

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(2019)00000169

目 次

□ 专 论

机械力与碱处理对不同木质纤维在 LiCl/DMSO 溶剂体系中溶解性能的影响比较 任 浩等(2)

□ 研究论文

杂交鹅掌楸纤维特性及制浆性能探索 张留伟等(9)

两性高分子表面活性剂 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 制备及其表面活性和乳化性能 李 漫等(14)

基于氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系胶化作用的湿强纸的制备 翟 睿等(20)

废弃棉纤维纸基地膜制备及其性能 郭 帅等(25)

□ 环保与安全生产

絮凝氧化一体化技术高效处理制浆废水 王在梅等(29)

碱回收炉烟气 SCR 脱硝装置的改进 高劲豪等(33)

□ 专 栏

政策法规:科技部关于印发《国家科学技术秘密定密管理办法》的通知(36)国家科学技术秘密定密管理办法(36)

□ 科普天地

关于中国造纸工业与可持续发展的三个终极问题 (39)

□ 江苏造纸简史(连载)

第三篇 江苏省现代造纸史(1949—2012 年)

第四章 江苏省造纸工业改革开放三十多年的发展阶段(1978—2012 年)

第十三节 江苏省造纸工业相关行业的主要企业 (41)

机械力与碱处理对不同木质纤维在 LiCl/DMSO 溶剂体系中溶解性能的影响比较

任 浩 杨 艳 翟华敏*

(南京林业大学 轻工与食品学院,江苏 南京,210037)

摘 要 木质纤维素原料由于具有复杂的细胞壁结构,其组分的溶解和分离成了其高效转化和利用的难点和关键所在。LiCl/DMSO 溶剂体系作为木质纤维素的完全溶体系开发以来,在木质纤维素的转化和利用方面备受关注。木质纤维原料在应用于 LiCl/DMSO 溶剂体系之前,通常都是经过一定的机械力预处理的。鉴于木质纤维原料的粒径大小及化学组分对溶解性能影响很大,粒径越小,木质纤维原料的结晶度越低,越利于溶剂分子的渗透,本研究采用不同的球磨时间及不同的 NaOH/Na₂S 制浆工艺条件预处理杨木原料,制备粒径大小、化学结构及组成有很大差别的系列试样,在相同浓度的 8%LiCl/DMSO 溶剂体系下比较、探讨不同球磨时间及不同程度的化学制浆处理对杨木在 LiCl/DMSO 溶剂体系中的溶解性能的影响,同时探讨相似的预处理及溶解条件下杨木和麦草溶解性能的差异。

关键词 机械力;化学作用;LiCl/DMSO 溶剂体系;溶解性能

木质纤维素是自然界中大量存在的生物质资源之一,并且具有强可再生性,因此在环境保护越来越受重视的当下,木质纤维素转化和利用的相关研究备受关注。但是,由于木质纤维素复杂的细胞壁结构,其组分的溶解和分离成了其高效利用的难点和关键所在。

通常,为了更好地促进分离木质纤维素组分,机械力化学和化学的手段经常被使用。所谓的机械力化学反应是指通过机械力的不同作用方式,如研磨、压缩、冲击、摩擦、剪切、延伸等,引入机械能量的累积,从而使受力物体的物理化学性质和结构发生变化,提高其反应活性,从而激发和加速产生的化学反应。化学预处理手段包括使用酸、碱、复合溶剂体系等的处理方式,通过改变木质纤维的化学组成、结晶结构等增加其在某一方面的可开发利用性。

LiCl/DMSO 全溶体系由于能使木本、草本原料经过一定时间的球磨处理后短时间内达到全溶状态,而各组分的结构几乎不发生改变,在木质纤维原料溶于 LiCl/DMSO 体系前,通常使用了不同程度的机械力(研磨)预处理^[1]。本研究试讨论不同程度的机械力预处理和碱预处理对木质纤维在 LiCl/

DMSO 溶剂体系中的溶解性能的影响。

1 实验

1.1 原料、试剂与仪器

美洲黑杨 NL-351 (*P. deltoids. harvard* × *P. deltoids. lux*),取自南京林业大学泗洪县的陈圩林场;麦草(*Triticum aestivum c.v.yang No.4*),取自南京市高淳区,手动去除其杂质、叶、穗和鞘。以上试样经过去皮、洗涤、切片、风干后用微型植物粉碎机粉碎,标准检验筛筛取 40~60 目,苯醇(2:1, v/v)抽提 8 h,接着经 95℃ 热水抽提 4 h,风干备用。

无水氯化锂(LiCl)、二甲亚砜(C₂H₆OS)均为市售分析纯试剂;分子筛 4A 型(钠-A 型分子筛),购于国药集团化学试剂有限公司。

基金项目:南京林业大学杰出青年基金(NLJQ2015-005)

作者简介:任浩,女,教授,主要从事木材化学及生物质转化的研究工作。

* **通信作者:**翟华敏,男,教授,博士生导师,研究领域:制浆化学及生物质转化;E-mail: hzhai@njfu.edu.cn。

FZ102型微型植物粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司;ZQS1型电热蒸煮锅,陕西科技大学机械厂;Pulverisette 7微型行星式高能球磨机,德国FRITSCH公司;HJ-4A多头磁力恒温搅拌器,金坛市城西峥嵘实验仪器厂;HACH2100Q便携式浊度仪,美国哈希公司。

1.2 不同木质素含量的系列试样制备

为了比较机械力和碱处理作用对木质纤维在LiCl/DMSO溶解体系中的影响,本实验通过改变制浆工艺条件,采用NaOH/Na₂S法(KP法)、NaOH法(AP法)分别处理杨木和麦草原料^[2-4]制得木质素含量不同的系列试样。所有试样经植物粉碎机粉碎,取40~60目,苯醇(2:1, v/v)抽提8h,风干备用。

1.3 系列试样木质素含量测定

试样木质素含量测定严格按照Klason法(TAPPI T222om-88)和酸溶木质素分析法(TAPPI UM-250)^[5,6](以下统称TAPPI法),分别准确测定酸不溶木质素和酸溶木质素。测定过程中,72%硫酸严格配制,浓酸处理严格控制温度和时间,稀酸水解敞口煮沸,倾斜法过滤,残渣充分洗涤干燥恒重后,经马弗炉在 $575 \pm 25^\circ\text{C}$ 的温度下灼烧后扣除灰分。

1.4 LiCl/DMSO溶解试样的准备

所有杨木、麦草原料及其系列试样均用五氧化二磷充分真空干燥后使用。

1.4.1 LiCl/DMSO溶剂体系配制

无水氯化锂(LiCl)(AR,西陇化工股份有限公司),于 105°C 烘箱干燥3~5天,至绝干;4A分子筛(钠-A型,国药集团化学试剂有限公司),于 300°C 马弗炉灼烧4h;二甲亚砜(DMSO)(AR,南京化学试剂有限公司),加入经灼烧的分子筛,干燥3~5天。将8g绝干LiCl溶于92g经分子筛干燥的DMSO中,搅拌至全溶,得到浓度8%LiCl/DMSO溶剂体系。

1.4.2 球磨

采用微型行星式高能球磨机(Pulverisette 7,德国)。取P₂O₅真空干燥(12h)的脱脂试样粉4g,置于容积45ml氧化锆罐中,装入25只内径1cm氧化锆球,在室温、600rpm条件下球磨累计时间分别

为1h,2h,2.5h,3h,4h。期间每运行5min,休停10min,避免过热。

1.4.3 溶解

球磨试样用P₂O₅真空干燥12h,准确称取0.1g(精确到0.0002g)于盛有20.0ml 8%LiCl/DMSO的螺口玻璃瓶中,密封,常温(25°C)、磁搅拌24h(800rpm),继续升温至 60°C 保持2h,得到试样的8%LiCl/DMSO全溶体系。

1.5 溶解性能评价

为了全面评价木质纤维试样在8%LiCl/DMSO中的溶解效果,采用以下2种方法对溶解体系进行评价:

(1)清晰度比对法:将样品置于一块带有黑色线条的白板前,观察黑色线条的清晰度;

(2)浊度法:根据ISO7072标准测 90° 方向的散射光原理,采用散射法测定样品的浊度,通过浊度大小判断试样的溶解程度^[7]。

2 结果与分析

2.1 不同木质素含量系列试样的制备

由于杨木细胞壁结构排列比麦草相对紧密,所以在脱除木质素的化学处理中,如1.2所示,对两种原料分别采用KP法和AP法蒸煮,通过适当调整温度、用碱量、保温时间等影响因素^[4-6]可以得到如表1和2所示的木质素脱除程度不同的杨木原料和麦草原料。各试样的木质素含量由TAPPI法测得。从表中可以看出,杨木、麦草两种原料的总木质素含量分别为 $25.24 \pm 0.13\%$ 、 $25.30 \pm 0.05\%$ 。杨木的5个样品总木质素含量最高为 $26.28 \pm 0.28\%$,最低为 $6.50 \pm 0.09\%$;麦草的5个样品总木质素含量最高为 $21.78 \pm 0.21\%$,最低为 $5.99 \pm 0.08\%$ 。

2.2 机械力作用对试样在LiCl/DMSO中溶解性能的影响

木质纤维试样完全溶解于LiCl/DMSO溶剂体系是木质素UV法定量分析的前提与关键。球磨作用和一定的碱处理都可能对试样在溶剂体系中的溶解性能产生影响。本研究分别使用了清晰度比对法、浊度法比较了机械力与碱处理对杨木和麦草溶

解行为的影响。

表 1 杨木及其系列试样

蒸煮方法	编号	Klason 木质素 ^a , %	酸溶木质素 ^b , %	总木质素, %
NaOH/Na ₂ S 法	原料	22.89±0.15	2.34±0.03	25.24±0.13
	1#	24.18±0.25	2.10±0.03	26.28±0.28
	2#	19.30±0.28	2.03±0.02	21.34±0.30
	3#	14.10±0.12	1.58±0.01	15.67±0.11
	4#	8.56±0.26	1.27±0.01	9.82±0.25
	5#	1.11±0.04	5.39±0.06	6.50±0.09

a,b:木质素含量基于试样

表 2 麦草原料及其系列试样

蒸煮方法	编号	Klason 木质素 ^a , %	酸溶木质素 ^b , %	总木质素, %
NaOH 法	原料	23.00±0.04	2.30±0.05	25.30±0.05
	1#	20.27±0.24	1.51±0.02	21.78±0.21
	2#	14.55±0.13	1.46±0.03	16.01±0.10
	3#	13.60±0.06	1.28±0.02	14.87±0.07
	4#	11.06±0.13	1.29±0.08	12.35±0.10
	5#	5.00±0.08	0.99±0.03	5.99±0.08

a,b:木质素含量基于试样

2.2.1 清晰度比对评价法

杨木经不同时间的球磨(1、2、2.5、3、4 h)处理,以 0.5% 的浓度溶解于 8% LiCl/DMSO 溶剂中,25℃ 磁力搅拌 24 h,采用清晰度比对法观察溶解效果如图 1 所示。

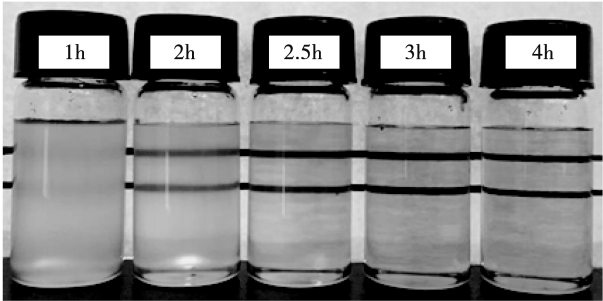


图 1 球磨时间对杨木溶解性能的影响(清晰度法)

从图 1 可以看出,球磨处理程度影响杨木的溶解性能。随着球磨处理时间的增加,杨木溶于 LiCl/DMSO 溶剂体系中所得溶液越来越清晰。与麦草相似,球磨 1 h 的杨木溶解能力有限,溶液十分浑浊;2

h 球磨处理对杨木溶解性能有所改善,瓶身后方的黑色线条模糊可见。2.5 h 的球磨处理使得杨木具有很好的溶解性能,但是从图上可以看出,球磨时间超过 3 h,溶液变得更加澄清透明,后方的黑色线条清晰可见,继续延长球磨时间,澄清效果不再明显增加。从清晰度比对的结果可得出结论,杨木经球磨处理超过 3 h,即可溶解于 8% LiCl/DMSO 中。

麦草原料属于禾本科植物,从植物细胞壁组成上比杨木结构致密,麦草原料经不同时间的球磨(1、2、2.5、3、4h)处理,以 0.5% 的浓度溶解于 8% LiCl/DMSO 溶剂体系中,25℃ 搅拌 24h,溶解后的清晰度如图 1 所示。

从图 1 可见,球磨时间不同,麦草在 8% LiCl/DMSO 溶剂体系中的溶解性能发生变化。随着球磨时间增加,麦草溶解性能变好,溶液逐渐澄清,球磨 2.5h 之后,可以得到澄清透亮溶液,黑色标记线十分清晰,球磨时间继续延长,清晰度无明显差别。说

明麦草球磨时间超过 2.5h,可以比较充分地溶解于 8% LiCl/DMSO 溶剂体系中。这个实验结果说明,在使用清晰度法比对的情况下,阔叶材的杨木(球磨≥3 h)与禾本科的麦草(球磨≥2.5 h)相比,在较长时间的机械力作用下方可达到全溶。且两者达到全溶所需的机械力作用时间均略长于文献报道的木材球磨 2 h 与稻草原料球磨 1 h 全溶的结果^[1],这可能是由于木质纤维原料本身的种类、生长时间和产地的差异性导致的。

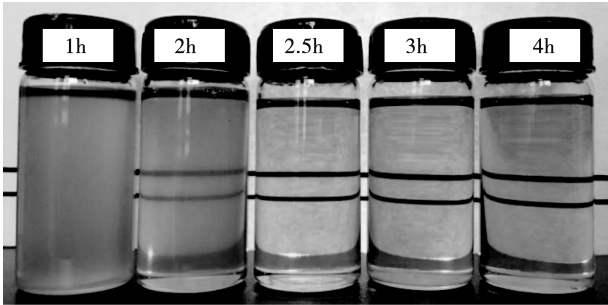


图 2 球磨时间对麦草溶解性能的影响(清晰度法)

对木质纤维在 LiCl/DMSO 全溶体系的溶解程度评价文献中一般只采用清晰度比对法^[1],此方法虽然直观简便,但是对溶解效果相近的情况难于定量区分,对判断是否真正全溶有较大的局限性。

2.2.2 浊度评价法

为了更加准确、量化地表达溶剂的溶解效果,如实验方法 1.5 所述,本研究在清晰度比对法的基础上,进一步采用浊度值法量化溶解效果。

上述不同球磨时间处理的杨木、麦草试样浊度值见表 3。二甲亚砜纯溶液的浊度为 0.24 NTU,8% LiCl/DMSO 溶剂体系的浊度分别为 3.64NTU 和3.44 NTU,溶剂体系浊度变大是因为体系干燥时引入分子筛粉末,不同批次时引入的分子筛颗粒量有一定差别。散射法测浊度不受液体色泽的影响,颗粒愈多(浊度愈高)光的散射就愈严重^[7],球磨 1 h 和 2 h 的杨木和麦草试样浊度都很高,显然杨木粉、麦草粉未能全部溶解于 LiCl/DMSO 中。

由表 3 可见,杨木和麦草经过球磨 3 h 以后的

样品浊度分别为 3.74 NTU 和 3.70 NTU,与溶剂体系本身的浊度值非常接近,球磨 4 h 以后,两者的浊度值都进一步降低,但并没有特别明显的趋势。然而,球磨 2.5 h 时,样品的浊度值都还远远大于溶剂体系本身,所以认为无论是杨木还是麦草球磨 3 h 以上在 8% LiCl/DMSO 溶剂体系中方可达到全溶。

表 3 球磨时间对木质纤维溶解性能的影响(浊度值)

试样	杨木浊度/NTU	麦草浊度/NTU
DMSO	0.24	0.24
LiCl/DMSO	3.64	3.44
球磨 1 h	126.00	98.70
球磨 2 h	47.30	33.60
球磨 2.5 h	19.30	9.04
球磨 3 h	3.74	3.70
球磨 4 h	3.66	3.62

2.3 化学作用对试样在 LiCl/DMSO 中溶解性能的影响

不同的化学处理方法和程度,会使木质纤维各组分含量及化学结构、结晶结构产生很大差别,一般来说,提高温度能够促进溶解^[8]。本研究针对不同碱处理法及不同脱木素程度的杨木和麦草采用简便、直观的清晰度比对法和准确、量化的浊度法对溶解效果进行比较评价。

2.3.1 KP 法处理对杨木溶解性能影响

杨木经过不同程度的 KP 法制浆处理,得到一系列不同木质素含量的系列试样,其木质素含量见表 1。和未经任何化学处理的杨木采用相同的溶解条件,球磨 3 h,干燥后溶于 8% LiCl/DMSO 中,室温条件下以 800 rpm 的速度磁力搅拌 24 h,发现试样不能完全溶解,明显呈现浑浊状态、浊度值远大于溶剂体系本身如图 3(a)和表 4。不同程度的 KP 法处理(1#~5#KP 法处理程度逐渐增强),试样的溶解度并未呈现出规律性区别。

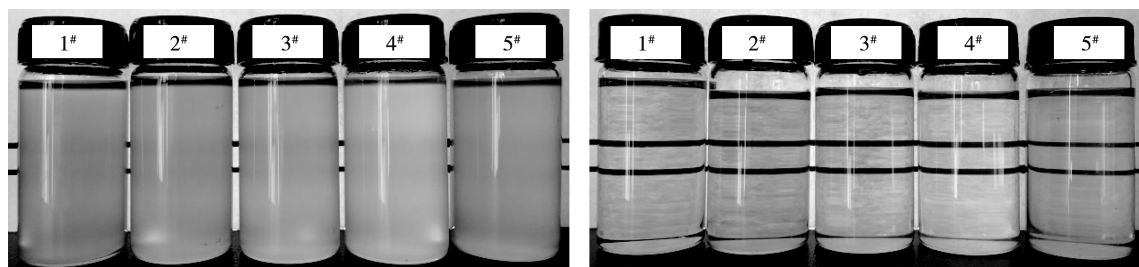


图 3 KP 法制浆对杨木溶解性能的影响 (a) 25 °C (b) 60 °C

温度对杨木溶解性能的影响十分明显。将上述搅拌 24 h 未能溶解的试样继续常温(25 °C)搅拌 12 h 仍然不能得到澄清的溶解体系,而加热至 60 °C 继续搅拌只需要约 2 h 即可溶解,得到透明溶液,如图 3(b) 所示。从表 4 的试样浊度值可以判断,60 °C 加热溶解后,经 KP 法处理的杨木试样可以完全溶解。

2.3.2 AP 法处理对麦草溶解性能影响

鉴于禾本科植物麦草的植物细胞壁结构相对于杨木疏松^[9],因此在制备含不同木质素含量的系列麦草试样时选择了 AP 法,这里仅考虑了保留下来木质素的量,并没有深入探讨木质素去除的反应机理以及残留木质素的结构类型。麦草粉经 AP 法制

浆处理后,在 8% LiCl/DMSO 中的溶解效果同样变差。以表 2 中 AP 法处理过的系列样品为例,其对应的常温溶解效果见图 4(a) 和表 4。如 2.2 所述,未经任何化学处理的麦草原料球磨 3 h,溶于 8% LiCl/DMSO,在 25 °C、800 rpm 条件下搅拌 24 h 即可得到全溶体系。但是经 AP 法处理后的不同木质素含量麦草试样球磨 3 h,在 25 °C、800 rpm 条件下搅拌 24 h 均呈现浑浊状态,浊度值远高于溶剂,溶解效果甚至低于球磨 1 h 的麦草原料。和杨木的情况相似,试样的溶解效果与碱处理程度无明显关系(1#~5#碱处理程度逐渐增强)。

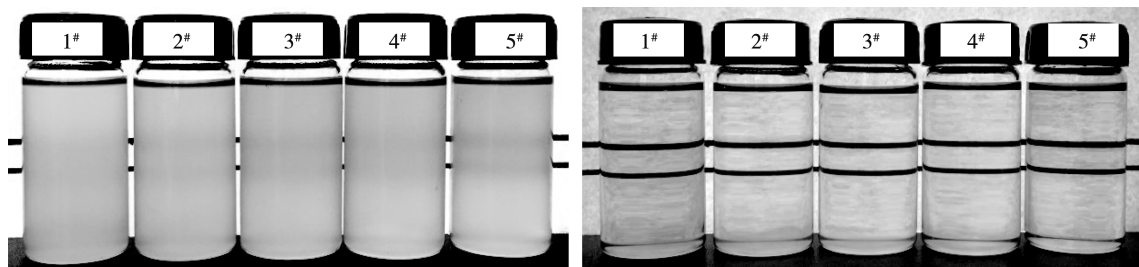


图 4 AP 法制浆对麦草溶解性能的影响 (a) 25 °C (b) 60 °C

化学处理导致麦草溶解性能变差,但适当提高溶解温度至 60 °C 时,溶解效果明显增强。由于木质纤维在 LiCl/DMSO 中的溶解温度最高可升至 75 °C^[10],当温度超过 90 °C 以后,二甲亚砜会发生歧化反应^[11],因而 60 °C 在一个合理有效的范围。和杨木情况类似,未溶样品在 60 °C 条件下继续搅拌 2 h 即可得到澄清透明溶液(如图 4(b)),从表 4 中的浊度值判断此时试样在溶剂体系中已全溶。

化学处理降低麦草、杨木溶解性能可能是由于经过不同的化学处理木质素和纤维素的无定形区被

不同程度地破坏,纤维素的结晶度增高,在相同质量的原料的溶解过程中,溶剂需要破坏更多的氢键作用导致的。而提高温度刚好可以增加系统的能量,为结晶去的打开、样品的溶解发挥了正向作用。通过上述结果,机械力作用与碱处理对溶解性能的影响程度存在显著不同,随着机械力作用时间的增强,在 LiCl/DMSO 溶解体系中溶解能力增加,化学处理反而会降低样品在常温溶剂体系中的溶解能力,同时,实验表明木质素的脱除程度与其在 LiCl/DMSO 溶剂体系中的溶解能力并没显示一定的相关性。

表 4 碱法制浆处理对木质纤维溶解性能的影响(浊度值)

试样	杨木浊度/NTU	杨木浊度/NTU	麦草浊度/NTU	麦草浊度/NTU
	25℃	60℃	25℃	60℃
DMSO	0.24	0.24	0.24	0.24
LiCl/DMSO	3.64	3.64	3.44	3.44
1#	183	3.70	173	3.62
2#	170	3.71	160	3.70
3#	177	3.68	167	3.55
4#	181	3.74	163	3.61
5#	178	3.77	178	3.66

综上所述,通过清晰度比对法和浊度值测定法可以得到一致性结论:在机械力的作用下,杨木和麦草原料经球磨处理超过 3 h,即可以 0.5%的浓度在常温下经过搅拌完全溶解于 8% LiCl/DMSO 中;但是,当杨木和麦草原料经过不同程度的化学处理以后,再经过相同的机械力作用,在相同的溶解体系中溶解性能明显下降,适当提高温度可以增加化学处理过的木质纤维素原料的溶解性能。

3 结论

3.1 机械力作用影响木质纤维原料在 8% LiCl/DMSO 中的溶解性能。在 0.5%的浓度、常温下搅拌 24 hr,随着球磨处理时间的延长,木质纤维原料的溶解性能增加。当球磨时间大于 3 h 杨木和麦草原料都能完全溶解。

3.2 化学作用影响木质纤维试样在 8% LiCl/DMSO 中的溶解性能。与未处理原料相比,在相同球磨及溶解条件下,化学处理均增加了杨木、麦草木质纤维试样在 8% LiCl/DMSO 中溶解的难度,在 3.1 所述的条件下无论何种化学处理的试样都未能达到全溶状态。化学处理后试样的溶解性能降低程度与化学处理脱木素的程度无明显关系。

3.3 温度对木质纤维试样在 8% LiCl/DMSO 中的溶解性能有促进作用。所有木质纤维试样经球磨处理 3h,以 0.5%的浓度溶解于 8% LiCl/DMSO 溶剂体系中,25℃搅拌 24 h,继而 60℃搅拌 2h,均能够得到

全溶体系。

参 考 文 献

[1] WANG Zhi-Guo, YOKOYAMA Tomoya, CHANG Hou-Min, MATSUMOTO Yuji. Dissolution of beech and spruce milled woods in LiCl/DMSO[J]. Journ al of Agricultural & Food Chemistry, 2009, 57(14) :6167-70.

[2]詹怀宇. 制浆原理与工程[M]. 中国轻工业出版社, 2009: 26-79.

ZHAN Huai-Yu. Pulping Principle and Engineering[M]. China Light Industry Press, 2009: 26-79.

[3]傅瑜, 袁梅婷, 翟华敏. 麦草有机酸生物炼制的研究 (I)—常压下复合有机酸与麦草的反应特性[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(2) :56-60.

FU Yu, YUAN Mei-ting, ZHAI Hua-min. Wheat straw biorefinery by organic acids (I)—Reaction characteristics of complex organic acids and wheat straw at atmospheric pressure[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2014, 34(2) :56-60.

[4]朱海龙. 美洲黑杨 NL351 和 2-2 的 KP 法蒸煮、氧脱木质素特性研究[D]. 南京林业大学, 2014.

ZHU Hai-long. Characteristics research on cooking and oxygen delignification of American black poplar NL351 and 2-2 [D]. NanJing Forestry University, 2014.

[5]TAPPI PRESS. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Tappi test methods, 1994-1995.

[6]TAPPI PRESS. Acid-soluble lignin in wood and pulp. Tappi useful methods, 1991: 47-48.

[7]左辉. 浊度的检测原理及方法[J]. 中国计量, 2012(4) :

86-88.

ZUO Hui. The detection principle and the methods of the turbidity[J]. China Metrology, 2012(4):86-88.

- [8] ZHAI Hua-Min, LEE Zhong-Zheng. Ultrastructure and topchemistry of delignification in alkaline pulping of wheat straw[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1989, 9(3):387-406.

- [9] 裴继诚. 植物纤维化学[M]. 中国轻工业出版社, 2014: 31-38.

PEI Ji-Cheng. Lignocellulosic Chemistry[M]. China Light Industry Press, 2009: 26-79.

- [10] WANG Zhi-Guo, YOKOYAMA Tomoya, MATSUMOTO Yuji. Dissolution of ethylenediamine pretreated pulp with high lignin content in LiCl/DMSO without milling[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2010, 30(3):219-229.

- [11] 张志刚, 钱新明. 二甲亚砜热稳定性的实验研究[J]. 中国安全科学学报, 2006, 16(9):100-104.
- ZHANG Zhi-gang, QIAN Xin-ming. Experimental study on thermal stability of DMSO[J]. China Safety Science Journal, 2006, 16(9):100-104.

(上接第 48 页)

(5) 南京四诺精细化学品有限公司

南京四诺精细化学品有限公司, 位于南京市江东北路 91 号典雅居大厦 1506 室。主要产品是分散剂、助留助滤剂、干强剂、施胶剂、脱墨剂、废水处理剂、污泥脱水剂。

(6) 林产化学工业研究所中林(江苏)胶粘剂有限责任公司

林产化学工业研究所中林(江苏)胶粘剂有限责任公司, 位于南京市玄武区锁金五村 16 号。主要产品是乳液胶粘剂、造纸用乳液胶。

(7) 丹尼尔(南京)环保科技有限公司

丹尼尔(南京)环保科技有限公司, 位于南京市江宁区湖熟工业集中区。主要产品是絮凝剂、湿强解离剂、脱墨剂、抗高剪切助留助滤剂、变性淀粉和辅助剂、高效填料留着剂。

(8) 无锡市滨湖南泉造纸助剂有限公司

无锡市滨湖南泉造纸助剂有限公司, 位于无锡市滨湖区。主要产品是阳离子/阴离子松香胶、增强剂、分散剂。

(9) 无锡市兴顺助剂化工厂

无锡市兴顺助剂化工厂, 位于无锡市锡山区东港镇。主要产品是阳离子乳液松香中性施胶剂、环压增强剂、助留剂及聚合氯化铝。

(10) 凯米拉化学品(宜兴)有限公司

凯米拉化学品(宜兴)有限公司, 位于宜兴市环

保科技工业园南岳村。主要产品是聚丙烯酰胺、聚合氯化铝。

(11) 江阴市恒达化工有限公司

江阴市恒达化工有限公司, 位于江阴市华士镇。主要产品是造纸和涂布用 CMC。

(12) 常州市梅港淀粉有限公司

常州市梅港淀粉有限公司, 位于常州市戚墅堰经济开发区。主要产品是变性淀粉。

(13) 常州碳酸钙有限公司

常州碳酸钙有限公司, 位于常州市洛阳镇。主要产品是纳米碳酸钙、微细活性碳酸钙、沉淀及改性沉淀碳酸钙、研磨及改性研磨碳酸钙。

(14) 常州金东化学品有限公司

常州金东化学品有限公司, 位于常州市横山桥镇东洲工业园区。主要产品是 AKD 原粉、AKD 乳液、乳化剂、表面施胶剂。

(15) 星光精细化工(张家港)有限公司

星光精细化工(张家港)有限公司, 位于张家港市金港镇江苏扬子江国家化学工业园长江路 18 号。主要产品是印刷适应性改良剂、干强剂、表面施胶剂、湿强剂、起皱剂、抗水剂。

江苏省制浆造纸的相关企业, 其产品涵盖广泛, 企业数量众多, 分布地区较集中于苏、锡、常和南京地区。在此编录了仅是其中的一些代表企业, 由于受本节篇幅所限以及资料的局限等因素故未能较全面的编录, 特作上述说明并表歉意。 (未完待续)

杂交鹅掌楸纤维特性及制浆性能探索

张留伟¹ 吴淑芳¹ 蔡伟健² 喻正发³

(1.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;

2.南京林业大学 森林资源与环境学院,江苏 南京,210037;

3.湖北天德林业发展有限公司,湖北 京山,431811)

摘 要 对 5 年生杂交鹅掌楸木材材性、纤维形态和化学组成进行了分析,并对其硫酸盐法蒸煮性能以及硫酸盐浆的强度性能进行了研究。结果表明,杂交鹅掌楸木材基本密度 $0.374\text{g}/\text{cm}^3$,纤维平均长度 1.34 微米,纤维长宽比 48。杂交鹅掌楸木素含量 19.6%,戊聚糖含量 27.2%,1%NaOH 抽提物含量 26.9%。在用碱量 18% (Na_2O 计)、硫化度 20% 和 170℃ 条件下蒸煮,得到浆料的卡伯值为 14.3,得率 46.9%。浆料手抄片的裂断长、耐破指数和撕裂指数分别为 6.4 km 、 $3.9\text{ kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 和 $6.3\text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 。

关键词 杂交鹅掌楸,材性,纤维特性,制浆性能

木材原料匮乏是制约我国制浆造纸工业发展的主要原因之一,挖掘和开发优良的制浆造纸纤维原料是制浆造纸、植物遗传育种和造林工作者的共同任务。杂交鹅掌楸 (*Liriodendron chinense* × *Liriodendron tulipifera*) 是由分布在我国鹅掌楸 (*L. chinense* Srag.) 与分布在北美的北美鹅掌楸 (*L. tulipifera*) 采用人工方法杂交选育而成。该树种是我国已故著名林木育种学家南京林业大学叶培忠教授首创^[1],后经长期系统的选育研究,实现了杂交鹅掌楸苗木生产的规模化,并在南京、安徽、浙江、福建和湖北等地建立了苗木繁育基地^[2]。杂交鹅掌楸生长迅速、树体高大,叶形奇特,主干通直圆满,出材率高,不仅具有较高的观赏价值,还可作为优良的工业用树种^[3]。本研究对树龄 5 年的杂交鹅掌楸试验林材的材性、纤维形态、化学组成和制浆性能等进行分析,旨在为制浆造纸用材提供参考,同时为该树种的进一步改造提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用杂交鹅掌楸木材为湖北天德林业发

展有限公司提供。该试样生长于江苏省句容市桥头镇部队农场,树龄 5 年,直径约 11cm。

实验所用化学药品均为国产分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 木材生物结构分析

在杂交鹅掌楸胸高处截取 1cm^3 木块若干,放入沸水中煮 30min,取出,冷水浸泡 60min,再煮沸,如此反复 5 次,将试样中的空气排净,用超薄切片机切片、制片,Philip SEM 505 电子显微镜观察拍照。

1.2.2 木材密度测定

木材密度测定按 GB/T 1933—2009 进行,试样按 GB/T 1929—2009 准备。

1.2.3 原料化学组分分析

原料按 GB/T 2677.1—1996 取样、粉碎,取 40~60 目木粉备用。

原料灰分含量、冷水和热水抽出物含量、1% 氢氧化钠抽出物含量和苯醇抽出物含量分别按 GB/T 2677.3—1996~GB/T 2677.6—1996 进行;原料木素含量按 GB/T 2677.8—1996 进行;综纤维素含量按 GB/T 2677.10—1995 进行;聚戊糖含量采用 HPLC 测定;脱抽提物木粉先用 72% 浓硫酸润胀,再用 4% 稀硫酸水解,水解液用高压液相色谱 (Agilent HPLC

1200)分析单糖含量。分析用 Biorad Aminex HPX-87P 色谱柱,流动相为 HPLC 级超纯水,0.2 μ m 膜过滤后使用。聚戊糖含量主要为木聚糖和阿拉伯糖总和。

1.2.4 纤维质量分析

采用 Kajaani FS-100 纤维分析仪测定原料的纤维长度、纤维粗度、纤维长度分布及 0.2mm 以下细小纤维百分含量,该法对原料中的全部组分进行统计。

采用 OLYMPUS BX51 显微镜观察纤维形态, FMS2000A 纤维形态测量系统测定原料的纤维长度和纤维宽度;显微镜下人工测定木材横切面细胞腔直径和细胞壁厚。该法仅对原料中的纤维细胞进行测量,其它细杂组分不计入测定结果。

1.2.5 制浆性能研究

将木材劈成约 25mm $\times$ 3mm $\times$ 3mm 的木条,采用硫酸盐法蒸煮。蒸煮在 1.5L 的蒸球内进行,甘油作

加热介质。蒸煮后对浆料的硬度(卡伯值表示)、得率、残碱及浆张强度性能进行测定、分析。

1.2.6 浆料强度性能测定

浆料经 PFI 磨打浆至 45 $^{\circ}$ SR,并在 RK-2A(奥地利 PTI 公司生产)纸页成型器上抄片,再分别采用 WZL-300 型抗张强度测定仪、YQ-Z23A 型耐破强度测定仪和 J-SLY 1000A 撕裂度仪测定手抄片的强度性能。

2 结果与讨论

2.1 杂交鹅掌楸的生物结构和纤维形态

图 1 为杂交鹅掌楸三切面电镜照片。横切面明显可见导管分子,呈复孔排列,为散孔材;径切面和弦切面木纤维和木射线结构清晰,导管分子壁上可见大量纹孔,木射线呈多列。

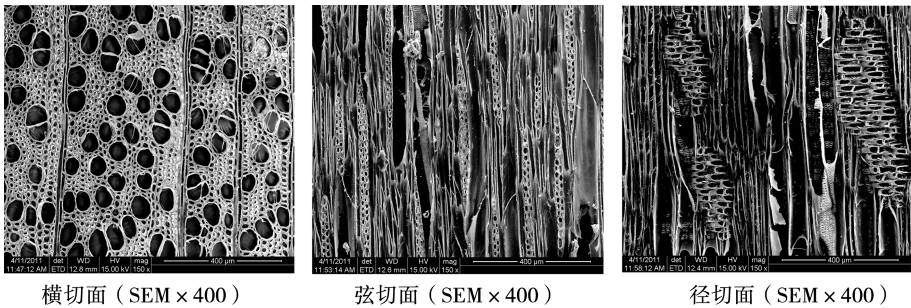


图 1 杂交鹅掌楸三切面

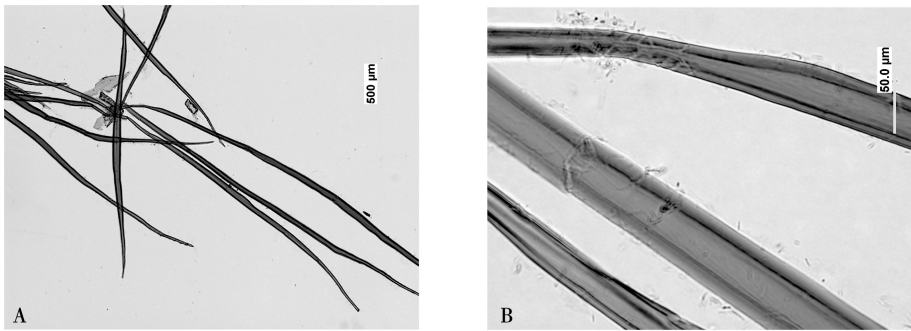


图 2 杂交鹅掌楸纤维形态(A:LM $\times$ 10,B: LM $\times$ 100)

由图 2 显微镜照片可见,杂交鹅掌楸纤维主要为木纤维,此外还有少量薄壁细胞和导管分子。其纤维细而长,呈中间宽两头尖的纺锤形,部分纤维上有明显的网状结构。表 1 和表 2 数据显示,不同方法测定的杂交鹅掌楸纤维的数均长度均较长,显微

镜法测定的纤维平均长度达 1.34mm,均长于杨木和桉木等常用速生阔叶木纤维。表 2 和表 3 数据显示,纤维长宽比和壁腔比分别为 48 和 0.97,长宽比与杨木相近,壁腔比略低于杨木和尾巨桉,说明杂交马褂木纤维比较柔软,符合纸张抄造所需的纤维特

性要求。

表 1 Kajaani FS-100 杂交鹅掌楸纤维长度和粗度

数均长度	重均长度	二重长度	0.2mm 以下细小	纤维粗度
mm	mm	mm	纤维组分/%	mg/100m
1.203	1.285	1.696	0.51	26.0

表 2 显微镜法测定杂交鹅掌楸纤维长度和宽度

材 种	纤维长度/mm			纤维宽度/ μm		
	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值
杂交鹅掌楸	1.34	2.15	0.83	26.85	41.94	12.34
杨木*	1.08	—	—	26.41	—	—
尾巨桉*	0.99	—	—	15.62	—	—

注:杨木和尾巨桉数据参考文献[4]。

表 3 杂交鹅掌楸细胞壁厚、腔径的测定结果

	平均腔径/ μm	平均双倍壁厚/ μm	壁腔比(2×壁厚/胞腔直径)
杂交鹅掌楸	13.42	6.41	0.97
杨木*	17.06	9.35	1.10
尾巨桉*	9.28	5.34	1.15

注:杨木和桉木数据参考文献[4]。

2.2 原料密度

表 4 给出了杂交鹅掌楸木材密度和木粉自然白度。木粉自然白度 48.5% (ISO), 相对较白。木材气干密度 0.472 g/cm^3 , 与杨木和桉木等目前常用阔叶木制浆用材相近。木材密度是评价制浆造纸用材的关键参数之一, 木材密度的大小直接影响化学制浆药液渗透性能和机械磨浆能耗, 密度过大则蒸煮时药液渗透困难, 磨浆能耗相对较高。同时, 木材密

度也影响浆料的打浆性能以及成纸的强度和光学性能。在生产上, 木材密度的大小影响单位木材消耗量(即生产 1t 浆的木材体积), 因而木材密度过小则生产成本将增加。造纸工业通常选择密度在 $0.35\sim 0.65\text{ g/cm}^3$ 的木材用来制浆^[5]。木材密度的大小与树种、木材结构和树龄等有关, 本研究所用杂交鹅掌楸树龄为 5 年, 其基本密度 0.374 g/cm^3 , 符合造纸用纤维原料对密度的要求。

表 4 杂交鹅掌楸木材密度

材种	基本密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	绝干密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	20% 含水率气干密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	木粉白度 (% ISO)
杂交鹅掌楸	0.374	0.419	0.472	48.5
杨木*	—	—	0.450	—
桉木*	—	—	0.520	—

注:杨木和桉木数据参考文献[6]。

2.3 原料化学组成

表 5 数据为杂交鹅掌楸化学组分及含量及文献中杨木和桉木相关数据。其中灰分含量、冷热水、苯-醇抽出物以及木素和聚戊糖含量与文献中杨木和

桉木相近^[4], 但 1% 氢氧化钠抽出物含量明显偏高(通常木材原料 10%~20%)^[6]。本研究所用杂交鹅掌楸为新砍伐的木材, 原木砍伐后即剥皮风干处理, 木材没有被腐朽, 因此 1%NaOH 抽出物含量高并非

木材被腐朽而导致,而是原料本身碱易溶组分含量相对较高,这可能会导致碱法蒸煮时得率偏低。

表 5 杂交鹅掌楸原料化学组分

材 种	灰分 %	抽出物含量/%			木素/%			综纤维素	聚戊糖
		冷水	热水	1%氢氧化钠	苯-醇	Klason	酸溶	%	%
鹅掌楸	0.47	2.66	4.09	26.5	1.6	16.6	3.0	84.1	27.2
杨木 [*]	0.52	—	2.25	19.6	1.9	17.1	—	81.3	22.7
桉木 [*]	0.24	—	4.63	14.4	1.6	18.1	—	81.4	28.4

注:杨木和桉木数据参考文献[4]。

2.4 杂交鹅掌楸 KP 蒸煮及其浆料性能

图 3 显示了杂交鹅掌楸硫酸盐蒸煮浆料卡伯值与得率的关系。可见,当蒸煮至浆料卡伯值约 15~20 时,随着卡伯值的降低,浆料的得率下降幅度较小,当卡伯值降至约 15 后,继续降低浆料卡伯值,则浆料得率降低速度加快。因此,杂交鹅掌楸硫酸盐法制备化学浆,浆料卡伯值不宜过低,否则会导致浆料得率偏低。根据用浆要求,蒸煮至卡伯值 15~20 为宜。

表 6 为杂交鹅掌楸在表注所示蒸煮条件下,采用硫酸盐法蒸煮至硬度与桉木相近时,蒸煮基本情况及其浆料强度性能。可见,在浆料硬度相近情况下,杂交鹅掌楸蒸煮得率略高于桉木;蒸煮至与杨木

和巨桉相近得率时,杂交马褂木硫酸盐浆料硬度(卡伯值)相对较低,未漂浆白度约 29%ISO,相对较高,未漂浆的上述性能将有利于浆料的漂白。

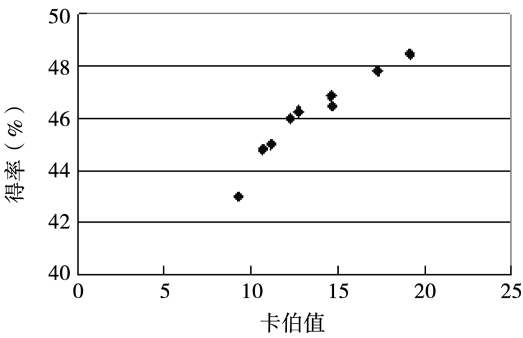


图 3 杂交鹅掌楸 KP 浆料卡伯值与得率关系

表 6 杂交鹅掌楸硫酸盐法制浆性能

树 种	蒸煮得率 %	粗浆硬度 Kappa No.	黑液残碱 g/l, Na ₂ O 计	黑液比重 (g · cm ⁻³)	未漂浆白度 % ISO	强度性能		
						裂断长 km	耐破指数 (kPa · m ² · g ⁻¹)	撕裂指数 (mN · m ² · g ⁻¹)
鹅掌楸 ^①	46.9	14.3	6.6	1.080	28.8	6.4	3.9	6.3
桉木 ^②	45.2	14.9	—	—	—	—	—	—
巨桉 ^③	48.5	19.7	—	—	—	—	—	—
杨木 ^③	53.5	26.1	—	—	—	—	—	—
杨木 ^④	48	20	—	—	—	3.8	2.3	5.2

注:①鹅掌楸蒸煮用碱量 16%(Na₂O 计),液比 1:4,最高温度 170℃,保温时间 90 分钟;浆料叩解度 44⁰SR,浆张定量 65g/m²;②桉木数据参考文献[8];③杨木和巨桉数据参考文献[7];④杨木数据参考文献[9]。

将杂交马褂木未漂浆打浆至 44⁰SR,抄片测定强度性能。结果可见,浆张抗张强度、耐破强度和抗撕裂强度分别为 6.4km、3.9kPa · m²/g 和 6.3mN · m²/g,均优于相近打浆度的杨木浆。

3 结论

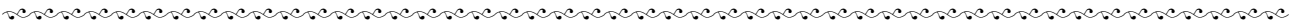
杂交鹅掌楸纤维较长,纤维长宽比较大,壁腔比较小,纤维性能优于制浆造纸常用速生阔叶木纤维;

木材密度符合制浆造纸用材要求;硫酸盐蒸煮实验结果表明,杂交鹅掌楸木片易成浆,未漂浆起始白度高,其浆料强度性能优于常用速生阔叶木浆。杂交鹅掌楸是制备化学浆和化机浆的优良材种。

参 考 文 献

[1]南京林产工业学院林学系育种组. 亚美杂种鹅掌楸的育成[J]. 林业科技通讯,1973,12: 10-11.
[2]季孔庶,王章荣.鹅掌楸属植物研究进展及其繁育策略[J].世界林业研究, 2001,14(1):8-14.
[3]季孔庶,王章荣,温小荣.杂交鹅掌楸生长表现及其木材胶合板性能[J].南京林业大学学报(自然科学版).2005,

29(1):71-74.
[4]陈希,王志杰,王健.常见四种阔叶材纤维形态和化学成分的研究[J].湖南造纸, 2009,1: 5-9.
[5]崔晖.桉木性质对硫酸盐制浆及其应用的影响[J].国际造纸,2009,28(6):23-28.
[6]杨淑惠.植物纤维化学[M].北京:中国轻工出版社,2005.
[7]姚光裕.四种阔叶木的制浆性能[J].黑龙江造纸,2008,7:53-56.
[8]郭薇,张曾,何剑华,等.三种阔叶木速生材原料硫酸盐法制浆特性的比较[J].造纸科学与技术.2010,29(4):1-3.
[9]尤纪雪,叶汉林,童国林,等.白腐菌预处理对杨木化学制浆性能的影响[J].中国造纸,2004,23(3):12-15.



(上接第 38 页)

(二)其他机关、单位确定、变更和提前解除的国家科学技术秘密,应当在确定、变更、解除后 20 个工作日内报同级政府科学技术行政管理部门备案。

第六章 监督与法律责任

第三十二条 机关、单位应当定期对本机关、本单位定密责任人履职、定密授权、定密及备案等情况进行检查,对发现的问题及时纠正。

第三十三条 上级机关、单位或者业务主管部门应当依法进行指导和监督,发现下级机关、单位定密不当或者存在问题的,应当及时通知其纠正,也可以直接作出确定、变更或者解除的决定。

第三十四条 机关、单位未依法履行定密管理职责,导致定密工作不能正常进行的,应当给予通报批评;造成严重后果的,应当依法追究定密责任人和其他直接责任人员的责任。

第三十五条 定密责任人和具体开展定密工作的人员违反本办法,有下列行为之一的,机关、单位应当及时纠正并进行批评教育;造成严重后果的,依

纪依法给予处分:

- (一)应当确定国家科学技术秘密而未确定的;
- (二)不应当确定国家科学技术秘密而确定的;
- (三)超出定密权限定密的;
- (四)未按照规定程序定密的;
- (五)未按规定变更国家科学技术秘密的密级、保密期限、保密要点、知悉范围的;
- (六)未按要求开展解密审核的;
- (七)不应当解除国家科学技术秘密而解除的;
- (八)应当解除国家科学技术秘密而未解除的;
- (九)违反法律法规规定和本办法的其他行为。

第七章 附 则

第三十六条 涉及国防科学技术的定密管理,按有关部门规定执行。

第三十七条 本办法由科技部负责解释。

第三十八条 本办法自公布之日起施行。

来源:科技部网站

两性高分子表面活性剂 CHPDMDHA-g-N, O-CMC 制备及其表面活性和乳化性能

李 漫^{1,2} 裴立军^{1,2} 蔡照胜^{1*} 房桂干²

(1. 盐城工学院 化学化工学院, 江苏 盐城, 224051; 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 在 25%NaOH 溶液催化下, 通过 3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵 (CHPDMDHA) 与 N,O-羧甲基壳低聚糖 (N,O-CMC) 缩合, 得到两性高分子表面活性剂 3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵接枝 N,O-羧甲基壳低聚糖 (CHPDMDHA-g-N,O-CMC); 用 FT-IR 和 ¹H NMR 表征了产物结构, 元素分析法确定了产物接枝度 (D_Q); 根据 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 水溶液表面张力随浓度的变化, 确定了其临界胶束浓度 (cmc) 及对应的表面张力 (γ_{cmc}); 根据振荡乳化法得到的苯-水体系乳状液稳定时间, 研究了 CHPDMDHA-g-N,O-CMCs 的乳化能力。结果表明: 对于接枝度分别为 18.7%、21.5% 和 23.1% 的 CHPDMDHA-g-N,O-CMC, 其 cmc 值分别为 4.82×10^{-4} 、 1.33×10^{-4} 和 7.50×10^{-5} mol/L, γ_{cmc} 分别为 35.1、33.7 和 32.7 mN/m; 接枝度为 23.1% 的 CHPDMDHA-g-N,O-CMC, 其 1.0g/L 的水溶液与等体积的苯构成的乳液的稳定时间为 195s, 其乳液稳定时间都大于蔗糖酯和单甘酯为乳化剂时形成的乳液。

关键词 接枝改性; 接枝度; 表面活性; 乳化性能

壳聚糖 (CTS) 是甲壳素脱乙酰得到的由氨基葡萄糖单元和少量乙酰氨基葡萄糖单元构成的线性高分子化合物, 具有良好的生物安全性和环境友善性^[1-4]。壳聚糖的低分子量化产物及其在碱存在下与氯乙酸反应生成的 N,O-羧甲基壳低聚糖 (N,O-CMC), 由于相对分子量的降低或引入了具有更好亲水性和水合能力的羧甲基, 使其水溶性较之于高相对分子量的 CTS 有显著提升, 羧甲基化度 (D_S) 大于 60% 的 N,O-CMC 在中性条件下就已经能很好地溶解于水中^[5-7]。3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵 (CHPDMDHA) 是环氧氯丙烷与 N,N-二甲基脱氢枞胺盐酸盐反应得到的含三元菲环结构的活性季铵盐, 其结构与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 (CTA) 有很大的相似性^[8-9]。考虑到 CTA 作为醚化剂已广泛用于纤维素、淀粉、壳聚糖及它们的衍生物等含活泼 H 的高分子化合物的改性, 并得到了多种在废水处理、纺织印染和日用化工等领域有重要用途的精细化学品^[10-14], 而 CHPDMDHA 也已被成功

用于壳低聚糖的接枝改性并得到具有阳离子特征的水溶性高分子化合物^[15], 因此本研究考虑用 CHPDMDHA 对同样含有活泼 H 的 N,O-CMC 进行接枝改性, 以期得到以脱氢枞基为主要亲油基、羧甲基化氨基葡萄糖单元为主要亲水基团的梳状两性高分子表面活性剂 3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵接枝 N,O-羧甲基壳低聚糖 (CHPDMDHA-g-N,O-CMC), 并研究 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 的表面活性、乳化能力和胶束结构等与 CHPDMDHA 在 N,O-羧甲基壳低聚糖氨基葡萄糖聚合链上的接枝度 (D_Q) 间的关系, 旨在为基于 CHPDMDHA 和 N,O-羧甲基壳低聚糖为原料的高分子表面活性剂和乳

基金项目: 江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金项目 (JS-BEM201607); 国家自然科学基金面上项目 (31170543)

作者简介: 李漫, 女, 硕士生, 主要从事制浆造纸和松脂化学利用研究。

*** 通讯作者:** 蔡照胜, 男, 教授, 研究领域为生物质化学改性与利用及化工“三废”资源化利用; E-mail: jsyc_czs@163.com。

化稳定剂的开发提供指导。

1 实验

1.1 原料、试剂与仪器

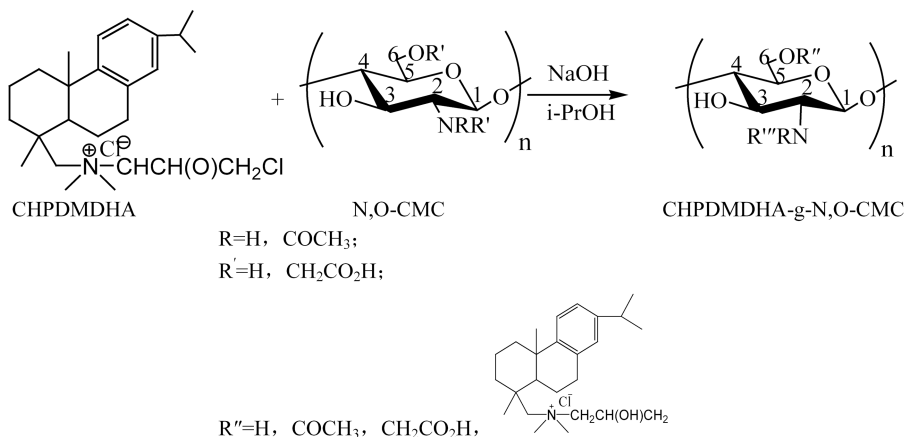
3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵(CHP-DMDHA);按文献[7~8]自制,纯度>98%(电导滴定法测定);壳低聚糖:按文献[16]自制,脱乙酰度(DD)为92.7%,相对分子质量为3280(黏度法测定);N,O-羧甲基壳低聚糖(N,O-CMC):按类似文献[11~12]方法自制,羧甲基化取代度(D_s)为

85.6%(pH值滴定法测定);氢氧化钠、硝酸银,均为分析纯。

Nexus-670型FT-IR光谱仪,美国Nicolet公司;AV-300型核磁共振仪,德国Bruker公司;Scientz-10N型冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司;Flash2000型元素分析仪,美国ThermoFisher公司;JYW-200型自动表、界面张力仪,承德鼎盛试验机检测设备有限公司。

1.2 CHPDMDHA-g-N,O-CMC的制备

CHPDMDHA-g-N,O-CMC的合成反应方程式如下:



CHPDMDHA-g-N,O-CMC的具体制备过程如下:取相当于0.020 mol氨基葡萄糖单元量的N,O-CMC置于三口烧瓶中,并用去离子水溶解;依次加入15 mL 25%的NaOH溶液和一定物质的量的CHPDMDHA后,再升温至80℃并在此温度下反应一段时间。反应结束后,调节反应物料pH值至7.0左右,再将反应物料转移入透析袋并在蒸馏水环境中透析24 h;85℃和0.095 MPa真空度下使透析液浓缩脱水后,再向冷却至室温的黏稠物料中加入一定量的丙酮并研磨后静置过夜,以析出淡黄色絮状沉淀;抽滤并将得到的固体置于脂肪抽提器中用丙酮抽提,最后将抽提后的固体置于冷冻干燥机中真空干燥至质量恒定,即得到CHPDMDHA-g-N,O-CMC。其中,CHPDMDHA与N,O-CMC的质量比为3.0、4.0和5.0时得到的反应产物分别记为CHPDMDHA-g-N,O-CMC1、CHPDMDHA-g-N,O-CMC2和CHPDMDHA-g-N,O-CMC3。

1.3 CHPDMDHA-g-N,O-CMC接枝度(D_Q)的测定

由于CHPDMDHA的C元素和N元素的含量与N,O-CMC存在很大差异,当其接枝进入N,O-CMC的氨基葡萄糖聚合链后,会使得产物的C/N比较之于N,O-CMC的C/N比出现较大的变化,因此本研究通过元素分析(EA)法测定出产物的C元素和N元素的质量分数,再根据相应的C/N比计算产物的接枝度(D_Q 值)。计算公式如下:

$$D_Q = \frac{48 - 12D_D + 12D_s - 7 \times C/N}{7 \times C/N - 150} \quad (1)$$

式中: D_D —壳低聚糖的脱乙酰度; D_s —N,O-CMC羧甲基化取代度; C/N —样品中C元素与N元素的质量分数比值。

1.4 产物结构分析

用KBR压片法对样品进行FT-IR分析,以 D_2O 为溶剂对N,O-CMC进行 1H NMR分析,以 $CDCl_3$ 为溶剂对CHPDMDHA进行 1H NMR分析,以氘代

DMSO 为溶剂对最终产物进行 ^1H NMR 分析。

1.5 产物性能测试

1.5.1 表面活性 实验主要测定制备的表面活性剂的临界胶束浓度 (cmc) 及对应的表面张力 (γ_{cmc}), 具体操作如下: 精确称取 0.50 g 左右的 CHPDMDHA-g-N, O-CMC 样品, 用去离子水溶解并定容至 100 mL, 得到 CHPDMDHA-g-N, O-CMC 母液; 母液经二倍稀释或 10 倍稀释法稀释, 得到系列不同浓度的 CHPDMDHA-g-N, O-CMC 水溶液; 按由低浓度到高浓度的顺序用表面张力仪分别测定得到的溶液的表面张力, 作出表面张力-浓度曲线或表面张力-对数浓度曲线。根据曲线的拐点得到 CHPDMDHA-g-N, O-CMC 在水中的临界胶束浓度 (cmc) 及其所对应的表面张力 (γ_{cmc})。

1.5.2 乳化性能 将 0.10 g 的 CHPDMDHA-g-N, O-CMC 样品用双蒸蒸馏水溶解并定容至 100 mL, 然后取 40 mL 该溶液置入 100 mL 的具塞量筒中, 再向具塞量筒中加入 40 mL 苯并塞紧量筒塞; 将量筒上下激烈振荡 5 min 后, 静置 1 min 再上下激烈振荡 5 min, 如此反复操作 5 次后, 再观察最后一次振荡停止并静置时分出 10 mL 的水相所需要的时间。重复进行前述的操作 3 次, 并取其时间平均值作为乳液的稳定时间。

2 结果与分析

2.1 FT-IR 和 ^1H NMR 分析

CHPDMDHA、N, O-CMC 和产物的 FT-IR 谱图见图 1, ^1H NMR 图见图 2。其中产物以 CHPDMDHA-g-N, O-CMC3 为例。

N, O-CMC, FT-IR: 3420 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$ 、 $\nu_{\text{N-H}}$), 1320 cm^{-1} (酰胺结构中 $\nu_{\text{C-N}}$), 1600 cm^{-1} (羧酸根不对称 $\nu_{\text{C-O}}$), 1420 cm^{-1} (羧酸根对称 $\nu_{\text{C-O}}$), 1070 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-O}}$); ^1H NMR (D_2O , 300 MHz) δ : 4.20~4.7 ($\text{C}_6-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 中亚甲基 H, 乙酰胺基葡萄糖单元 C_1H), 3.9~4.2 ($\text{C}_2-\text{CH}_2\text{COO}^-$), 2.00 ($\text{CH}_3\text{CONH}-$ 中甲基 H), 2.62~2.75 (乙酰胺基葡萄糖单元 C_2H), 4.70~4.80 (氨基葡萄糖单元 C_1H), 3.12~3.18 (氨

基葡萄糖单元 C_2H), 3.48~3.73 (取代糖单元 C_3 , C_4 , C_5 和 C_6H)。

CHPDMDHA, FT-IR: 3420 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$), 1640 cm^{-1} (季铵盐结构不对称 $\delta_{\text{C-N}}$), 2950 和 2855 cm^{-1} (CH_2 和 CH_3 的 $\nu_{\text{C-H}}$), 1470 和 1400 cm^{-1} (CH_3 的 $\delta_{\text{C-H}}$), 883 和 822 cm^{-1} (脱氢枞基中苯环的 $\delta_{\text{C-H}}$), 970 和 627 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-Cl}}$); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.16, 6.96 和 6.86 (脱氢枞基中苯环 H), 0.87~1.90 (未与芳环或季铵结构中 N 相连的 CH_3 或 CH_2 上 H), 2.35 (OH 中 H), 2.77~3.0, 3.20 和 3.45 (与芳环、季铵结构中 N 或羟基相连的 CH_3 , CH_2 或 CH 上 H)。

CHPDMDHA-g-N, O-CMC3, FT-IR: 1611 和 1497 cm^{-1} (脱氢枞基中苯环 $\nu_{\text{C-H}}$), 821 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}^+$), 3336 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$), 1589 cm^{-1} (羧酸根不对称 $\nu_{\text{C-O}}$) 和 1401 cm^{-1} (羧酸根对称 $\nu_{\text{C-O}}$); ^1H NMR (氘代 DMSO, 300MHz) δ : 6.86、6.96 和 7.16 (Ar—H), 4.40 ($-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 中亚甲基 H), 3.45 (取代糖单元 C_3 , C_4 , C_5 和 C_6H , $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.02 (氨基葡萄糖单元 C_2H), 2.70 (乙酰胺基葡萄糖单元 C_2H , 三元环中苄位亚甲基 H、 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ 和 $-\text{NCH}_2-\text{COO}^-$), 0.98~1.70 ($-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_3$)。

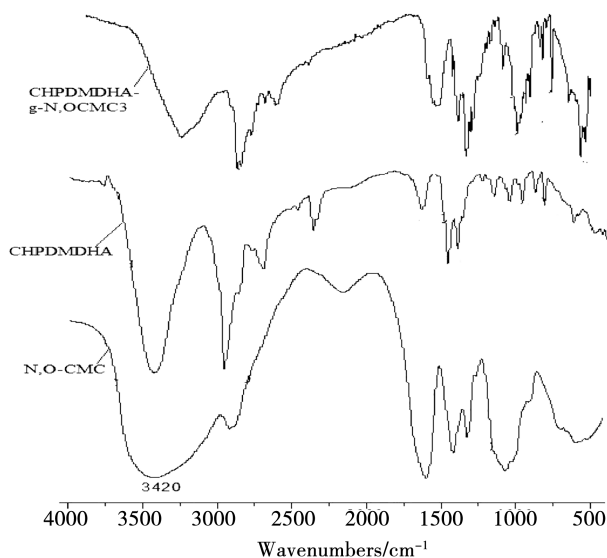


图 1 原料及产物的 FT-IR 图

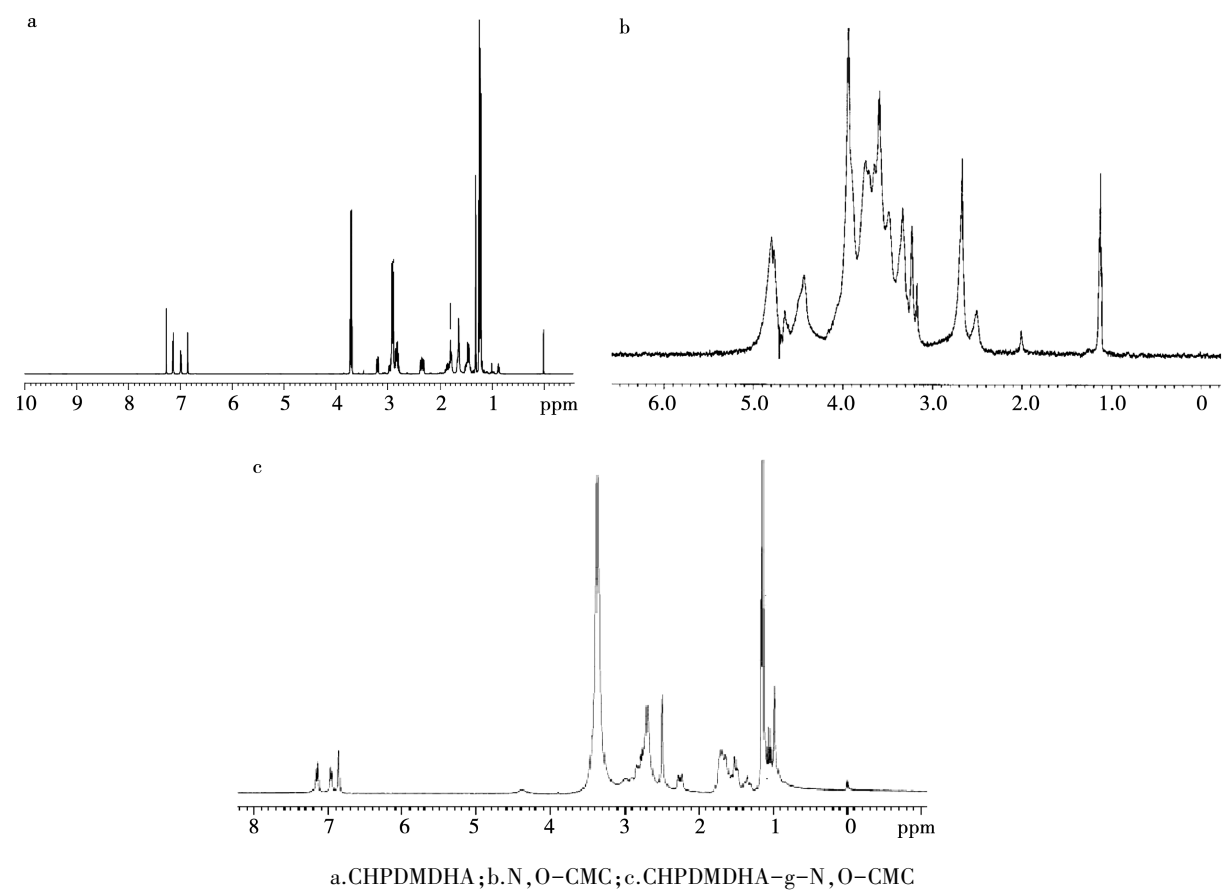


图 2 ¹H NMR 图

2.2 产物元素分析和接枝度计算结果

产物元素分析结果见表 1。

由表 1 中数据可以看出,增加 CHPDMDHA 的用量可提高 CHPDMDHA 接枝到 N,O-CMC 结构中糖链上的程度。其原因为 CHPDMDHA 与 N,O-CMC 的接枝反应是通过 N,O-CMC 结构中的羟基

或氨基(取代胺基)对 CHPDMDHA 结构中 3-氯-2-羟基丙基中的化学键 C—Cl 键进行亲核进攻实现的,CHPDMDHA 用量的提高有利于该亲核进攻过程的进行,从而使反应后的产物表现出更高的季铵化度,即使单个糖单元上引入更多的具有疏水性能的脱氢枞基。

表 1 CHPDMDHA-g-N,O-CMCs 的元素分析及接枝度计算结果

sample	$m(\text{CHPDMDHA})/m(\text{N,O-CMC})$	C/%	H/%	N/%	$D_s/\%$	$D_Q/\%$
CHPDMDHA-g-N,O-CMC1	3.0	51.89	7.02	5.73	85.6	18.7
CHPDMDHA-g-N,O-CMC2	4.0	52.72	7.12	5.65	85.6	21.5
CHPDMDHA-g-N,O-CMC3	5.0	53.16	7.18	5.60	85.6	23.1
N,O-CMC		44.12	6.02	6.55	85.6	0
CHPDMDHA		67.86	9.34	3.17		

2.3 产物的表面活性分析

不同 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 的 cmc 和 γ_{cmc} 测定结果见表 2。

从表 2 中可以看出,随着 CHPDMDHA 接枝进入 N,O-CMC 中程度的提高(D_Q 值变大),得到的

CHPDMDHA-g-N,O-CMC 的 cmc 和 γ_{cmc} 值越低。其原因与引入 N,O-CMC 糖单元主链中的 2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵基团的疏水性大于亲水性,具有更高接枝度的 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 也将具有更大的疏水性,因而在水溶液中也具有

更强的通过疏水基的疏水作用相互聚集的趋势,使得对应的 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 可以在更低的浓度下形成胶束。同时,更大的疏水性使吸附于溶液表面的 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 的疏水基间有

更好的相互结合力,从而使得其在溶液表面达到饱和和吸附时溶液表面的非极性程度有所提升,并显示出更低的表面张力。

表 2 不同接枝度的 CHPDMDHA-g-N,O-CMCs 的 cmc 和 γ_{cmc} 值

样品 sample	$D_Q/\%$	$cmc/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma_{cmc}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
CHPDMDHA-g-N,O-CMC1	18.7	4.82×10^{-4}	35.1
CHPDMDHA-g-N,O-CMC2	21.5	1.33×10^{-4}	33.7
CHPDMDHA-g-N,O-CMC3	23.1	7.50×10^{-5}	32.7

2.4 产物的乳化性能分析

CHPDMDHA-g-N,O-CMC1、CHPDMDHA-g-N,O-CMC2 和 CHPDMDHA-g-N,O-CMC3 作为乳化剂时得到的苯-水乳液稳定时间分别为 144、168 和 195s。

可以看出,随着 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 中 CHPDMDHA 接入量的增加,其作为乳化剂时形成的苯-水乳液的稳定时间也在增加;本研究制备的 3 种 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 的乳液稳定时间都大于蔗糖酯(63s),接枝度在 21.5% 及以上的 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 对苯-水乳液的稳定时间大于单甘酯(155s)。其原因与 CHPDMDHA 接枝度的增加导致的 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 疏水性的增强,有利于 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 在苯-水界面上吸附,并形成更稳定的疏水基结合于苯相而亲水基朝向水相的吸附层,从而有利于提高乳液的稳定性;同时,由于 CHPDMDHA 中存在的三元菲环结构使 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 比蔗糖酯和单甘酯与苯相具有更好的相似相容性,而 N,O-CMC 结构中存在的糖单元主链聚合物特征使得 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 在苯-水界面上的吸附层具有更好连续性和耐冲击性特征,也有利于提升乳液的稳定性。

3 结论

3.1 在 NaOH 存在下,3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵(CHPDMDHA)可以与 N,O-羧甲基壳低聚糖(N,O-CMC)进行缩合,并生成结构中含有

松香三元菲环和氨基葡萄糖聚合链结构的两性高分子化合物 3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵接枝 N,O-羧甲基壳低聚糖(CHPDMDHA-g-N,O-CMC),且 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 的接枝度随 $m(\text{CHPDMDHA})/m(\text{N,O-CMC})$ 值的提高而增加,当比值为 3.0、4.0 和 5.0 时,接枝度分别为 18.7%、21.5% 和 23.1%。

3.2 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 在水溶液中具有在溶液表面吸附和溶液内部聚集的能力,且这一能力随 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 接枝度的提高而增强,接枝度为 23.1% 的 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 在水溶液中对应的临界胶束浓度(cmc)和 cmc 时的表面张力(γ_{cmc})分别为 $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 和 32.7 mN/m。

3.3 CHPDMDHA-g-N,O-CMC 中 CHPDMDHA 接枝度的增加有利于其作为乳化剂对苯-水乳液的形成及稳定性能的提升,接枝度为 23.1% 的 CHPDMDHA-g-N,O-CMC,其 1.0g/L 的水溶液对等体积苯构成的乳液稳定时间为 195s,高于同等条件下蔗糖酯和单甘酯的乳液稳定效果。

致谢:感谢江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金项目(项目号 JSBEM201607)和国家自然科学基金面上项目(项目号 31170543)的研究经费支持,感谢盐城工学院现代分析中心、中国林科院林产化工研究所仪器分析中心、中国药科大学分析测试中心提供的分析技术支持。

参 考 文 献

- [1] GUO X R, QIU F X, DONG K, et al. Preparation, characterization and scale performance of scale inhibitor copolymer modification with chitosan[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18 (6): 2177-2183.
- [2] Van Der LUBBEN I M, VERHOEF J C, BORCHARD G, et al. Chitosan and its derivatives in mucosal drug and vaccine delivery[J]. European Journal of Pharmaceutical Science, 2001, 14 (3): 201-207.
- [3] JAYAKUMAR R, PRABAHARAN M, REIS R L, et al. Graft copolymerized chitosan—present status and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 62(2): 142-158.
- [4] RAVI KUMAR M N V. A review of chitin and chitosan applications[J]. Reactive and Functional Polymers, 2000, 46 (1): 1-27.
- [5] LOGITHKUMAR R, KESHAVNARAYAN A, DHIVYA S, et al. A review of chitosan and its derivatives in bone tissue engineering[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 172-188.
- [6] LIU X F, WANG Q, ZHUANG X P, et al. Study on antibacterial activity of O-carboxymethyl chitosan sodium salt and spinnability of O-carboxymethyl chitosan sodium salt/cellulose polyblends in N-methylmorpholine-N-oxide system[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89 (1): 104-110.
- [7] NORDTVEIT HJERDE R J, VARUM K M, GRASDALEN H, et al. Chemical composition of O-(carboxymethyl)-chitin in relation to lysozyme degradation rates[J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 34(3): 131-139.
- [8] PEI L J, CAI Z S, SONG Z Q, et al. 3-Chloro-2-hydroxypropyl dimethyl dehydroabietyl ammonium chloride: synthesis, characterization, and physicochemical properties [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2014, 17(3): 493-499.
- [9] 朱雪梅, 蒋士猛, 蔡照胜, 等. 3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵的制备及其表面活性研究[J]. 林产化学与工业, 2014, 34 (3): 116-120.
- ZHU X M, JIANG S M, CAI Z S, et al. Preparation of 3-chloro-2-hydroxypropyl dimethyl dehydroabietyl ammonium chloride and its surface activities [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2014, 34(3): 116-120.
- [10] HONG P, FA C, WEI Y P, et al. Surface properties and synthesis of the cellulose-based amphoteric polymeric surfactant [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69 (4): 625-630.
- [11] CAI Z S, SONG Z Q, SHANG S B, et al. Study on the flocculating properties of quaternized carboxymethyl chitosan[J]. Polymer Bulletin, 2007, 59 (5): 655-665.
- [12] CAI Z S, YANG C S, ZHU X M. Preparation of quaternized carboxymethyl chitosan and its capacity to flocculate COD from printing wastewater [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118 (1): 299-305.
- [13] HEBEISH A, HIGAZY A, EL-SHAFEI A, et al. Synthesis of carboxymethyl cellulose (CMC) and starch-based hybrids and their applications in flocculation and sizing [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79 (1): 60-69.
- [14] ZAMAN M, XIAO H N, CHIBANTE F, et al. Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89 (1): 163-170.
- [15] QI F, CAI Z S, ZHU X M, et al. Synthesis, characterization, and performance of a novel polymeric cationic surfactant based on low molecular weight chitosan and 3-chloro-2-hydroxypropyl dimethyl dehydroabietyl ammonium chloride (CHPDMDHA) [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2015, 18 (3): 463-470.
- [16] HUANG K S, WU W J, CHEN J B, et al. Application of low molecular weight chitosan in durable press finishing [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73 (2): 254-260.

基于氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系胶化作用的湿强纸的制备

翟 睿^{1,2*} 王慧丽² 张学金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,制浆造纸江苏省重点实验室,江苏 南京,210037)

摘 要 利用氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系处理漂白芦苇硫酸盐化学浆成纸以制备湿强纸;通过碱浓、处理温度、处理时间和洗涤时间的单因素试验探究最佳工艺流程。结果表明,碱浓 6%、处理温度-8℃、处理时间 8min、洗涤时间 10min 的条件下,制得成纸的强度性能最好,同时和原纸相比,制得纸张的结晶区结构没有明显变化,但纸张表面形态变化明显。

关键词 氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系;胶化作用;芦苇;漂白硫酸盐化学浆;湿强纸

湿强纸是一种很重要的纸质功能材料,可用于航海以及工业操作等各种领域^[1]。纸张湿强度指的是干燥的纸张被水完全浸渍饱和后仍能保持住的强度,由于普通的纸张纤维在清水浸渍的条件下很容易吸水润胀,进而导致原先纤维氢键结合力的破坏,而纤维结合力是影响纤维成纸强度的最重要因素之一,因此普通纸张的湿强度比其干强度低很多,一般不到 10%,而只有该比例大于 15%时方可认为纸张具有湿强性^[2],因此若要使纸张具备湿强纸的功能,需要对纤维或纸张进行增强湿处理。

在造纸工业中,通常使用湿强剂来实现上述目标,如脲醛树脂(UF)、聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PAE)等高分子聚合物,其中 PAE 是如今使用最为广泛的湿强剂,但湿强剂的缺点也很明显,即化学性质不稳定,容易在药品或纸张的保存过程中释放出有机氯或甲醛的剧毒物质^[3-5],因此近年来对绿色湿强剂的研发这一方向受到了越来越多的关注;此外有报道称,可直接利用化学品处理纸张成品(湿强剂添加于造纸湿部,属于浆内添加)同样可以有效改善纸张抗水性^[6,7],使其具备湿强纸的功能。

氢氧化钠-硫脲-水体系是碱脲体系的一种^[8-10],可在低温条件下溶解纤维素纤维,同时有学

者报道在碱脲体系中加入少量氧化锌可以有效改善增强其对纤维素的溶解能力^[11]。经文献查阅,利用氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系处理草类原料化学浆成纸制备湿强纸这一方向几乎未见报道,鉴于该分析,在本论文中,笔者利用该体系在低温条件下处理漂白芦苇硫酸盐化学浆成纸以求改善其湿强性能,并利用单因素试验探究最佳处理工艺。

1 实验

1.1 实验原料

将芦苇剪成长 2cm、宽 1cm 的草片,用温水浸泡洗净,风干后利用硫酸盐蒸煮法处理制备未漂硫酸盐化学浆(氢氧化钠计用碱量 16%、硫化度 16%,最高温度 165℃、升温速率 2℃/min、液比 1:5,不保温),将未漂浆洗净后测定固含量,用 ECF 法将其漂白(一段为氧气漂白,氧压 0.5MPa,氢氧化钠用量

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)。

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。

4%,温度 110℃,时间 60min,纤维浓度 20%;二段为二氧化氯漂白,用量 2%,温度 80℃,时间 75min,纤维浓度 10%;三段为碱抽提,氢氧化钠用量 3%,温度 70℃,时间 45min,纤维浓度 10%;四段为过氧化氢漂白,用量 1.5%,温度 75℃,时间 60min,纤维浓度 20%,碱比 0.25)。完成后按 60g/m²的定量抄造成纸,置于干燥器中平衡水分备用。

将氢氧化钠、硫脲、氧化锌和蒸馏水按 6 : 5^[12] : 0.25^[11] : 88.75 的质量比混合,充分搅拌使其混合均匀,于塑料瓶中密封保存,稳定浓度备用。

1.2 实验方法

将上述成纸浸入氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系使之充分吸收,随后取出纸张并将其转移至冷冻设备中静置处理,完成后用去离子水充分浸泡洗涤纸张,随后将洗后的纸张用氨基硅油甘油增塑并过

夜,用无水乙醇洗涤并回收甘油,最后于暗处在室温条件下自然风干得到成纸,按标准方法测定其干(湿)抗张指数和干(湿)耐破指数,探究最佳处理工艺,同时检测原纸的相关性能,对比考察处理效果。

取原纸和最佳工艺条件下制得的纸张,充分粉碎,筛选取大于 100 目的组分,进行 XRD 检测,同时取未干燥的预处理成纸,冷冻干燥后用 SEM 观察纸张表面形态,和原纸对比以考察纤维围观性能的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 碱浓的影响

碱浓对纸张强度的影响如表 1。

表 1 碱浓的影响

碱浓 (%)	干抗张指数 (N · m · g ⁻¹)	湿抗张指数 (N · m · g ⁻¹)	干耐破指数 (kPa · m ² · g ⁻¹)	湿耐破指数 (kPa · m ² · g ⁻¹)
4	24.48	3.17	1.98	0.29
5	29.63	5.42	2.84	0.53
6	35.76	7.39	4.52	0.92
7	32.13	6.55	3.79	0.76
8	25.96	4.86	2.47	0.44

随着碱浓的增加(处理温度-10℃、处理时间 10min、洗涤时间 10min),纸张的干(湿)强度均得到改善,但碱浓过高时(高于 6%)时,纸张干(湿)强度降低。

经前期试验,和氢氧化钠-尿素-氧化锌-水体系类似,氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系同样可以在低温和低纤维浓度的条件下溶解纤维素,但在中高纤维浓度及低用碱量的条件下,该体系不能溶解纤维素,但可使其部分纤维发生溶胶化反应进而使其转化为溶胶化纤维,因此在该体系对纤维素纤维成纸的处理过程中,部分纸张纤维同样可由于上述作用而实现纤维形态的转化,由于溶胶具有一定的流动性,因此溶胶化纤维会由于流动作用而填充到普通纸张纤维的孔隙中进而减小纸张孔隙率,导致水分子对纸张的渗透难度加大,使纸张具备更好的抗水性,同时胶化纤维素中依然含有大量羟基,在其

流动过程中可以和普通纸张纤维或其它胶化纤维结合,进而增加纤维结合点的数量促进纸张强度的提升;但在碱浓过高时,该体系对纤维素的溶解能力增强,此时由于该作用而流失的纤维比例增加,这会在一定程度上减少纤维结合点的数量,甚至使纸张出现孔洞,因此纸张强度降低。综上所述,选择 6%的碱浓作为最佳条件。

2.2 处理温度的影响

处理温度对纸张强度的影响如表 2。

随着处理温度的降低(碱浓 6%、处理时间 10min、洗涤时间 10min),纸张的干(湿)强度均得到改善,但处理温度过低(低于-8℃)时,纸张干(湿)强度降低。

碱脲体系是在低温条件下溶解纤维素的体系,加入氧化锌之后仍然是在低温条件下起到上述作用。经前期试验,氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系

在处理温度相对偏高时可以使纤维素发生胶化反应,有利于纸张抗水性和纤维结合强度的改善;但当处理温度偏低时,该体系对纤维素的溶解能力增强,此时更多的纤维素会由于该作用而流失,进而减少

纤维结合点的数量甚至使得纸张表面出现裂纹或孔洞,因此纸张强度降低。综上所述,选择-8℃ 的处理温度作为最佳条件。

表 2 处理温度的影响

处理温度 (℃)	干抗张指数 (N·m·g ⁻¹)	湿抗张指数 (N·m·g ⁻¹)	干耐破指数 (kPa·m ² ·g ⁻¹)	湿耐破指数 (kPa·m ² ·g ⁻¹)
-4	28.16	3.92	1.98	0.29
-6	32.35	6.44	2.84	0.53
-8	37.88	7.92	4.96	1.04
-10	35.27	7.18	4.35	0.90
-12	30.46	5.37	3.55	0.68

2.3 处理时间的影响

处理时间对纸张强度的影响如表 3。

随着处理时间的延长(碱浓 6%、处理温度-8℃、洗涤时间 10min),纸张的干(湿)强度均得到改善,但处理时间过长(长于 8min)时,纸张干(湿)强度降低。

纸张纤维属于高分子物质,胶化过程不可能瞬

间完成,需要时间的积累,因此随着处理时间的延长,胶化纤维比例逐渐增加,有利于纸张抗水性和纤维结合强度的改善,纸张干强度和湿强度增加;但处理时间过长时,氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系对纤维素的溶解能力占据主导位置,此时纤维流失率增加,纸张表面出现裂纹,最终导致强度降低。综上所述,选择 8min 的处理时间作为最佳条件。

表 3 处理时间的影响

处理时间 (min)	干抗张指数 (N·m·g ⁻¹)	湿抗张指数 (N·m·g ⁻¹)	干耐破指数 (kPa·m ² ·g ⁻¹)	湿耐破指数 (kPa·m ² ·g ⁻¹)
4	30.51	4.32	3.25	0.46
6	34.64	6.58	4.53	0.85
8	40.25	8.54	5.69	1.17
10	37.43	7.79	4.72	0.98
12	32.86	6.26	3.43	0.66

2.4 洗涤时间的影响

洗涤时间对纸张强度的影响如表 4。

表 4 洗涤时间的影响

洗涤时间 (min)	干抗张指数 (N·m·g ⁻¹)	湿抗张指数 (N·m·g ⁻¹)	干耐破指数 (kPa·m ² ·g ⁻¹)	湿耐破指数 (kPa·m ² ·g ⁻¹)
6	33.65	6.02	3.56	0.64
8	36.87	6.94	4.73	0.92
10	41.18	8.85	5.98	1.25
12	39.43	7.72	4.85	1.03
14	35.77	6.63	3.79	0.71

随着处理时间的延长(碱浓 6%、处理温度-8℃、处理时间 8min),纸张的干(湿)强度均得到改善,但洗涤时间过长(长于 10min)时,纸张干(湿)强度降低。

洗涤有两个作用,一是除去并回收纸张中残余的氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系,二是使纸张纤维固化。在处理过程中,多数纸张纤维转化为溶胶化纤维,而溶胶物质几乎没有任何强度,即冷冻处理后纸张几乎没有强度,因此需要洗涤剂额固化作用将其转化为凝胶纤维进而使其具有强度,随着洗涤时间的延长,固化逐渐完成,纸张强度逐渐增加;但洗涤时间过长时,纸张纤维老化,柔韧性降低,纸张会变硬变脆,强度降低,同时这也是需要对洗涤后的纸张进行增塑处理以及阴暗处自然风干(经前期试验发现,纸张中液体蒸发过快时,纸张硬度也会增加)的主要原因。综上所述,选择 10min 的洗涤时间作为最佳条件。

2.5 处理前后纸张强度性能比较

原纸和最佳工艺条件下制得纸张的干(湿)强度性能如表 5。

表 5 处理前后强度性能比较

	原纸	预处理后纸张
干抗张指数($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)	22.46	41.18
湿抗张指数($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)	1.97	8.85
湿干抗张指数比(%)	8.77	21.49
干耐破指数($\text{kPa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	2.16	5.98
湿耐破指数($\text{kPa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.17	1.25
湿干耐破指数比(%)	7.87	20.90

可以看出,原纸的湿干强比小于 10%,不具备湿强纸的功能(大于 15%时方可称为湿强纸),而最佳工艺条件下制得纸张的比例大于 20%,具备湿强纸的功能。

和原纸相比,预处理后纸张干抗张强度提高 83.35%,湿抗张指数提高 349.2%,干耐破指数提高 176.9%,湿耐破指数提高 635.3%,可以看出,氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系对纤维素纤维成纸的增强效果非常明显。

2.6 X-射线衍射分析

XRD 分析如图 1。

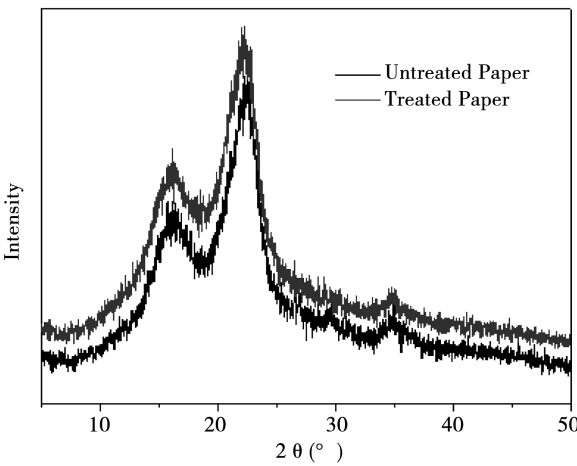


图 1 X-射线衍射分析

可以看出,处理前后纸张纤维的 XRD 谱图形状以及吸收峰的位置几乎完全一致,横坐标约 16°和 23°处的吸收峰分别为纤维无定形区和结晶区的吸收峰[13],此外经计算,原纸和最佳工艺条件下处理后制得纸张的结晶度分别为 0.636 和 0.622,这表明纤维无定形区和结晶区的结构在该工艺条件下没有受到明显影响,主要原因在于:最佳处理工艺下的碱浓仅为 6%,远低于 12.5%[14]这一破坏纤维素结晶区结构的临界浓度(氢氧化钠水溶液),同时预处理在静置条件下进行,无搅拌处理,而碱脲体系对纤维素纤维结晶区结构的破坏需要剧烈的搅拌处理,因此处理前后纸张纤维的 XRD 谱图没有明显变化,同时纤维的晶型也没有受到影响,均为纤维素 I。

2.7 扫描电镜分析

SEM 分析如图 2。

图 2a 是原纸的表面形态,图 2b 是处理后纸张的表面形态,和原纸相比,最佳工艺条件下制得纸张中单根纤维含量明显降低,这表明,部分纸张纤维在预处理过程中发生胶化作用而生成具有一定流动性的溶胶化纤维,在其流动的过程中,胶化纤维会覆盖住部分原纸张纤维,进而减小纸张空隙比率,增加水对纸张渗透的难度,使其抗水性增强,同时胶化纤维中同样含有大量羟基,在固化后可以和原纤维或其它胶化纤维结合[15],进而增加纸张中纤维结合点的数量,改善纸张强度。

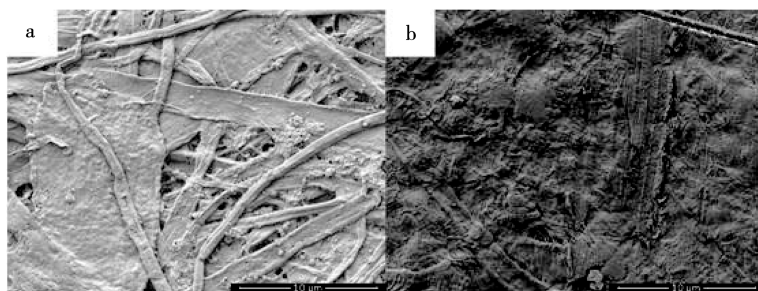


图 2 纸张表面形态分析

3 结论

(1) 利用氢氧化钠-硫脲-氧化锌-水体系处理芦苇漂白硫酸盐浆成纸制备湿强纸的最佳工艺条件为:碱浓 6%、处理温度 -8°C 、处理时间 9min、洗涤时间 10min;

(2) 和原纸相比,在最佳处理条件下制得成纸的干、湿抗张指数及耐破指数均得到显著改善,同时在处理过程中纸张无定形区和结晶区结构不会受到影响,但由于纤维溶胶化反应的发生,纸张中单根纤维含量显著降低。

致谢: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)对本论文的大力支持。

参 考 文 献

- [1] Aracri E, Vidal T, Ragauskas AJ. Wet strength development in sisal cellulose fibers by effect of a laccase-TEMPO treatment[J]. Carbohydrate Polymers 2011, 84(4): 1384-1390.
- [2] 何北海. 造纸原理与工程[M]. 中国轻工业出版社, 北京, 2010.
- [3] Obokata T, Isogai A. Deterioration of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) in aqueous solutions during storage: structural changes of PAE[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2005, 13(1): 1-5.
- [4] Obokata T, Yanagisawa M, Isogai A. Characterization of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin: roles of azetidinium groups and molecular mass of PAE in wet strength development of paper prepared with PAE[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(6): 2249-2255.
- [5] Obokata T, Isogai A. The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 302(1): 525-531.
- [6] 曹辉波, 何静, 朱磊. 核壳型马来酸酐改性苯丙乳液纸张湿强剂[J]. 纸和造纸, 2012, 31(7): 45-48.
- [7] Xu GZ, Yang QX, Deng YL. Mechanism of paper wet strength development by polycarboxylic acids with different molecular weight and glutaraldehyde/poly(vinyl alcohol) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(1): 277-284.
- [8] Zhou JP, Zhang LN, Cai J, et al. Cellulose microporous membranes prepared from NaOH/urea aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 210(1): 77-90.
- [9] 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.
- [10] Jin HJ, Zha CX, Gu LX. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution [J]. Carbohydrate Research, 2007, 342(6): 851-858.
- [11] Yang QL, Qi HS, Lue A, et al. Role of sodium zincate on cellulose dissolution in NaOH/urea aqueous solution at low temperature[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(3): 1185-1191.
- [12] 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.
- [13] Roy C, Budtova T, Navard P, et al. Structure of cellulose-soda solutions at low temperatures[J]. Biomacromolecules, 2001, 2(3): 687-693.
- [14] 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.
- [15] 张美云, 胡开堂, 平清伟, 等. 加工纸与特种纸[M]. 中国轻工业出版社, 北京, 2010.

废弃棉纤维纸基地膜制备及其性能

郭 帅^{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 以废旧棉纤维为主要原料,配以部分废纸,制备出一种新型的易降解纸质地膜材料。结果表明,制备该新型纸质地膜材料的最佳工艺条件为:废旧棉纤维为主要原料,打浆度 60°SR;配以 5%的废纸浆,水溶性 PVA 纤维 10%、阳离子淀粉 1.3%、阳离子聚丙烯酰胺 0.7%、聚酰胺环氧树脂 PAE 0.6%,制得的新型纸质地膜材料有良好的强度性能,抗张指数 42.7N·m²/g,撕裂指数 67.1mN·m²/g,湿强保留率达到了 49.4%,符合地膜材料的应用要求。

关键词 废旧棉纤维;废纸;强度;地膜

农用地膜的出现,是我们农业历史上一次巨大的革命,它具有的保墒增温效果已对中国农业产生了重大的、积极的作用,但是目前使用的 PVC、PE 地膜在土壤中难以降解,残留在土壤中严重破坏土壤结构,对作物的生长发育有极大的危害^[1-2]。专家推测,如果任其发展,15 年后我国许多耕地将颗粒无收,寸草不生,大面积良田变荒地^[3]。因此制备可降解的农用地膜是解决白色污染的重要途径。

植物纤维以其优异的可降解性,在制备可降解纸基地膜领域受到广泛关注。纸基地膜原料来源广泛,有废旧棉短绒^[4],农作物秸秆纤维,草纤维,还有麻类纤维^[5-6]等。我国每年废弃的棉纤维废料达到 45 万吨,目前没有得到良好的应用,浪费了资源。另外,世界各国每年的废纸总产量超过两亿吨,是一种良好的可再生资源,而且,废旧棉纤维和废纸纤维均为天然纤维,在土壤中能够完全降解为二氧化碳和水^[7],对土壤不会造成任何伤害,同时也不会影响作物的生长。

本研究采用废旧棉纤维为主要原料,通过添加一定量的废纸来降低其成本,并添加助剂或辅料,研究其最佳制备工艺,以改善其强度性能,从而在实现再生资源高效利用的同时制备高附加值的农用地膜。

1 实验部分

1.1 主要原材料

废旧棉纤维(长度约 6mm)(取自江南大学纺织服装学院纺织实验室)、9#美国废纸(1.5mm 左右)(取自山东华泰纸业股份有限公司)、90℃ 聚乙烯醇水溶性纤维(取自泰州市经纬特种纤维有限公司)、阳离子淀粉(CS)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)、聚酰胺环氧树脂 PAE、液体石蜡(均取自天禾化学品苏州有限公司)。

1.2 主要实验仪器

ZQJ1-B-II 型纸样抄取器、ZQS2-23 型打浆机(均取自陕西科技大学机械厂)、DC-KZ300C 型电脑测控抗张试验机、DCP-SLY1000 型电脑测试纸张撕裂度仪、J-HDY04 型纸板厚度测定仪(均取自四川长江造纸仪器有限责任公司)。

1.3 制备工艺

对废纸进行脱墨,脱墨剂用量 0.2%,H₂O₂用量 2%,NaOH 用量 1%,Na₂SiO₃用量 3%,保持浆浓在

作者简介:郭帅,女,在读硕士生,研究方向为生物质综合利用。

联系人:龙柱,男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为功能纤维材料,造纸助剂,生物质综合利用。

1%,温度为 60℃,脱墨 30min。脱墨完的浆料,充分洗涤,备用。

对废旧棉纤维进行煮浆,除杂。取 100g 绝干棉纤维,用碱量 4.5%, H_2O_2 用量 6.0%,活化剂用量 2.0%,EDTA 用量 0.1%,蒽醌 0.05%,液比采用 1:5,蒸煮 165min。蒸煮完的浆料,充分洗涤,备用^[8]。

利用瓦力打浆机分别对废旧棉纤维和废纸浆进行打浆处理,控制废纸浆的打浆度在 40°SR。棉纤维打浆时,因为纤维长度较长,尽量少量多次取棉纤维纤维,防止缠绕。废旧棉纤维打浆结束后进行抄纸,并加入增强剂阳离子淀粉,阳离子聚丙烯酰胺,PAE,水溶性 PVA 纤维,成形干燥后,用石蜡做浸渍处理,制备定量为 $(30 \pm 5) g/m^2$ 的纸基地膜,确定好最佳工艺之后,与废纸浆进行不同比例混合,加入优化的助剂量进行抄纸,浸渍,并将样品放置于温度为 23℃,湿度为 50%的恒温恒湿室中 24 小时待检测。

1.3 主要分析测定方法

抗张指数与湿强度测试:参考纸和纸板抗张强度的测定方法(GB/T 453—2002)。

撕裂指数测试:参考纸和纸板撕裂度的测定方法(GB/T 455—2002)。

2 结果与讨论

2.1 打浆对地膜性能影响

打浆的目的在于用物理的方法改善纤维的形态和性质,使纸页获得良好的成形,提高纸页的强度。本试验用瓦力打浆机对棉纤维进行了不同程度的打浆。并分别检测纸页在 30°SR, 40°SR, 50°SR, 60°SR, 70°SR, 80°SR 条件下的物理强度,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,随着打浆度的提高,地膜的抗张指数逐渐变大,这是因为打浆度较低的时候,棉纤维分丝帚化程度较轻,地膜纤维之间主要依靠纤维之间的缠绕作用力,随着打浆度的提高,纤维分丝帚化程度变大,氢键开始裸露,纤维之间的作用力变大,而且随着打浆度的提高,细小纤维含量有一定的增加,促进了纤维之间的氢键结合,因此抗张指数逐渐变大,在 60°SR 时达到了 $21.9 N \cdot m^2/g$ 。而地膜的撕裂指数主要影响因素为纤维的长度,随着打浆度上

升,纤维的平均长度降低,因此地膜的撕裂指数开始呈下降趋势,在 60°SR 时撕裂指数达到 $61 \cdot 2 mN \cdot m^2/g$ 。综合考虑,确定打浆度为 60°SR,既保证了地膜的抗张强度,也保证了地膜的撕裂强度。

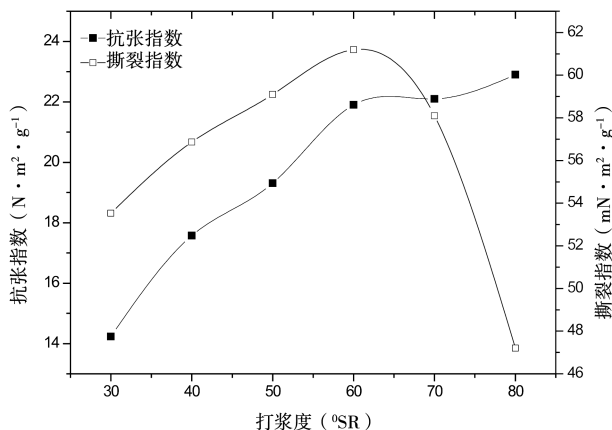


图 1 打浆对地膜强度的影响

2.2 阳离子干强剂用量对地膜性能的影响

通过打浆虽然能提高地膜的抗张强度,但是会在一定程度上影响地膜的形稳性,加入阳离子干强剂的目的在于改变纤维之间的结合力,来提高地膜的干抗张强度,又不影响其他性能。实验在棉纤维打浆度为 60°SR 的条件下,加入不同用量的阳 CS,结果如图 2 所示。

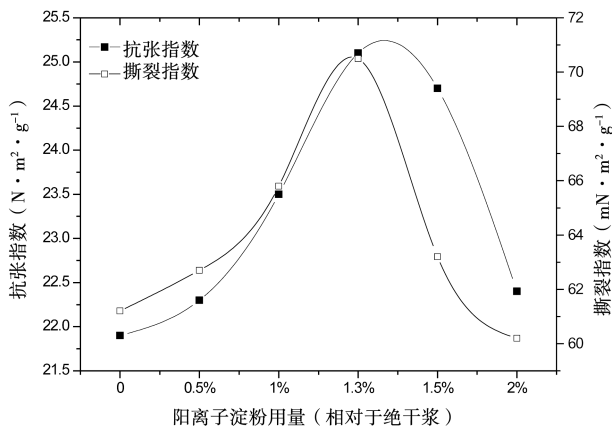


图 2 阳离子淀粉用量对地膜强度的影响

从图 2 可以看出,在 CS 用量为 0~1.3% 的范围内,地膜的抗张指数是逐渐上升的,在 1.3% 时达到了最大 $25.1 N \cdot m^2/g$,当添加量逐渐变大时,抗张指数降低。原因是 CS 的加入提高了纤维之间的结合面积,使得纤维之间的氢键结合更多,提高了纤维之间的结合力。但是当含量超过 1.3% 时,抗张指数变小,可能的原因是淀粉投入量太多,有一部分会随抄纸流失掉,也可能是其助留作用,使得更多的细小纤

维留在了纸张中,因此抗张指数降低。撕裂指数在添加量在 0~1.4%的过程中,逐渐增大,在 1.4%时达到了最大值 $70.5\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,随着加入量增加,撕裂指数反而降低。主要原因是影响纸张撕裂的主要原因是纤维的长度,CS 加入量少的时候,纤维之间的结合程度逐渐增大,随着添加量增加,留着的细小纤维增加,降低了纤维的平均长度,因此,撕裂指数出现了降低的趋势。由结果可知,为了提高地膜的强度,可将 CS 用量确定 1.3%。

为了进一步提高地膜的物理强度,加入了不同用量的阳离子聚丙烯酰胺,结果如图 3 所示。

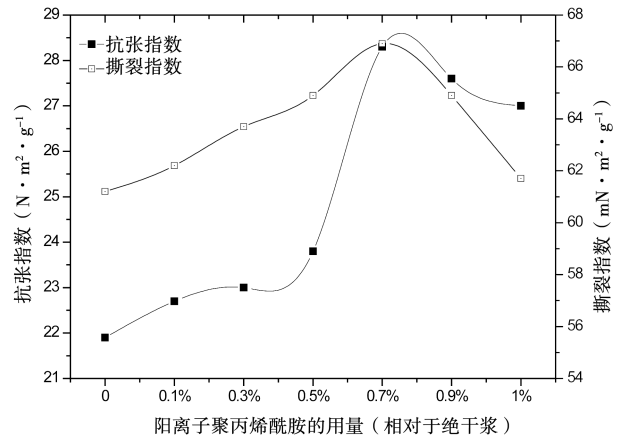


图 3 阳离子聚丙烯酰胺用量对地膜强度的影响

从图 3 可以看出,在 CPAM 的加入量在 0~0.7%的范围内,地膜的抗张指数是逐渐上升的,在 0.72%的时候达到最大 $28.3\text{N} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,但是当含量逐渐增大时,抗张指数降低。主要是由于 CPAM 表面带正电荷,加入到纸浆中时,与带负电的纤维产生相互作用力,同时更多的细小纤维通过絮凝作用留着到纤维上,增强了纤维与纤维之间的结合。但是随着加入量增加,对细小纤维的留着逐渐增加,因此导致抗张指数变小。所以撕裂指数在达到最大值 $66.9\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 时开始呈降低趋势。由结果可知,CPAM 的用量控制在 0.7%效果较好。

2.3 增湿强剂 PAE 对地膜增湿强性能的影响

农用地膜在田间使用过程中,不可避免的会遭遇水汽的影响,同时在阴雨天气使用时,都要求纸基地膜有良好的湿强度。实验中加入 1.3%CS,0.7%的 CPAM,又加入了不同用量的 PAE,结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,在 PAE 用量在 0~0.6%过程

中,地膜的湿强度逐渐增大,此时湿强度为 11.6N,湿强度保留率达到了 $49 \cdot 4\%$,主要原因是 PAE 加入后,可以吸附到纤维上,既有吸附的湿强剂与纤维之间的物理缠结,又有湿强剂分子经干燥后发生化学反应而形成的自身分子间或与纤维间的化学键合。当地膜再度湿润时,由于物理的交织作用和湿强剂干燥后的难溶性、不润胀的硬化作用,从而使湿强剂定着在纤维之间,阻止了水分子进入纤维孔隙中,因此,随着用量的增加,湿抗张指数逐渐增大。但是随着用量的逐渐增大,其增湿强作用增加已经不明显,因此选取增湿强剂 PAE 的用量为 0.6%。

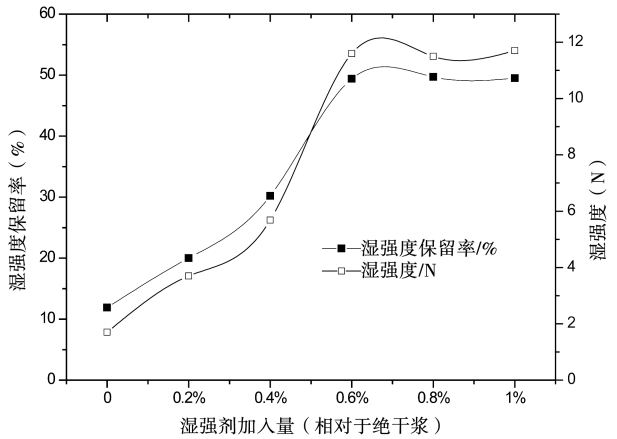


图 4 PAE 用量对地膜湿强度的影响

2.4 水溶性 PVA 对地膜强度性能的影响

水溶性 PVA 纤维,能很大程度上增加地膜的机械强度,实验加入不同用量的 90℃ 水溶性 PVA 纤维,结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,水溶性 PVA 纤维用量在 0~10%的过程中,地膜的抗张指数剧烈增加,在 10%的时候达到较大,抗张指数达到 $40.8\text{N} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,撕裂指数达到 $65.8\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 。随着添加量的增加,抗张指数和撕裂指数也有一定的增加。因为水溶性 PVA 纤维中含有羟基,溶于水会发生润胀,达到一定温度时纤维就会溶解。溶解之后,分子中的游离羟基和纸浆中纤维形成了氢键,使纸张中的各种结合力提高。另外一个原因是水溶性 PVA 纤维的强度本身比棉纤维的强度高,在溶解过程中会溶胀在纤维中产生粘结作用,因此纸张的抗张指数和撕裂指数不断增大。但是随着添加量增大,纸张抄造的过程中,会产生强烈的粘缸现象,另外水溶性 PVA 纤维的加入量过大,会使得透光性变差,对柔软性也产生

一定的影响,在添加量为 30% 的时候,纸张的撕裂指数有下降的趋势。可以看到,在用量为 10% 的时候强度已经得到了很大的提高,因此水溶性 PVA 的用量确定为 10%。

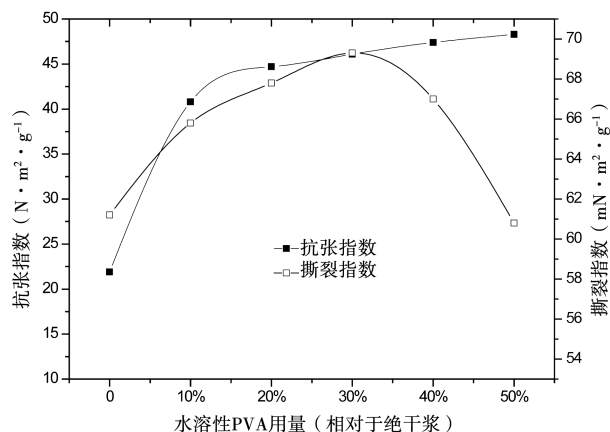


图 5 水溶性 PVA 用量对地膜强度的影响

2.5 废纸的添加量对地膜性能的影响

为了进一步的降低纸基地膜的成本,改善地膜强度,实现废物高附加值利用,实验采用打浆度为 50⁰SR 的脱墨废纸浆为原料,加入不同的用量,并按顺序分别加入了 1.3% 的 CS, 0.7% 的 CPAM, 0.6% 的 PAE, 10% 的水溶性 PVA 纤维。每种助剂在加入时,均匀搅拌 1min,抄片检测。

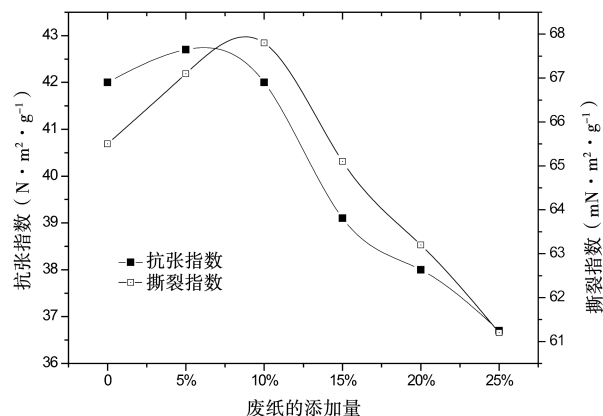


图 6 废纸用量对地膜强度的影响

从图 6 可以看出,当废纸添加量在 0~5% 的过程中,地膜的抗张指数呈现上升的趋势,抗张指数达到了 $42.7\text{N} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,是因为废纸浆中存在一定的细小纤维,使纤维之间的氢键结合强度逐渐提高^[9,10],从而在一定程度上提高了地膜的抗张强度。随着废纸浆的继续加入,地膜抗张指数和撕裂指数整体呈下降趋势,主要原因是废纸的纤维长度远远小于棉纤维的长度,而且,细小纤维含量不断增大,使得在

废纸含量大于 5% 时,撕裂指数在达到 $67.7\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 时开始出现下降趋势。因此实验中采用 5% 的废纸添加量,在一定程度上增加了其强度,又降低了地膜的成本。

3 结论

以废旧棉纤维和废纸纤维制备得到强度性能较好的再生纤维地膜。适宜工艺条件为:废旧棉纤维为主要原料,打浆度 60⁰SR;配以 5% 的废纸浆,水溶性 PVA 纤维 10%,阳离子淀粉 1.3%,阳离子聚丙烯酰胺 0.7%,增湿强剂 0.6%。制备的纸基地膜具有良好的机械强度:地膜的定量为 $30\text{g}/\text{m}^2$,厚度为 0.098mm,抗张指数 $42.7\text{N} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,提高了 48.7%。撕裂指数 $67.1\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,提高了 10.8%,湿强度为 11.6N,湿强度保留率达到了 49.4%。

参考文献

- [1] D. Briassoulis. Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable films [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1115-1132.
- [2] Shirgure P S, Sonkar R K, Shyam Singh, et al. Effect of different mulches on soil moisture conservation, weed reduction, growth and yield of drip irrigated Nagpur mandarin [J]. Indian Journal of Agricultural Sciences, 2003, 73(3): 148-152.
- [3] 刘朝华. 浅述残膜回收机械化技术在新疆推广应用与存在问题[J]. 农业牧区机械化, 2004, 4: 27-28.
- [4] 盛伟, 罗军, 葛明桥. 纸基棉纤维地膜的研制与表征[J]. 产业用纺织品, 2009(3): 9-12.
- [5] 褚全慧. 用农作物秸秆制作农用全降解纸地膜方法: 中国, 200710123114.5[P]. 2011-08-30.
- [6] 周文春. 环保型麻纤维纸地膜的研究开发分析[J]. 中国麻业, 2002, 24(2): 22-25.
- [7] Effects of biodegradable mulch on soil quality [J]. Applied Soil Ecology, 2014, 79: 56-69.
- [8] 唐继福, 李凤翥. 棉短绒制浆新工艺研制报告[J]. 湖南造纸, 2004, (2): 8-10.
- [9] 张升友, 陈夫山, 王高升, 等. 打浆对高得率浆物理性能及纤维形态的影响[J]. 纸和造纸, 2010, 29(10): 18-21.
- [10] 魏晓芬, 张美云, 王建, 等. 低浓磨浆对杨木 BCTMP 成纸性能的影响[J]. 纸和造纸, 2010, 29(8): 25-27.

絮凝氧化一体化技术高效处理制浆废水

王在梅* 秦昀昌

(广东鼎丰纸业有限公司,广东肇庆,526300)

摘 要 采用絮凝氧化一体化技术处理制浆生化废水,考察了絮凝药剂的投加量、 H_2O_2 投加量、絮凝氧化反应时间、进水水质对 COD_{cr} 去除效果的影响。结果表明:在聚铁投加量 600mg/L , H_2O_2 (100%) 投加量为 61mg/L , 絮凝氧化时间为 30min 的条件下,对污染物的去除效果最好。进水 COD 为 300mg/L ,出水 COD 低于 80mg/L ,符合《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544—2008)。

关键词 制浆生化废水;絮凝氧化一体化

制浆废水成分复杂、污染物负荷高、生物难分解的水溶性木质素含量高。废水中亦包含了木质素降解产物,如氯化苯酚(CPs)和五氯苯酚类(PCP)等持久性有毒有害有机污染物^[1],是水体的主要污染源之一。厌氧生物处理技术只能将 2~7 个单体组成的小分子木直部份降解,而高分子木质素部分难以降解^[2]。传统的处理方式是采取二级生物处理技术,不能处理掉废水中所含有的木质素等生化性差的有机物,使其难以满足新的排放标准^[3]。为实现制浆废水的达标排放,必须再进行深度处理。目前,国内外深度处理制浆废水的技术有混凝沉淀^[4],膜过滤^[5],Fenton 氧化^[6-8],臭氧氧化^[9],光催化氧化^[10-11]和超临界氧化^[12]等。

比较普遍的废水处理工艺一般采用一级物理沉淀,二级生化处理,三级 Fenton 高级氧化工艺。Fenton 反应器多采用流体化床设计,经过剧烈搅拌,使 Fenton 药剂与废水充分混合,但是动力消耗较大。

为增强 Fenton 的 COD 去除效率,可在 Fenton 流体化床之前或之后增加辅助单元,例如在 Fenton 反应器之前或之后增加一个絮凝池^[13]或者氧化槽等反应器,可在一定程度上提高 Fenton 系统的 COD 去除率。诸如此类方法对废水处理均具有一定效果,但都或多或少存在工艺复杂、操作繁琐,并且需要多套独立设备串联操作运转,能耗较大,且占地面积大,不利企业的运行管控与 Fenton 用药量无法有

效降低等问题。

本文采用絮凝氧化技术,将絮凝反应和 Fenton 氧化反应合并在一个容器内进行,处理制浆生化废水,取得了良好的效果,为降低企业运行成本提供了重要参考。

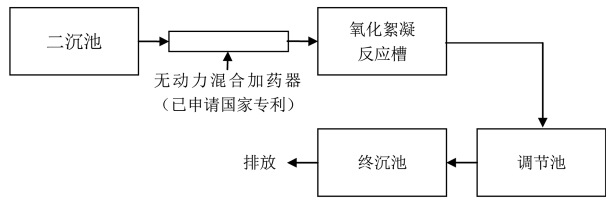
1 试验材料和方法

1.1 废水水质

试验用水为广东肇庆某漂白硫酸盐竹木混合制浆厂废水,经生化系统处理后的二沉池出水,废水 pH 为 7.0~8.0, COD_{cr} 为 $200\sim400\text{mg/L}$,悬浮物质量浓度 $\leq 50\text{mg/L}$ 。

1.2 试验方案

取 1000ml 制浆二沉池出水即生化废水,加入聚合硫酸铁,搅拌 1min,再加 2ppm 阳离子,搅拌 1min,然后加入不同药量的 Fenton 试剂(固定质量比 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=1.5$),静置氧化 10~30 分钟,最后絮凝氧化出水用液碱或石灰乳调节 pH 6~9 后,加阴离子絮凝沉降后排放。



* 资讯联系: May.Wang.chp@ cn.yfy. com

1.3 仪器及设备

试验所用仪器和设备见表 1。

1.4 主要药品

实验主要药品:深圳市长隆科技有限公司生产的硫酸亚铁(Fe^{2+} 6.5 ↑, SO_4^{2-} 10.0% ↑), 聚合硫酸

铁(全铁 11.0% ↑, 盐基度 10.0% ↑); 东莞市水星环保科技有限公司生产的 YJY-500 阳离子(布氏粘度 1100-1600mpas); 深圳瑞谷环保有限公司生产的双氧水(H_2O_2 27.5%)。

表 1 试验所用仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	BSA	赛多利斯公司
酸度计	FG2	梅特勒公司
COD 自动消解仪	YHCOD-100	姜堰市银河仪器厂
多功能水质检测仪	5B-3B(V8)	兰州连华科技公司
电热恒温干燥箱	101A-2	上海市实验仪器总厂
电动六联搅拌机	JJ-4	常州国华电器有限公司

1.5 分析与检测方法

COD 检测方法均依照 HJ828-2017《水质 化学需氧量的测定》。

2 结果与讨论

2.1 絮凝反应中絮凝剂投加量对 COD 去除率的影响

絮凝药剂采用聚合硫酸铁与阳离子复配的方式进行絮凝,像聚合硫酸铁这类无机高分子絮凝剂在水中存在多羟基络离子,能强烈吸引胶体微粒,通过粘附、架桥和交联作用,促进体凝聚,同时还发生物理化学变化,中和胶体微粒及悬浮物表面的电荷,降低了 ξ 电位,从而使胶体离子发生互相吸引作用,破坏了胶团的稳定性,促进胶体微粒碰撞,形成了絮状沉淀。絮凝剂的用量在很大程度上影响絮凝的效果,过量与不足都将导致溶胶粒子的分散和稳定。

本实验通过测试相同进水 COD 情况下,不同聚合硫酸铁用量对 COD 去除率的影响。本实验 COD 为 300ppm,阳离子聚丙烯酰胺 2ppm,结果如图 1 所示。

图 1 表示废水在不同絮凝剂药量的情况下, COD 的去除效率。为寻找单位聚合硫酸铁对废水 COD 的最佳去除效率点,可以从趋势线两端分别做切线,在两条切线的交汇点处,即表征该点为单位聚合硫酸铁的去除 COD 效率最高点。从图中判断,单

位聚铁去除 COD 效率的最佳点为 600ppm 左右。

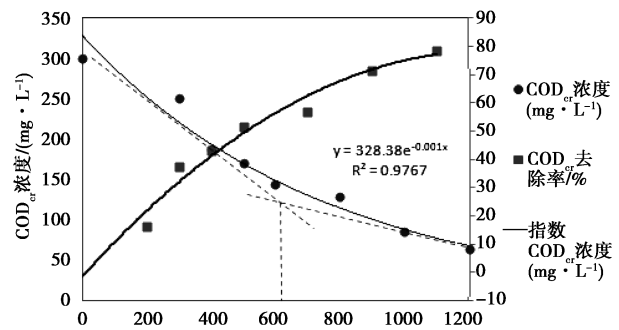


图 1 絮凝反应中聚合硫酸铁投加量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.2 絮凝氧化反应单因素影响分析

2.2.1 絮凝药剂投加量对 COD_{cr} 去除率的影响

以 2.1 试验结论为基础,本次研究测试在投加絮凝剂和 Fenton 氧化剂合并使用情况下,絮凝剂投加量对 COD 的去除效率的影响,本次试验设定相同 Fenton 试剂的情况采用不同的絮凝药剂投加量,本实验絮凝反应时间为 2min, H_2O_2 固定投加量为 45mg/L,进水 COD 为 300mg/L,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着聚合硫酸铁投加量的增加, COD_{cr} 的去除率随着升高,在聚合硫酸铁投加量为 600ppm 时, COD 去除率升高很快,当再增加聚合硫酸铁的用量时, COD 去除率逐渐平缓,当聚合硫酸铁投加量超过 900ppm 时, COD 去除效率不明显。当聚合硫酸铁添加量超过 600mg/L 时,出水的 COD_{cr} 均达到《制浆造纸工业水污染物排放标准》。

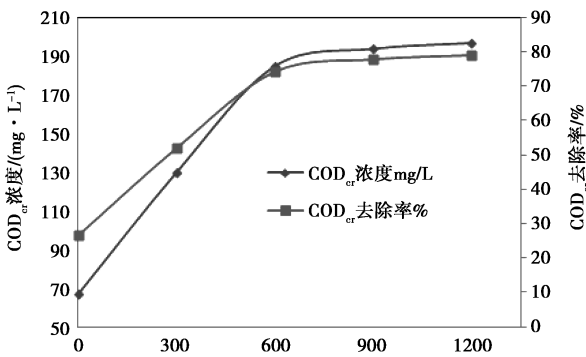


图 2 絮凝氧化反应中聚合硫酸铁投加量 (mg · L⁻¹)

絮凝氧化反应 pH 不仅影响 ·OH 和 [H] 生成, 也影响溶液中铁离子的存在形态。pH 值在 2.0–3.0 时, Fe(OH)₂ + (H₂O)₅ 是主要的存在形态, 而此种形态更有利于羟基自由基的形成和 Fe²⁺ 的再生, 若 pH 值低于此范围, Fe³⁺(H₂O)₆ 将是主要形态, COD_{cr} 去除率降低; 若 pH 值高于此范围, Fe(OH)₂⁺(H₂O)₄ 将是主要形态, 生成 Fe(OH)₃ 沉淀, 相关文献表明, pH 值在 2–5 之间变化时, COD_{cr} 去除率最高。聚合硫酸铁为酸性高分子絮凝剂, 通过聚合硫酸铁的投加, 可以调整絮凝氧化反应的 pH, 从而提高 COD_{cr} 的去除率。

2.2.2 絮凝氧化 H₂O₂ 投加量对 COD_{cr} 去除率的影响

向絮凝后的废水体系中加入 Fenton 试剂, 即硫酸亚铁及双氧水, H₂O₂ 在 Fe²⁺ 催化下, 产生具有高级氧化活性的 (·OH) 自由基, (·OH) 与有机物 RH 反应生成有机自由基 (R), (R) 进一步氧化, 最终使有机物结构发生碳链断裂, 氧化为 CO₂ 和 H₂O, 从而降解污染物, 本实验絮凝药剂聚合硫酸铁投加量为 900mg/L, 固定进水 COD 为 300mg/L, pH 值为 4, 静置氧化时间 30min 条件下进行实验, 结果见图 3。

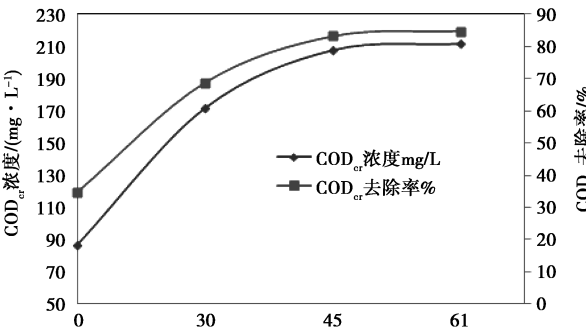


图 3 H₂O₂ (100%) 投加量 (mg · L⁻¹)

由图 3 可知, COD_{cr} 的去除率随着 H₂O₂ 的投加量的增大而增大, 在 H₂O₂ 投加量为 45mg/L, 去除率逐渐趋于平缓。可能是过量的 H₂O₂ 引起了副反应: ·OH + H₂O₂ → H₂O + HO₂·, H₂O₂ 浓度过高时, 对 ·OH 的捕获作用也会加强, 这样既消耗了 H₂O₂, 又抑制了 ·OH 的产生, 使得 COD_{cr} 的去除受到抑制而去除率下降。

2.2.3 絮凝氧化反应时间对 COD_{cr} 去除率的影响

反应时间是影响 COD_{cr} 去除率的一个重要影响因素。理论上, 反应时间越长, 则絮凝氧化反应越充分, 出水 COD_{cr} 也就越低。为确定废水所需的最佳反应时间, 本试验固定聚铁投加量 900mg/L, H₂O₂ 投加量 61mg/L, 进水 COD_{cr} 浓度 300mg/L 条件下进行试验, 结果如图 4 所示。

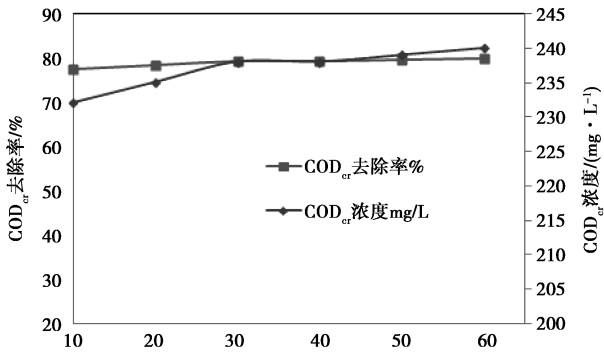


图 4 反应时间 (min)

由图 4 可知, COD_{cr} 的去除率并未随着反应时间的延长而上升, 当反应时间 > 30min, COD_{cr} 的去除率基本不变说明, Fenton 氧化反应是一个快速的反应, 在前 30min 内, 絮凝氧化产生足够的 ·OH, 很快与废水中的有机物发生反应, 后期, 随着反应的进行, H₂O₂ 消耗殆尽, 产生的 ·OH 浓度很低, 不足以继续降解有机物。为使出水达到排放标准, 确定反应时间为 15~30min, 在此反应时间下, 既能保持出水达到排放要求, 又能降低池容, 降低设备成本。

2.2.4 进水 COD_{cr} 浓度对 COD_{cr} 去除的影响

污染物种类多, 成分复杂, 不同废水的进水 COD_{cr} 浓度与处理效果之间的关系差异很大, 实际工作中, 应通过实验确定不同废水 COD_{cr} 浓度与去除率的线性关系。本实验保持进水 COD_{cr} 300mg/L, 聚铁添加量 900mg/L, 静置氧化反应时间 15min, H₂O₂ (100%) 投加量 61mg/L, 将进水 COD 分别稀释到

250mg/L, 200mg/L, 150mg/L, 并与不稀释的 300mg/L 进行实验, 结果如图 5。

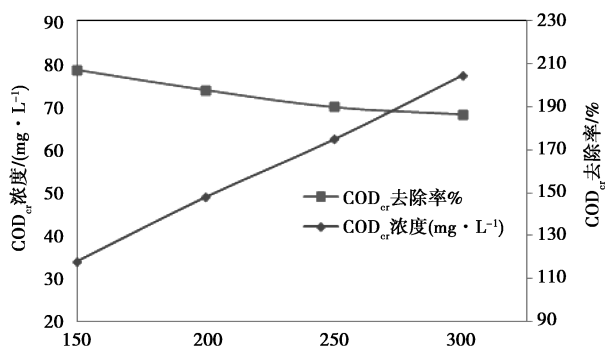


图 5 进水 COD_{cr} 浓度 (mg/L)

进水 COD_{cr} 浓度在 150~300mg/L 之间变化时, 出水 COD_{cr} 浓度在 32~80mg/L 之间, 都在 100mg/L 以下, 符合《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544—2008) 要求, 说明絮凝氧化技术对该废水有很好的去除效果。尽管出水 COD_{cr} 浓度随着进水 COD_{cr} 浓度也有所增加, 但是与去除的部分相比, 仍然相对减少, 所以去除率上升, 但是变化在 10% 左右, 影响不大。

2.2.5 技术经济分析

絮凝氧化技术在技术经济上具有处理效果稳定、反应时间较短、工艺操作控制简单、工程造价和运行费用低廉等优点。本技术将絮凝反应和 Fenton 氧化反应合并并在同一个容器内, 经短暂搅拌后静置氧化, 所需动力小。因此, 本实验的运行费用主要为药剂费用, 需投加的化学药剂包括聚合硫酸铁、阳离子聚丙烯酰胺、硫酸亚铁和双氧水, 在进水 COD 为 300mg/L 条件下, 各化学药剂的投加量: 聚合硫酸铁 0.6kg/T, 阳离子聚丙烯酰胺 0.002kg/T, 硫酸亚铁 1.4kg/T, 双氧水 (100%) 0.061kg/T, Ca(OH)₂ 0.08kg/T, 总药剂费用 0.9 元/T 废水。

随着二沉池生化废水 COD 的降低, 各化学药剂的投加量也会随着降低, 经广东肇庆某纸浆厂对该工艺进行现场测试, 其吨废水运行成本分布在 0.7~1.1 元之间, 较之前该纸浆厂 1.6~2.2 元/T 处理成本降低约 50%。

3 结论

絮凝氧化技术能够高效去除制浆生化废水的

COD_{cr}, 在进水 COD_{cr} 浓度为 300mg/L 的情况下, 处理后出水 COD 低于 80mg/L, 出水水质达到《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544—2008), 通过单因素试验确定, 絮凝氧化技术最佳工艺条件, 聚合硫酸铁用量为 600ppm, H₂O₂ 投加量为 61mg/L, 反应 pH 为 5, 反应时间 30min, 进水 COD_{cr} 浓度对 COD_{cr} 去除影响不大, 在最佳工艺条件下, COD_{cr} 去除率在 75% 以上。

参 考 文 献

- [1] 彭涛, 李志健, 缪爱园, 等. 造纸废水深度处理的研究进展. 纸和造纸, 2019, 29(1): 35-56
- [2] 贺延龄. 废水的厌氧处理技术. 北京: 中国轻工业出版社, 1998, 126-145
- [3] 环境保护部. GB3544—2008 制浆造纸工业污水排放标准. 北京: 中国环境科学出版社, 2008
- [4] 王卫权, 张彭义. 造纸中段废水的混凝-臭氧氧化深度处理研究. 环境污染与防治, 2006, 28(9): 686-689
- [5] 叶丰, 戴晶, 马春明. 连续微滤和反渗透集成工艺深度处理造纸废水. 天津工业大学学报, 2008, 27(2): 44-47
- [6] 乔瑞平, 杨旭. UV-Fenton 法处理草浆造纸废水的研究. 工业水处理, 2007, 27(10): 3-33
- [7] Wolfgang G., Thomas K., Andreas G., et al. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. Chemosphere, 2003, 50(1): 71-74
- [8] Hassan M. H., Hawkyard C. J. Decolourisation of aqueous dyes by sequential oxidation treatment with ozone and Fenton's reagents. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, 77(7): 834-841
- [9] Destine J. N., Wang J. The photodegradation of milled wood lignin, part I The role of oxygen. JPPS, 1996, 22(1): 24-30
- [10] Montserrat P., Francesc T., Pera J., et al. Multivariate approach to photocatalytic degradation of a cellulose bleaching effluent. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 33(2): 89-92
- [11] Cristina Y., Jaime R., Juanita F., et al. Photo-catalytic degradation of Cellulose bleaching effluent by supported TiO₂ and ZnO. Chemosphere, 2000, 41(8): 1193-1197
- [12] 戴航, 黄卫红, 钱晓良, 等. 超临界水氧化法处理造纸废水的初步研究. 工业水处理, 2000, 20(8): 23-25
- [13] 徐沃卫. 混凝-Fenton 氧化-絮凝法处理造纸废水研究. 硕士论文, 哈尔滨工业大学, 2006 年 6 月。

碱回收炉烟气 SCR 脱硝装置的改进

高劲豪 高 原

(南京碧林环保科技有限公司 江苏 南京 210005)

摘 要 分析了现有碱回收炉烟气及烟尘的特点、SCR 脱硝流程、布置、运行数据,提出碱回收炉烟气 SCR 脱硝装置的改进措施。结果表明:经改进后装置运行数据达到环保排放要求,且没有出现催化剂堵塞现象。

关键词 碱回收炉;脱硝;SCR;改进

目前国家已对碱回收炉烟气排放指标提出超低排放要求,也有造纸厂使用低温 SCR 脱硝(LSCR)技术^[1-3],但脱硝效果不理想,且存在严重的催化剂堵塞问题。通过对大型碱回收炉的烟气、烟尘特点、SCR 脱硝流程、布置、运行数据进行分析,提出改进现有碱回收炉烟气 LSCR 脱硝装置的措施,运行结果表明:经改进后 LSCR 脱硝装置运行数据达到了

排放要求,且没有出现催化剂堵塞现象。

1 碱回收炉烟气、烟尘特点

表 1 是某大型碱回收炉电除尘器后实际烟气参数。

表 1 碱回收炉电除尘器后烟气参数表(100% MCR)

项目	燃料	烟气流量	烟气温度	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	NO _x	SO ₂	SO ₃	尘含量	HCl	HF
单位		(Nm ³ ·h ⁻¹),湿基	℃	Vol%,干基			Vol%	(mg·Nm ⁻³),干基,3%O ₂					
数据	黑液 2500(tds·d ⁻¹)	465500	205	79.9	3	16.5	19.2	350	< 50	0	45	0	0

由表 1 看出,碱回收炉的烟气成分特点:湿含量高,氧含量较低,主要污染物为 NO_x 和 尘,SO₂ 浓度很低,且无 SO₃、HCl、HF,对使用 LSCR 脱硝十分有利。

经测定该碱回收炉电除尘器后烟气烟尘中元素成分分析见表 2。

表 2 电除尘器后烟尘元素成分分析表

项目	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
单位	W%		
数据	54.3	36.1	8.8

由表 2 看出,烟尘主要成分为可溶于水的硫酸钠和硫酸钾,硫酸钾、硫酸钠都易溶于水,硫酸钠在潮湿空气中易水化,生成七水或十水合物,高于 100℃ 时又失去结晶水,可溶性碱金属硫酸盐的易溶性对脱硝效率影响很大。

2 现有装置存在问题及分析

2.1 流程、布置及设计参数

图 1 是该碱回收炉烟气 LSCR 流程及立面布置图,电除尘器后的烟气经双介质氨水汽化器(喷枪)、静态混和器进入 SCR 反应器,在催化剂内,烟气中的 NO_x 与 NH₃ 反应、还原,净化后的烟气经反应器底部排出。还原剂 20% 氨水通过双介质氨水汽化器雾化,雾化液滴与热烟气接触汽化,氨气在静态混和器内与烟气进一步混和。在每层催化剂上部设置了在线空气吹扫系统,定时吹扫催化剂表面的硫酸盐粉尘。表 3 是原 LSCR 脱硝主要设计参数。

第一作者:高劲豪、男、本科、从事环境污染工程设计。xuyz2010@126.com。

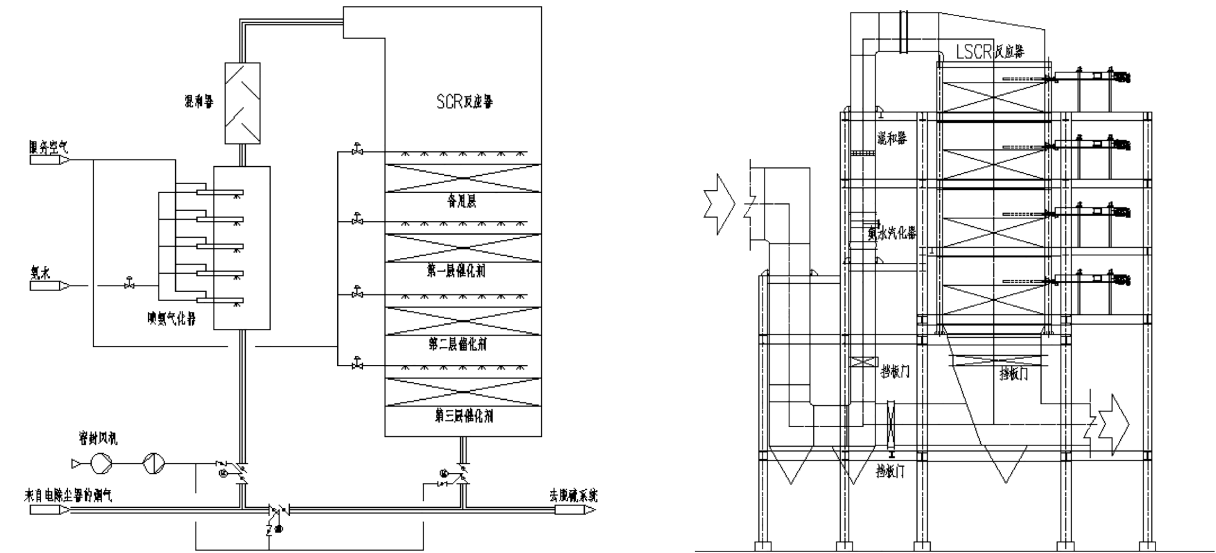


图 1 某碱回收炉烟气低温 SCR 流程及立面布置图

表 3 原 SCR 脱硝主要设计参数

设计烟气量	设计温度	尘含量	入口 NO _x 浓度	出口 NO _x 浓度	SO ₂ 浓度	催化剂用量	吹扫空气
(Nm ³ · h ⁻¹), 湿基	℃		(mg · Nm ⁻³), 干基, 3% O ₂		m ³	(m ³ _{std.} · s ⁻¹), 0.6MPa	
465500	230	45	350	50	50	166/25 孔	1.6

2.2 装置运行存在问题

烟气温度在 200℃ 左右时,装置能使 NO_x 浓度由 183mg/Nm³降到 81mg/Nm³,脱硝效率 55%左右,达不到设计值。脱硝催化剂堵塞严重,每隔一段时间必须停炉、热水冲洗、再生,催化剂寿命短更换频繁。

2.3 原因分析

根据原设计文件分析,主要原因为:(1)原设计催化剂装填量不足,催化剂的活性受温度影响很大,在低温时催化剂的活性降低,催化剂装填量与烟气温度不相适应。(2)每层催化剂装填太厚,会引起吹扫风不易吹透。(3)空气吹灰器用气量为 874m³/h,压缩空气管径为 DN80,管径太小,且没有配备压缩空气缓冲罐,吹扫系统压力不稳定。(4)没有配备吹扫压缩空气升温设备,常温吹扫时空气绝热膨胀,喷嘴后空气冷却,冷空气进入催化剂表面,表面温度下降,当温度低于烟气露点时,催化剂表面产生液态水,液态水使硫酸盐粉尘溶解,硫酸盐溶液进一步被吹扫到催化剂毛细孔内;停止吹灰后,烟气温度上升,水分蒸发,硫酸盐在催化剂毛细孔内结块,催

化剂失活,即使再用空气吹扫也不能吹走毛细孔内已结块的硫酸盐,只有热水浸泡水洗,方能除去毛细孔内已结块的硫酸盐。(5)LSCR 反应器顶部缺少整流格栅,烟气在催化剂表面的气流分布的不均匀性达不到小于 5%,影响脱硝的效率。(6)氨的加入方式不适合,用 20%的氨水直接加入到 SCR 反应器前段烟道中,会引起局部区域温度过低和与烟气混和不均,也同样会出现硫酸盐粉尘溶解现象。(7)氨的加入口位置离 LSCR 反应器入口太近,会出现与烟气混和不均,影响脱硝的效率。

3 改进措施

根据以上分析,经核算主要改进内容为:(1)增加催化剂装填量,使催化剂装填量与烟气温度相适应。(2)增加催化剂层数,降低每层催化剂厚度。(3)调整压缩空气管径为 DN150,且配备压缩空气缓冲罐。(4)配备吹扫压缩空气换热器,吹扫压缩空气温度达到 180℃,确保硫酸盐不会在催化剂毛细孔内结块。(5)在 LSCR 反应器顶部增设整流格

栅,进行 CFB 流场分析,确保烟气在催化剂表面的气流分布的不均匀性小于 5%。(6) 配备氨水汽化器,改用氨气加入方式,并配备高温稀释风机、专用喷氨格栅。(7) 调整氨气的加入口位置,保证氨气与烟气有足够的混和均匀时间。主要改进设备配置见表 4。

表 4 主要改进设备配表

设备名称	单位	参数
催化剂装填量	m ³	236/25 孔
催化剂层数	层	5
压缩空气缓冲罐	只	V=20m ³ ,碳钢
压缩空气换热器	只	S=200m ² ,碳钢
整流格栅	套	碳钢
氨水汽化器	套	S=150m ² ,304
高温稀释风机	台	碳钢 1200Nm ³ /h,6000Pa
静态混和器	只	碳钢
喷氨格栅	套	碳钢
氨气的加入口位置		电除尘器出口烟道下降段

4 运行效果

经改造后,近 2 个月的运行发现在高温吹扫空
气按设计定期吹扫情况下,催化剂再没有发生堵塞

现象,吹扫完成后每层催化剂阻力能回到初装值。
表 5 是改造后测得的运行数据。

由表 5 看出,改造后的 NO_x 排放浓度为 39mg/
Nm³,脱硝效率达到 87.57%,满足了最新大气污染
物排放标准的要求,改造效果明显。

表 5 改造后运行数据表

烟气量	烟气温度	尘含量	入口 NO _x 浓度	出口 NO _x 浓度	SO ₂ 浓度	脱硝率
(Nm ³ · h ⁻¹),湿基	℃		(mg · Nm ⁻¹),干基,3%O ₂			%
459525	204	40	314	39	36	87.57

5 结论

- (1)与燃煤炉相比,碱回收炉烟气湿含量大,SO_x 浓度很低,烟尘的水溶性好,对脱硝效率影响很大。
- (2)低温催化剂虽能在较低温度下发生 NO_x 还原反应,但催化剂用量增大。
- (3)提高吹扫压缩空气温度对防止催化剂的堵塞效果十分明显。
- (4)改进后的装置运行效果能满足环保排放

要求。

参 考 文 献

[1]煤电节能减排升级与改造行动计划(2014—2020 年),发
改能源([2014]2093 号)2014.
[2]蒋文举,赵君科,尹华强,等.烟气脱硫脱硝技术手册
[M].化学工业出版社,2006.
[3]杨爱霞,王久昌,谷宗洋.低温 SCR 脱硝技术分析[J].当
代化工,2013(05):681-683
[4]沈伯雄,王成东,郭宾彬,等.控制氮氧化物的低温 SCR
催化剂及工程应用[J].电站系统工程,2006,22(05):30
-34.

科技部关于印发《国家科学技术秘密 定密管理办法》的通知

国科发创〔2018〕124号

各省、自治区、直辖市及计划单列市科技厅(委、局),新疆生产建设兵团科技局,国务院各有关部门科技主管司局,各有关单位:

为了加强国家科学技术秘密定密管理,规范定密行为,科技部制定了《国家科学技术秘密定密管

理办法》。现印发给你们,请遵照执行。

科技部
2018年8月8日

国家科学技术秘密定密管理办法

第一章 总 则

第一条 为了加强国家科学技术秘密定密管理,规范定密行为,根据《中华人民共和国保守国家秘密法》《中华人民共和国科学技术进步法》《中华人民共和国保守国家秘密法实施条例》《科学技术保密规定》和《国家秘密定密管理暂行规定》,制定本办法。

第二条 本办法所称国家科学技术秘密,是指科学技术规划、计划、项目及成果中,关系国家安全和利益,依照法定程序确定,在一定时间内只限一定范围的人员知悉的事项。本办法所称定密,是指国家机关和涉及国家科学技术秘密的单位(以下简称机关、单位)依法确定、变更和解除国家科学技术秘密的活动。

第三条 机关、单位定密以及定密责任人的确定、定密授权、备案和监督等工作,适用本办法。

第四条 机关、单位定密应当坚持专业化、最小化、精准化、动态化原则,做到权责明确、依据充分、程序规范、及时准确,既确保国家科学技术秘密安

全,又促进科学技术发展。

第五条 机关、单位应当依法开展定密工作,建立健全相关管理制度,定期组织培训和检查,接受科学技术行政管理部门和上级机关、单位或者业务主管部门的指导和监督。

第二章 定密授权

第六条 中央国家机关、省级机关以及设区的市、自治州一级的机关(以下简称授权机关)可以根据工作需要作出定密授权。

(一)中央国家机关可以在主管业务工作范围内作出授予绝密级、机密级和秘密级国家科学技术秘密定密权的决定;

(二)省级机关可以在主管业务工作范围内或者本行政区域内作出授予绝密级、机密级和秘密级国家科学技术秘密定密权的决定;

(三)设区的市、自治州一级的机关可以在主管业务工作范围内或者本行政区域内作出授予机密级和秘密级国家科学技术秘密定密权的决定。定密授权不得超出授权机关的定密权限。被授权机关、单

位不得再行授权。

第七条 授权机关根据工作需要,可以在本机关定密权限内对承担涉密科研管理任务的机关、单位,就具体事项作出定密授权。除此之外,不得作出定密授权。

第八条 定密授权决定应当以书面形式作出,明确被授权机关、单位的名称和具体定密权限、事项范围、授权期限。

第九条 被授权机关、单位不再承担授权范围内的涉密科研管理任务,授权机关应当及时撤销定密授权。因科学技术保密法律法规和相关工作国家秘密范围(以下简称科学技术秘密事项范围)调整,授权事项密级发生变化,授权机关应当重新作出定密授权。

第三章 定密责任人

第十条 机关、单位负责人为本机关、本单位的定密责任人,对定密工作负总责。根据工作需要,机关、单位负责人可以指定本机关、本单位分管涉及国家科学技术秘密业务工作的负责人、产生国家科学技术秘密较多的内设机构负责人或者由于岗位职责需要的其他工作人员为定密责任人,并明确相应的定密权限。

第十一条 定密责任人应当符合在涉密岗位工作的基本条件,接受定密培训,熟悉科学技术保密法律法规及定密规定,熟悉主管业务和相关行业工作科学技术秘密事项范围,以及国家科学技术秘密产生的部门、部位及工作环节,掌握定密程序和方法。

第十二条 定密责任人的职责:

(一)在定密权限范围内,审核批准本机关、本单位产生的以及无相应定密权限的机关、单位提请的国家科学技术秘密的名称、密级、保密期限、保密要点和知悉范围;

(二)同本机关、本单位确定的国家科学技术秘密持有单位(以下简称持密单位)签订保密责任书;

(三)对本机关、本单位确定的尚在保密期限内的国家科学技术秘密进行审核,作出是否变更或者解除的决定;

(四)对本机关、本单位产生的且无权定密的国家科学技术秘密事项,提请上级有相应定密权的机关、单位定密。

第十三条 机关、单位负责人发现其指定的定密责任人有下列情形之一的,应当作出调整:

- (一)定密不当,情节严重的;
- (二)因离岗离职无法继续履行定密职责的;
- (三)科学技术行政管理部门建议调整的;
- (四)因其他原因不宜从事定密工作的。

第四章 国家科学技术秘密的确定、变更和解除

第十四条 机关、单位确定国家科学技术秘密应当依据科学技术秘密事项范围进行。科学技术秘密事项范围没有明确规定但属于《科学技术保密规定》第九条规定情形的,应当确定为国家科学技术秘密。

第十五条 确定国家科学技术秘密,应当同时确定其名称、密级、保密期限、保密要点和知悉范围。

第十六条 国家科学技术秘密的名称应当符合科学技术的特点和规律。

第十七条 国家科学技术秘密的密级应当根据与国家安全和利益的关联程度确定为绝密、机密或者秘密。

第十八条 国家科学技术秘密的保密期限可以是应当保密的时间段,也可以是明确的解密时间;不能确定具体保密期限的,应当确定明确、具体、合法的解密条件。国家科学技术秘密的保密期限,绝密级不超过 30 年,机密级不超过 20 年,秘密级不超过 10 年。

第十九条 国家科学技术秘密的保密要点包括:

(一)暂时不宜公开的国家科学技术发展战略、方针、政策、措施、规划、计划、方案和指南等;

(二)涉密项目研制目标、路线、过程,关键技术原理、诀窍、参数、成分、工艺,设计图纸、试验记录、制造说明、样品模型,专用软件、设备、装置、设施、实验室,情报来源和科研经费预算等;

(三)敏感领域资源、物种、物品、数据和信

息等;

(四)民用技术应用于国防、军事、国家安全和治安等;

(五)国家间有特别约定的国际科学技术合作等。

第二十条 国家科学技术秘密的知悉范围包括允许知悉国家科学技术秘密名称、密级、保密期限和保密要点的机关、单位或者相关工作人员。一般情况下,知悉范围不应当包括境外组织、机构、人员,境外驻华组织、机构或者外资企业等。

第二十一条 确定国家科学技术秘密应当按照以下途径进行:

(一)机关、单位对所产生的国家科学技术秘密事项有定密权限的,应当依法确定名称、密级、保密期限、保密要点和知悉范围;

(二)机关、单位对所产生的国家科学技术秘密事项没有定密权限的,应当先行采取保密措施,并向有相应定密权限的上级机关、单位提请定密;没有上级机关、单位的,向有相应定密权限的业务主管部门提请定密;没有业务主管部门的,向所在省、自治区、直辖市科学技术行政管理部门提请定密;

(三)实行市场准入管理的技术或者产品涉及的科学技术事项需要确定为国家科学技术秘密的,向批准准入的国务院有关主管部门提请定密。

第二十二条 根据实际定密工作需要,机关、单位可以聘请 5 至 9 名技术、经济、法律和管理等类别专家,组成专家组提供定密咨询意见,专家应当具有高级专业技术职务并与拟定密事项无利害关系。

第二十三条 定密时所依据科学技术秘密事项范围发生变化的,机关、单位应当在原定保密期限届满前对所确定国家科学技术秘密事项的密级、保密期限、保密要点、知悉范围及时作出变更。

国家科学技术秘密的变更,由原定密机关、单位决定,也可由其上级机关、单位决定。

第二十四条 国家科学技术秘密的密级、保密期限、保密要点和知悉范围可以单独或者同时进行变更。

第二十五条 持密单位在境内与非涉外机构开展科学技术交流、合作、转移转化等活动,如果涉及

保密要点,应当由持密单位报请原定密机关、单位批准。

第二十六条 国家科学技术秘密的具体保密期限已满、解密时间已到或者符合解密条件的,自行解密。

第二十七条 尚在保密期限内的国家科学技术秘密,经审查有下列情形之一时,应当提前解密:

(一)已经扩散且无法采取补救措施的;

(二)科学技术秘密事项范围调整后,不再属于国家科学技术秘密的;

(三)公开后不会损害国家安全和利益的。提前解密由原定密机关、单位决定,也可由其上级机关、单位决定。

第二十八条 机关、单位确定、变更和提前解除国家科学技术秘密,应当作出书面记录,并在作出决定后 20 个工作日内书面通知知悉范围内的机关、单位或者人员。书面记录、技术性和政策性材料,以及专家组名单应当归档备查。

第五章 备 案

第二十九条 确定、变更和撤销定密授权的决定应当报科学技术行政管理部门备案。

(一)中央国家机关应当在作出决定的同时,报国家科学技术行政管理部门备案;

(二)省级机关,设区的市、自治州一级的机关应当在作出决定的同时,报省、自治区、直辖市科学技术行政管理部门备案。

第三十条 机关、单位确定和调整定密责任人,应当及时报同级政府科学技术行政管理部门备案。

第三十一条 机关、单位确定、变更和提前解除国家科学技术秘密应当进行备案:

(一)省、自治区、直辖市科学技术行政管理部门和中央国家机关有关部门每年 12 月 31 日前将本行政区域或者本部门当年确定、变更和提前解除的国家科学技术秘密情况报国家科学技术行政管理部门备案;

(下转第 13 页)

编者按:

为争创江苏省科协“精品科技期刊”,我们江苏省造纸学会期刊《江苏造纸》从本期起开展科普特色项目建设,本项目计划在提升期刊的科技功能的同时拓展她的科普功能,即在现有栏目的基础上增设一档新栏目,“科普天地”。项目建设的目的是针对①社会公众对造纸行业存在与发展认识上的偏见或误区;②对纸和造纸基本知识的缺乏;③在日常生活中选、用纸遇到的困惑等,开展科学知识的普及,以便在社会公众中营造客观正确的现代造纸行业认识观,普及现代造纸和造纸科学常识,有利于大众自觉形成科学用纸和节约资源的良好习惯,促进造纸行业健康持续发展和社会文明进步。敬请读者期待。欢迎造纸行业的各位专家、同仁踊跃来稿,稿酬从优。

2019 年 2 月 22 日,由中国造纸协会和中国新闻出版传媒集团有限公司联合主办的中国造纸可持续发展论坛暨《中国造纸工业可持续发展白皮书》发布仪式在北京举行,中国造纸协会理事长赵伟在论坛上发表演讲,他向社会公众解答了“造纸工业为什么是一个可持续发展产业?”“造纸工业在可持续发展中做了什么?”和“造纸工业未来是否还可持续?”三个问题。现转载如下以作“造纸科普天地”栏目的开篇。

关于中国造纸工业与可持续发展的三个终极问题

1 造纸工业为什么是一个可持续发展产业?

1.1 造纸术是我国四大发明之一,已有近 2000 年的历史。纸张为中华文明的繁荣和传承提供了物质和技术基础,成为传播人类文化和文明的最有力的工具。造纸术的对外传播,促进了世界文化的交流,影响着世界文明的发展进程,是中华民族在人类文化传播和文明发展史上做出的伟大贡献。

1.2 纸张人均消费量是衡量一个国家综合经济实力的重要指标。纸张消费水平是衡量一个国家经济和文明程度的重要标志。纸张的消费需求与一个国家的经济总量和经济结构有直接的关系。直接和间接地影响到全社会各个领域。一个强大的国家都有一个强大的造纸工业。

1.3 造纸业是与国民经济和社会发展关系密切的重要基础原材料产业。它即为工农业、科技、国防提供功能性基础原材料,也为人们文化和生活提供消费材料,是社会经济链条上不可缺少的重要一环。

造纸工业产业链长、涉及面广。造纸产业持续稳定增长,带动了农业、林业、化工、能源电力、机械

制造、电子仪器、环保、物流等上游产业的发展,同时也促进了造纸产品在文化传播、印刷出版、生活居住、卫生护理、商务办公、物流运输、教育培训、产品包装、装潢、工农业、国防等下游产业应用。

1.4 现代造纸工业是具有天然的绿色属性和循环经济特征的产业。造纸原材料主要是由天然的或回收的植物纤维等可再生资源制成,制浆原料大量使用林业采伐剩余物、板材加工剩余物、废弃农业秸秆,制糖工业废甘蔗渣和回收废纸等废弃物。目前我国造纸工业主要原料中有 77% 的原料来源于各类固体废弃物,有约 20% 的能源来源于固体废物,有约 90% 以上的制浆化学品来源于过程产生的固体废物。目前,造纸使用的原料和生产过程排放的固态、气态、液态废物基本是可回收循环利用,现已基本形成了完整的资源可循环、低能耗、低排放、可实现自然界碳循环的绿色工业体系。

2 造纸工业在可持续发展中做了什么?

2.1 在新中国成立 70 年的发展历程中,特别是在中国改革开放四十年中,中国造纸产业创造了前所未有的发展奇迹。造纸产量从新中国成立初期

的十几万吨,改革开放初期不足四百万吨,提升到目前的过亿吨,并在 2008 年实现了生产总量与消费总量基本平衡,彻底告别了纸张长期依靠“洋纸”的时代。目前,我国生产的纸张品种已达数百种,已基本可以满足国内市场需求。由于纸张具有明显的性能、成本和环保优势,各种纸张已经无处不在的广泛应用于工业、农业、文化教育、出版、军工等领域以及人们日常工作和生活之中。造纸产业的发展保障了经济发展和人民美好生活增长的需要。

2.2 近十年来,造纸行业已累计淘汰落后产能 4000 余万吨,造纸行业通过技术进步、应用先进装备及淘汰落后产能,产业集中度的提高,为资源的利用率提高以及环境治理的进步提供了有效的保障,国际上先进的造纸技术和装备集聚中国,目前行业 70% 以上产能的技术和装备水平达到国际先进甚至领先水平。

2.3 为了摘掉行业“高耗能、高污染”的帽子,节能减排是造纸行业一项重要工作。目前行业各项排放指标基本达到了国际先进水平。根据行业产量数据统计和生态环境部统计年报,造纸行业近十年来增产减污成效显著。2006 年到 2015 年间,单位产品用水排放量由 57.6 立方米下降到 22.1 立方米,下降 61%,比 1999 年的 103.4 立方米/吨下降了 78.6%;单位产品化学需氧量从 23.9 千克/吨下降到 3.1 千克/吨,减少了 87.1%,比 1999 年的 102 千克/吨下降了 98.5% (也就是说现在吨产品水污染物 COD 排放只有 1999 年的 1.5%;),单位产品二氧化硫排放量从 6.6 千克/吨下降到 3.4 千克/吨,减少 48.1%,比 1999 年的 10.6 千克/吨下降了 68%;固废综合利用率达到了产生量的 99% 以上,工业固体废物排放量由 2006 年的 7 万吨降到接近零。

2.4 现代的造纸工业已经发展成技术密集型产业,行业包含多个技术领域。体现在高技术含量,高度自动化、超高的制造精度和材料要求,并正在向信息化、数据化、智能化方向发展。近十年来中国针对植物资源高值化利用、造纸过程节能减排、纸张材料的功能化应用等方面展开了多项科技计划重点项目的研究,包括国家科技支撑计划项目、“863”计划项目、自然科学基金项目等,研究项目超过 80 项,同

时,各省级科技主管部门和企业也设立了大量的制浆造纸领域技术研发项目。据统计,2008 年到 2017 年间,我国造纸行业获得的国内专利累计达到 14130 项,其中 2017 年造纸行业开展研究与试验发展项目就达 4373 项,投入研究与试验发展经费达 144.6 亿元,开发新产品项目数 4537 项,投入经费 145.7 亿元。

2.5 造纸企业越来越认识到社会责任的重要性,通过主动履行社会责任提升社会对造纸行业的正面认识,主动承担社会责任,积极回报社会,参与地方教育、文化、科学、卫生、社区建设、扶贫济困、环境保护等社会公益事业,参与社会公益慈善活动,为社会提供了大量的就业机会,为员工提供发展机会和广阔舞台,以实现企业经济利益、环境利益和社会利益的多方共赢。玖龙纸业、APP(中国)、亚太森博、芬欧汇川、恒安集团等多家知名企业先后获得不同形式的企业社会责任或可持续发展的国内外相关奖项。

中国造纸协会与所有会员企业共同制定了会员单位自律公约,以保障和提高造纸行业的诚信经营水平。开创了一条企业发展与社会责任相辅相成的和谐共进之路。

3 造纸工业未来是否还可持续?

3.1 纸及纸板人均消费量是衡量一个国家综合经济实力的重要指标。我国经济总量大,人口众多,虽然目前纸张消费总量在世界排名第一,但人均消费量 2017 年只有 78 千克/年,比全球人均消费量 57 千克/年多 20 千克,比发达国家 150-300 千克/年的人均消费量,还有很大差距。因此,造纸工业仍存在巨大的发展空间。

3.2 随着经济高质量发展和人民日益增长的美好生活需要,给造纸工业发展指明了方向,也提供了可持续发展的广阔空间。只要把造纸工业具有绿色、低碳、可循环发展的特性转化为产业发展优势,形成全周期更加科学合理的循环经济体系,行业可持续发展水平一定会继续提高,社会形象一定会得到社会各方面的认可。

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)

第十三节 江苏省造纸工业相关行业的主要企业

一、概 述

江苏省造纸工业的发展和进步,离不开从事制浆造纸机械业、环保设备制造业和环保科技工程业、造纸脱水器材业、造纸化学品业等相关行业的科技支撑和大力协作支持。在建国后的几十年中,这些相关行业从无到有,由小到大,与江苏省造纸工业相辅相成,同步发展,不断壮大。

在建国后的计划经济年代直至 20 世纪 90 年代,江苏省早期的制浆造纸机械企业为江苏省造纸行业乃至全国造纸行业提供了众多的造纸设备和配件。其中,有镇江轻工机械厂提供的草浆纤维原料的备料设备,如切草机、羊角除尘器等;常州轻工机械厂提供纸机的烘缸配件、圆筒卷纸机等;常州林业机械厂提供的木材削片机等;还有一些生产企业,如无锡水泵厂、徐州轻工机械厂提供的水泵、多级泵、真空泵、浆泵等,海安县轻工机械刀片厂、南通县轻机磨片厂提供的刀片和磨片等等。

20 世纪 70 年代末创建的江苏华东造纸机械有限公司,是国内生产大、中型造纸设备重点骨干企业。20 世纪 80 年代初,江苏华机集团崛起,成为从事制浆造纸环保节能新技术及新设备的开发和应用高科技环保公司,如大型湿法备料、连续蒸煮器、过氧化氢及氧脱木素系统成套设备,碱回收大型板(管)式降膜蒸发器及新型结晶蒸发器等。20 世纪 90 年代以来,位于苏南太仓、昆山等地的内资制浆造纸设备厂,也为江苏省造纸行业提供了压力筛、纤维分离机、真空伏辊和纸机配件以及为纸机配套的

减速箱生产企业等。21 世纪初,江苏金沃机械有限公司成为国内最早研发制造双螺杆磨浆机核心部件的企业,处于该领域领跑者的地位。江苏金呢工程织物有限公司作为唯一一家集造纸机湿部成形网和压榨部毛毯生产为一体的国内网毯企业。徐州金冠工业用呢是造纸毛毯的后起之秀。外资造纸行业相关企业如福依特集团、巴斯夫、罗盖特淀粉等也在江苏省境内建厂,提供造纸织物、机械和化学品等。

上述制浆造纸机械等相关行业的企业,在不同的年代,都为江苏省造纸工业的发展和技术进步作出了努力和贡献。

二、制浆造纸设备制造企业简介

1.江苏华东造纸机械有限公司(1980 年创立)

江苏华东造纸机械有限公司(原昆山市中联第一造纸机械厂),位于江苏昆山市玉山镇古城中路 368 号。始建于 1980 年,是国内生产大、中型造纸设备的重点骨干企业。占地 25 万 m²,固定资产 3.1 亿;现有员工 1000 余人,其中各类工程技术人员 150 余人,通过 ISO9001-2000 标准质量体系认证,具有进出口自营权。已开发出各种流浆箱(含稀释水流浆箱)、顶网成型器、大辊径宽区压榨、多辊复合压榨、气浮干燥器、膜转移施胶机、辊库式卷纸机等具有国内领先水平的新工艺、新技术、新产品。装配线可安装宽幅 8000mm 以下造纸机;铸造分厂配置树脂砂生产线,25t 中频电炉、50t 吊车实现造纸机铸件全部树脂砂铸造,年产铸件能力 20000t。生产国际标准的 ϕ 1800 烘缸,最大面宽 10m,铸造工艺达国际先进水平。该公司目前主要生产幅宽 8000mm、车速 1200m/min 以下的各种品种纸机,配套产品种类齐全。

2.江苏华机集团(1980 年创立)

江苏华机集团成立于 1980 年 1 月,位于张家港市振兴路 5 号,是以机械制造为主的集科、工、贸为

一体的省级集团企业;是中国民营企业 500 强单位、中国民营制造业 500 强单位、苏商 500 强单位、国家级火炬计划生产企业、ISO9001 国际质量管理体系认证企业、国家环保局技术依托单位、中国造纸协会环保委副主任委员单位、江苏省高新技术企业、江苏省造纸行业协会副会长单位、江苏省造纸学会副理事长单位、省 AAA 特级信誉企业;拥有中国工程院陈克复企业院士工作站,与南京林业大学共建省级制浆造纸研发中心,南京林业大学驻企业博士后工作站、江苏省企业研究生工作站。

集团下属有江苏华机环保设备有限责任公司、张家港市华兴纸业有限公司、张家港市华杭造纸机械设备有限公司、维尔美纸业(重庆)有限公司、张家港市幸福缝绣机械有限公司、广西华兴浆纸有限公司、张家港市兴业大酒店、张家港市东亚房地产开发有限公司等十余家子公司。目前集团总资产超 50 亿元人民币,占地面积数千余亩,建筑面积 50 余万 m^2 。

集团公司下属江苏华机环保设备有限责任公司是一家专业从事环境保护领域资源综合利用和环境服务领域系统集成的高科技环保公司,主要致力于制浆造纸环保节能新技术及新设备的开发应用。具有一、二、三类压力容器设计及制造资质,主要生产替代进口产品的板式蒸发器、板式冷凝器、板壳式热交换器、管式蒸发器及三类压力容器,特别对各种不锈钢产品和钛材产品的制造有成熟的经验。

集团下属张家港市华兴纸业有限公司是 2006 年建成投产具有年产 30 万 t 的箱纸板生产企业。集团下属维尔美纸业(重庆)有限公司建设年产 11 万 t 高档生活用纸项目第一期项目于 2011 年 3 月投产,二期项目将于 2015 年底建成投产。集团下属张家港幸福缝绣机械有限公司于 1996 年创办的集机械加工,电子开发,绣花机生产于一身的公司。集团下属广西华兴浆纸有限公司在广西建设年产 20 万 t 商品浆生产基地。此项目建成将华机集团打造成制浆造纸设备制造及制浆生产、包装纸及生活用纸抄造的规模化一条龙造纸企业。

该集团研发的主要产品:大型湿法备料和连续蒸煮设备,制浆产量 5~15 万 t/a ;过氧化氢、氧脱木

素系统成套设备;大型板(管)式降膜蒸发器及新型结晶蒸发器,蒸发水量达 50~1200 m^3/h ;制造 5~15 万 t/a 浆配套的新型苛化成套技术装备;AA 级高强瓦楞纸,B 级牛皮箱板纸;中高档生产用纸和高档多头电脑绣花机。

集团公司总目标:2015 年销售额超 60 亿元,利税 6 亿元。

3. 福伊特江苏造纸(1998 年创立)

福依特集团成立于 1867 年,是全球领先的技术与工业服务供应商,欧洲最大的家族企业之一。总部位于德国海德海姆市,全球范围内在五大领域为客户提供产品和技术服务,包括能源、燃油和气体、造纸、原材料、交通运输和驱动设备等。拥有四大业务单元,分别是福伊特水电、福伊特工业服务、福伊特造纸与福伊特驱动技术。

(1) 福依特造纸从备浆到成品纸的全流程服务

作为造纸行业的合作伙伴和系统供应商,福依特造纸开发的技术与产品,涵盖了整个造纸流程的各个领域,主要有以下各个部门:浆料制备和环保解决方案部,纸机系统部,织物与辊子系统部和自动化部。产品范围包括:原生浆、回收浆工厂的浆料制备和水处理技术,从流浆箱到包装系统的全套纸机技术,自动化技术,以及诸如织物和辊子的包胶等消耗品。此外,福伊特造纸的服务覆盖了生产流程的各个环节,并始终致力于创新工作,不断地优化造纸流程,着眼于资源节约型产品的开发,以期最有效地利用资源,水和浆料。

(2) 福依特在江苏

1998 年起福依特在江苏省持续地发展。首先,在昆山建立福伊特造纸织物部;2003 年,在昆山建立福依特造纸辊轴部;2007 年,在昆山建立福依特造纸城,2009 年完工投入运营。公司位于昆山市高新区晨丰路 199 号。

(3) 福伊特在中国

福伊特造纸目前在亚洲拥有 15 个分支机构,为亚洲市场提供了近 60 条高性能纸机生产线,在高端纸机市场占有超过一半的份额。位于江苏省昆山市福伊特纸城是福伊特造纸亚洲区总部,这个纸城集中了福伊特造纸所有分支机构。其内部统一的流程

和专有的技术将使福伊特更有针对性地、更高效地为中国及亚太市场提供优质服务。

福依特 1937 年向上海民丰造纸厂提供第一台造纸机,1958 年向青州造纸提供纸机,1990—1999 年与上海造纸机械公司合资,1994 年在北京成立办事处,1996 年与辽阳造纸机械公司合资,2002 年在上海成立办事处,2003 年在山东东营建立福依特造纸辊轴部,2004 年向华泰提供纸机,2009 年在南沙建立福依特造纸辊轴部。

江苏省造纸的基建和技改项目中,1998 年徐州,1989 年和 1992 年扬州,1995 年和 2003 年江阴等地以及近期的金东,无锡荣成的众多造纸企业都订购了该集团的制浆造纸装备及其技术服务。

福伊特造纸在中国和江苏省享有知名的美誉和取得优异成绩,同时也为当地造纸工业的发展和技术进步提供支撑,发挥了积极作用。

4.江苏金沃机械有限公司(2007 年创立)

江苏金沃机械有限公司成立于 2007 年 6 月,位于南京市栖霞区国际工业园,由原南京金沃化工设备有限公司优化组合后组建。目前,公司设有塑料机械事业部和制浆造纸机械事业部,专业研发制造以双螺杆塑料挤出机为核心的塑料配混生产线和以双螺杆磨浆机为核心的化机浆(TSEMP)生产线。通过了 ISO9001-2008 质量管理体系认证,并于 2010 年荣获“江苏省民营科技企业”称号。

在制浆造纸领域,公司的主打产品—TSP 系列双螺杆磨浆机,具有高磨浆质量、低能耗、节能环保等诸多优点,是 TSMP(挤压机械法制浆)生产线的核心设备。公司作为国内最早研发、制造双螺杆磨浆机核心部件的企业,其产品质量和技术水平在行业内一直处于领跑者的地位。公司与中国林业科学研究院林产化学工业研究所建立了产学研合作关系,不断地创新和研发,可为用户提供化机浆生产线的全套设备和技术。先后成功交付了湖北明丰特种纸业有限公司及朝鲜国有造币厂的 3600t/a 钞票纸浆生产线设备、福建腾荣达制浆有限公司的 40000t/a 杉木化机浆设备、江苏天瑞新材料有限公司 20000t/a 杨木漂白化机浆生产线等。

在塑料领域,公司研制开发的同向双螺杆挤出

机为核心的塑料高聚物配混改性设备,在配混造粒、直接挤出和特种挤出方面应用广泛,为扬子石化、齐鲁石化、大庆油田等石化公司以及兰州兰泰、甘化机、南京橡塑、科亚、瑞亚、北京福田、丰阳、四川晨光院等众多塑机制造知名企业提供配套产品,并且与台湾及国外塑机制造厂商建立了长期的配套合作关系。

公司产品远销欧美、东南亚、朝鲜和台湾等国家和地区,完成了德国 W.P 公司、瑞士 BUSS 公司及日本、法国部分公司配件的国产化,产品品质得到了国际认可。

质量是企业的生命,金沃人秉承“品质、服务、创新、团队”的理念,为打造一流的国际化公司而努力奋斗。

5.金顺重机(江苏)有限公司(2003 年创立)

金顺重机(江苏)有限公司由前端工业有限公司于 2003 年 1 月全额投资、并于 2003 年 10 月 26 是日创立,位于镇江市大港兴港东路 18 号。主要产品是成套造纸机及完成设备,如高速卫生纸机、纸板机、复卷、包装设备等,为现代大型造纸厂配套。

6.其他主要制浆造纸设备制造企业名录

(1)无锡市荣成造纸机械厂

无锡市荣成造纸机械厂,位于无锡市滨湖区硕放镇硕放村。主要产品是真空辊(真空压榨辊、真空伏辊、真空回头辊、真空吸移辊等)。

(2)无锡中联造纸机械有限公司

无锡中联造纸机械有限公司,位于无锡市锡山区鸿卢镇兴南路。主要产品是真空辊、压榨辊、吸移辊等。

(3)常州伯山机械有限公司

常州轻工机械厂,位于常州市新北区薛镇。主要产品是造纸机及完成设备。

(4)江苏五龙机械有限公司

江苏五龙机械有限公司,位于常州市湟里镇镇北开发区。主要产品是污泥脱水机、压滤机。

(5)江苏保龙机电制造有限公司

江苏保龙机电制造有限公司,位于溧阳市经济开发区昆仑北路 75 号。主要产品是剥皮设备、削片机、摇筛、输送设备、料仓。

(6)常熟市轻工机械厂

常熟市轻工机械厂,位于常熟市南门洙泾桥堍常熟造纸厂内。主要产品是疏解机、磨浆机。

(7)太仓市造纸机械厂

太仓市造纸机械厂,位于太仓市王秀镇。主要产品是制浆、造纸设备。

(8)太仓市兴良造纸制浆成套设备有限公司

太仓市兴良造纸制浆成套设备有限公司,位于太仓市沙溪镇民营科技园区 2 号。主要产品:生产文化用纸、包装用纸、生活用纸的制浆造纸成套设备,如水力碎浆机、压力筛、浓缩机、热分散、漂白机、脱墨设备、不锈钢插片圆网、纸机压力成形器等。

(9)海安县轻工机械刀片厂

海安县轻工机械刀片厂,位于海安县城城中坝北路 101 号。主要产品是打浆机刀片等。

(10)江阴市利港羊毛辊厂

江阴市利港羊毛辊厂,位于江阴市利港镇黄丹街。主要产品是压花辊、轧光辊。

(11)江阴市国光轧光机纤维辊有限公司

江阴市国光轧光机纤维辊有限公司,位于江阴市利港镇南。主要产品是压光机辊筒。

(12)江阴市利港针织印染机械厂

江阴市利港针织印染机械厂,位于江阴市利港镇新街村 38 号,主要产品是压花辊、轧光辊、纤维辊、橡胶辊、羊毛辊。

(13)迎浪集团有限公司

迎浪集团有限公司,位于宝应县北郊工业区。主要产品是造纸用泵。

(14)镇江恒星科技有限公司

镇江恒星科技有限公司,位于镇江市中山西路 89 号,凯旋广场 5 号楼。主要产品烘缸堵漏。

(15)盐城市佳城机械有限公司

盐城市佳城机械有限公司,位于盐城市泰南工业园区 1 号。主要产品是流浆箱、卫生纸机、成形板、刮水板和吸水箱。

(16)连云港市机电设备总厂

连云港市机电设备总厂,位于连云港市新浦区康泰南中 55 号。主要产品是生活用纸加工设备。

(17)镇江大唐机械制造有限公司

镇江大唐机械制造有限公司,位于镇江市润州民营开发区镇句路东。主要产品是备料设备。

(18)泰州市永达绳业器材厂

泰州市永达绳业器材厂,位于泰州市高港科技创业园高港区许田路许南。主要产品是引纸绳、柔性吊绳、吊钩系列,起重练条系列。

(19)靖江耐腐蚀泵厂

靖江耐腐蚀泵厂,位于靖江市新港套闸西首。主要产品是浆泵、泵阀。

(20)泰兴市仕宁机械有限公司

泰兴市仕宁机械有限公司,位于泰兴市城区工业园。主要产品是压力筛古、平筛、多孔板、鳞形板、装饰消声板。

(21)南京御宝特种刀具开发中心

南京御宝特种刀具开发中心,位于南京市光华街 6 号创意产业园 6 号楼二楼。主要产品是造纸行业涂布机配套的涂布刮刀,可替代进口产品。该产品曾荣获 1994 年轻工业部科技进步三等奖。

(22)南京腾鸣胶粘制品有限公司

南京腾鸣胶粘有限公司,位于南京市光华东街 6 号创业产业园二楼。主要产品是水溶性胶粘带,可替代进口产品。

三、环保设备制造企业及环保工程公司简介

1.无锡沪东麦斯特环境工程有限公司(1958 年创立)

无锡沪东麦斯特环境工程有限公司,成立于 1958 年,总部设在无锡高新技术开发区,公司地址:中国无锡新区硕放工业园经发八路。是一家制浆造纸废水处理设备的研究、开发、设计与生产的专业化制造商,公司拥有国际最先进的水处理工艺,公司通过中、美、德三国专家的紧密合作,研发出一代又一代的高端水处理产品,其产品 CQJ 型和 DAF 被广泛用于白水的回用,制浆中段水的处理。

该公司开发的气浮回收细小纤维的设备超效浅层气浮净水器,是一种改进的新一代造纸白水回用气浮设备,在国内被普遍地采用。

2.南京神克隆科技有限公司(1999 年创立)

南京神克隆科技有限公司成立于 1999 年,位于江苏省南京市江宁科学园区,是国家级高新技术企

业。占地 35 亩,建筑面积 27000m²,总投资 5000 万元,主要从事水污染治理技术、相关产品设备研发和制造。神克隆自主创新的造纸废水污泥回用处理技术与产品获国家发明专利、2008 年国家火炬计划、2009 年国家重点实用新技术。

主营业务:①污水处理剂、环保设备生产与销售;②环保工程设计、施工、代营运;③环保技术开发、技术服务、技术培训;④生物制药生产与销售。

科研成果:该公司拥有环保设备研发、精细化工、生物制品中心,承担了多项国家、省、市科研项目。神克隆与国内外多家科研单位及院校进行产学研合作,拥有化工废水处理博士后工作站。神克隆拥有自主研发的国家技术发明专利四项。

该公司董事长田宝凤,现为江苏省造纸学会副理事长。该公司汇聚环境工程、生物、精细化工、机械、造纸等多领域创新、创业人才,在环境工程及相关领域积累了十余年的实践经验。

3.南京列格环保工程有限公司(2007 年创立)

南京列格环保工程有限公司成立于 2007 年,位于中国江苏省南京市金港科技创业中心,地址为南京市和燕路 251 号金港大厦 A 座 801 室。该公司致力于空气污染治理领域的产品和应用技术的开发与推广,提供最佳的空气污染治理产品和解决方案。

南京列格环保工程有限公司采用 NORASYSTEM®(除臭剂)解决方案治理废气污染。该方案对不同行业、不同工况、不同领域的废气异味进行治理、包括提供工程技术方案设计、废气异味治理系统和治理药剂三部分。

该公司拥有有组织和无组织废气异味治理系统的两项国家专利。废气异味治理药剂(除臭剂)是以天然植物提取液为原料的全球最先进的消除废气异味的高科技国际专利产品,获得 ISO9001、VERSION2000、ISO22000& GMP 国际认证,具有效率高,成本低,无毒安全等特点。

NORASYSTEM 气体异味去除剂的除臭机理是: NORASYSTEM®异味去除剂首先是捕捉异味分子,将其催化后,使其具有异常高的化学活泼性,随后与空气中的弱酸跟、弱碱根结合,生成天然、稳定、无毒、不含产生二次污染的盐类物质,以此消除臭味。

图 3-42 为列格高效雾化式异味治理机组,图 3-43 为 NORASYSEM 异味去除剂图。



图 3-42 列格高效雾化式异味治理机组



图 3-43 NORASYSEM 异味去除剂

NORASYSTEM®解决方案广范应用于石油化工、冶金、造纸、橡胶、垃圾填埋、市政工程、畜牧养殖、农产食品加工等行业,取得了良好的经济和社会效益。

公司旨在不断努力,为全社会的环境保护事业贡献一份力量。

4.其他主要环保设备及环境工程企业名录

(1)靖江市飞驰环保实业有限公司

靖江市飞驰环保实业有限公司,位于靖江市四墩子北大街。主要产品是废水处理设备。

(2)靖江市大地机械制造有限公司

靖江市大地机械制造有限公司,位于靖江市城北工业园区新一路南。主要产品是黑液磺化。

(3)苏东化工机械有限公司

苏东化工机械有限公司,位于泰州市古溪镇溪

镇工业园苏东路 1 号。主要产品是造纸环保设备。

(4) 江苏泰兴市电除尘设备厂

江苏泰兴市电除尘设备厂,位于泰兴市东路路 30-1 号。主要产品是碱回收除尘器。

四、造纸网毯生产企业简介

1. 江苏金呢工程织物股份有限公司(1986 年创立)

江苏金呢工程织物股份有限公司前身是海门市造纸毛毯厂,成立于 1986 年,公司位于江苏省海门市,是国家级高新技术企业、拥有国家级企业博士后科研工作站和江苏省企业研究生工作站,承担国家级多个重点新产品、科技新产品项目。公司凭借先进的技术水平成为本行业造纸用多层成形网国家标准的主要起草单位。公司拥有总资产近五亿元人民币,年产能二十五万 m^2 聚酯成形网和 500 t 造纸毛毯。

作为唯一一家集纸机湿部用成形网和压部压榨毛毯生产为一体的国内网毯企业,以成形网产品为龙头,立足高起点,致力于专业化发展方向,主推高端市场,即纸机车速 1000m/min 以上,门幅 6m 以上,生产高品质纸种原先只用进口网毯的用户。随着市场的扩大,已投入使用了二个成形网生产基地(分别处于国家级海门经济技术开发区和海门悦来工业园区)。2012 年引进的整条目前世界上最先进的 15.5m 门幅德国成形网生产线,最大定型长度 132m 的定型机,具备了供应 1800m/min 以上高车速文化纸机和市场上几乎所有抄宽尺寸的大型纸机所需的成形网。图 3-44 为金呢工程织物股份有限公司织网机一览。

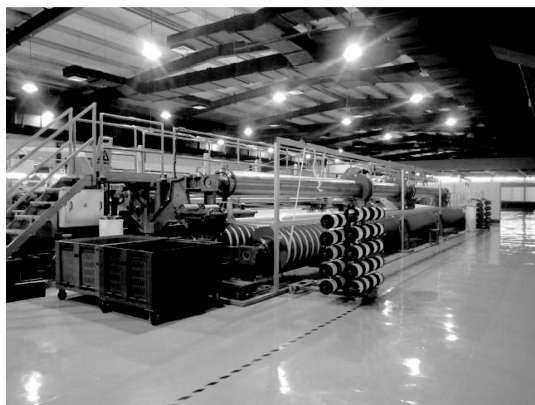


图 3-44 金呢工程织物股份有限公司织网机

本公司成形网生产线设备、单丝原料、实验室检测设备和售后服务设备全部采用进口;主要生产、技术、售后服务人员均有从业数十年以上的经验,从而能够保证成形网产品质量和在高速纸机上的成功使用,如国内大的造纸集团玖龙、理文、荣成、吉安、APP、太阳、晨鸣、南纸、王子、紫兴纸业等。在文化用纸 1500m/min 车速夹网纸机,包装用纸 1200m/min 车速叠网纸机,卫生纸 1400m/min 车速纸机和高档特种用纸等各类纸机、纸种上均成功使用了金呢公司生产的成形网,金呢公司也进而成为了唯一能在这些市场与国外同行同台竞技的国内成形网生产企业。

公司坚持以市场为导向,以客户需求为关注焦点,不断提升产品档次,开发新产品。成形网产品立足于以优异的品质与进口同类产品相媲美,以更高的性价比回报纸厂客户,以更好的服务质量赢得客户的信任,替代进口产品。目前主要三层成形网有多个系列,可满足主要纸品种的生产需求。一直以来,公司都非常重视质量管理,已通过 ISO9001-2008 认证。严格执行,贯彻落实“开拓创新、精益生产、真诚服务、全员获益”的质量方针,以通过第三方认证的形式向客户展示公司质量管理能力,确保产品质量优质稳定。

2. 苏州嫦娥造纸网毯有限公司(1987 年创立)

苏州嫦娥造纸网毯有限公司成立于 2011 年 3 月,公司作为集团化管理公司下设江苏太仓和湖北应城二个生产基地。

江苏太仓生产基地即太仓嫦娥工业用呢有限公司始建于 1987 年,具有 20 多年专业生产造纸毛毯的经验,位于太仓市沙溪镇新北西路 132 号。公司员工 180 余人,年生产能力 500 多 t 各类造纸毛毯。主要产品有:BOB 毛毯、BOM 造纸毛毯、特种造纸毛毯、干毯及浆板毯等十几大系列 100 多个产品,产品覆盖全国 20 多个省市,部分产品远销东南亚等国家。

1997 年公司在国内同行业率先通过 ISO9001 质量管理体系标准认证;2003 年荣获省级高新技术企业,拥有多项专利技术,如环形织物定型机和特种复合干毯等;2005 年建立了国内第一家从事造纸毛

毯及相关产品设备的技术中心;2006年引进瑞士、意大利、日本等国设备,BOM毛毯实行环织化生产;2007年获得国家火炬计划重点高新技术企业;2008年特种复合干毯获得国家发明专利。

该基地始终致力于科技创新和新产品的研发工作,紧随造纸行业的发展趋势,采用高新技术研发了许多产品来满足不同层次市场的需要,近期的主要目标是开发适合于1000m/min以下各类纸机使用的高速、宽幅、高线压底网毛毯。

湖北应城生产基地即应城市恒达工业用呢有限公司是生产造纸毛毯、冶金过滤布的专业厂家,位于湖北省应城市民营经济园,占地面积40000多m²,建筑面积18000m²,是一座现代化的花园式工厂。

该基地拥有国内先进造纸毛毯专业生产设备18台套,如宽幅油热远红外定型机、宽幅重型织机、高速多头梳理机等,拥有十几名多年从事产品设计和生产的工程技术人员和工人技师。基地的产品具有品种齐全,性能优越、使用寿命长等特点,凭借独特的结构设计,适用于圆网、长网、叠网等各类纸机抄造各类纸张品种,纸机车速可达500m/min以上。公司注册商标为“琥珀”牌,年生产能力300多t。部分产品可替代进口,并出口到东南亚国家,深受用户的好评。

目前,公司主要产品:BOB毛毯有混纺类针刺植绒毛毯、无纬化纤针刺植绒毛毯、有纬全化纤针刺植绒毛毯;BOM毛毯有单层BOM、双层BOM、叠层BOM;功能性造纸毛毯;浆板毯;干毯(2008年荣获国家发明专利);近年还开发了石棉瓦毯、鞭炮引线纸毛毯,过滤布等新产品。公司年生产总量有800t;

公司的装备主要有TEXO重型织机近20台、宽幅重型针刺机近10台、宽幅热油辊定型机3台等。

3. 徐州金冠工业用呢有限公司(2007年创立)

徐州金冠工业用呢有限公司为中港合资企业,2007年3月成立。位于江苏省徐州市柳新工业园内,占地300亩,拥有员工120人,其中工程技术人员18人。计划总投资1.2亿元人民币,其中一期投资5500万元,形成中高档造纸毛毯生产能力达300t/a,一期投资已于2007年10月底完成;二期工程位于徐州经济技术开发区(国家级开发区)内,于

2011年10月实施,2012年底建成投产,形成中高档造纸毛毯生产能力500t/a的生产规模。图3-45为徐州金冠工业用呢有限公司厂景图。

公司产品有:单层双层多层BOM造纸毛毯系列、特种纸专用造纸毛毯系列、无毯痕造纸毛毯系列、大辊径压榨专用造纸毛毯系列、靴式压榨专用造纸毛毯系列、化学处理造纸毛毯系列、条纹造纸毛毯系列、多层底网复合浆板毯系列、BOM干毯系列、植绒干网系列等等。

公司现有设备:瑞典TEXO公司进口15m宽幅重型织机1台、9m宽幅重型织机2台;意大利进口高速织机12台,其他不同宽幅织机7台;英国进口梳理机1台、铺网机2台;10.0m宽幅和6.0m宽幅预刺机各一台;8.0m宽幅四针区重型针刺机1台、5.6m宽幅针刺机1台、4.6m宽幅针刺机1台;9.0m宽幅和6.5m宽幅热油辊筒定型机各1台。



图3-45 徐州金冠工业用呢有限公司厂景图

目前,可以生产的造纸毛毯规格最宽可达7.5m,最长可达140m,可以满足文化用纸纸机车速1000m/min、生活用纸纸机车速800m/min、瓦楞包装纸纸机车速800m/min、特种纸纸机车速800m/min的要求,生产纸的定量范围最低8g/m²,最高2200g/m²以上。产品销售范围:全国20多个省市自治区并出口东南亚、南美等地。

公司于2011年1月通过ISO9000体系认证,植绒干网和四层底网复合浆板毯获得国家实用新型专利权。

4. 其他主要造纸网毯企业名录

(1) 兴化市造纸网厂

兴化市造纸网厂,位于兴化市阳山西路西首(昭阳工业园区)。主要产品是聚乙烯(尼龙)网、各

种工业网带、塑料传送链板。

(2) 江都新风造纸网业有限公司

江都新风造纸网业有限公司,位于江都市真武镇真武路 59 号。主要产品是造纸铜网。

(3) 盐城市文港造纸机械厂

盐城市文港造纸机械厂,位于盐城市文港北路 49 号。主要产品是密封件、脱水器材。

除了上述脱水器材厂外还有徐州工业用呢厂,位于徐州市湖北路 30 号,主产品造纸用毛毯;敷岛工业织物(无锡)有限公司,位于无锡市国家高新技术开发区 B—18—G 号,产品:造纸用干网;常熟市金鹰工业用呢厂,位于常熟市冶塘镇和平村,产品:造纸毛毯;奇桥造纸毛毯有限公司,位于张家港布鹿苑镇,产品:造纸毛毯;海门还有三家生产造纸毛毯、聚脂网的生产厂家等。

五、制浆造纸用化学品生产企业简介

1. 扬子石化——巴斯夫有限责任公司(1994 年创立)

扬子石化——巴斯夫有限责任公司是世界五百强企业,是中国石化和德国巴斯夫 50 : 50 的股比强强合作的结果,位于南京市六合长江边,毗邻南京化学工业园区。该公司投资 16 亿元在南京建设 16 万 t/a 丙烯酸及酯联合装置,是我国最大的丙烯酸及酯装置,采用德国巴斯夫工艺技术,具有国际先进水平。2005 年初开机投产。其产品丙烯酸酯主要用作涂料、胶黏剂、纸张处理剂。

2. 巴斯夫特性化学品(南京)有限公司(2007 年创立)

巴斯夫特性化学品(南京)有限公司的前身是汽巴精化(南京)有限公司,2007 年 5 月由瑞士汽巴公司投资组建成立,该公司于 2009 年被德国巴斯夫并购,并于 2011 年 4 月正式更名为巴斯夫特性化学品(南京)有限公司。该公司致力于生产高性能染料,水处理剂等精细化学品,它是德国巴斯夫在南京化学工业园投资最大的外资企业。目前公司处于项目阶段。

2010 年 4 月德国巴斯夫决定在南京市兴建一个世界级水处理剂和造纸化学品生产基地。其中,一套年产 4 万 t 季铵化阳离子单体的生产装置和一

套年产 2 万 t 的阳离子聚丙烯酰胺生产装置。

该公司位于南京六合区化学工业园丰河路 99 号。

3. 罗盖特淀粉(连云港)有限公司(2006 年创立)

罗盖特淀粉(连云港)有限公司 2006 年 3 月正式开业,位于连云港市经济开发区。罗盖特公司创建于 1933 年,总部在法国的独立家族公司,该公司是全球最大、最先进的淀粉衍生物生产厂之一。2005 年 11 月罗盖特(连云港)有限公司的变性淀粉生产线正式投产,生产 HI-CAT 系列阳离子淀粉,其产品用于造纸企业,是亚洲最大的造纸用变性淀粉厂之一。

4. 其他主要制浆造纸化学品生产企业名录

(1) 苏州天马医药集团(1993 年创立)

苏州天马医药集团初创于 1993 年,其前身是苏州吴县天马化工原料厂,其总部位于苏州市国家高新技术产业开发区。主要产品有造纸行业的中性施胶剂 AKD、分散松香胶乳液、助留助滤剂、干强剂等造纸化学品。1996 年在国内首次成功开发生产 AKD 中性施胶剂原粉替代进口。

(2) 常州市武进运波化工有限公司

常州市武进运波化工有限公司,位于常州市前黄镇运村。主要产品是无甲醛抗水剂、改性三聚氰胺甲醛树脂抗水剂、分散剂、润滑剂、表面施胶剂、分散剂、纸品乳液、PAE 湿强剂等。

(3) 江苏精科嘉益工业有限公司

江苏精科嘉益工业有限公司,位于南京市黄浦路 2—2 号黄浦大酒店 12 楼 D 座。产品是杀菌防腐剂、施胶剂、微生物和粘泥控制剂、助留助滤剂、消泡剂、胶粘物树脂控制剂,干湿增强剂。

(4) 南京四新科技应用研究所有限公司

南京四新科技应用研究所有限公司,位于南京慕府东路 199 号紫金(下关)科技创业特别社区 D11 栋。是专业从事消泡剂研发、生产和销售的高新技术企业,其中有制浆造纸用消泡剂。

公司拥有了中国国内最多的消泡剂产品专利和亚洲规模最大的消泡剂生产基地以及最完善的实验和中试平台。

(下转第 8 页)