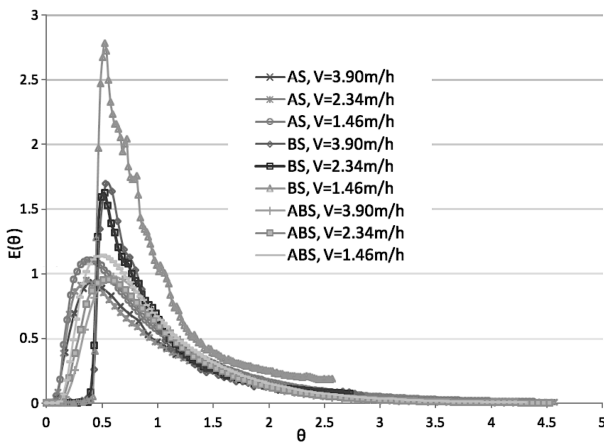


图 7 归一化处理水力特征对比

表 2 BS 及 ABS 脉冲示踪试验结果

编号	混合单元 型式	气量 (L · min ⁻¹)	上流速度 (m · h ⁻¹)	理论停留 时间/min	实际停留 时间/min	σ ^θ	N
4	BS	0	3.90	3	6.25	0.302	3.311
		0	2.34	5	10.87	0.277	3.606
		0	1.46	8	18.55	0.265	3.776
	ABS	0.06	3.90	3	3.89	0.353	2.829
		0.06	2.34	5	6.56	0.416	2.401
		0.06	1.46	8	11.08	0.449	2.226

2.6 处理效果实验研究

使用三种内件分别组成反应器,另外 AS 出水进入 BS 组成组合反应器 (AS+BS),此四种反应器作 Fenton 反应试验研究,原水来自某纸厂生化出水,COD_{Cr}⁶ 为 380.0mg/L,原水预先用 H₂SO₄ 调节好 pH 值 6.00,经蠕动泵计量后与同样经蠕动泵计量过的 FeSO₄ · 7H₂O (记为 Fe²⁺) 和 H₂O₂ 在管道中混合进入反应器,Fe²⁺ 投加量为 3.24m mol/L,H₂O₂/ Fe²⁺ = 1,出水按 1mg/L 的量加入 PAM 溶液絮凝沉淀,上清液测 COD_{Cr}。实验结果见图 8。

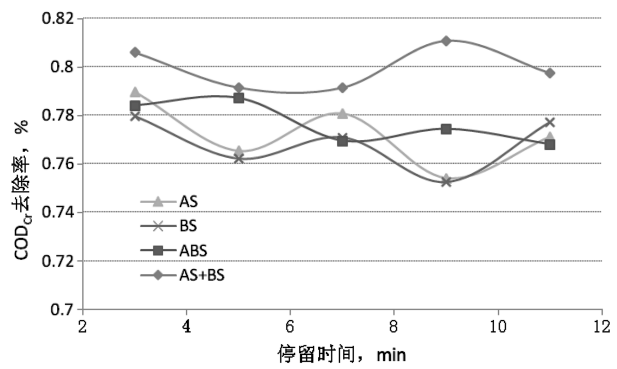


图 8 四种反应器不同停留时间与 COD_{Cr}去除率的关系

从图 8 中可以看出,ABS 的处理效果略优于 AS 和 BS,而 AS 的效果又略优于 BS。AS+BS 的效果最好,最高 COD_{Cr} 去除率达到了 81.1%,出水 COD_{Cr} 为 71.87mg/L。因此采用先气混后折流的组合方式可以发挥折流串联数高的优势,促进反应效率。同时从图 8 也可以看出,停留时间对 COD_{Cr} 去除率的影响规律不明显,因此对于造纸废水 Fenton 反应,停留时间对于 COD_{Cr} 去除率的影响要弱于其他因素。此次实验加药量偏少,整体 COD_{Cr} 去除率偏低,但均能满足 GB 3544-2008 的排放要求。

3 结论

- (1)使用 AS 时搅拌混合迅速,上流速度对示踪剂峰值影响不大,气量起关键作用;小气量也能保证混合效果,在无其它要求情况下,可以不需要耗费大量的曝气动能。完全混合反应器串联数 N 从 1.230 到 1.808 不等,反应器混合流态偏向全混。
- (2)使用 BS 时示踪剂曲线呈正偏态分布,且不对称,各上升流速的曲线均存在明显的拖尾现象,说明反应器存在死区。完全混合反应器串联数 N 从 3.311 到 3.776 不等,反应器混合流态偏向推流。
- (3)ABS 水力流态介于 AS 和 BS 之间,其水力流态更偏向于全混流,串联数 N 比 AS 明显增加。
- (4)如采用组合型反应器混合单元,前端采用 AS 可使流态接近全混流使得反应器抗负荷冲击性较好,后端使用 BS 可使反应器整体流态趋于推流,反应效率更高。

参 考 文 献

[1] 盘爱享,施英乔,房桂干,等.深度处理反应器处理化机浆生化废水实验研究.造纸科学与技术[J],2012,33(5): 88-92.

[2] 范奎,敬世平. A²/O 工艺反应器水力流态研究.工业用水与废水[J],2012,43(4):40-43.

[3] 朱炳辰. 化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,2007:90-93.

[4] 窦月芹,吕锡武,徐洪斌.六箱一体式反应器水力流态及其脱氮除磷性能[J].水处理技术,2007,33(2):60-63]

[5] 李绍芬.反应工程[M].北京:化学工业出版社,2006:140-150.

纳米二氧化钛在造纸中的应用

陈 慧 王煜嘉 程金兰* 姜 栋 孙雁南 刘雪寒

(南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室,江苏南京,210037)

摘 要 随着纳米二氧化钛生产成本的降低,功能性品种的增多,二氧化钛在现在的造纸生产中得到更广泛的运用。在制备特种纸方面:利用纳米二氧化钛的抗菌防霉、防腐功能可以用于开发防霉、防腐功能纸;利用纳米二氧化钛的一些特殊性能还可用于复印、保鲜、耐酸、耐热等高性能特种纸产品的开发等等。利用其化学活性方面存在的优点,还可以作为催化剂应用于造纸化学品的开发。也可以作为造纸填料或涂料添加到纸浆中增加白度。

关键词 纳米二氧化钛;造纸;抗菌

1 前言

纳米材料是指晶粒或微粒尺寸为纳米级的材料,广义地说是材料晶粒或微粒三维尺度中一维的尺度小于 100nm 的晶体、非晶体、准晶体以及界面层结构的材料。纳米材料的独有特性也将会在造纸工业中得到广泛应用。在研制新产品、新工艺以提高对木浆及其他各种原料的利用、挖掘生产潜力、扩大原料来源、加快发展速度等方面发挥着突出的作用。纳米材料是目前材料科学研究的一个热点,其相应发展起来的纳米技术是 21 世纪最具发展潜力的科学技术^[1]。

纳米二氧化钛是一种绿色的环境友好型抗菌材料,是一类应用较广的无机抗菌剂^[2,3]。具有防霉效应且活性高,杀菌作用强,杀菌效果较快,功能性强,热稳定性好,持续时间长,对人体无害等优点^[4]。纳米二氧化钛不但具有纳米粉体的表面效应、体积效应、隧道效应、小尺寸效应、量子效应等,

而且具有光催化特性、透明性、光电导性等独特性能,因此拥有广阔的应用前景。

2 纳米二氧化钛在造纸中的应用

2.1 填料

超细颗粒的纳米 TiO_2 具有表面积大、表面活性高、强度和硬度大以及白度高和光学性能好等优点。其粒度细小均匀,对纸机磨损小,具有高蔽光性、高强度、高白度等许多优点,能使用更多的填料而降低纸品成本,所抄的纸张更均匀、平整,吸油值高,使彩色纸的颜色牢固性得到提高。其作为纸张填料,主要用在高级纸张和薄型纸张中。将纳米二氧化钛、铬黄、氧化铁红等添加到化学纤维中,可以制成耐光的亚光高白纸,以及色彩鲜艳的有色纸,并且可以达到抗紫外线的效果^[5]。

2.2 涂料

纳米 TiO_2 是一种重要的无机化工原料,具有无毒无害、着色力强、遮盖力高、耐候性好等很多优异性能,在涂料工业的各个方面得到了广泛的应用。将其加入到纸张涂料中,能提高纸张涂层的耐老化性,并有效保持纸层结构,减缓纸张因光照老化的速度。但要注意的是,要获得最佳的紫外线屏蔽效果,纳米粒子的粒径有一定的范围,并不是越小越好,例如根据拉诺克、米顿和韦伯公式,纳米 TiO_2 在粒径

作者简介:陈慧,女,在读硕士研究生;研究方向:制浆造纸工程。

通讯作者:程金兰,女,副教授;研究方向:制浆造纸工程。nfcjl@njfu.edu.cn

基金项目:纳米天然矿粉抗菌纸的研制(201610298130H);江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目/南京林业大学大学生创新创业训练计划项目。

为 70~180nm 时才对紫外线有最好的散射能力。已有企业将纳米 TiO_2 等制成调色剂,在浆内或涂料中使用,不但能提高浆料白度,而且使染色更容易,色彩更鲜艳,提高了有机颜料的耐热性和氧化性能,使纸张颜色更稳定而不易返黄^[6]。

2.3 特殊功能纸

将纳米二氧化钛粉体掺入浆中,制作的高精密仪表、高表面光洁度的不锈钢材料等的包装衬纸具有优良的耐磨、防水防腐和静电屏蔽作用,提高了包装产品的安全系数^[7]。

2.3.1 抗菌功能纸产品

传统的抗菌剂能够抑制或杀灭细菌,但无法消除细菌残骸和其产生的毒素,而其中大多数有机抗菌剂又有耐热性差、易挥发、易分解产生有害物质、安全性能差等不足。纳米抗菌剂^[8]能够克服上述缺点,能将细菌及其残骸一起杀灭和消除,同时还能将细菌分泌的毒素也分解掉,主要有无机抗菌剂如银、铜、锌等离子和光催化抗菌剂如纳米级氧化钛、氧化锌、氧化硅等。纳米抗菌剂具有杀菌彻底、耐热性强、不易产生有害物质、安全性能好等优点。将纳米抗菌剂混入浆料或涂料(表面施胶液中)即可生产纳米抗菌纸,主要用于物理抗菌复合纤维无纺布、生活用纸、医疗和食品包装纸等。 TiO_2 廉价无毒,化学稳定性好,在光氧化过程中产生羟基自由基,其氧化势能可以杀死绝大多数的微生物。1985 年,日本的 Tadashi Matsunaga 等^[9]首先发现了 TiO_2 在紫外光照射下有杀菌作用。 TiO_2 对乳杆菌嗜酸细胞 (*Lactobacillus acidophilus*), 酵母菌 (*Saccharomyces cerevisiae*), 大肠杆菌 (*Escherichia coli*), 链球菌 (*Streptococcus mutans*, *S. ratus*, *S. cricetus*, *S. sobrinus* AHT), 甚至癌细胞等都有杀伤力。有关 TiO_2 及其改性产品用作抗菌复合材料的研究很热门^[10-15]。陈慧文等^[16]用纳米 TiO_2 粉体研制的光触媒抗菌纸,具有良好抗菌性能。

2.3.2 抗静电、耐磨功能纸

高精密仪表电器、高表面光洁度的不锈钢材料及各种合金材料等对包装衬纸有较高的要求,不仅要求具有防水、防油、防锈性能,而且要求具有强度高、耐磨擦、抗静电、抗老化的特点。将纳米二氧化

钛、三氧化二铬、氧化锌、三氧化二铁或二氧化锡等粉体以 0.1%~0.3% 的量掺入浆中,制作的特种纸即具有优良的耐磨、抗水、耐腐蚀作用和良好的静电屏蔽作用,大大的降低静电效应,从而大幅度提高了包装产品的安全系数^[5,17]。

2.4 造纸废水处理

造纸废水污染大,处理难,是水的主要污染源之一。传统的造纸废水处理方法是物理法和生化法,均存在成本高、去除率低及产生二次污染等问题。近年来,人们已经开始利用半导体纳米材料光催化降解造纸废水。至今已发现有 3000 多种难降解的有机化合物可以在紫外线的照射下通过 TiO_2 迅速降解^[18]。Pintar 等^[19]在间歇式反应器中以纳米 TiO_2 作催化剂,对酸性或碱性牛皮纸漂白废水进行光催化降解。实验结果表明,利用纳米 TiO_2 巨大的比表面积,能够强力吸收紫外线和吸附废水中有机物的特性,光催化快速分解有机物,达到消除污染的目的,高效处理废水,可避免二次污染^[20]。应用纳米 TiO_2 处理造纸废水使废水的色素去除率和木素去除率明显提高,对油墨的捕捉能力明显高于其他处理剂^[21]。由于其处理率高,目前纳米 TiO_2 造纸废水等方面的研究较多,也较为成熟。纳米二氧化钛巨大的比表面积能够强力吸收紫外线和吸附废水中有机物的特性,光催化快速分解有机物,达到消除污染的目的,高效处理废水,可避免二次污染^[22]。1976 年 John H. Carry 发现二氧化钛光催化氧化可以使多氯联苯全部脱氯,中间产物没有联苯^[23]。有研究表明,纳米二氧化钛光催化氧化漂白废水可降解氯代酚等氯代芳香族化合物^[24]用含氯漂白剂漂白纸浆可形成剧毒的氯代二苯并对二恶英 CDDs,用 $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ 过程对这类剧毒致癌有机物有快速降解作用^[25]。有文献表明,在处理含高分子木素的制浆废水时,用纳米二氧化钛光催化氧化处理后,浊度完全消失^[26]。解恒参等^[27]用自制的纳米二氧化钛光催化处理造纸废水有很好的效果,COD 去除率可达 94%,浊度和色度去除率分别为 97% 和 98%。

2.5 在造纸湿部的应用

从造纸配料(除水外)各组分的一般最小规格

来看,除纤维宽度在 $10\sim 20\mu\text{m}$ 较大之外,填料微粒一般在 $0.1\sim 10\mu\text{m}$,其余微纤维、非纤维性细小物质、可溶性聚合物等粒径均小于 $1\sim 2\mu\text{m}$,其比表面积约为 $0.6\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$,因而整体上呈胶体状态,相互间的表面作用和胶体作用居于重要地位,因而造纸湿部化学实质上也是一种表面与胶体化学。由于造纸湿部配料中许多组分结构均非常小,引入有特殊作用的纳米级组分,以发挥纳米技术的作用,进一步提高抄纸效果,应属造纸湿部化学发展的必然趋势^[28]。

陈小泉^[29]等探讨了纳米胶体 TiO_2 作为一种新型的微粒子助留系统应用在新闻系统中的可行性,并且与 CPAM 助留效果进行了比较。研究表明当 pH 值在 $5\sim 6$ 的情况下,在新闻纸系统中没有高分子聚合物的协同作用下,纳米 TiO_2 也会起到较为理想的助留效果。同时与 CPAM 相比在达到相似的助留效果下,纳米 TiO_2 的用量仅为 CPAM 用量的 $1/5\sim 1/10$ 左右。陈小泉^[30]等还探讨了纳米 TiO_2 在控制与除去白水中的 DCS 的重要应用,用一种含有纳米二氧化钛的双组份助留剂来去除脱墨浆中的造纸胶粘物,发现纳米二氧化钛的加入对白水中 DCS 的去除有显著效果。

3 展望

总之,纳米 TiO_2 已经在制浆造纸的很多领域得到的研究,具有广泛的潜在应用前景。但是纸是一种大众化使用产品,具有规模化生产的特点,要求原料价格低廉。要实现纳米二氧化钛在造纸工业中应用,降低其生产成本是关键技术。

参 考 文 献

- [1] 陈思顺,赵书伟,丁明洁,等.纳米材料在造纸工业中的应用进展[J].纸和造纸,2006(06):70-72.
- [2] Jing L., Sun X., Xin B., et al. The preparation and characterization of La doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177:3375-3382.
- [3] Andrew B., Hayes G., Li W., et al. Neodymium ion dopant effects on the phase transformation in sol-gel derived titanic nanostructure [J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 111:150-155.
- [4] Fukushima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 2000, 1(1):1-21.
- [5] 蓝启星.纳米材料在造纸工业中的应用[J].广西轻工业,2002(4):8-9.
- [6] 王宝.纳米硅基氧化物在造纸涂料中的应用[J].纸和造纸,2002(1):55-56.
- [7] 张绪燕,等.纳米 TiO_2 的制备及其在造纸工业中的用途 [J]. 纸和造纸,2010,29(28):38-41.
- [8] 李凤生.超细粉体技术 [M]. 北京国防工业出版社,2002:128-130.
- [9] Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Wake H.. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders [J]. FEMS Microbiology Letters. 1985, 29(1-2):211-214.
- [10] 马晓敏,王怡中.二氧化钛光催化氧化杀菌的研究及进展 [J]. 环境污染治理技术与设备,2002(05):15-19.
- [11] Senarathna U., Fernando S., Gunasekara T., et al. Enhanced antibacterial activity of TiO_2 nanoparticle surface modified with *Garcinia zeylanica* extract [J]. Chemistry Central Journal. 2017, 11(7):1-8
- [12] 李君建,载银.二氧化钛/石墨烯复合材料的制备及其催化杀菌性能的研究 [D]. 中北大学,2017.
- [13] 陈月梅. TiO_2 与改性 TiO_2 介孔微球的制备及其光催化和抗菌性能研究 [D]. 深圳大学,2016.
- [14] 朱亚娟. 氧化纤维素负载敏化二氧化钛的制备与性能研究 [D]. 浙江理工大学,2016.
- [15] 李君建,李巧玲.载银. TiO_2 /碳纳米管复合材料的制备及其催化杀菌性能 [J]. 化工进展,2015,34(07):1887-1893+1955.
- [16] 陈慧文,杨桂珍,刘耿,等.光触媒抗菌食品包装纸的试制 [J]. 造纸科学与技术 2006, 25(2):16-19.
- [17] 陈荣辉,黄宣咏,郑定佑.抗静电 MMA/DVB/ TiO_2 光学奈米复合材料之制备及物性的研究 [J]. 高雄师大学报. 2011, 31: 17-32
- [18] 黄艳娥,琚行松.纳米二氧化钛光催化降解水中有机污染物的研究 [J]. 现代化工,2001(4):45-48.

(下转第 14 页)

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)

第十节 江苏省造纸工业在建项目简介

13 家造纸企业在“十二五”期间已建成或正在新建、扩建、技改的重点项目共 16 项(其中新建项目 7 个,扩建项目 7 个,技改项目 2 个),总投资 270.4 亿人民币,见表 3-5。新增制浆总产能 98.3 万 t/a,其中漂白化学木浆 70 万 t/a;化机浆 25 万 t/a;生物制浆 3.3 万 t/a。新增造纸总产能 335 万 t/a,其中生活用纸 29 万 t/a;文化用纸 58 万 t/a;包装用纸及纸板 230 万 t/a;特种纸 18 万 t/a。表 3-5 列出了江苏省造纸工业在建项目简要介绍。

第十一节 教育、科研、设计和基金会

江苏省造纸工业建国六十余来之所以能得到迅速发展,其中,与江苏省设立有造纸专业的大专院校和科研院所在人才教育培养和科研方面发挥了强有力的支撑作用分不开。20 世纪五十年代后,江苏省设立造纸专业的大专院校和科研院所有了很大的发展。始于 1902 年办学的南京林业大学,1952 年独立建校时名为南京林学院;1963 年南京林学院林产化学加工工程系创立林化制浆组,几经调整提升,到 2008 年 9 月成立南京林业大学轻工科学与工程学院,含有制浆造纸工程系;2009 年设立博士后科研流动站;50 多年来培养了大批本科和硕士博士造纸专业人才,也产出了大批科研成果。中国林业科学院林产化工研究所 1960 年成立,1964 年成立浆粕研究室,1998 年成立中国林科院制浆造纸研究开发中心,在进行科学研究的同时也培养了研究生,努力

发展成为科研和教育基地。江南大学造纸技术研究室于 2003 年 12 月成立,已培养出一批硕士博士研究生,同时也推出一批科研成果。

南京林业大学轻工科学与工程学院设有“轻工技术与工程博士后科研流动站”;由南京林业大学轻工科学与工程学院的合作,在金东纸业(江苏)股份有限公司、江苏金呢工程织物股份有限公司、江苏华机集团、芬欧汇川(中国)有限公司等设立“企业博士后工作站”;在江苏华机集团、江苏金呢工程织物股份有限公司、金东纸业(江苏)股份有限公司、镇江大东纸业有限公司和芬欧汇川(中国)有限公司设立了“江苏省企业研究生工作站”。这些“博士后科研流动站”、“企业博士后工作站”、“江苏省企业研究生工作站”等为高端科技人才的培养与科研建立了平台。另一方面,镇江民办造纸职业学校、徐州市轻纺技校、徐州市轻工业中等专业学校、新浦陇东中学办的造纸班,培养了一批具有一定专业知识的企业操作人员。

据江苏富星纸业有限公司企业高管介绍年产 30 万吨涂布白纸板厂房土建和制浆造纸设备生产线已安装就绪,一期工程投资约 8 亿人民币(全套国产设备),也在等待开发区热电厂的竣工即可投产。

并在优秀的人员中选拔为生产技术骨干和基层管理人员。从而为江苏省造纸企业造就了一批基层专业技术人员。

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,办公地点在南京北京西路 72 号,1963 年该所并入江苏省化工研究所。1964 年江苏省轻工设计室成立,办公地点在南京上海路,1971 年撤销。期间,上述两个单位曾在江苏省造纸业中开展技术服务。

表 3-5 江苏省造纸工业在建项目简介

序号	企业名称	项目性质	项目名称	建设时间	建设进度	总投资	项目主要特点
1	永丰余造纸(扬州)有限公司	扩建	年产 3.3 万 t 生物制浆	2011 年	2012 年投产	1.3 亿人民币	该项目为生产中试项目。国产连续蒸煮器、生物酶台湾制造企业提供;制浆得率(本色)55%;废水 COD _{cr} 可控在 90mg/l 以下,吨浆废水排放 21m ³ 。(调研小组在生产现场考察时发现该企业所用稻麦草原料霉变情况十分严重)
2		扩建	年产 5 万 t 生活用纸	2011 年	2013 年投产	2.1 亿人民币	波兰 PMP 公司制造抄宽 2.8m、车速 1600m/min 纸机两台;纤维原料采用 100%商品漂白木浆;预计 2013 年新增产量 5 万 t。
3	江苏王子制纸有限公司	新建	(一期)年产 40 万吨铜版纸	2007 年	2011 年正式投产	一期、二期工程合计完成投资 20 亿美元(约折合人民币 124 亿元)	一号纸机:轧制成形法夹网成形器,抄宽 8m,车速 1600m/min;一号涂布机:幅宽 8m,车速 1800m/min;40000KW/台发电机组 2 台,200t/(台·小时);循环流动床锅炉 2 台 1.由中国轻工业长沙工程有限公司 EPC 总承包的南通经济技术开发区中水回用示范工程已开工建设,一期设计规模为日处理制浆尾水 4 万 m ³ 工程项目已开工建设,计划 2013 年 12 月竣工。 2.制浆生产线厂房土建、设备安装已基本完毕
4			(二期)年产 70 万吨漂白化学木浆	2011 年	经调研小组现场考察,预测 2014 年上半年该建设项目可投入试运行		
5	江苏博汇纸业有限公司	新建	年产 75 万吨白卡纸	2011 年 5 月	2013 年 5 月试运行	40 亿人民币	1.福伊特公司制造三叠网加一顶网纸机一台,抄宽 8.1m,车速 1000m/min;采用西门子公司全套控制系统;配置自备热电厂;自排造纸废水 COD _{cr} 90mg/L。 2.调研小组在现场考察时该项目生产系统处于停产状态,成品库未见库存合格产品,整个生产系统无生产操作员工,企业介绍这是由于热电厂检修原因造成的停产。预计 2013 年产量 30 万 t。
6	胜达集团江苏双胜纸业科技发展有限公司	新建	年产 15 万 t 瓦楞原纸	2012 年 3 月	2013 年 4 月投入试运行	3 亿人民币	废纸制浆及造纸均为国产设备。抄宽 4.8m、车速 750m/min 双长网纸机一台。水汽均为外购,100%废纸原料。预计 2013 年新增产量 7 万 t。

续 表

序号	企业名称	项目性质	项目名称	建设时间	建设进度	总投资	项目主要特点
7	江苏富星纸业有限公司	新建	年产 30 万吨涂布白板	2011 年 5 月	2013 年 6 月厂房土建、制浆造纸设备安装已完毕,现等待热电建设工程竣工,预计 2013 年下半年该项目可投入试运行。	13 亿人民币(其中制浆造纸 8.5 亿人民币)	抄宽 4.5m、车速 700m/min 纸机一台,该纸机的流浆箱、靴式压榨、膜式涂布、超级压光机等均为采用安德里茨公司提供的先进技术装备,其他的配置为国产设备。自备热电厂由该企业与江苏隆亨纸业有限公司合资共建。纤维原料采用废纸脱墨浆。废水排放 COD _{cr} 80mg/L、12m ³ /t 纸。
8	江苏长丰造纸有限公司	扩建	年产 30 万吨箱纸板	2010 年 12 月	2013 年 3 月投产	2.5 亿人民币(不包括水电汽污水处理)	抄宽 4.8m、车速 850m/min 纸机一台;该纸机流浆箱采用波兰 PMP 公司先进技术设备,其他的配置为国产设备。计划近期采用 PMP 公司靴式压榨技术设备对该机台作进一步改造。现场考察该产品质量良好。预计 2013 年新增产量为 20 万 t
9	金东纸业(江苏)股份有限公司	扩建	年产 25 吨漂白化学机械木浆	2010 年 1 月	2012 年 11 月投入试生产	10 亿元人民币	化学机械木浆制浆生产系统预浸机、热磨机采用安德里茨公司先进技术设备,其他均为国产设备。碱回收系统均采用国产设备,碱回收率为 85%。污水排放 1.23m ³ /t 浆。该项目计划于 2013 年下半年验收后正式投产。
10			年产 30 万吨特种纸	—	—	—	因市场原因,该项目至今未建设。省发改委对该项目批准建设的时间已超过 3 年,政府批件失效。
11	江苏金湟纸业有限公司	新建	年产 30 万 t 包装用纸及纸板	2011 年 4 月	2012 年 11 月投产	3.6 亿人民币	外购电汽,废纸制浆及纸机设备均为国产。抄宽 4.6m、车速 380m/min 纸机 2 台。抄宽 3.2m、车速 260m/min 纸机 1 台。污水排放 COD500mg/L 排入开发区污水处理厂。主产品:箱纸板和纸管原纸。预计 2013 年产量 20 万 t。
12	无锡荣成纸业有限公司	扩建	年产 20 万 t 箱纸板	2012 年	2013 年 6 月投入试生产	1.1 亿美元(约折合人民币 6.8 亿元)	1.抄宽 6.6m、车速 900m/min 纸机一台;该纸机流浆箱、靴式压榨、压光机均采用福伊特公司先进技术设备,其他配套设备由台湾地区企业制造。 2.另该企业 1 号箱纸板机台改产白纸板产品。 3.2013 年完成废气氮氧化物排放降为 100mg/Nm ³ 的技改工程。

续 表

序号	企业名称	项目性质	项目名称	建设时间	建设进度	总投资	项目主要特点
13	金红叶纸业集团有限公司	扩建	(苏州工厂)年产 24 万 t 生活用纸	2011 年	2013 年上半年完成扩建 12 万 t;计划 2014 年再完成扩建 12 万 t	2.4 亿美元 (约折合人民币 14.8 亿元) (不含分切包装后加工设备)	1.抄宽 5.6m、设计车速 2400m/min、工作车速 1900m/min 福伊特公司制造纸机 1 台、亚塞利公司制造纸机 1 台已投产;计划 2014 年完成的扩建项目设备订货为亚塞利公司设计制造的抄宽 5.6m、设计车速 2000m/min、工作车速 1900m/min 纸机 2 台,纤维原料采用 100%漂白木浆。 2.计划到 2017 年苏州 t 吨,金红叶集团公司生活用纸总产能将提升到年产 250 万 t。
14	芬欧汇川(中国)有限公司	扩建	3 号纸机,年产 36 万 t	2013 年开工(现场考察时已完成工地地下供水管线及道路铺设)	计划 2014 年 12 月竣工投产	32.8 亿人民币	1.纸机设备订货正在商务谈判之中。 2.项目总投资包括:3 号纸机、发电机组扩建、年产 10 万 t 纸张裁切线、合资年产 9 万 t PCC 填料工厂、锅炉脱硫技改项目、废水深度处理技术改造(降低 SS)。 3.该纸机主要产品:剥离原纸、胶版印刷纸 4.纤维原料 100%商品木浆
15	玖龙纸业(太仓)有限公司	技改	牛卡改产灰底白板、瓦楞原纸改产文化用纸	2011 年 1 月	2011 年 10 月完成纸机技术改造、新增日产 860 吨废纸脱墨浆生产线	8.5 亿人民币	1.将年产 45 万 t 牛卡造纸机技术改造为年产 50 万 t 灰底白板造纸机;将年产 30 万 t 瓦楞原纸造纸机技术改造为年产 25 万 t 文化用纸造纸机。 2.污泥采用板式脱水机将污泥干度提升到 60%,投入垃圾焚烧炉、自备电厂锅炉焚烧,解决了污泥固废排放的污染问题。 3.废纸脱墨浆生产线生产的废纸脱墨浆全部用于文化用纸的抄造,已决定不再新上生活用纸生产线。 4.企业计划在“十二五”期间再扩建年产 25 万 t 纸袋纸、年产 20 万 t 书写纸(合计年产 45 万 t 机制纸)。目前该企业这个扩建计划遇到了太仓市地方政府不允许该企业增加能耗总量及污染物排放总量的限制,但由于扩建项目所需造纸设备企业已购进,故企业还在积极努力,希望通过节能减排的措施争取得到地方政府的支持。
16	江苏隆亨纸业有限公						

1984 年成立南京林学院林产工业设计所,发展为南京林业大学工程规划设计院有限公司,完成了多项工程设计、可行性研究报告等技术服务。

2006 年 11 月成立的南京林业大学制浆造纸基金会,为培养制浆造纸专业人才,给予有力支持和提供平台。

上述这些教育院校、科研院所和基金会等,构成了培养人才和进行科学研究的网络体系。为我国尤其是江苏省造纸工业造就了众多的专业技术人才乃至高端专业技术人才。同时,一大批科研成果应用于生产实践中,转化成生产力,有力地推动了江苏省造纸工业的发展和科技进步。

一、教育院校

1. 南京林业大学轻工科学与工程学院(1963 年成立)

南京林业大学前身为创建于 1902 年的中央大学的森林系,具有 110 年历史;后和创建于 1910 年的金陵大学的森林系于 1952 年合并组建为南京林学院,独立办学有六十年历史。图 3-29 为当今南京林业大学校门;图 3-30 为南京林业大学独立建校时的图书馆外景。



图 3-29 南京林业大学校门



图 3-30 南京林业大学独立建校时的图书馆外景

(1) 学院概况

轻工科学与工程学院的办学历史,可追溯到

1963 年底南京林学院林产化学工程系创立的林化制浆组。1963 年,国家仍处于“三年困难时期”。周恩来总理指示纺织部、林业部发展人造丝原料,以解决人民穿衣问题。为此林业部指示属下高校建立人造丝相关专业,试图用木材加工剩余物制造粘胶纤维的原料——人造丝浆粕。在此背景下,当时的林化系由李忠正(时年 31 岁)为组长、廖品玉(30 岁)为副组长及陈焙章、伍忠萌、姚光裕、张大同、金重为、马元庚、高尚愚、马志超、朱卫国、徐寿华、龚荣璧、唐歧风等十四位青年教师,怀着高度事业心、使命感和责任感,组成新专业方向筹备组。学生开始由 1963 年下半年林化专业五年级的四个本科班全部转入(为此延长半年时间毕业),于 1964 年首批共 140 位制浆专业方向本科生毕业。

1984 年独立设置制浆造纸专业;1993 年林产化学工程系更名为化学工程学院后,原制浆造纸教研组改为制浆造纸工程系;2001 年底增设印刷工程专业方向,2003 年成立造纸与印刷工程系,2003 年 5 月分别成立“制浆造纸工程系”和“印刷工程系”。

2008 年 9 月 26 日,学校进行独立建校后第二次院系调整,将制浆造纸工程、印刷工程和仪表自动化三个系从化学工程学院分离出来组建成立轻工科学与工程学院。首任院长张辉,副院长翟华敏、周纯(兼);学院设立中共轻工科学与工程学院委员会,首任党委书记曹云峰,副书记周纯。2011 年 7 月第二届学院班子增景宜为副院长。

1995 年前,制浆造纸教研组(室)/学科主任先后为李忠正、陈焙章;副主任先后为陈焙章、邵颀生;1995 年后,制浆造纸学科(工程系)主任先后为叶晓春、薛国新、毕松林、洪建国、曹云峰、吴解生、张辉、戴红旗;系副主任先后为毕松林、洪建国、周小凡、童国林、戴红旗、吴解生、张辉、景宜、金永灿、王晨。

学院现拥有国家一级学科——轻工技术与工程博士后科研流动站,轻工技术与工程博士学位授予权点;轻工技术与工程学科为省级一级重点学科,下设“制浆造纸工程”、“印刷与包装工程”、“生物质化学与工程”、“发酵工程”等二级学科硕士、博士学位授予权点。拥有江苏省产学研联合培养研究生示范基地 1 个,江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室

1 个;江苏省轻工科学与工程实验教学示范中心 1 个,制浆造纸工程研究所 1 个,与优势企业联合建立 5 个江苏省企业研究生工作站。

学院现有制浆造纸工程、印刷与包装工程、轻工装备与自动化三个系,设有轻化工程(制浆造纸工艺方向)、轻化工程(制浆造纸装备与控制方向)、印刷工程与轻工装备自动化等 4 个本科专业。其中轻化工程专业不仅是江苏省品牌专业和江苏省卓越工程师教育培养计划试点专业,而且是首批国家留学基金委“优秀本科生国际交流项目”选派的专业点;轻化工程和印刷工程专业 2012 年遴选为江苏省重点本科专业。

学院拥有一支学缘和年龄结构合理、创新意识强、学术水平高、团结协作的师资队伍。现有教职工 54 人,其中专任教师 46 人、教授 13 人(博导 11 人)、副教授 13 人、国际木材科学院士 1 人、江苏省“333”人才工程培养对象 5 人、江苏省“青蓝工程”中青年学术带头人培养对象 1 人、江苏省“青蓝工程”优秀骨干教师培养对象 3 人。学院专任教师中有博士学位的达 88.3%,许多教师都有国外留学、进修或合作研究经历。

学院先后承担和完成了国家重大科技攻关、国家自然科学基金重点引进项目和多项面上项目、林业技术引进项目、国家经贸委“产学研示范工程”项目、国家重点技术创新等国家和部省级近百项研究项目。许多项目获国家、省部级奖。

(2) 本科生培养

轻工学院所含学科各专业方向已为国家培养了近 4000 名本科生。现每年 4 个专业(方向)招收本科生约 240 人。

(3) 研究生培养

轻工技术与工程一级学科博士学位授权点在制浆造纸工程二级学科(源于 1963 年建立的林产化工制浆方向)基础上发展设立的。2011 年 3 月批准获得轻工技术与工程一级学科博士学位授予权,现下设四个二级学科博士及相应的硕士授权点。

至今已培养博士、硕士研究生和外国留学研究生近 300 名,其中获得省级优秀博士、硕士学位论文 15 篇。现每年招收各研究方向博士、硕士全日制研

究生 40 多名,在国家、省和校有关专项经费的支持下选择优秀学生与国际知名高校教授进行联合培养;同时,学院也接受海外高校研究生来院进行联合培养或短期学术访问。

学院同时具有轻工技术与工程领域专业学位硕士招生、培养。已为包括 APP 亚洲浆纸集团、APRIL 亚太资源集团、UPM、云南烟草印刷集团等国际知名林浆纸和印刷在内一大批企业,培养了近 200 名工程硕士。

(4) 江苏省重点实验室

南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室,于 2007 年 9 月经江苏省教育厅正式批准开始建设。首任重点实验室主任为洪建国教授,2008 年后至今由张辉教授担任。

实验室坚持“开放、流动、联合、竞争”的运行机制,建立了完善的规章制度,创造良好的科研条件和学术氛围,并每年设立实验室开放基金,有力地吸引了国内外专家学者来实验室进行科学研究。

重点实验室积极开展国内外学术交流,已成功地主办了三次国际会议。

(5) 博士后流动站

“轻工科学与工程博士后科研流动站”是 2009 年 7 月经国家人力资源和社会保障部、全国博士后管理委员会批准建立的。流动站建立以来,联合一大批国内著名企业博士后工作站已培养博士后流动人员多人,鼓励博士后流动人员根据自己的研究兴趣独立从事创新性研究。

2. 江南大学造纸技术研究室(2003 年成立)

江南大学坐落于太湖之滨的江南名城——无锡市,是教育部直属、国家“211 工程”和“985 优势学科创新平台”重点建设高校,享有“轻工高等教育明珠”的美誉。占地面积 3600 亩、建筑面积 120 万 m^2 ,是以“生态校园,曲水流觞”为设计理念,设施先进、功能齐全、环境优美的校园。学校学科涵盖理学、工学、农学、医学、文学、法学、经济学、管理学、教育学、艺术学等 10 大门类。图 3-31 为江南大学校区图。



图 3-31 江南大学校区图

江南大学现有专任教师 1668 人,其中中国工程院院士 1 人,各类国家级“千人计划”12 人,长江学者、国家杰出青年基金获得者共 10 人,博士生导师、硕士生导师 700 余名。2012 年有全日制在校本科生约 2 万人、博硕士研究生 7200 多人,在 49 个本科专业中招生。学校是首批获准接受外国留学生和港澳台学生的高校,现有各类留学生近 800 人。建校至今,已为国家和社会输送了 14 万余名毕业生,其中不乏各行各业的科技精英和领导骨干。

江南大学拥有 5 个博士后流动站,5 个一级学科博士点、24 个一级学科硕士点。拥有 1 个国家一级重点学科、5 个国家二级重点学科。在教育部学位与研究生教育发展中心公布的 2012 年全国一级学科评估结果中,江南大学食品科学与工程排名第一,轻工技术与工程列第二。江南大学作为我国轻工、食品、工业设计、纺织等高科技的摇篮,建有食品领域研究单位中唯一的国家重点实验室和国家工程技术研究中心、发酵工程领域研究单位中唯一的国家工程实验室等 6 个国家级科研平台以及 21 个部省级科研平台。

(1) 发展历程

江南大学制浆造纸专业办学历史,可追溯到江南大学其前身之一的无锡轻工业学院,1958 年至 1961 年期间培养了三届造纸专业大专班,后因故停办。进入 21 世纪以来,为进一步提升学校轻工技术与工程专业一级学科的教学和科研水平,保持学校在国内该学科的领先地位和扩大影响力,以及更好地促进我国制浆造纸工程和纺织工程交叉学科的发展,更好地为我国制浆造纸工业和纺织行业相关领域服务,学校决定成立江南大学造纸技术研究室。该室于 2003 年 12 月从天津科技大学引进龙柱

教授负责筹建,隶属于江南大学纺织服装学院,并聘请天津科技大学博士生导师杨淑蕙为兼职教授,开展“轻工技术与工程”一级学科下属的二级学科“制浆造纸工程”研究生培养工作,从 2004 年开始招收制浆造纸工程硕士、博士和博士后,从事与制浆造纸工程以及湿法非织造工程相关的科研和研究生培养工作。并为纺织服装学院开设“制浆造纸概论”(针对轻化工程专业(染整工程方向)学生)、湿法非织造技术(针对纺织工程专业学生)等相关选修课程,以期拓展该轻化工程专业学生的知识层面。

(2) 研究室概况

目前造纸技术研究室有专业教师 7 名,均有博士学位,其中教授 2 名,副教授 4 名,讲师 1 名。硕士生和博士生导师 4 名,江苏省“青蓝工程”优秀青年骨干教师 1 名,中国造纸学会青年科技奖获得者 1 名(2005 年第五届)。

研究室拥有实验室面积 400 多 m^2 ,制浆造纸(含非织造)和部分合成用实验和分析检测用仪器设备 90 余台套,总价值约 500 万元。

截至 2013 年 6 月,研究室已培养博士 3 名,硕士 17 名;这些学生除出国、在高校或中科院工作和深造外,其他均在长三角或珠三角发达地区工作。目前在校博士生 5 名,硕士生 8 名。每年计划招收博士生 1~2 名;硕士生 2~5 名。

(3) 科研

造纸技术研究室主要从事制浆造纸研究,尤其注重造纸助剂和湿部化学、植物纤维高值化利用以及湿法非织造方面的研究和开发工作。在相关科研开发、技术服务、人才培养等方面做出了积极贡献。

积极参与国家、地区科技创新和服务体系建设,推进科技成果产业化,截至 2013 年,已完成或正在承担国家自然科学基金和科技支撑计划等国家级项目 5 项、江苏省自然科学基金、科技攻关计划和产学研计划等省部级项目 9 项。另有其他各类纵向合作项目 10 余项。

注重与社会、企业之间的联系,积极与企业合作研发新技术、新产品,通过专利转让和技术开发为多家造纸企业和造纸化学品生产厂家创造了较显著的经济效益,同时也取得了良好的社会效益。和企业

合作完成或正在开展的项目 20 余项。

获得科研成果 5 项;获得发明专利授权 11 项。共计发表学术论文 210 余篇,其中 SCI、EI 收录 70 余篇;ISTP 收录 20 余篇;CSCD 和核心收录 120 余篇。

获得国家科技进步二等奖 1 项,山东省科技进步二等奖 1 项,山东省科技进步三等奖 1 项,天津市科技进步三等奖 1 项,无锡市科技进步三等奖 1 项,其他市局级科技进步各类奖励 8 项。

3. 徐州市轻工业职工中等专业学校造纸专业(1963 年成立——现停办)

徐州市轻工业职工中等专业学校其前身是 1963 年成立的徐州市轻纺工业技术学校,1979 年重新申报,成立徐州市轻工业职工中等专业学校(又名徐州市轻工业广播电视大学分校),位于徐州市解放路。1980 年开始办电大,1982 年开始招收职工中专生。

1984 年开始招收造纸工艺及设备专业班,至 1999 年十多年间为江苏省造纸工业培养了制浆造纸专业学生 800 多人。其中:1984~1987 年共招收职工中专生六个班,毕业学生 250 人以上。1988~1999 年招收普通中专制浆造纸工艺及设备专业(四年制招收应届初中生)共招收八个班,毕业学生 350 人。1992 年招收造纸专业技工班两个班,毕业生约 100 人。1994 年招收造纸骨干人员培训班一个,毕业生约 40 人。

上述毕业生分布在全省造纸行业中的国营企业、民营企业或外资企业,有的已成为江苏省造纸企业的技术骨干,有的成为企业的中层干部或企业领导。为我省造纸行业发展做出了较大贡献。

4. 苏州市轻工技工学校(1979 年成立——现停办)

苏州市轻工技工学校于 1979 年 5 月建校,位于苏州市王天井巷花驳岸 6 号,占地 5333m²隶属苏州市轻工业局,设立了制浆造纸专业,为江苏省造纸工业培养了基层生产技术骨干。

5. 新浦陇东中学办造纸班(1983 年成立——现停办)

1983 年连云港市新浦陇东中学创办造纸班,该

校为完全中学。1983 年从高一年级转入约 50 名学生到新组建的造纸班学习相关课程,除了学校正常的学科授课,还有新浦纸厂的工程技术人员担任专业授课教师。1985 年首届一个班毕业,1986 年还有一届毕业生。第一届多数分配到连云港市临洪闸的中国人民解放军 54573 部队造纸厂,第二届则分配在连云港新浦的连云港造纸厂较多。

二、科研单位

1. 中国林业科学研究院制浆造纸研究开发中心(1964 年成立)

中国林业科学研究院林产化学工业研究所(简称林化所)成立于 1960 年 7 月 2 日,位于南京市锁金五村 16 号。图 3-32 为中国林业科学研究院制浆造纸研究开发中心。



图 3-32 中国林业科学研究院制浆造纸研究开发中心
(1) 发展历程

1964 年中国林业科学研究院林产化学工业研究所与黑龙江省林业科学院木工分所的林化专业(包括制浆造纸)合并;1964~1966 年由 10 余名科技人员组成了浆粕研究组;随后 10 年文化大革命,研究工作停顿;1978~1982 年组建了造纸研究组,开展了马尾松亚铵法制浆研究,获得湖南省科技成果四等奖;1987 年新组建造纸与环保研究室,刘光良副研究员任主任;1992 年,房桂干副研究员任副主任;1997 年,房桂干副研究员改任主任。1998 年,中国林业科学研究院发文,批准成立“中国林业科学研究院制浆造纸研究开发中心”,房桂干研究员任主任;2005 年起,从林产化工专业分出,单独设立制浆造纸专业。具有“林产化学加工工程”专业博士学位和“轻工技术与工程(制浆造纸方向)”硕士学位授予权,同时设有“林业工程”博士后流动站

1 个。

(2) 专业机构与人员概况

该研究开发中心设立四个研究组:①材性及制浆造纸适应性综合评估技术研究组;②制浆造纸工艺技术研究组;③生物制浆技术和生物质转化利用技术研究组;④废水治理及工程技术研究组。

该研究开发中心现有专业人员 28 人,其中研究员 3 名、高工 1 名、副研究员 2 名、助理研究员 5 名,中级技工 1 名;培养博士研究生 6 名,硕士研究生 10 名。另还培养了“西部之光”高级访问学者 2 名。

(3) 试验仪器及设备

1987 年开始逐步配备了原料(木材)分析仪器与设备、制浆设备(含漂白设备)、浆料测定、分析、试验仪器、废水检测仪器等,已初具规模。2007 年来又添置了纸页成形器、磨浆机、涂布机、压光机等设备和纸张物理性能测定仪器等共 28 台套(其中 80% 以上系进口仪器设备),设备固定资产达 2000 多万元,所本部设有仪器分析中心,设备固定资产近亿元。图 3-33 为奥地利进口的化机浆中试线。



图 3-33 奥地利进口的化机浆中试线

(4) 科研成果

2000 年以前开展了杨木人造丝浆粕研究、在东北伊东木材厂建立了林业系统中第一家年产 1200t 粘胶丝浆粕车间、制浆废水絮凝处理工程等,累计科研项目 20 多项,获各类科技成果奖 6 项。

2000 年以来获科研成果近 30 项,通过鉴定成果 9 项,获奖成果 3 项。申报专利 20 余项,已获发明专利授权 7 项、实用新型专利授权 2 项。

研究开发中心重点研究速生木材、林业加工剩余物和草类原料高得率清洁制浆技术及配套的高

效低成本水处理技术,研究和推进关键设备的国产化工作。成功开发了多种纤维原料的低污染高得率制浆和配套的废水治理技术,确立了研究开发中心在高得率制浆技术研究领域国内领先的学术地位,部分技术达到了国际先进水平。

(5) 科技交流与成果转化

上世纪九十年代开始与澳大利亚、加拿大、瑞典、法国、奥地利、芬兰、挪威等国家的同行开展了合作研究或学术交流活动。邀请和接待了古巴、墨西哥、马来西亚、韩国、芬兰、新西兰、日本、法国、加拿大、奥地利、瑞典、美国等国专家前来讲学交流。

科研成果转化为生产力取得明显成效,向湖南泰格集团转让“木材清洁高效制浆技术”,建成中国第一条 PAC-APMP 生产线。为山东晨鸣纸业解决了混合商品低质木片无法制得优质 BCTMP 浆的难题。在 APP 集团速生材材性和现代制浆工艺技术研究招标中,该研究开发中心以突出的国际技术水平中标。解决了无锡荣成纸业公司的废水处理工程污泥膨胀、出水不达标的技术难题,最终通过江苏省环保厅验收。为福建某制浆公司设计建造了全新的具有自主知识产权的清洁制浆和废水深度处理工程,使其起死回生,2012 年获得“国家引进国外先进技术示范基地”授牌。本中心近年在苏北建成第一条节能型清洁化机浆生产线,利用林业废弃物为原料,生产的本色浆纸品达到了国家标准一等品要求,利用本技术正在为马来西亚设计建造一项 5 万 t/年棕榈空果串(EFB)制备高强瓦楞纸交钥匙工程。近年来,该研究开发中心向山东、江苏、安徽等十多个省市制浆造纸企业转化科技成果 40 余项,获得了良好的节能减排和经济效益。

2. 江苏省造纸印刷工业公司造纸研究所(1981 年成立——现停办)

1981 年江苏省轻工业厅批准,并行文筹建江苏省造纸工业公司造纸研究所,江苏省编委明确为企业编制。地址设在镇江大东造纸厂,由镇江大东纸厂代管。所长:何纪富;副所长:姚永庚,陈兰芳,姚永庚,陈兰芳退休后由缪南泰、邹海莉具体负责日常工作。后该所副所长姚永庚等二人撰写论文“蒸球布汽方式对蒸煮时间和纸浆质量的影响”,于 1986

年发表于“中国造纸”杂志第五卷第四期,姚永庚副所长意味深长地讲:谨以此论文成果作为该研究所划句号的纪念。

三、设计院与基金会

1. 南京林业大学工程规划设计院有限公司 (1984 年成立)

南京林业大学工程规划设计院有限公司前身为南京林学院林产工业设计所。该所成立于 1984 年 10 月。该公司位于南京林业大学主楼二楼。主要从事:风景园林、木材加工、人造板、林产化工、制浆造纸等工程设计;监理、咨询、测绘、技术服务以及项目管理业务等。该公司拥有工程设计资质证书有:风景园林工程设计专项甲级资质;农林行业(林产工业工程、营造林工程、林产化学工程)专业乙级资质。现有职工总数 80 余人,其中具有高级职称的 29 人,中级职称 30 人,国家一级注册建筑师 2 人,国家二级注册建筑师 1 人,国家一级注册结构师 2 人,国家注册咨询师 3 人,国家注册规划师 1 人,国家注册造价师 1 人,国家注册监理工程师 13 人,江苏省注册科技咨询专家 6 人。自 1988 年起,先后承担了 广西国发林业造纸有限公司年产 25000t 人造板贴面底层纸工程可行性研究、初步设计、施工图设计;浙江萧山之江造纸厂年产 10000t 脱墨新闻纸工程施工图设计;江苏新沂造纸厂碱法麦草浆黑夜提取工程施工图设计;江苏宜兴金鑫无碳复写纸工程施工图设计;广西融安林业造纸厂年产 34000t 涂布白板纸工程可行性研究、初步设计;安徽黄山金马股份有限公司 2740mm 造纸机生产线可行性研究报告和施工图设计;江苏宜兴年产 5 万 t 高强瓦楞原纸生产线可行性研究报告;杭州锦江纸业股份有限公司 3950mm 新闻纸生产线施工图设计;江苏泰州造纸

厂 2640mm 造纸生产线可行性研究和施工图设计;山东晨鸣集团齐河板纸厂 4400mm 牛皮箱纸板生产线施工图设计;山东博汇纸业牛皮箱纸板生产线施工图设计;云南昆船瑞升科技烟草薄片生产线施工图设计等数十项工程项目的可行性研究、初步设计、施工图设计工作。

2. 南京林业大学制浆造纸基金会 (2006 年成立)

南京林业大学制浆造纸基金会,由时任南京林业大学特聘教授、美国北卡州立大学教授张厚明先生建议发起、并按照美国大学基金会模式,成立于 2006 年 11 月 13 日,是在中国境内注册的具有一定规模的相关企业和社会团体人员自主发起、自主管理的行业民间组织。成立之初,其中得到金东纸业(江苏)股份有限公司原总经理吴省芳先生的积极支持,后金东纸业(江苏)股份有限公司为理事长单位,首任理事长吴省芳,现任理事长马志明。

该基金会是南京林业大学轻工科学与工程学院为不断创新人才培养机制和模式,吸引 40 余家国际和国内知名造纸及相关企业、社会团体及个人,在学院挂靠“南京林业大学制浆造纸基金会”。

基金会宗旨是吸引并资助优秀学生报考制浆造纸工程专业,奖励优秀学生和优秀老师,促进校企合作,推动学科的建设和发展,使南京林业大学制浆造纸学科成为全国造纸业技术、管理人才的培育中心。

基金会设置优秀学生奖、助学金,每年颁发奖学金总额近 70 万元。该基金会已成为南京林业大学培养专业技术人才的平台和基础。

随后,在基金会框架下,又设立了“李忠正、张厚民奖学金”和“吴省芳奖学金”。

(未完待续)