

三角形叶片式新型管壁静态混合器的结构与 流场数值模拟

陈 辰^{1,2} 皮成忠^{1,2} 杨镇亮³ 张 辉^{1,2}

- (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. 南京林业大学江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心,江苏 南京,210037;
3. 江苏理文造纸有限公司,江苏 常熟,215536)

摘 要 为适应越来越多种类的化学品被添加应用于造纸过程,首先提出了一种创新型静态混合器的混合单元结构,然后,基于 FLUENT 软件对其工作过程内部流场进行数值模拟;最后通过建立一实验装置对模拟结果进行验证。结果表明:三角形管壁叶片式静态混合器内部特征结构为三个取自管壁的叶片进行 120°均分布于管壁内侧;经过 FLUENT 的流畅模拟分析可以得出,该静态混合器能够让内部流场在压力、速度大小和方向、流体的湍流情况发生有效变化,进而使流体物料间相互充分混合;通过实验,与目前常用的 kenics 标准静态混合器比较,可以发现三角形管壁叶片式静态混合器具有简单、高效、节能、不易挂浆和不易剪切破坏高分子类化学品结构,实现对流体进行分流和混合功能。

关键词 三角形管壁叶片;静态混合器;结构组成;混合流场特征;FLUENT;数值模拟

0 引言

随着纸或纸板品种的不断增多和性能要求的不断提高,越来越多种类的化学品通过静态混合器形式被添加应用于造纸过程^[1-4]。静态混合器是指在管内没有运动部件、只有静止元件的高效混合设备^[5-6]。其区别于动态混合器,是以流体的轴向流动能为动力、配以管内固定的各种复杂构件的作用,使流体物料在管内流动时产生多次的各种分割分流、导流旋转、阻隔剪切、碰撞冲击、归并合流等流动方式。导致流体层流的运动速度梯度增加或者形成湍流及新的层流继而可以使流体物料实现充分混合^[7]。

远自 20 世纪 70 年代以来至今,国内外已发明出的静态混合器不胜枚举^[8-20],但总的来说目前使用率最高的无非几个经典的模型,由于其结构紧凑、能耗低、性能高、操作灵活性大、流程简单和安装检修方便等优点^[21-22],没有被如此日新月异、不乏创

新的行业之洪流所淘汰,其中包括日本东丽株式会社 hi 型、德国巴斯夫公司巴斯夫型混合器、美国罗斯公司 ross-isg 型、瑞士苏尔士公司 smv 型和 smx 型^[24-25],以及美国肯尼斯公司 kenics 型^[26]。这些混合器广泛应用在化工、造纸、医药、食品、环保、石油和炼油等行业,其工艺过程广达液液、液气、液固和气流体的混合^[4]。

基于计算流体力学(CFD)和计算机技术的发展,通过模拟分析,可更加宏观和微观地观察到静态混合器的使用特性及其效果,不仅方便了部件的观察和改进,更是简化了操作流程和给出流场的详细信息,现如今也已成为研究流体模拟方面的主流方式^[27-36]。

本文针对造纸过程浆料及被添加的各种化学品、特别是高分子化学品的特点,结合目前广泛使用

资助项目 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室开放基金(201615);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介 陈辰,男,硕士研究生,主要从事制浆造纸节能减排技术与装备方向研究;E-mail:464960092@qq.com

的各种静态混合器的不足,首先研发了一种创新型静态混合器的混合单元结构;然后,基于计算流体力学(CFD)的 FLUENT 软件对其工作过程内部流场进行数值模拟;最后,通过建立一实验装置对模拟结果进行验证。为开发新型静态混合器提供了一种创造性的结构和理论与实验证明。

1 三角形管壁叶片式静态混合器的结构

造纸生产用化学品种类和用量越来越多,迫切需要高效、低能耗、不易挂浆和堵塞、不易在流动过程产生剪切作用而破坏某些大分子化学品结构、易清洗、易制作加工、价低的浆料纤维与化学品悬浮液混合器。根据国内外静态混合器样式检索查新现

状、结合上述的需满足的功能特征要求,本文创造性地提出了一种三角形管壁叶片式静态混合器,已获国家发明专利授权(ZL201610136778.4)^[37]。

1.1 三角形管壁叶片式静态混合器的结构与工作原理

(1) 基本结构

本文创造性造出的静态混合器基本结构组成见图 1 所示,包括单元节筒体和固定安装在筒体内壁的叶片。图中实线部分为叶片,虚线或点划线部分为圆管;右图 b 为左图 a 的(自右向左看的)轴测图。叶片是可由制作筒体所用的管材直接切割形成的三角形管壁叶片,三片三角形管壁叶片呈 120° 在内壁上均布,用于流体物料将隔开成相互不完全断流的三个大致区域。

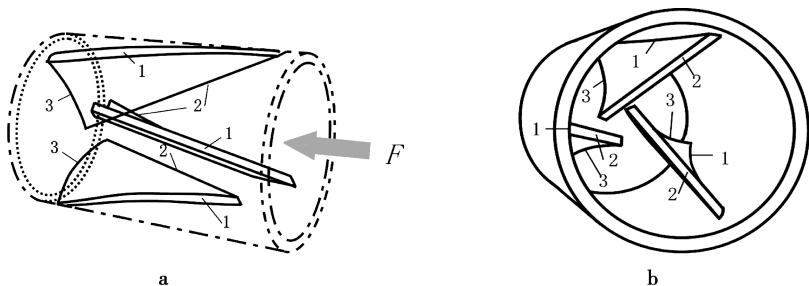


图 1 三角形管壁叶片静态混合器单元节结构示意图

1-与管内壁贴合焊接的三角叶片的三角边;2-三角叶片悬空在管筒中间的三角边;3-三角叶片的底边;F-流体的流向

(2) 工作原理

由于叶片的弧形叶面 1 为偏斜转向安装,流体物料在轴向移动的同时,受到叶片的导流作用,在每块叶片区域内形成向筒内壁方向的偏旋转向,“轴向移动”与“向筒内壁方向的偏旋转向”的结合,使三个区域流体形成小螺旋涡流前行;当流体在左侧离开叶片底面 3 后,各区域流开始汇合,并在原有各自的惯性流作用下使整体流围绕轴心产生旋转前行流动。如此,继续进入下一混合器基本单元节内,继续着下一个“逐渐分隔、旋转、汇合”的周期。

1.2 三角形管壁叶片的制作

叶片的制作见图 2,每个叶片取材均取自于外接圆管;参照图 2-a,制作时,取一段圆管(根据叶片设计大小,确定管高度),在管壁上按照虚线切割形成垂直面 2;同时在管壁上按照点划线切割形成弧面 1(弧面 1 各处保持与筒壁面垂直),保持与轴垂

直形成底面 3,底面的长短取决于设计的叶片角度和大小;垂直面 2 与底面 3 成直角。制作成的叶片见图 2-b。在焊接时见 2-c,将弧面 1 与圆管内壁 4 贴合焊接,叶片的直角部分伸悬在管内;三个叶片呈 120° 在内壁上均布。使用时,流体物料的流向如图 2-c 中 F。

(1) 根据需混合的流体主物料的特性和浓度,以及外加混合物料种类多少和混入量,来确定叶片的大小。即图 2 中的“垂直面 2 的长度和弧面 1 的弧面长度”,两者长度决定了“面 3 的长度”以及“面 1 与面 2 组成的夹角”(在叶片加工时也称为切割角 α)。其中“面 3”弧长较佳范围为 0.083~0.167 倍的混合节圆筒周圆弧长;切割角 α 在 $15^\circ \sim 30^\circ$ 之间。

(2) 制作叶片时,保持切割面与管壁面间的垂直,切割成叶片后保证各面之间组成的棱角平滑;三个叶片在管内壁相间 120° 等距均匀分布;叶片与管

壁面焊接后,保持滑净,无刺、角类点疤。叶片尖端与管壁“起始焊接接触联接角 β ”(见图 2-c)为 0° ;叶片尖端与筒内壁点 S,底面接触点为 E 点,S 点与 E 点形成的 γ 角(见图 2)根据情况可变化,但 $\gamma \leq 60^\circ$ 。

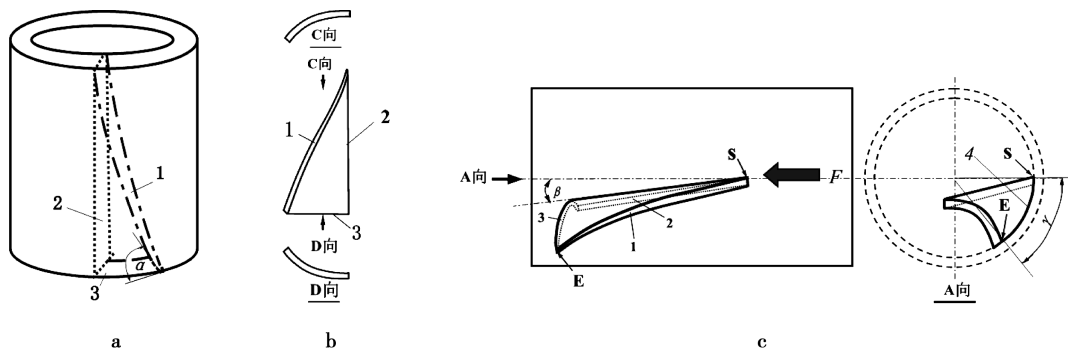


图 2 三角形管壁叶片的制作(a、b)和安装焊接(c)示意图

(4)如果混合节圆筒直径较大,或者在单元节内希望对流体物分隔和旋转程度更进一步提升,则可再在管内壁的三个叶片两两中间加焊三个小叶片(垂直面可短一些,这样焊接时底面与大叶面在端面错开),见图 3。

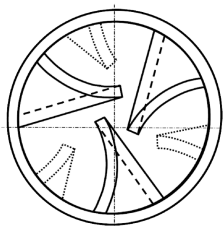


图 3 管内壁的三个主叶片间两两中间加焊三个小叶片

2 三角形管壁叶片式静态混合器内部流场数值模拟

2.1 建立模型

(1)物理模型

根据图 1 结构组成得到静态混合器数值模拟物理模型如图 4 所示。

Pro/e 建模选取管道直径为 100mm、由于叶片的选择是由筒壁所截取,并且弧边的弧长选择范围

(3)本静态混合器在使用中以基本单元节为基础,每个(或每两个)单元节两端加工有法兰,并相互连接,相邻单元节或相邻混合单元的叶片旋向可以改变成反向交错。

为 0.083~0.167 倍的混合节圆筒周圆弧长,进而根据三角形管壁叶片式静态混合器的要求定位于管壁内部。本模拟实验选取单个叶片的弧长为 46mm,作出叶片模拟图如图 4-a 所示,根据要求,管壁内部的叶片应为三个呈 120° 均分在管壁内侧,为了便于观察管壁内部的流体流场情况,先选择管壁长度为 640mm,管壁直径为 100mm,建立的模型图如图 4-b 和图 4-c 所示。

(2)数字模型

针对此新型静态混合器作出如下假设:混合管中的流体不可压缩并连续,流场分布并不随时间变化,而且温度恒定,无重力影响^[6-7]。

2.2 CFD 网格划分及模拟计算

(1)网格划分

本文使用 Ansys Workbench 里的 CFD 进行网格划分,先是使用 pro/e 软件进行建模,然后导入到 Ansys Workbench 中的 Fluent 功能里,首先导入到 Geometry 中对管壁的内部进行填充并分别对叶片、管壁、出口、入口进行选择 and 命名;完成后保存并打开 Mesh 功能,对此静态混合器的叶片和整体分别进行网格划分,网格划分结果如图 5 所示。

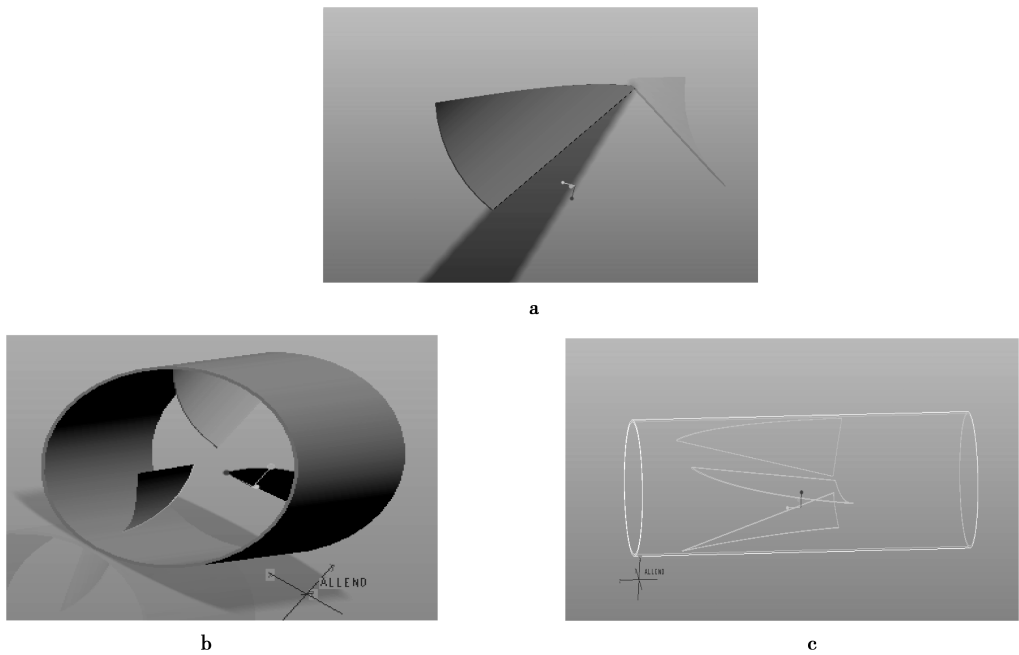


图 4 数值模拟物理模型
a—叶片模型;b—整体模型 3d 视图;c—整体模型图线视图

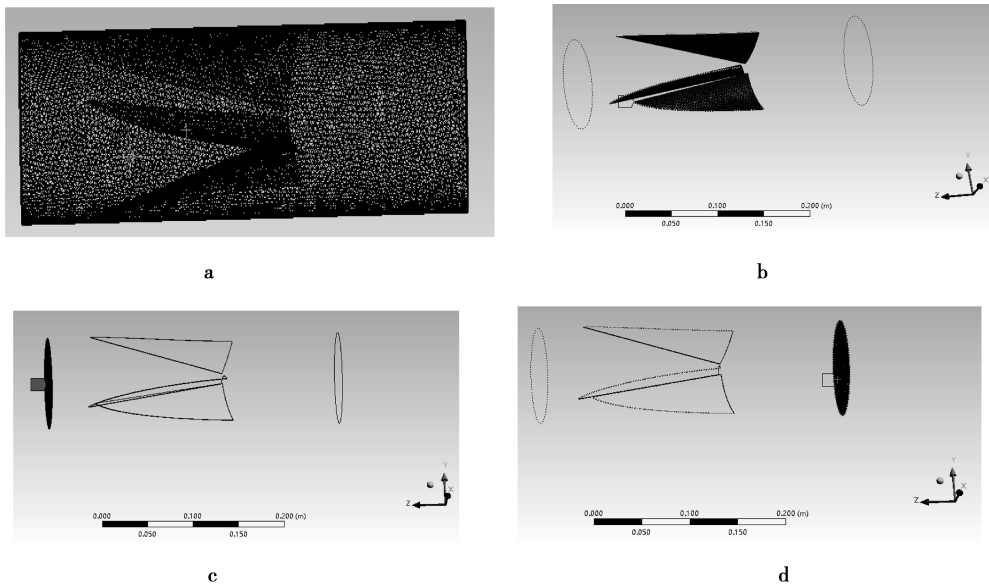


图 5 网格划分结果图
a—整体网格图;b—叶片网格图;c—入口设置;d—出口设置

(2)边界条件设置

入口直径选择为 100mm, 现以水作为流体介质,并选用 k-epsilon 湍流模型,流体进入速度初步定为 5m/s,其余包括温度和压力均使用默认值。

2.3 计算结果与分析

(1)流体在静态混合器中的运动轨迹

速度流速曲线将流场内的流体的运动轨迹和方向以流线的形式表示出来,可以直观的显示出流场

内流体的运动情况,包括运动方向以及运动的总体趋势。

三角形管壁叶片式静态混合器内部的流场如图 6 所示。其中图 6-a 为速度流线图,图 6-b 为 x-y 截面上的速度流线截面图。从图中明显可见流体在管壁内部发生了旋转和混合,进而观察图 6-a 管壁内部流场的整体流线图,可见三角形管壁叶片式静态混合器内部的流场在流动的动力推动下被管壁内

部的叶片进行切割和分隔,随着流体从入口处的进入以及叶片作用面的增加,流体发生分隔的效果越加明显,直到脱离叶片尾部后发生混合。以上过程

显示出静态混合器内部流场的流体在叶片作用下发生的动态变化,以及可以达到对流体的混合作用。

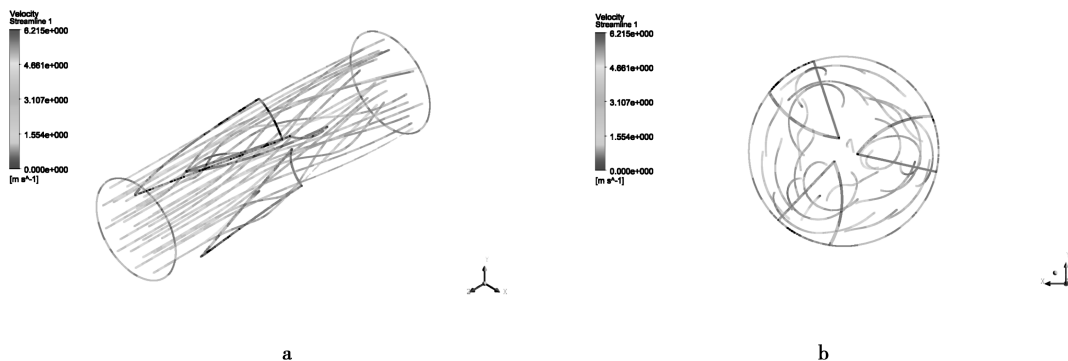


图 6 流体在静态混合器中的运动轨迹

a-速度流线图;b-速度流线截面图

(2) 流体在混合器中的速度分布

流场速度分布云图可以直观地反映管壁内部流场各部分的速度变化情况。如图 7-a 为管壁内部 $x-z$ 截面和 $y-z$ 截面处速度云图,其上端为入口处、下端为出口处,由图不难看出流体刚刚进入静态混合器时速度不变,遇到叶片时速度加强;图 7-b 为叶片始端速度云图,可见流体在初遇叶片时中心部位速度不变,而叶片两侧的速度均有提高;图 7-c 为静态混合器出口处速度云图,由图可见流体中央部位的速度变化,脱离叶片处的流体速度最高,叶片尖端部位速度减弱其他部位速度加强。综合对比以上分析可得,流体在叶片的作用下在同一截面处的流体速度发生变化,使得同一截面处的流体局部加快及局部减慢,正因此种效果使得流体发生翻转和混合。

湍流动能图是可以直观地反映流体流场的湍流情况,观察图 7-d,截取图为管壁内部叶片尾端的湍流动能情况,即流体在即将脱离静态混合器内部的作用部件时所受到的影响,由图可以直接得出,在混合器内部构件,即三个相邻 120° 的三角形叶片的强制作用下,流体被迫发生了湍流运动,且叶片两侧湍流动能的强度提高效果最明显。

(3) 流体在静态混合器中的压力分布

压力云图是宏观地观测流场内压力变化的情况,可以通过压力变化观测出流体流场的变化情况,

本次模拟结果选用四组压力云图进行分析,如图 8 所示。图 8-a 是叶片入口方向观测管壁内作用在叶片上的流场压力变化情况。

可见出,流体在叶片的初始位置的压最大,随着流体向内流动的运压力逐渐减小,说明流体受到的叶片的强制性作用发生了变化。

图 8-b 为出口方向观测到的叶片压力云图,可见叶片在出口初始位置时压力最小,然后逐渐增大,直到叶片尾部呈逐步上升趋势。综合比较图 8-a 和图 8-b 可得知,管壁内的流体在刚刚受到叶片的作用时,由于叶片的作用面积小,流体的压力变化不大;随着流体在管壁内部流动的深入,并与叶片的接触面积逐渐增加使得叶片对流体的作用逐渐增大。由以上分析可知流体在叶片的作用下发生了流动的变化。

图 8-c 是流场刚刚接触到叶片始端时受到叶片的作用而产生的压力变化,可见叶片的两侧压力的增大和减小。

图 8-d 是流体在经过叶片末端、出流场的压力变化图,与图 8-c 比较可见流体中央处的压力减小并发生规则性变化,在叶片以及流体动力的推进下流体的流动状态发生改变。

综上分析可见,流体随着与混合器内部构件叶片的接触逐渐增加,流体的压力不均匀分布使得流体混合的发生。

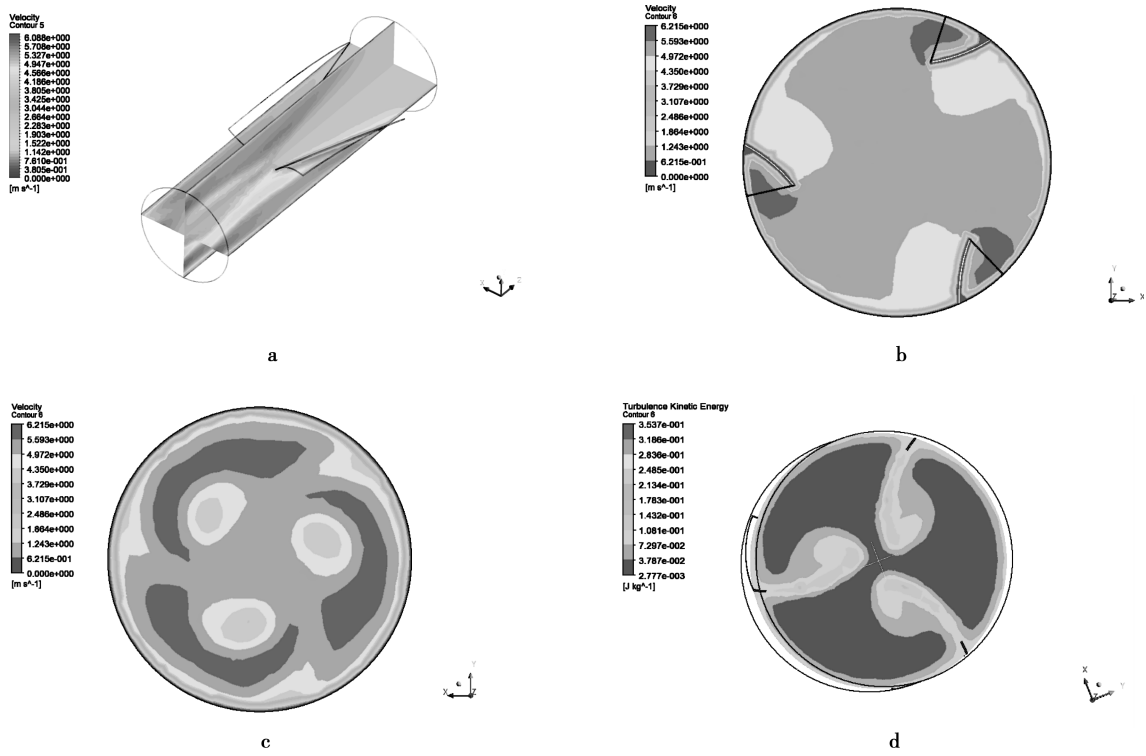


图 7 流体在混合器中速度分布

a-x-z 截面和 y-z 截面速度云图；b-叶片始端的速度云图；c-叶片末端的速度云图；d-叶片末端湍流动能图

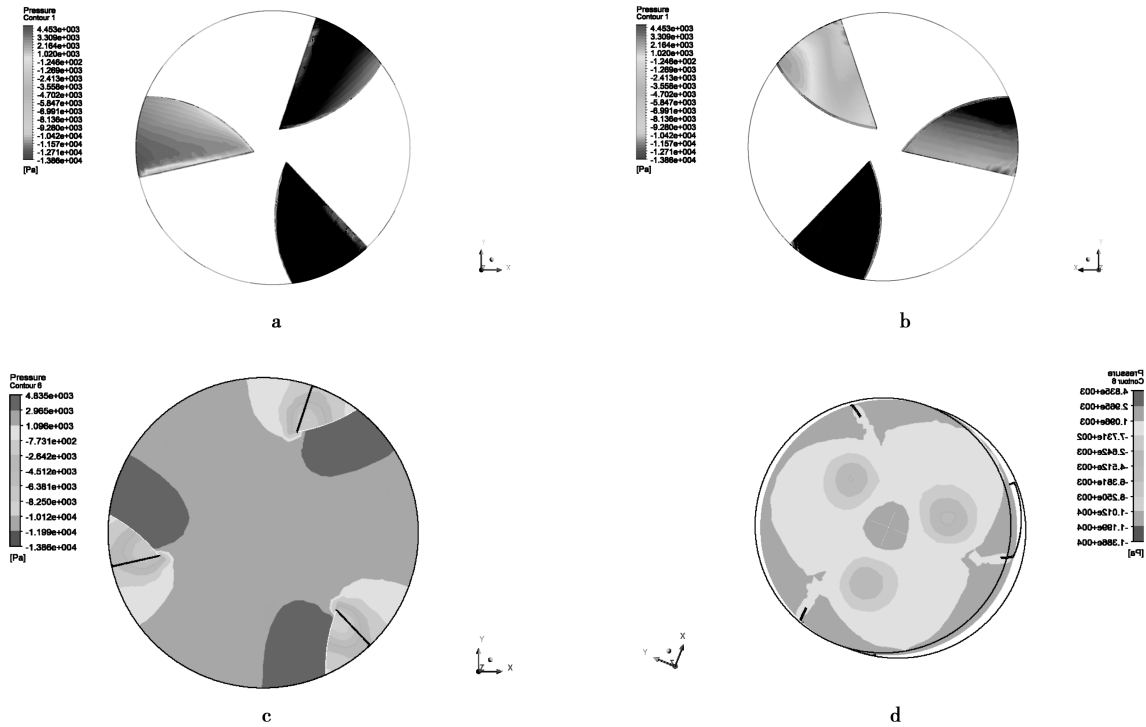


图 8 流体在静态混合器中的压力分布

a-入口方向叶片压力云图；b-出口方向叶片压力云图；c-叶片始端的压力截面；d-叶片末端的压力界面

(4) 轴向变化折线图

选取流场中的 8 条流线为参考基准如图 9 所示。为了便于观察静态混合器内部不同部位的变化

情况,分别象征性地选择了流场中心部位(line1)、靠近叶片部位(line2,line3)、叶片末尾部位(line4)、紧邻叶片部位(line5)、叶片中心部位(line6)和叶片

起始部位(line7,line8)进行数据的采样和观测。

由于静态混合器的入口方向为 z 轴负向,所以生成的变表格 x 轴负向为流体前进变化方向。

模拟速度、压力和湍流动能的变化折线图如图 10 所示,其中横轴为 $z(m)$ 且负向表示流体前进方向。

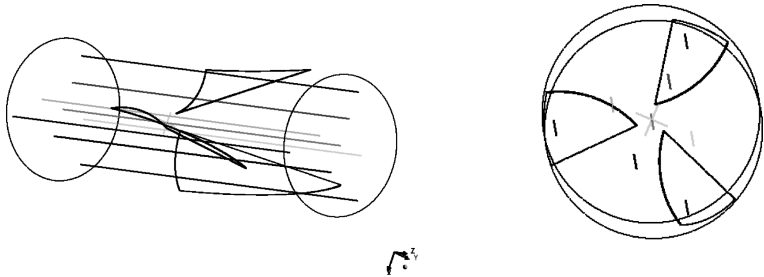


图 9 流场中选取的八条代表性流线

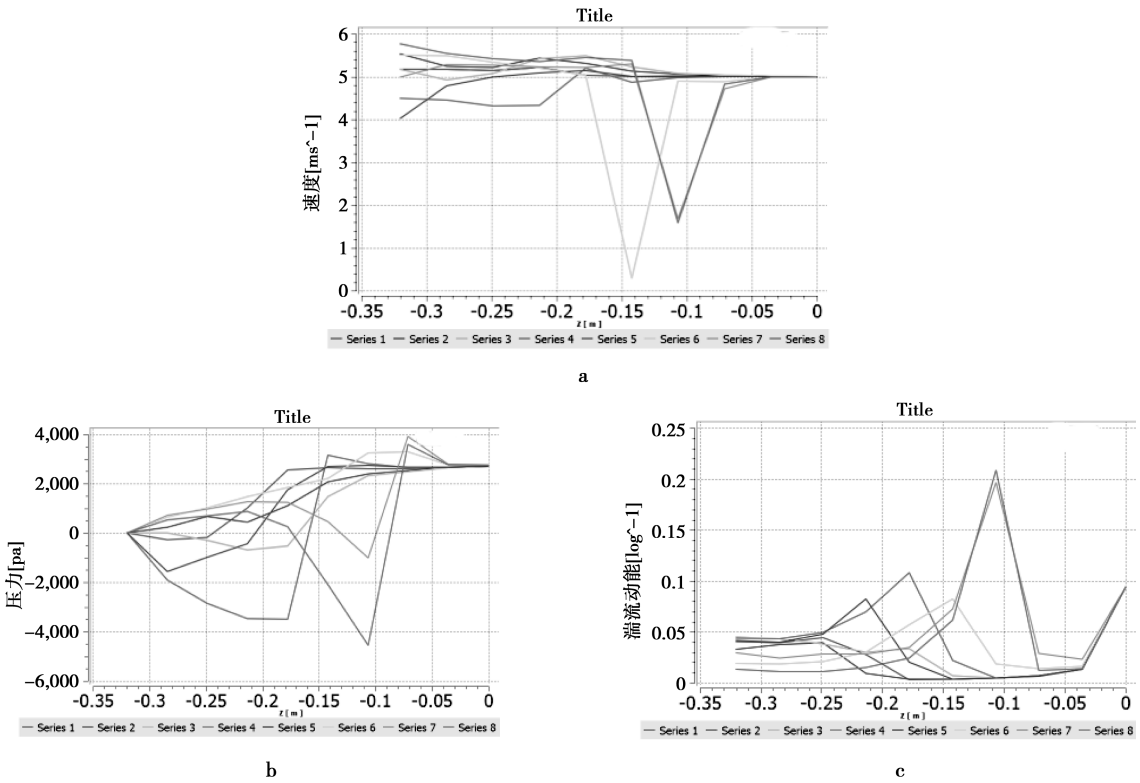


图 10 速度、压力和湍流动能变化折线

a-速度变化折线; b-压力变化折线; c-湍流动能变化折线

图 10-a 为选取的八条参考线所代表位置的速度变化情况。由图可见,作用在叶片上的的三条参考流线变化最大,其余没有直接作用在叶片上的参考线变化较小。变化最大的折流线显示的是作用在叶片末端的流场变化情况,较于其他位置变化明显。总体来看,整个流场各位置以相同的速度进入混合器,随着与混合器的叶片发生碰撞等直接作用,在叶片位置的流场变化明显,其他位置变化稍小;可是,随着后期流体在各位置的速度波动而发生的相互碰撞导致整个流场各位置处的速度均有明显变化,进

而在后端使流体发生混合。
图 10-b 为选取的八条参考线所代表位置的压强变化情况。由图可见,整个流场各位置先以相同压力进入后,直接作用在叶片末端的位置处流场压力变化最大,其余位置的压力皆有明显程度的变化;作用在叶片附近位置处的流场压力先是突变进而缓慢变小,最后趋于相同。由此可以得知,流体的压力在叶片的作用下发生了强制性的变化,同一截面处的压力不同使得流体发生内部的挤压碰撞和混合。
图 10-c 为选取的八条参考线所代表位置的湍

流动能变化情况。由图可见,流场内首先接触并直接作用在叶片前端位置处的变化最明显,其余部位均有明显的湍流动能变化。由此可知,液体流场由于受到叶片的切割、分离、混合使得流体内部产生了湍流。

(5)综合分析

由以上内部流场数学模拟获得的图形和数据,可以直观地反映出,在三角形管壁叶片式静态混合器内流场不同位置以及整体上发生的速度、压力、湍流动能的变化。由以上分析可得,三角形管壁叶片式静态混合器内的叶片可以有效地把流体内的流场进行切割、分离和混合,并改变各位置处的速度大小和方向、压力大小、湍流情况,得以证明该新型静态混合器不仅结构简便,而且具有良好的混合效果。

3 实验验证

3.1 实验目的与装置

为了进一步验证本发明创造的“新型静态混合器”之效果,建立了如图 11 的实验装置。图 11 中 4 为被测静态混合器实验单元,每种混合器采用 2 个单元节。主要测量流体物料经过混合单元的压力降、流速变化与分布和挂浆情况。被测静态混合器单元采用两种,一种为本发明创造的混合器 2 个单元节;另外一种为标准型 Kenics 型静态混合器(见图 12)2 组混合单元元件^[8]。材料为有机玻璃,定制加工。其中小型中浓浆泵选型为 100XWJ50-32,流量 50m³/h,扬程 32m,转速 1450r/min,配套电机型号 Y160M-4/11。流量计选为 XS-LDC 纸浆流量计,流速范围 0.2~8m/s。

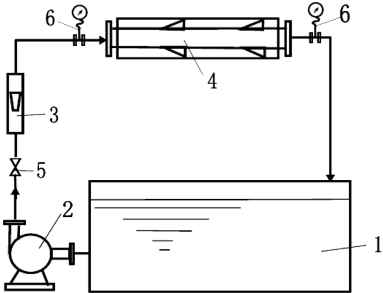


图 11 静态混合器效果实验装置示意图

1-不锈钢水箱;2-小型中浓浆泵;3-流量计;4-混合器;

5-控制阀;6-压力表

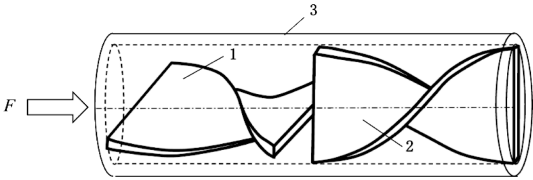


图 12 标准型 Kenics 型静态混合器结构原理图

1-水平叶片;2-垂直叶片;3-混合器管壁

3.2 实验方法

物料采用已打浆过的针叶木漂白浆料。分别测定清水(0%)、0.2%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%八种条件下的流体物料经过两种混合器单元的压力降、流速变化分布和挂浆情况。纸浆泵扬程为 32m。

压力降的测定依靠混合器单元两侧的压力表读数;流速分布的测定采用实验室用高速摄像机(Phantom V611,12 位 SR-CMOS 图像传感器,分辨率 1280×800,速度 6242 帧/秒),各种情况都加入微量的染色纤维;挂浆情况的测定采用流经 20min 后拆卸后竖起再观察分析。

3.3 实验效果分析

(1)两种混合器的压力降对比

根据不同浆料浓度下两种混合器在混合前后的压降变化实验数据绘制成的曲线见图 13。

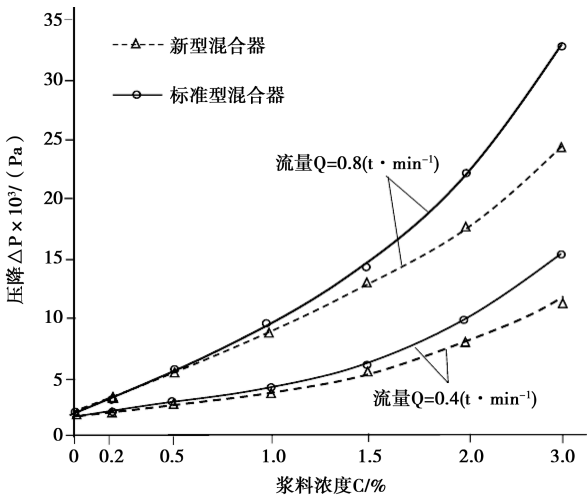


图 13 不同浆料浓度下两种混合器混合前后压降变化曲线

根据清水(0%)和 0.2%、0.5%浆料浓度时,两种混合器压力降基本一致;由图 13,浓度超过 0.5%时,标准型混合器压力降逐渐明显增大(呈正指数上升,判断纸浆显现非牛顿流体特性);当达到 3%时,本发明创造混合器压力降比标准型低 26%。

(2) 两种混合器的流速变化与分布对比

清水(0%)和 0.2% 浆料浓度时,标准型混合器流速变化快、且局部湍流(小涡流)范围大;而本发明创造混合器流速变化过渡相对平稳。浓度超过 0.5% 时,标准型混合器速变化逐渐明显减小,局部湍流(小涡流)范围明显收敛,但在叶片平直板口入口处使浆料流动的受阻明显增大;当浓度大于 2% 时,两种混合器混合流速变化相当;本发明创造混合器流速变化过渡相对平稳,浆料流动的阻力极小,且使浆料流旋转作用更好。

(3) 两种混合器的挂浆情况对比

清水(0%)和 0.2% 浆料浓度时,标准型混合器基本不挂浆,而本发明创造混合器不挂浆。浓度超过 0.5% 时,标准型混合器挂浆越来越明显增加,浆浓达 3% 挂浆十分明显;本发明创造未出现挂浆。

(4) 两种混合器的混合效率对比

从高速摄像机获得的彩色浆料纤维微观分布图 and 数据分析可知,两种混合器的混合效率(果)对比基本相当。

(5) 对某些高分子化合物的剪切破坏性比较

众所周知,造纸过程常用助留剂的类型(单元和二元系统)是以高聚物为主。常用的定着剂为聚胺(Polyamine)、聚二烯丙基二甲基氯化铵(Polydadmac)、聚丙烯酰胺类和聚乙烯亚胺(Polyethylenimine),因化学絮凝所产生的絮团,极易受剪切力破坏。而纸机上浆系统中产生剪切力最大的设备是冲浆泵和压力筛,为了避免强剪切力破坏絮团,通常使用助留剂时需要把至少一个化学品加在压力筛之后,而不能把所有的助留剂产品加在压力筛前。

本文涉及到静态混合器混合元件——叶片,通过实验现象明确表明了标准型静态混合器运行一段时间后有明显挂浆现象,三角形管壁叶片式新型静态混合器不挂浆。根据上段所述的常识,而“混合元件叶片的挂浆”即意味着对某些高分子造纸化学器产生“剪切作用”,特别是浆浓较高时,所以本新型混合器不易产生对某些高分子化合物的剪切破坏作用。

5 结 论

为满足造纸生产过程越来越多的通过静态混合器添加各类化学品的发展要求,同时为克服传统各种静态混合器的挂浆、破坏某些高分子化学品结构、混合器结构复杂和易堵塞不易清理等不足,通过本文的研究得出以下结论:

(1) 三角形管壁叶片式静态混合器是一种创新型静态混合器,内部构件特征为:混合叶片是直接由制作混合器筒体所用的管材切割形成的三角形管壁叶片,三片三角形管壁叶片呈 120° 在内壁上均布。如果混合器单管筒直径较大,或者在单元节内希望对流体物料分隔和旋转程度更进一步提升,则可再在管内壁的三个叶片两两中间加焊三个小三角形叶片。

(2) 通过 CFD 软件技术对该新型混合器进行流体力学的流场数值模拟表明,混合器基本单元节内能够实现被混合流体物料的“逐渐分隔、旋转、汇合”的变化,从而达到有效的均匀混合目的。

(3) 通过实验证明,在混合压力降(能耗)方面,当混合浆料浓度低于 0.5% 时,本发明新型混合器与 kenic 标准型静态混合器比相当;当浓度大于 0.5% 时,标准型逐渐增加相对更快;当达到 3% 时,本发明创造混合器压力降比标准型低 26%。在混合流速变化方面,浆料浓度 0.2% 小于时,标准型混合器流速变化快;当浓度大于 2% 时,两种混合器混合流速变化相当;总体上,本发明创造混合器流速变化过渡相对平稳,浆料流动的阻力极小,且使浆料流旋转作用更好。在混合过程挂浆方面,浆料浓度小于 0.2% 时,标准型混合器基本不挂浆;浓度超过 0.5% 时,标准型混合器挂浆越来越明显增加,浆浓达 3% 挂浆十分明显;本发明创造混合器未出现挂浆。

所以,三角形管壁叶片式静态混合器不仅具有良好的混合效果,不易挂浆和剪切高分子化合物以及流阻小,并且方便制造,叶片成本低廉,便于更换和维修。

参 考 文 献

[1] 沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理[M]. 北京:中国

- 轻工业出版社, 1999.
- [2] 光华. 造纸化学品[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [3] 陈根荣. 全球制浆造纸化学品工业发展现状与趋势[J]. 造纸化学品, 2010, 22(5): 3-12.
- [4] 惠仁, 立新, 等. 造纸化学品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] Rauline D, Tanguy P A, Le Blévec J M, et al. Numerical investigation of the performance of several static mixers[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1998, 76(3): 527-535.
- [6] Rahmani R K, Keith T G, Ayasoufi A. Three-dimensional numerical simulation and performance study of an industrial helical static mixer[J]. Journal of Fluids Engineering, 2005, 127(3): 467-483.
- [7] Hobbs D M, Muzzio F J. The Kenics static mixer: a three-dimensional chaotic flow[J]. Chemical Engineering Journal, 1997, 67(3): 153-166.
- [8] Han E. H. Meijer, Patrick D. Anderson, Mrityunjay K. Singh, Static mixer comprising a static mixing element, method of mixing a fluid in a conduit and a formula for designing such a static mixing element: US, 12/998, 876[p].2012.
- [9] Robert S. Belser, John R. Tark, Charles A. Hall, James W. Schmitkons, Method and apparatus for producing closed cell foam: US, 1995/012392[p].1996.
- [10] Brian J. Gallagher, Christopher J. LaRiviere, Maurice P. Bedard, Medium consistency liquid mixture: US, 08/792, 548[p].1999.
- [11] Thomas R. Delcourt, Varying annular fluidization zone for increased mixing efficiency in a medium consistency mixer: EP, 19930905978[p].1998.
- [12] Ludwig Schmidmaier, Wolfgang Harttig, Ludwig Schmidmaier, Wolfgang Harttig, Device for producing bored piles: US, 10/642, 568[p].2006.
- [13] David L. Carver, Mixer apparatus: US, 07/133, 073[p].1989.
- [14] L. Tony King, Rotary mixer: US, 07/084, 839[p].1989.
- [15] J. Robert Prough, Louis O. Torregrossa, Medium consistency mixer rotor and stator construction: US, 06/607, 309[p].1986.
- [16] Gerhard Schwing, Udo Pindras, Mixer for viscous materials, for example for filter cake, pulp or the like: US, 06/098, 824[p].1982.
- [17] Wolfgang Schulz-Hanke, Petra Jakobstroeer, Static mixer: US, 11/063, 958[p].2009.
- [18] Frank Herbstritt, Coaxial compact static mixer and use thereof: US, 13/201, 349[p].2014.
- [19] 汤裕浩, The static mixer unit: CN, ZL201520141746[p].2015.
- [20] 王宗勇, 孟辉波, 张春梅, 等. Intra-tube concentric double-helix static mixer: CN, ZL201420073072[p].2014.
- [21] John Scahill, Catalytic static mixing reactor: US, 13/613, 555[p].2014.
- [22] Young Jin Cho, Ji Woong Park, Static mixer for mixing urea aqueous solution and engine exhaust gas: US, 13/808, 759[p].2013.
- [23] 倪新宇, Unit combined static mixer: CN, 95240789[p].1996.
- [24] Mickaili-Huber E S, Bertrand F, Tanguy P, et al. Numerical simulations of mixing in an SMRX static mixer[J]. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 1996, 63(2): 117-126.
- [25] Visser J E, Rozendal P F, Hoogstraten H W, et al. Three-dimensional numerical simulation of flow and heat transfer in the Sulzer SMX static mixer[J]. Chemical engineering science, 1999, 54(13): 2491-2500.
- [26] Hobbs D M, Swanson P D, Muzzio F J. Numerical characterization of low Reynolds number flow in the Kenics static mixer[J]. Chemical engineering science, 1998, 53(8): 1565-1584.
- [27] 徐鹏博. 基于 Fluent 的多流道螺旋静态混合器数值分析[J]. 企业技术开发: 中旬刊, 2015, 34(10): 6-7.
- [28] 窦靖, 张放, 沙九龙, 等. 立式水力碎浆机内部浆料流场数值模拟及其新型槽体结构的研究(二)[J]. 中国造纸学报, 2016(3): 22-29.
- [29] 窦靖, 张放, 沙九龙, 等. 立式水力碎浆机内部浆料流场数值模拟及其新型槽体结构的研究(一)[J]. 中国造纸学报, 2016(2): 34-42.
- [30] 叶旭东, 王小芳, 毕龙. 基于 FLUENT 的 SK 型静态混合器的数值模拟[J]. 现代制造工程, 2006(3): 74-75.
- [31] 赵建华, 黄次浩, 郑学岭. 静态混合器气液两相流压降的数值模拟及实验研究[J]. 精细化工, 2003, 20(5): 317-320.

- [32] 孟辉波, 吴剑华, 禹言芳, 等. 新型静态混合器湍流特性数值模拟[J]. 化学工程, 2008, 36(5): 20-23.
- [33] 王泽斌, 宋涛, 张春梅. SV 型静态混合器数值模拟湍流模型选择[J]. 当代化工, 2016, 45(1): 166-168.
- [34] 陈奇峰, 陈克复, 杨仁党, 等. 基于 CFD 的中浓纸浆悬浮液在变径管内流动的数值模拟[J]. 中国造纸学报, 2004, 19(2): 96-98.
- [35] 赵建华, 黄次浩. SMV 静态混合器的数值模拟[J]. 海军工程大学学报, 2002, 14(6): 59-62.
- [36] 龚斌, 包忠平, 张春梅, 等. 混合元件数对 SK 型静态混合器流场特性的影响[J]. 化工学报, 2009, 60(8): 1974-1980.
- [37] 皮成忠, 张放, 李金苗, 曹云峰. 三角形管壁叶片式静态

- 混合器: 中国, ZL201610136778[p]. 2016.
- [38] 张元生. 螺旋板式静态混合器在造纸工业中的应用及系列产品设计介绍[J]. 轻工机械, 1986(2): 4-8.
- [39] 徐嵘. 废纸浆生产线胶黏物的有效监控提高脱墨效率的研究[D]. 华南理工大学, 2016.
- [40] 刘凡林. 涂布白板纸表面强度增强剂[J]. 造纸化学品, 1995(1): 22-23.
- [41] 刘传富, 孙润仓, 叶君. 纤维素类吸附剂的研究进展[J]. 中国造纸学报, 2005, 20(2): 207-210.
- [42] 恒存阳. SX 纸张增强剂[J]. 精细与专用化学品, 1985(10).
- [43] 杨扬. 助留剂在抄纸浆料中作用机理的研究综述(I)[J]. 造纸化学品, 2013, 25(1): 59-66.

· 文摘 ·

“SCI 崇拜”为什么破除不了

原创: 熊丙奇, 来源: 光明日报

“SCI(科学引文索引)崇拜”,在我国学术界已经是个老问题了。早在 10 年前,就有院士、专家炮轰“SCI 崇拜”,认为这种看重论文发表数、引用数、影响因子的“SCI 崇拜”,误导科研工作者,催生学术不端。然而,10 年之后,“SCI 崇拜”现象并未得到有效缓解,反而愈演愈烈。当前,我国教育界、科技界正在推进破除“四唯”,其中就包括破除“唯论文”。如果不能改革评价机制,可能 10 年、20 年,甚至更长时间以后,“SCI 崇拜”还是破除不了,对科学研究的负面影响会更深。

破除“SCI 崇拜”,与基础教育破除“状元崇拜”一样,都会遭遇普遍的质疑:不用论文、分数评价人才,其他指标公平、公正吗?换言之,以论文发表数、论文发表的期刊档次来评价学者,和用考试成绩评价学生一样,会给公众可见的公平。如果不用可量化的论文指标,而在考核、评职称时引入“软性”指标,谁能保证评价不被人情因素利用?这也是舆论一边质疑“论文至上”“分数至上”,一边又力挺“唯论文”评价、“唯分数”评价的尴尬现状。假如不能找到破局的办法,那么这一纠结的状态就会持续下去。在谈到“SCI 崇拜”时,大家纷纷质疑“唯论文”评价导致学术急功近利,而要建立新的评价体系时,

又质疑离开量化评价会滋生“权学交易”。显然,突破点在建立具有公信力的新的评价体系,而建立这一评价体系,关键在于推进行政权与教育权、学术权分离,让行政评价退出,实行专业评价。在缺乏专业评价能力的情况下,量化评价就是不得已而为之的方式。看论文的发表情况是十分简单的,谁发的论文多谁就厉害,复杂一点的不过就是按影响因子进行加权,这道算术题哪怕初中毕业生也会做。而看论文的创新价值,则需要专业同行评价,针对论文的本身,哪怕论文没有发表,或者发表的期刊影响因子不高,但有价值,也会得到高的学术评价。我国对学者的评价,选择的是看论文发表,这是出现“SCI 崇拜”的根本原因。所以,破除“SCI 崇拜”,必须推进学术评价去行政化。这要求高校、科研院所、医院等事业单位建立现代治理结构。2013 年,党的十八届三中全会通过《中共中央关于全面深化改革若干重大问题的决定》,提出要推动公办事业单位与主管部门理顺关系和去行政化,逐步取消学校、科研院所、医院等单位的行政级别。切实实施这一改革,才能告别学术评价的“SCI 崇拜”。

(作者:熊丙奇,系 21 世纪教育研究院副院长)

硅烷偶联剂对碳纤维纸基摩擦材料性能的影响

张国亮^{1,2} 龙柱^{1,2*}

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏 无锡,214122;

2. 江南大学纺织服装学院造纸研究室,江苏 无锡,214122)

摘 要 采用乙烯基三乙氧基硅烷(A151)和双-[γ -(三乙氧基硅基)丙基]四硫化物(Si69)对碳纤维表面进行改性处理,对改性前后三种纤维分别红外表征;采用芳纶浆粕、摩擦性能调节剂以及改性前后的碳纤维混合来抄造纸基摩擦材料原纸,多层复合制备纸基摩擦材料;探究不同偶联剂对纤维表面改性处理对纸基摩擦材料性能的影响。结果表面,改性后的碳纤维表面官能团增加,纤维表面结合力增大,摩擦磨损性能提高。Si69 改性后的纸基摩擦材料力学性能和摩擦磨损性能都优于 A151 改性后的纸基摩擦材料。

关键词 硅烷偶联剂;碳纤维改性;纸基摩擦材料;摩擦磨损性能

纸基摩擦材料主要由纤维、黏结剂、填料、具有摩擦性能的调节剂等组成,通常采用造纸的工艺制备成形,再浸渍树脂,经热压固化后黏贴在钢板上制成成品^[1]。因其具有生产成本低、动摩擦因数稳定、动/静摩擦因数比接近 1、贴合性能平稳、磨损率低、使用寿命长、噪音小及可保护对偶材料等优点,已经发展成为一类越来越重要的、逐渐替代树脂基和金属基摩擦材料的湿式摩擦材料,广泛应用于重载车辆、工程机械、农用机械等湿式成型的离合器、自动变速器及制动装置中^[2]。

碳纤维(CF)具有比强度高、耐磨损、耐疲劳、热膨胀系数小以及自润滑性能好等特点,常作为增强纤维用于提高复合材料的摩擦学性能^[3]。但是,碳纤维表面光滑,缺少活性基团、反应活性低、惰性强使其无法与聚合物基团形成强的界面结合,导致无法高效的改善树脂基复合材料的性能^[4],因此需要进行表面处理。费杰^[5]等将碳纤维、Kevlar 纤维和纤维素纤维混合制备出碳纤维增强的纸基摩擦材料,对摩擦性能进行了研究,结果表明随着制动次数的增加,磨损表面粗糙度大幅度降低,材料磨损过程经历了从“跑合磨损”到“稳定磨损”的转变。朱艳吉^[6]等采用十八烷基磷酸酯对碳纤维表面进行了组装改性,制备的组装改性碳纤维增强复合材料磨

损率表现出先降低后升高的趋势,耐磨性能明显提高。鲁张祥^[7]等研究了不同比例的碳纤维和玻璃纤维对树脂基摩擦材料的摩擦学性能,结果表明:当玻璃纤维和碳纤维质量分数分别为 8%、9%时,摩擦材料表现为最好的摩擦学性能,磨损机制主要为黏着磨损。

本文采用双-[γ -(三乙氧基硅基)丙基]四硫化物和乙烯基三乙氧基硅烷对 PAN 基碳纤维进行表面处理,并将处理后的碳纤维采用湿法成形和平板硫化方法制备纸基摩擦材料;对改性前后的碳纤维进行了表面形貌和官能团及表面活性表征,分析了对应纸基摩擦材料力学性能及摩擦学性能。

1 实验部分

1.1 实验材料及测试仪器

实验材料: 乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO, A151), 双-[γ -(三乙氧基硅基)丙基]四硫化物(TESPT, Si69), 南京品宁偶联剂有限公司; PAN 基短切纤维(T700, 12K, 6mm), 日本东丽株式会社; 芳纶 1414 浆粕, 美国杜邦公司; 纳米二氧化硅(SiO_2 , 粒径 40nm), 氧化铝(Al_2O_3 , 粒径 50 μm), 石墨(粒径 60 μm), 硅藻土(粒径 10 μm)和碳酸钙(CaCO_3 ,

粒径 $10\mu\text{m}$) 均为市售分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司; 溶剂为浓硝酸(HNO_3), 无水乙醇, N,N -二甲基乙酰胺(DMA) 均为分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司。

测试仪器: Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 有限公司; SX-A 型压缩回弹试验机, 西安明克斯检测设备有限公司; MM1000-II 型湿式惯量摩擦性能试验机, 西安顺通机电应用技术研究。

1.2 实验方法

1.2.1 硅烷偶联剂改性 PAN 基碳纤维

将短切 PAN 基碳纤维加入到盛有 200 mL 丙酮的索氏提取器中 50°C 回流 48 h, 回流结束, 去离子水清洗干净, 置于烘箱 90°C 干燥。目的是除去碳纤维表面的上胶剂和杂质, 提高纤维比表面积和活性表面能。

然后, 用 65% 浓硝酸对 CF 进行预处理, 80°C 水浴中处理 90min, 去离子水清洗三次。称取 70ml 无水乙醇、20ml 偶联剂和 10ml 去离子水, 常温下混合搅拌 30min。将预处理完的短切 CF 分别置于配好的乙烯基三乙氧基硅烷、双- $[\gamma-(\text{三乙氧基硅基})\text{丙基}]$ 四硫化物中处理 3h, 温度 80°C , 清洗干燥, 备用。图 1 为硅烷偶联剂改性 PAN 基碳纤维机理图。

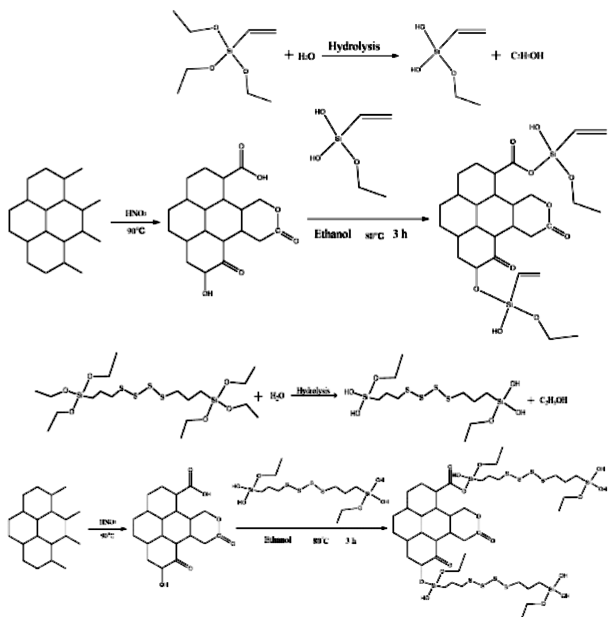


图 1 硅烷偶联剂改性 PAN 基碳纤维机理图

1.2.2 硅烷偶联剂改性碳纤维纸基摩擦材料的制备

采用湿法造纸工艺, 将增强纤维、摩擦性能调节剂、填料和水按照一定比例混合分散均匀, 抄造定量为 $100\text{g}/\text{m}^2$ 的摩擦材料坯体, 浸渍浓度为 20% 的 PI 树脂 30s, 干燥后于温度 240°C , 压力 10MPa, 时间 5min 下热压成型。按照 GB/T 13826—2008 制备纸基摩擦材料试样。图 2 为制备的纸基摩擦材料试样。

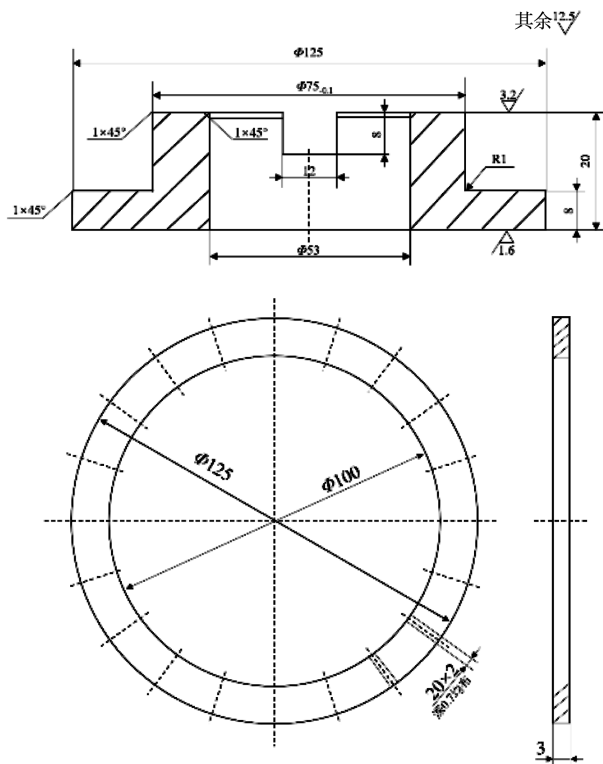


图 2 摩擦试样结构图

1.3 表征

1.3.1 偶联剂改性碳纤维红外表征

使用 FTIR 测定改性 CF 化学结构, 扫描波数范围为 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 16 次。

1.3.2 纸基摩擦材料孔隙率表征

将试样材料裁为长 80 mm、宽 60 mm 的试样(5 个), 按照 GB/T 13826—2008 试验步骤测试, 计算结果按照以下公式计算:

$$p = \frac{G_3 - G_1}{G_3 - G_2} \times 100 \quad (1)$$

其中: p 为孔隙率, 单位为%; G_1 为干燥试样的质量, 单位为 g; G_2 为饱油试样在油中的质量, 单位

为 g ; G_3 为擦拭表面吸附油试样的质量, 单位为 g 。

1.3.3 纸基摩擦材料压缩回弹性能表征

采用 SX-A 型压缩回弹试验机对纸基摩擦材料进行压缩回弹性能的测量。将纸基摩擦材料试样放砧座中心, 施加 10N 初荷载, 保持 15s, 记录初载荷下试样的厚度 P , 立即以慢匀速方式施加主荷载, 在 10s 内达到规定的总荷载 2.5MPa, 保持总荷载 60s, 记录此时试样厚度 M , 立即去掉主荷载, 保持 60s 后, 测量在 10N 初荷载下的厚度, 即为回弹厚度 R 。纸基摩擦材料的压缩率和回弹率按照以下公式计算。

$$\text{压缩率} = \frac{P-M}{P} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{回弹率} = \frac{R-M}{P-M} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

P —初荷载下的纸基摩擦试样厚度 (mm);

M —总荷载下的纸基摩擦试样厚度 (mm);

R —纸基摩擦试样的回弹厚度 (mm)。

1.3.4 纸基摩擦材料摩擦磨损性能表征

采用 MM1000-II 型湿式惯量摩擦性能试验机测试样品的摩擦磨损性能。实验条件为: 比压分别为 0.5、1.0、2.0MPa, 转速为 2000r/min, 配置转动惯量为 $0.1\text{kg} \cdot \text{m}^2$, 实验用油为 N32, 温度 80°C , 流量 $3\text{mL}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$, 对偶材料为 45 钢 [(25~35)HRC], 表面粗糙度 R_a 为 $1.6\mu\text{m}$ 。将制备好的试样浸泡在实验油中 12h 后装在试验机上, 在 900r/min 转速以下, 比压 1.0MPa, 油温 95°C 下磨合, 使试样磨合面积达表观接触面积 80%, 完成磨合。

静摩擦系数按照以下公式计算:

$$\mu_j = \frac{M_j}{F \cdot R_{cp}} \quad (4)$$

$$R_{cp} = \frac{2(R_1^3 - R_2^3)}{3(R_1^2 - R_2^2)} \quad (5)$$

其中: μ_j 为静摩擦系数; M_j 摩擦副打滑时的最大摩擦力矩, 单位为 $\text{N} \cdot \text{cm}$; F 为作用于摩擦副端面的载荷, 单位为 N ; R_{cp} 为试样摩擦面的有效面积, 单位为 cm 。

动摩擦系数按照以下公式计算:

$$\mu_d = \frac{M_d}{F \cdot R_{cp}} \quad (6)$$

其中: μ_d 为动摩擦系数; M_d 为平均动摩擦力矩, 单位为 $\text{N} \cdot \text{cm}$ 。

在转速 2000r/min, 比压 1.0MPa 条件下, 进行 200 次制动离合实验测试磨损率。计算公式如下:

$$V = A \cdot \Delta h / n \times \frac{1}{2} I_0 \omega^2 \quad (7)$$

其中: V 为磨损率, 单位为 cm^3/J ; A 为试样表观接触面积, 单位为 cm^2 ; Δh 为摩擦前后厚度差, 单位为 cm ; n 为制动离合次数; I_0 试验机总惯量, 单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^2$; ω 为制动初角速度, 单位为 rad/s 。

$$I_0 = I_1 + I_2 \quad (8)$$

其中: I_1 为试验机主轴惯量, $I_1 = 0.0294$; I_2 为试验机配置惯量。

2 结果与讨论

2.1 红外

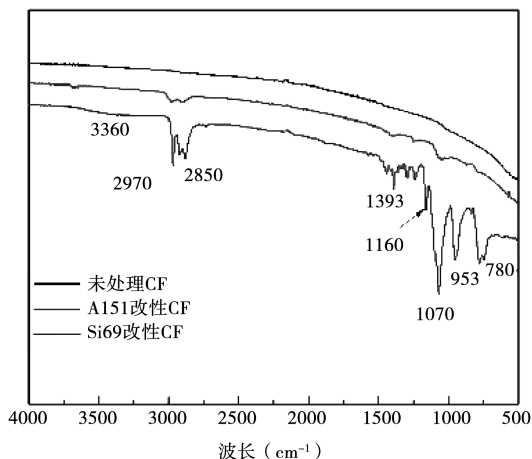


图3 未处理的CF、A151改性CF和Si69改性CF的FTIR光谱

图3为CF改性前后的FTIR谱图。由图可知, 未处理CF谱图光滑, 不存在任何基团, 表明表面活性差。A151-CF样品红外光谱上基团较少而峰的强度较弱, 在 2970 cm^{-1} 、 1393 cm^{-1} 处存在微弱的 CH_3O -基团的对称伸缩振动吸收峰和反对称弯曲振动吸收峰, 在 1070 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 分对称伸缩振动峰。Si69-CF试样在 3360 cm^{-1} 处宽泛的峰游离-OH的反对称伸缩振动峰, 在 2970 cm^{-1} 、 1393 cm^{-1} 各出现了一个特征吸收峰, 分别为 CH_3O -对称伸缩振动吸收峰和反对称弯曲振动的特征峰。1160 cm^{-1} 为 Si-O-C 的伸缩振动峰, 1070 cm^{-1} 处强的吸

收带为 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰,953 cm^{-1} 是 Si-OH 的伸缩振动峰,这表明 Si69 跟氧化碳纤维表面的基团发生缩合反应生成化学键,使其成功的接枝到 CF 表面。同时,Si-O-C 的出现说明了偶联剂的羟基跟碳纤维的羟基反应,同时也证明了硅烷偶联剂本身会相互反应生成链。

2.2 孔隙率

材料的孔隙率是一项重要的指标,根据分子黏着理论和机械嵌合理论,摩擦材料与转动的对偶盘接触时所产生的摩擦阻力来自表面接触区所产生的黏着阻力,以及由于表面凹凸不平而产生的机械变形阻力。孔隙率的大小直接影响摩擦材料的稳定性与使用寿命,一方面通过影响润滑油在摩擦材料中的流动状态,减少摩擦材料的热磨损;另一方面影响摩擦材料表面的润滑状态,进而影响摩擦材料的摩擦系数及其稳定性^[8]。表 1 为不同纸基摩擦试剂的孔隙率。从表 1 可以看出,CF 经过改性处理的摩擦试样孔隙率变小,Si69 改性 CF 摩擦试样的孔隙率比未改性处理摩擦试样下降了 20.2%,试样更为密实。而未处理的 CF 摩擦试样由于纤维表面光滑,材料致密性差,表面粗糙,孔洞的数量和尺寸大,树脂不能有效的填充在纤维、填料之间的空隙,造成各组分之间的结合力弱。经摩擦后,大量的组分脱离、裸露在表面。经过改性处理后的试样,PI 树脂填充良好。

表 1 摩擦试样孔隙率

样品	未处理 CF	A151 改性 CF	Si69 改性 CF
孔隙率 (%)	54.1	45.3	33.9

2.3 压缩回弹性能

纸基摩擦材料工作时,受到对偶件的压力发生变形,孔隙中润滑油被挤到表面形成润滑油膜,当摩擦材料与摩擦对偶件分离时,纸基摩擦材料重新回弹,恢复原有的孔隙并将润滑油重新吸入孔隙^[8]。图 4 为 CF 增强纸基摩擦材料的压缩回弹性能。由图 4 可知,A151-CF 纸基摩擦材料的压缩率为 12%,回弹率为 63%,而 Si69-CF 纸基摩擦材料压缩率为 10%,回弹率为 67%。由表 1 可知,Si69-CF 纸基摩擦材料孔隙中填充了更多的树脂,孔壁刚度和塌陷强度增加,同时减小了材料的压缩率,增大回弹率,所以导致材料孔隙率下降的。

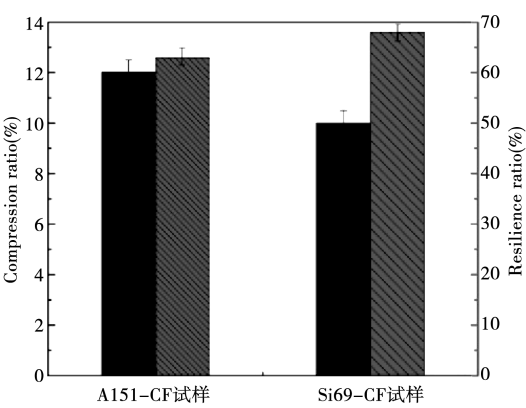


图 4 偶联剂改性碳纤维纸基摩擦材料压缩回弹性能图

2.4 摩擦磨损性能

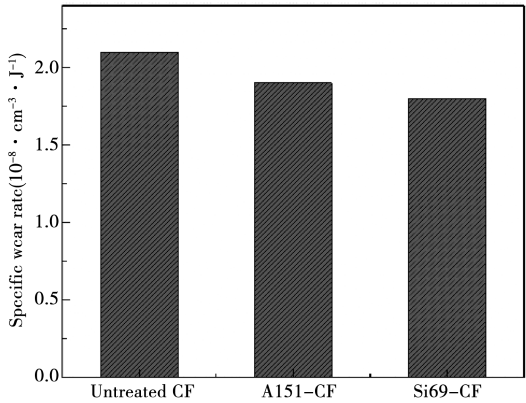


图 5 未处理 CF、A151-CF 和 Si69-CF 试样的磨损率

图 5 为不同试样的磨损率。从图中可以看出,摩擦材料的磨损量不同,其中未改性 CF 摩擦试样的磨损率最高,达到 $2.2 \times 10^{-8} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{J}^{-1}$,而磨损率最低的为 Si69 改性 CF 摩擦试样的 $1.8 \times 10^{-8} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{J}^{-1}$,下降了约 18.2%,说明对 CF 的改性对提高摩擦材料的耐磨损性能有很大的作用。摩擦材料摩擦学性能的提高跟表面状态有关,未改性摩擦试样在磨损后难以形成摩擦膜层,与磨损前形貌对比,其表面碳纤维大量断裂、脱粘甚至拔出,难以与树脂形成有效的结合,导致机体收到的载荷不能及时传导,容易发生基体压溃,造成其磨损量较大。A151 改性 CF 摩擦试样中碳纤维与树脂基体的结合状态明显好于为改性处理的摩擦试样,碳纤维树脂能够较为紧密结合,但磨损后形貌仍发现部分纤维断裂、脱粘的现象,基体中也存在较多的孔隙。Si69 改性 CF 摩擦试样磨损后的形貌则显示出较少的孔隙结构和较为完整的摩擦膜层,可以为摩擦过程提供稳定且持续的润滑油膜,保证滑动摩擦过程中的顺畅性,这

是其具有较好制动稳定性和较低磨损率的原因之一^[9]。

动摩擦系数反应了湿式(纸基)摩擦材料的传扭能力和制动效率,其值大小受摩擦副材质、载荷、表面粗糙度和温度等因素的影响。图 6 为 2000r/min 下不同制动压力下不同试样的动摩擦系数。从图中可以看出,在相同压力下,动摩擦系数随着转数的增加而增大,其中波动幅度最大的为 2.0MPa 压力下的 A151-CF 摩擦试样,波动幅度最小的是 1.0MPa 压力下的 Si69-CF 摩擦试样。试样的动摩擦系数在连续循环制动下的变化可分为两个阶段:第一阶段是 0~300 次,在这个阶段主要是大量的粗

糙峰在对偶盘的连续加压下产生了磨损变形,改变了摩擦材料的表面形貌,使材料与对偶盘之间的接触面积增加,进而对偶盘对摩擦材料的剪切力就会逐渐增加,材料的动摩擦系数就会增加;第二阶段,摩擦材料的表面形貌达到了一种动态平衡的状态,被磨平的粗糙峰逐渐地减少,材料与对偶盘之间的真实接触面积将不再增加,这是它们之间的剪切力处于稳定状态,所以摩擦材料的动摩擦系数的波动就会趋于稳定^[12]。通过对比静摩擦系数,Si69-CF 摩擦试样在 1.0MPa 压力下摩擦性能最为稳定,动/静系数摩擦比为 0.982,最接近 1,同时摩擦磨损性能最好。

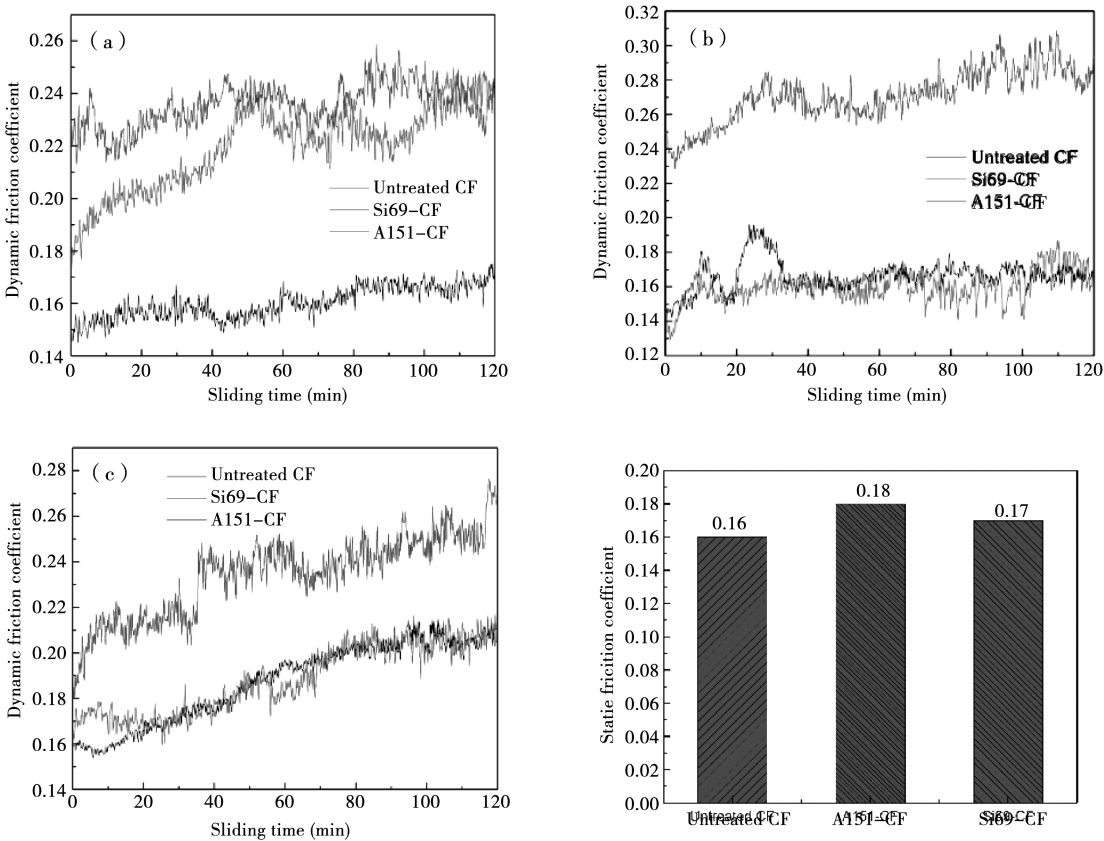


图 6 未处理 CF、A151-CF 和 Si69-CF 试样的动摩擦系数 [0.5 MPa, (b) 1.0 MPa, (c) 2.0 MPa] 和静摩擦系数

3 结论

(1)通过 FTIR 观察发现,Si69 改性 CF 表面基团最多,其次 A151-CF。这表明改性处理提高了纤维表面活性,增强了界面结合,改善了树脂基复合材

料的性能。

(2)碳纤维的改性处理,提高了纸基摩擦材料摩擦磨损性能。在定速 2000r/min 下不同制动压力下,1.0MPa Si69 改性 CF 增强聚酰亚胺纸基摩擦材料动摩擦系数最稳定,动/静摩擦系数比为 0.982,磨损率为 $1.8 \times 10^{-8} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{J}^{-1}$,下降了约 18.2%,其

摩擦学性能最好。

参 考 文 献

- [1] 胡文静, 陆赵情, 谢璠. 摩擦材料及纸基摩擦材料的研究进展[J]. 造纸科学与技术, 2017(03): 40-43.
- [2] 王贝贝, 陆赵情, 陈杰. 纸基摩擦材料摩擦磨损性能的研究[J]. 中国造纸, 2015, 34(3).
- [3] 杨长城, 俞娟, 王晓东, 等. 不同方法表面改性碳纤维增强热塑性聚酰亚胺复合材料的摩擦磨损性能[J]. 机械工程材料, 2012, 36(1): 90-93.
- [4] 董凤霞, 侯国梁, 刘亮, 等. 稀土改性对碳纤维增强聚酰亚胺复合材料在不同温度下摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(2): 148-154.

- [5] 费杰, 李贺军, 付业伟, 等. 碳纤维增强纸基摩擦材料磨损机理研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(6): 540-545.
- [6] 朱艳吉, 陈晶, 姜丽丽, 等. 组装改性碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的摩擦学性能[J]. 润滑与密封, 2015(8): 61-65.
- [7] 鲁张祥, 崔功军, 任剑. 玻璃和碳纤维含量对树脂基摩擦材料摩擦学性能的影响[J]. 润滑与密封, 2018, 43(1): 76-80.
- [8] 朱文婷, 王晓芳, 姜娟, 等. 孔隙率对树脂基摩擦材料性能的影响[J]. 润滑与密封, 2016, 41(6): 59-64.
- [9] 罗威. 湿化学改性碳纤维增强湿式摩擦材料摩擦学性能研究[D]. 2016.

(上接第 33 页)

- [6] Liang F, Fang G, Jiao J, et al. The Use of Twin Screw Extruder Instead of Model Screw Device During Bamboo Chemo-mechanical Pulping[J]. BioResources, 2018, 13(2): 2487-2498.
- [7] 施英乔, 丁来保, 盘爱享, 等. 竹浆废水污染特征及其处理[J]. 造纸科学与技术, 2015, 4: 81-85.
- [8] 杨晨鸣. 做优做强竹浆纸四川造纸业走上差异化高质量发展之路[J]. 中华纸业, 2018(7): 54-57.
- [9] 施英乔, 丁来保, 盘爱享, 等. 竹材制浆废水在生物处理过程中的行为变化[J]. 造纸科学与技术, 2015, 6: 106-110.
- [10] 杨笃明, 邓天文, 袁迎凯. 提高大型竹浆黑液碱回收炉运行连续性与稳定性的探讨[J]. 中国造纸, 2011, 30(5): 42-47.
- [11] 王维, 田庆华, 王恒, 等. 粉煤灰去除竹浆造纸废水中挥发酚的应用研究[J]. 中国造纸, 2012, 06: 36-41.
- [12] Wu D, Yang Z, and Tian G. Inhibitory effects of Cu (II) on fermentative methane production using bamboo wastewater as substrate. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195: 170-174.
- [13] Xia T, Gao X, Wang C, et al. An enhanced anaerobic membrane bioreactor treating bamboo industry wastewater by bamboo charcoal addition: performance and microbial

- community analysis[J]. Bioresource Technology, 2016, 220: 26-33.
- [14] Wang W, Yang Q, Zheng S, et al. Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for bamboo industry wastewater treatment[J]. Bioresource Technology, 2013, 149: 292-300.
- [15] Wu D, Yang Z, Wang W, et al. Ozonation as an advanced oxidant in treatment of bamboo industry wastewater[J]. Chemosphere, 2012, 88(9): 1108-1113.
- [16] 吴晴, 刘金泉, 王凯, 等. 高级氧化技术在难降解工业废水中的研究进展[J]. 水处理技术, 2015, 41(11): 25-29.
- [17] 田奋扬, 王海俨, 刘佳伟, 等. Fenton 试剂-太阳光催化氧化法联合处理造纸黑液[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(3): 94-98.
- [18] 张成, 雷利荣, 李友明. 臭氧处理对造纸废水 COD 和色度去除效果的研究[J]. 造纸科学与技术, 2016(3): 79-81.
- [19] 丁来保, 韩善明, 盘爱享, 等. 新型深度处理剂 PFDAC 在造纸废水处理中的应用[J]. 江苏造纸, 2016(2): 29-32.
- [20] 刘春, 管秀琼, 张岚, 等. 基于竹浆制浆废水的 EGSB 反应器启动及颗粒污泥特性研究[J]. 中国造纸, 2017, 36(6): 26-31.

反应型乳化剂壳聚糖乳化 SAE 苯丙乳液 及其性能的研究

江霜霜 景 宜*

(南京林业大学轻工与食品学院,江苏 南京,210037)

摘 要 【目的】以生物可降解壳聚糖作为反应型乳化剂,充分利用其亲水基团氨基和疏水基团乙酰基的双亲乳化功能,并将其活性基团羟基和氨基作为功能单体参与到苯乙烯丙烯酸丁酯 SAE 表面施胶剂乳液聚合反应中,充分发挥壳聚糖的自乳化功能,取代合成有机乳化剂,降低传统乳化剂对环境的污染。【方法】本实验采用预乳化种子乳液聚合,分别使用传统乳化剂如 SDS、OP-10 以及反应型乳化剂壳聚糖在相同工艺条件下制备出 SAE 乳液。通过粒径分析、表观粘度、乳状液稳定性以及乳液应用效果来分析比较壳聚糖的乳化活性。【结果】研究发现,经壳聚糖聚合反应后的 SAE 乳液粒径介于 SDS 与 OP-10 之间,乳液具有较好的稳定性且施胶后的纸张抗水性能优于传统乳化剂乳化 SAE 乳液施胶后纸张的抗水性能。【结论】壳聚糖作为反应型乳化剂,具有优异的乳化效果,能够显著改善乳液的抗水性能及稳定性。

关键词 壳聚糖;反应型乳化剂;稳定性;抗水性

1 介绍

目前造纸厂常用的表面施胶剂主要有天然高分子类和有机合成聚合物^[1-2]。天然高分子表面施胶剂主要包括淀粉及其衍生物、动物胶、改性纤维素、壳聚糖等。天然高分子类表面施胶剂能提高成纸的表面强度,但是由于自身含有亲水性基团,导致成纸抗水性能差。合成表面施胶剂主要包括聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚氨酯(PU)、苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA)、苯乙烯丙烯酸共聚物(SAA)、烷基烯酮二聚体(AKD)和苯乙烯丙烯酸酯聚合物(SAE)等。其中 SAE 类聚合物成膜性能好,经由其表面处理后的纸页具有良好的抗水性和吸墨性。SAE 类表面施胶剂制备时合成工艺简单、制得聚合物粘度低、产物施胶应用方便且施胶效果优异,是当前具有相当优势的聚合物表面施胶剂。SAE 类产品与其他化学品兼容性好,应用中不易产生泡沫,用乳液聚合工艺来合成聚合物表面施胶剂符合将来的发展方向,研究 SAE 的生产工艺和改性技术具有重要意义和广阔的应用前景^[3-6]。但是目前造

纸工业所用的 SAE 乳液聚合合成中还是以采用合成有机表面活性剂为主。

乳液聚合作为造纸工业表面施胶剂常用的聚合方法,具有流动性好、聚合速率快、分子量大,聚合产物以乳胶形式直接使用,聚合过程和产物乳胶均以水为介质等优点。但是乳液聚合方法及聚合产物由于含有表面活性剂和引发剂分解产物,且很难除去,影响到产品性能和应用效果^[7-10]。目前对苯丙乳液的研究主要集中在新型乳液聚合技术,如核壳乳液聚合、无皂乳液聚合、互穿网络聚合和微乳液聚合等、新型乳化剂和不同引发体系等。大力推广生物可降解性且具有反应活性的新型生物反应型乳化剂,得到了广大造纸科技工作者的普遍重视和关注。

本研究的主要目的:以生物可降解壳聚糖作为反应型乳化剂,充分利用其亲水基团氨基和疏水基团乙酰基的双亲乳化功能,将其活性基团羟基和氨基作为功能单体参与到苯乙烯丙烯酸酯 SAE 表面

第一作者:江霜霜(15150646907@163.com)

* 通讯作者:景宜(E-mail:jingyi@njfu.com.cn.)

基金项目:国家自然科学基金项目(No.31370583)

施胶剂乳液聚合反应中,充分发挥壳聚糖的自乳化功能,取代合成有机乳化剂,降低传统乳化剂对环境的污染。拟研究壳聚糖与传统乳化剂如 SDS, OP-10 等乳化剂对胶乳的成形特性和稳定性的影响;探讨不同乳化剂制得 SAE 乳液对施胶涂层的成膜和抗水的影响。

2 材料和方法

2.1 材料

壳聚糖,脱乙酰度 70.0%~95.0%;苯乙烯(含量>99.0%);丙烯酸丁酯,含量>98.0%;乳化剂 OP-10;十二烷基硫酸钠;十二烷基硫酸醇,含量 98%;过硫酸钾,含量>98%;氨水(w%)=25%~28%;氢氧化钠,分析纯。

2.2 SAE 乳液的合成和乳化

将种子乳液的乳化剂、N-羟甲基丙烯酰胺以及全部蒸馏水加入带有冷凝装置、温度计以及氮气(保护气体)的 250ml 三口烧瓶,以 410rpm 搅拌 5min,再取适量单体以及全部的十二烷基硫酸醇加入三口烧瓶内搅拌不少于 45min;

在另一个四口烧瓶中,把剩余的乳化剂、N-羟甲基丙烯酰胺和蒸馏水,一定温度下以 410rpm 搅拌至少 5min,其它单体以此按照苯乙烯、丙烯酸丁酯顺序加入四口烧瓶中下混合 45min,均匀混合后转移至恒压漏斗中。

种子乳液升温至反应温度并下调转速至 190rpm,取一定量的 2% 浓度过硫酸铵溶液加入。剩余的引发剂溶液和混合均匀的预乳化阶段的混合液利用恒压漏斗同时加入,在此温度下继续反应 1.5h,再升温至一定温度保温 1h,整个反应时间持续在 6h 左右为宜。保温时间到后,将乳液降温至 60℃,加入一定量的氨水调节至中性,并用 300 目的滤布过滤,出料。

2.3 乳液性能表征

用 BT-90 纳米激光粒度分析仪测定乳状液的液滴粒度分布。

2.4 红外测试

将 SAE 乳液干燥后采用德国 Bruker 公司傅里

叶红外光谱分析仪测试样品的红外光谱图,波数扫描范围是 $400\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$,分辨率为 4cm^{-1} 。

2.5 乳液稳定性测试

将制备好的乳液吸取 5mL 置于试管中静止 2 周,观察乳液分层情况,以判断乳液的稳定性。

2.6 纸张表面施胶

利用 K303 多功能辊式涂布机进行施胶,施胶量为 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 。纸张施胶度按照 GB/T-460—2008 的液体渗透法测定。

2.7 SEM 电子显微镜

裁切适当尺寸的待测纸样,用导电双面胶贴于样品台上,抽真空喷金后置于测试腔内,采用 FEI Quanta 200 环境扫描电镜在 15KV 加速电压下对纸样待测面进行扫描并拍照,以此观察纸张表面的纤维分布情况和涂层覆盖情况。

3 分析与讨论

3.1 苯丙乳液的红外光谱分析(图 1)

壳聚糖分子链中存在的 β -1,4 糖苷键,C-3 位和 C-6 位羟基、氨基都有反应活性。例如促使自由基在壳聚糖骨架上产生,通过自由基进而激发其和反应体系中其他单体发生接枝聚合;依靠壳聚糖自身特点,其分子中的具有反应活性的基团与其他可以发生反应的分子链发生偶合,例如壳聚糖双官能团能够与醛或酸酐发生分子间交联或分子内的交联^[11-14]。因此,将壳聚糖应用在苯丙乳液表面施胶剂的合成过程中,不仅能发挥壳聚糖的乳化功能,而且能将壳聚糖作为一个单体参与苯乙烯、丙烯酸酯和丙烯酸等单体的聚合反应中,发挥壳聚糖表面活性单体的功能。

乳液聚合产物在 1728cm^{-1} 处出现酯羰基的伸缩振动峰说明壳聚糖上的醇羟基被氧化; 1600 、 1492 、 1452cm^{-1} 处为苯环上饱和和 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动峰; 1157cm^{-1} 处出现醇羟基的伸缩振动峰; 3027cm^{-1} 处为苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰; 698 、 760cm^{-1} 处为苯环的特征吸收峰, 1114cm^{-1} 处出现醚的伸缩振动峰。以上这些峰在壳聚糖中未出现,说明壳聚糖与丙烯酸丁酯和苯乙烯发生了聚合反应,

同时,由于红外光谱图中在图中 $3650\text{cm}^{-1} \sim 3200\text{cm}^{-1}$ 及 $3550\text{cm}^{-1} \sim 3300\text{cm}^{-1}$ 未出现较明显的 $-\text{OH}$ 及 $-\text{NH}_3$ 的吸收峰,苯乙烯中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键吸收

峰也消失了;因此可以判断出在壳聚糖的羟基及氨基与苯乙烯及丙烯酸丁酯发生了聚合反应。

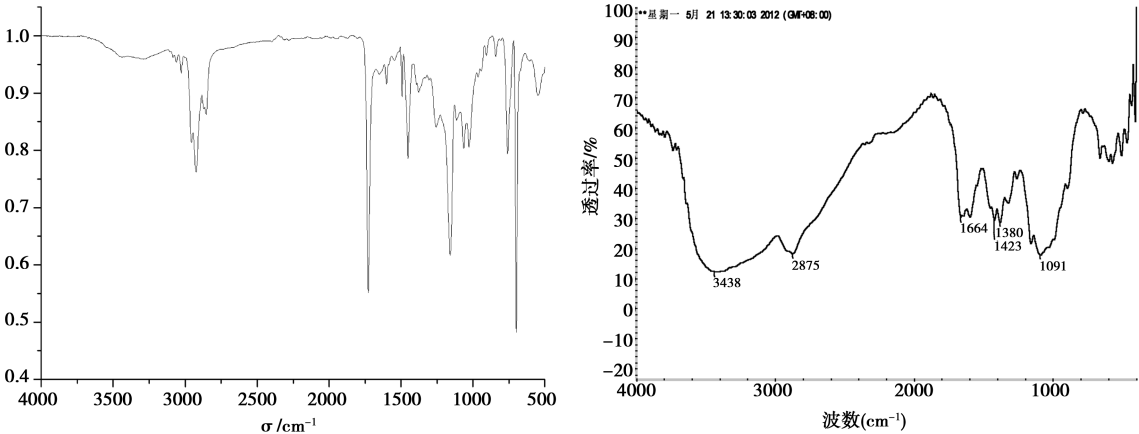


图 1 苯丙乳液的红外光谱分析

3.2 涂布后纸张表面形貌图

图 2(a) 显示的是纸张施胶前原纸的表面形貌。如图所示,未施胶的原纸表面较为粗糙,能够很清晰地看到纤维分布情况,并且纤维间彼此独立无联结。由图 2(b) 可以看出,利用壳聚糖乳化的 SAE 乳液施胶后的纸张表面更加光滑,有一层连续的膜形成,纸张上的部分孔洞被填满,纤维之间彼此联接。这是由于壳聚糖施胶剂具有良好的成膜性,粘结力强,通过吸附或搭桥作用,使施胶剂与纤维之间紧密结

合,在纸张表面形成了一种致密的网状模,这种交联结构的形成,使水不容易渗入,从而提高了纸张的抗水性^[15]。

图 2(c) 为高倍电镜下的壳聚糖乳化 SAE 乳液涂布后的纤维,可以清晰地看到在纤维的表面有一层膜包覆着,由此可证该乳液在纤维表面形成了连续光滑的膜。而由传统乳化剂 SDS 和 OP-10 制备的乳液对原纸进行施胶后的纸张 SEM 图见图 2(d) 和(e),可以看出纸张表面仍有较多孔洞未得到填充,纤维之间彼此独立。

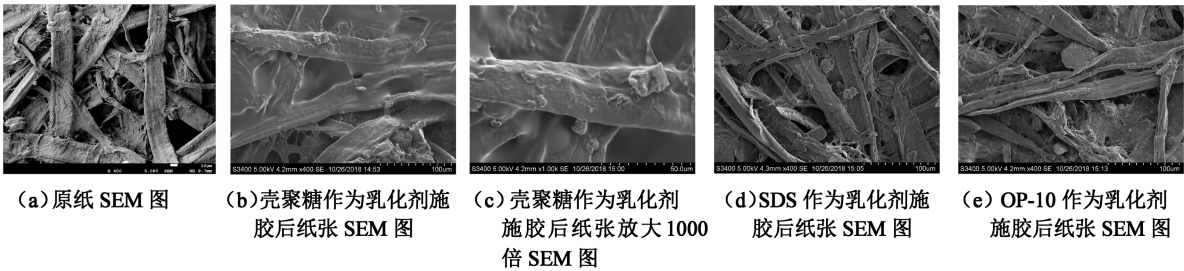


图 2 施胶后纸张 SEM 图

3.3 粒径与稳定性

3.3.1 SAE 乳液粒径分布

从图 3 可以看出,壳聚糖参加乳化反应后乳液的粒径约 75% 分布在 $140\text{nm} \sim 177\text{nm}$ 之间,平均粒径为 168nm ;SDS 乳化后的 SAE 乳液的粒径主要分布在 $50\text{nm} \sim 88.9\text{nm}$,且分布较窄;OP-10 乳化后的乳液粒径整体较大,均分布在 $397\text{nm} \sim 792\text{nm}$ 的粒径跨度内。

3.3.2 稳定性

经稳定性实验测定,OP-10 乳液在静置 1m 后已完全分层,壳聚糖乳化 SAE 乳液及 SDS 乳化 SAE 乳液仍未分层(需进行继续观察),这与胶粒粒径分布结果一致。反应型乳化剂为表面活性单体,壳聚糖通过共价键的形式键接到乳胶粒表面,壳聚糖分子既发挥乳化作用也能参与聚合反应,提高了乳液稳定性,制备的乳液的水相几乎没有残余乳化剂,不

会污染环境。与合成化学乳化剂相比,壳聚糖在促进油项液滴的形成,维持水包油乳液的稳定性具有合成表面乳化剂无可比拟的优势。由壳聚糖等多糖制备的乳状液的稳定性被认为是非吸附的排除稳定

性“non-absorbing depletion Stability”,通过增加连续相的粘度,阻止分散粒子的碰撞和聚集,保证了乳状液稳定。

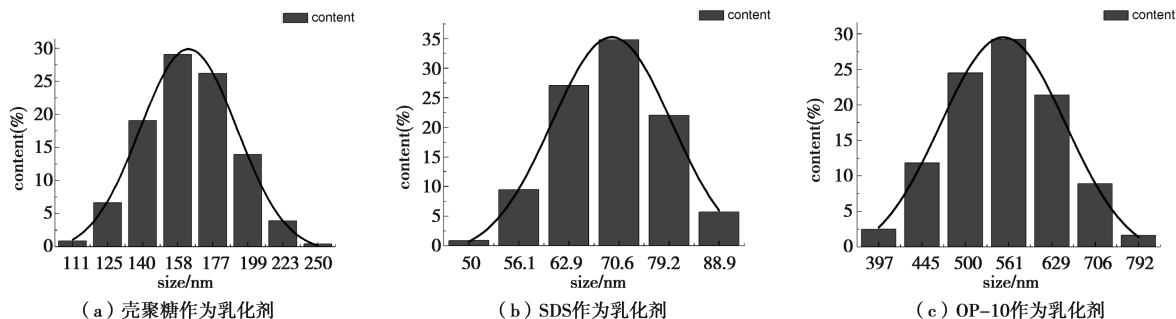


图 3 乳液粒径分布图

3.4 应用

表面施胶以改善纸张表面性能以及改进其物理性能为目的,它是通过采用制膜物质在纸张表面形成连续的膜状物,经干燥后形成一层薄膜,以达到阻止液体的渗透,获得良好的表面性能的目的。表面施胶的作用机理按照其施胶效果一般可以划分为三类:静电吸附、成膜机理以及共价键结合机理。

如图 4 所示,壳聚糖作为乳化剂制得的 SAE 乳液 Cobb 值约 $18.47\text{g}/\text{m}^2$,体现出优异的抗水性能,而 SDS 及 OP-10 作为乳化剂的 SAE 乳液的 Cobb 值较高,均高于壳聚糖作为乳化剂制得的 SAE 乳液施胶后纸张的 Cobb 值。这主要是因为:在反应中,壳聚糖分子链上的亲水基团如氢键,氨基有部分被苯乙烯等疏水基团取代,同时,壳聚糖有优异的成膜性能,能够在纸张表面形成致密的、疏水的,强度很大的膜,因此,大大提高了施胶后纸张的抗水性能。而作为传统乳化剂 SDS/OP-10 主要通过物理吸附作用均匀地分布在乳胶粒子表面^[16-20],在乳液成膜过程中,传统乳化剂分子容易发生解吸并且分布于乳胶膜表面,影响乳胶膜的亮度和其他特性,也可能分布于基体与乳胶膜的界面,降低乳胶膜的粘附性能^[21,22]。另外,乳液中残存的乳化剂分子会影响乳胶粒的聚集,降低成膜速度,影响乳胶膜的耐化学腐蚀性和耐水性^[23]。在水性涂料的应用中,涂料成膜后,膜中的乳化剂分子容易向膜表面迁移,在表面形成一层乳化剂分子层,遇水后,乳胶膜吸水溶胀,导致涂料起霜、泛白、光泽度下降等缺陷^[24]。因此,壳

聚糖乳化后乳液施胶纸张的抗水性能优于 SDS 及 OP-10 乳化后乳液施胶纸张的抗水性能。

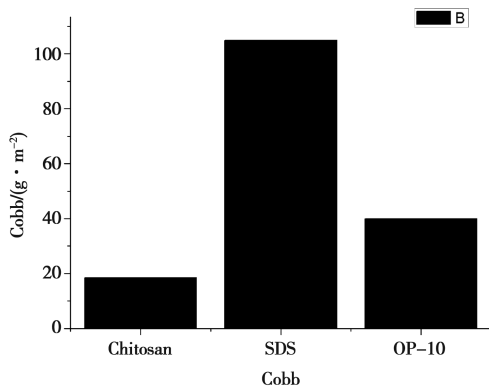


图 4 壳聚糖,SDS,OP-10 乳化 SAE 乳液后的施胶 Cobb 值

4 结论

1.壳聚糖可以作为反应型乳化剂参与苯丙乳液的合成与制备过程。

2.较传统乳化剂,壳聚糖作为反应型乳化剂能够在纸张表面形成一层致密的膜,同时增强纸张的抗水性。

3.壳聚糖作为反应型乳化剂制备的 SAE 乳液粒径主要分布在 $111\text{nm} \sim 250\text{nm}$ 之间,约有 75% 分布在 $114\text{nm} \sim 177\text{nm}$ 之间,分布较窄,粒径也较小; SDS 作为乳化剂制备的 SAE 乳液主要分布在 $50\text{nm} \sim 88.9\text{nm}$ 之间;利用 OP-10 合成的 SAE 乳液粒径分布较宽,且粒径较大。

参考文献

- [1] 刘士亮. 造纸工业表面施胶机理、方法及技术进展简述[J]. 黑龙江造纸, 2014, 42(4): 7-11.
- [2] 张俊苗, 付永山, 邱春丽, 等. 造纸用聚合物表面施胶剂研究的新进展. 造纸化学品, 2015, 134(8): 71-74.
- [3] 李仁爱, 曹云峰, 张岩等. 表面施胶对未涂布喷墨打印纸印刷质量的影响[J]. 中国造纸学报, 2016, 2(3): 12-17.
- [4] Moutinho I M T, Ferreira P J T, Figueiredo M L. Paper surface chemistry as a tool to improve inkjet printing quality[J]. Bioresources, 2011, 6(4): 42-59.
- [5] 刘士亮. 表面施胶的发展现状及施胶剂种类[J]. 湖北造纸, 2014, (2): 32-40.
- [6] Esa Lehtinen. Pigment Coating and Surface Sizing of Paper[M]. Finland: Faer Oy 2000: 13-40.
- [7] Li P, Zhou Z P, Ma W W, et al. Core-shell emulsion polymerization of styrene and butyl acrylate in the presence of polymerizable emulsifier[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2016, 133(12), 2823-2830.
- [8] A. k Khan. B. C. Ray. Preparation of core-shell latex from co-polymer of styrene-butyl acrylate-methyl methacrylate and their paint properties[J]. Pigment & Resin Technology, 2009, 38(3): 159-164.
- [9] 王竹青. 苯丙乳液聚合中粒径大小的控制研究[D]. 山东: 山东科技大学, 2009.
- [10] A. k Khan. B. C. Ray. Preparation of core-shell latex from co-polymer of styrene-butyl acrylate-methyl methacrylate and their paint properties[J]. Pigment & Resin Technology, 2009, 38(3): 159-164.
- [11] 曹丽云, 黄剑锋, 张光华. 壳聚糖-丙烯酸胺接枝共聚物的增强机理[J]. 中国造纸, 2001, 20(2): 17-19.
- [12] 张春敬, 刘玉, 李立波. 甲壳素及其衍生物作为造纸助剂的研究进展[J]. 湖南造纸, 2010, (4): 17-19.
- [13] Mucha M, Miśkiewicz D. Chitosan blends as fillers for paper[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 77(14): 3210-3215.
- [14] 田冶, 焦延鹏, 陈义康, 李立华, 周长忍. 不同脱乙酰度对壳聚糖表面物理及吸附性能的影响, 广州化学, 2005, 30(2): 20-24.
- [15] Zhang R L, Huang Y D, Liu L, Tang Y R, et al. Effect of emulsifier content of sizing agent on the surface of carbon fibers and interface of its composites[J]. Applied surface science, 2011, 257: 3519-3523.
- [16] A. R. M. AZAD, R. M. FITCH, J. UGELSTAD. "True" Emulsion Polymerization of Acrylate Esters Using Mixed Emulsifiers[J]. Acs Symposium Series, 2009, 9: 135-144.
- [17] Wu Y J, Ho K S, Cheng Y W, et al. Studies on the synthesis of low molecular weight, one-dimensional polyanilines prepared by fast emulsion polymerization using (n-dodecylbenzenesulfonic acid)/HCl emulsifiers[J]. Polymer International, 2013, 62(4): 581-590.
- [18] Shin M S, Lee Y H, Rahman M M, et al. Synthesis and properties of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate using a solvent-/emulsifier-free method[J]. Polymer, 2013, 54(18): 4873-4882.
- [19] Nguyen Q H, Quyen D H, Hoang T K N. A new route of emulsifier-free emulsion polymerization for the preparation of polymer coated magnetite nanoparticles[J]. Materials Science-Poland, 2014, 32(2): 264-271.
- [20] Ting C, Lu Y, Wang F, et al. Research Progress in Surfactant Technology of High-Solid-Content Emulsion Polymerization[J]. Polymer Bulletin, 2014, 44(3): 57-64.
- [21] Morse A J, Dupin D, Thompson K L, et al. Novel Pickering emulsifiers based on pH-responsive poly(tert-butyl-aminoethyl methacrylate) latexes[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(32): 11733-11744.
- [22] Song S G, Wen S G, Wang J H, et al. Application of New Emulsifier on Acrylic Emulsion Polymerization[J]. Advanced Materials Research, 2012, 554-556: 236-239.
- [23] Martinez A, Gonzalez C, Porras M, et al. Nano-sized latex particles obtained by emulsion polymerization using an amphiphilic block copolymer as surfactant[J]. Colloids Surf. A, 2005, 270-271: 67-71.
- [24] Xu G L. Effect of Emulsifiers on Morphology and Film Wettability of Core-Shell Fluorine-Containing Poly-Styrene-Acrylate Latex[J]. Journal of South China University of Technology, 2011, 39(1): 7-11.

氢氧化钠-尿素水溶液预处理对稻秆酶解性能的影响

翟 睿¹ 张学金¹ 周小凡²

(1.浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室,浙江科技学院,浙江 杭州,310023;

2.江苏省制浆造纸重点实验室,南京林业大学,江苏 南京,210037)

摘 要 本论文利用氢氧化钠-尿素水溶液在高温条件下处理稻秆盘磨机械浆纤维以求改善其酶解性能并用单因素试验探究最佳工艺条件。结果表明,在用碱量9%(氢氧化钠计)、最高温度110℃、保温时间40min(液比1:4)的条件下,该体系对稻秆纤维酶解性能的改善效果最佳。在该条件下,稻秆纤维中有机抽提物、灰分、木质素以及综纤维素的脱除率分别达到52.67%、48.71%、55.52%和19.34%,酶解过程中被酶解的总糖含量和总糖转化率分别为44.9%和76.49%,比在相同条件下经氢氧化钠水溶液处理后纤维的相应指标提高22.7%。

关键词 氢氧化钠-尿素水溶液;高温;稻秆;盘磨机械浆;酶解性能

石油、煤等资源为当今社会的发展提供了重要的能源支持,但这些资源属于不可再生资源,且在使用过程中会生成含硫化合物和含氮化合物等物质,进而导致严重的大气污染,因此如今世界各国竞相开发可再生的清洁能源以实现社会的绿色、可持续发展,而在该社会背景下,对生物乙醇这一高效能源的研制和开发以求替代上述化石燃料这一方向受到了国内外学者的广泛关注^[1]。

在早期的研发过程中,人们主要以淀粉(如大米、玉米、面粉等)为主要原料制备生物乙醇燃料,但这会引发粮食安全以及与农争地等一系列问题,因此如今学者们已经将注意力转移到属于非粮食资源的天然植物纤维原料上,其中利用农业废弃物(如玉米秸秆、稻草秸秆、甘蔗渣)等原料制备生物乙醇^[2]这一方向受到了广泛的关注。

相关研究表明,利用农业废弃物制备生物乙醇这一过程主要包括原料的预处理、预处理后原料的酶水解、酶解液中单糖的发酵和产物的蒸馏纯化等步骤,其中原料预处理的效率是决定酶解效率的关键因素。目前原料预处理的方法主要有物理法、化学法、生物法等,其中化学法预处理的效果好于物理法或生物法,而碱法预处理的效果最佳^[3]。

氢氧化钠-尿素水溶液是在低温低纤维浓度条

件下溶解棉短绒制备纤维素功能材料的绿色溶剂,属于碱脲体系的一种^[4-6]。但利用该溶剂在高温以及高纤维浓度条件下处理农业废弃物进而改善其酶解性能这一方向几乎未见报道。鉴于上述分析,在本论文中,笔者利用该溶剂在上述条件下处理稻秆盘磨机械浆纤维,用单因素试验探究最佳化学预处理工艺,并和氢氧化钠水溶液的处理效果对比,考察该溶剂改善农业废弃物纤维酶解性能的效果。

1 实验

1.1 实验原料

取足量稻秆,用温水浸泡洗涤,洗净并风干后剪成长3~5厘米的草片,随后利用磨浆机将其磨解成粗浆,完成后用缝筛筛选得到细浆,细浆经离心甩干后搓散,室温条件下自然风干后于暗处密封保存以便于水分的平衡,完成后测定固含量备用。

将氢氧化钠、尿素和去离子水按6:4:90的质量比^[7]配制水溶液并在室温条件下密封保存,以便于溶液浓度的稳定。

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

分别检测纤维素酶、木聚糖酶和纤维二糖酶溶液(溶剂均为 pH=4.8 的醋酸-醋酸钠缓冲液)的酶活,完成后按 1FPU : 1.2FXU : 1CBU (纤维素酶 : 木聚糖酶 : 纤维二糖酶)的酶活比^[8]将上述三种酶溶液混合(混合液的酶活为 20 FPU/mL,以纤维素酶的酶活为基准),于 4℃ 的条件下密封冷藏保存。

1.2 实验方法

取相当于 60g 绝干质量的风干稻秆 RMP 浆于封口袋中,加入氢氧化钠-尿素水溶液,搓揉后将内容物转移至蒸煮罐中,用清水洗涤封口袋并将全部洗涤液倾入蒸煮罐中,最后补加清水至 1 : 4 的液比。将蒸煮罐置于电热蒸煮器中,空转 15min 使纤维和药液混合均匀,随后以 1.2℃/min 的升温速率升至最高温并在该温度下保温一定时间以保证化学预处理的充分进行,完成后收集全部浆料并用清水洗净,洗后浆料经平衡水分后取少量测定固含量以计算预处理得率,余下的浆料经自然风干后磨粉并在筛选后取介于 40 目至 60 目之间的粉末,按标准方法测定纤维化学组分(有机抽提物、灰分、木质素和综纤维素)的百分含量。

用同样的方法检测未经氢氧化钠-尿素水溶液预处理的稻秆盘磨机械浆(原纤维)中纤维化学组分的百分含量以便于组分脱除率的计算,另取适量在测定原纤维中木质素的含量时得到的硫酸水解液,用高效液相色谱检测其中单糖的含量并折算成相应的聚糖含量,将各种聚糖的含量相加得到原纤维中的总糖含量。

将大于 60 目的预处理后纤维粉末用 100 目的孔筛筛选并取大于 100 目的纤维粉末,在测定固含量后取相当于 2g 绝干质量的粉末于碘量瓶中,按 10 FPU/g 底物的酶用量加入上述混合酶液,利用上述醋酸-醋酸钠缓冲液调节至 5% 的酶解浓度,随后加入适量四环素以防止酶解过程中的微生物污染或细菌污染。碘量瓶封口后在 150 r/min 和 50℃ 的条件下于恒温摇床中振荡处理 60h,完成后用沸水浴将瓶中的酶灭活,用砂芯坩埚抽滤并用热水淋洗滤

器以收集全部单糖,抽滤液经浓缩后用高效液相色谱检测其中单糖的含量并折算成相应的聚糖含量,随后计算酶解总糖含量和总糖转化率,得到最佳预处理工艺。

用氢氧化钠水溶液替代氢氧化钠-尿素水溶液,在上述最佳化学预处理工艺条件下处理原纤维,完成后用同样的方法检测上述所有性能指标并作为空白值,考察氢氧化钠-尿素水溶液的处理效果。

2 分析与讨论

2.1 原纤维化学组分含量分析

纤维化学组分含量如表 1 所示:

表 1 纤维化学组分含量分析

	含量(%)
有机抽提物	3.53
灰分	6.82
木质素	19.74
综纤维素	69.49
葡聚糖	37.2
木聚糖	17.6
阿拉伯聚糖	3.9
总糖	58.7

可以看出,综纤维素含量和总糖含量并不一致,主要原因在于,草类原料半纤维素中含有大量的乙酰基和糖醛酸基,这些物质在稀硫酸水解的过程中会脱落溶出,同时纤维中的部分戊糖和己糖会在上述水解过程中转化为糠醛或羟甲基糠醛等物质^[9],而上述物质均不能被液相色谱仪中的糖分析柱检测出,因此总糖含量比综纤维素含量低很多。

2.2 用碱量对稻秆 RMP 纤维化学组分含量和酶解性能的影响

用碱量(氢氧化钠计,下同)对纤维组分含量和脱除率的影响分别如表 2、表 3 所示:

表 2 用碱量对纤维组分含量的影响

用碱量(%)	得率(%)	有机抽提物(%)	灰分(%)	木质素(%)	综纤维素(%)
6	75.7	3.22	5.94	17.33	72.96
7	71.6	2.65	5.35	15.42	76.84
8	68.8	2.09	4.72	12.81	79.22
9	65.2	1.56	4.18	10.54	82.75
10	61.4	1.17	3.69	9.13	85.39
11	58.1	0.68	3.25	7.75	87.91

表 3 用碱量对纤维组分脱除率的影响

用碱量(%)	有机抽提物(%)	灰分(%)	木质素(%)	综纤维素(%)
6	30.95	34.07	33.54	20.52
7	46.25	43.83	44.07	20.83
8	59.27	52.38	55.35	21.57
9	71.19	60.04	65.19	22.36
10	79.65	66.78	71.60	24.55
11	88.81	72.31	77.19	26.50

随着用碱量的提高(最高温度 120℃,保温时间 50min),有机抽提物、灰分、木质素和综纤维素的脱除率增加,同时处理后稻秆 RMP 纤维中有机抽提物、灰分和木质素的百分含量降低,但综纤维素的百分含量提高。

有机抽提物、灰分、木质素、纤维素和半纤维素均属于碱溶性物质,可以在预处理过程中被氢氧化钠降解,而用碱量越高,预处理体系中氢氧化钠的浓度越高,而浓度越高,化学反应速率越高,组分越容易被脱除,同时综纤维素含量用于表征纤维中纤维素和半纤维素含量的总和,因此随着用碱量的提高,上述四种组分的脱除率增加。

随着上述四种纤维化学组分脱除率的增加,更多的组分得以脱除,因此得率降低;尽管有机抽提物、灰分、木质素、纤维素和半纤维素均可以和氢氧化钠反应而被脱除,但纤维素和半纤维素的化学反应活性不及其它三种物质^[10],而这也使得这两种物质在预处理过程中的脱除率不如有机抽提物、灰分或木质素的脱除率高,因此尽管处理后纤维中所含纤维素和半纤维素的质量(绝对质量)低于原纤维,但这两种物质所占的质量比(即相对含量)不降反增,而这也使得处理后纤维中综纤维素的百分含量增加。

用碱量对纤维酶解性能的影响如表 4 所示:

表 4 用碱量对纤维酶解性能的影响

用碱量(%)	葡聚糖(%)	木聚糖(%)	阿拉伯聚糖(%)	酶解总糖(%)	总糖转化率(%)
6	20.4	9.6	1.3	31.3	53.32
7	22.8	10.9	1.5	35.2	59.97
8	25.3	12.1	1.8	39.2	66.78
9	27.9	13.4	2.2	43.5	74.11
10	26.8	12.3	2.1	41.2	70.19
11	24.4	10.8	1.7	36.9	62.86

注:(1)表 4、表 7 和表 10 中的葡聚糖、木聚糖和阿拉伯聚糖含量均为被酶解的聚糖含量;
(2)酶解总糖含量=被酶解的葡聚糖含量+被酶解的木聚糖含量+被酶解的阿拉伯聚糖含量;
(3)总糖转化率=酶解总糖含量/原纤维中总糖含量*100%

在低用碱量的条件下,葡聚糖、木聚糖、阿拉伯聚糖、酶解总糖含量和总糖转化率均随着用碱量的增加而增加,但用碱量高于 9%时,上述指标的数值降低。

在低用碱量的条件下,纤维素和半纤维素的降解比例小,以有机抽提物、灰分和木质素的降解为主,随着用碱量的提高,这三种物质的脱除率增加,同时纤维表面暴露的碳水化合物的含量会由于上述三种物质的脱除而增加,这有利于改善生物酶对纤维素和半纤维素的可及度,进而提高酶解效率,在酶解过程被酶解的葡聚糖、木聚糖和阿拉伯聚糖的含

量以及生成葡萄糖、木糖和阿拉伯糖等单糖的含量增加,因此葡聚糖、木聚糖、阿拉伯聚糖、酶解总糖含量和总糖转化率增加;当用碱量偏高时,纤维中碳水化合物化合物的降解比例增加,预处理后纤维中可酶解的聚糖的含量显著降低,进而导致酶解总糖含量以及总糖转化率的降低。综合上述分析,选择 9%的用碱量作为后续研究基准。

2.3 最高温度对稻秆 RMP 纤维化学组分含量和酶解性能的影响

最高温度对纤维组分含量和脱除率的影响分别如表 5、表 6 所示:

表 5 最高温度对纤维组分含量的影响

最高温度(℃)	得率(%)	有机抽提物(%)	灰分(%)	木质素(%)	综纤维素(%)
80	76.9	3.28	6.11	16.86	71.58
90	74.3	2.94	5.68	15.55	73.96
100	71.8	2.62	5.24	14.07	76.15
110	69.5	2.19	4.83	12.42	78.27
120	66.3	1.68	4.29	10.36	81.49
130	62.7	1.13	3.66	8.12	84.77

表 6 最高温度对纤维组分脱除率的影响

最高温度(℃)	有机抽提物(%)	灰分(%)	木质素(%)	综纤维素(%)
80	28.55	31.11	34.32	20.79
90	38.12	38.12	41.47	20.92
100	46.71	44.83	48.82	21.32
110	56.88	50.78	56.27	21.72
120	68.45	58.30	65.20	22.25
130	79.93	66.35	74.21	23.51

随着最高温度的提高(用碱量 9%,保温时间 50min),有机抽提物、灰分、木质素和综纤维素的脱除率增加,同时处理后稻秆 RMP 纤维中有机抽提物、灰分和木质素的百分含量降低,但综纤维素的百分含量提高。

有机抽提物、灰分、木质素、纤维素和半纤维素均可以在预处理过程中被氢氧化钠降解或溶出,温度越高,化学反应速率越大,组分越容易脱除,因此随着最高温度的提高,上述四种组分的脱除率增加。

随着上述四种纤维化学组分脱除率的增加,更多的组分得以脱除,因此得率降低;尽管有机抽提物、灰分、木质素、纤维素和半纤维素均可以被氢氧化钠脱除,但由于化学反应活性的差异,纤维素和半纤维素在预处理过程中的脱除率不如有机抽提物、灰分或木质素的脱除率高,而这也使得处理后纤维中综纤维素的百分含量增加。

最高温度对纤维酶解性能的影响如表 7 所示:

表 7 最高温度对纤维酶解性能的影响

最高温度(℃)	葡聚糖(%)	木聚糖(%)	阿拉伯聚糖(%)	酶解总糖(%)	总糖转化率(%)
80	23.8	11.3	1.3	36.4	62.01
90	25.2	12.1	1.7	39	66.44
100	26.4	12.9	2.0	41.3	70.36
110	28.1	13.6	2.5	44.2	75.30
120	27.5	13.2	2.1	42.8	72.91
130	26.7	12.4	1.6	40.7	69.34

在较低的温度条件下,葡聚糖、木聚糖、阿拉伯聚糖、酶解总糖含量和总糖转化率均随着最高温度的增加而增加,但最高温度高于 110℃ 时,上述指标的数值降低。

处理温度较低时,纤维素和半纤维素的反应活性低,在预处理过程中的脱除率低,同时有机抽提物、灰分和木质素的脱除率高,这有利于改善酶对纤维素和半纤维素的可及度,在酶解过程被酶解的葡聚糖、木聚糖和阿拉伯聚糖的含量以及生成葡萄糖、木糖和阿拉伯糖等单糖的含量增加,因此葡聚糖、木聚糖、阿拉伯聚糖、酶解总糖含量和总糖转化率增

加;当最高温度偏高时,纤维素和半纤维素的化学反应活性显著增加,在预处理过程中的脱除率增加,因此预处理后纤维中可酶解的聚糖的含量显著降低,这也直接导致酶解总糖含量以及总糖转化率的降低。综合上述分析,选择 110℃ 的最高温度作为后续研究基准。

2.4 保温时间对稻秆 RMP 纤维化学组分含量和酶解性能的影响

保温时间对纤维组分含量和脱除率的影响分别如表 8、表 9 所示:

表 8 保温时间对纤维组分含量的影响

保温时间(min)	得率(%)	有机抽提物(%)	灰分(%)	木质素(%)	综纤维素(%)
0	76.2	3.05	6.03	15.32	75.45
10	74.7	2.78	5.68	14.49	76.12
20	73.5	2.62	5.39	13.71	77.26
30	72.2	2.48	5.13	12.94	78.09
40	71.1	2.35	4.92	12.35	78.83
50	70.3	2.28	4.77	11.98	79.56

表 9 保温时间对纤维组分脱除率的影响

保温时间(min)	有机抽提物(%)	灰分(%)	木质素(%)	综纤维素(%)
0	34.16	32.63	40.86	17.26
10	41.17	37.79	45.17	18.17
20	45.45	41.91	48.95	18.28
30	49.28	45.69	52.67	18.86
40	52.67	48.71	55.52	19.34
50	54.59	50.83	57.34	19.51

随着保温时间的增加(用碱量 9%,最高温度 110℃),有机抽提物、灰分、木质素和综纤维素的脱除率增加,同时处理后稻秆 RMP 纤维中有机抽提物、灰分和木质素的百分含量降低,但综纤维素的百分含量提高。

有机抽提物、灰分、木质素、纤维素和半纤维素均可以在预处理过程中被氢氧化钠降解或溶出,保温时间越长,总处理时间越长,纤维在碱溶液中的时间越长,纤维化学组分的脱除比例越高,因此上述四种组分的脱除率增加。

随着上述四种纤维化学组分脱除率的增加,更多的组分得以脱除,因此得率降低;尽管有机抽提物、灰分、木质素、纤维素和半纤维素均可以被氢氧化钠脱除,但由于化学反应活性的差异,纤维素和半

纤维素在预处理过程中的脱除率仍然不如有机抽提物、灰分或木质素的脱除率高,而这也使得处理后纤维中综纤维素的百分含量增加。

保温时间对纤维酶解性能的影响如表 10 所示:

表 10 保温时间对纤维酶解性能的影响

保温时间(min)	葡聚糖(%)	木聚糖(%)	阿拉伯聚糖(%)	酶解总糖(%)	总糖转化率(%)
0	26.8	12.1	1.7	40.6	69.17
10	27.1	12.5	1.9	41.5	70.70
20	27.6	12.9	2.2	42.7	72.74
30	28.1	13.5	2.5	44.1	75.13
40	28.4	13.8	2.7	44.9	76.49
50	27.9	13.3	2.4	43.6	74.28

在较短的保温时间条件下,葡聚糖、木聚糖、阿拉伯聚糖、酶解总糖含量和总糖转化率均随着保温时间的增加而增加,但保温时间长于 40min 时,上述指标的数值降低。

保温时间较短时,纤维素和半纤维素的脱除率低,同时有机抽提物、灰分和木质素的脱除率高,这有利于改善生物酶对纤维素和半纤维素的可及度以及纤维的酶解活性,在酶解过程被酶解的葡聚糖、木聚糖和阿拉伯聚糖的含量以及生成葡萄糖、木糖和阿拉伯糖等单糖的含量增加,因此葡聚糖、木聚糖、阿拉伯聚糖、酶解总糖含量和总糖转化率增加;当保温时间偏长时,纤维素和半纤维素的脱除率增加(和在碱法化学浆蒸煮过程中的变化类似),因此预处理后纤维中可酶解的聚糖的含量显著降低,这也直接导致酶解总糖含量以及总糖转化率的降低。综合上述分析,选择 40min 的保温时间作为最佳工艺条件。

2.5 预处理效果分析

原纤维在相同化学预处理工艺条件下分别经氢氧化钠-尿素水溶液预处理(SUF)和氢氧化钠水溶液预处理后(SF)的纤维化学组分含量如表 11 所示。

和 SF 纤维中的化学组分含量相比,SUF 纤维中的有机抽提物含量、灰分含量和木质素含量低,综纤维素含量高;通过得率和脱除率的比较可以看出,在最佳工艺条件下,氢氧化钠-尿素水溶液对纤维化学组分的脱除能力强于氢氧化钠溶液,而有机抽提

物、灰分和木质素对纤维的酶解过程起干扰作用,因此可以推断,SUF 的酶解适性好于 SF。

表 11 纤维化学组分含量分析

	SF	SUF
得率(%)	75.4	71.1
有机抽提物含量(%)	2.78	2.35
有机抽提物脱除率(%)	40.62	52.67
灰分含量(%)	5.25	4.92
灰分脱除率(%)	41.96	48.71
木质素含量(%)	13.94	12.35
木质素脱除率(%)	49.08	55.52
综纤维素含量(%)	76.81	78.83
综纤维素脱除率(%)	16.66	19.34

上述两种纤维的酶解性能分析如表 12 所示:

表 12 纤维酶解性能分析

	SF	SUF
葡聚糖(%)	24.1	28.4
木聚糖(%)	10.7	13.8
阿拉伯聚糖(%)	1.8	2.7
酶解总糖(%)	36.6	44.9
总糖转化率(%)	62.35	76.49

注: SF 和 SUF 中的葡聚糖、木聚糖和阿拉伯聚糖含量为这两种纤维中被酶解的上述三种聚糖各自的含量(由酶水解液中单糖的含量折算而成),而总糖含量为被酶解的上述三种聚糖的含量之和。

在相同的酶解工艺条件下,SUF 纤维中被酶解的葡聚糖、木聚糖和阿拉伯聚糖的含量高于 SF 纤维,而这也使得其酶解总糖含量和总糖转化率高,这表明经氢氧化钠-尿素水溶液预处理后的稻秆 RMP 纤维的生物酶解活性更高,主要原因在于:氢氧化钠

-尿素水溶液对有机抽提物、灰分和木质素的脱除率更高,而这些物质有部分存在于纤维表面,会降低酶对碳水化合物的可及性,因此这些物质的脱除有利于提高纤维表面纤维素和半纤维素的含量(此时碳水化合物的脱除比例低),进而促进酶解的进行并提高酶解过程中被酶解的聚糖含量以及酶解总糖含量和总糖转化率;同时氢氧化钠-尿素水溶液对纤维的润胀能力更强^[11,12],随着润胀度的增加,纤维的化学反应活性增加,这也进一步促进其酶解性能的改善。

3 结 论

(1)本论文中利用氢氧化钠-尿素水溶液在高温条件下处理稻秆纤维改善其酶解性能的最佳工艺条件为:用碱量 9%(氢氧化钠计)、最高温度 110℃、保温时间 40min(液比 1:4);

(2)在上述最佳工艺条件下处理后稻秆纤维的酶解总糖含量和总糖转化率分别为 44.9% 和 76.49%,和在相同条件下经氢氧化钠水溶液处理后纤维的相应指标相比提高 22.7%。

参 考 文 献

- [1]荆磊. 稻草转化乙醇的预处理及酶解性能研究[D]. 南京林业大学, 2010.
- [2]Geng WH, Huang T, Jin YC, et al. Comparison of sodium Carbonate-oxygen and sodium hydroxide-oxygen pretreatments on the chemical composition and enzymatic saccharification of wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2014, 161(6):63-68.
- [3]Jiang H, Han BB, Gg JH. Enhancement in the enzymatic

digestibility of hybrid poplar with poor residual hemicelluloses after Na₂SO₃ pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2015, 180: 338-344.

- [4]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.
- [5]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.
- [6]Jin HJ, Zha CX, Gu LX. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution [J]. Carbohydrate Research, 2007, 342(6): 851-858.
- [7]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.
- [8]黄婷. 弱碱预处理对麦草化学成分及酶水解性能的影响[D]. 南京林业大学, 2012.
- [9]杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 中国轻工业出版社, 北京, 2008.
- [10]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.
- [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]Zhang LN, Ruan D, Gao SJ. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/Thiourea aqueous solution [J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2002, 40(14): 1521-1529.

竹浆废水在不同处理工段中的 污染物特征分析

田庆文^{1,2} 施英乔¹ 丁来保¹ 房桂干^{1*} 冉森¹ 盘爱享¹ 文 东³

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

2.南京林业大学,江苏 南京,210037;

3.赤天化纸业有限公司,贵州 赤水,564707)

摘 要 本文对西南某大型竹材制浆废水处理工程进行了研究。该废水工程采用常规的“预处理—生化—气浮”三级处理工艺,竹材制浆废水的污染物特征(COD、色度、TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$)波动性比较大,综合水的 COD、色度和 TP 平均值为 1256 mg/L、315 倍和 5.98 mg/L,曝气池中氨氮平均值为 3.73 mg/L。该竹材制浆废水工程具有良好的抗冲击和缓冲性能,COD、色度、TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率平均值为 94.35%、94.60%、97.83%和 63.81%,出水均满足国家排放标准。此外,对竹材原料质量管理亟待加强,确保废水水质稳定;同时面对日益严峻的环保形势,急需开发高效氧化混凝剂,保证废水稳定达标排放,减低竹浆废水工程运行成本。

关键词 竹浆;废水处理;污染物特征;混凝剂

我国竹材种类繁多,竹类资源丰富,分布在我国约有 500 多种^[1-3]。竹类纤维长宽比大,纤维长度介于针叶木纤维和阔叶木纤维之间,仅次于针叶材纤维,是优良的造纸原料^[4-6]。我国造纸工业原料紧缺,纤维含量丰富的竹材可以大大缓解我国造纸原料短缺的难题。以竹代木,竹浆纸一体化,是解决我国木材供需关系的重要途径^[7-8]。

竹材制浆企业大多采用化学法制浆,其生产过程中产生的废水量大、浓度高和色度高^[9-11]。竹浆废水中含有大量的糖类,有机酸,氨基酸,黄酮,丹宁酸等有机物,增加了废水处理的难度^[12-14]。工业生产中通常采用物理、生化和组合的方法处理竹浆废水,COD 的去除率可以高达 90%^[15]。残余的有机污染物可以通过混凝、吸附等高级氧化方法来去除,从而达到国家废水排放标准^[16-19]。面对日益严峻的环保问题,造纸企业废水最终排放要求也越来越高,掌握和开发新型的竹浆废水处理技术迫在眉睫^[20]。本文对贵州某大型竹浆企业废水工程为研究对象,该废水工程采用常规的“预处理—生化—

物化(气浮)”三级处理工艺,重点考察了废水工程运行过程中 COD、色度、TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等变化情况,为我国竹浆企业废水处理提供了借鉴和参考,并对该竹浆废水提标排放提出了合理化建议。

1 实验

1.1 废水样

废水均来自西南某竹材制浆厂,废水的日发生量为 20000~30000 吨。工厂正常运行期间对废水处理的各个工段(初沉池、曝气池、二沉池和出水)进行取样检测。从 4 月 1 日至 11 月 15 日,连续 33

资助项目:江苏省生物质能源与材料重点实验室基金(JSBEM-S-201809)

作者简介:田庆文,男,博士生,助理研究员,主要从事工业废水处理及利用研究工作,邮箱 tianqingwen@icifp.cn

通讯作者:房桂干,男,博士,研究员,博士生导师,研究方向为制浆造纸清洁生产、环保和生物质利用;邮箱 fangguigan@icifp.cn。

周取样,每周同一时间取样 1 次,测试水质的 COD、色度、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TP 等参数。

1.2 废水处理工艺流程图

该工厂的废水处理工艺如图 1 所示。

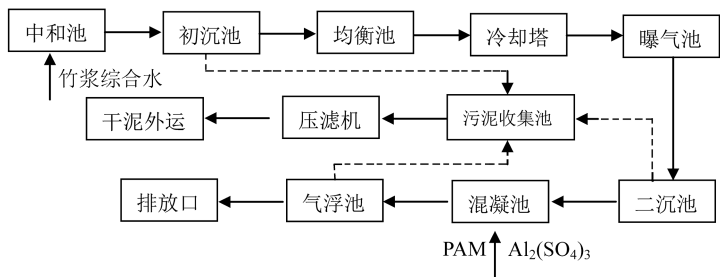


图 1 竹材废水处理工艺图

1.3 仪器与分析方法

COD 采用重铬酸钾法进行测定(KHCOD-12 型 COD 消解装置)(GB/T 11914—1989),色度采用铂钴比色法测定(上海昕瑞 SD9011 台式水质色度仪),TP 采用 USEPA PhosVer 3 消解-抗坏血酸法测定(哈希 DR5000 型分光光度计), $\text{NH}_3\text{-N}$ 采用 USEPA 纳氏试剂法测定(哈希 DR5000 型分光光度计)。

2 废水处理系统水质污染物特征的变化

2.1 COD 变化

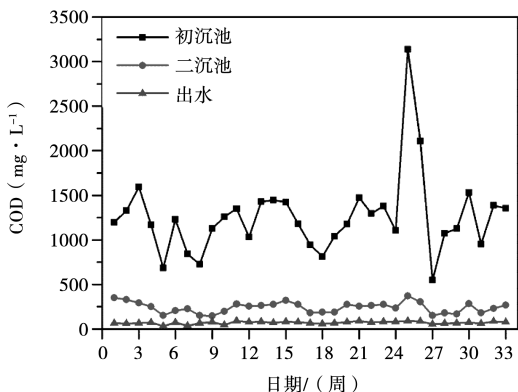


图 2 竹材制浆废水各工段的 COD 变化

COD 是衡量废水中有机污染物的重要指标,直接反映了水中受还原性物质污染的程度。图 2 为竹浆废水各单元的 COD 在 33 周内的变化情况。由图可知初沉池中废水的 COD 波动性较大,从 547 mg/L 到 3135 mg/L,这可能与制浆过程中的竹材原料有关。经过好氧处理后,二沉池出水 COD 为 200~250mg/L,保持相对稳定,系统的抗冲击性能较好。该工艺在废水排放前投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行混凝处

理,出水 COD 均在 90mg/L 以下,达到了废水排放的标准。

2.2 色度变化

图 3 为竹材制浆废水各单元的色度变化情况。从图中可以看出,本废水工程具有很好的脱色效果。工厂正常生产的废水进入初沉池时,不同时间段的废水色度差距比较大,经过生化处理后,色度变化相对较小。生化后的废水经过 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝处理,可改变废水中胶体的稳定性,使废水中的微小悬浮物、带电胶体迅速聚集,从而使得水质变得更加清澈。因此在出水口废水的色度变化相对稳定,主要集中在 12~20 倍之间,均满足当地废水排放的标准。

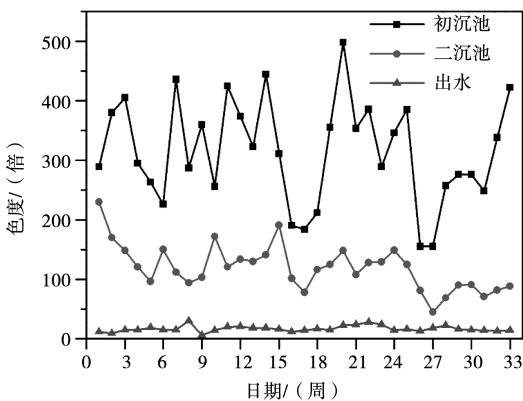


图 3 竹材制浆废水各工段的色度变化

2.3 TP 变化

磷元素是废水生化处理过程中微生物所需的营养物质,同时国标中对其排放也存在着严格要求,图 4 为竹浆废水处理各单元的 TP 含量变化。从图 4 中可以看出,废水中的 TP 含量逐渐降低,初沉池中 TP 含量的平均值为 5.99 mg/L,曝气池中 TP 含量的

平均值为 3.17 mg/L,出水口 TP 含量均值为 0.13 mg/L,完全低于新国标 GB3544—2008 中 TP 含量小于 0.5 mg/L 的标准。此外,而本项目中好氧废水的 COD 平均值为 1256 mg/L,COD/TP 比值约为 200 : 1,符合好氧生物处理的要求。

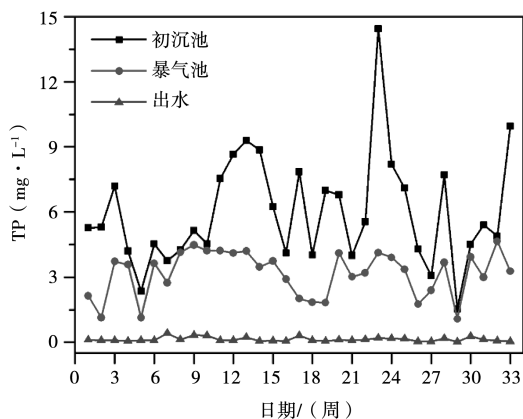


图 4 竹材制浆废水各工段的 TP 变化

2.4 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化

图 5 为竹材制浆废水各工段的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化。考虑到氨氮测试成本等问题,本工厂仅对好氧池和出水口进行了检测。由图可知竹材废水在曝气池中经过好氧菌的分解作用,废水中的氨氮含量均降低,且出水口 $\text{NH}_3\text{-N}$ 都在 2.7 mg/L 以下,低于国标 GB3544—2008 中小于 12mg/L 的要求。

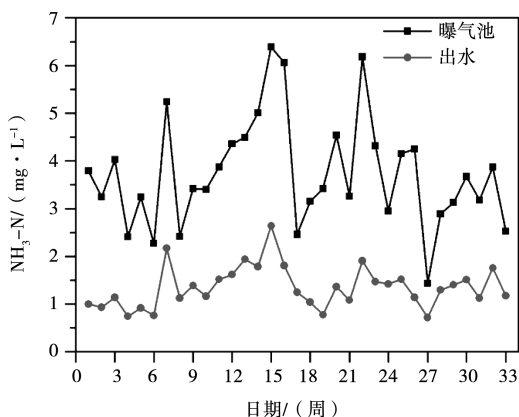


图 5 竹材制浆废水各工段的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化

3 竹材废水工程运行存在问题及建议

(1)针对原料品种,加强竹材质量控制 由于竹材种类繁多,竹材的基本密度、化学成分差异大,水分和抽出物含量不同等给生产线带来的不利影

响,从而会导致生产过程中产生的废水特性波动性比较大。针对性采取措施:i)加强备料均一性,减少不同来源种类含量;ii)通过原料场和竹片对管理,控制原料水分含量;iii)加强筛片工序操作,去除过大片和过小片和细屑;iv)合理控制木片堆存时间,避免霉变和朽变。

(2)优化提升污水深度处理工艺改造,降低废水处理成本 气浮设备处理能力有限且泥水分离欠佳,因此废水终端采用气浮工艺进行泥水分离效果有待改进。同时生化出水采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝处理,成本偏高,并且考虑到后期的制浆产能提高和产品种类的增加,继续使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 处理很难达到国标的排放标准,因此新型高效混凝剂的急需研发和改进,最终实现废水的高效低成本处理。

4 结论

(1)对竹材制浆废水运行工程连续 33 周检测,发现废水的 COD、色度、TP 和氨氮等波动性较大,但出水口的各指标均达到了国标的排放标准,系统的抗冲击性较好。出水口 COD、色度、TP 和氨氮的平均值分别为 71 mg/L、17 倍、0.13 mg/L 和 1.35 mg/L。

(2)严格控制竹浆原料质量,提升纸浆产品质量和产能,降低废水污染负荷,保证废水稳定达标排放。加强废水深度处理工程改造,研发高效氧化混凝剂应对愈加严峻的环保形势。

参考文献

- [1]王昌命,王锦,王文久,等. 云南主要竹材材性与制浆造纸性能分析[J]. 中国造纸, 2008, 27(8): 10-12.
- [2]李延军,许斌,张齐生,等. 我国竹材加工产业现状与对策分析[J]. 林业科技开发, 2016, 01: 2-7.
- [3]韦鹏练,杨淑敏,刘嵘,等. 基于拉曼光谱技术的竹材细胞壁化学组分分布[J]. 林业科学, 2018, 54(1): 99-104.
- [4]李海龙,葛淑娟,张春辉,等. 竹子碱法制浆过程中草酸根形成的研究[J]. 中国造纸学报, 2017, 2: 7-11.
- [5]沈葵忠,房桂干,胡剑民,等. 慈竹化机浆漂白性能研究[J]. 中国造纸, 2010, 3: 002.

· 文摘 ·

中国造纸工业 2019 年生产运行情况

一、2019 年 1—9 月生产完成情况

据国家统计局快报统计数据,截至 2019 年 9 月底,制浆造纸及纸制品业企业数量 6641 家,比去年同期减少 31 家。其中:纸浆制造业 46 家,增加 3 家,造纸业 2498 家,减少 148 家,纸制品制造业 4097 家,增加 114 家。

2019 年 1—9 月国家统计局统计的生产量及对比去年同期数据情况:

纸及纸板 9287 万吨,较去年同期累计产量增加 421 万吨,增长 4.7%;

纸浆 968 万吨,较去年同期累计产量减少 85 万吨,下降 8.1%;

纸制品 5217 万吨,较去年同期累计产量增加 981 万吨,增长 23%;其中:纸箱生产量 2426 万吨,较去年同期累计产量增加 305 万吨,增长 14%。

二、主要经济指标完成情况

据国家统计局统计数据,2019 年 1—9 月规模以上制浆造纸及纸制品业企业主要经济指标完成情况及对比去年的数据的情况如下。

1、主营业务收入

2019 年 1—9 月全行业完成 9775 亿元,比去年同期累计数据减少 803 亿元,下降 7.6%。其中:

纸浆制造业完成 114 亿元,比去年同期数据减少 9 亿元,下降 8.0%;

造纸业完成 5602 亿元,比去年同期数据减少 249 亿元,下降 11.8%;

纸制品制造业完成 3583 亿元,比去年同期数据减少 519 亿元,下降 1.0%。

2、利润总额

2019 年 1—9 月全行业完成 437 亿元,比去年同期累计数据减少 154 亿元,下降 26.0%。其中:

纸浆制造业亏损 0.5 亿元,比去年同期累计数

据增加 11 亿元,下降 105%;

造纸业完成 217 亿元,比去年同期数据减少 153 亿元,下降 41.3%;

纸制品制造业完成 220 亿元,比去年同期数据增加 11 亿元,增长 5.2%。

3、产成品存货

2019 年 1—9 月全行业 533 亿元,比去年同期数据减少 55 亿元,下降 9.4%。其中:

纸浆制造业 10 亿元,比去年同期数据增加 3.6 亿元,增长 58.2%;

造纸业 347 亿元,比去年同期数据减少 66 亿元,下降 16.1%;

纸制品制造业 176 亿元,比去年同期数据增加 8 亿元,增长 4.5%。

4、应收账款净额

2019 年 1—9 月全行业 2258 亿元,比去年同期累计增长 31.7%。其中:

纸浆业: 32 亿元,比去年同期累计增长 155.7%;

造纸业: 1360 亿元,比去年同期累计增长 36.7%;

纸制品业: 866 亿元,比去年同期累计增长 22.3%。

5、亏损企业数

2019 年 1—9 月全行业 1300 个,比去年同期累计增加 13.7%。其中:

纸浆业:17 个,比去年同期累计增长 70.0%;

造纸业:596 个,比去年同期累计增长 5.6%;

纸制品业:687 个,比去年同期累计增长 2.9%。

综合 2019 年和 2018 年的统计快报数据分析,2019 年前 9 个月全行业整体运行和经济指标完成情况不如上年。

三、商品纸浆和废纸原料进出口

1、商品纸浆进出口情况分析

2019 年 1—9 月进口各类商品纸浆 1981 万吨，增加 114 万吨，同比增长 6.1%。

- 其中：
- 漂针浆 653 万吨，同比增加 37.4 万吨，增长 6.1%；
 - 漂阔浆 858 万吨，同比增加 15 万吨，增长 1.7%；
 - 本色浆 57 万吨，同比减少 3 万吨，下降 5%；
 - 溶解浆 233 万吨，同比增加 28 万吨，增长 13.7%；
 - 废纸浆 57 万吨，同比增加 26 万吨，增长 1.4 倍。

从前 9 个月的商品纸浆进口数据上看，除本色木浆有减少外，其他品种都有所增加，但增长最多的是废纸浆。

根据 2019 年前 9 个月的进口量及商品纸浆市场供应情况并结合国内纸浆、纸及纸板生产情况看，我们预计 2019 年全年商品纸浆进口总量约为 2700 万吨（含溶解浆 310 万吨，废纸浆 90 万吨），造纸用进口商品纸浆实际用量同比增长约 4.8%。

出口量预计 10 万吨，与上年基本持平。

2、废纸进口及废纸浆生产情况

2019 年 1—9 月累计进口各类废纸 812 万吨，比上年同期减少 341 万吨，下降 30%。

- 其中：
- OCC：617 万吨，同比减少 235 万吨，下降

- 27.6%；
 - ONP/OMG：168 万吨，同比减少 83 万吨，下降 33.1%；
 - MOW：27 万吨，同比减少 22 万吨，下降 44.9%。
- 2018 年国内生产废纸浆 5444 万吨，废纸总用量约 6667 万吨。其中：进口废纸 1703 万吨，国内回收各类废纸约 4964 万吨。

2019 年在环保许可和进口质量标准约束下，废纸进口量还要继续减少，我们预计 2019 年全年进口废纸约 1000 万吨左右，比去年下降约 40%。由于受可回收总量的制约，国内废纸回收量将比上年有所下降，但生产企业对采购质量要求都有提高，会弥补部分总量。预计全年国内回收废纸 4900 万吨，比去年减少约 60 万吨。生产废纸浆合计约 5300 万吨，比上年下降约 2.6%。

3、原生纸浆生产与消费预判

根据上述对国内原生纸浆生产和商品纸浆、废纸进口情况，结合国内纸及纸板生产和消费及国内废纸回收情况分析，我们预计 2019 年国内原生纸浆全年生产量约为 1700 万吨，比去年下降约 1.7%，加上进出口量，预计全年造纸用原生纸浆表观消费量约 3910 万吨，同比下降约 0.1%。

四、2019 年纸及纸板主要品种生产消费分析与预判

根据纸浆造纸行业 2019 年前 9 个月的生产、销售和进出口数据，以及对今年后续生产、市场需求及进出口情况的调研，我们预计全年纸浆、废纸和纸及纸板进出口、生产与消费情况如下：

(一)2019 年主要产品进出口量预测

品种/万吨	进口			出口		
	2018 年	2019 年 E	同比%	2018 年	2019 年 E	同比%
一、商品纸浆	2479	2700	8.9	10	10	0.0
其中：溶解浆	283	310	9.5	0	0	0.0
废纸浆	30	90	200	0	0	0.0
二、废纸	1703	1020	-40.1	0	0	0.0
三、纸及纸板总量	622	560	-10.0	618	680	10.0
1.新闻纸	48	45	-6.2	1	1	0.0
2.未涂布印刷书写纸	85	60	-29.4	84	95	13.1

品种/万吨	进口			出口		
	2018 年	2019 年 E	同比%	2018 年	2019 年 E	同比%
3.铜版纸	32	20	-37.5	106	120	13.2
4.生活用纸	5	3	-40.0	74	75	1.3
5.包装用纸	21	20	-4.7	10	15	50
6.白纸板	54	50	-7.4	170	180	5.8
7.箱纸板	207	200	-3.4	7	8	14.3
8.瓦楞原纸	111	130	17.1	3	1	-66.7
9.特种纸及纸板	30	20	-33.3	89	90	1.1

(二)2019 年主要产品生产量与消费量预测

品种/万吨	生产量			消费量		
	2018 年	2019 年 E	同比%	2018 年	2019 年 E	同比%
1.造纸用原生纸浆	1747	1700	-1.7	3913	3910	-0.1
2.废纸浆	5444	5300	-2.6	5474	5390	-1.5
3.新闻纸	190	150	-21.0	237	194	-18.1
4.未涂布印刷书写纸	1750	1770	1.1	1751	1735	-0.9
5.铜版纸	655	650	-0.7	581	550	-5.3
6.生活用纸	970	995	2.5	901	923	2.4
7.包装用纸	690	695	0.7	701	700	-0.1
8.白纸板	1335	1290	-3.3	1219	1160	-4.8
9.箱纸板	2145	2140	-0.2	2345	2332	-0.5
10.瓦楞原纸	2105	2080	-1.2	2213	2209	-0.2

五、2019 年国内造纸行业生产和市场总体走势

2019 年国际经济贸易增长放缓,外部环境更趋复杂严峻,我国经济下行压力的迹象也较为明显,但随着国家一系列大力度减税降费政策的出台,效果在不断显现。从前三季度主要经济指标来看,经济运行总体平稳,主要的宏观经济指标仍然保持在合理区间。在这个大势背景下,作为原材料产业同时产品又具有消费品功能的造纸工业,整体经济运行与全国运行形势基本保持了一致。

根据今年造纸生产和市场走势分析,我们认为 2019 年国内造纸工业生产和市场有以下态势:

1、造纸生产和运行呈现先低后高态势,整体保持平稳态势。全年纸及纸板生产总量与上年基本持平,产销基本保持平衡。

2、受市场大势和信心不足等因素影响,造纸行业全年主营业务收入和利润等主要经济指标同比下滑较大,亏损企业数量增多。

3、受商品纸浆价格低迷的影响及环保监察力度等因素,国内原生纸浆生产积极性受挫,将造成今年国内原生纸浆生产量减量。

4、今年虽然市场对纸张品种需求结构发生了一些变化,但总量需求基本稳定,随着国内原生纸浆产量减少,加上废纸进口的减量,造纸生产企业对进口商品纸浆需求还会增加。

5、由于市场对纸张品种需求的变化,加上原材料来源成本差异及市场竞争等因素,部分产品和生产企业表现出了分化。

6、由于受废纸的总量和质量及商业利益等因素影响,包装用纸板会形成进口量增加,出口量减少局面。

六、2019 年全年生产与消费预测

根据上述数据和分析,我们预计 2019 年全年国内制浆和造纸生产量和消费量为:

1、纸及纸板生产总量约为 10370 万吨,同比下

降约 0.6%。

2、纸及纸板表观消费量约为 10260 万吨,同比下降约 1.7%。

3、造纸用纸浆生产总量约为 7000 万吨,同比下降约 2.6%。

4、造纸用纸浆消费量约为 9300 万吨,同比下降约 1%。

七、2020 年国内造纸工业生产和市场总体态势

当前国内外经济形势依然复杂严峻,经济面临较大下行压力。从一些先行指标和国际机构的预测都不太乐观,世界经济大概率还会延续放缓趋势,但从国内情况看,有力的支撑因素还比较多。党中央、国务院坚持稳中求进,坚持高质量发展的一系列决策部署必将会保持中国经济平稳运行。因此,我们对 2020 年国内造纸产业走势判断:

1、国家会继续坚持稳中求进的总基调,实施积极的财政政策和稳健的货币政策,使经济继续在合理区间运行,在此大的背景下,作为众多产业配套的原材料产业,在总需求的拉动下,造纸行业整体运行仍会继续保持平稳,市场需求可能是逐步回升向好。

2、随着供给侧结构性改革不断深入和高质量发展的推动及人民美好生活的追求,使得消费结构和市场格局产生变化,将促使造纸行业加快、加大对产业、产品、资源、区域等结构调整力度。部分造纸企业会因此受到影响。

3、从目前情况看,进口废纸正在按生态环境部计划目标推进,2020 年进口数量还将继续减量,由于受国内废纸可回收总量和质量的制约,由此国内生产企业对造纸原料的需求量将会趋紧,会增加对国内回收废纸和商品纸浆的需求。

4、废纸原料进口政策的实施和推进,会加大部

分造纸企业走出去的决心,尤其是建设以废纸为原料的浆厂。这里需要提醒有投资意愿的厂家,要做好前期的调研工作,尤其是投资地和我国的环保及进出口政策变化。

5、商品漂白针叶木浆期货在上海期货交易所挂牌上市后,即有利了企业发现价格,也给企业增加了一个套期保值的融资渠道,但金融资本参与度增加,尤其要避免市场投机力量对政策及现象影响的过分放大,给商品纸浆市场带来影响和波动。

6、国际国内贸易形势仍然严峻,不确定因素依然较多,将给造纸产品的生产及消费预测带来一些影响。

结束语

纵观今年造纸工业的生产及运行情况,尽管外部环境复杂严峻,下行压力较大,但行业通过调整结构,狠抓节能减排,开发纤维原料来源渠道,降低成本等办法,克服了市场需求不旺,竞争加剧,利润下降等困难,基本保障了市场供给,使造纸行业今年的整体生产和运行保持了基本稳定。

展望明年造纸工业形势,虽然外部环境还存在诸多不确定因素,会给我们造纸行业生产和消费预测带来一些影响,但从近期中央发布的提振经济发展的政策看,中国经济仍然会继续保持在合理区间运行。在这个大背景下,结合造纸产业定位和作用,仍将会给造纸产业带来发展空间。

只要我们坚持“绿色纸业”的方向,通过供给侧结构性改革,增强创新能力,增加新动能,并有效控制新增产能,可以预见明年会更好。

以上为国内造纸工业的一些情况及本人对这些问题的认识,不当之处请指正。

资料来源:中华纸业传媒

生活用纸纸病及其解决方法

生活用纸纸张的外观纸病种类很多。各地各企业都有自己的习惯叫法,因此,不尽统一。一般均以纸面的洁净程度、纸病的形象、纸病的面积大小、颜色的深浅和明暗、纸机各部位作用力的影响以及光线的反射和渗透情况等来命名。由于这些纸病的存在造成纸张的使用价值降低,严重的会使纸张成为废品,给使用者造成损失,所以我们很有必要弄清楚纸病的种类、造成的原因,以及解决的办法,这在生产实际中很重要。

一、匀度不好

1. 特征:组成纸页的纤维分布不均匀,有些部位纤维云集,有些部位纤维稀疏,迎光观察时,纸页有些部位阴暗,有些部位较透明。

2. 影响:由于匀度不好增加使用张数,生产过程中影响起皱、复卷、刻印、分切,造成折子,刻印有深有浅等不应有的纸病,同时直接影响物理性能的均一性。

3. 造成匀度不好的原因:1) 云彩花:上网浓度过大,纤维不匀整,平均长度相差大,打浆度低,上网浆速与网速不一致,浮浆严重等造成。2) 厚薄相间的道子:主要原因是网子起鼓,浆由网子的凸出部分向凹下去的部分流动,使凸出的部位纸页薄,凹下去的部位形成的纸页厚,造成厚薄相间的纵向条痕,用阶梯扩散上浆箱往往由于在使用初期阶梯扩散管的横断面粗糙,容易挂浆造成流速不一致,上网浆量在挂浆的部位流出的少,使之纤维在网案上形成纸页有厚有薄。3) 浆料洗涤不净,浮浆严重。4) 由于水针安放角度不当,造成浆点戮到纸幅两边,形成暗色浆点。

4. 解决办法:

发现网子起鼓应及时平整,平时操作注意导网辊等部位不要挂浆,发现挂浆及时冲洗,不要形成浆疙瘩,造成网子起鼓;对阶梯扩散管孔道不光滑造成

匀度不好的,可以在安装时注意孔道光滑,浆料中注意不要混入毛布毛等较长纤维挂在孔道上造成堵塞。还可以在浆料中添加新型助剂:如柔软剂、分散剂等,使浆料均匀上网。

二、透光点(针孔眼)、透帘

1. 特征:指纸页上纤维层较薄但未完全穿通,其透光度较纸页其它部分大的纸病,小的是透光点,成道成片的叫透帘。

2. 影响:给使用者造成浪费,比孔眼的影响还大。

3. 造成的原因:1) 圆而小的气泡点,主要是浆的流送系统中,浆流过急,或由高到低位差较大,致使浆中有空气泡,上网后经真空箱吸附,气泡破裂而使该处纤维层薄,形成圆而小的透光点。2) 粗大的填料颗粒、砂粒、胶皮等带到网上,经伏辊、压榨或干燥后脱落未穿通者成透光点。3) 网子跳丝,接头不良,网子使用日久变形使网面不平,网面部分起鼓泡,或碰伤,均使网面挂浆易产生透光点、透帘。4) 用汽、水喷洗网子时,因操作不当,汽、水裁到湿纸上,该处纤维被推到周围,形成纤维层中间薄,四周围一圈较厚的透光点。5) 对一些不规则的透光点和透帘多是由于网面不净,有沥青、油墨、橡胶和凝聚的粗大胶料等杂质,堵塞了网眼,致使该处挂浆较薄。6) 铜网焊接的接头处理不好,会造成该处纤维层薄,较纸页其它部位透光度大而成透帘。7) 使用化纤针刺毛毯往往存有刺毛过程中留到毛毯上的残针,造成针孔眼。

4. 解决办法:1) 在铜网上方安装蒸汽管,消除上网浆中的气泡。2) 正确地使用净化设备,充分发挥其应有效能,确保洗选干净,在浆料流送过程中,避免冲击,以防卷进空气,起沫等。3) 用高压水洗网,遇到沥青等物已经堵塞网眼,可用蒸汽喷网,或停车擦网。4) 铜网的目数应和造纸机的速度,成浆

的质量、纸的品种、定量等相适应,使浆速、网速配合好,不致造成纤维组织不良,同时也可调整上网浓度。5) 毛布上机前应检查有无问题,有残针要清除干净再上机。6) 因浆料中带有气泡造成的透光点可加消泡剂。

三、砂子

1. 特征:纸页上存在硬质砂粒。

2. 影响:带有砂粒的纸张,当砂粒脱落造成孔眼,同时还会将砂粒混入纸中。

3. 造成的原因:1) 原料特别是废纸边的回收中带有大砂粒。2) 除渣器压力不足,排渣口阻塞。3) 棉浆在运输路途和存放过程中带入泥砂,打浆后放入浆池。4) 稳浆箱中沉有泥砂,由于突然增大水量翻动了泥砂,浆带到网上。5) 损纸回抄中带有泥砂。

4. 解决办法:1) 加强原料的除尘、筛选、防止砂子进入浆料中。2) 浆料的洗涤、筛选应严格,对净化设备以及除渣器等除砂设备应严格检查,按照工艺条件操作,充分发挥净化、除砂设备的效能。3) 对一些贮浆设备,如:棉浆存放池、打浆机等,洗刷干净,防止砂子混入浆中。4) 加强损纸管理,要做到不落地。

5) 文明生产,制订必要的洗刷、清扫等制度。

四、孔眼(洞眼)

1. 特征:纸页上完全穿透的没有纤维的,一般对小的称为孔眼,大的称为洞眼。

2. 影响:对皱纹卫生纸来讲,主要给使用者造成不应有的浪费。(本来用两、三层就可以了,由于有洞眼就得多用几层)。

3. 造成的原因:1) 浆料不净,将铜网磨损,致使铜网漏浆。2) 石蜡、沥青、树脂、胶乳等杂物堵塞网眼。3) 毛毯上沾有粘状物,使毛布不能滤水。4) 铜网接口破裂。5) 铜网上有油污。6) 烘缸本身有眼。7) 干燥蒸气排放不及时,遇冷空气变为水滴掉在纸面上造成。8) 车间内湿度较大,而又不能及时排到室外,当温度较低时,就会有水点自屋顶凝结滴到纸面造成孔眼。

4. 解决办法:1) 一般由于网子断缺丝、破损、网眼被油污、杂质等物堵塞,网面被格出的小坑凹等出现的孔眼,都有规律性,纸幅上每隔一定距离就出现,应更换铜网,或将格出的小坑压平,对堵塞网眼造成的孔眼一般用汽喷网,严重时停车擦洗。2) 毛布造成的孔眼一般在毛布没有破损的情况下,大多是粘状物粘在毛布上(如沥青等物),需要用煤油或汽油等有机溶剂擦洗。3) 网眼要及时采取措施补上。4) 因掉水点造成的孔眼一般比较大,应从烘缸罩子上采取措施,使烘缸罩内的蒸汽及时排出。5) 室内凝洁的水滴应加强通风,使车间内的湿空气及时排出。

五、压花

1. 特征:指纸页上存在透明散花暗道,透帘和浆团汇集在一起的纸病。

2. 影响:严重的压花使纸页薄厚不均,不能使用,甚至不能生产。

3. 造成的原因:总的来说主要是湿纸页在挤压脱水过程中排水不及时而使纸页遭到破坏。1) 打浆度过高,纸张定量过大,厚薄很不匀,造成脱水不良。2) 真空箱真空度不正常或真空度低。3) 短纤维、油污或胶、填料等堵塞毛布孔眼而招致局部脱水不良,或因毛布过厚、毛布使用后期失去弹性、绷得太紧以及部分有损伤,使毛布局部不易滤水,经过压榨时,纸坯被压溃破坏,在纸上成明显的凝结状态的毛布花。4) 伏辊、托辊偏心过小,预压不够,毛布伏辊使用时间过长而失去弹性,发硬,胶伏辊、托辊胶硬度大,中高过大,加压过重或是辊上沾有浆团,造成该处压力过大,脱水过急,使湿纸页遭到破坏而出现压花。5) 托辊沟纹不适合或使用时间过长、沟纹变浅,泄水不畅造成压花。

4. 解决办法:1) 由于伏辊、托辊的偏心及中高等与纸张品种、抄速不相适应而出现的压花,可调整偏心或研磨辊子,在一定时期内可得到解决。2) 湿纸页在挤压脱水过程中,注意逐渐加大压力,避免脱水过急而使湿纸页遭到破坏产生压花。3) 使毛布经常保持清洁,新毛布上机后应在运行中湿润,在湿润操作中一般洗涤用水在 50℃ 以下,均匀喷洒,先

喷中间再向两侧喷,不要集中在一个地区,否则易使毛布收缩不均出折子。4) 毛布堵塞太脏可考虑用 6~10%NaOH 清洗,或用 80℃ 水冲洗。5) 毛布出现轻微压花时,在毛布不脏的情况下,可以采取紧毛布的方法解决压花,毛布紧到一定程度不可再用紧毛布的方法,要停车擦洗,不然由于毛布紧的过紧使毛布拉长,毛布孔变形,更容易堵塞造成建水不良。如使用的是针刺毛毯,不可采用紧毛布的办法。6) 毛布的标准线要直,在运行中毛布跑偏了要迅速调正(有自动调毛布装置的要注意是否正常),否则会使毛布扭斜,毛布孔变形,影响良好的谁水能力。7) 使用针刺毛布,滤水性能好,但易被细小杂质、纤维、胶、填料等堵塞,因此洗涤毛布要用高压水,水压必需能使水穿透毛布、保持毛布清洁。8) 定期更换托辊。9) 遇有水花一般是由于真空箱真空度不够造成的,应检查真空泵、吸风箱面平不平,是否有漏气的地方。

六、残缺破损

1. 特征:纸面或小卷有短缺不完整。
2. 影响:减少使用面积和数量,严重的从纸卷上脱落断离。
3. 造成的原因:1) 大面积压花,分切时没甩出,分切后留有残缺或破损的地方。2) 卷取过程中,取小样留有的残破痕记。3) 伏辊表面缺陷引起沾辊,造成较大的孔洞。4) 断头多,使小卷增多接头。
4. 解决办法:1) 对设备有问题造成的残缺、破损应及时更换。2) 保持泵的的稳定,定盆平稳,少痛小样。3) 出现压花等纸病要及时解决。4) 减少断头。

七、湿边、抱边

(一) 湿边

1. 湿边的特征:纸边比其它部位湿。
2. 湿边的影响:造成断头。
3. 造成湿边的原因:1) 浆料撞击两边定边板,反回的浆料重叠在两边,易造成纸边厚。2) 毛布边磨损的厉害,造成脱水差。3) 毛布质量不好,垂边带水。4) 毛布跑偏,湿边的一面没盖住吸风箱,造

成上缸水份大。

4. 解决湿边的办法:1) 调整导毯辊,解决毛布跑偏。2) 毛布边已磨损应剪边,如剪边后毛毯窄则应更换毛毯。3) 纸边厚应调节上网纸边的厚薄,适当调整定边板。4) 毛布上机前检查毛布质量。

(二) 抱边

1. 抱边的特征:纸卷的两端往轴心方向收缩。
2. 抱边的影响:复卷过程中易断头、折子、花芯。
3. 造成抱边的原因:纸幅厚薄不均,水份不一致,主要是两边薄,干燥时收缩不一致,两端紧。
4. 解决抱边的办法:1) 调节上网浆料两边的厚薄。2) 用水针将薄边割掉。

八、掉(断)头

1. 特征:纸边有裂口在卷取过程中延长断裂。
2. 影响:造成接头过多。
3. 造成原因:1) 纸边湿或抱边。2) 铜网边不齐,造成纸边易裂口。3) 纸边沾缸,使得纸干燥后纸边不齐有裂口。4) 毛布边不齐、或毛布窄、毛布边松搭拉边,造成纸边易裂口。5) 干燥缸与卷取缸速比不适合。6) 大面积压花或破损。7) 由于压软辊不洁净,沾有粘状物,纸页经过时被沾缠造成断头。
4. 解决办法:1) 铜网或毛布边不齐,有裂口等应及时剪齐。2) 如因纸边沾缸,应注意勤擦油。3) 调整一、二缸速比使之适合。遇有大面积压花或破损,应找出造成的原因,及时解决。4) 调节纸边厚薄,使纸边干燥。

九、折子

1. 特征:纸页在干的或湿的情况下,经折叠或重叠形成的能分开或不能分开的折痕。在张力作用下能伸展开的折子叫作活折子,反之叫死折子。
一般在纸湿的情况下形成的折子,多数在张力作用下伸展不开。如纸在干的情况下或水分较小,形成的折子一般在张力作用下多能伸展开,但该处仍留有折痕。
2. 影响:生活用纸虽然折子不致直接影响使

用,但也会给生产加工过程造成困难,如因死折在压花、印花过程中使花形压、印不规则,在卷取过程中造成蜂窝眼等成品外观纸病。

3. 造成的原因:1) 纸幅定量不一致,一边薄一边厚,在卷取时易产生折子。2) 纸页边湿、抱边、烘缸边打油过多,造成卷取中边上起折子。3) 卷取中由于压力不当,松紧不一或纸幅两端张力不一致,易产生斜形活折子。4) 由于纸页断头多,撕小纸样多,均易造成卷取过程中起折子。5) 卷纸架不平,角度不恰当,卷纸辊直径过小或有较严重弯曲,卷张辊两头压陀不一,纸轴沿烘缸轴向串动,卷取松紧不一,易出现斜形活折子。6) 纸幅水分、厚薄、匀度不一,在干燥收缩时,内应力不平衡,而使初卷时扭成折子。7) 纸张厚薄不一,水分不一,一边松一边紧,或纸页纵向中间有较薄的透帘,都会造成在复卷过程中的折子。8) 卫生纸一般是两卷复卷成双层小卷,往往因两个卷送纸速度不一致而在刻印后拥成小折在小卷的横切断面观察呈观小蜂窝,造成外观纸病。

4. 解决办法:1) 纸机各辊中高与抄速相适应,加压均匀一致,辊平直不跳动,不窜动并相互平行,纸机本身运行平稳正常。2) 纤维组织均匀,厚薄一致,定量较稳定,毛布清洁不跑偏,从而使纸幅松紧一致、水分一致、达到纸页在运行中所受的张力均匀一致。3) 卷纸架要平,倾斜角校正好,卷纸辊直径不能过小,轴要平直不弯,轴头两边压陀重量要一致,并随着纸卷增大而逐渐减轻压陀重量,以避免卷取时产生折子。4) 调节纸边厚度适当。

十、塞刀、脱缸

(一) 塞刀

1. 塞刀的特征:指纸面上存在与纸约纹相垂直方向的大纹或伴有连片小孔眼。

2. 塞刀的影响:与透帘孔眼相同,起绘刀易糊造成退火。

3. 造成塞刀的原因:1) 净浆设备有问题,该除掉的泥砂等杂质处理不净,粘在烘缸的表面,影响正常的起给,造成大小塞刀眼。2) 起给刀钝了,遇有缸面不洁净,糊刀,产生塞刀眼。3) 纸面上有

砂子,掉在纸面与起绘刀之间,在起给过成中挫出塞刀眼。4) 起给刀材质不好,安放角度、加压不合适。

4. 解决办法:1) 加强原料管理,不要混入杂质、泥砂等物。2) 充分发挥净浆设备的效能,使浆料内含有泥砂等杂物清除干净。3) 及时磨刀,遇有因原料不净粘缸造成停车清理。4) 加脱缸剂或缸面清净剂。5) 选择适当材质的起给刀,调正安放角度、压力等。

(二) 脱缸

1. 脱缸的特征:纸面上存有较明显的大纹,甚至在讲起绘刀前纸页与缸面完全脱开造成无纹。

2. 脱缸的影响:形不成的纹,体现不出终纹纸卫生纸的特征。

3. 造成脱缸的原因:1) 原料洗涤不净,混入油类造成脱缸。2) 烘缸表面有油,使纸页提前脱离缸面。3) 烘缸汽压过高。

4. 解决脱缸的办法:1) 加强浆料的洗涤。2) 用洗衣粉和纯碱洗缸。3) 适当调整汽压。

十一、硬质块

1. 特征:指纸面上存在的质地坚硬,高出纸面的块状物质或粗枝状物质。

2. 影响:硬质块造成局部挺硬,影响手感,同时使纸张吸水性能降低。

3. 造成的原因:1) 浆疙瘩:(甲)一般是因浆料中配有长纤维,打浆不当,搅拌器转速太快或搅拌器与池壁过近,浆的浓度大,搅搅拌时间过长,均易产生浆料逐渐结团成球现象,使纸面上形成大量小米粒状浆点。(乙)碎浆机和盘磨没碎解开的湿强纸之类的圆形片状浆块。(丙)毛布质量差,或是毛布脏较易在毛布上挂纤维,受到毛布辊的摩擦易搓成长形浆疙瘩。(丁)棉浆打浆不当存有没疏解的线结等。2) 回抄损纸或废纸边原料中混入扫帚苗、小木块、硬杂质等物,经打碎后上网,产生硬质块。

4. 解决办法:许多硬质块在进入抄纸机前已产生,只要在纸机前按装锥形除渣器或筛浆机等,均能除去,但应针对各种产生硬质块的原因,采取具体措施加以克服。在纸机部位产生的硬质块(主要是浆疙瘩,应根据产生的原因及时处理,并应以预防为主

主)。打浆工艺要合理,纤维平均长度要均匀。对因废纸边原料和损纸回抄造成的硬质块,应采取投料前的筛选和损纸不落地的措施加强管理。

十二、油污

1. 特征:纸张表面有黄色或黑色的小斑点。
2. 影响:不卫生、不洁净,带有油污多的纸张影响吸水性能。
3. 造成的原因:1) 传动皮带甩出的油污。2) 烘缸纸粘有油污。3) 毛布上粘有油污。
4. 解决办法:1) 按装挡拦板防止甩油掉在纸上。2) 加强卫生制度清除粘污损纸。3) 用汽油刷洗毛布上粘有的油污。

十三、尘埃

1. 特征:指纸面上用肉眼可见,并与纸面颜色有较显著区别的点子。
2. 影响:带有尘埃的纸使人直观感觉不愉快,也显得不卫生。由于带有尘埃造成更多的带菌机会,使疾病传染。
3. 原因:原料中带来。(1) 纤维性尘埃如:未蒸解份,回抄损纸中夹杂草绳,扫帚苗、小木块等,带色棉涤纤维蒸煮漂白后褪色不一致,或在漂白过程中因窝浆等原因造成的色纤维,没被碎解的一些色纸点,腐浆点、苇膜、泡沫点等。(2) 非纤维性尘埃如:煤渣、灰粒、油污点、树脂点、松香点、淀粉点、虫骸、藻类、泥土、橡胶等。(3) 金属性尘埃如:铜末、铁屑、打浆机刀片、浆水管道上的铁锈等。
4. 解决办法:1) 制定适宜的浆料净化和筛选设备和工艺条件,严格控侧、严格管理。如:为除掉纤维性或较大非纤维性及金属性尘埃,可以通过高频振筛,再通过除渣器除渣,一般来说尘埃可以处理掉,达到标准允许的范围。2) 加强原料的管理,如:废纸边的回收,打包过程中要求拣出造成尘埃的有害物质。3) 文明生产,注意卫生工作,很多尘埃是和生产车间的内外环境卫生有密切联系的。所以要加强这方面的管理,规定必要的制度如:损纸不落地,定期洗刷等。

十四、斑点

1. 特征:指纸页上存在的与纸面颜色区别不大,而色泽明暗和反光不一致的点子。
2. 影响:可影响外观质量,有斑点的地方吸水性差。
3. 原因:1) 浆斑:未疏解或凝聚的纤维团及纸片等挂附在面上与纸色泽不同。2) 缸斑:烘缸缸面有缺陷。3) 汽缸:烘缸汽压过高、湿纸水分较大、烘缸罩内排泄不良、烘缸因铸造或内壁加工有缺陷使缸壁厚薄不一,形响导热不一致、托辊线压力不一致,线压力大的一边造成汽斑。4) 亮点斑:由草类浆料本身带来的表皮细胞和纤维束造成的。5) 压光暗辊:辊上粘附很多小纸片、纸屑等,使胶辊凹凸不平,纸页经过时压出有光泽的暗斑。
4. 解决办法:造成斑点纸病的直接原因主要是浆团和烘缸表面有缺陷,而产生浆团的原因大多是某些设备部件有缺陷或工艺条件不当、操作不当所造成,可采取相应的措施解决。对压软辊的问题造成斑点可随时清洗解决。

十五、掉毛、掉粉

1. 特征:指纸页表面在一定的外力的作用下,填料和细小纤维脱离纸面。
2. 影响:由于掉毛、掉粉显得不卫生。
3. 原因:1) 纤维原料的打浆度低,使纤维结合力差。2) 在原料纸边中,含有大量填料和细小纤维,而在打浆过程中未采取相适应的工艺措施。3) 纸页抄造不匀、吸水箱的真空度过高。4) 湿纸页压得不够紧密,纸烘后过干。5) 打浆工艺不合理,纤维切断过重,改成细小纤维多。
4. 解决办法:在打浆工艺方面,要在不影响纸页吸收性能的基础上,适当地提高打浆度,如因湿重过低,细小纤维多,造成的掉毛掉粉,应调整打浆工艺。在抄造过程中纸页组织要均匀,纸页在干燥时要防止急干,也不能过干,纸页在经托辊时应适当加压,使纸页紧密,以使纸页表面强度好些,刮刀对严,缸面清洁,使纸页表面光滑,减少掉毛、掉粉。

十六、色调不一致

- 1. 特征:指在同一批产品或同令纸中白度或颜色不一致。
- 2. 影响:不美观,严重时双层纸里外颜色不一致。
- 3. 原因:1) 白度不一致主要是原料白度不一致,加色量不一致。2) 由于原料变化,有的纸边着色困难,所以同时加色在纸页上有色调不一致的问题。3) 染色本身质量变化。4) 浆的浓度、染料浓度、温度变化以及浆量不稳。5) 损纸回抄量不一致(特别是色纸),白水量的变化。6) 浆池循环不良,长期窝浆,造成浆的颜色深暗。
- 4. 解决办法:1) 在同一批纸的生产过程中,稳定原材料的配比和质量。2) 严格执行工艺规程,从颜料的品种质量到颜料的溶解和加入顺序等操作,从浆的洁净程度、配比、辅助材料到抄纸用的白水量和烘缸汽压都要求在工艺规程中有明确规定,及时检查严加控制。3) 打浆量计量准确,相应的加色亦应准确。4) 损纸回抄应计量,相应减少加色量。5) 经常洗刷浆池或及时冲起窝浆。

十七、花芯

- 1. 特征:小卷的横断面卷曲松紧不一致,好似蜂窝状。
 - 2. 影响:造成纸层横断面分布不一致,严重会使筒芯松脱。
 - 3. 原因:1) 原纸潮,复卷过程中风干造成纸不平整。2) 复卷机速比不适合。3) 卷纸轴不适合,细而轻,轴弯曲使卷纸内松外紧。4) 续头过长。5) 原纸有折子。6) 原纸簿厚不一致。
 - 4. 解决办法:1) 原纸应掌握水分适合。2) 因送纸不一致造成的花芯,要调整复卷机速比。3) 续头不能过长。4) 纸幅要掌握定量一致。对上述各种纸病的检验方法,一般来说都是通过透光、迎光、反光,用手摸和肉眼观察的。
- 此外,在卫生纸的外观纸病中还有:
- 1) 由于分切过程造成的偏斜;
 - 2) 带锯该打磨而未打磨造成的小卷切口不齐;
 - 3) 打孔(刻印)不清晰或漏打。这些外观纸病是原纸在加工复卷、分切时造成的。

资料来源:智桥科技

中美贸易法规是否对卫生纸行业构成影响？

作者:王蕾、Pirkko Petäjä、Mikko Helin

中美贸易战

2018 年 1 月份以来,中美两大世界经济体一直处在贸易战当中。两国均对对方的商品设置了诸多关税和贸易限制,包括浆纸产品。现阶段,要切实评估贸易战对纸和纸板行业造成的影响并非易事,但相对美国的纸和纸板行业而言,中国遭受的冲击似乎更大。2018 年对中国的纸和纸板行业来说是令人非常失望的一年。根据中国造纸协会的数据,2018 年中国纸和纸板的总需求与 2017 年相比下降了 4%,产量进一步下降 6%。而 2018 年贸易战前

的近十年里,中国纸和纸板行业则以每年约 4% 的速度增长。但根据中国造纸协会生活用纸专业委员会(CNHPIA),生活用纸需求仍在增长,从 2017 年的 850 万吨增加到 2018 年的 890 万吨,增幅 4.5%。这一增幅表现良好,但相对过去十年 8% 的年均复合增长率相比,增长态势已大幅放缓。从美国来看,贸易战对纸和纸板市场的影响似乎不大。2018 年,纸和纸板需求延续了 2012 年以来的停滞趋势;而生活用纸消耗量小幅增长 6.7 万吨,达到 710 万吨。在生活用纸国际贸易方面,不难预料到两国之间的生活用纸贸易将会受到负面影响,尤其是在紧张局

势升级的情况下。虽然生活用纸产品的全球贸易规模不及其他纸和纸板种类,但自 2000 年以来,生活用纸产品的国际贸易(所有跨境贸易)仍以每年 4%~6%的速度稳步增长。2018 年,母卷的全球贸易总量约 300 万吨,而成品贸易量超过 500 万吨。事实上,生活用纸后加工运营通常与生产制造相结合,因此对大卷纸净贸易量的限制大于对成品净贸易量的限制。主要国际贸易流动在美国和加拿大之间、东南亚内部以及欧盟国家内部。

2018 年,中国的生活用纸产能合计 1,300 万吨/年,远高于国内的生活用纸需求。国内市场供应过剩的压力日益加剧,促使中国生产商探索海外出口的可能性。尽管运输成本明显较高造成出口总额相对中国生活用纸业务总额非常低,但中国已经成功实现了大卷纸和成品的跨洲出口。目前中国的主要贸易伙伴是北美和亚太地区。美国一直是生活用纸,特别是成品纸的净进口国。而中国一直是美国单一最大的成品纸出口国。

由于统计数据中包含的品类存在差异,贝励的数值略高于中国造纸协会生活用纸专业委员会(CNHPIA)报告的数值。

两国之间的生活用纸母卷贸易极少,但在 2018 年,中国向美国出口了约 33 万吨 * 成品纸。2018 年 7 月,美国对中国许多产品(包含生活用纸母卷和后加工产品)征收 25% 的关税。作为回应,中国将美国生活用纸产品的关税从 5% (最惠国待遇) 提高到 20%,2018 年 9 月起生效。此外,2019 年 12 月再加征 5%。由此,所征收 25% 的关税将消除中国出口商的成本优势,而 2019 年两国间的生活用纸贸易可能会下降。事实上,25% 的关税已经压低了 中国对美国的出口。2019 年上半年,中国对美国生活用纸出口量较 2018 年同期下降了 29.97% (CNHPIA),而这些被其他东南亚国家取代。

中国固废禁令

从很多角度而言,2018 年都是不平凡的一年。除了不断升级的中美贸易战之外,中国的固废禁令也给全球的纸和纸板行业带来动荡。2018 年 1 月 1 日,中国实施了国门利剑行动政策,限制了包括塑料、金属和废纸在内的各种固废进口,以减少污染并

防止非法废弃物走私。这是中国迄今为止实施的最严格的废弃物进口法规,并且中国政府也表现出了极大的决心。对废纸的主要限制总结如下:

禁止向中国进口未分类/混合废纸

进口废纸的允许污染水平从 1.5% 降低至 0.5%

进口许可证仅授予年产能大于 5 万吨的纸和纸板工厂,且不授予贸易商或其他中间商。

此外,中国政府于 2018 年 6 月 16 日发布了一系列新的污染防控指示,废纸进口大幅下降,到 2020 年底甚至可能全面禁止进口。

进口废纸是中国纸和纸板行业的重要纤维来源。2009 年以来,中国进口水平保持在相当稳定的水平。2017 年,中国废纸总需求为 7,900 万吨,其中三分之一以上由进口废纸满足(2,570 万吨)。2018 年,中国进口废纸约 1,700 万吨,较 2017 年减少 900 万吨。废纸进口的大幅减少推动了国内废纸价格的飙升。因此中国的纸和纸板生产商,特别是废纸生产商,无论由于废纸短缺或废纸价格暴涨,都被迫停机。但废纸禁令对生活用纸行业的影响微乎其微。废纸占中国生活用纸行业所用纤维原料的比例不到 7%。原因在于,根据规定,废纸仅可用于厕纸和擦手纸的生产。此外,废纸通常用于居家外用产品领域。该领域尽管增长迅速,但仅占中国整个生活用纸市场的 12%。高档废纸是生活用纸生产中最常用的废纸类型种类。中国在 2018 年仅进口了 70 万吨高档废纸。结论而言,如果完全禁止进口废纸,中国的生活用纸行业应该都能轻松找到替代纤维来源,无论是国内回收的废纸、原木木浆,还是非木浆。

在美国,废纸广泛应用于生活用纸行业,约占纤维原料的 30%。中国固废禁令导致的供应过剩和低价废纸可能导致生活用纸行业纤维配比的变化。美国一直是中国最大的废纸出口国,但由于该禁令,2018 年美国对华出口量减少了近 600 万吨。其中部分出口到了东南亚国家和印度等地,但这些国家也在效仿中国限制废纸进口。自禁令颁布以来,美国废纸价格暴跌。尤其是未分类的废纸,由于需要支付垃圾填埋费用,价格甚至跌至负值。超低的废纸价格吸引了部分生活用纸生产商在其生产中使用混合废纸。例如:Essity 正在改造其在纽约州南格伦斯福尔斯的运营,以便能够使用更多居民废弃材

料来生产居家外用擦手纸。使用低价混合废纸可以显著降低生活用纸生产商的成本结构,由此激励更多的生活用纸生产商使用混合废纸。

商品浆

商品浆在贸易战中也未能幸免,中国自 2018 年 9 月起对美国进口浆征收 5% 关税,并将于 2019 年 12 月起再加征 5% 关税。BSKP 和绒毛浆是美国向中国出口的主要浆种。事实上,美国一直是全球最大的 BSKP 出口国,约占 BSKP 全球贸易的 25%。同时中国是全球最大的 BSKP 进口国,2018 年进口约 800 万吨,约占 BSKP 全球贸易的 35%。2018 年,美国向中国出口了约 150 万吨 BSKP,占中国 BSKP 进口总量的近 20%。

美国固然是中国重要的 BSKP 供应国,但征收 10% 关税后,美国的 BSKP 将失去价格竞争力。中国企业可以转向全球很多其他 BSKP 供应国,例如:加拿大、北欧、俄罗斯和智利。这对美国 BSKP 生产商意味着,要么自行承担关税以保持其价格竞争力,要么寻找新市场。东南亚可能是潜在市场之一,但规模有限,因为全球 BSKP 商品浆的年需求增长几乎全部来自中国,而其他亚洲市场则停滞不前。但这对美国生活用纸生产商来说可能也是个好消息,因为国内市场上浆供应过剩可能会压低 BSKP 的国内价格。美国南部是最重要的绒毛浆出口地区;由于美国出口的绒毛浆量如此之大,短期内很难找到

替代供应国,因此美国绒毛浆生产商的处境稍好一些。斯道拉恩索和智利 CMPC 等非美国绒毛浆生产商的出口潜力上升。

总 结

对于中美的生活用纸生产商而言,2019 年仍将是动荡的一年。贸易战和废纸禁令在纤维供应方面造成的不确定性将继续影响生活用纸生产商。不过,美国生活用纸生产商似乎将从中受益。贸易战和废纸禁令都将导致美国国内市场的纤维供应过剩,这会导致更激烈的价格竞争,有利于生活用纸生产商。低价废纸将特别有利于居家外产品和自有品牌细分市场。同样的细分市场(至少在本地)也将受益于 25% 的关税以及由此造成的中国对美国成品出口下降。与之相反,贸易战和废纸禁令可能会对中国生活用纸行业产生负面影响,但影响不大。由于废纸仅占中国生活用纸行业纤维消耗的一小部分,减少的废纸进口易于采用其他纤维来源替代。但由于废纸禁令导致纤维短缺,使得国内废纸价格暴涨,这将增加生活用纸生产商的生产成本。尽管对美国纸浆征收关税,国际市场上仍有大量非美国产 BSKP 可满足中国生活用纸生产商的需求。因此,中国的 BSKP 供应量和价格不太可能发生重大变化。

资料来源:网络



· 消息 ·

蔡伦古法造纸技艺继续位列国家非遗保护单位

日前,文化和旅游部办公厅公布国家级非物质文化遗产代表性项目保护单位名单,根据 12 月 1 日发布的最新名单显示,目前全国共有 3154 个国家级非物质文化遗产代表性项目及保护单位上榜,湖南共 118 个保护单位上榜,其中耒阳市蔡伦古法造纸技艺位列其中。今年 4 月,文化和旅游部印发《文化和旅游部办公厅关于开展国家级非物质文化遗产代表性项目保护单位检查和调整工作的通知》并组织开展了相关工作。根据检查情况,经各地申报,文化和旅游部对 793 个涉及更名、撤销、职能调整的保护单位进行调整和重新认定,对 14 个检查不合格的保护单位给予限期整改,对 38 个检查不合格的保护单位取消其保护单位资格。蔡伦古法造纸技艺即利用麻头、破布、鱼网和树皮抄造植物纤维纸,发端于东汉元兴元年。耒阳是蔡伦的故乡,在蔡伦亲授造纸术的基础上,对蔡伦古法造纸技艺进行完整系统的传承和发展,在相当长的历史时期内,成为耒阳享誉湖湘乃至全国的产业。

(来源:湖南日报)

造纸科普常识之日常生活篇(下)

16 报纸和其它纸有什么不同?

普通报纸的纸一般是新闻纸,比较好的纸是胶版印刷涂料纸,也叫铜板纸,由于工艺不同,纸张定量不同,就有了等次差别,那种表面很光亮,近乎反射的纸叫铸涂纸,也叫高光泽铜板纸或玻璃卡纸。

新闻纸也叫白报纸,是报刊及书籍的主要用纸。适用于报纸、期刊、课本、连环画等正文用纸。新闻纸的特点有:纸质松轻、有较好的弹性;吸墨性能好,这就保证了油墨能较好地固着在纸面上。纸张经过压光后两面平滑,不起毛,从而使两面印迹比较清晰而饱满;有一定的机械强度;不透明性能好;适合于高速轮转机印刷。

传统的新闻纸是以机械木浆(配以一定比例的化学浆)为原料生产的(现今技术可以用100%的废纸浆生产新闻纸),含有大量的木质素和其他杂质,不宜长期存放。保存时间过长,纸张会发黄变脆,抗水性能差,不宜书写等。

17 为什么有的纸张柔软,有的纸张摸起来很硬?

纸的软硬程度主要受到原料、定量和所添加的填料和助剂的影响,虽然对于涂布纸来说还要受到涂层的影响,但是由于现代涂布大多为低定量涂布,所以这个影响较小,而原纸的性质是主要的。目前造纸工艺都要添加碳酸钙或石膏之类的填料,还要添加各种改善纸张性能的助剂,如助留剂,助滤剂,湿强剂,干强剂等,虽然这些助剂对纸张性能影响较大,但造纸所用的原料纤维是影响的重要因素,如草浆纸的柔软度就不如木浆纸,最后是纸的定量,定量大的纸比较厚,硬度也自然大些。

18 为什么有的纸写字时水会洇开?

使用钢笔在书写纸上写字时,墨水并不会洇开或透到纸张的背面,可是当你在报纸或卫生纸上写

字时就会洇开或透到纸张的背面,这是因为在生产印刷书写纸时工厂在纸浆中添加了“施胶剂”,施胶剂附着在纸张中每一根纤维的表面,降低了植物纤维亲水性能而使得纸张表面具有抗水性,阻止了水过分润湿纸张表面和墨水透过纤维之间的间隙而洇开(毛细管效应),在纸张生产过程中,质量检验人员会用鸭嘴笔和标准墨水在纸张正反面划线检验施胶的程度,使其既不能使墨水像荷叶上的水珠又不会发生渗透和洇开的现象,具有书写流利清晰、吸水而不产生洇透的性能。

19 纸张燃烧后的灰烬为什么有白色、灰色和黑色?

这主要与纸张纤维原料有关,比如棉纤维与麻纤维在燃烧后出现的情况显然不同,棉燃烧后产生极少粉末状灰烬,呈黑或灰色,麻则产生少量灰白色粉末状灰烬。纯木浆卫生纸燃烧后灰烬是白灰样,劣质卫生纸燃烧后灰烬纯黑,有油渍残留。另外纸张燃烧后灰烬的颜色与造纸过程中添加的填料等各种添加剂有关。

20 你了解吸水纸和吸油纸吗?

吸水纸的主要成分是纤维素,纤维素是天然有机高分子化合物,纸张中的纤维素交错呈网状,其间有很多的空隙,这些空隙可以含住水分,这也是所谓的毛细管效应,归根结底是因为张力的缘故。

吸油纸分很多种,主要是其材质的分子结构容易与油分子结合。使用吸油纸尽管是一种护肤的好方法,但不要天天使用。在选择吸油纸时要根据它的材质和自己的肤质,其中金箔纸吸油纸纸质上好,具有杀菌的作用,并拥有强力的吸油功能;蓝膜吸油纸采用柔软而富弹性的蓝色胶质制成,最大的特点是触感轻柔,吸油量比一般吸油面纸多数倍,吸油的同时,可保留肌肤必要的水分;米纸吸油纸纤维特别细致紧密,吸取的油脂会储存在纤维内,可以重复吸

油,只吸油不吸粉,不会破坏妆容。

21 高白度纸张对视力有害吗?

目视强光会感到刺眼,目视纸张反射的强光也一样。纸张对光线的折射率称为纸张的“白度”,颜色洁白光滑的纸张折射的光比粗糙和有颜色的纸张要高,在强光下会感到刺眼的纸张,在光强度弱的场合不会感到刺眼。相反,我们都有经验,在光强度弱的场合长时间阅读低白度纸张上的文字会使眼睛感到疲劳。“纸张白度对眼睛有害”没有任何医学依据,只是对纸张白度的一种误解。造纸行业内提倡的限制高白度和在不必要漂白时鼓励使用未漂白的产品,是为了节约资源,减少污染和不必要的浪费。

22 白色印刷纸张含有的增白剂是什么物质?

提到荧光增白剂,一些人会感到莫名的神秘和恐惧,其实不然。增白剂品种很多,造纸用的“荧光增白剂”只是一种普通的直接染料,“荧光”只是一种商品性描述,它吸收短波长的光后折射出固定波长的蓝光,和我们棉织服装使用的红色、蓝色、黄色等染料没有区别,也是白色纺织品和日化洗涤用品等的主要染料,我们贴身的衣物可以染成各种颜色,为什么纸张不行呢!

23 为什么书画艺术家都爱在宣纸上创作自己的作品?

宣纸是中国传统的古典书画用纸,是中国传统造纸工艺之一。宣纸“始于唐代、产于泾县”,因唐代泾县隶属宣州管辖,故因地得名宣纸,迄今已有1500余年历史。2002年安徽宣城泾县被国家确定为宣纸原产地域。

宣纸是一种具有悠久历史的纸品,同时也是一种特殊的纸张,将宣纸用于创作中国传统的书画具有不可替代的作用,这是因为宣纸具有以下显著的特点:

1)润墨性好,耐久耐老化强,不易变色。这与原材料的纤维及工艺有关系。目前,中国故宫博物馆、其他国家的博物馆里基本上都保存有宣纸画的画。

2)宣纸具有“韧而能润、光而不滑、洁白稠密、纹理纯净、搓折无损、润墨性强”等特点,

3)有独特的渗透、润滑性能。写字则骨神兼备,作画则神采飞扬,成为最能体现中国艺术风格的书画纸,所谓“墨分五色”即一笔落成,深浅浓淡,纹理可见,墨韵清晰,层次分明,这是书画家利用宣纸的润墨性,控制了水墨比例,运笔疾徐有致而达到的一种艺术效果。

4)少虫蛀,寿命长。宣纸自古有“纸中之王、千年寿纸”的誉称。十九世纪在巴拿马国际纸张比赛会上获得金牌。宣纸除了题诗作画外,还是书写外交照会、保存高级档案和史料的最佳用纸。我国流传至今的大量古籍珍本、名家书画墨迹,大都用宣纸保存,依然如初。全世界的书画用纸,没有比宣纸好的。

24 打印纸与复印纸有什么区别吗?

打印纸,主要用于打印票据之类的纸。复印纸是我们常见的16K、A4一类的纸,一般有70g/m²和80g/m²等规格。一般来讲两种纸可以通用,都可以用于激光打印机和针式打印机,也可以用于复印机。

25 再生纤维也能用于生产生活用纸吗?

再生纤维用于生产生活用纸的,通常是一些印刷厂的白纸边,用水力碎浆机碎浆后基本和没有使用过的原生浆一样的质地,用来制造的生活用纸与原生浆造纸几乎没有区别。但是,也不排除有少数不法厂家使用回收纤维经过脱墨再用来生产生活用纸,因此购买时还是尽量选择知名企业、大牌子的产品吧,因为毕竟是与我们的身体健康相关的产品。

26 原纸和加工纸有什么关联?

需要经过加工处理的纸都是原纸。例如印刷所用的复合纸,复合纸可以叫做印刷加工的原纸;而做复合纸的白卡纸,白卡纸又可以叫做该复合纸的原纸。原纸又称加工原纸,用以进一步加工制成各种加工纸,质量随加工要求而异。例如印刷涂布纸原纸要求纸质紧密,洁白细致,厚薄均匀,并有良好涂层强度。铜纸原纸要求组织松软,吸收性好,不会使

成品起泡分层。

经加工后的纸在性能上具有以下 4 种类型:

①仍保有原纸的本体特性,如机械压光的餐巾纸、包装衬纸。

②提高了原纸的使用质量,增加了原纸使用价值。如低定量涂布新闻纸,涂布层改善了原纸的不透印性能,从而改善印刷效果。

③原纸具有全新的用途,如以不同的涂布方法生产的热敏感纸、光敏感纸、压敏感纸等。

④纸的纤维发生化学变化,不复存在原纸所具有的常规性能,从而使原纸特性改变,成为变性纸,如羊皮化纸、钢纸。

加工纸按加工方法主要分为涂布加工纸、浸渍加工纸、变性加工纸、复合加工纸、机械压型纸和真空镀膜纸等。

27 怎么区分纸与纸板?

一般我们称谓的纸,从广义上讲,是包含着纸张和纸板两个术语。其实,纸张和纸板的区别仅仅是从其定量(每平方米纸页的克重,即 g/m^2)来区别的。一般把 $200\text{g}/\text{m}^2$ 以内的纸称为纸张;把 $200\text{g}/\text{m}^2$ 以上的纸称为纸板。而过去,我国纸张和纸板的定量规定是:在 $150\text{g}/\text{m}^2$ 以下的称为纸张;在 $200\text{g}/\text{m}^2$ 以上的则称为纸板。将介于 $150\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ 之间的称为卡纸(原纸)。

我们通常把薄纸称为纸张,把厚纸称为纸板。但为了与国外沟通信息、交流技术,现在按照国际标准组织的建议,把区别纸张与纸板标准的定量确定为 $225\text{g}/\text{m}^2$ 。

28 你了解纸杯和纸袋纸吗?

纸杯是把用化学木浆制成的原纸(白纸板)进行机械加工、粘合所做得的一种纸容器,外观呈口杯形。供冷冻食品使用的纸杯涂蜡,可盛装冰淇淋、果酱和黄油等。供热饮使用的纸杯涂塑料,耐 90°C 以上温度,甚至可盛开水。纸杯的特点是安全卫生、轻

巧方便。公共场所、饭店、餐厅都可使用,是一次性用品。

纸袋纸(伸性纸)类似于牛皮纸,大多以针叶木硫酸盐纸浆来生产,国内也有掺用部分竹浆、棉杆浆、破布浆生产的,因此纸袋纸机械强度很高,一般用来制作水泥、农药、化肥及其它工业品的包装袋。为适合灌装时的要求,纸袋纸要求有一定的透气性和较大的伸长率(伸性纸)。

29 “罐”也可以用纸来制造吗?

纸罐也称纸筒、纸听,是一种集金属、纸、塑为一体的圆形包装制品,通常分为螺旋型和复卷型。纸罐在我国属于一种新型的行业,发展前途光明。我国是世界生产大国,纸罐涉及的行业众多,因此用量会相当大。纸罐的生产成本低,生产过程无毒、无味,无废水、废气、废物产生,属于国家提倡的环保型生产,因此是一宗前途光明的产业。纸罐用于盛装食品,因此纸罐属于食品相关产品,需要取得国家强制认可的生产许可证(QS),取得 QS 的企业方可进行纸罐生产。国家自 2009 年 9 月 1 日起,强制要求食品容器进行生产许可认证,无 QS 的企业不得进行生产。

30 荧光纸为什么会发光

荧光纸(fluorescent paper),含有荧光物质的纸,吸收紫外光后,置于暗处能发出亮光,主要由三种化学物质组成:过氧化物、酯类化合物和荧光染料。过氧化物和酯类化合物发生反应,将反应后的能量传递给荧光染料,再由染料发出荧光。目前市场上常见的荧光物质中通常放置了一个塑料夹层,夹层内外隔离了过氧化物和酯类化合物,经过揉搓,两种化合物反应使得荧光染料发光。再则,有人会问为什么在夜间发光?实际上它在白天它也发光,只是你看不到罢了。其原理就是:化学能转化为光能。

(苏文)