

《中国知识资源总库》全文网络出版
CNKI 中国学术期刊全文数据库来源
中文科技期刊数据库来源
江苏省造纸学会学术论文集
中国造纸学会非木材制浆专业委员会特约论文集
江苏省造纸专业中高级技术资格评审确认论文来源

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

江苏省造纸工业 2017 年生产运营情况

…………… 刘 克(2)

纳米纤维素在复合包装材料中的应用及发展

…………… 陈 杰等(5)

燃料电池用碳纤维纸的研究及发展现状

…………… 桑明珠等(12)

□研究论文

碱脲体系对纤维素纤维松厚性能的影响研究

…………… 翟 睿等(19)

□环 保

金属离子与模拟造纸白水溶解性有机物共混对超滤膜污染的影响

…………… 苏文鹏等(24)

□专 栏

文摘:这么多种类的纸张,哪些是你第一次听说?(32)

□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)

第九节 改革开放 引进外资,江苏省造纸工业向现代化
先进制造业转型

…………… (34)

江苏省造纸工业 2017 年生产运营情况

刘 克

(江苏省造纸行业协会,江苏南京,210004)

摘 要 介绍了 2017 年江苏省造纸工业运行概况,分析了主要经济技术指标和生产经营、运行及变动情况;最后列出了年产量在 50 万吨以上的 9 家企业名单。

关键词 江苏省造纸行业;产量;销售收入;行业运行情况分析

2017 年宏观经济形势基本平稳,但是在限制废纸进口,环保大检查和供给侧改革等多重政策的推动下,废纸、纸浆等原料价格大幅上涨,各类纸种的价格也明显提升,下半年纸业形势产销两旺,纸价节节攀升,行业利润翻倍。特别是箱纸板和瓦楞原纸的价格在四季度出现“疯涨”、“一纸难求”,价格均创历史新高。2017 年江苏造纸企业销售普遍向好,经济效益水平大幅提升。

1 主要生产经济指标完成情况

1.1 机制纸及纸板总产量

据国家统计局统计数据,2017 年中国造纸总产量 1.1 亿 t,同比增长 2.53%。据江苏省造纸行业协会调查统计,2017 年江苏省造纸工业累计生产机制纸及纸板总产量达到 1421 万吨,比 2016 年的 1405 万吨增长 1.1%。纸及纸板总产量全国排名第四。

1.2 主要纸种产量

(1)文化用纸

2017 年全省文化用纸总产量为 390 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 27.4 %,比 2016 年的 392 万吨下降了 0.5%。

其中:

铜版纸产量 247 万吨,比 2016 年的 240 万吨增加了 2.9%;双胶纸和复印纸原纸产量 143 万吨,比 2016 年的 152 万吨减少了 5.9%。

(2)包装用纸及纸板

2017 年全省包装用纸及纸板总产量为 838 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 59.0%,比 2016 年的 820 万吨增长 2.2%。

其中:

瓦楞原纸产量 287 万吨,比 2016 年的 271 万吨增长 5.9%;箱纸板产量 372 万吨,与 2016 年的 373 万吨基本持平;涂布白纸板产量 82 万吨,比 2016 年的 85 万吨减少 3.5%;纸管原纸产量 12 万吨,比 2016 年的 9.82 万吨增长 22.2%;涂布白卡纸产量 85 万吨,比 2016 年的 81 万吨增长 4.9%。

(3)生活用纸

2017 年全省生活用纸总产量为 149 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 10.5%,比 2016 年的 144 万吨增长 3.5%。

(4)特种纸及纸板

2017 年全省特种纸及纸板总产量为 44 万吨,包括无碳复写纸、防伪票证纸、热敏纸、纸杯原纸、三滤纸、蚊香片纸、箱包纸板、鞋底纸板等,占全省机制纸及纸板总产量的 3.1%,比 2016 年的 49 万吨减少 10.2%。

1.3 纤维原料结构情况

2017 年全省纸浆总用量 1306 万吨,比 2016 年的 1304 万吨增长 0.2%。全省木浆、废纸浆、非木浆原料结构分别为 32.3%、67.5%、0.2%。

其中:

木浆用量 422 万吨,比 2016 年的 411 万吨增加了 2.7%;占总用浆量的 32.3%,比 2016 年的 31.5%

增加了 0.8 个百分点。

废纸浆用量 882 万吨,比 2016 年的 890 万吨降低了 0.9%;占总用浆量的 67.5%,比 2016 年的 68.3%减少了 0.8 个百分点;折合耗用废纸 1103 万吨。工业包装纸产量增加而废纸用量较少的主要原因在于进口废纸的含杂量下降导致废纸浆得率提高。

非木浆用量 2 万吨,比 2016 年的 3 万吨降低了 33%;占总用浆量的 0.2%,与 2016 年的 0.2%基本持平。

1.4 实现产值、销售收入、税金及利润情况

2017 年中国造纸行业主营业务收入 9215 亿元,同比增长 15.37%;实现利润 666 亿元,同比增长 55.63%。据江苏省造纸行业协会统计 2017 年江苏省造纸工业总计完成工业总产值 674 亿元,比 2016 年的 539 亿元增长 25.0%;实现销售收入 665 亿元,比 2016 年的 553 亿元增长 20.3%;上缴税金 28 亿元,比 2016 年的 26 亿元增长 7.7%;实现利润 64 亿元,比 2016 年的 30 亿元增长 113%;江苏的利润增幅远高于中国造纸行业平均水平。全省亏损制浆造纸企业共 4 家,与去年持平。

2 行业运营情况分析

2.1 主要纸种产量变动分析

(1)铜版纸产量提升的 7 万吨主要原因是江苏王子产量提高了 6.4 万吨。双胶纸和复印纸原纸产量下降了 9 万吨的主要原因是部分大型文化用纸生产企业品种结构的调整和产量的正常波动,例如江苏王子铜版纸产量提升,双胶纸产量下降。

(2)包装用纸及纸板总产量占全省机制纸及纸板总产量的比重,同比上升了 0.8 个百分点;包装纸产量的增加主要是瓦楞原纸产量增加导致的,主要是由于统计口径增加江苏上善的 20 万吨以及江苏 2017 年淘汰瓦楞纸落后产能造成的,增减相抵后全省瓦楞纸产量同比增加 16 万吨。箱纸板产量与上年相比基本持平,新增产能与落后产能淘汰增减相抵;

纱管原纸产量增加了 2.2 万吨,是由于久兴纸业产量增加所引起的。全省涂布白卡纸产量增加了

4 万吨,主要是江苏博汇纸业产量增加造成的。涂布白板纸下降了 3 万吨,是企业产能结构调整导致的;

(3)生活用纸总产量占全省机制纸及纸板总产量的比重,同比上升了 0.2 个百分点。全省生活用纸总产量同比增加 5 万吨,主要是由于金红叶纸业集团产量增长了 10 万吨,太仓长顺由于搬迁产量下降,以及部分企业产能重心由生活用纸向工业包装纸转移造成的,增减相抵后全省生活用纸产量同比增加 5 万吨。

2.2 区域产量分布情况

2017 年,苏南地区造纸总产量合计 1071 万吨,占全省造纸总产量的 75.4%,比上年同期的 1077 万吨降低了 1.3 个百分点;苏中地区造纸总产量合计 123 万吨,占全省造纸总产量的 8.7%,比上年同期的 117 万吨上升了 0.4 个百分点;苏北地区造纸总产量合计 226 万吨,占全省造纸总产量的 15.9%,比上年同期的 211 万吨上升了 0.9 个百分点。苏北地区的产量提升较快,同时落后产能的淘汰也比较快。

2.3 内、外(合)资企业产量比重

2017 年全省内资造纸企业产量合计 337 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 23.7%,比 2016 年的 21.7 %上升了 2 个百分点,产量比 2016 年的 305 万吨上升了 10.5%,内资企业产量大幅上升的原因在于江苏上善的投产及长丰纸业、江苏博汇的增产;全省外(合)资企业产量合计 1084 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 76.3%,比 2016 年的 78.3%下降了 2 个百分点,产量比 2016 年的 1099 万吨下降了 1.4%,这是由于部分企业产量小幅向下波动引起的。

2.4 大中型造纸企业的市场份额继续扩大

国家对落后产能的淘汰力度越来越大,小型造纸企业在多方面都处于劣势,盈利困难,2016 年至今减产、停产现象较为普遍(例如徐州地区)。10 万吨以上的大中型造纸企业 2017 年合计产量达到 1358 万吨,占全省造纸总产量的 95.6%,比 2016 年的 1318 万吨同比增长 3.0%。其中,年产量 50 万吨以上的大型造纸企业 2017 年合计产量达到 1121 万吨,占全省造纸总产量的 78.9%,比 2016 年的 1133

万吨同比减少了 1.1%,与去年基本持平,是企业产
能小范围波动造成的;2017 年全省大中型造纸企业
的平均规模达到 65 万吨,与 2016 年基本持平。

2.5 规模企业概况
2017 年产量达到 10 万吨的造纸企业共 21 家,
产量在 50 万吨以上的企业有如下 9 家:

序号	企业名称	2017 年产量(万吨)
1	玖龙纸业(太仓)有限公司	282
2	金东纸业(江苏)股份有限公司	206
3	江苏理文造纸有限公司	120
4	金红叶纸业集团有限公司	114
5	无锡荣成纸业有限公司	95
6	芬欧汇川(中国)有限公司	94
7	江苏博汇纸业有限公司	85
8	永丰余造纸(扬州)有限公司	65
9	金华盛纸业(苏州工业园区)有限公司	60
合计		1121

年产 200 万吨以上规模企业 2 家;
年产 100~200 万吨规模企业 2 家;
年产 50~100 万吨规模企业 5 家;

年产 10~50 万吨规模企业 12 家,比上年增加了江苏上善和江苏久兴。

(上接第 23 页)

[2] Andresen M, Johansson LS, Tanem BS, et al. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose[J].Cellulose,2006,13(6):665-677.

[3]Morsy FA, Sherbiny SE. Mechanical properties of coated paper: Influence of coating properties and pigment Blends[J]. Journal of Materials Science, 2004,39(24):7327-7332.

[4]Gao Y, Huang F, Rajbhandari V, et al. Effect of separate refining and co - refining of BCTMP / KP on paper properties[J]. Pulp&Paper Canada,2009,110(6):28-33.

[5]Pan GX. An Insight into the Behavior of Aspen CTMP in Peroxide Bleaching[J]. Pulp & Paper Canada, 2001,101(11):41-45.

[6]马丽.改善轻型纸松厚度化学助剂的研制及作用机理研究[D].山东轻工业学院,2011.

[7]Mao Y, Zhou JP, Cai J, et al. Effects of coagulants on porous structure of membranes prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 279(1-2): 246-255.

[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]Jin HJ, Zha CX, Gu LX. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution [J]. Carbohydrate Research,2007,342(6):851-858.

[10]查纯喜,金华进,顾利霞. 纤维素在氢氧化钠/硫脲/尿素/水溶液中的溶解和溶液特性[J].东华大学学报(自然科学版),2008,34(1):21-23.

[11]Zhang LN, Ruan D, Zhou JP. Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/urea aqueous solution [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001, 40(25): 5923-5928.

[12]Xu EC, Sabourin MJ. Process selection for chemimechanical pulping of aspen[J]. Pulp& Paper Canada, 2002, 103(3): 36-39.

[13]Cai J, Zhang LN, Zhou JP, et al. Novel fibers prepared from cellulose in NaOH/Urea aqueous solution[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25(17): 1558-1562.

纳米纤维素在复合包装材料中的应用及发展

陈杰^{1,2} 龙柱^{1,2*} 王斌² 王建华³ 张凤山⁴

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡,214122;

2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室,广州,510640;

3. 浙江永正控股有限公司,浙江富阳,311421

4. 山东华泰纸业股份有限公司,山东广饶,257300)

摘要 目的,综述了纳米纤维素作为一种低成本、高强度、高弹性模量、可生物降解、可循环利用和新颖环境友好型的原料在复合包装材料中的应用。方法,分别阐述了纳米纤维素对复合纸包装材料和复合薄膜包装材料的增强性能、阻隔性能、透明性能、疏水性能和透气性能等方面的影响。结果,由于生物质纳米纤维素以其卓越的资源丰富、良好的机械性能和绿色环保型的优势越来越受到人们的关注,逐渐被认为是当今社会最具有发展潜能的新型复合包装材料之一。

关键词 纳米纤维素;包装材料;绿色环保;生物降解

1 引言

随着人们生活质量水平的提高,社会对包装的需求量呈逐年上升的趋势,进而对包装材料的质量提出高标准的要求。由于现在市面上出现的复合包装材料的组成成分呈现复杂多样化,其中有一些包装材料不能回收循环利用,甚至还产生了大量生物不可降解的废弃物,这不仅浪费资源,还带来“白色垃圾”和水污染等一系列的环境问题。所以,人们在追求高品质生活的同时也在寻求环保、无污染及可降解的生活方式。因此,包装市场上涌现出一些新型的、可生物降解的、可循环利用的生物质包装材料,解决了当今世界上有限资源的短缺、环境恶化的问题^[1]。

本研究为江苏省产学研联合创新资金—前瞻性联合研究项目(BY2013015-03)项目,制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201512)资助和江苏高校优势学科建设工程资助项目。

作者简介:陈杰,女,在读博士生,研究方向:纤维功能材料的研究应用。

***通讯作者:**龙柱,男,教授,博士生导师,钱江特聘专家,主要研究方向为造纸新技术、纤维功能材料和造纸等轻化工助剂;E-mail: longzhu@jiangnan.edu.cn。

近年来,为了节约资源和能源,一些再生纤维素^[2](废弃滤纸、废弃牛皮纸和瓦楞纸、废弃报纸的空白部分)被充分回收利用代替人造纤维作为增强材料或填料制备环保友好型的复合材料^[3]。综合复合材料的性能、成型工艺、降解速率、价格等多方面因素的考虑,纳米纤维素被认为是新型复合包装材料首选原料^[4-5]。

早前研究者们将纳米纤维素作为原材料、填料或涂料直接与其他材料混合,制备出人们所需要的复合包装材料。随着社会的发展和科技的进步,近年来一些研究者将改性后的纳米纤维素与其他材料复合,制备出的复合包装材料具有耐油性、抗菌性^[6]、透氧性等新功能,进一步扩大了复合包装材料在食品、药品以及特殊包装行业的应用范围^[7]。

2 纳米纤维素和复合包装材料

2.1 纳米纤维素

纤维素^[8](Cellulose)来源广泛,是自然界中分布最广、含量最丰富、可生物降解的多糖类天然高分子材料,它是棉花、木材、亚麻等植物细胞壁的主要组成成分。

纳米纤维素(Nanocellulose, NCC)是由纤维素经过各种工艺制备出一种长为几十纳米到几微米、宽为1~100nm的刚性棒状纤维素,具有结晶度高、亲水性好、强度高、透明性、质量轻和可降解等许多优良性能^[9]。许多研究者将纳米纤维素加入到复合材料中,使复合材料的机械性能、热稳定性和光学性能得到显著地提高^[10]。因此,把纳米纤维素应用到新型高性能复合包装材料中成为当今研究的热点,进一步发展纳米纤维素在包装领域中的应用前景^[11]。

2.2 复合包装材料

复合包装材料是借助于层合、挤出复合等加工工艺将几种不同性能的材料结合在一起,形成一种多层结构复合包装材料,以满足运输、贮存、销售等对包装的基本功能和特殊功能的要求^[12]。由于复合包装材料是通过一定方法把两种或两种以上材料加工而成的,集中了各层原材料本身的特性来克服单一材料性能的不足,因此它具有保护内装物、方便运输、促进商品出售等性能。

3 纳米纤维素在复合包装材料中的应用

随着经济的快速发展和生活质量的加速提升,传统的、单一的包装材料已经不能满足人们对包装多元化的要求,因此包装材料正朝着多元化复合包装材料的方向快速发展。

目前,纳米技术是最热门的科学技术。由于纳米纤维素具有亲水性好、高结晶度、高强度、高透明性、可生物降解和废弃后不污染环境等优良性能^[22],越来越多的学者把纳米纤维素运用到传统包装材料的改性上,来提高包装材料的机械性能、阻隔性能、透气性能、透明性能和光学性能。不仅能实现包装基本功能的要求,还能实现绿色包装材料的环保型和可循环重复利用性能^[14]。本文主要讨论纳米纤维素在复合纸包装材料和复合薄膜包装材料中的应用。

3.1 纳米纤维素在复合纸包装材料中的应用

纸质包装材料是由许多纤维交织而成的,一方面由于纤维间形成的孔隙比较大,会导致一些气体

通过纸包装进入容器内部;另一方面又因为纤维本身含有大量羟基导致纸质材料具有较强的亲水性。所以,近年来人们把纳米纤维素以不同方式作用到纸张表面上来提高成纸的机械性能、阻隔性能、疏水性能、光学性能等各方面性能指标。

(1) 增强性能

由于纳米纤维素具有极大的比表面积和丰富的表面羟基,干燥后可与纸张纤维形成强烈的氢键,彼此紧密结合,从而提高纸张纤维之间的结合力,减少纤维间的孔隙率。

Berghmd 等^[15]利用抽滤-热压法将0.2wt%微纤丝溶液制备出高杨氏模量和拉伸强度的纳米纸;Henriksson 等^[16]采用热压干燥法处理不同分子质量的纳米纤维素,形成纳米纤维素纸。实验结果表明,分子质量越高的纳米纤维素则能制备出高抗张强度的纳米纤维素纸(214 MPa);吴开丽^[17]在制浆过程中加入纳米纤维素对纸张的物理强度有一定的增强作用,同时又研究表明不同制备工艺条件下制备的NCC对纸张的增强效果也不同;薛彬^[18]将纤维素的碱溶液通过凝固浴再生和高压均质机处理,得到低结晶度、纳米级别的纤维素,然后将它涂布于纸张表面,以涂料的形式提高纸张的抗张强度和耐破强度;宋晓磊等^[19]往纸浆中加入聚酰胺多胺环氧氯丙烷(PAE)和NCC组成的二元湿强体系,进一步提高纸张的湿强度和抗张强度。欧阳昌礼等^[20]发现,纳米微纤化纤维素(MFC)较低量涂布于纸张的表面强度要高于阳离子淀粉涂布的纸张的表面强度。

(2) 阻隔性能

纳米纤维素不单单可以作为增强剂来提高纸张表面强度,还可以作为填料填补纸张表面纤维空隙,使得涂布后的纸张表面光滑度提高,阻隔性能提高^[21]。

Zhaoping Song 等^[22]通过将改性的纳米纤维素纤维(NCF)加入到可生物降解的聚乳酸(PLA)基质中制备出新的可生物降解的纳米复合材料,然后通过铸涂法涂敷在纸张的表面上,降低纸张表面的水蒸气透过率(WVTR)的性能;Syverud 等^[23]将纳米纤维素涂布于纸张的表面,不仅可以提高纸张的表面强度,还可以大大降低纸张表面的空气透过

率;Christian Aulin 等^[24]发现涂覆多层醇酸树脂和纳米纤维素涂层后的纸和纸板的透湿性下降,达到了高阻隔性包装材料的要求;Hult 等^[25]用棒涂法和喷涂法将纳米纤维素和虫胶涂布在纸张表面,大大降低了纸和纸板的空气透过性,水汽透过率,符合食品包装防潮性能的要求;刘莉^[14]研制出一种新型微纤维化纤维素(MFC),并把它作为涂布液涂布在纸和纸板上。由于MFC与纸张的纤维形成强烈的氢键,使涂布液可以牢固附着在纸基表面,进而提高MFC涂布的纸和纸板的阻隔性能。

(3) 透明性能

随着造纸技术的发展和人们审美意识的增强,透明纸和半透明纸作为高级包装纸越来越广泛地应用于食品及其它贵重物品包装上。由于纳米纤维素的直径和纳米纤维素纸中的孔隙比可见光的波长小很多,光线照射纳米纤维素纸时较少发生散射,因此纳米纤维素纸具有非常高的透明度^[26]。

Yano 等^[27]首次将纤维素纤维剥离为直径小于100 nm的纳米纤维素纤维,然后使用过滤器将0.2wt%纳米纤维素纤维悬浮液进行过滤,制备出湿态纳米纤维素纤维纸,最后通过干燥、机械抛光制备出在600 nm处的光透过率高达71.6%的纳米纤维素纸;Zhiqiang Fang 等^[28]以天然植物纤维为原料制备纳米纤维素纤维,再由其直接制备具有极高光透明度和超高雾度双重性能的新型透明纸;Hu 等^[29]首次利用纳米纤维素纤维为填充物,用其来填充普通微米级纤维素纤维纸中的孔洞结构,然后通过过滤和压力-干燥法制备出具有较小表面粗糙度和光学性能可调的透明杂化全纳米纤维素纸。

(4) 疏水性能

许多学者把纳米纤维素进行改性,使改性后的纳米纤维素具有疏水性,然后把它作为施胶剂涂布于成纸表面,使纸张表面具有憎液性能,进而使纸质包装材料具有防潮和疏水性能^[30]。

李静^[31]结合TEMPO/NaBr/NaClO催化氧化体系法和超声辅助法分散处理和氧化木质纤维素原料制备纳米纤维素,然后采用疏水试剂十八烷基胺(ODA)对纳米纤维素进行疏水改性,最后将改性后的纳米纤维素作为纸张的浆内添加剂和表面涂布剂

用于造纸过程,从而提高了纸张表面的疏水性能和纸包装表面的防潮性能;梁小龙等^[32]将改性后的纳米材料涂布纸张表面,提高纸包装的憎液性能,旨在用较低的成本制备出具有防潮、疏水性能的复合纸包装材料。

3.2 纳米纤维素在复合薄膜包装材料中的应用

21世纪以来,薄膜作为包装材料得到迅速发展。以单一的薄膜或其他材料作为包装材料,不能完全满足现代商品包装的特殊要求:阻隔性、水蒸气的透过性、机械性能、化学稳定性、耐温性等特点。因此,含有纳米纤维素的复合薄膜包装材料正是为了适应现代包装要求而发展起来的一类新型材料^[33]。

(1) 增强性能

1) 纳米纤维素基膜

由于纳米纤维素纤维本身悬浮液具有良好的成膜性能,所以由单一植物纳米纤维素纤维为原料可以制备出纳米纤维素纤维基膜材料。Juho Antti Sirviö 等^[34]使用四种不同宽度尺寸为25nm~19μm的纤维作为纤维素纤维原料,然后将纳米原阴离子二羧酸纤维素(DCC)加入到四种原材料的混合物中制备出纤维素/藻酸盐生物复合薄膜。结果表明,提高纤维素的添加量和降低纤维素的尺寸可以提复合薄膜的机械性能,进而用作高强度的包装材料。

2) 纳米纤维素加到再生纤维素基体

随着森林资源的短缺,一些学者把纳米纤维素加到再生纤维基体中,可以循环利用资源,节约资源浪费,解决环境污染问题。Gindl 等^[35]将微晶纤维素I型和II型分别按不同比例填加到再生纤维素基体中,制备出轻质性、透明性的单一纳米纤维素复合薄膜。高结晶度的I型纳米纤维素提高了复合薄膜的抗张强度和其他机械性能;王宝霞^[1]结合抽滤法和浸渍法制备CNFs/PVA复合薄膜材料,高强度纳米纤维素增强复合塑料薄膜包装材料的力学性能。张然然等^[2]采用化学法和机械法处理回收牛皮纸和瓦楞纸,制备出尺寸均匀的生物质纳米纤维素纤维,并将其制备出高拉伸强度和弹性模量的纳米纤维素膜。

3) 纳米纤维素加到高分子材料基体

以石油产品为原料的包装材料制造了大量不可降解的包装废弃物,纳米纤维素以优良的可生物降解性成为目前合成生物降解薄膜的重要原材料之一,目前许多学者把纳米纤维素加入到高分子材料基体中制备出新型包装材料。Ruiz 等^[36]将少量的纳米纤维素加入到环氧树脂基质中,两者之间发生化学反应形成了氢键,构成了紧密的网络结构,从而提高了复合材料的机械性能;Zimmermann 等^[37]将不同量的纳米纤维素分散于 PVA 基质中,当 NCC 含量为 20 wt% 时,复合薄膜的弹性模量和抗张强度分别提高了 3 倍和 5 倍;母军等^[38]将纳米纤维素和壳聚糖以不同比例复合成膜,随着纳米纤维素含量的增加,复合薄膜的抗拉强度和伸长率均有提高。由于壳聚糖是天然多糖高分子聚合物,不但可生物降解,而且对内包装物无害。由此,壳聚糖/纳米纤维素复合薄膜大大提高它们在包装领域的综合使用性能;唐丽荣^[39]采用硫酸水解法从微晶纤维素中提取纳米纤维素晶体,并采用溶液共混法制备纳米纤维素晶体/聚乙烯醇复合薄膜材料,随着纵横比较大的纳米纤维素晶体的加入,复合薄膜材料的机械性能和热稳定性也会随着提高。

(2) 阻隔性能

随着一些内包装物对包装材料的特殊要求,尤其对食品、医药品的包装材料,提出高阻隔性的要求。高阻隔性包装材料不但要阻隔空气环境中氧气、水蒸气等的渗入,还要确保包装材料内含有一定特定气体,进而延长商品的货架期和保质期^[40]。

Christian Aulin 等^[41]通过层层沉积法制备聚乙烯基胺(PEI)/纳米纤维素复合材料。纳米纤维素的加入提高复合材料的结晶度,进而减少水蒸气的扩散区域(无定型区),降低复合材料的水蒸气透过性;Jeevan Prasad Reddy 等^[42]将纳米纤维素与琼脂混合制备出琼脂/NCC 生物纳米复合薄膜。随着纳米纤维素的加入,降低了复合材料的水蒸汽渗透性(WVP);王广静等^[43]将酸碱直接处理法和酸碱交替处理法制备出的纳米纤维素和一步氧化法和循环氧化膨胀法制备的氧化石墨烯混溶,制备出氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜。它不仅对水分子具有高阻隔性,还可以作为可生物降解的食品包装材

料使用。

(3) 透气性能

随着食品软包装工业的发展和人们对健康的注重,透气性和透湿性较好的气体包装应运而生。此类包装材料仅作为防腐保鲜的媒介,减缓新鲜果蔬营养成分流失的速度,确保了食品的口感和保鲜期^[44]。

Ahmed A. Oun 等^[45]采用酸水解法从棉绒纸浆分离出纳米纤维素原纤维(CNF),并以填料的形式加入到羧甲基纤维素(CMC)基质中制备 CMC / CNF 复合薄膜。随着 CNF 添加量的增加,复合薄膜的水蒸气透过率随之提高,可用作食用涂层或包装薄膜延长水果和蔬菜的新鲜性。Lee 等^[46]在不同氢溴酸浓度下处理微晶纤维素制备出纳米纤维素,然后将其以不同量添加到 PVA 基质中制备 NCC / PVA 复合膜。随着纳米纤维素的添加量增加,复合薄膜的透过率也随着提高。Christian Aulin 等^[47]将纳米原纤化纤维素(NFC)加入到纳米粘土杂化膜制备出优异可调透氧率和透湿性的复合薄膜。Shweta 等^[48]分析了不同纳米纤维素含量对聚乙烯醇/纳米纤维素复合膜的渗透汽化性能都有提高的作用。

(4) 透明性能

高性能的包装材料除了要具有较高的机械强度,还需具有较高的透明性,进而提高商品的档次和品质,使包装物品在第一时间吸引消费者的关注。

Shuji 等使用脂肪胺对 TEMPO 氧化法制备的纳米纤维素进行改性,采用蒸发溶剂法,使具有疏水性能的纳米纤维素分散液制备出柔软、高透明度的疏水复合膜;Yano 等^[49]利用纳米纤维素的网状结构特点,使其与环氧树脂、两稀酸树脂等透明树脂混合,制备了高光透明性较高的复合材料;朱赛玲等^[50]采用化学法和机械法提取了高结晶度的纳米纤维素,然后利用真空抽滤法将其制备成表面平整的薄膜,进而提高复合薄膜包装材料的透明性。

4 结论

随着社会自然资源、能源的快速消耗和人们环

保意识逐渐增强,具有产量丰富、高比强度、可生物降解、可循环利用等特点的生物质纤维素越来越受到人们的青睐。在包装领域中,纳米纤维素作为复合材料的原料或者是辅料来使用,可以提高复合包装材料的机械性能、阻隔性、透气性等性能。近年来,许多研究者致力于生产一种100%植物制造和可重复使用的包装材料替代传统的包装材料。可口可乐公司采用这种技术在2015年米兰世博会食品技术会议上展出100%植物制造的饮料包装,并预测到2020年,让植物生物质的环保瓶全面替代传统制造的塑料瓶。总而言之,随着人们对内装物的安全无害、新鲜性、营养价值保留的注重,未来研究者将大力发展纳米纤维素在绿色包装材料中的应用。

参考文献

- [1] 王宝霞,李大纲.利用废弃滤纸制备纳米纤维素/聚乙烯醇包装复合材料[J].包装工程,2015,36(1):61-64.
WANG Baoxia, LI Dagang. Preparation of Disused Filter Paper Cellulose Nanofibers-reinforced PVA Composites [J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 61-64
- [2] 魏洁,母军.基于废弃包装纸的纳米纤维素制备及其对淀粉胶黏剂性能的影响[J].包装工程,2016,37(1):111-115.
WEI Jie, MU Jun. Preparation of Nano-cellulose from Waste Packaging Paper and Its Impact on Starch Adhesive [J]. Packaging Engineering, 2016, 37(1): 111-115.
- [3] George J, Sreekala MS, Thomas S. A review on interface motion and characterization of natural fiber reinforced plastic composites J. Polymer Engineering and science, 2001, 41(9): 1471~1485.
- [4] Siró I Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review [J]. Cellulose, 2010, 17(3): 459-494.
- [5] Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, et al. Microfibrillated cellulose its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review [J]. Carbohydr Polym, 2012, 90(2): 735-764.
- [6] 杨龙平,章建浩.纳米材料在食品包装中的应用及安全性评价[J].包装工程,2015,36(1):19-24.
YANG Long-ping, ZHANG Jian-hao, Application and Safety Evaluation of Nanomaterial in Food Packaging [J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 19-24.
- [7] 薛栋杰,李泽龙,黄崇杏.纳米纤维素在植物纤维缓冲包装材料中的应用研究[J].化工与制药,2014,186(5):33-35.
XUE Dongjie, LI Zelong, HONG Chongxing. Application of nano-cellulose in plant fiber cushion packaging materials [J]. Chemistry and Chemical, 2014, 186(5): 33-35.
- [8] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications [J]. Chemical reviews, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [9] Das P, Walther A. Ionic supramolecular bonds preserve mechanical properties and enable synergetic performance at high humidity in water-borne, self-assembled nacre-mimetics [J]. Nanoscale, 2013, 5(19): 9348-9356.
- [10] Hubble Martin A, et al. [J]. Bioresources, 2008, 3(3): 929.
- [11] 刘建龙,刘柱.绿色低碳包装材料应用和发展对策研究[J].包装工程,2015,36(19):145-148.
LIU Jian-long, LIU Zhu, Application and Development Strategies of Green and Low-carbon Packaging Materials [J]. Packaging Engineering, 2015, 36(19): 145-148.
- [12] 王桂英,张群利,徐淑艳.包装材料学[M],东北林业大学出版社,2009.06.
WANG Guiying, ZHANG Qunli, XU Shuyan. Packaging Materials [M], Northeast Forestry University Press, 2009.06.
- [13] Mohanty A K, Misra M, Drzal L T. Sustainable Bio-composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2002, 10(1-2): 19-26.
- [14] 刘莉.微纤化纤维素的制备及其改善包装纸性能的研究[D].天津:天津科技大学,2013,12.
LIU Li. Study on Preparing Microfibrillated Cellulose and Improving Packaging Paper Properties [D]. Tianjing: Tianjin University of Science and Technology, 2013, 12.
- [15] Sehaqui, H., Liu, A. D., Zhou, Q., et al. 2010. Fast Preparation Procedure for Large, Flat Cellulose and Cellulose/Inorganic Nanopaper Structures, Biomacromolecules, 11: 2195-2198.
- [16] Hirai A, Inui O, Horii F, et al. Phase Separation Behavior in Aqueous Suspensions of Bacterial Cellulose Nanocrystals Prepared by Sulfuric Acid Treatment [J]. Langmuir, 2009, 25(1): 497-502.
- [17] 吴开丽.纳米纤维素晶体的制备及其在造纸中的应用[D].山东:山东轻工业学院,2010.
WU Kaili. The Preparation of Nanocellulose Crystal and Its

- Application in Papermaking [D]. Shandong: Light Chemistry and Environmental College, 2010.
- [18] 薛彬. 微纳米纤维素的制备及在纸张涂布中的应用 [D]. 华南理工大学, 2009
- XUE Bin. The Preparation of Micro-nano-cellulose and Its Application in Paper Coating [D]. South China University of Technology, 2009
- [19] 宋晓磊, 姚春丽, 王乐. 纳米微晶纤维素的制备及在造纸中的应用研究 [J]. 造纸科学与技术, 2011, 30 (3): 43.
- SONG Xiaolei, YAO Chunli, WANG Le. The Preparation of Nanometer Microcrystalline Cellulose and Application Research in the Paper [J]. Paper Science & Technology, 2011, 30 (3): 43.
- [20] 欧阳昌礼, 吴芹, 王广河, 宋海农. 纳米微纤化纤维素在纸张增强与涂布中的应用 [J]. 中国造纸学报, 2011, 26 (4): 1-4.
- O Yangchangli, WU Qin, WANG Gguanghe, SONG Hainong. The Application of Nanoparticles cellulose used in the coating of paper strength [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2011, 26 (4): 1-4.
- [21] 王长安, 李桢枝, 陈玉婷. 生物高分子纳米复合材料在食品包装中的应用 [J]. 包装工程, 2013 (17): 131-190.
- WANG Changan, LIRuizhi, CHEN Yuting. Applications of Bio-polymer Nano-composites in Food Packaging [J]. Packaging Engineering, 2013 (17): 131-190.
- [22] Zhaoping Song, Huining Xiao, Yi Zhao. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper, Carbohydrate Polymers [J], 2014, 442-448.
- [23] Chinga-Carrasco G, Syverud K. On the structure and oxygen transmission rate of biodegradable cellulose nanobarriers [J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7 (1): 192.
- [24] Aulin C, Ström G. Multilayered alkyd resin /nanocellulose coatings for use in renewable packaging solutions with a high level of moisture resistance [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52 (7): 2582-2589.
- [26] Hult E L, Lotti M, Lenes M. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac [J]. Cellulose, 17 (3): 575-586.
- [27] Yano H, Sugiyama J, Nakagaito A N, et al. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers [J]. Advanced Materials, 2005, 17 (2): 153-155.
- [28] Fang Z, Zhu H, Yuan Y, et al. Novel Nanostructured Paper with Ultra-High Transparency and Ultra-High Haze for Solar Cells [J]. Nano letters, 2013.
- [29] Hu L, Zheng G, Yao J, et al. Transparent and conductive paper from nanocellulose fibers [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6 (2): 513-518.
- [30] 李素静. 超疏水纤维素纳米材料的制备和性质研究 [D]. 浙江: 浙江大学, 2010.
- LI Sujing. Fabrication and Properties of Superhydrophobic Cellulosic Materials through Nanocoating Approach [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2010.
- [31] 李静. 纳米纤维素的疏水改性及其在制浆造纸中的应用 [D]. 山东: 齐鲁工业大学, 2014.
- LI Jing. The preparation of hydrophobic nanocellulose and its application in pulp and paper [D]. Shandong: Qilu University of Technology, 2014.
- [32] 梁小龙. 纳米技术在包装纸箱中的应用 [J]. 工业经济管理, 2015.03.
- LIANG Xiaolong. The Application of Nanotechnology in Packaging Cartons [J]. Industrial Economic Management, 2015.03.
- [33] 赵媛, 陈宜昭. 纳米纤维素/聚乳酸复合材料的降解性能 [J]. 包装工程, 2016, 37 (16): 20-26.
- ZHAO Yuan, CHEN Yi-zhao. Degradation Property of the Nano-cellulose Crystal/Poly (Lactic Acid) Composite [J]. Packaging Engineering, 2016, 37 (16): 20-26.
- [34] Juho Antti Sirviö. Biocomposite cellulose-alginate films: Promising packaging materials. Food Chemistry [J], 151 (2014), 343-351.
- [35] Gindl W, Keckes J [J]. Polymer, 2005, 46 (23): 10221-10225.
- [36] Ruiz M M, Cavaillé J Y, Dufresne A, et al. New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers [J]. Macromolecular Symposia, 2001, 169 (1): 211-222.
- [37] Zimmermann T, Pohler E, Geiger T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6 (9): 754-761.
- [38] 母军, 汤立秋, 张瑞涵. 纳米纤维素制备及壳聚糖/NCC复合膜的性能研究 [J]. 化工新型材料, 2015, 2.
- MU Jun, TANG Liqiu, ZHANG Ruihan. Preparation of nano-cellulose and performance of chitosan/NCC composite film [J]. New Chemical Materials, 2015, 2.
- [39] 唐丽荣, 黄彪, 戴达松. 纳米纤维素晶体增强聚乙烯醇复

- 合膜材料的研究[J].中国学术期刊电子出版社, 2014.
- TANG Lirong, HUANG Biao, DAI Dasong. Nanocellulose Crystal Reinforced Polyvinyl Alcohol Composites Films[J]. China Academic Journal Electronic Publishing House.2014.
- [40] 徐绍虎. 纳米材料在食品包装中的应用研究进展[J]. 包装工程, 2011(13): 108-111.
- XU Shaohu. Progress on Application Research of Nanometer Material for Food Packaging, 2011(13): 108-111.
- [41] Aulin C, Karabulut E, Tran A. et al. Transparent nanocellulosic multilayer thin films on polylactic acid with tunable gas barrier properties [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(15): 7352-7359.
- [42] Jeevan Prasad Reddy, Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose, Carbohydrate Polymers 110 (2014): 480-488.
- [43] 王广静, 徐长妍, 朱赛玲. 氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜的制备及表征[J]. 包装工程, 2014.07.
- WANG Guangjing, XU Changyan, Zhushailing. Thermomechanical properties of graphene oxide / nano cellulose composite film. Packaging Engineering, 2014.07.
- [44] 杨龙平, 章建浩, 黄明明. 纳米材料在食品包装中的应用及安全性评价[J]. 包装工程, 2015(1): 19-24.
- YANG Longping, ZHANG Jianhao, HUANG Mingming. Application and Safety Evaluation of Nanomaterial in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2015(1): 19-24.
- [45] Ahmed A. Oun, Jong-Whan Rhim, Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/cotton linter cellulose nanofibril composite films. Carbohydrate Polymers 127 (2015) 101-109.
- [46] LEE S Y, MOHAN D J, KANG I A, et al. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading[J]. Fibers Polym, 2009, 10(1): 77-82.
- [47] Aulin C, Salazar-Alvarez G, Lindstrom T. High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose-nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability[J]. Nanoscale, 2012, 4(20): 6622-8.
- [48] Paralikar S. A., Simonsen J., Lombardi J., J. Membr. Sci [J], 2008, 320: 248-258.
- [49] H. Yano, J. Sugiyama, A.N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsura, M. Hikita, K. Handa. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. Advanced Materials. 2005. 17(2): 153-155.
- [50] 朱赛玲, 李木子, 熊雪平. 椰叶纳米纤维素及高强度透明膜的制备与表征[J]. 包装工程, 2014.10.
- ZHU Sailing, LI Muzi, XIONG Xueping. Preparation and Characterization of Nano-cellulose from Coconut Litter and Its High-strength Transparent Film. Packaging Engineering, 2014.10.
- [21] K. Tarnacki, S. Lyko, T. Wintgens, et al. Impact of extra-cellular polymeric substances on the filterability of activated sludge in membrane bioreactors for landfill leachate treatment[J]. Desalination, 2005, 179(1-3): 181-190.
- [22] S. Jamal, C. Visvanathan, V. Jegatheesan. Effect of powdered activated carbon (PAC) and cationic polymer on biofouling mitigation in hybrid MBRs [J]. Bioresource Technology, 2012, 113(10): 165-168.
- [23] K. H. Choo, H. Lee, S. J. Choi. Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment[J]. J. Membr. Sci. 267 (2005) 18-26.
- [24] G. Brans, C. G. P. H. Schroen, R. G. M. van der Sman, R. M. Boom. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges[J]. J. Membr. Sci. 2004, 243: 263-272.

(上接第31页)

- [16] Ching, Mohammad, etc. Membrane fouling mechanisms during ultrafiltration of skimmed coconut milk[J]. Journal of Food Engineering[J], 2014, 142: 190-200.
- [17] YanHao, Akihito, Yoshikage, etc. Effect of metal ions on the protein fouling of hollow-fiber ultrafiltration membranes[J]. 2013, 111: 137-144.
- [18] 苏文鹏, 杨益琴, 蒋玲玉, 等. 杉木树皮吸附重金属离子性能和动力学研究[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(04): 9-15.
- [19] E. Salehi, S. S. Madaeni. Adsorption of humic acid onto ultrafiltration membranes in the presence of protein and metal ions, Desalination, 2010, 263(1-3): 139-145.
- [20] 李方, 吴亮, 杨波, 等. 盐类对模拟胞外聚合物(EPS)膜污染的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(03): 839-844.

燃料电池用碳纤维纸的研究及发展现状

桑明珠^{1,2} 龙 柱^{1,2*}

(1. 江南大学纺织服装学院造纸研究室,江苏无锡,214122;

2. 江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡,214122)

摘 要 介绍了燃料电池的性能及分类,简述了燃料电池用碳纤维纸的要求及性能,并综述了气体扩散层的制备,详细阐述了碳纤维纸的改性,展望了燃料电池用碳纤维纸的发展方向。

关键词 碳纤维纸;质子交换膜;燃料电池;改性

1 前言

21 世纪,能源与环境问题备受关注。传统的化石能源日渐枯竭,人类面临着能源危机;同时,其燃烧过程中会产生大量气体和其他污染物,这对环境及气候造成了严重的破坏。由于能源资源的过度开发及快速消耗,使全世界对高效、清洁能源的需求迫切增长。寻求一种可重复利用,对环境友好且能源转换效率高的新能源技术是急需解决的问题,新能源产业的研究也得到了各国政府大量的政策性扶持和财政支出^[1-2]。

2 质子交换膜燃料电池概述

2.1 质子交换膜燃料电池简介

燃料电池(fuel cell,FC)作为一种高效、方便、清洁的绿色能源装置,使用氢气、甲醇、乙醇等可再生资源代替常规化石燃料,被认为是最有前景的环保电源,可以不断通过外界输入燃料,将燃料的化学能通过电化学反应直接转化为电能,并持续向外供

电,可以缓解电力建设、能源危机、减少环境污染^[3-4],使其应用于航空航天、汽车发动、可移动电源等领域^[5],已掀起了世界各国的研究热潮。

燃料电池的发展最早追溯至 1838 年,英国科学家 Willian Robert Grove 首次将封有铂电极的玻璃管浸在稀硫酸中,并连接外部负载后经过电池反应产生电流,研制出了燃料电池(fuel cell)。到了 20 世纪 60 年代,人类成功地将燃料电池从实验室应用于阿波罗(Appollo)登月飞船,自此掀起了对燃料电池研究的热潮,受到了全球重视^[6]。中国的燃料电池研究始于 1958 年,原电子工业部天津电源研究所最早研究熔融碳酸盐燃料电池。20 世纪 70 年代,中国对燃料电池的研究曾在航天事业的推动下取得了突破性成果,但是由于各个方面原因,许多研究在 20 世纪 70 年代末就止步不前了,直接导致了我国的燃料电池技术与世界先进水平存在较大差距。20 世纪 90 年代初,迅速发展起来的民用燃料电池,推动了中国燃料电池的研究发展^[7,8]。进入 21 世纪以来,燃料电池技术逐渐在人们的日常生活中得到广泛应用。燃料电池技术对于我国经济结构的调整,能源可持续发展战略的实施都有着显著的推动作用,在未来科技领域有着广阔的发展前景。

根据燃料电池所用的电解质种类,可将燃料电池分成 5 大类^[9]:(图 1)碱性燃料电池(AFC, Alkaline Fuel Cell)、磷酸燃料电池(PAFC, Phosphorous Acid Fuel Cell)、熔融碳酸盐燃料电池

作者简介:桑明珠,女,硕士研究生,研究方向:碳纤维纸基功能材料。

通讯作者:龙柱,男,教授,博士生导师,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。

(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell)、固体氧化物燃料电池(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)和质子交换膜燃料电池(PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell),其性能比较见表 1。

按照工作温度不同^[10],燃料电池可分为高温燃料电池(600~1000℃,包括 MCFC 和 SOFC),中温燃料电池(100~200℃,包括 PAFC)和低温燃料电池(50~100℃,包括 AFC 和 PEMFC)。质子交换膜燃料电池的工作温度为室温到 80℃,属于低温燃料电池。表 1 展示了这些燃料电池的一些基本特性^[11-13]。

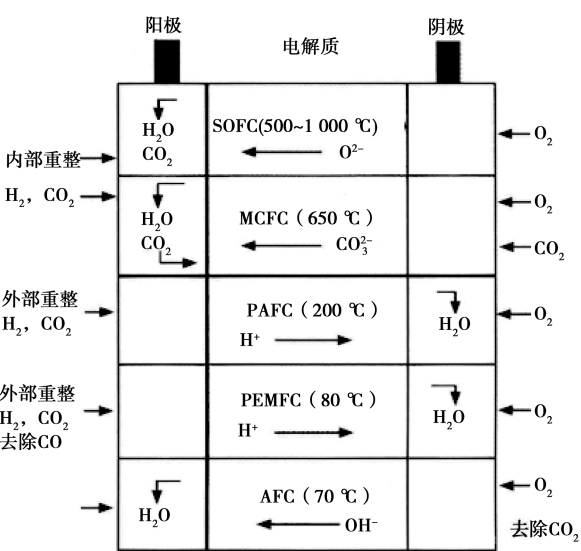


图 1 燃料电池的种类

表 1 各种燃料电池性能比较

种类	电解质	工作温度范围/℃	电解质腐蚀性	氧化剂	极板材料	催化剂(阳/阴极)	燃料	发电效率/%	优点	缺点	应用领域
AFC	KOH	低于 260	中	纯氧/双氧水	镍	镍/银洗	电解纯氢	50~60	启动快,室温常压下工作	需以纯氧做氧化剂,成本高	航天,特殊地面,潜艇
PAFC	H ₃ PO ₄	19~210	强	空气	石墨	铂系	天然气,轻质油,甲醇等	40~50	对 CO ₂ 不敏感,成本相对较低	对 CO 敏感,启动慢,成本高	特殊需求,区域供电
MCFC	LiCO ₃ , K ₂ CO ₃	600~700	强	空气	镍,不锈钢	镍/氧化镍	天然气,甲醇等,煤气	50~65	空气做氧化剂,天然气或甲烷做燃料	工作的温度较高	区域供电,联合发电
SOFC	Y ₂ O ₃ 稳定 ZrO ₂ 或钙钛矿	约 1000	无	空气	陶瓷,不锈钢	镍 LaMnO ₃ 或 LaCoO ₃	天然气,甲醇,煤气	55~70	空气做氧化剂,天然气或甲烷做燃料	工作的温度过高	分布式电站,交通工具电源,移动电源
PEMFC	质子交换膜(如 Nafion 膜)	约 85	无	空气	石墨,金属	铂系	天然气,甲醇	30~40	空气做氧化剂;固体电解质,室温工作,启动迅速	对 CO 非常敏感,反应物需要加	电站,交通工具电源,潜艇,移动电源

相比于其他能源转换系统,燃料电池展现出了 一些独特的优势^[14-16]:

(1) 高效。燃料电池由于不通过热机过程,不受卡诺循环的限制,直接将化学能转化为电能,能量转换效率高达 60%。

(2) 无污染。燃料电池一般用氢气、甲烷、乙醇和天然气等作燃料,氧化剂为氧,燃烧时生成水,不

会污染环境,而且燃烧生成的水还可继续制成氢,可再次使用。因此,燃料电池是一种清洁能源。

(3) 燃料来源广泛。全球的煤炭、石油等非再生化石燃料日渐枯竭,人类面临能源危机。对燃料电池而言,只要含有氢原子的物质都可以作为燃料的进料来源,因此燃料电池非常符合能源多元化,可以减缓主流能源的耗竭。

(4)可靠性,无噪音。与燃烧涡轮机循环系统或内燃机相比,燃料电池的转动部件很少,系统更加安全可靠。燃料电池从未发生过像燃烧涡轮机或内燃机网转动部件失灵而发生的恶性事故。且在运作过程中,无需机械组件的运转,不会产生噪音污染。

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是近些年快速发展起来的新一代燃料电池,不仅具有上述电池特点,由于 PEMFC 用氢作燃料,还具有较高的能量效率和能量密度、体积重量小、启动速度最快、运行安全可靠、应用最为广泛等优点,这主要是由于氢是除核燃料外发热量最大的燃料,它的发热量为 142351kJ/kg,是汽油发热值的 3 倍;自然界中存在丰富的氢元素,构成了宇宙质量的 75%;氢本身无毒,氢燃烧时生成水,无污染,而且燃烧生成的水还可继续制成氢,反复循环使用。故使 PEMFC 应用广泛,特别是在汽车方面应用较为深广,PEMFC 是正在开发的商用燃料电池,因此它的研制受到了极大的重视。

燃料电池主要由阳极、阴极、电解质和外部电路 4 部分组成(图 2),其阳极和阴极分别通入燃料气和氧气(空气),阳极上燃料气放出电子,外电路传导电子到阴极并与氧化气结合生成离子,在电场作用下,离子通过电解质转移到阳极上再与燃料气进行反应,最后形成回路产生电。与此同时,因为燃料自身的反应及电池存在的内阻,燃料电池也要排出一定的热量,以保持电池恒定的工作温度。从外表上看像一个蓄电池,但实质上它不能“储电”而是一个“发电厂”^[17,18]。

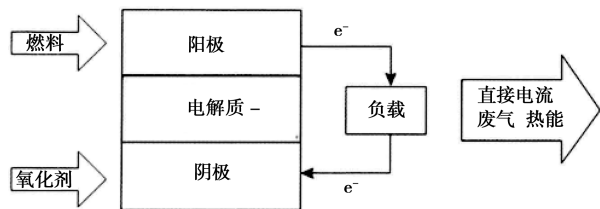


图 2 燃料电池工作原理示意图

其中,阴阳极不仅可以传导电子,还能作为氧化还原反应的催化剂。为便于反应气体的通入和产物的排出,两极往往采用多孔结构。电解质则主要起到传递离子和分离燃料气、氧化气的作用,一般情况下为致密结构。

燃料电池作为一个转换装置,仅仅是将存储于燃料物质中的化学能转换成电能,是继核电、水力、火力之后的第 4 代发电技术^[19]。

2.2 质子交换膜燃料电池工作原理

质子交换膜燃料电池(图 3)的核心部件有:双极板(bipolar plate)、流道(flow channel)、阳极/阴极气体扩散层(gas diffusion layer, GDL)、阳极/阴极催化层(catalyst layer, CL)、质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)。通常将阳极扩散层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层、阴极扩散层这五部分结构组合在一起,称之为“膜电极”(membrane electrode assembly, MEA)。

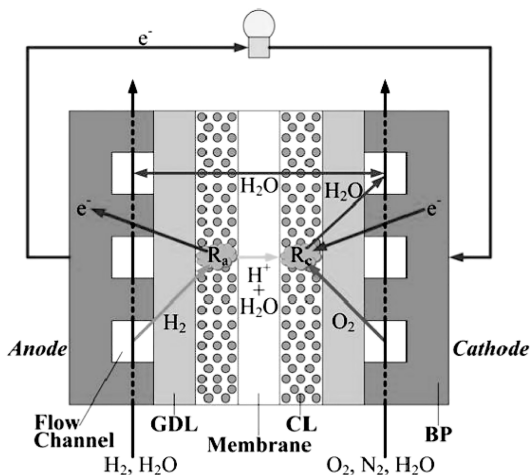
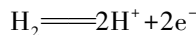


图 3 PEMFC 示意图

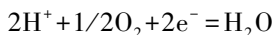
从本质上说,PEMFC 是电解水的一个“逆”装置。电解水过程是利用外加电源使水发生电解,从而产生氢和氧;然而,燃料电池则是氢和氧发生电化学反应产生水,同时生产出电的过程。所以燃料电池的结构特征与电解水装置是如出一辙的,它主要由阳极、阴极、电解质和外部电路组成。

PEMFC 中阳极为氢电极,阴极为氧电极,阴阳极都含有一定量用来加速电极上发生电化学反应的催化剂,两极之间以质子交换膜作为电解质。

当氢气与氧气分别通入阳极和阴极时,进入阳极的氢气在催化剂作用下离化成氢离子和电子^[20]:

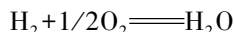


电子经外电路转移到阴极,氢离子则经质子交换膜到达阴极。阴极的氧气与氢离子及电子反应生成水分子:



其中产生的水不会稀释电解质,却是随着尾气通过电极排出。

因此,PEMFC的电化学反应为



2.3 质子交换膜燃料电池发展中存在的问题

PEMFC在发展过程中存在以下几类问题。

(1)成本问题:PEMFC的成本问题是多方面引起的,首先,由于其工作条件是强酸性环境,必须使用昂贵的Pt作为催化剂;其次,车用质子交换膜燃料电池的质子交换隔膜约占成本的35%,铂触媒约占40%,这两种材料均为贵重材料,这就极大提高了PEMFC的生产成本。

(2)氢源问题:PEMFC最理想的燃料是纯氢,但氢气是最轻的气体,其储存和运输不易。

(3)寿命问题:目前很多实验室研究PEMFC发现可达10000小时,而实际应用到汽车上时,其寿命直线缩减,使用寿命有待提高。燃料电池的各个部件中,膜电极的性能直接影响着电池的使用寿命^[21]。其中,气体扩散层的性能尤为重要。直接决定燃料电池的寿命和使用性能。高质量的扩散层材料具有较好的导电性,较高的强度,以防碳纸使用寿命降低。这也是本文研究的主要内容。

3 质子交换膜燃料电池气体扩散层

3.1 质子交换膜燃料电池气体扩散层性能要求

气体扩散层作为质子交换膜燃料电池的关键部件之一,扩散层性能将直接影响燃料电池的电池性能,故备受重视。气体扩散层应满足的要求:

(1)高导电性。气体扩散层要为电子提供在双极板和催化层之间传导通道,并收集电流,故要求其具有较低的体电阻率。较小的电阻率能够使燃料的转换效率提高。同时可以使工作中的燃料电池产生较少的热量,不至于使燃料电池整体过热,发生危险。保证燃料电池在正常的温度范围工作。

(2)高强度。气体扩散层要能独立支撑催化剂层,为了使膜电极能够稳定安装,故要求其具有较高的机械强度,以稳定整个电极的结构,提高电池

寿命^[22,23]。

(3)高孔隙度和一定范围内的孔径分布^[24]。气体扩散层是氢气和氧气及生成水的传递通道,故要求其具有高的孔隙率和一定的孔径分布来保证均匀分布气体和产物水顺利排出,防止产生“水淹”现象。

(4)耐腐蚀。由于需长久处于在氧化或还原的工作环境下,故要求其具有较强的耐化学腐蚀性能,不发生腐蚀及降解。

(5)结构致密且表面平整。结构致密且表面平整的扩散层能够使接触电阻减小,提高导电性能。

3.2 质子交换膜燃料电池气体扩散层研究进展

气体扩散层作为PEMFC的膜电极中关键部件,目前主要由碳纤维纸、碳纤维编织布、非织造布以及碳黑纸作为基体材料构成。

(1)碳纤维布

碳纤维编织布是碳纤维经传统编制工艺制得的,解决了碳纸存在的脆性较大的问题。厚度一般为0.1~1.0mm。可以根据编织工艺和纤维结构的不同生产出不同需求的碳纤维编织布。由于采用编织结构,经线和纬线之间存在均匀的宏观空隙,且纤维单丝在平面方向上具有一定的弹性,满足安装要求的同时可以承载一定的压力。可以将碳纤维编织布与高分子电解质膜通过加压的方法进行整合,使其具有较好的电接触性能。但是,编织结构也存在一定问题。主要是碳纤维编织布在平面方向上容易伸缩,产生较大的变形,不利于电极的制备^[25]。

为了解决这一问题,通常在碳纤维编织布中嵌入碳黑粒子、活性炭、石墨粉等粒子。还可以在碳纤维编织布表面喷涂具有黏性的酚醛树脂溶液,经过烘干后进行碳化,这样就能起到稳定作用。但是,通过这种方法使扩散层的厚度增加,同时操作步骤繁琐,使生产周期延长,大幅度增加了成本。另外,其表面平整度较差,催化剂附着得不均匀,严重影响了燃料电池的稳定性。因此,碳纤维编织布并不是理想的扩散层材料^[26]。

(2)无纺布

由于无纺布具有一定的柔性,轻质,且尺寸较稳定,适宜用于电极的制作^[27]。无纺布将短切纤维或

者长丝通过熔喷技术或者造纸法制得的纤维定向或随机分布均匀的网状结构材料,其开孔隙率 40 ~ 90%,可通过填充其他材料可获得满足特定需求的扩散层基材^[28]。但无纺布工艺过程复杂,且在强度和耐久性方面很难满足燃料电池的要求。

(3) 碳黑纸

碳黑纸^[29,30]是将碳粉和黏结剂按照一定的比例配置均匀分散后,经热压成型制备的扩散层材料。其中,碳粉可选择是活性炭、碳黑、乙炔黑、石墨粉或其混合物。黏结剂用聚偏 1,1-二氟乙烯或聚四氟乙烯等。然而,碳黑纸在外力作用下形变微小,脆性较大,且强度较低,在使用过程中容易产生裂纹,不是理想的扩散层材料。

(4) 碳纤维纸

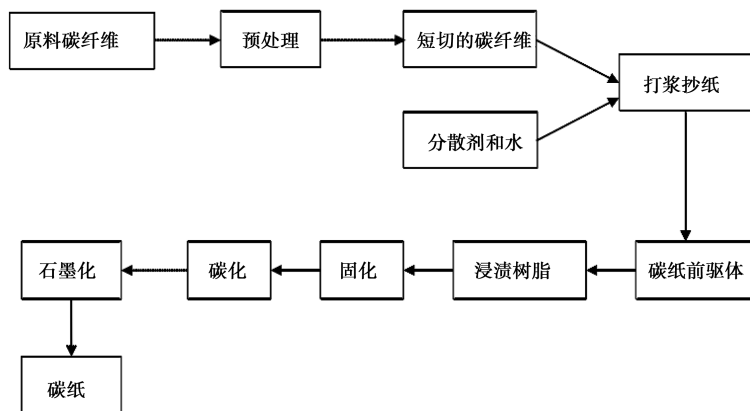


图 4 碳纤维纸制备工艺流程图^[33]

由于碳纤维纸优异的性能,激起了国内外研究者的热情,目前国内外在制得性能优良的碳纤维方面取得了很大的进展,具体如下:

①碳纤维工艺的研究。周兆云^[34]研究了石墨化温度对碳纸性能的影响。结果表明,石墨化为 2200℃时,碳纤维纸的性能最佳:面电阻率为 11.6mΩ·cm,孔隙度为 83%,平均孔径为 29μm。孙立志^[35]研究了碳纤维长度在 3~11mm 范围内时,纤维长度对碳纤维纸性能的影响。结果表明,纤维长度为 5mm 时,碳纤维纸的性能最佳:面电阻率为 2.5mΩ·cm,孔隙度为 83%,且 95%以上的孔径尺寸小于 20μm。Chih-Jung Hung^[36]研究了浸渍剂酚醛树脂质量分数在 5~30%范围内,其含量对碳纤维纸性能的影响。结果表明:酚醛树脂含量为 15%时,

研究较多的扩散层为碳纤维纸。碳纤维是一种超级纤维材料,化学组成中 90%以上由碳元素构成。具有优异的导电性、高强度、高模量、比强度高、耐低温、耐高温、导热性好、热膨胀系数小、耐腐蚀性等优点^[31,32]。碳纤维纸简称碳纸,是目前制备燃料电池气体扩散层的重要基底材料,其结构和性能对 PEMFC 的性能具有极其重要的影响。

制备碳纤维纸的方法主要是常规湿法造纸法:将能作为粘结剂的溶液,如聚乙烯醇(PVA),利用造纸技术在抄纸机上成型,干燥后使短碳纤维互相粘结,然后用酚醛树脂等可碳化物质的稀溶液进行浸渍处理,经过固化、碳化、石墨化工艺得到符合要求的碳纤维纸。其制备流程如图 4 所示。

碳纤维纸的性能最佳:单电池测试电压为 0.5V 时,碳纤维纸的电池电流密度达到 2020mA/cm²。

②添加石墨。Priyanka H.Maheshwari^[37]等人将碳纤维纸浸渍于胶体石墨改性的酚醛树脂浸渍液中,制备石墨改性质子交换膜燃料电池用碳纤维纸。结果表明:当石墨的体积分数为 7.1%时,碳纤维纸性能最佳,抗弯强度为 62.5MPa,电阻率为 10mΩ·cm,与未添加石墨的碳纤维纸相比分别增加了 100%和减小了 100%。

③添加碳纳米管。王炯^[38]通过气相沉积法(CVD)在所制备的碳纸表面直接生长碳纳米管/碳纳米纤维,制备得到具有较低的电阻率和较高的孔隙率得燃料电池用碳纸,并研究了不同生长次数及时间对碳纤维纸性能的影响。结果表明:一次生长碳

纳米管碳纳米纤维的碳纸的电阻率为 $5.81\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, 孔隙率 82%, 接触角 147° , 达到理想的效果。Chunyu Du^[39]通过在碳纤维表面生长碳纳米管, 制备得到具有较高的疏水性的燃料电池用碳纤维纸。结果表明: 利用在碳纤维表面生长碳纳米管制备得到的碳纸防潮效果显著。

④添加导电碳黑。胡志军^[40]等人利用导电碳黑改性碳纤维纸, 考察了碳黑载量对碳纤维纸的透气度和孔径分布的影响。结果表明: 随碳黑量的增加, 碳纤维纸的透气度先降低后增加, 孔径分布逐步向小直径移动, 并且分布趋于均匀, 更有利于形成更均匀的孔径分布。

⑤添加石墨烯。李宏斌^[41]利用石墨烯改性碳纤维纸, 采用湿法造纸工艺制备得到碳纤维原纸, 之后将原纸于石墨烯改性的酚醛树脂中浸渍, 得到碳纤维纸。研究结果表明: 随氧化石墨烯含量增大, 碳纤维纸的石墨化度提高, 面电阻率降低, 抗拉强度增大。当氧化石墨烯添加量为 2% 时, 改性后碳纤维纸的石墨化度达到 70.8%, 面电阻率降为 $2.42\text{m}\Omega/\text{cm}$, 抗拉强度为 24.01MPa 。单电池测试电压为 0.6V 时, 碳纤维纸的电池电流密度达到 $1450\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

⑥添加端羟基液体丁腈橡胶 CTBN。胡蓉^[42]在酚醛树脂中添加 CTBN, 并以此为浸渍剂, 将碳纤维原纸浸渍于其中, 制备得到改性的碳纤维纸, 并研究了 CTBN 含量对碳纤维纸性能的影响。结果表明: 当 CTBN 含量为 30% 时, 碳纸性能最佳, 此时, 其他性能为: 电阻率为 $23.2\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, 抗拉强度为 30.14MPa , 孔隙率为 65.6%。

⑦添加中间相沥青。吕金艳等^[43]以酚醛树脂和中间相沥青为粘合剂, 将碳纤维纸原纸改性成为一种质子交换膜燃料电池扩散层使用的碳纤维纸, 研究表明当中间相沥青粒子含量为 15% 时, 所得碳纤维纸的性能基本满足质子交换膜燃料电池扩散层的使用要求。

4 展望

工业化水平的持续提高以及社会人口的迅速膨胀人类对能源的需求也急剧增长, 而现阶段的能源

消费结构中仍以煤炭、石油等传统的化石能源为主体, 但化石燃料不可避免地面临着枯竭的危险, 且过量的开采与使用也导致了一系列严重的生态环境破坏问题, 如水土流失加剧、全球气候变暖、酸雨等, 越来越威胁到人类的基本生存。为此, 必须大力研究和发展清洁高效的新型能源确保人类社会的健康可持续发展。现阶段对新型能源的研究与利用中, 以太阳能、地热能、风能、海洋能、生物质能和核聚变能为主的新型能源备受重视。

燃料电池目前被认为是最能替代煤、石油和天然气等不可再生资源的的首选绿色能源, 具有能量转换效率高, 污染物排放少等特点, 是一种清洁、高效的能量转化装置。对于目前世界所面临的能源短缺和环境污染问题, 燃料电池有着无可比拟的优势, 能够帮助人类解决环境污染问题和对于石油等不可再生资源的依赖问题。

近年来, 国产碳纤维纸取得了一定的发展, 但仍需解决碳纤维纸强度低、孔隙度和气透率低等问题, 目前国内燃料电池研究主要采用日本 Toray 等进口碳纤维纸, 产生这种现象原因是多方面的。除了国产碳纤维性能、价格与市场期望存在一定差距, 且碳纤维表面非常光滑, 在实验室打浆不能像植物纤维那样, 使其表面分丝帚化, 纤维与纤维之间也不能像植物纤维那样通过形成氢键来结合形成纸张, 进一步导致纸页与树脂基体界面结合能力差, 严重影响了碳纤维纸的强度及其相关性能。所以, 开发具有自主知识产权的碳纤维纸具有重大的现实意义^[44]。

参考文献

- [1] Valocchi M, Juliano J, Schurr A. Switching perspectives: Creating new business models for a changing world of energy [M]//Smart Grid Applications and Developments. London: Springer London, 2014: 165–182.
- [2] Fri R W, Savitz M L. Rethinking energy innovation and social science[J]. Energy Research & Social Science, 2014, 1: 183–187.
- [3] JAOUEN F, PROIETTI E, LEFEVRE M, et al. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(1): 114–130.

- [4] 马众,唐银,崔华扬. 浅谈燃料电池在新型可移动电器中的应用[J]. 投资与合作出版社:学术版,2012(1):139.
- [5] Tan Junru, Shen Lazhen, Fu Xiansong, Hou Wenxiang, Chen Xiuzeng. Preparation and conductive mechanism of mica titania conductive pigment[J]. Dye and Pigments, 2004, 62(2):107-114.
- [6] LAMBERT D W H, GREENWOOD P H J, REED M C. Advances in gelled-electrolyte technology for valve-regulated lead-acid batteries[J]. J Power Sources, 2002, 107(2):173-179.
- [7] 毛宗强. 燃料电池(可再生能源丛书)[M]. 北京:化学工业出版社,2005:1-2.
- [8] 李瑛. 王林山. 燃料电池[M]. 北京:冶金工业出版社,2000, 1.
- [9] 于泽庭,韩吉田. 燃料电池在家庭中的应用[J]. 节能与环保,2004,(9):14-16
- [10] 刘建国,孙公权. 燃料电池概述[J]. 物理学与新能源材料专题,2004,33(2):79-81.
- [11] Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications[J]. Fuel Cells, 2001, 1(1):5-39.
- [12] James L., Dicks A.. Fuel Cell Systems, Explained-Second Edition[M], 2003.
- [13] Bernay C., Marchand M., Cassir M.. Prospects of different fuel cell technologies for vehicle applications[J]. J. Power Sources, 2002, 108(1-2):139-152.
- [14] 陈哲良. 氢能与燃料电池[J]. 科技产业, 2001(10):19-21.
- [15] 王亚琴,张宏伟. 燃料电池用非氟质子交换膜研究现状[J]. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2006(3):18-21.
- [16] 刘晓秋,吕雪艳,李胜海. 燃料电池用磺化聚醚亚胺质子交换膜材料的制备与性质[J]. 分子科学学报, 2009(3):30-32.
- [17] 葛奔,祝叶华. 燃料电池驱动未来[J]. 科技导报, 2017, 35(8):12-18.
- [18] 李存璞,陈嘉佳,李莉,等. 燃料电池关键材料与进展[J]. 科技导报, 2017, 35(8):19-25.
- [19] 林才顺,魏浩杰. 氢能利用与制氢储氢技术研究现状[J]. 节能与环保, 2010(2):42-43
- [20] 魏子栋. 质子交换膜燃料电池催化剂性能增强方法研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(9):2629-2639.
- [21] 王洪建,程健,张瑞云,等. 质子交换膜燃料电池应用现状及分析[J]. 热力发电, 2016, 45(3):1-7, 19.
- [22] Oberlin A. Pyrocarbons[J]. Carbon, 2002, 40(1):7-24.
- [23] Ge J B, Higier A, Liu H T. Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance[J]. Journal of power sources, 2006, 159(2):922-927.
- [24] Oya A, Otani S. Effects of particle size of calcium and calcium compounds On graphitization of phenolic resin carbon[J]. Carbon, 1979, 17(2):125-129.
- [25] 李雅东. 燃料电池扩散层用碳布的制备工艺研究[D]. 北京:北京化工大学, 2013.
- [26] 梁云,孙励志,胡健. 偶联剂处理碳纤维对燃料电池用碳纤维纸性能的影响[J], Paper Science & Technology, 2010, 129(3):56-60.
- [27] Tzeng, Lin. Mechanical behavior of two-dimensional carbon/carbon composites with interfacial carbon layers[J]. Carbon, 1999, 37(12):2011-2019.
- [28] 唐浩林,徐琴,木士春,等. PEM 燃料电池用气体扩散层材料研究进展[J], 电池工业, 2004, 9(5):253-257.
- [29] 裴浩,张学军,沈曾民. 碳纤维纸的组成优化及其结构表征[J]. 北京化工大学学报, 2008, 35(3):49-54.
- [30] 罗志平,唐浩林,木士春. 国产碳纤维纸合成 PEM-FC 气体扩散层[J]. 电池工业, 2005, 10(3):137-139.
- [31] BEGUM Y K, LALE I S, SELMIYE A G. Flexible carbon-cellulose fiber-based composite gas diffusion layer for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. J Mater Sci, 2017, 52(9):4968-4976.
- [32] QIAN R R, CHEN C S. Effect of conductive carbon material content and structure in carbon fiber paper made from carbon felt on the performance of a proton exchange membrane fuel cell[J]. Renewable Energy, 2015, 78:364-373.
- [33] 黄乃科,王曙中,李灵忻. 质子交换膜燃料电池用高性能碳纤维纸的研究简报[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(6):37-40.
- [34] 周兆云. 燃料电池气体扩散电极用碳纳米管/碳纤维复合碳纸的制备[D]. 上海:东华大学, 2008.
- [35] 孙励志. 质子交换膜燃料电池用碳纤维纸性能的初步研究[D]. 广东:华南理工大学, 2010.

碱脲体系对纤维素纤维松厚性能的影响研究

翟 睿^{1,2*} 王慧丽² 胡志军¹ 张学金¹ 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,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 利用氢氧化钠-硫脲-尿素水溶液在-10℃的条件下处理漂白硫酸盐化学浆,以求在保证纤维强度的前提下提高纤维松厚度,利用红外光谱仪、X-射线衍射仪和扫描电子显微镜表征处理前后纤维微观性能的变化情况。结果表明,在纤维浓度15%、浸渍时间10min、冷冻时间75min、用碱量9%的条件下,上述目标可以实现。与原纤维相比,处理后纤维成纸的松厚度可提高21%,而纤维强度无明显变化,此外处理后纤维的成纸断面形态变化明显,而其它微观性能无明显变化。

关键词 碱脲体系;纤维素纤维;松厚度;纤维强度

纸张松厚度指的是在一定质量的纸或纸板所占的体积,是纸张紧度的倒数^[1,2],近年来的研究表明,松厚度在很大程度上可以决定纸张的印刷适性、油墨吸收性和挺度^[3],因此如何改善纤维松厚性能或成纸松厚度这一方向引起了国内外学者的兴趣。

在现代造纸工业中,用于提高纸张松厚度的方法主要有两种:提高高得率浆的配抄比例和添加纸张松厚剂。高得率浆纤维结合强度弱于化学浆,因此高得率浆的松厚度高,提高其配抄比例可有效提高成纸松厚度^[4,5]。纸张松厚剂可以减少纤维结合点的数量,削弱纤维结合强度,提高纸张松厚度,效果比高得率浆明显。可以看出,这两种方法均是通过减少纤维结合点数量、削弱成纸强度的方式提高纸张松厚度,因此在纸张抄造过程中需要提高增强剂的用量以弥补强度损失^[6],而研发对纸张强度无明显影响的松厚剂或纤维处理方法这一课题已经得到了广泛研究。

氢氧化钠-硫脲-尿素水溶液通常用于在低纤维浓度的条件下溶解纤维素制备纤维素基功能材料^[7-9],但经检测,在较高的纤维浓度下,该溶剂不能溶解纤维素,但可使纤维素发生胶化反应而转化为胶化纤维,胶化纤维经洗涤后制得的再生纤维素具有良好的松厚性能,同时也具有一定的强度。鉴于上述分析,本论文采用单因素试验的方式探究利用该溶剂改善纤维素纤维松厚性能同时保持纤维强度的最佳工艺条件,并表征处理前后纤维的官能团结构、结晶区结构、纤维成纸断面形态等性能。

1 实验

1.1 原料与仪器

漂白阔叶木硫酸盐化学浆(金东纸业);氢氧化钠、硫脲、尿素(均为分析纯,南京化学仪器有限公司)、铜乙二胺水溶液。

纤维标准解离器(GBJ-A,长春市月明小型试验机有限责任公司),快速纸页成型器(RK-2A,奥地利PTI公司),纸张厚度测试仪(长春小型试验机厂),纸张拉力测试仪(WZL-300,杭州轻工仪器开发公司),纸张耐破度测试仪(YQ-Z-23A,杭州轻工

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。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资助(KF201718)、2017年度省级重点研发计划项目(2017C03045)。

检测仪器有限公司), FT-IR 红外光谱仪 (Nicolet 380, 美国 Nicolet 公司), X-射线衍射仪 (Bruker D8 Avance, 德国 Bruker 公司), 扫描电子显微镜 (FEI Quanta-200, 美国 FEI 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 原料与药品准备

将漂白阔叶木硫酸盐浆板撕成小块, 清水浸泡 4h, 充分疏解, 完成后离心甩干, 平衡水分 48h, 测定固含量备用。

将氢氧化钠、硫脲、尿素和去离子水按 8 : 6.5 : 8 : 77.5 [10] 的比例 (氢氧化钠 : 硫脲 : 尿素 : 水, 质量比) 配制成水溶液, 混合均匀, 密封后于室温下稳定 72h 备用。

1.2.2 纤维预处理和成纸性能测定

取漂白阔叶木硫酸盐化学湿浆 (HKP), 加入氢氧化钠-硫脲-尿素水溶液, 用清水调节纤维浓度, 室温浸渍使其混合均匀, 随后转移至 -10℃ 的冰箱中冷冻处理, 结束后取出, 洗净, 离心甩干, 平衡水分 24h, 测定固含量和聚合度 (铜乙二胺法)。

将纤维用标准纤维解离器在 1% 的纤维浓度条件下处理 10min 使其疏解完全, 将疏解液浓缩至 3% 的纤维浓度, 随后置于 90℃ 的恒温水浴中电动搅拌 30min, 按 60g/m² 的定量抄片, 按国家标准测定纸张松厚度、抗张指数和耐破指数, 同时测定叩解度, 得到最佳工艺条件, 最后测定处理前 HKP 的相关性能进行对比, 考察处理效果。

1.2.3 纤维微观性能表征

利用傅里叶变换红外光谱仪分析纤维官能团结构, 扫描波数 500~4000cm⁻¹; 利用 X 射线衍射仪分析纤维结晶区结构, 衍射角范围为 5~50°, 步宽 0.02°, 速度 2°/min。利用扫描电子显微镜分析纤维成纸断面形态 (喷金法)。

2 结果与讨论

2.1 浸渍时间的影响

浸渍时间对纸张性能的影响如表 1 所示:

表 1 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)	松厚度 (cm ³ · g ⁻¹)	叩解度 (°SR)
0	24.58	1.77	2.17	17
5	24.36	1.74	2.22	17
10	24.20	1.69	2.30	16
15	23.56	1.58	2.43	17
20	22.87	1.42	2.59	18

在叩解度大致相当时, 随着浸渍时间的增加 (用碱量 10%、纤维浓度 15%、冷冻时间 90min), 抗张指数和耐破指数均逐渐降低, 在 10min 的浸渍时间后降幅更明显, 而松厚度则逐渐增加, 在 10min 的浸渍时间后增幅更明显, 但上述参数整体的变化幅度并不大。

浸渍的目的是为了让纤维更为充分地吸收碱液, 进而在冷冻处理过程中得到更为有效的处理, 在冷冻过程中, 纤维结合力降低, 成纸松厚度提高, 但

浸渍到一定程度时, 纤维对碱液的吸收达到饱和状态, 此时若继续延长时, 纤维不仅不会吸收碱液, 反而会由于在碱液中浸泡时间过长的缘故而受到明显的损伤^[11], 如纤维内聚力的显著降低等, 此时强度和松厚度变化明显。鉴于上述分析, 选择 10min 的浸渍时间作为后续研究基准。

2.2 纤维浓度的影响

纤维浓度对纸张性能的影响如表 2 所示:

表 2 纤维浓度的影响

纤维浓度 (%)	抗张指数($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)	耐破指数($\text{kPa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	松厚度($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	叩解度($^{\circ}\text{SR}$)
10	24.25	1.74	2.25	16
15	23.98	1.69	2.32	18
20	23.24	1.58	2.45	18
25	22.56	1.42	2.64	18

在叩解度大致相当时,随着纤维浓度的增加(用碱量 10%、浸渍时间 10min、冷冻时间 90min),抗张指数和耐破指数均逐渐降低,在 15%的纤维浓度后降幅更明显,而松厚度则逐渐增加,在 15%的纤维浓度后增幅更明显。

纤维浓度越高,体系中的碱浓越高,纤维更容易发生胶化反应,胶化纤维的比例越大,纤维形态的变化越明显,呈较为明显的丝光化现象,进而纤维松厚性能得到改善。

胶化纤维容易在洗涤过程中损失,胶化纤维比例越大,流失率越高,进而导致纤维结合点数量的降低以及纤维结合强度的下降,因此成纸强度降低,但是由于处理条件较为缓和,因此胶化纤维比例不高,流失率也不高,同时在洗涤过程中,部分存留于原纤维内部的胶化纤维得以保留,由于胶化纤维具有吸

附性,可吸附其它的胶化纤维或原纤维,因此部分纤维会由于该“架桥”作用而结合,因此尽管此时纤维结合点数量减少,但部分尚存的纤维结合点的强度却由于该作用而增加(类似于细小纤维提高成纸强度的作用),结合强度得到弥补,因此在纤维浓度较低时,成纸强度不会发生明显变化。

在纤维浓度过高时,体系中碱浓过高,胶化纤维比例越高,在洗涤过程中的流失率也越大,这会导致纤维结合点的数量显著降低,同时由于流失率增加,原纤维内部的胶化纤维也会大量流失而起不到促进纤维结合的作用,因此此时纤维结合强度得不到弥补,强度和松厚度变化明显。鉴于上述分析,选择 15%的纤维浓度作为后续研究基准。

2.3 冷冻时间的影响

冷冻时间对纸张性能的影响如表 3 所示:

表 3 冷冻时间的影响

冷冻时间(min)	抗张指数($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)	耐破指数($\text{kPa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	松厚度($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	叩解度($^{\circ}\text{SR}$)
0	24.88	1.81	1.93	15
30	24.72	1.79	2.04	17
45	24.51	1.78	2.12	17
60	24.26	1.76	2.18	16
75	24.04	1.75	2.28	17
90	22.95	1.62	2.41	18
105	21.76	1.39	2.56	17

在叩解度大致相当时,随着冷冻时间的增加(用碱量 10%、浸渍时间 10min、纤维浓度 15%),抗张指数和耐破指数均逐渐降低,在 75min 的冷冻时间后降幅更明显,而松厚度则逐渐增加,在 75min 的冷冻时间后增幅更明显。

氢氧化钠-硫脲-尿素水溶液是在低温条件下才能有效处理纤维素纤维的溶剂,因此需要冷冻过程。在冷冻时间较短时,体系的温度较高,低温处理

时间较短,胶化纤维的比例较低,洗涤时的流失率也低,纤维结合点数量的降幅小,胶化纤维可以起到弥补纤维结合强度的作用,因此在松厚度提高的同时,成纸强度没有明显变化;在冷冻时间过长时,胶化纤维比例显著增加,流失率增加,纤维结合点数量降幅明显,纤维结合强度得不到有效弥补,强度和松厚度变化明显。鉴于上述分析,选择 75min 的冷冻时间作为后续研究基准。

2.4 用碱量的影响

用碱量 (NaOH 计, NaOH 对纤维的绝干质量

比)对纸张性能的影响如表 4 所示:

表 4 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)	松厚度 (cm ³ · g ⁻¹)	叩解度 (°SR)
0	25.84	1.82	1.88	15
3	25.42	1.81	2.05	16
6	24.96	1.79	2.14	16
9	24.55	1.77	2.26	16
12	21.28	1.48	2.41	18
15	18.45	1.05	2.77	17

在叩解度大致相当时,随着用碱量的增加(浸渍时间 10min、纤维浓度 15%、冷冻时间 75min),抗张指数和耐破指数均逐渐降低,在 9%的用碱量后降幅更明显,而松厚度则逐渐增加,在 9%的用碱量后增幅更明显。用碱量对纸张性能的影响和纤维浓

度类似,在此不做赘述,选择 9%的用碱量作为最佳工艺条件。

2.5 成纸性能和纤维质量分析

处理前后 HKP 的成纸性能和纤维质量分析如表 5 所示:

表 5 成纸性能分析

性能指标	处理前 HKP	处理后 HKP	变化幅度
叩解度 (°SR)	15	16	无变化
抗张指数 (N · m · g ⁻¹)	25.84	24.55	降低 4.9%
耐破指数 (kPa · m ² · g ⁻¹)	1.82	1.77	降低 2.7%
松厚度 (cm ³ · g ⁻¹)	1.88	2.27	增加 20.7%
聚合度	971	965	无变化

处理后 HKP 聚合度和纤维长度降低,宽度增加,但变化均不明显,原因在于:在最佳工艺条件下氢氧化钠-硫脲-尿素水溶液可使部分纤维发生胶化反应,这也导致在洗涤过程中纤维的流失,因此纤维长度降低;该溶剂可以使纤维发生一定程度的润胀,使纤维体积增加,因此纤维宽度增加;由于处理条件较为缓和,反应程度较低,纤维流失率低,同时润胀度也较低,因此纤维长度和纤维宽度的变化不明显,而这也保证了较高的处理得率(86%)及纤维结合强度;由于不满足剥皮反应或水解反应的条件,纤维聚合度没有变化。

2.6 红外光谱分析

处理前后 HKP 的 FT-IR 图谱如图 1 所示。

图 1 列出了处理前后 HKP 的 FT-IR 图谱,两者吸收峰的位置基本相同,如 3500cm⁻¹处的羟基吸收峰,2900cm⁻¹处的甲基、亚甲基吸收峰,1700cm⁻¹处

的醛基吸收峰,1300cm⁻¹处的碳氧单键吸收峰等,这表明处理前后纤维官能团结构没有明显变化,也没有新物质生成,这进一步表明氢氧化钠-硫脲-尿素水溶液属于非衍生化纤维素溶剂。

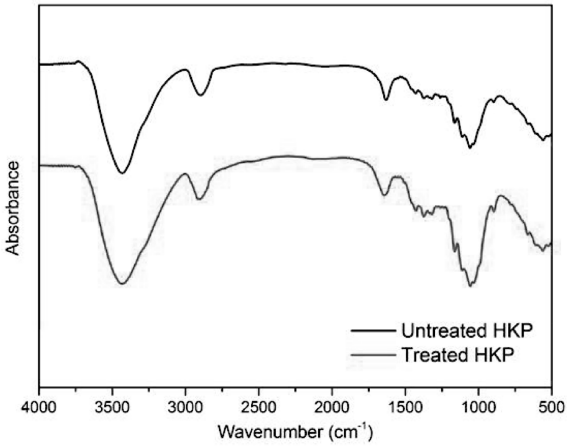


图 1 红外光谱分析

2.7 X-射线衍射分析

处理前后 HKP 的 XRD 图谱如图 2 所示:

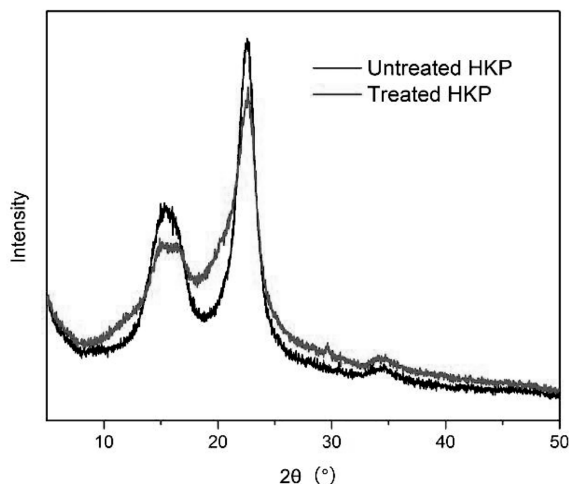


图 2 X-射线衍射分析

图 2 列出了处理前后 HKP 的 XRD 图谱,两者吸收峰的位置基本相同,衍射角为 16° 时的吸收峰为纤维无定形区吸收峰,衍射角为 22° 时的吸收峰为纤维结晶区吸收峰,这表明处理前后 HKP 晶型没有明显变化,经计算,处理前 HKP 结晶度为 0.68,处理后 HKP 结晶度为 0.64,也没有明显变化,这表明氢氧化钠-硫脲-尿素水溶液在最佳工艺条件下没有破坏纤维素纤维无定形区和结晶区的整体结构,主要原因在于碱浓低,氢氧化钠水溶液需要在碱浓达到 12.5% 时才能破坏纤维素纤维的结晶区结构,而最佳工艺条件下氢氧化钠浓度不到 3%,同时硫脲和尿素的碱性很弱,不足以提高体系的碱浓,因此纤维素纤维只能发生无定形区的润胀,结晶区不受影响,同时晶型没有变化,仍为纤维素 I^[12]。

2.9 纤维成纸断面形态分析

处理前后 HKP 成纸断面形态的 SEM 照片如图 4 所示:

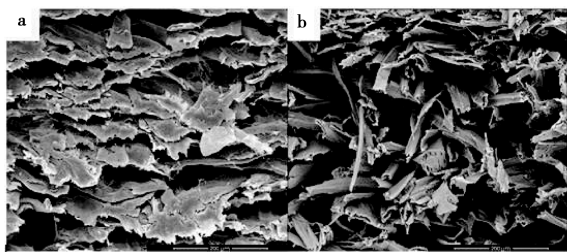


图 4 纸张断面形态 SEM 分析(放大倍数 500 倍)

图 5a 为处理前 HKP 成纸断面形态照片,图 5b 为处理后 HKP 成纸断面形态照片,可以看出,在定

量相同的前提下,处理后 HKP 成纸的层间距明显增加,表明处理后纤维成纸的层间结构更为疏松,而这也验证了碱脲体系的处理效果。

从上述分析可以看出:在冷冻处理过程中,部分纤维由于碱脲体系的作用而转化为胶化纤维(主要为凝胶纤维),而凝胶纤维具有增强作用^[13],可以促进纤维结合,因此尽管在洗涤过程中纤维流失,纤维结合点数量减少,结合强度降低,但由于部分残留在原纤维之间的凝胶纤维的增强作用,同时纤维流失率较低,因此最佳工艺条件下处理后纤维成纸强度变化不明显,这也是该溶剂主要的作用机理;在剧烈的处理条件下,胶化纤维比例显著增加,在洗涤过程中的流失率高,纤维结合点数量大幅度降低,存留于原纤维内部的胶化纤维也会大量流失,起不到弥补纤维结合强度的作用,因此成纸强度显著降低。

3 结论

(1)利用氢氧化钠-硫脲-尿素水溶液改性纤维素纤维松厚度的最佳工艺条件为:纤维浓度 15%、浸渍时间 10min、冷冻时间 75min、用碱量 9%(处理温度 -10°C)。

(2)在该条件下,和原纤维相比,处理后纤维的松厚度提高约 21%,而由于胶化纤维的作用,处理后纤维的纤维强度没有明显变化。

(3)在该条件下,和原纤维相比,处理后纤维的官能团结构、结晶区结构、热力学性能均没有明显变化,但处理后纤维呈扭结、缠绕、交织的形态,其成纸的层间结构更为疏松,同时纤维质量变化明显。

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]彭金勇,刘洪斌,李甘霖,等.影响纸和纸板松厚度的主要因素[J].中国造纸,2014,33(6): 64-69.

(下转第 4 页)

金属离子与模拟造纸白水溶解性有机物 共混对超滤膜污染的影响

苏文鹏 陈 晨 杨伟胜 李 敏 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 采用聚丙烯酸钠作为造纸白水中溶解性有机模拟物,通过恒压过滤的方式研究了金属离子与造纸白水中溶解性有机物共混时,溶液 pH 值、 Na^+ 浓度、高价金属离子浓度对有机物粒径以及超滤膜通量的影响,并通过 Hermia 线性方程拟合、超滤膜阻力分布、滤饼比阻分析膜污染类型。实验结果表明:有机物粒径随着溶液 pH 值升高而增大,此时,超滤膜通量衰减变得缓慢;而溶液 Na^+ 浓度以及高价金属离子浓度的增加则加重了膜污染程度。对膜阻力构成分析结果表明,随着高价金属离子浓度的增加,超滤膜固有阻力以及膜孔堵塞阻力所占比例逐渐减小,表面滤饼阻力逐渐提高。模型拟合分析发现,未添加高价金属离子的模拟溶液膜污染以膜孔堵塞为主,而金属离子浓度较高时,由于络合作用的存在,大粒径有机物对超滤膜主要形成滤饼层污染,滤饼比阻随着金属离子浓度的提高而增大,此时形成的滤饼层导水性差,且相同浓度的 Fe^{3+} 的加入比 Ca^{2+} 危害更大。

关键词 造纸白水;金属离子;溶解性有机物;膜污染

造纸工业中,诸多化学助剂的加入会给白水系统带来大量的溶解性和胶体性物质(简称 DCS)^[1],根据课题组已有的研究^[2],白水中以溶解性有机物为主,约占有机物总量的 67%,主要包括半纤维素、木素衍生物、造纸分散剂等,大多属于阴离子物质。这类有机物不仅对环境造成威胁,也会严重影响造纸系统的运行稳定性^[3]。近年来,随着人们环境保护意识的加强和对水资源安全的重视,膜分离技术开始应用于造纸白水封闭循环系统^[4]。该技术可以高效截留白水中有有机物,很大程度上减少了造纸工业废水中有有机物对水环境的污染。与传统水处理技术相比,膜技术具有能耗低、安全性高、处理效果好等优点^[5]。然而,造纸白水中各类有机物以及有机物与有机膜之间的相互作用^[6]不可避免的造成了膜的污染和膜处理效率的降低,制约了膜技术在造纸白水处理领域的广泛应用。为了提高溶质截留率,获得更高的膜通量,深入研究膜污染的机理至关

重要。到目前为止,大量的研究报道试图从膜分离的操作条件、表面物理化学、溶液化学、膜表面形态学^[7-10]等角度来解释水处理过程中的膜污染现象。Maruyama^[11]研究认为,膜污染是由于溶质颗粒通过沉积作用进入膜孔内部或者覆盖于膜表面,减少了膜的水渗透性,造成膜通量下降和运行效率的降低。Ramesh^[12]认为膜污染的程度受到进料液的性质、膜材料以及操作条件的影响较大。Antelmi^[13]通过研究认为溶液中聚合物的理化特性和结构特性影响到形成的滤饼层孔隙度,进而影响膜污染的程度, Lee 和 Cho^[14,15]等认为溶质颗粒形成松散多孔的絮体有助于提高膜通量。尽管这些研究从不同方面解释了废水处理中的膜污染机理,并提出了膜污染解决方案,然而并不能很好的解释存在盐类离子的造纸白水造成的膜污染现象。研究表明,造纸白水中盐类离子在较高浓度下会和溶液中的可溶性有机物产生协同效应,影响有机物的结构、带电性,进而影响膜污染的程度^[16]。目前,关于造纸白水中可溶性有机物与盐类离子的相互作用对膜污染的影响鲜有报道。由于低分子量(分子量约为 3000)的聚丙烯

* 通讯联系人:戴红旗,男,教授,博导;研究方向:造纸化学与工程。E-mail:daihq@vip.sina.com

酸钠作为造纸淀粉分散剂在造纸白水中含量较高,本实验从膜污染机理角度出发,采用聚丙烯酸钠模拟造纸白水溶解性有机物,与典型盐类离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+})共混,在恒压过滤方式下,研究了造纸白水模拟溶液与不同浓度金属离子共存对有机物粒径和膜污染的影响,利用膜阻力分布测定以及滤饼比阻确定膜污染的类型。

1 实验

1.1 实验材料

实验采用上海摩速科学器材有限公司提供的截留分子量为 10000 的聚醚砜 (PES) 超滤膜。超滤前均使用超纯水浸泡 24h。

1.2 模拟溶液粒径测定

模拟溶液中有有机物的粒径分布是膜污染的重要因素。实验采用分子量为 3000 的聚丙烯酸钠配制浓度为 200mg/L 的造纸白水溶解性有机物模拟溶液待用。精确量取 300ml 聚丙烯酸钠模拟溶液,用 10% 的盐酸或氢氧化钠溶液调节至一定 pH 值,分别加入预先配制好一定浓度的 NaCl 、 CaCl_2 、 FeCl_3 ,采用 TopSizer 激光粒度分析仪测定溶液中有

机物分子粒径的大小。

1.3 膜过滤实验

1.3.1 膜通量的测定

实验采用中科院上海原子核研究所提供的杯式超滤器,有效过滤面积为 $3.32 \times 10^{-3} \text{m}^2$,容积 300mL。过滤方式采用终端过滤。向超滤器中加入实验用水,利用高纯氮气作为驱动力,在 0.1MPa 压力下操作。透过液经电子天平称量后,计算超滤通量,如图 1 所示。将超滤初始通量记为 J_0 ,超滤过程中通量记为 J ,每次实验均采用新膜,为了对不同工况条件进行比较,实验将 J/J_0 作为通量。

1.3.2 有机物截留率的测定

本实验为了研究在离子强度、pH 值等不同条件下,超滤膜对有机物的截留效果,利用岛津 TOC 测定仪分别测定超滤前后溶液的 TOC 值,根据公式 (1) 计算有机物截留率。

$$R = \frac{\text{TOC}_\alpha \cdot V_\alpha - \text{TOC}_\beta \cdot V_\beta}{\text{TOC}_\alpha \cdot V_\alpha} \times 100\% \quad (1)$$

式中: TOC_α ——模拟溶液的 TOC 值 (mg/L); TOC_β ——超滤后滤液 TOC 值 (mg/L); V_α ——模拟溶液体积 (L); V_β ——超滤后滤液体积 (L)。

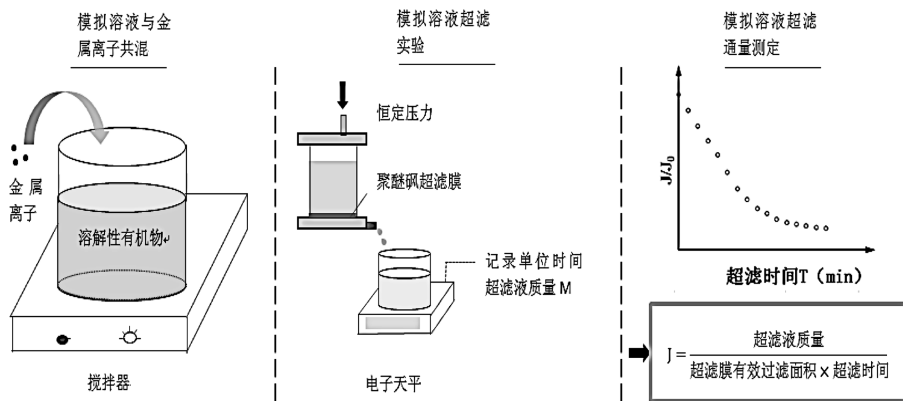


图 1 实验过程示意图

1.4 超滤膜污染机理

1.4.1 超滤膜阻力分布测定

一般认为,膜污染是由膜孔内部的完全堵塞和中间堵塞、膜表面形成滤饼层以及凝胶层污染这几种不同污染机理共同作用的结果^[17],通过分析超滤膜阻力可以间接判断膜污染类型。根据膜污染机理,将超滤膜阻力分为:膜自身阻力 R_m 、滤饼阻力

R_c 、浓差极化阻力 R_{cp} 、内部堵孔阻力 R_g 和吸附阻力 R_a 。各部分阻力通过以下公式计算:

$$R_m = \Delta P / \mu J_i \quad (2)$$

$$R_a = \Delta P / \mu J_a - R_m \quad (3)$$

$$R_g = \Delta P / \mu J_f - R_m - R_a \quad (4)$$

$$R_c = \Delta P / \mu J_v - R_m - R_a - R_g \quad (5)$$

$$R_{cp} = \Delta p / \mu J_i - R_m - R_a - R_g - R_c \quad (6)$$

式中:
 J_i ——干净超滤膜清水通量 ($L/m^2 \cdot h$); J_a ——静态吸附水样后超滤膜的清水通量 ($L/m^2 \cdot h$);
 J_f ——过滤水样后洗去超滤膜表面附着物后膜的清水通量 ($L/m^2 \cdot h$); J_v ——过滤水样后超滤膜的清水通量 ($L/m^2 \cdot h$); J_l ——静态吸附水样后超滤膜的白水通量 ($L/m^2 \cdot h$); ΔP ——跨膜压差 (Pa);

μ ——水样粘度 ($Pa \cdot s$)。

1.4.2 Hermia 堵塞模型的拟合

实验中以通量和时间作为参量,利用线性化 Hermia 动态膜堵塞过滤模型(表 1)拟合,根据拟合结果判断模拟溶液在金属离子含量不同的情况下超滤膜的污染机理。

表 1 恒压过滤堵塞模型

堵塞模型	标准堵塞	中间堵塞	完全堵塞	滤饼层过滤
数学方程	$1/J^2 = 1/J_0 \cdot 0.5 + 0.5J_0 \cdot 0.5K_2t$	$1/J = 1/J_0 + K_3t$	$\ln J = \ln J_0 - K_1t$	$1/J^2 = 1/J_0^2 + K_4t/J_0$
拟合方程	$y = 0.5K_2x + b$	$y = K_3x + b$	$y = -K_1x + b$	$y = K_4x + b$
y 参数	$y = 1/(J \cdot J_0) \cdot 0.5$	$y = 1/J$	$y = \ln J$	$y = J_0/J^2$
b 参数	$b = 1/J_0$	$b = 1/J_0$	$b = \ln J$	$b = 1/J_0$
x 参数	$x = t$	$x = t$	$x = t$	$x = t$

2 结果与讨论

2.1 模拟溶液分子粒径分布的影响

2.1.1 溶液 pH 值对有机物粒径的影响

向 300mL 聚丙烯酸钠溶液中加入一定量 NaCl、CaCl₂(FeCl₃),调节溶液 Na⁺浓度为 0.05mol/L, Ca²⁺(Fe³⁺)浓度为 5mmol/L,研究模拟溶液的 pH 值对溶解性有机物粒径的影响。结果如图 2 所示。pH 值对溶液中可溶性有机物与金属离子的络合作用影响较大,进而影响溶液中有机物粒径的变化。从图 2 可以看出,当酸性较强时,溶液中含有的大量 H⁺会

对金属离子与聚丙烯酸钠分子结合产生冲击,降低了金属离子和有机物的络合几率^[18],此时溶解性有机物粒径较小。随着溶液 pH 值不断上升, H⁺的竞争减小,聚丙烯酸钠分子中的羧基能够和金属离子发生络合反应,有机物粒径显著增加。但是,随着溶液 pH 值不断增加到大于 8 时,溶液中的亲核性 OH⁻会和金属离子形成可溶性氢氧化物,这一类离子络合体半径较大,占据聚丙烯酸钠的络合反应位点,从而降低了聚丙烯酸钠与金属离子络合的几率^[19]。因此,当溶液 pH 值继续增加时,有机物粒径趋于平缓,甚至有所下降。

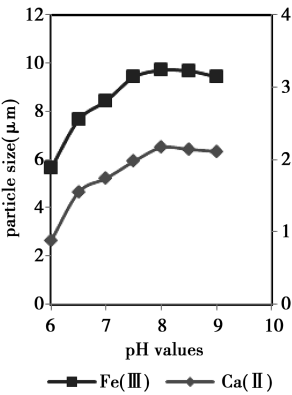


图 2 溶液 pH 值对有机物粒径的影响

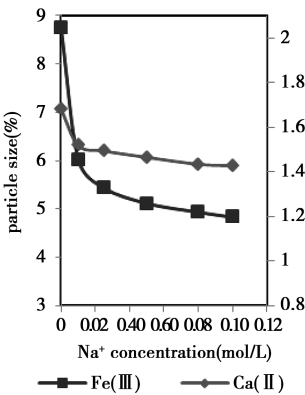


图 3 溶液 Na⁺浓度对有机物粒径的影响

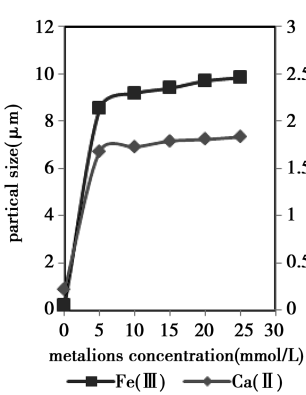


图 4 溶液中 Ca²⁺(Fe³⁺)浓度对有机物粒径的影响

2.1.2 Na^+ 浓度对有机物粒径的影响

调节聚丙烯酸钠溶液 pH 值为 7, Ca^{2+} (Fe^{3+}) 浓度为 5mmol/L, 研究模拟溶液中 Na^+ 浓度对溶解性有机物粒径的影响。结果如图 3 所示。可以看出, 随着 Na^+ 浓度的逐渐增加, 溶液中有有机物粒径不断下降。在水溶液中, Na^+ 与 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 竞争置换聚丙烯酸钠羧基 ($-\text{COOH}$) 中的 H^+ , 随着 Na^+ 浓度的增加, 能够与金属离子络合反应的位点减少。此时, 有机物粒径逐渐减小。同时, Na^+ 的加入遮蔽了部分有效电荷, 减少了 $-\text{COO}^-$ 之间的排斥, 聚丙烯酸钠分子发生卷曲, 从而减少了有机物的有效半径^[20]。

2.1.3 金属离子浓度对有机物粒径的影响

在聚丙烯酸钠溶液 pH 值为 7, 溶液 Na^+ 浓度为 0.05mol/L 条件下, 研究模拟溶液中 Ca^{2+} (Fe^{3+}) 浓度对溶解性有机物粒径的影响。结果如图 4 所示。当 Ca^{2+} (Fe^{3+}) 浓度逐渐增加时, 有机物粒径也逐渐增加。这是由于 Ca^{2+} (Fe^{3+}) 浓度增大, 溶液中金属离子与有机物分子接触的几率更大, 络合作用更为明显, 有机物粒径显著增加。当 Ca^{2+} (Fe^{3+}) 浓度进一步增加时, 聚丙烯酸钠络合反应位点逐渐饱和, 有机物粒径增加趋于平缓。

2.2 聚丙烯酸钠模拟溶液对超滤通量的影响

2.2.1 溶液 pH 值、 Na^+ 浓度对超滤通量和有机物截留率的影响

聚丙烯酸钠模拟溶液中高价金属离子浓度为 5mmol/L, Na^+ 浓度为 0.1mol/L 的条件下, 研究溶液中 pH 值对超滤通量变化的影响, 如图 5-1(a) 所示。可以看出, pH 值较高的情况下, 膜通量衰减较慢。这是因为溶解性有机物以及超滤膜表面带电性在很大程度上受溶液 pH 值的影响。溶液中的溶解性有机物由于电离一般呈负电, 而在高 pH 值条件下, 聚醚砜超滤膜表面电位为负电, 有机物与超滤膜表面的静电斥力减少了有机物对膜表面的附着; 而在低 pH 值的条件下, 聚丙烯酸钠分子与膜表面静电斥力较小, 有机物快速在膜表面附着, 此时膜通量在过滤初期便迅速下降, 在过滤后期, 由于沉积物大多聚集在膜表面, 膜孔内部污染较轻, 膜通量衰减有所减缓^[21]。从图 5-1(b) 可以看出, 有机物的截留率随着溶液 pH 值的增加而有所增加。在 pH 值较

高时, 溶液中有有机物与金属离子络合作用明显, 在超滤过程中由于有机物平均粒径较大, 不易透过膜孔到达滤液。同时, 在高 pH 值下, 有机物与膜表面静电斥力较大。此时, 大多数有机物被截留在超滤膜表面, 有机物截留率快速增加。

聚丙烯酸钠模拟溶液中二价金属离子浓度为 5mmol/L, pH 值为 7 的条件下, 研究溶液中 Na^+ 浓度对超滤通量变化的影响。从图 5-2(a) 可以看出, 在 Na^+ 浓度较低时, 膜通量衰减缓慢。低价金属离子浓度会影响到超滤膜和有机物的物化性质, 主要影响有机物分子内部和分子间的相互作用。 Na^+ 浓度较低时, 聚丙烯酸钠分子与超滤膜表面存在静电斥力^[22], 有机物分子不易在膜表面附着。此时膜通量下降较为缓慢。当 Na^+ 浓度逐渐增加时, 其与有机物负电基团结合, 聚丙烯酸钠分子内部和分子之间的静电斥力减小变为卷曲球状的分子构型, 水合程度降低, Na^+ 浓度的增加也会屏蔽有机物与膜表面的静电斥力, 增加有机物在膜表面的附着。在这种情况下, 超滤形成的污染层更为致密, 膜通量迅速下降, 此时有机物截留率相对较高, 如图 5-2(b) 所示。

2.2.2 模拟溶液中 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度对通量的影响

调节聚丙烯酸钠模拟溶液中 Na^+ 浓度为 0.1mol/L, 溶液 pH 值为 7, 研究 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度对超滤通量的影响。从图 6 可以看出, 当模拟溶液中不含 Ca^{2+} 时, 膜通量在 30min 内下降了 16%, 此时, 溶液中聚丙烯酸钠分子在 Na^+ 的作用下, 分子内和分子间的静电斥力降低, 链状分子发生卷曲^[23], 有机物分子粒径相对较小, 容易快速进入膜孔内部吸附, 造成膜污染和膜通量的下降。当溶液中 Ca^{2+} 浓度增加到 10mmol/L 和 20mmol/L 时, 膜通量下降缓慢, 在 30min 内分别下降了 12%、10%。这是由于溶液中聚丙烯酸钠和 Ca^{2+} 发生络合作用, 分子粒径增大, 超滤过程中易于膜表面形成疏松多孔的滤饼结构, 此时, 膜孔堵塞污染相对较轻, 膜污染减轻。随着 Ca^{2+} 浓度进一步增加, 膜通量衰减加速, 当溶液中 Ca^{2+} 浓度达到 40 mmol/L 时, 膜通量 30min 内下降了 33%。这是由于聚丙烯酸钠在高浓 Ca^{2+} 作用下, 分子链之间的静电斥力明显减小, 各个分子之间连

接形成聚丙烯酸大分子,同时有机分子之间又可以通过 Ca^{2+} 吸附架桥作用连接,使得滤饼层更为致密,膜通量下降迅速^[24]。图 7 可以看出,溶液中只含 5mmol/L Fe^{3+} 时,膜通量衰减较慢。但溶液中同时存在聚丙烯酸钠和 Fe^{3+} 时膜污染明显加重。这是因

为 Fe^{3+} 减少了有机物分子之间以及有机物与膜表面的静电斥力,同时,有机物分子还能和带负电的膜表面通过 Fe^{3+} 发生架桥作用,如图 9 所示,聚集在一起的大分子有机物更易附着在膜表面,形成滤饼层污染。

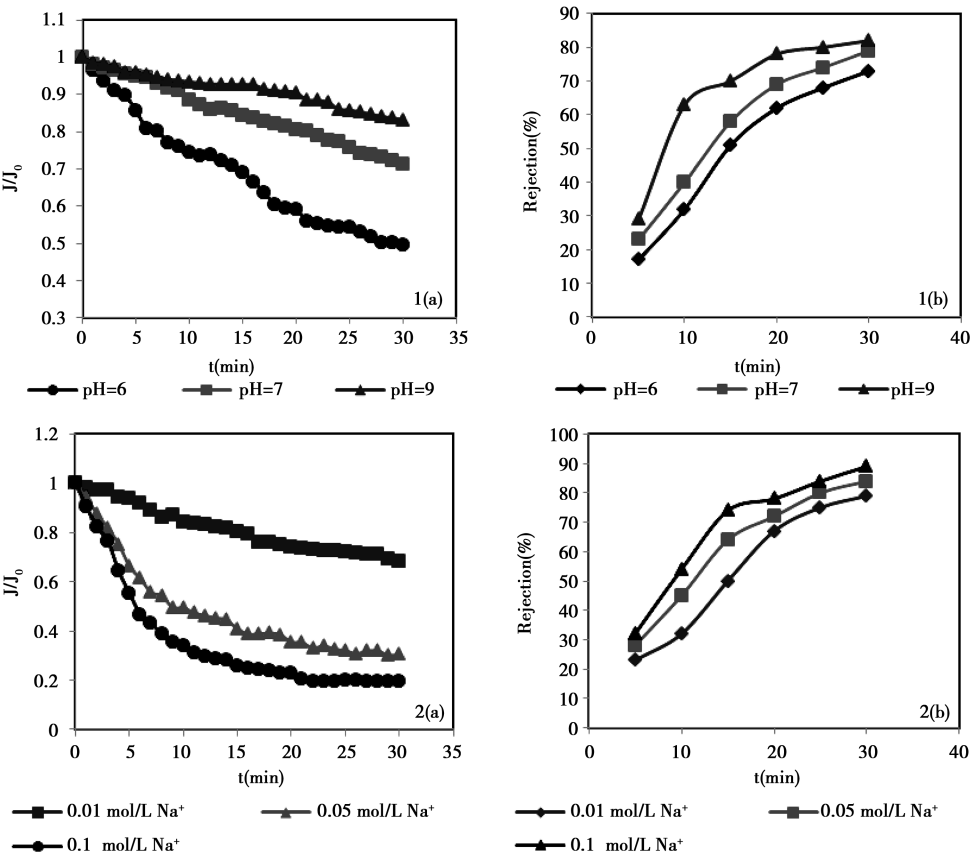


图 5 溶液 pH 值、 Na^{+} 浓度对超滤通量和有机物截留率的影响

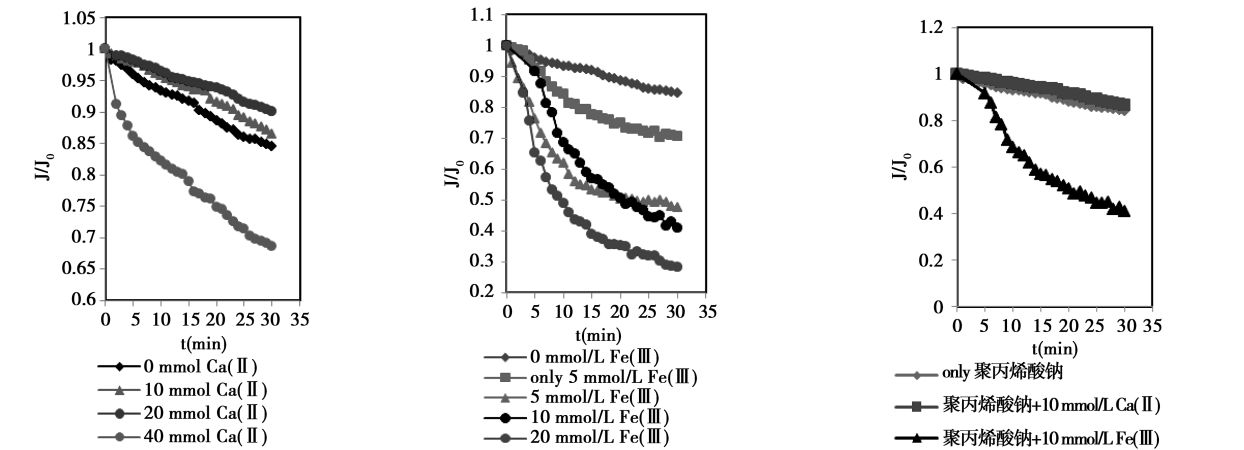


图 6 Ca^{2+} 浓度对超滤通量的影响 图 7 Fe^{3+} 浓度对超滤通量的影响 图 8 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度对超滤通量影响对比

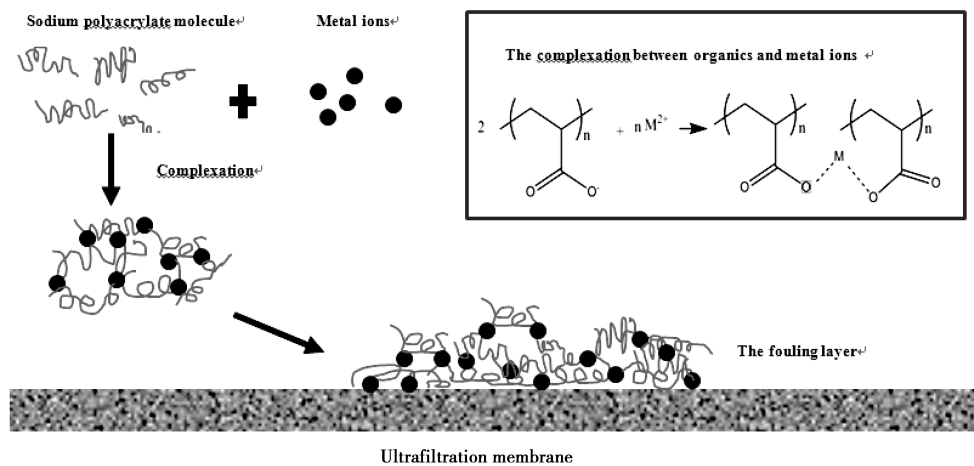


图 9 金属离子与有机物分子相互作用对膜污染影响示意图

表 2 Hermia 线性方程模型拟合的相关系数 R²值

金属离子	金属离子浓度 (mmol · L ⁻¹)	Hermia 堵塞模型			
		完全堵塞	标准堵塞	中间堵塞	滤饼堵塞
Ca ²⁺	0	0.9926	0.9930	0.9932	0.9928
	10	0.9882	0.9864	0.9844	0.9799
	20	0.9931	0.9927	0.9922	0.9909
	40	0.9651	0.9731	0.9792	0.9865
Fe ³⁺	0	0.9926	0.9930	0.9932	0.9928
	5	0.8277	0.8541	0.8778	0.9162
	10	0.9660	0.9802	0.9879	0.9837
	20	0.9114	0.9499	0.9760	0.9915

2.2.3 超滤膜污染类型分析

研究发现,超滤过程中滤膜的堵塞污染机理一定程度上取决于有机物粒径和膜孔的相对大小。对切割分子量 10000 的超滤膜采用 0.1MPa 压力超滤造纸白水溶解性有机物模拟溶液在不同金属离子浓度下的四种堵塞模型拟合相关系数 R² 值(表 2)。从表中可以看出,Ca²⁺、Fe³⁺ 浓度较高的情况下,模拟溶液滤饼堵塞拟合度最好,而完全堵塞和标准堵塞拟合度均较差。聚丙烯酸钠分子中羧基和溶液中 Ca²⁺、Fe³⁺ 发生明显的络合作用,形成粒径较大的有机颗粒,同时,Ca²⁺、Fe³⁺ 在一定程度上还能在有机物和聚醚砜超滤膜表面产生架桥作用,有机物能够在膜表面快速附着,此时的膜污染以滤饼堵塞为主。当溶液中不含 Ca²⁺、Fe³⁺ 时,模拟溶液的中间堵塞模型拟合相关系数最高,对滤饼堵塞模型拟合度最差。此时聚丙烯酸钠分子粒径较小,在过滤初期即能快

速到达膜孔内部,吸附在膜孔内壁。从而造成膜孔堵塞污染。

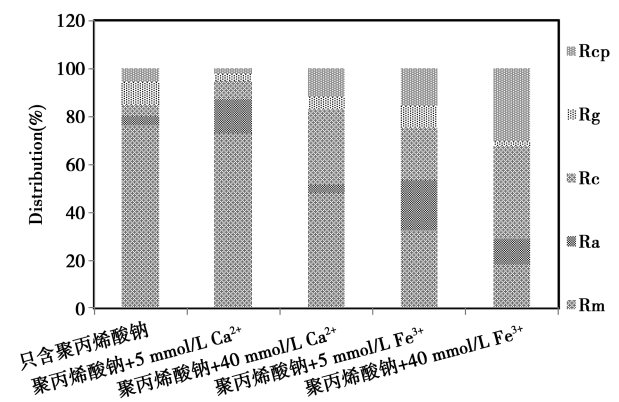


图 10 含有不同浓度金属离子的模拟溶液超滤过程中的膜阻力分布

为了进一步探讨在恒压条件下,模拟溶液对超滤膜污染的机理,实验测定了在模拟溶液中金属离子浓度不同的条件下,超滤膜各项污染阻力的分布,

如图 10 所示。从图中可以看出,当溶液中只含有聚丙烯酸钠时,除去膜固有阻力,膜孔堵塞阻力 R_g 在这一条件下所占比重为 9.49%,为各项阻力所占比重最大。主要是由于,此时溶液中聚丙烯酸钠分子粒径较小,在跨膜压差的作用下,有机分子能够快速进入并附着在膜孔内壁,造成孔内堵塞。随着 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度增加,超滤膜固有阻力所占比重逐渐减小,凝胶层阻力和滤饼层阻力增加,当 Fe^{3+} 浓度达到 40mmol/L 时, R_g 所占比例达到了 38.9%,凝胶层阻力也达到 30.7%。这是因为在 Fe^{3+} 浓度较高的情况下,模拟溶液中有机物分子之间静电斥力降低,分子相互聚集,此时,模拟溶液中聚丙烯酸钠分子间以及聚丙烯酸钠分子和聚醚砜超滤膜表面的架桥作用显著,有机物能够快速到达并附着在膜表面,膜污染以表面凝胶层和滤饼堵塞为主。

2.2.4 超滤滤饼比阻分析

通过以上分析可知,造纸白水存在金属离子的情况下,超滤过程中滤饼层的形成对于膜污染的影响很大,而滤饼滤饼比阻 $\alpha (m^{-1})$ 是衡量滤饼层污染的重要参数, α 越大说明形成的滤饼结构致密,导水性差,膜污染更为严重。滤饼比阻计算方法如下:

滤饼过滤模型方程:

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu\alpha C}{2\Delta P A^2} V + \frac{\mu R_m}{\Delta P A} \quad (7)$$

式中: t 为过滤时间 (min); V 为滤液体积 (ml); μ 为处理液粘度 ($Pa \cdot s$); α 为滤饼比阻 (m/kg); C 为过滤单位体积滤液在膜表面截留的滤饼干重 (kg/m^3); ΔP 为跨膜压差 (Pa); A 为滤膜有效过滤面积 (m^2); R_m 为超滤膜固有阻力 (m^{-1})。

该方程可看做是 $\frac{t}{V}$ 与 V 的直线方程,

$$\frac{t}{V} = kx + b \quad (8)$$

其中:

$$k = \frac{\mu\alpha C}{2\Delta P A^2}; b = \frac{\mu R_m}{\Delta P A} \quad (9)$$

实验中可以作出 $\frac{t}{V}$ 与 V 的直线,得到直线斜率

k , 截距 b 。对公式 9 变形得到:

$$\alpha = \frac{2\Delta P A^2}{\mu C} \cdot k \quad (10)$$

根据实验数据绘制的 $\frac{t}{V}$ 与 V 的直线如图 11 所示,计算出不同金属离子浓度的条件下,超滤过程中的滤饼比阻。

从图 11 可以看出,超滤过程中,随着金属离子浓度的增加,滤饼比阻增大。主要原因是聚丙烯酸钠分子呈链状,具有很强的黏连性,分子易变形。当造纸白水中加入金属离子之后,有机物分子粒径增大,在膜表面堆积。同时,在跨膜压差的作用下,其中一些分子量相对较小的聚丙烯酸钠分子填充在膜表面滤饼层的空隙中,从而减小了滤饼的孔隙率,在超滤后期,由于存在压实效应,滤饼层的堆积密度进一步增大,导水性变差,滤饼比阻也会显著增加。因此,当造纸白水金属离子浓度增加时,滤饼比阻增加,滤饼层孔隙率降低,膜通量下降加快, Fe^{3+} 的加入对膜通量的影响比 Ca^{2+} 的加入更严重。

3 结论

3.1 造纸白水模拟溶液 pH 值、 Na^+ 浓度很大程度上影响有机物分子粒径大小和膜通量衰减程度。pH 值增加时,有机物粒径增加; Na^+ 浓度增加,有机分子粒径降低。因此,适当提高白水 pH 值,降低 Na^+ 浓度有助于减缓膜通量衰减程度。

3.2 有机物粒径随着溶液中 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度的增加而增加,膜污染总体呈加重趋势,通量衰减加快。

3.3 从超滤膜阻力分布以及 Hermia 线性方程拟合结果分析,溶液中只含有聚丙烯酸钠时,有机物粒径较小,膜污染以膜孔堵塞为主;当 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度较高时,有机物粒径迅速增加,此时膜污染以滤饼层污染为主,膜通量衰减较快。随着金属离子浓度的增加,滤饼比阻增加,滤饼层污染更为严重。

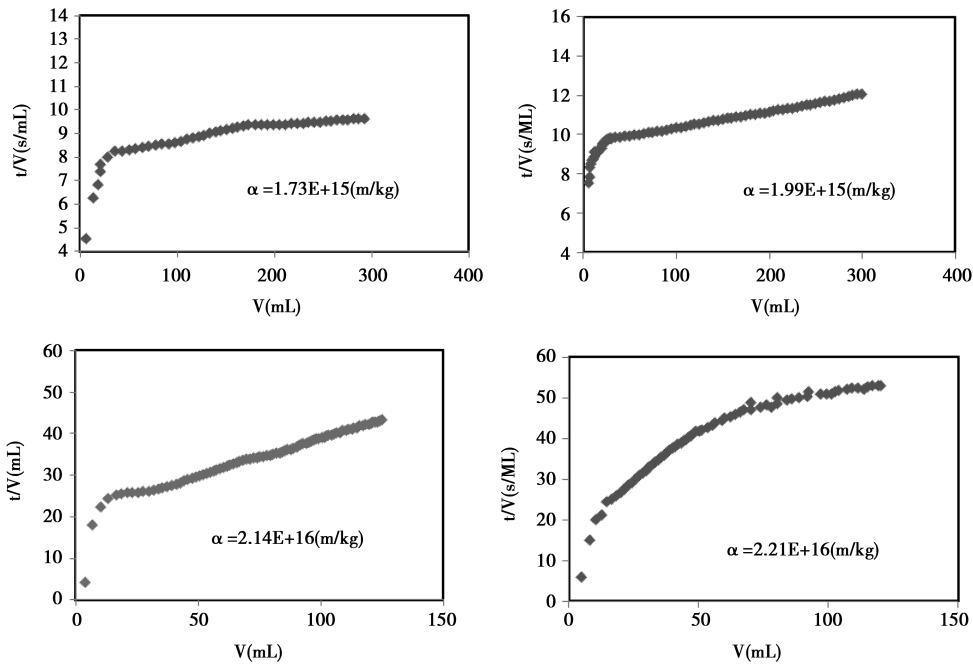


图 11 不同条件下的 $t/V-V$ 关系图(1); PAAS+10mmol/L Ca(II); (2) PAAS+40mmol/L Ca(II); (3) PAAS+10mmol/L Fe(III); (4) PAAS+30mmol/L Fe(III) .

参 考 文 献

[1] 苗庆显,黄六莲,陈礼辉,等.制浆造纸过程中溶解物质与胶体物质的生物控制研究进展[J]. 中国造纸学报, 2013, 28(02): 39-43.

[2] 苏文鹏,戴红旗,陈晨,等.造纸白水中溶解性有机物分子量分布及亲疏水特性对超滤膜污染的影响[J].环境工程学报, 2015, 9(09): 3790-3799.

[3] 孙旋,戴红旗,钱慧文,等.两性聚电解质 P(DMDAAC-AM-AA)处理造纸白水中 Ca^{2+} 的研究[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(04): 51-58.

[4] 黄英,王利. 水处理中膜分离技术的应用[J]. 工业水处理, 2005, 25(04): 8-11.

[5] Gray, Ritchie, Tran, Bolto. Effect of NOM characteristics and membrane type on microfiltration performance[J]. water research, 2007, 41: 3833-3841.

[6] W. Yu, Graham, H. J. Liu, J. h. Qu. Comparison of FeCl_3 and alum pre-treatment on UF membrane fouling[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234: 158-165.

[7] 王海芳,晋日亚. 膜分离技术应用于给水处理中的膜污染研究[J]. 环境工程学报, 2008, 9(02): 1159-1163.

[8] 张慧,于海琴. 水中天然有机物对超滤膜污染研究[J]. 环境工程学报, 2007, 38(04): 98-101.

[9] M. Taniguchi, G. Belfort. Lowprotein fouling synthetic mem-

branes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type, J. Membr. Sci. 2004, 231: 147-157.

[10] Y.Hao, C. Liang, A. Moriya, etc. Visualization of protein fouling inside a hollow fiber ultrafiltration membrane by fluorescent microscopy[J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51: 14850-14858.

[11] T. Maruyama, S. Katoh, M. Nakajima, H. Nabetani. Mechanism of bovine serum albumin aggregation during ultrafiltration[J]. Biotechnol. Bioeng. 2001, 75 (2), 233-238.

[12] P. Ramesh, V.G. Gaikar. Membrane characteristics as determinant in fouling of UF membranes [J]. Sep. Purif. Technol. 2001, 24 (1-2), 23-34.

[13] D. Antelmi, B. Cabane, M. Meireles, P. Aimar. Cake collapse in pressure filtration[J]. Langmuir, 2001, 17: 7137-7144.

[14] S. A. Lee, A. G. Fane, T. D. Waite. Impact of natural organic matter on floc size and structure effects in membrane filtration, Environ[J]. Sci. Technol. 2005, 39: 6477-6486.

[15] M. H. Cho, C. H. Lee, S. H. Lee. Effect of coagulation of conditions on membrane permeability in coagulation-microfiltration[J]. Desalination, 2006, 191: 386-396.

这么多种类的纸张,哪些是你第一次听说?

纸与纸板通常按用途分为六大类:印刷用纸及纸板类;书写、制图及复制用纸及纸板类;包装用纸及纸板类;生活、卫生及装饰用纸及纸板类;技术用纸及纸板类;加工纸原纸类。这里概括为四大类。

1 印刷用纸及纸板

1.1 涂布印刷纸及纸板

有胶版印刷涂布纸、胶版印刷涂布原纸、涂布邮票纸、涂布邮票原纸、涂布白纸板、低定量胶版印刷涂布纸、压纹胶版印刷涂布纸、铸涂纸、铸涂纸原纸、铸涂白纸板、铸涂白纸板原纸、无光泽印刷涂布纸、涂布卡纸、涂布箱纸板、低定量凹版印刷涂布纸。

1.2 非涂布印刷纸及纸板

有新闻纸、字典纸、地图纸、海图纸、胶印书刊纸、凸版印刷纸、中小學生課本用紙、胶版印刷纸、单面胶版印刷纸、书皮纸、招贴纸、白卡纸、米卡纸、凹版印刷纸、证券纸、邮票纸、政文纸、盲文印刷纸、扑克牌面纸、周报纸、薄凸版纸、单面书皮纸、明信片卡纸、钞票纸、火车票纸板、票证纸、封面纸板、封套纸板。

2 文化、艺术、生活用纸及纸板

2.1 书写用纸

有打字纸、制图纸、宣纸、书写纸、单面书写纸(有光纸)、图画纸、水彩画纸、素描画纸、木炭画纸、双红纸、条纹书写纸、帐页纸、毛边纸、连史纸、皮画纸、水写纸、油画坯纸、吸墨纸、梅红纸。

2.2 复制用纸

有描图纸、铁笔蜡纸原纸、干法静电复印纸、晒图原纸、干法重氮感光纸、复写原纸、打字复写纸、无碳复写纸、静电复印描图纸、打字蜡纸原纸、誊印纸、打字蜡纸衬纸、热敏复印纸、静电制版纸。

2.3 卫生用纸

有卫生巾、皱纹卫生纸、尿布纸、薄型无纺布、灭鼠纸、膏药纸、药棉纸、水溶性药纸、纸巾纸、湿纸巾纸。

2.4 生活用纸

有制鞋纸板、编织原纸、纸鞋垫、黑照相卡纸、桌布纸、代布纸、厨用纸、香粉纸、擦镜纸、衬裙纸。

2.5 装饰用纸

有贴花面纸、贴花衬纸、蜡光纸、装饰原纸、蜡光原纸、壁纸原纸、涂塑壁纸、皱纹原纸、不干胶原纸、塑料帖面纸板、石膏纸板、底层纸、表层纸、陶瓷薄膜贴花纸、陶瓷薄膜贴花衬纸、金属贴花纸、金属贴花衬纸、搪瓷贴花纸。

3 包装用纸和纸板

3.1 通用包装纸

有纸袋纸、牛皮纸、鸡蛋纸、铝箔衬纸、包针纸、半透明纸、条纹牛皮纸、胶卷保护原纸、火柴纸、中性包装纸、伸性纸袋纸、薄页包装纸、普通包装纸、条纹包装纸、农用包装纸、香皂包装纸、皱纹轮胎包装纸、铝器包装纸、包装原纸、维仑布纸复合包装材料、再生牛皮纸、再生水泥袋纸、防水袋纸、磷肥袋纸、再生皱纹封袋纸、包装纸、牛皮卡纸、灰衬纸、蓝色包砂纸、复合皱纹原纸、机制白皮纸、真空镀铝原纸、真空镀铝纸、胶片衬纸。

3.2 特殊包装纸

有工业羊皮纸、特细羊皮纸、工业羊皮原纸、特细羊皮纸、中性石蜡纸、中性石蜡原纸、玻璃纸、条纹柏油原纸、条纹柏油纸、沥清防潮原纸、气相防潮纸、气相防锈原纸、黑不透光纸、苯甲酸钠防锈纸、中性塑蜡防潮包装纸、夹线柏油纸。

3.3 食品包装纸

有食品羊皮纸、食品羊皮原纸、糖果包装原纸、

冰棍包装纸、仿羊皮纸、普通食品包装纸、防油纸、液体食品包装用复合材料、挤塑糖果包装纸、糕点保鲜用隔氧复合包装材料、糕点保鲜用除氧剂袋纸。

3.4 包装纸板

有单面白纸板、厚纸板、黄纸板、中性纸板、箱纸板、牛皮箱纸板、瓦楞原纸、标准纸板、提箱纸板、茶板纸、火柴外盒纸板、火柴内盒纸板、双面灰纸板、青灰纸板。

4 技术用纸和纸板

4.1 测试及信息记录用纸和纸板

有信息处理未穿孔纸带、打孔电报纸、电子计算机连续记录格式原纸、工业自动化仪表用记录纸、心电图纸、信息处理用连续格式纸、单页电传打字纸、打孔卡纸、湿式声纳记录纸、电火花记录原纸、红半透明力感记录纸、白半透明力感记录纸、深井抗水记录纸、热感传真纸、深井涤纶卡纸、深井压力记录纸、脑电图纸、低电压电敏纸、示波用记录纸、电声纸、力感记录纸、气象记录纸、校表仪墨带纸、热敏记录纸、心电图原纸、火花传真纸、火花誊影传真纸、pH 试纸原纸、硫化氢分析纸、碳素纸、湿式电化学记录纸、声芯纸、仪表记录原纸、氯化钾记录纸、打孔记录纸。

4.2 过滤用纸和纸板

有定量滤纸、定性滤纸、滤芯纸板、非热封型茶叶滤纸、色层分析滤纸、工业滤纸、机油滤纸原纸、机油滤纸、柴油滤纸、柴油滤纸原纸、滤油纸、燃油滤纸、航空滤纸、棉胶滤纸、未浸 530 滤纸、热封型茶叶滤纸、空气滤纸、沙漠空气滤纸、啤酒过滤纸、除菌滤纸、玻璃纤维过滤纸、牛奶过滤纸、净水纸、癌细胞过滤纸、精密磨床用滤纸、液压油滤纸、活性炭滤纸、放射性气体测定专用活性炭滤纸、含合成纤维滤纸、无波纹板 WG-59 过滤纸、油气分离过滤纸、缝隙过滤

纸、烟度计用滤纸、铅烟过滤纸、耐高温空气过滤纸、离子交换树脂填充滤纸、阳离子交换纤维滤纸、未涂膜除菌型石棉滤板、涂膜除菌型液净滤板、未涂膜除菌型液净滤板、皱纹滤纸、高效滤清器瓦楞原纸、防毒面具过滤纸、净化空气滤纸、泡茶包装纸、三滤纸。

4.3 电气绝缘用纸和纸板

有浸渍绝缘纸、电力电缆纸、通讯电缆纸、半导体电缆纸、电话纸、电绝缘纸板、卷缠绝缘纸、电解电容器纸、电容器纸、皱纹电缆纸、聚酯复合绝缘纸、双层双密度干电解电容器纸、高压电缆纸、超高压电缆纸、瓷介电容专业卡纸、电池隔膜纸、H 级电绝缘纸、电池隔膜原纸、自熄性浸渍绝缘纸、电器匝间绝缘纸、油纸套管绝缘纸、绝缘皱纹纸、未浸渍衬垫纸板。

4.4 工农业生产配套用纸和纸板

有红电光炮纸、棉条筒钢纸板、滤嘴棒纸、弹药筒纸、导火线纸、砂石原纸、炸药卷烟、硬钢纸板、软钢纸板、钢纸管、钢纸原纸、油毡原纸、(全麻)卷烟纸、蚕种纸、提花纸板、手风琴箱纸板、沥青防水纸板、塑料模型纸、金色热压复印纸、银色热压纸、唱片热压纸、雪茄烟纸、水松原纸、水松纸、雪茄烟原纸、布轮纸、金相砂纸、耐水砂纸原纸、钟面纸、附粘纸、吸湿纸、漆纸原纸、酒瓶瓶口密封衬垫纸、水稻育苗移栽纸、甜菜育苗纸、葱皮纸、育苗原纸、黑色热压纸、聚氯乙烯热封纸、电池吸水纸、羊皮纸、501 穿孔黑带纸、感光胶片衬纸、毛纺专业纸、蜡梗火柴纸、磨片基纸。

4.5 其它技术用纸

有齿科啮合纸、采血试纸、胃癌测试纸、骨折固定夹纸板、阻燃纸、填炭隔热纸、水溶纸、速燃纸、细菌培养纸、耐高温隔热纸、字型纸板。

来源:浆纸技术

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)

第九节 改革开放 引进外资,江苏省造纸工业 向现代化先进制造业转型

一、改革开放引进外资发展造纸工业

20 世纪 80 年代末,随国家改革开放不断深入,江苏省造纸业充分利用江苏省资源、人文、地域和经济基础等优势,率先开展大规模引进外资工作,自 1992 年起,引进了一大批外资发展造纸工业。由于利用外资发展江苏省造纸工业,使江苏省造纸工业在资金短缺、木材资源匮乏的不利条件下,用了不到三十年的时间,发展成为和国际先进水平接轨的较完整的现代化工业体系,在沿长江地区形成具有世界现代化水平的制浆造纸工业群,代表性的外商投资造纸主要有:

1992 年江苏省首个大型外商投资造纸企业——苏州紫兴纸业有限公司成立,该公司是由全球最大的林纸集团斯道拉恩索集团,在国内投资和生产最早的高档文化用纸企业。

台湾永丰余集团始建于 1926 年,其多元化的经营领域包括:造林、制浆、造纸、印刷、金融、生物科技、IT 产业、纳米技术、农业高科技、环保工程等。旗下的永丰余造纸股份有限公司是台湾最大的纸业公司,也是世界百强的纸业公司之一。在台湾设有十座工厂生产印刷用纸、书写纸、信息用纸、证券用纸、包装用纸、纸板纸箱用纸、生活用纸、食品包装容器用纸等。其产品除供应台湾外,销售东南亚、东北亚、中东、中南美等地。并在海外投资浆厂、纸厂、纸箱包装厂等。永丰余集团在全国各地均有各行业的投资。在江苏省分别投资了永丰余纸业(扬州)有限公司,生产箱纸板 30 万 t/a 和瓦楞原纸 15 万 t/a,

并建成一条年产 3.3 万 t 利用江苏省丰富的秸秆资源的生物制浆技术中试生产线;永丰余家品(昆山)有限公司,生产“五月花”品牌的生活用纸 4.3 万 t/a;江阴永丰余造纸有限公司生产涂布白板纸 5 万 t/a。

其后由世界纸业十强之一的印尼金光集团 APP 分别投资的:金红叶纸业(苏州工业园区)有限公司,后更名的金红叶纸业集团是亚洲最大的生活用纸产销公司;金华盛纸业(苏州工业园区)有限公司的无碳复写纸(含热敏纸)是目前世界上最大的生产厂家;金东纸业(江苏)股份有限公司年产 220 万 t 的高级涂布铜版纸是世界上单产规模最大的铜版纸生产企业。

日本王子制纸株式会社成立于 1873 年,是亚洲最大、世界第三的造纸集团,在南通市投资兴建了江苏王子制纸有限公司,现已建成并投产了 40 万 t/a 的高档文化用纸生产线及相应的专用码头,自备热电厂,取排水等设施;71.4 万 t/a 的漂白化学木浆生产线正在建设之中,总投资额 20 亿美元;另外还投资了王子制纸妮飘(苏州)有限公司,生产“妮飘”各种生活用纸 1.7 万 t/a。

荣成纸器股份有限公司于 1978 年 6 月在台湾成立,多年来专业产制各种纸类及民生必需品,1985 年股票上市,迄 2002 年资本额已达新台币 51.15 亿元。1996 年开始在中国大陆投资。1998 年推动专注化策略,并启动企业改造计划,不再生产需要木浆的产品,于 2002 年 8 月正式完成,成为资源回收专业再生制造厂。目前主要产品为工业用纸类、纸器类及能源环保类相关产品。1980 公司名称变更为荣成纸业股份有限公司。1997 年 7 月转投资无锡龙达荣成纸业有限公司 700 万美元,并取得经营权,进入大陆工业用纸市场。2001 年 5 月导入 ERP 企业资源规划系统。7 月无锡龙达荣成纸业有限公司

更名为无锡荣成纸业有限公司。生产能力可达 56 万 t/a,产品品种有箱纸板、瓦楞原纸等。

具有百年历史的芬欧汇川集团是世界领先的森林工业集团之一,投资 11 亿美元的芬欧汇川(中国)有限公司在江苏常熟建成了亚洲级生产基地,集生产、研发、电力、环保、储运设施于一体,是芬兰在华最大的单项投资项目,是中国最大的全化学浆胶印纸和复印纸生产基地。

理文造纸有限公司属于全球最大的造纸企业之一,于 1994 年成立,2003 年在香港联合交易所主板上市,分别在中国和越南设有多家制浆造纸企业。在江苏省常熟投资兴建了江苏理文造纸有限公司。该公司的联营公司为理文集团,于 20 世纪 70 年代初创立,并于 1999 年在香港上市,其涉及的业务范围:化工、手袋、旅行箱、电子、房地产、贸易等行业。

玖龙纸业(控股)有限公司于 2006 年在香港成功上市,在江苏省投资建成了玖龙纸业(太仓)有限公司生产箱纸板、瓦楞原纸、灰底白板纸、文化用纸等品种,是江苏省产量最大的造纸生产企业。

香港通达公司组建的旺达集团,总部设于香港,国内下属三个公司,其中旺达纸业有限公司 2003 年投资兴建,2004 年 10 月 1 日投产。该公司是国内集原纸生产——瓦楞纸板生产——印刷成型——产品配送一条龙纸品包装材料供应商。

20 世纪 90 年代至 21 世纪初,正值江苏省造纸工业产业结构的十年重要调整期,江苏省引进的外资所发展起来的造纸企业具有资金密集,技术密集的强势。资金强势表现在:这些企业的投资规模都相当大,在几千万美元至几十亿美元之间,1992—2012 年这 20 年期间总计引进资金近 100 亿美元。其技术密集的强势主要表现在:①采用进口木浆、进口木片和进口废纸为原料;②引进大型、节能节水、环保型的漂白化学木浆(江苏王子制纸)、化学机械木浆(金东纸业)和废纸的制浆生产线;③大型宽幅、高速、节能节水纸机和涂布机并配备了 DCS、QCS、MCS 和 MCMFD 控制系统。目前,文化用纸机最宽门幅 9.97m,最快车速 2000m/min;纸板机最宽门幅 7.1m,最快车速 1000 m/min;薄页纸机最宽门幅 5.6m,最快车速 2200 m/min,均属世界顶尖的现

代化造纸机;拥有全自动化或半自动化的成品包装、输送线和专用码头、现代化维修厂和重质碳酸钙、轻质碳酸钙的生产厂等完善的配套;④在环境治理方面,采用碱回收系统:其中,金东纸业的化机浆碱回收系统采用低臭型 125t/d 碱回收炉,碱回收率 95%;江苏王子制纸的碱回收是 $1 \times 539 \text{ t/h}$ 碱回收锅炉 + $1 \times 105 \text{ MW}$ 抽凝汽机发电机组,黑液提取率 99%,碱回收率 98%,能源自给率 100%。废水的物化、生化及厌氧好氧的三级处理系统(其中,有的采用了先进的密封型曝氧活性污泥法);逆渗透处理后的中水回用于生产线;废气深度氧化;废气的脱硫脱硝;臭气深度处理。漂白采用无元素氯漂白(ECF)等。这些处理技术达到国内最先进的水平乃至国际先进水平;⑤在充分利用资源、实现循环经济可持续发展方面;大容量自备热电站、电机变频技术、绿色照明、工艺余热利用、富氧燃烧、污泥废渣的焚烧、废水厌氧处理产生的沼气回锅炉燃烧等。采用了这些技术,不但给企业带来经济效益,同时也产生了环境效益和社会效益。

由于江苏省外商投资造纸企业基本上属于大型或特大型的造纸企业,具有如上所述的世界先进水平的技术设备,再加上外商投资造纸企业的先进的企业管理理念。因此,其生产的产品质量达到与国际接轨的先进质量水平,单位产品的水耗、物耗和能耗也达到先进水平。环保治理上污染物的排放也达到或优于国家排放标准。金东纸业、芬欧汇川(中国)纸业、苏州金华盛纸业、苏州金红叶纸业和苏州紫兴纸业等文化用纸和生活用纸企业通过采用世界先进的废水处理技术和装备,吨产品排水量低于 10 m^3 , COD_{Cr} 低于 60 mg/l , BOD 低于 10 mg/l , SS 低于 30 mg/l 。玖龙(太仓)、江苏理文、无锡荣成、永丰余(扬州)等生产工业包装纸企业的吨纸排水量低于 12 m^3 , COD_{Cr} 低于 60 mg/l , BOD 低于 10 mg/l , SS 低于 30 mg/l 。

2012 年,这些外商投资企业的产量共计为 938.49 万 t,是全省总产量的 76.42%。可以说,江苏省纸及纸板总产量中的 75% 以上的产品的废水治理水平处于全国领先水平。吨纸耗水:金东纸业文化用纸 $7.53 \text{ m}^3/\text{t}$ 纸,玖龙纸业纸板 $8 \text{ m}^3/\text{t}$ 纸,均处国

际先进水平。因此,江苏省通过引进外资来发展省内造纸工业是个成功的发展战略思路,也为江苏省内造纸企业向现代化先进制造业转型起到重要的示范作用。

江苏省造纸工业的发展由于引进了外资,加速了实现产业结构调整向现代化先进制造业转型方面取得跨越性发展的进程。

江苏省外商投资造纸企业的原料结构均是采用进口木浆、进口木片和进口废纸,再加上江苏几个大型新兴民营造纸企业也立足于采用进口木浆和进口废纸。因此,江苏省造纸企业对国外进口原料的依存度极高,达到了 70% 以上,已超过国际安全警戒

线 40%。如何规避风险,是机遇也是挑战确是一个严肃的大课题。但江苏省造纸工业对此已有清醒认识并作出了积极应对。江苏省造纸工业在国家制定的“造纸产业发展政策”指引下,在“培育大型废纸回收企业”、“林纸一体化”和“合理利用非木浆”等方面,已取得了可喜的成绩和进展。

二、引进外资发展造纸工业简述

截止 2012 年底江苏省引进外商投资造纸企业共 14 家,这些企业分布于苏州市 8 家,无锡市 2 家,常州市 1 家,镇江市 1 家,扬州市 1 家,南通市 1 家。江苏省 1990 年后外商投资造纸企业情况见表 3-6 所示。

表 3-6 1990-2012 年江苏省主要外商投资造纸企业简况表

单位名称	创立时间	总投资 (亿美元)	造纸设备 主要技术特征	总产能 (万 t/a)	主要产品 品 种
苏州紫兴纸业有限公司	1992 年	1.5	纸机门幅 3.8m,车速 1000m/min	24	铜版纸
江阴永丰余造纸有限公司	1993 年 6 月	0.3		5	涂布灰底白板纸
金红叶纸业集团有限公司(苏州工厂)	1996 年 3 月	12.1	纸机门幅 5.6m,车速 2200m/min	50	生活用纸
金华盛纸业(苏州工业园区)有限公司	1996 年 3 月	13.86	无碳复写纸涂布机幅宽 3.65m,车速 1200 m/min	60	无碳复写纸、铜版纸
王子制纸妮飘(苏州)有限公司	1996 年 3 月	1.03	1 号、2 号纸机+涂布机,幅宽 9.77m,	1.7	生活用纸
金东纸业(江苏)股份有限公司	1997 年 5 月	22.73	纸机车速 1500m/min;3 号纸机在线涂布纸机,幅宽 9.77m,车速 1800m/min	220	铜版纸
无锡荣成纸业有限公司	1998 年	1.96	3 号纸机门幅 6.66m,车速 825m/min	25	化机木浆及碱回收
永丰余家品(昆山)有限公司	1998 年 1 月	0.3	1 号纸机门幅 2.18m、2 号纸机门幅 2.4m,车速 1600m/min	60	包装用纸及纸板
芬欧汇川(中国)有限公司	1999 年 3 月	10.84	1 号纸机门幅 9.32m,车速 1500m/min 2 号纸机门幅 10.4m,车速 2000m/min	4.3	生活用纸
江苏理文造纸有限公司	2002 年 2 月	3.62	纸机门幅 6.65m,车速 1000m/min	80	文化用纸
玖龙纸业(太仓)有限公司	2002 年 4 月	6.64	1 号纸机门幅 7.1m,车速 1000m/min	130	包装用纸及纸板
江苏旺达纸业有限公司	2003 年 6 月	0.42	纸机门幅 4.4m,车速 630m/min	320	包装用纸及纸板、文化用纸
				60	牛皮卡纸

单位名称	创立时间	总投资 (亿美元)	造纸设备 主要技术特征	总产能 (万 t/a)	主要产品 品 种
永丰余造纸(扬州)有限公司	2004 年 12 月	3.3	2 号纸机门幅 4.6m,车速 800m/min	45	包装用纸及纸板、生活用纸
江苏王子制纸有限公司	2007 年 11 月	20	1 号纸机门幅 8m,车速 1600m/min 1 号涂布机门幅 8m,车速 1800m/min	40(一期) 71.4(二期) 预计 2014 年投产 浆:96.4	文化用纸 漂白化学木浆及碱回收
合 计		98.5		纸及纸板: 1100	

三、江苏省主要外商投资造纸、纸制品和包装纸箱企业简介(以创立时间排序)

1.苏州紫兴纸业有限公司(1992 年创立)

苏州紫兴纸业有限公司(STORA ENSO SUZHOU PAPER CO.,LTD.)是全球领先的林纸集团斯道拉恩索(STORA ENSO)投资并控股的中外合资造纸企业,也是该集团在国内投资、生产时间最早的高档文化用纸企业。公司位于苏州新区竹园路 1 号,占地 28 万 m²,公司总投资 1.985 亿美元,注册资本 1.25 亿美元。年产高档文化用纸 24 万 t,注册商标为 SPCO。



图 3-17 苏州紫兴纸业有限公司厂景图

公司主要发展历程:1991 年,由苏州市政府、苏州轻工业局和苏州华盛纸厂发起建立中国第一家现代化铜版纸生产厂的动议,1992 年 8 月成立苏州福斯达纸业有限公司(中方股东:苏州华盛造纸厂,苏州苏华实业公司;外方股东:香港凯宝发展公司),1992 年 3 月正式奠基建设。1993 年 8 月芬兰维美特第一批造纸机械抵达并进入安装阶段,1996 年 11

月正式投产。1997 年 6 月苏州紫兴纸业有限公司开业庆典。1999 年产量超过设计能力 10 万 t 产能。期间,1993 年 11 月因香港晨兴集团紫伦投资有限公司作为大股东加盟,更名为现名——苏州紫兴纸业有限公司;1995 年 10 月苏州轻工业局下属苏州手工业联社加盟;1999 年 12 月外资斯道拉恩索加盟并逐步控股;2001 年 11 月全部收购紫伦股份,至 2009 年 1 月占股 97.886%,中方苏州高新区经济发展总公司为 2.114%。

2005 起至 2006 年 11 月,一期项目纸机改造完成,年产量由 12 万 t 增至 21 万 t。产品名称:涂布美术印刷纸(铜版纸);主要用途:高档杂志、期刊、美术书、广告、宣传资料、海报、彩票;产品系列:高光(定量分别为 128、157、180、200、230、250、300g/m²)和亚光(定量同上)两个品系。目前年产能为 24 万 t。

公司原材料纸浆全部为进口漂白商品木浆,年消耗量约 13 万 t。主要用辅料为碳酸钙、乳胶、淀粉、助留剂、树脂控制剂、增稠剂等。

公司拥有世界先进的造纸技术装备:(1)造纸机,车速 1000m/min,抄宽 3.8m;自动刮刀式机外涂布机,车速 1150 m/min,抄宽 3.8m;预复卷机 2 台,车速 2200 m/min,抄宽 3.8m;超级压光机 2 台,车速 800 m/min,抄宽 3.8m;复卷机 2 台车速 2200 m/min,抄宽 3.8m;卷筒包装线。以上装备均为芬兰维美特(Valmet)供货。(2)切纸机 4 台,车速 350 m/min,宽度 2.15m,德国供货;小令包装机 3 台,意大利、日本、德国供货;垛包机 1 台,德国供货;(3)自

备热电厂;配套的清水及废水处理厂等。

公司自 1996 年投产以来,“SPCO”品牌高档涂布美术印刷纸以优质原纸、先进的涂布工艺和优良涂料配方以及全程电脑程序控制为生产基础。以卓越的质量、真诚的服务、优良技术和完美的印刷艺术效果成为国内铜版纸知名品牌,是国内高档铜版纸领域内最领先的供应商之一。

自 2003 年开始连续四年被北京出版工作者协会、中国印刷质量与标准化编辑部评为“客户最满意十佳”造纸企业,是深圳印刷行业协会和印刷界特别推荐的年度(铜版纸)信得过品牌。2006 年紫兴“SPCO”铜版纸荣获纸类用户满意品牌称号。

公司于 2000 年通过 ISO9001 认证。同年,公司全面品质管理荣获斯道拉恩索集团“卓越 2005 年最佳进步奖”;2003 年通过 OHSAS18001 认证;2008 年通过 FSC®—COC/PEFC™—COC 认证并荣获斯道拉恩索集团 2008 年度卓越经营最佳企业。

公司自 1996 年投产以来一直坚持持续改进。技术改进项目共计 24 项:主要包括填料回收系统、蒸汽冷凝水、废水冷却系统、1 号纸机、断纸监测系统、锅炉烟气脱硫工程等。

在环境保护方面,公司 2001 年通过 ISO14001 环境管理体系认证。公司在发展生产经营的同时,坚持致力于环境、社会和经济的可持续发展。注重生产全过程产生污染物的控制,开展清洁生产、节能降耗减排,促进循环经济、提高资源利用率,实施重点项目、提高绩效等措施加强环境管理。在 24 项技术改造项目中涉及环境保护的项目就有 10 项,其中包括清滤液回收、涂料回收、电厂烟气脱硫、中段水回用、冷却水回用和电机变频改造等。

企业今后规划:以生产涂布美术印刷纸为重点,加强新产品开发,进一步提升产品的品质,为客户提供满意的产品和服务。

2. 江阴永丰余造纸有限公司(1993 年创立)

江苏永丰余造纸有限公司创立于 1993 年 6 月,位于江苏省江阴市澄江镇通江南路 258 号,员工 218 人,由台湾永丰余造纸股份有限公司投资兴建,总投资 3000 万美元。主要产品:涂布灰底白纸板,生产能力 5 万 t/a。该企业已发展为较具实力的生

产型企业。

3. 金华盛纸业(苏州工业园区)有限公司(1996 年创立)

金华盛纸业(苏州工业园区)有限公司是由世界纸业十强之一的金光集团 APP 于 1996 年 3 月投资 13.86 亿美元建设的现代化大型造纸企业,是中国制浆造纸企业三十强之一,位于苏州工业园区胜浦分区金胜路 2 号。现有 60 万 t/a 文化用纸产能,员工 2700 余人。先后荣获“江苏省明星侨资企业”、“国家高新技术企业”和“中国造纸工业环境友好企业”,在节能、计量、循环经济等方面有诸多荣誉和奖项。

金华盛纸业装备有四台大型高速纸机(1 号纸机,1999 年 5 月调试、2000 年 5 月正式投产,2002 年 7 月以 1532m/min 的速度打破世界纪录;2 号纸机,2003 年 4 月投产;3 号纸机,2003 年 9 月投产。4 号纸机,2006 年 2 月投产)和多台涂布机(NCR 涂布机、铜版卡涂布机等);3 台锅炉蒸汽发电机组(分别在 1999 年 3 月、1999 年 6 月和 2007 年 12 月投产供汽供电)。

金华盛纸业年产 60 万 t 文化用纸,其中包括无碳复写纸(含热敏纸,是目前世界上最大的生产厂家)、双胶纸、铜版卡、办公用纸等系列产品。其品牌“金彩蝶”、“立可得”、“金球”等荣获江苏省著名商标称号;另有“东帆”、“金彩印象”、“雅质纸”、“东方书纸”、“金环”等品牌。曾列为第四届亚太经合组织技术展示交易会指定用纸。主要产品入编中国政府采购主要供应商目录,商品远销全球各地。

金华盛纸业始终贯彻“保护环境,珍惜资源,防止污染,持续完善”的环境方针。环保投入累计 5.3 亿元,其中新建了 7000m³/d 中水回用工程,于 2010 年 5 月投产,已达行业内先进水平。公司通过 ISO9001 质量体系、ISO14001 环保体系等环保、管理、安全等体系的权威认证。废水处理后排放量为 11 m³/t 纸(国家标准为 60t/t 纸);COD_{Cr} 排放浓度为 50mg/l(国家标准为 ≤60mg/l);COD_{Cr} 排放量为 0.55kg/t 纸(国家标准为 3.6kg/t 纸)。废气处理后排放量烟尘为 15.3kg/h(国家标准为 71kg/h);一氧化碳为 100.3kg/h(国家标准为 176kg/h);氮氧化物

为 22.6kg/h(国家标准为 163kg/h)。

金华盛纸业推广清洁生产理念,在生产实践中解决了三个问题:①污泥浓缩后送锅炉焚烧。不但大幅度减少污泥排放,而且节省燃煤,污泥中碳酸钙可用于烟气的脱硫,减少石灰石的用量。②中水经处理后,用于生产车间的清洁用水和绿化的浇灌用水。减少清水用量和废水排放量,充分利用水资源。③回收锅炉废气中的二氧化碳用于生产轻质碳酸钙,既减少了温室气体二氧化碳的排放,并充分利用锅炉废气中的余热。

金华盛纸业在环保方面计划取得如下几个方面的突破:①对中水进一步深度处理,作为生产用清洁水,计划回收中水 6000 m³/d。②提高煤炭等能源管理水平,提高能源利用率,减少能源消耗量。③加大固体废弃物管理力度,减少产生量,进行分类处理,提高综合利用数量。④通过工艺的改进和技术进步,降低单位产品的水耗、电耗、汽耗,向世界先进水平挑战。

金华盛纸业经过十多年发展,已生产出越来越多的成熟产品,为越来越多的客户提供周到的服务,同时,将积极参与保护环境和绿色可持续发展活动中,做中国绿色纸业的倡导者和实践者。

4. 金红叶纸业集团有限公司(1996 年创立)

金红叶纸业集团有限公司是世界纸业十强之一的金光集团 APP 于 1996 年 3 月投资 3.6 亿美元注册创立、1997 年 9 月兴建、1998 年 12 月投产的现代化大型生活用纸公司,位于苏州工业园区金胜路 1 号。厂区占地面积 1.14 平方公里,集团现有员工 13000 余人,总投资 15.9295 亿美元。从 2006 年开始,公司先后在天津、沈阳、成都、武汉、福州、广东、海南、青岛等地设立加工基地,并设有遍布全国的营运销售网络,是亚洲最大的生活用纸产销公司。目前年产生生活用纸原纸 56 万 t,成品加工年产 50 万 t。

金红叶纸业集团成立以来,已打造了“唯洁雅”、“清风”、“真真”三大品牌,如今三大品牌已成为市场领导品牌:

唯洁雅:唯洁雅 Virjoy 品牌自 1962 年诞生,先进的研发中心不断带给全球消费者极致柔软的体验。1998 年进入中国后,一直致力于满足高端消费

者对纸巾顶级品质的需求,优良的品质赢得广泛美誉,获江苏省著名商标称号。

清风:“生活用纸专家”,1998 年创立于中国,致力于生产中高品质生活用纸,矢志为中国万千家庭共同改善及提高生活品质。清风为全国生活用纸知名品牌,为生活用纸品类领导品牌之一。获江苏省著名商标和江苏省名牌产品称号。

真真:以“真的实惠”、“真的干净”为主旨。真真带给消费者柔软舒适的感觉,为追求产品性价比高的消费者提供经济实惠又安心的生活用纸。

公司主要系列产品有:抽取式面巾纸、盒装面巾纸、餐巾纸、纸手帕、袖珍面巾纸、卷筒卫生纸、无芯卷筒卫生纸、珍宝卷筒卫生纸、抽取式卫生纸、擦手纸、厨房纸巾、湿巾、卫生湿巾。产品全部使用 100% 原生木浆,原料卫生洁净,原纸经超高温处理,绝不含荧光剂。带给广大市民安全、舒适、柔韧的生活用纸体验。

金红叶纸业拥有 4 台大型高速、世界上最大最先进的生活用纸纸机,均从国外进口。其中,1 号机(1999 年 1 月投产)和 2 号机(1998 年 2 月投产)从欧洲进口、由安德里兹(Andritz)生产,目前车速可达 2150m/min,(2 号机曾创造了卫生纸机最快速度 2100 m/min,连续运转 30.9 多小时的世界记录);3 号纸机为意大利进口的 Acelli 纸机(2011 年 10 月投产),车速可达 2400 m/min,4 号纸机为德国进口的福伊特(Voith)纸机(2012 年 3 月投产)。金红叶汇集了世界顶级生活用纸加工包装设备,其中 20% 来自意大利、德国等欧洲国家,80% 来自日本、台湾等地,设备全部自动化生产控制和严格的工艺确保了产品的优质。

金红叶旗下工厂实行严格的清洁生产标准,吨纸排水量 10t 以下,吨纸 COD_{Cr}(化学需氧量)排放量低于核准限值 0.6KG/t 纸,达到国际先进水平。同时,工厂还拥有无尘环保电厂(两台 5 万 kw,一台 8 万 kw,五台 3 万 kw 的发电机组),以及现代化的污水处理厂(处理量 3 万 t/d 废水)。目前,工厂的绿化面积已达 40% 以上,厂内湖泊花园相映成趣,真正形成了一个花园式工厂。

在产品的环保努力方面,金红叶纸业分别于

2000 年首次通过 ISO9001 质量管理体系认证;于 2002 年通过 ISO14001 环境管理体系认证;2007 年通过 OHSAS18001 职业健康安全管理体系认证;2008 年获得 PEFC/COC 林产品产销监管链管理体系认证证书;2010 年 12 月,金红叶纸业获得中国环境标志 II 型认证;2012 年 11 月,在全国首批获得 CFCC/COC 中国森林认证产销监管链管理体系认证荣誉证书。

金红叶纸业推广清洁生产理念,在生产实践中解决了三个问题:①污泥浓缩进锅炉焚烧,既大幅度减少污泥排放、又节省燃煤,污泥中碳酸钙可做烟气除硫,减少了石灰石的用量。每年可节省 320 万元。②中水进一步深度处理,减少排水量 $1600\text{m}^3/\text{d}$,节约用水 $1600\text{m}^3/\text{d}$ 。③回收废气中的二氧化碳,生产碳酸钙,每年减排二氧化碳 4.8 万 t,减排二氧化硫 110.098t。

1999 年 7 月金红叶纸业荣获中国生活用纸专业委员会会员单位称号。2005 年 7 月成为江苏省造纸行业协会单位会员。

金红叶纸业,不仅秉承 APP(中国)“立足中国,绿色承诺”的可持续发展战略,更始终视环境保护为公司最重要的企业社会责任,并延展到绿色造纸的方方面面,做中国绿色造纸的倡导者和实践者。

5.王子制纸妮飘(苏州)有限公司(1996 年创立)

王子制纸妮飘(苏州)有限公司厂景图见图 3-18。



图 3-18 王子制纸妮飘(苏州)有限公司厂景图

公司最早于 1996 年 3 月由台湾玉玛集团注册成立,1998 年 10 月建成投产,位于苏州新区金山路 98 号。1999 年被宝洁香港有限公司收购,改为苏州宝洁纸品有限公司;2002 年 11 月又被亚州最大、世

界第三的造纸集团日本王子制纸株式会社收购,更名为王子制纸妮飘(苏州)有限公司。

公司现有注册资本 4530 万美元,总投资 10253 万美元,员工近 500 人。占地面积余 6 万 m^2 ,建筑面积 22000 m^2 。

主要装备有:意大利进口生活用纸纸机 1 台;纸品加工线 12 条。已形成年产 1.7 万 t 各种生活用纸:卷筒卫生纸、盒装面纸、袖珍包面纸、手帕纸、厨房用纸和餐巾纸等 50 余种,注册商标“妮飘”,原料为 100% 进口木浆。

公司 2003 年通过 ISO9000 认证,吸取了日本品质管理体系,同时保留了宝洁的品质管理体系;2007 年通过 FSC 森林认证,保证公司浆料来源是合法采伐,并排除对环境有破坏性的采伐。

公司一直致力于环境保护与节能,公司产生的废水经气浮系统处理后,90% 回用、10% 排入市政污水管网并进入污水处理场。公司 2007 年投资 60 万元,将燃油锅炉改为燃气锅炉,每年减少排放硫化物和烟尘 13t。通过节电措施,年节电达 20 万度。2008 年第一批通过苏州市清洁生产认证。

“妮飘”是王子制纸经营的日本家庭生活用纸第一品牌,现已推出戒品、标准、个性三大系列产品,这些产品全部在中国生产,秉承“产品美化居室,体现时尚元素”理念,对所有产品进行新的设计,无论是居家还是随身携带,妮飘体现鲜明而优雅个性。

6.金东纸业(江苏)股份有限公司(1997 年创立)

图 3-19 为金东纸业(江苏)有限公司全景图。



图 3-19 金东纸业(江苏)有限公司全景图

1997 年 5 月 18 日,金东纸业(江苏)有限公司(以下简称金东)在长江之滨——镇江成立。同年 8 月 8 日,金东厂区破土动工,随后开拓进取的金东人奋力拼搏,从厂房的建设到设备的安装,生产线的调

试。两年不到的时间,全球第一的造纸生产线就投入试生产。

其中一号及二号纸机分别于 1999 年 2 月和 5 月投产,三号纸机于 2005 年 5 月投产,一号涂布机和二号涂布机分别于 1999 年 6 月和 2001 年 8 月投产。金东纸业现拥有三条造纸生产线,已形成年产能 200 万吨以上。一号机和二号机(不含机内涂布),由德国 VOITH SULZER 公司提供(幅宽 9.77m,车速 1500m/min,车速曾两次打破世界纪录),分别配套 2 条涂布生产线(涂布机由芬兰 WETSO 公司提供,幅宽 9.77m,车速 1800 m/min);三号机生产线由德国 VOITH SULZER 公司提供(幅宽 9.77m,车速 1800 m/min),控制室采取最先进的自动控制系统,即 DCS、QCS,含机内涂布装置,集造纸与涂布于一体,创造文化纸机的新纪录。图 3-20 为金东纸业现代化造纸机全貌。



图 3-20 金东纸业现代化造纸机全貌

金东纸业主要产品为各种规格的铜版纸,包括特级双面铜版纸、双面铜版纸、单面铜版纸、轮转双面铜版纸、亚光双面铜版纸,还有数码纸、手袋专用纸等,除国内销售外,远销海外多个国家和地区。金东内销有“太空梭”、“东帆”、“长鹤”、“神盾”四大品牌,“太空梭”以高档品质展现市场,服务于高端客户;“东帆”、“长鹤”、“神盾”则以优越的性价比,服务于中端客户。

强大的科研力量是开发新产品的有力保障,金东纸业始终致力于产品创新,自主研究开发出高平整覆铝加工型单面铜版纸、高效节能铜版纸、艺术亚光铜版纸、激光彩色数码印刷专用双面铜版纸、水晶双面铜版纸、松厚型亚光双面铜版纸、环保型商业用铜版纸、食品级可涂蜡用铜版纸、松厚轮转亚光双面

铜版纸等高新技术产品,填补了国内空白,提升了产品的竞争优势,对产业结构的调整起到积极的作用。轮转印刷用高档涂布铜版纸、亚光铜版纸等荣获 2008 年度江苏省科技进步三等奖和 2008 年全国 6Sigma 优秀奖。多项生产、制造方法、利用方法中获专利奖和优秀技术奖、科技进步奖等共有 10 项。技术改造中有六项均是节能减排而为。

此外,金东纸业还通过全国工业产品市场许可证、计量管理体系认证(ISO10012)等八项各类认证体系。

金东纸业在质量管理、产品质量获得了国家重点产品证书,2004 年全国质量管理奖、国家环境友好企业(国家最高等级环境奖项)、2005 年江苏省百强高新技术企业、中国环境标志 II 型产品证书、2011~2013 年度中国造纸工业环境友好企业、环保百佳工程奖、全国百佳明星侨资企业、全国制浆造纸三十强企业、节水型企业等 27 项荣誉奖励。

建厂以来,金东通过不断的科技创新,企业的运营效益也逐年提升,并已连续多年登上中国 500 强企业、中国纳税 500 强企业和中国企业效益 200 佳排行榜。在注重企业自身效益的同时,金东更是实践着循环经济和绿色造纸,走出了一条可持续发展的新型工业化道路,逐步带动了中国造纸工业的振兴,彻底改变了原来中国高端纸业市场依赖进口纸垄断的局面。

2001 年,金东正处亚洲金融危机影响最深时期,又面临着世界纸浆市场萎缩的严峻形势,金东人积极开拓,努力拼搏,当年就扭转颓势,从此企业走向良性循环发展之路。

好景不长,很快金东遭遇到了进口铜版纸倾销,当时中国的铜版纸企业还处于摇篮中,面对早已成熟的日韩企业,如果不拿起法律武器反倾销,任由态势蔓延,中国造纸产业前途堪忧,很难翻身。历时 18 个月,被誉为中国人世后“反倾销第一案”的铜版纸反倾销案终于有了结果。8 月 6 日,中国商务部作出终裁决定,原产于韩国、日本的铜版纸对中国构成倾销,对中国铜版纸业造成了实质损害。无论从有形利益和无形利益来说,这次的反倾销终裁对中国国内铜版纸企业都具有里程碑式的意义!

经过近两年的反倾销,金东不仅迅速扩大产能做大做强,当时铜版纸的实际年产量已达 120 万 t。在江苏镇江,占地 5.33 平方公里、包括厂房、电厂、保税仓库、进出口码头在内的金东布局,无论是硬件还是软件都堪称国际一流,金东赢得了良好的发展机遇。此外金东还抓住有利时机将自己的产品打入日本、美国等市场。金东的目标是专挑难打的市场进攻,还大力实施自主品牌战略,凭借产品优势,使得金东的国内市场占有率达到 30% 以上,产品已远销至世界 100 多个国家和地区。

金东的建成,也彻底改变了传统造纸业“两高一资”的形象。金东是最早将绿色造纸理念全面引入到中国的造纸企业,并给全行业做出了表率,从植树造林到环保制浆,然后生产出优质的纸品,已形成了一个可持续发展的绿色大循环。作为金光集团的旗舰企业——金东仅环保投入就达到了 14.05 亿元人民币,并始终将“挑战极限,追求完美”的理念应用于企业环境保护工作之中,树立了可持续发展的资源观、环境观和效益观。通过选用先进的设备、采用先进的清洁生产技术和现代化的管理机制,大大地降低了原材料的消耗,各类污染物的排放远低于国家规定的排放标准,单位产品综合能耗、水耗、单位工业产值主要污染物排放量均处于国际同行业先进水平。

金东通过开展省水少废、烟气回用、大理石渣及污泥饼回用、粉煤灰综合利用、白水回收、排放水回用等清洁生产、节能减排活动,每年直接获益上亿元,使得企业从环境保护中尝到了甜头,改变了企业做环保是赔本买卖的传统观念。

除此之外,金东还十分注重厂区绿化建设,厂内绿化覆盖率已超过了 60%,废水可养鱼,烟囱不冒烟,生物悠然安家,金东已然成为一座花园式的生态造纸企业。图 3-21 为花园式的生态造纸厂区一景。



图 3-21 花园式的生态造纸厂区一景

金东将环保发展视为企业首要的社会责任,从 2005 年起在国内率先发布了《企业环境报告书》,2007 年又改版为内容更加科学、丰富的《企业社会责任报告书》(已连续 8 年发布),企业信息透明化、公开化,供社会各界监督。金东的企业社会责任还体现为敦亲睦邻、爱心助学、扶贫帮困、文化事业、公益慈善、全员义工等方方面面。正如金光集团董事长黄志源总裁所说“我们追求的是与社会、与自然、与员工的和谐。与社会和谐就是致力于对社会回馈、为构建和谐社会不懈努力”。

国家多位领导人在先后视察金东后,对企业的环保工作均交口称赞。金东的环保工作还得到国内外多家媒体的关注,特别是 2007 年 5 月 30 日,央视社会与法治频道《中国法治报道》大型媒体行动“长江行动”中,央视知名记者撒贝宁及其一行沿长江一路报道了 8 家造纸企业,并对造纸工业污染情况非常堪忧。当船行至镇江时,撒贝宁一行走下监测船亲自走访察看了中国最大的造纸企业金东时,又得出了另一番结论,认为金东的绿色造纸带来了中国造纸工业的别样风景,也让大家看到了中国造纸工业的希望。

7. 无锡荣成纸业有限公司(1997 年创立)

图 3-22 无锡荣成纸业有限公司模型图。



图 3-22 无锡荣成纸业有限公司模型图

无锡荣成纸业有限公司创立于1997年11月1日,当时由无锡龙达实业总公司(前身是三和油纸厂于1958年转行造纸业建立,不断发展于1967年更名而成的无锡县造纸厂)和台湾荣成纸业股份有限公司合资成立、公司名为“无锡龙达荣成纸业有限公司”,2001年7月更名为“无锡荣成纸业有限公司”。位于无锡市惠山区洛社镇中兴西路43号。

2000年5月投资3000万美元的新1号机正式投产,年产箱纸板或瓦楞原纸10万t,同时投资2600万元人民币建成处理能力 $15000\text{m}^3/\text{d}$ 的废水生化处理厂,关停5号机、6号机、8号机三条老的生产线。

2003年1月ERP成功上线;2003年二台 45t/h 锅炉和 6000KW 发电机组投产并网发电;2003年8月投资5100万美元的2号机正式投产,年产瓦楞原纸20万t,同时关停全部旧的造纸生产线;2006年投资400万元建2号炉废渣焚烧系统,可节约燃煤,在2008年奥运会前经环保局要求停烧;2008年投资2000万元引进帕克公司的废水厌氧处理工艺。

2008年1月投资1亿美元的3A造纸机投产,设计能力年产瓦楞原纸20万t。2009年6月份 220t/h 锅炉和 40MW 发电机组的自备电厂投产并网发电;2009年投资160万元,将厌氧沼气送到锅炉燃烧,一年可节能折标煤4830t。

2011年2月,投资1160万人民币在PM3A引进芬兰美卓公司的喷淋式施胶模式,替代voith公司的浸泡式上胶模式,提高上胶浓度,一年可节能折标煤约11200t。

2011年5月投资220万人民币对 220t/h 粉煤炉作“减少氮氧化物排放”技术改造,氮氧化物排放

浓度从原 830mg/l 降到 300mg/l 以下,得到江苏省环保厅给予环保引导资金30万元。2011年8月投资2600万元对废水作深度氧化处理,确保废水达标排放($\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 60\text{mg/l}$)。

2011年无锡荣成纸业有限公司年产量达到55万t(为历史最好水平)并开始建造3B造纸机,计划2013年6月建成投产,设计能力年产箱纸板20万t。

2012年3月28日1号造纸机因制造成本高和销售不畅暂时停车;2012年5月对 220t/h 粉煤炉OFA+RB脱硝技改,氮氧化物排放浓度从 300mg/l 降到 200mg/l 以下。

8.永丰余家品(昆山)有限公司(1998年创立)

永丰余家品(昆山)有限公司于1998年1月创立,是台湾永丰余造纸股份有限公司的子公司,注册资本3000万美元,投资6745万美元。地处昆山市开发区高科园区永丰余路999号。现有员工约400人;主要产品为生活用纸,生产能力 4.3万t/a 。图3-23为永丰余家品(昆山)有限公司厂景图。



图 3-23 永丰余家品(昆山)有限公司厂景图

公司现有装备:①抄造部门共有7台套;其中1号纸机为1998年10月由意大利ACELLI制造,幅宽 2180mm ,年产量1.8万t;2号纸机为2005年增设一台意大利RECARD品牌,幅宽 2400mm ,设计车速 1600m/min ,年产量2.5万t。纸机系统采用世界先进的集散控制系统(DCS),对系统的温度、浆料流量、浓度、车速等方面进行自动化控制;采用台湾著名品牌“HONYWELL”B/M进行定量水份在线监测控制。另有4台分切机,1台喷盘式均匀给湿机。②加工部门,根据产品不同分为面纸线、纸手帕线、卷筒线、抽卫线、擦手纸线共51台套加工设备。图

3-24 为生产车间一览图。



图 3-24 生产车间一览图

生产原料为 100%原生木浆(长纤和短纤)。

公司品牌是“五月花”生活用纸,有抽取式卫生纸、盒装面纸、卷筒纸、大卷筒纸、擦手纸、面巾纸、纸手帕、餐巾纸等八大品系;通过变动纸张层数、尺寸、包装数量、是否加香等可满足不同消费群体的需求。公司品牌“五月花”2005 年获江苏省知名商标,2007 年获江苏省名牌产品称号。

公司注重环保节能,①2008 年 2 台造纸机所用蒸汽改用外购热电厂蒸汽,取代了自用锅炉,消除重油燃烧所产生大气污染;②2006 年造纸机烘缸罩干燥系统采用天然气代替柴油,降低成本,减少污染环境;③2005 年建设隔音墙项目,确保公司噪音达标;④2005 年废水二期工程,确保了 2 号纸机运行中白水循环使用,降低废水排放量;⑤投入 60 万元,已进行废水处理的三期改造工程,降低污染负荷;⑥2012 年通过富氧燃烧技术,降低造纸机烘干的能耗,同时减少天然气消耗,降低污染。

公司 2011 年通过 ISO14001、OHSAS18001、ISO9001 体系认证和 FSC 认证,环保达标。

公司采取了多项技术措施节能效果显著:①2011 年改善照明系统,由原先的 T5 改为 LED 型,节约用电;②2007 年应用变频技术,用于真空泵、浆槽搅拌等处,节能效果明显;③2009 年 1 号纸机盘式磨浆机改为锥式磨浆,降低 30%能耗。

公司注重人才培养,公司定期进行年度培训计划,每半年一次晋升的机制,给公司员工提供了进取的机会。公司内部推行永丰余卓越系统,为提高同仁技能,相互交流经验提供平台。同时举办丰富的业余活动,如一日游、庆生会、座谈会、家品日、球类比赛等为员工营造幸福快乐的条件,树立员工对企

业的归宿感。

公司旨在打造成高效益、高品质、低消耗、低污染的世界标杆工厂,成为受消费者信赖、产业界欢迎、员工支持的优秀企业。

9. 芬欧汇川(中国)有限公司(1999 年创立)

芬欧汇川(中国)有限公司地处常熟经济技术开发区,占地面积 184.5 公顷。其前身是新加坡亚太资源国际控股有限公司投资兴建的常熟亚太纸业有限公司。1998 年,芬欧汇川集团投资该公司,并于 2000 年完成收购其全部股份,将其更名为芬欧汇川(常熟)纸业有限公司;2011 年,公司又正式更名为芬欧汇川(中国)有限公司。图 3-25 为芬欧汇川(中国)有限公司厂景图。



图 3-25 芬欧汇川(中国)有限公司厂景图

芬欧汇川(中国)有限公司一期工程投资 6 亿美元,以进口漂白硫酸盐针叶木浆和漂白硫酸盐阔叶木浆为原料,生产高级书写办公用纸(定量 60~120g/m²)和 A 级轻量涂布纸(57~113g/m²),年产量 35 万 t,于 1999 年 3 月投产。造纸机采用芬兰美卓公司的夹网纸机,抄宽 9.32m,净纸宽 8.7m,纸机车速 1500m/min,流浆箱为 SymFlo 高速稀释水调节箱,压榨部为四辊三压区带靴型,设有机内涂布。2002 年增资 4.7 亿美元,实施二期工程,扩建第二条

高级文化用纸生产线,于 2005 年 5 月竣工投产,使该公司高级文化用纸生产规模扩大至 80 万 t/a,其产品有复印纸等办公用纸、双胶纸和铜版纸等印刷用纸。芬欧汇川(中国)有限公司是我国目前装备最先进、最大的高级文化用纸生产厂商之一,也是芬兰目前在华最大的单项投资项目。2007 年 4 月,公司投资 720 多万美元设立了亚洲研发中心。

该公司已通过 ISO9001、ISO14001 和 OH-SAS18001 管理体系认证,拥有先进的废水处理设施,曾先后被评为“国家环境保护百佳工程”和“江苏省环境友好企业”,2005 年 11 月获得由国家环保总局授予的“国家环境友好企业”称号。

2012 年 8 月 7 日,芬欧汇川集团宣布投资 30 亿人民币,在该公司兴建一条全新的年产 36 万 t 全木浆未涂布和高品质特种纸,项目预计在 2014 年底建成。

10. 江苏理文造纸有限公司(2002 年创立)

江苏理文造纸有限公司隶属于全球最大造纸企业之一的理文造纸有限公司。江苏理文造纸公司于 2002 年创立,位于江苏常熟经济开发区,占地 90 万 m²。

现有 4 条生产线:第一条生产线 2003 年 12 月建成投产,年产箱纸板 25 万 t;第二条生产线 2004 年 10 月建成投产,年产箱纸板 35 万 t;第三、第四条生产线于 2007 年 2 月份投产,分别年产箱纸板 40 万 t 和 30 万 t,总计生产能力提升至 130 万 t/a。图 3-26 为江苏理文造纸有限公司厂景图。

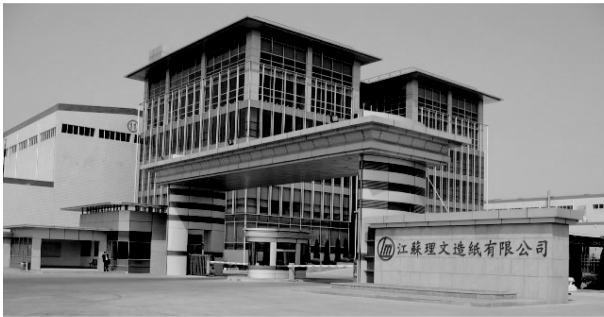


图 3-26 江苏理文造纸有限公司厂景图

主要产品:牛卡纸、高强牛卡纸、超强牛卡纸、环

保牛卡纸、挂面牛卡纸、白面牛卡纸、高强瓦楞原纸。

公司始终秉承保护环境节约能源的管理理念。通过建立的三级节能管理网络,进行全面的、全过程的、全员的节能管理。运用现代科学管理技术实现合理使用能源,不断提高能源利用率,使各项能耗达到最好水平。

2010 年申报国家发改委“能量系统优化五个项目”节约煤约 15000t,获奖 300 万元。2010 年申报国家发改委“能量优化三个项目”节约煤约 10000t 已通过初审。

公司在水资源管理方面,成立专门节水领导工作组。节水工作纳入日常管理,通过用水计划、强化计量管理、用水设备保修制度,提高冷却水锅炉冷凝水的回用率;定期测定水平衡,以及宣传教育等管理措施。公司 2007 年和 2010 年两次获得常熟节水型企业称号。

废水处理方面,污水日处理能力 6 万 m³。2007 年公司废水处理引进了荷兰帕克公司 1C 内循环厌氧反应技术,经处理后达标排放。2007 年 9 月公司投资数百万元新建中水回用处理设备,年回用量达 270 万 m³。

11. 玖龙纸业(太仓)有限公司(2002 年创立)

玖龙纸业(控股)有限公司创立于 1995 年,于 2006 年 3 月 3 日在香港成功上市,是中国首个年产能过 1000 万 t 的造纸集团,蝉联 2010 年至 2012 年“中国轻工造纸行业十强企业”第一名。玖龙纸业集团总部设在东莞,目前在东莞、太仓、重庆、天津分别建立了造纸基地,泉州和沈阳基地正在兴建中。图 3-27 为玖龙包装(太仓)有限公司公司厂景图。

玖龙纸业(太仓)有限公司创立于 2002 年 6 月,位于经济发达的长江三角洲核心区域——江苏省太仓市港口开发区,占地 3800 亩。2003 年 11 月第一条生产线投产,目前,公司已经建成并投产了 7 条造纸生产线以及配套的自备热电厂、污水处理厂、自备兼公用码头等项目,总产能达到 303 万 t。



图 3-27 玖龙包装(太仓)有限公司公司厂景图

(1) 公司主要机台、产品、产能及原料

玖龙纸业(太仓)有限公司目前的年产能达到 303 万 t, 7 条生产线分别为: 三条牛卡纸生产线、两条瓦楞纸生产线、一条涂布灰底白板纸生产线和一条环保文化纸生产线。

公司使用的原料主要是废纸, 包括进口废纸和国产废纸。公司玖龙牌牛卡纸和瓦楞纸分别获得了江苏省名牌产品称号。

(2) 公司节能、节水和环境保护

公司积极倡导废纸造纸, 按照公司目前的产能与使用的木浆合并, 每年可节约木材 900 ~ 1200 万 m³。

公司在造纸行业内率先建设环保焚烧炉项目用于燃烧固废, 每年可节约可观的燃煤量; 为了充分利用造纸余热, 公司和 TM 公司共同开发了国内第一个造纸余热回收系统, 通过技术改造后用于所有机台, 节约了新鲜的蒸汽; 为了回收公司污水处理产生的沼气, 公司进行了沼气再利用改造, 并将沼气引入环保焚烧炉内燃烧, 节约了燃煤量等。

废气治理方面: 全部采用引进的氧化镁脱硫技术, 优于国内普遍采用的石灰石-石膏法技术。

废水处理方面: 加强废水深度处理与梯段利用, 引进国际先进废水处理技术, 采用“厌氧+好氧”处理相结合的工艺, 使公司 COD_{Cr}、SS、氨氮等排放的指标均达到国际先进水平。

公司已通过清洁生产审核验收, 同时, 也通过了江苏省环境友好企业的评审。

(3) 公司发展及远景规划

玖龙纸业(太仓)有限公司已经成为年产能超过 300 万 t 的大型造纸生产基地, 公司将根据市场需求及公司整体发展情况, 适时建设市场需求量大、

高技术、高附加值的造纸项目, 进一步拓展发展空间。

12. 江苏旺达纸业有限公司(2003 年创立)

江苏旺达纸业有限公司隶属于香港通达公司于 1993 年组建的旺达集团, 其下属企业有: 深圳旺达彩色印刷有限公司、江苏旺达纸品包装有限公司和江苏旺达纸业有限公司。江苏旺达纸业是香港通达公司于 2003 年 6 月投资建设的独资企业, 公司法人代表林秉师, 位于常州市新北区春江镇旺达工业园, 占地 1300 亩。第一期投资 3.5 亿元(折合 4230 万美元), 以 AOCC 为原料, 生产 126 ~ 280g/m² A 级高档牛皮卡纸年产 20 万 t 于 2004 年 10 月建成投产, 引进了意大利、芬兰、瑞典和美国的先进设备。纸机净纸宽 4400mm 工作车速 630m/min, 长网多缸牛皮卡纸机。

造纸废水经厂内二级处理符合确认的接管排放标准后排入城区污水处理厂。

该公司现主产品是牛皮卡纸。二、三、四期项目在筹建中, 至四期项目全部建成后将生产牛皮卡纸、高强瓦楞原纸、灰底白卡纸, 产量可达 120 万 t/a 产值 40 多亿元。

13. 永丰余造纸(扬州)有限公司(2004 年创立)

永丰余造纸(扬州)有限公司由台湾永丰余集团投资于 2004 年在扬州经济开发区港口工业园内成立。图 3-28 为永丰余造纸(扬州)有限公司厂景图。

公司现有造纸机 2 台, 其中 1 号纸机为抄宽 4200mm、设计车速 750m/min, 最低车速 390 m/min, 生产 105 ~ 180g/m² 高强瓦楞原纸年产 15 万 t。2 号纸机为抄宽 4760mm, 设计车速 800 m/min, 最低车速 390 m/min, 生产 125 ~ 280g/m² 牛皮挂面箱纸板纸

年产 20 万 t。



图 3-28 永丰余造纸(扬州)有限公司厂景图

永丰余造纸(扬州)有限公司已建设了一条以秸秆为原料、年产量达 3.3 万 t 生物制浆技术中试生产线,作为生产高强瓦楞原纸与箱纸板的用浆。该制浆技术为永丰余集团自行研发的先进技术,是制浆技术革命性的突破,颠覆了传统的使用化学药品蒸煮的方式,在制浆过程中不用化学药品,对环境的冲击与能源消耗均可大大的减低。这一项目将使我省丰富的秸秆加以利用,对发展江苏省造纸工业具有战略性的深远意义。

14. 江苏王子制纸有限公司(2007 年创立)

江苏王子制纸有限公司由日本王子制纸集团投资于 2007 年 10 月正式创立,位于南通市南通经济技术开发区通达路 18 号。2007 年 11 月开工建设,2011 年第一期工程正式投入运营。

江苏王子制纸有限公司是日本企业在华最大的投资项目,也是王子制纸集团海外最大投资项目,总额 20 亿美元,占地 200 万 m^2 。

项目包括:40 万 t/a 高档纸生产线 2 条,71.4 万 t/a 漂白化学木浆生产线 1 条以及专用码头、自备热电厂,取排水等设施。

第一期 40 万 t/a 高档纸生产线及相关配套设施于 2011 年投入运营,总产量 27 万 t/a。其主要设备有:40 万 t/a 抄纸机 1 台套;1200t/d 碎浆和打浆系统 1 台套;500t/d 损纸处理系统 1 台套;与纸机配套、原纸预复卷机 1 台套;设计速度 2000m/min 机外涂布机 1 台套;十辊九压区斜立式超级压光机 2 台套;设计车速 2500m/min 复卷机 3 台套;与纸机 80%产能配套的切纸机 7 台套;与纸机 80%产能配套平板纸包装机 5 台套;与纸机 80%产能配套平板纸膜包装机 1 台套;与纸机 20%产能配套卷筒纸输送包装线 1 台套。

第二期工程,40 万 t/a 高档纸生产线和 71.4 万 t/a 漂白化学浆生产线已启动,预计在 2013 年投产运营。

该公司沿用了王子制纸 140 年的生产管理和产品检验体制。从原料到产品出厂的各道工序,实现在线品质监测控制,并拥有完善、先进的在线自动测定控制系统;还有对产品的最后抽样检测环节,同时进行印刷适印性和印刷效果的测试评价。

公司有“尊翡”、“尊玛”、“尚礼”等品牌的铜版纸和“文仕”牌双胶纸。

公司在环保方面,采用了最先进的清洁生产技术、循环与再利用技术和节水技术。废水处理厂对废水(生产废水和生活废水)絮凝沉淀等物化处理和生化处理即纯氧曝气后,部分回用于煤炭皮带机、码头、废水处理厂的喷淋和冲洗用水,其余达标排放。废水处理过程产生的污泥经脱水浓缩后与煤炭送锅炉进行混烧,其余固形物等均能达到零排放。为防止锅炉对大气的污染,热电厂采用了循环流化床锅炉,应用先进的炉内脱硫和脱硝工艺和高效率的除尘设备。达到了国家的大气污染物排放控制标准。

江苏王子制纸以其固有的理念和企业文化推动着企业自身发展,同时,也为江苏省造纸工业的发展和所在地区的经济繁荣发挥了积极的作用。

15. 亚龙纸制品(昆山)有限公司(1996 年创立)

亚龙纸制品(昆山)有限公司位于昆山市高新技术产业园区,成立于 1996 年,占地 1000 亩,由印尼金光集团投资兴建,投资总额 1.25 亿美元,注册资本 6000 万美元。员工 1500 余人,年产纸制品 20 万 t,是目前中国最大的纸制品深加工企业。

拥有先进的全自动纸袋生产线、全自动糊盒机生产线以及海德堡、三菱印刷机、UV 机、可乐罐制袋机、高精度覆膜机、全自动模切机,并可完成烫金、覆膜、UV 上裱糊、压凸等特殊工艺。业务范围涵盖各式纸袋,纸质食品包装,包装纸盒,信封以及各种纸质包装制品研发设计和生产印刷。引进和开发了具有世界先进水平的回收率可达 80%的再生环保餐盒,西点盒等系列产品。

公司分别于 1998 年 5 月、2000 年 12 月通过

ISO9002 质量管理体系和 ISO14001 环境体系认证,并于 2009 年 2 月通过 PEFC 森林监管链认证;曾荣获“江苏省环境保护先进企业”、“技术创新先进企业”、“中国轻工业知名出口企业”、“中国最具竞争力造纸 100 强企业”、“中国印刷企业百强”第 7 名等荣誉和称号。公司已获得印刷许可证、特种行业许可证、印制商标单位证书、信封监制证书等资质,同时又是复印纸、簿册两项国家标准的起草单位。

主要产品:静电复印纸、电脑报表纸、高光相纸、工程复印纸、彩色喷墨打印纸、各类本册、手提袋、食品包装用纸、复合膜袋及染色纸、珠光纸、压纹纸等特种纸制品、办公用品、文具类礼品,并承接公司型录、产品说明书等包装装潢印刷业务以及各种彩盒、食品纸盒、纸制陈列架等的加工业务。

主要品牌:“万仕龙”、“蓝蜗牛”、“旗舰”、“金旗舰”、“小钢炮”等。本册品牌“万仕龙”为“中国名牌”,复印纸品牌“旗舰”被国家认定为“中国驰名商标”。

16. 苏州工业园区亚太纸品加工有限公司(1996 年创立)

苏州工业园区亚太纸品加工有限公司是由新加坡金鹰国际集团亚太地区一大型多元化综合性工业集团下属的亚太资源集团 RGMI,在苏州工业园区注册资产 1850 万美元、于 1996 年 3 月创立的,总投资 1850 万美元,公司位于苏州工业园区跨塘镇镇北

路 212 号。于 1998 年 1 月 1 日正式投产。

公司拥有德国产 Bielomatic 全套簿本加工和印刷设备,德国产 E. C. H. Will 全自动、多规格复印纸切纸、包装设备,以及日本 Mitsubishi 四色封面印刷设备。

可生产各类高档簿本和各种规格的复印纸。簿本的产品系列有骑马钉、螺旋线圈本、胶装本、精装本、拍纸簿等。公司建立和不断扩展销售和储运网络,已在北京、广州、上海、武汉、苏州设立了销售办事处;在国外远销北美、澳洲、欧洲、中东和亚洲。

17. 永丰余纸业(昆山)公司(1996 年创立)

永丰余纸业(昆山)公司创立于 1996 年 8 月,公司位于江苏省昆山市玉山镇高科技开发区。产能为箱纸板 8400 万 m^2/a ,投资 2000 万美元。

18. 永丰余纸业(南京)公司(2001 年创立)

永丰余纸业(南京)公司,创立于 2001 年初月,公司位于江苏省南京市中华门外油坊桥。产能为箱纸板 12000 万 m^2/a ,投资总额 1250 万美元,2013 年注册资本由 500 万美元增至 1000 万美元,总投资额 2800 万美元。

19. 永丰余纸业(苏州)公司(2002 年创立)

永丰余纸业(苏州)公司,创立于 2002 年 1 月,公司位于江苏张家港市苏州市工业园区群星 1 路。产能为箱纸板 8400 万 m^2/a ,投资 2200 万美元。

(未完待续)

(上接第 18 页)

[36] Chih-Jung Hung, Ching-Han Liu, Chien-Hsun Wang, et al. Effect of conductive carbon material content and structure in carbon fiber paper made from carbon felt on the performance of a proton exchange membrane fuel cell[J]. Renewable Energy: An International Journal, 2015, 78: 364-373.

[37] R.B. Mathur, Priyanka H. Maheshwari, T.L. Dhami, et al. Processing of carbon composite paper as electrode for fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 790-798.

[38] 王炯. 燃料电池用碳纸的制备和表征[D]. 上海: 东华大学, 2011.

[39] Chunyu Du, Baorong Wang, Xinqun Cheng. Hierarchy carbon paper for the gas diffusion layer of proton exchange

membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187(2): 505-508.

[40] 胡志军, 林江, 张妍, 等. 碳纤维的改性及气体扩散层碳纸性能的研究[J]. 功能材料, 2016, 47(9): 9112-9116.

[41] 李宏斌, 杨飘飘, 谢志勇, 等. 氧化石墨烯改性质子交换膜燃料电池用碳纤维纸[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2016, 21(6): 946-951.

[42] 胡蓉. 质子交换膜燃料电池用炭纸的制备与性能研究[D]. 湖南: 中南大学, 2014.

[43] 吕金艳, 张学军, 沈曾民. 中间相沥青粒子对 PEMFC 用碳纤维纸性能的影响[J]. 电源技术, 2006, 10: 803-805.

[44] 周兆云, 王华平, 王朝生, 等. 用于燃料电池碳纤维纸的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(7): 380-384.