

目 次

□ 专 论

- 江苏省造纸工业 2019 年度运营概况及 2020 年展望 邹 鹏(2)
- 把科技成果应用在林业产业生产实践中 (5)
- 竹材制浆造纸技术研究与应用现状 陈 满(9)

□ 研究论文

- Fe^{3+} 催化高温液态水处理制备微晶纤维素的对比研究 岳小鹏等(10)
- 无机复合絮凝剂处理废纸再生生产废水及作用机理研究 余凤胜等(17)
- p-TsOH 对硫酸盐竹浆的漂白性能研究 尹崇鑫等(22)
- 造纸填料对聚酯成形网磨损影响 梁方圆等(27)

□ 环保与安全生产

- 层次分析-模糊数学综合评估在造纸废水处理中的应用 王 敏等(33)

□ 专 栏

- 政策法规:江苏省团体标准管理办法(试行)(36)
- 文摘:中国造纸工业 2019 年度报告(39)造纸常见问题 20 问(42)
- 消息:张智光教授专著获国家林业和草原局领导批示(7)
- 郑州运达向金田纸业江苏基地提供 100 万吨高档灰板纸制浆线(48)

□ 科普天地

- 造纸科普常识之纸品制造篇 (45)

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

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 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

印 刷 日 期 2020 年 9 月

印 数 1200 份

发 送 对 象 相关领导、会员单位及其科技工作者

江苏省造纸工业 2019 年度运营概况及 2020 年展望

邹 鹏

(江苏省造纸行业协会,江苏 南京,210004)

2019 年,尽管面临宏观经济增速放缓、中美贸易争端加剧、环保持续趋严和原料供给端扩张与需求端收缩等多重压力,江苏省造纸工业经营发展面临巨大压力,在逆境中,全省纸及纸板总产量增幅显著。

一、江苏省造纸工业 2019 年生产运营情况

(一) 主要生产经济指标完成情况

1、机制纸及纸板总产量

据江苏省造纸行业协会调查统计,2019 年江苏省造纸工业累计生产机制纸及纸板总产量达到 1473 万吨,比 2018 年的 1321 万吨增长 11.5%。

2、主要纸种产量

(1) 文化用纸

2019 年全省文化用纸总产量为 408.1 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 27.7%,比 2018 年的 381.4 万吨增长了 7%。

其中:

铜版纸产量 244.8 万吨,比 2018 年的 239.7 万吨增长了 2.1%;双胶纸和复印纸原纸产量 163.3 万吨,比 2018 年的 141.7 万吨增长了 15.2%。

(2) 包装用纸及纸板

2019 年全省包装用纸及纸板总产量为 899.4 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 61.1%,比 2018 年的 768.6 万吨增加 17.7%。

其中:

瓦楞原纸产量 295.8 万吨,比 2018 年的 255.8 万吨增长 15.6%;箱纸板产量 405.9 万吨,比 2018 年的 371 万吨增长 9.4%;涂布白纸板产量 78.7 万吨,比 2018 年的 60.8 万吨增加了 29.4%;纸管原纸产量

0.9 万吨,较 2018 年的 6.4 万吨减少了 86%;涂布白卡纸产量 117.5 万吨,比 2018 年的 76.4 万吨增长 53.8%。

(3) 生活用纸

2019 年全省生活用纸总产量为 149.2 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 10.1%,比 2018 年的 145 万吨增加 3.1%。

(4) 特种纸及纸板

2019 年全省特种纸及纸板总产量为 16.3 万吨,包括无碳复写纸、防伪票证纸、热敏纸、纸杯原纸、三滤纸、蚊香片纸、箱包纸板、鞋底纸板等,占全省机制纸及纸板总产量的 1.1%,比 2018 年的 26 万吨减少 37.3%。

3、纤维原料结构情况

2019 年全省纸浆总用量 1332 万吨,比 2018 年的 1215 万吨增加 9.6%。全省木浆、废纸浆、非木浆原料结构分别为 33.2%、66.1%、0.7%。

其中:

木浆用量 442 万吨,比 2018 年的 422 万吨增长了 4.7%;占总用浆量的 33.2%,比 2018 年的 34.7%减少了 1.5 个百分点。

废纸浆用量 881 万吨,比 2018 年的 788 万吨增长了 11.8%;占总用浆量的 66.1%,比 2018 年的 64.9%增加了 1.2 个百分点;折合耗用废纸 1000 万吨。

非木浆用量 9 万吨,比 2018 年的 5 万吨增加了 80%;占总用浆量的 0.7%,比 2018 年的 0.4%增加了 0.3 个百分点。

4、实现产值、销售收入、税金及利润情况

据江苏省造纸行业协会统计 2019 年江苏省造纸工业总计完成工业总产值 684 亿元,比 2018 年的

690 亿元减少了 0.9%;实现销售收入 687 亿元,比 2018 年的 693 亿元减少了 0.9%;上缴税金 25 亿元,比 2018 年的 27 亿元降低 7.4%;实现利润 62.5 亿元,比 2018 年的 58 亿元增加 7.8%;全省亏损制浆造纸企业共 5 家。

2、区域产量分布情况

2019 年,苏南地区造纸总产量合计 1070 万吨,占全省造纸总产量的 72.6%,比上年同期的 1002 万吨增加了 6.8%;苏中地区造纸总产量合计 133 万吨,占全省造纸总产量的 9%,比上年同期的 112 万吨增加了 18.8%;苏北地区造纸总产量合计 270 万吨,占全省造纸总产量的 18.4%,比上年同期的 207 万吨增加了 30.4%。主要原因是近年来苏北地区一些新建生产包装用纸的造纸企业产能释放,未来还会有新的产能落户苏北(APP 如东项目及江苏盐城凤程纸业年产 55 万吨瓦楞纸等项目),对江苏造纸产能的均匀分布起到一定的影响。

3、内、外(合)资企业产量比重

2019 年全省内资造纸企业产量合计 373.1 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 25.3%,比 2018 年的 21.9%增加了 3.4 个百分点,产量比 2018 年的 289 万吨增加了 29.1%,内资企业产量大幅提高的原因在于江苏盐城、连云港、宿迁一带新兴的造纸产能逐步释放,导致内资企业比重加大;全省外(合)资企业产量合计 1099.9 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 74.7%,比 2018 年的 78.1%减少了 3.4 个百分点,产量比 2018 年的 1062 万吨增加了 3.6%,这是由于部分大型造纸企业产量提升产能波动引起的。

4、大中型造纸企业的市场份额继续扩大

国家环保政策对落后产能的淘汰力度逐步加大,小型造纸企业在多方面都处于劣势,盈利困难,2019 年至今减产、停产现象较为普遍。10 万吨以上的大中型造纸企业 2019 年合计产量达到 1397 万吨,占全省造纸总产量的 94.8%,比 2018 年的 1262 万吨增加 10.7%。其中,年产量 50 万吨以上的大型造纸企业 2019 年合计产量达到 1172 万吨,占省造纸总产量的 79.6%,比 2018 年 1062 万吨增加了 10.3%;2019 年全省大中型造纸企业的平均规模达

到 69.9 万吨,与 2018 年的 70 万吨基本持平。

5、规模企业概况

2019 年产量达到 10 万吨的造纸企业共 20 家,产量在 50 万吨以上的企业有如下 10 家:

序号	企业名称	2019 年产量(万吨)
1	玖龙纸业(太仓)有限公司	299.1
2	金东纸业(江苏)股份有限公司	199.1
3	江苏理文造纸有限公司	128.1
4	金红叶纸业集团有限公司	119.5
5	江苏博汇纸业有限公司	117.5
6	芬欧汇川(中国)有限公司	89.5
7	无锡荣成纸业有限公司	80.6
8	永丰余造纸(扬州)有限公司	77.8
9	金华盛纸业(苏州工业园区)有限公司	60.7
10	江苏王子制纸有限公司	56.8
合计		1228.7

- 年产 200 万吨以上规模企业 1 家;
- 年产 100 万吨~200 万吨规模企业 4 家;
- 年产 50 万吨~100 万吨规模企业 5 家;
- 年产 10 万吨~50 万吨规模企业 10 家。

二、2020 年行业形势展望

2020 年受新冠疫情在全球肆虐影响,对全球经济发展将会起到致命打击。如今全球几乎所有国家除公共卫生事业外的其他企业减产或者停滞生产,中国的疫情防控取得了阶段性成果,企业也逐渐复工复产,社会秩序也井然有序。但是全球疫情的形势依然严峻。这都对中国的造纸工业产生重大影响,形势不容乐观。分析主要产生原因有两个方面:原料和需求。

(一)原料

原料方面影响主要是:我国的造纸原材料木浆和废纸以及废纸浆绝大部分依靠国外进口,我国的进口木浆主要是看漂白阔叶浆和漂白针叶浆。漂白阔叶浆进口来源国最大的为巴西、印度尼西亚、乌拉圭、美国、加拿大;漂白针叶浆进口最多的国家分别是加拿大、美国、智利、芬兰、俄罗斯。2019 年中国进口木浆总量预计 2600 万吨,由于环保政策趋严,我国近几年木浆产能扩张缩小,由于需求旺盛,产能

利用率在 2017 年大幅抬升,达到了 99.09%,未来产能扩张受限,存量产能利用率已近尽头,未来对进口浆的依存度还将逐步提高。木浆在我国造纸工业原料整体占比近三成左右,如此庞大的原料需求,对中国造纸工业的产能扩张起到举足轻重的角色,一旦受到外部不可抗因素影响,国外原料进口一旦受限进入不到中国市场,国内的原料结构远远满足不了现有的市场需求,对中国造纸工业的健康发展将是致命打击。

废纸和废纸浆:回顾 2019 年全年共审批了 15 批次进口废物许可,废纸进口总量 1075 万吨,较去年减少 740 万吨,同比下降 40.8%。从进口总额来看,美国依旧最多(44.5%)、日本次之(15.9%)、澳大利亚、英国、荷兰等。随着《禁止洋垃圾入境推进固体废物进口管理制度改革实施方案》、《进口废纸环境保护管理规定》、《限制进口类可用作原料的固体废物环境保护管理规定》等政策的相继出台,废纸进口逐年减少。截止 2020 年 4 月 10 日共审批了 5 批次进口废物许可,废纸总量 438.6 万吨。受到疫情的影响,进口废纸的来源将受到限制,价格将可能上涨,这些因素都将造就 2020 年我国造纸纤维难以避免的原料缺口。面对可能来袭的原料短缺威胁,国内许多大型纸企开始积极关注原料端,关注林浆一体化项目。未来中小型企业受制于原材料将面临巨大的经营困难,如何困境中求生存、谋发展将成为江苏造纸企业 2020 年的发展主题。

(二)需求

2019 年中美贸易战全面爆发、环保要求趋严、供给侧改革、废纸政策变化等多重政策影响,宏观经济形势较为严峻。中国造纸工业在国家减税降费的相关政策措施下艰难前行,然而“祸不单行”新冠疫情的全球爆发对中国经济复苏又是一次致命的打击。新冠疫情已经进入新阶段,海外成为抗疫主战场。随着海外疫情的发酵,影响到全球供应链。最直接的表现就是中国的主要出口目的地经济增速放缓,进口需求减弱,将对中国出口量需求减弱形成进一步拖累。

总所周知,我国是贸易出口大国,而今受疫情影

响全球“闭关锁国”,暂停一切社会生产活动,全球经济严重萎缩,我国外贸出口订单严重减少,中国出口超预期下行,海外疫情将对行业的原材料供给以及下游需求均会带来一定的限制。大部分企业虽然已经复工复产但总体开机率不到 50%,有的包装厂订单锐减 80%甚至已经停产。

国内社会需求也大幅减少,对于文化用纸、包装纸需求大幅降低,导致企业库存增多。预计上半年江苏乃至全国造纸行业生产总量和经济效益萎缩下滑,上半年企业主要以去库存为主。下半年如果全球疫情能够得到有效控制,国家出台相应政策帮助困难企业渡过艰难时期,经济会在短时间内恢复,社会需求也会相继回升,但是行业整体经济效益和形势较 2019 年必然严重萎缩。

产能过剩可能要沦为今年的主要格调了,中国的发展离不了全球化大市场,我们已经无法“自产自销”。目前的疫情问题已经逐步升级为经济问题、国际外部环境问题,后续行情有太多的不确定性,相信此次疫情将会对我国造纸工业的产业格局以及原料结构、产能分布产生起到一定影响作用。通过疫情也为市场深度探底提供了一次契机,疫情过后仍能够存活下来的企业,未来将更有可能具备高度市场竞争力和回报率。

疫情下我们看到企业的困难主要出现在上下游供应链上,前期受疫情影响企业缺乏原料,后期成品纸订单大幅减少,库存压力大。未来优化供应链将成为制造业技术创新的热点,造纸行业目前急需打造弹性供应链策略,使企业可以从多个供应源获得供应,提高供应链柔性程度。同时,与上下游的整合能够帮助企业高效地控制投入与产出,减少原材料供应和产品销售的不确定性。

造纸与上游的纸浆及废纸原料、下游的包装进行深度合作是未来造纸行业的发展趋势。企业积极拓展上下游产业链,开展协同创新是目前企业做大做强的重要机制,只有通过积极布局扩大产业链提升企业应对突发事件的运作能力,才能更好的应对市场风险。

把科技成果应用在林业产业生产实践中

——记房桂干团队“混合材高得率清洁制浆关键技术及产业化”成果 获 2019 年度国家科技进步二等奖

习近平总书记期许,“广大科技工作者要把论文写在祖国的大地上,把科技成果应用在实现现代化的伟大事业中。”总书记的这番话给我国广大科技工作者指明了科研方向。以中国林业科学研究院首席专家房桂干研究员为首的科研团队荣获 2019 年国家科技进步二等奖,他们团队奋力拼搏,通过开发“混合材高得率清洁制浆关键技术及产业化”技术过程,履行着自己的神圣使命,谱写出科技为民、科学报国的生动诗篇。

从少年大学生到最年轻的研究员

上世纪 80 年代初,考大学被喻为千军万马挤独木桥,年仅 16 岁的农村娃房桂干考上了一本大学西北轻工学院,成为一名幸运的少年大学生,四年后他又以优异成绩被包送攻读硕士研究生。1989 年,他研究生毕业,来到中国林业科学研究院林产化学工业研究所工作,该所正承担着“ACIAR 8849 project Acacia wood Pulping”。那时,该所制浆造纸研究工作刚刚起步,专业人才十分紧缺,研究生就更少,为完成这么重要的国际合作项目,急需既懂专业又懂外语的人才,这就给了房桂干初露锋芒的好机会。还是单身的他,不分白天黑夜,不分周末假日,一心扑在国际项目上,既要开展实验研究,又要完成大量英文报告,以保证按时向 ACIAR 汇报。良好的英语水平和厚实的专业基础,使他撰写起英文科技报告如鱼得水,屡屡受到外国同行的高度评价。紧接着,房桂干参与了联合国 UNDP“发展中国高得率浆”项目申报建议书的撰写工作,不知道熬了多少个不眠之夜,查资料、调研国内技术现状和需求,按时高质量地完成了项目申报书的编撰工作,在当时林业部

和中国林科院的支持下,林化所成功获得承担项目任务的批复。当时参加 UNDP 项目科技队伍中,房桂干年纪最轻,却是最不能缺少的骨干。那时公派出国是希罕事,可在短短几年里房桂干被多次派往澳大利亚、加拿大、欧洲数个国家开展合作研究,积极学习国外先进技术,并积极消化吸收,回国后组织人员进行创新研究,取得了多项创新技术,特别是指导和促进我国化学机械浆技术的发展,起到了重要的支撑作用,为圆满完成 UNDP 国际合作研究做出了重要贡献。房桂干所在的林产化学工业研究所也成为国内速生木材高得率制浆技术重要的创新基地,在国际上占有了重要的学术地位。他在澳大利亚完成的全球三十余种速生材制浆技术创造性研究,让国际同行刮目相看,相关机构甚至以高职、高薪聘请他留在国外工作,APP 公司高薪聘请他为速生材制浆技术研发中心主任、法国波尔多第一大学聘请房桂干为该校教授。上世纪八、九十年代,去发达国家工作、定居是许许多多中国青年的追求和向往,时任所长的沈兆邦研究员爱才惜才,亲自登门用自身留欧归国经历竭力挽留他。他十分爽快地答应,在林化所一干就是 30 余年。出色的科研成绩,使房桂干 28 岁成为中国林业科学研究院最年轻的副研究员,32 岁成为中国林业科学研究院最年轻的研究员。

把论文写在祖国的大地上

作为清洁制浆学科带头人,房桂干坚持科学研究选题必须来源于生产实践,科技成果首先要为企业服务。他至今已发表科技论文 200 余篇,但更强调不能唯文章,要实实在在的拿出生产实际可

资使用的创新技术;在实验室研究基础上,要不断深入生产实际,在生产过程中验证和熟化技术成果。多年来,房桂干坚持加强多种形式与工厂企业合作,不断深化合作的广度深度,缩短科技产业化进程,形成“研发-转化-提高-推广”的良性模式,促进了科技成果产业化。在他和团队的努力下,湖南省岳阳造纸厂兴建的国内第一条碱性过氧化氢机械浆(APMP)生产线,采用洞庭湖区意杨、马尾松为原料生产文化用纸配抄用漂白化学机械浆,由于原料的特殊性,生产线无法正常运行。存在化学品消耗高、纸浆白度低、纤维束含量高、纸浆无法满足纸产品生产要求,他带领团队长期留在生产一线,艰苦攻关,突破一个个技术难题,最终在他和团队的技术支撑下获得成功,该成果荣获 2005 年国家科技进步二等奖。当时世界最大规模的 BCTMP 生产线(山东晨鸣纸业单机年产量 30 万吨),用于高档白卡纸生产,经过多方面调试始终无法满足生产要求。在企业的邀请下,房桂干与他的研究团队长期吃住在企业现场,细心排查设备性能和工艺参数,分析混合木片材性特征与化学预浸、制浆性能之间的关系,提出了一系列技术措施,并积极推动技术改造和工艺熟化,最终成功攻克了混合商品低质木片无法制得优质 BCTMP 浆的难题,得到了企业的高度认可和赞扬。先后为多家企业进口生产线的技术改造提供了技术支持,为高效资源化利用我国丰富的农林剩余物提供了有效的技术支撑。自主开发的“杨木加工剩余物制取文化用纸配抄漂白化机浆”技术,实现了全系统装备国产化,打破了高得率制浆装备完全依赖进口的局面,获得国家知识产权局 2013 年“中国专利优秀奖”。

从上世纪 90 年代起,房桂干连续负责和承担了国家“八五”、“九五”、“十五”、“十一五”、“十二五”科技项目,直至目前承担的“十三五”国家重点研发计划,他始终将制浆造纸清洁生产和污染控制作为工作重点,连续 30 年的坚守,开发出一批受企业欢迎的废水处理技术,如“一种化学机械浆废水生物处理方法”发明专利,被十余个大型造纸企业现场应用,既解决了化学机械浆废水浓度高生化性差难题,又降低了废水处理成本,因而又被国家知识产权

局授予 2016 年“中国专利优秀奖”。在贵州四渡赤水革命老区,有一个政府投资的造纸企业,利用当地盛产的竹子为生产原料,投资了 30 亿元,厂建成后却连年亏损。在承担“十二五”“十三五”国家项目期间,房桂干以习总书记精准科技扶贫为思想指导,带领团队长期服务在该厂现场,开发出了“一种竹浆废水的处理方法”发明专利,原来洗竹片废水日用水 1200 吨,采用新技术后日用水降至 200 吨,合计年节约用水 33 万吨;提高现场生物菌活性后,年节省废水处理费 420 万元;年削减水污染物 COD 排放 10929 吨, COD 去除率达 94%;该废水处理工程受到了长江管理委员会的肯定。2019 年该企业利用竹子造纸超 38 万吨,销售收入 25 亿元,利税 5 亿元,成为西部赤水山区数一数二的纳税大户。

不忘初心、牢记使命

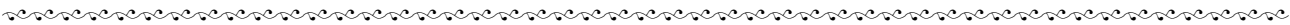
从 1989 年参加中国林业科学研究院科研工作至今,房桂干研究员始终坚持科技工作者应有的“家国情怀”,时刻做到急国家之所急、解发展之所难,用实际行动服务于经济社会发展,不断攻克一个又一个卡脖子技术。30 年不懈追求,30 年夙夜匪懈,2019 年房桂干和他的团队终获国家科技进步二等奖。今天的房桂干研究员,是中国造纸学会常务理事(学术交流委员会副主任委员)、江苏省造纸学会副理事长、国际木材科学院(IAWS)院士、国际杰出机械浆科学家委员会(ERGS)会士,在国内外都享有较高的学术声誉。作为我国制浆造纸学科带头人,始终尽心尽职,组织和带领大家为政府决策献计献策,为行业提供技术支撑服务。坚持带领和组织科技人员深入我国各大中制浆造纸企业,为企业排忧解难,推广国际先进的清洁生产技术,为我国造纸工业科学技术的快速、绿色发展做出了重要贡献,成为全国造纸行业清洁生产技术研发和成果转化的标杆,为造纸行业节能减排、清洁生产做出了特殊贡献。

近年来,针对林纸行业存在的“纤维原料依赖进口”、“关键技术和设备依赖进口”等卡脖子问题,他带领团队,在拓展了新的纤维原料、降低化学品用

量减少污染发生量、纸浆高松厚度下实现高结合强度、提高化机浆配抄比例改善纸和纸板物理力学和光学性能、关键核心装备研发等方面积极开展科技攻关。取得了多项重要成果。他认为在继续坚持林纸一体化战略的同时,要高度重视林业三剩、农业秸秆利用工作。在利用林业剩余物和农业秸秆制浆方面,他提出了几个模式:1、已有大型 OCC 为原料的制浆造纸企业,采取高得率化学机械浆技术路线新增林业剩余物、秸秆制浆线,用于与 OCC 配抄生产高强瓦楞原纸和本色包装纸板,备料废弃物制成型颗粒燃料或有机复合肥等。因为该制浆方法废水可生化性好,可以改善 OCC 废水可处理性,通过传统物化生化技术可以达标排放,做好水平衡和中水回用,可以做到增产不增污不增清水消耗。排放要求严的地方,辅助以深度处理技术,也能够实现有效处理排放。2、草/木混合蒸煮化学制浆,可以改善黑液蒸发浓缩性能,在传统碱回收系统上实现顺利操作。3、已有化学木浆企业,新增草类原料化学浆生产线,

辅之以留硅蒸煮技术,采用 MVR 技术预提浓草浆黑液,汇入木浆黑液碱回收系统。他建议在技术和装备层面上,国家和相关部门应积极组织科技力量开展技术和装备的研究,不宜采取竞争性科技项目申报的办法落实承担单位,应该根据各个单位的特长,持续支持,确保成果的水平和质量。“十四五”期间,林纸一体化领域应该重点支持的研究方向:林业剩余物秸秆收集、打包储运技术和装备、备料技术和装备、备料固废综合利用技术、大型预浸软化技术和装备、节能型高浓盘磨磨浆技术和装备、废液高效提取和浓缩技术与装备、中段水短流程处理回用技术和设备等。有理由相信,在不远的未来,林业剩余物、草类原料制浆将出现蓬勃发展的新局面。为缓解我国造纸纤维原料短缺的矛盾,促进新农村建设、提高林农收入,改善生态环境起到积极的作用。

江苏省造纸学会



· 消息 ·

张智光教授专著获国家林业和草原局领导批示

江苏省造纸学会常务理事、南京林业大学经济管理学院教授张智光团队的专著《生态文明和生态安全——人与自然共生演化理论》获得国家林业和草原局党组成员、副局长彭有冬关注并作出批示。彭有冬在批示中指出:张智光教授主笔所著《生态文明和生态安全》一书,从人类文明发展史的高度,对我国生态文明和生态安全状态进行了定性与定量、规范与实证相结合的研究,为深入开展我国生态文明建设、保障国家生态安全提供了比较系统的基础理论,值得我们在工作中参考。

《生态文明和生态安全》一书由张智光教授科研团队潜心 10 余年创作完成,于 2019 年由中国环境出版集团出版发行。全书分为 3 篇、共 21 章,将生态文明和生态安全作为一个有机整体进行系统研究。该专著在研究生态文明与生态安全的理论基础、现状和问题的基础上,构筑人与自然共生演化理论,从企业层、供应链和全社会三个尺度,对人与自然的共生关系进行具体探讨,创建超循环经济理论;运用人与自然共生演化理论研究生态文明二步测度方法,对中国生态文明阈值与绿值及其时空演化规律进行实证研究,并通过根源回溯提出对策建议;以人与自然共生演化理论为依据,研究生态安全指数的共生耦合测度方法,对中国生态安全指数及其时空演化规律进行实证研究,并聚焦林业生态安全问题,为构筑中国生态安全屏障体系,提出相关对策建议。

(苏讯)

竹材制浆造纸技术研究与应用现状

陈 满

(江苏理文造纸有限公司,江苏 常熟,215500)

摘 要 伴随着社会经济的全面快速发展,环境污染问题越来越严重,人们的环保认知也越来越强,开展低少污染的竹材制浆造纸成为造纸工业发展的必然趋势。加强竹材制浆造纸技术的研究与应用,能够极大程度推动造纸业的发展,也能够切实保护生态环境。本文将全面研究竹材制浆造纸技术,结合它的应用现状提出展望。

关键词 竹材制浆;造纸技术;研究;应用

中国已成为世界造纸产品的主要生产国和消费国,生产量和消费量均居世界第二位。造纸原料的短缺及造纸工业的环境污染问题早已成为制约我国造纸工业发展的最大难题。为有效提升我国造纸技术的水平,全面促进我国造纸技术的发展,积极推动我国造纸业健康可持续发展,竹材制浆造纸技术得到了较为广泛的应用。竹材制浆造纸技术具有环境污染低、材料来源广、环保效益高等优点。基于此,科学全面探究竹材制浆造纸技术的研究及应用现状,全面展望这种造纸技术的发展和未来,对于全面促进和提升我国造纸技术的水平具有非常重要的作用。

1 竹类纤维及其制浆造纸特性

我国是用纸大国,纸张的消耗量非常大,若采用传统的造纸技术,极易造成巨大的浪费和污染。因此,积极采用竹材制浆造纸技术,依托于先进高超的造纸工艺,能够极大程度提升造纸的效率,同时也能够减少不必要的浪费。竹材制浆之所以在造纸业中得到了广泛的应用,主要在于它优良的性能,它介于针叶和阔叶木浆之间,其稳定可靠的性能,可以在很大程度上提升纸张的性能,也可以生产各种纸张。利用这种稳定的造纸工艺,其所生产的纸张性能优良,吸墨能力较强,尤其是在印刷过程中不容易“起皮”。相比传统的造纸工艺,利用竹材制浆的造纸

工艺,造纸效率特别快,能够在单位时间内获得较大的造纸产量。但需要注意的是,利用这种原材料来进行造纸,需要科学把握其配比。一旦配比不符合标准,那么竹材制浆所生产的纸张性能将会受到很大的影响。特别是在生产文化用纸时,配比不能过高,否则纸张的质地就会受到严重的影响,很可能会使得纸张存在颗粒,甚至粗糙不堪。当然,竹材制浆造纸技术在学习过程中也存在着一定的“硬伤”,这主要是基于竹材自身的性能。相比木材造纸,竹材制浆造纸技术虽然能够在一定程度上节约原材料,但它也并不具备木材的优势。特别是在原材料准备阶段,由于竹材的含糖量比较高,一旦管理不得当,就容易产生腐朽等质量问题。综合来看,虽然竹材制浆造纸技术自身具备一定的短板,但它的整体性能仍然可以运用于造纸,而且可以生产高质量的文化纸张。

2 竹材制浆造纸技术

虽然依托于成熟的信息技术手段,无纸化办公已经成为主流,但纸张仍然是社会经济发展的主要消耗品。竹材制浆造纸技术的运用,能够在很大程度上提升造纸效率,优化造纸工艺,减少造纸污染。在造纸过程中,其关键基础的环节在于制浆,这是造纸的第一步。制浆是利用化学法或机械法或融合两种方法的优势来使植物纤维原料离解变成本色纸浆

(未漂浆)或进一步变成漂白纸浆的生产过程。虽然竹材制浆造纸技术发展迅猛,但部分造纸企业虽然表面上采用了竹材制浆造纸技术,但其生产过程中仍然沿用木浆造纸工艺。实际上,两种造纸技术具有显著的差异。因此,研究竹材制浆造纸技术的独特工艺流程,能够在根本上提升造纸效率,减少造纸污染。

2.1 竹浆蒸煮工艺研究

在竹材制浆造纸技术的应用过程中,运用科学的蒸煮工艺,能够从源头上提升造纸质量。实践证明,蒸煮工艺的优劣与否,将直接关系着竹材制浆造纸技术的整个流程,也关系着最终纸张生产质量。第一,在蒸煮竹浆的过程中,应该主动选择适合竹浆蒸煮的方法和技术,将其与蒸煮木浆区别开来,以此来提升蒸煮成效。在蒸煮前,为将其内部的空气等排除干净,应该采用挤压方法来进行严密处理,同时要将其放在低温环境中进行持续的渗透,确保竹浆中能够得到充分的药液,确保渗透效果。为确保渗透成效,可以对竹浆进行相应的碱处理。在碱性环境下,竹浆会产生相应的裂缝,有助于药液的侵蚀。相比木浆,竹浆的蒸煮效率较快,可以在短时间内完成蒸煮,进而提升造纸效率。第二,随着造纸技术的发展,竹材制浆的工艺也在不断的深化和发展。传统工艺在应用过程中凸显了诸多不足,如容易产生大量的废弃物,也容易产生环境污染。基于此,在竹材制浆造纸工艺的快速发展下,一种深度脱木素蒸煮工艺以及蒸煮过程自动化控制等成为研究的主流。依托于信息技术,研究人员可以通过软件来实时控制竹浆蒸煮过程中的数据值,进而确定最合理的值域,以此来提升造纸质量。

2.2 竹浆漂白工艺研究

在造纸过程中,蒸煮竹浆是初始环节,竹浆并不能直接运用于造纸,而需要进行科学的漂白过程。我们生活中常用的白色纸张,实际上就是经过科学

的漂白工艺才得以生产出来的。竹浆漂白是一种繁琐的化学过程,在漂白剂的催化作用下,竹浆通过一系列化学作用,如氧化、分解等,进而将竹浆中多余的残留物进行排除,只保留利于纸张的木素,进而增加纸张的洁白度。第一,在竹浆漂白过程中,需要将其区别于木浆。木浆对于漂白剂的反应比较强,可以缩减漂白时间。但竹浆自身的空隙相对比较小,这就使得漂白剂难以快速渗透,同时在化学反应过程中,还容易造成竹浆的膨胀,这更难以提升漂白剂的利用效果。部分企业为提升漂白性能,往往大肆增加漂白剂,这不仅无法提升漂白效率,还容易造成环境污染。因此,在竹浆漂白过程中,应该积极推广清洁型漂白剂,在提升漂白效率的同时,实现生态环境的有效保护。第二,在竹浆漂白过程中,随着造纸技术的发展,一种竹浆生物漂白成为当前漂白的主流。相比化学漂白剂,这种生物漂白方式具有显著的优势,如漂白效率高、环境效益高、漂白清洁无污染等等。当然,在漂白技术快速发展的今天,一些具备技术要素的漂白技术也逐步应用在漂白过程中。

3 结论

在竹材制浆造纸技术快速发展的今天,这种造纸技术得到了广泛的应用。伴随着造纸技术的发展,为整体优化造纸工艺,应该从调整产业结构、优化造纸工艺、提升漂白实效等方面着手,以此来综合性提升竹浆造纸技术的整体效益。

参 考 文 献

[1]沈葵忠,房桂干,林艳,等.中国竹材制浆造纸及高值化加工利用现状及展望[J],世界林业研究,2018(03).
[2]崔敏,殷亚方,姜笑梅,等.竹材制浆造纸技术研究与应用现状[J],竹子研究汇刊,2010,29(1).

Fe³⁺ 催化高温液态水处理制备微晶纤维素的对比研究

岳小鹏* 何佳琛 徐 洋

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 轻化工程国家教学实验中心, 陕西 西安, 710000)

摘 要 以漂白针叶木化学浆和针叶木 CTMP 浆为原料, 采用 Fe³⁺ 催化高温液态水处理方法制备微晶纤维素(MCC)。在此过程中, 半纤维素被选择性去除, 纤维素和木质素部分水解降解。红外光谱分析表明, 样品中无新的化学官能团生成, 依然保持与原料类似的化学结构。扫描电镜(SEM)结果表明, 制备的 MCC 具有颗粒状或棒状结构, 且 CTMP 纤维制备的 MCC 表面有球状木质素沉积。同时, 粒径和休止角结果表明, 获得的 MCC 样品均符合微晶纤维素产品标准, 具有良好的流动性。

关键词 微晶纤维素; 高温液态水; Fe³⁺ 催化; 木质素含量

纤维素是自然界中最丰富的可再生天然聚合物。由于其可持续性、生物相容性和生物降解性, 它被广泛应用于各个行业^[1]。微晶纤维素(MCC)作为纤维素的重要衍生物之一, 以其优异的性能得到了广泛的应用。例如, 它在食品领域被用作增稠剂和泡沫稳定剂^[2], 在医疗领域被用作填料和粘合剂^[3]。

目前, MCC 的有效制备方法有酸水解^[4]、酶水解^[5]和离子液体技术^[6]等。其中, 酸水解在工业生产中得到了广泛的应用。然而, 酸处理也有一些缺点, 如设备腐蚀、试剂消耗和环境污染。因此, 有必要寻找一种绿色、高效的 MCC 制备方法。

高温液态水(HTLW)是指温度范围在 160℃ 至 300℃ 之间的压缩液态水^[7]。HTLW 利用自身的酸碱催化功能和溶解有机和无机物的特性成为最受欢迎的绿色反应介质^[8]。在 HTLW 处理条件下, 生物质中的碳水化合物表现出不同的水解速率, 其中半纤维素的水解速率远远快于纤维素^[9]。因此, HTLW 工艺可以用于纤维素纤维的提纯^[10]。此外, 为了提高 HTLW 工艺的反应速率与处理效果, 在处理过程中往往在体系中引入各种催化剂, 包括酸性气体^[11]、固体酸^[12]和过渡金属离子^[13]等。其中, 过渡金属离子对半纤维素的水解有明显的催化作用, 可用于提高半纤维素水解效率。

本研究以漂白针叶木化学浆纤维和针叶木化学

热磨机械浆(CTMP)纤维为原料, 经 Fe³⁺ 催化高温液态水处理, 制备了微晶纤维素。研究了木质素含量、碳水化合物含量、粒径和产品流动性等理化性质。利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究了样品的化学结构。同时, 用扫描电子显微镜(SEM)观察了样品的微观结构。

1 材料与仪器

1.1 材料

漂白针叶木化学浆和针叶木 CTMP 浆, 均取自珠海红塔仁恒纸业。商用 MCC, Avicel PH-101, 购自日本东京旭化成株式会社。三氯化铁(FeCl₃, 分析纯)、氢氧化钠(NaOH, 分析纯)、溴化钾(KBr, 光谱纯)等药品均购自天津天力化学试剂有限公司。

1.2 微晶纤维素的制备

1.2.1 漂白针叶木化学浆制备微晶纤维素

在室温下用去离子水对漂白针叶木化学浆润胀 12 小时。然后, 用疏解机分散纤维。随后, 以不同浓度的 FeCl₃ 溶液在蒸煮器(陕西科技大学机械厂 ZQS1 型)中用 1L 蒸煮小罐于 180℃ 下对纤维素纤

基金项目: 陕西省教育厅重点科学研究计划(重点实验室)项目(18JS012)

作者简介: 岳小鹏, 男, 副教授, 博士, 主要从事生物质复合材料研究工作。

维处理 30 min,处理后以去离子水洗涤至 pH 值至中性,真空干燥,研磨筛选。实验条件以及样品编号如表 1 所示。其中,未处理样品为 OS₁,未添加 Fe³⁺的样品为 CS₁。

表 1 实验条件及样品编号

样品	Fe ³⁺ 浓度/(mmol · L ⁻¹)	温度/℃	时间/min
CS ₁	0	180	30
Fe ₁ -12	12	180	30
Fe ₁ -25	25	180	30
Fe ₁ -37	37	180	30
Fe ₁ -50	50	180	30

1.2.2 针叶木 CTMP 浆制备微晶纤维素

处理过程同 1.2.1,对针叶木 CTMP 浆进行处理。实验条件以及样品编号如表 2 所示。其中,未处理样品为 OS₂,未添加 Fe³⁺的样品为 CS₂。

表 2 实验条件及样品编号

样品	Fe ³⁺ 浓度/(mmol · L ⁻¹)	温度/℃	时间/min
CS ₂	0	180	30
Fe ₂ -10	10	180	30
Fe ₂ -20	20	180	30
Fe ₂ -30	30	180	30

1.3 样品得率的测定

样品的得率按如下公式计算:

得率 (%) = $\frac{m_2}{m_1} * 100$ (1)

其中:m₂为处理后纸浆的质量(g),以绝干量计;m₁为处理前纸浆的质量(g),以绝干量计。

1.4 样品化学成分分析

根据 TAPPI 标准 T203cm-99 测定样品的 α-纤维素含量,碱溶解度的测定根据 TAPPI 标准 T235cm-00 测定,木质素含量的测定根据 TAPPI 标准 T222cm-98 测定。

根据下式计算半纤维素的去除度和选择性^[14]:

半纤维素去除度 (%) = $\frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$ (2)

半纤维素去除选择性 (%) = $\frac{C_i - C_f}{\text{产率损失}} * 100$ (3)

其中 C_i为初始样品半纤维素含量,C_f为处理后样品的半纤维素含量。

根据下式计算木质素的溶出度和选择性:

木质素溶出度 (%) = $\frac{K_i - K_f}{K_i} * 100$ (4)

木质素溶出选择性 (%) = $\frac{K_i - K_f}{\text{产率损失}} * 100$ (5)

其中 K_i为初始样品总木质素含量,K_f为处理后样品的总木质素含量。

1.5 红外光谱(FTIR)测试

约 2mg 已烘至绝干的纤维样品与约 100mg 的光谱纯溴化钾混合,经研磨后压片,在德国布鲁克 Vertex 70 红外光谱仪上进行 FTIR 测试。扫描范围 4000-700 cm⁻¹;扫描次数 32 次。

1.6 扫描电镜(SEM)分析

样品经冷冻干燥后,于捷克 TESCAN VEGA 3 SBH 扫描电子显微镜下观察。观察前,样品经表面喷金处理。

1.7 样品的粒径测试

使用英国马尔文 3000 激光粒度仪测试样品的粒径。其中,去离子水为分散剂;在测试前,样品应置于去离子水中处理 1h,使样品充分溶胀。

1.8 休止角测试

样品的休止角由中国瑞柯仪器 FT-104B 静止角测试仪测量,根据 Train 等^[15]报道的方法计算样品的休止角,即:

$\text{Tan}\theta = \frac{h}{r}$ (6)

其中:h 和 r 分别为粉锥高度和底面半径。

2 结果与讨论

2.1 样品的得率和化学成分分析

表 3 和 4 分别为不同处理条件下,以漂白针叶木化学浆纤维和 CTMP 纤维制备的样品的得率和组分的变化。由表 3 和 4 可知,无论对于何种原料纤维,以 Fe³⁺强化高温液态水处理制备的样品,得率明显下降,证明碳水化合物的糖苷键受到了更剧烈的降解作用,但样品的 α-纤维素含量均有所增加。与纤维素相比,半纤维素的反应活性更高,在此条件下更易被降解、溶出,使得样品 α-纤维素含量增加。此外,高温液态水处理后的针叶木 CTMP 浆样品中

木素含量有所增加,且 Fe^{3+} 的加入使得样品中木素含量进一步增加。与碳水化合物相比,木素的反应活性更低,木素在上述条件下的降解速率远低于碳水化合物,因此针叶木 CTMP 浆纤维制备的样品中木素含量显著增加。随着 Fe^{3+} 浓度的增加,样品的木素含量逐渐升高,样品的 α -纤维素逐渐降低。为了更直观的评价木素的存在对 CTMP 纤维中碳水化合物降解的影响,经计算得到了扣除木质素后

CTMP 纤维样品中其他组分的相对百分比,如表 5 所示。由表 5 可知,扣除木质素的影响后,在不同的 Fe^{3+} 浓度下,样品中的 α -纤维素含量几乎无变化。显然,表 4 中样品 α -纤维素的降低是由于得率降低造成的。此时,CTMP 纤维中的纤维素与半纤维素组分按比例同步脱除,而木质素在反应条件下表现出更高的稳定性。

表 3 漂白针叶木化学浆样品得率和化学成分结果

样品	得率/%	α -纤维素含量/%	$S_{10}/\%$	$S_{18}/\%$	$S_{10}-S_{18}/\%$
OS ₁	—	82.05	19.53	15.88	3.65
CS ₁	92.53	89.73	10.93	7.23	3.70
Fe ₁ -12	82.51	91.45	9.38	7.77	1.61
Fe ₁ -25	81.77	92.09	8.93	7.31	1.62
Fe ₁ -37	81.01	91.63	9.05	6.99	2.06
Fe ₁ -50	80.49	91.07	9.75	6.70	3.05

表 4 针叶木 CTMP 浆样品得率和化学成分结果

样品	得率/%	α -纤维素含量/%	$S_{10}/\%$	$S_{18}/\%$	$S_{10}-S_{18}/\%$	酸不溶木质素含量/%	酸溶木质素含量/%	总木质素/%
OS ₂	—	51.32	23.36	19.87	3.49	23.31	3.21	26.34
CS ₂	85.44	56.03	14.71	11.12	3.59	25.48	3.13	28.61
Fe ₂ -10	65.54	58.64	11.19	8.32	2.87	31.98	2.57	34.55
Fe ₂ -20	64.13	57.94	11.35	7.74	3.76	32.67	2.54	35.21
Fe ₂ -30	63.67	57.62	11.59	7.61	3.98	33.14	2.46	35.39

表 5 扣除木质素后针叶木 CTMP 样品中其他组分的相对百分比

样品	α -纤维素含量/%	$S_{10}/\%$	$S_{18}/\%$	$S_{10}-S_{18}/\%$
OS ₂	69.67	31.71	26.98	4.74
CS ₂	78.48	20.60	15.58	5.03
Fe ₂ -10	89.60	17.10	12.71	4.38
Fe ₂ -20	89.43	17.52	11.95	5.57
Fe ₂ -30	89.18	17.94	11.78	6.16

对于碱溶解度, S_{10} 通常代表半纤维素和短链纤维素, S_{18} 则是典型的半纤维素(γ -纤维素), $S_{10}-S_{18}$ 表示短链纤维素(β -纤维素)^[16]。处理后两种样品的碱溶解度显示出了相同的变化趋势,随着 Fe^{3+} 浓度的增加, S_{10} 和 $S_{10}-S_{18}$ 呈现逐渐升高,而 S_{18} 逐渐降低。这表明随着 Fe^{3+} 浓度的增加,半纤维素含量逐渐降低,而短链纤维素含量逐渐升高。

据文献报道,高温液态水处理过程能溶解部分碳水化合物和木质素,不同组分在该过程中表现出不同的降解速率^[17, 18]。为了评价处理过程中 Fe^{3+} 对半纤维素降解和去除的影响,计算了半纤维素的去除率和选择性,见表 6 和 7。从表 6 和 7 可以看出,对于两种不同的原料纤维,高温液态水处理都能够有效的去除样品中的半纤维素,添加 Fe^{3+} 可进一步提高半纤维素去除率。这表明 Fe^{3+} 的加入增强了高温液态水对半纤维素的降解能力。但随着 Fe^{3+} 浓度的增加,半纤维素的选择性降低。这可能是由于纤维素和半纤维素的降解速率不同所致。处理条件下纤维素和半纤维素的解聚共存。在较高的 Fe^{3+} 浓度下,纤维素的降解速率比半纤维素快,导致半纤维素的选择性降低。

表 6 漂白针叶木化学浆样品中半纤维素的去除度和选择性

样品	半纤维素去除度/%	半纤维素去除选择性/%
CS_1	48.05	79.07
Fe_1-12	59.63	54.14
Fe_1-25	62.36	54.32
Fe_1-37	64.34	53.80
Fe_1-50	66.04	53.75

表 7 针叶木 CTMP 浆样品中半纤维素的去除度和去除选择性

样品	半纤维素去除度/%	半纤维素去除选择性/%
CS_2	52.18	71.22
Fe_2-10	72.56	41.84
Fe_2-20	75.02	41.56
Fe_2-30	75.62	41.38

表 8 针叶木 CTMP 浆样品中木质素的溶出度和溶出选择性

样品	木质素溶出度/%	木质素溶出选择性/%
CS_2	7.20	13.02
Fe_2-10	14.03	10.73
Fe_2-20	14.27	10.48
Fe_2-30	14.45	10.47

表 8 列出了 CTMP 浆样品的木质素溶出率和选择性的计算结果。与 CS_2 相比, Fe^{3+} 的加入显著提高了木质素的溶出率, 但降低了木质素的溶出选择性。同时, Fe^{3+} 浓度对木质素溶出率和选择性的影响不明显。由于制浆方法的不同, CTMP 纤维在很大程度上保持了纤维素纤维的原有结构。 Fe^{3+} 的加入增强了高温液态水对碳水化合物的解聚能力, 加速了纤维素纤维的结构破坏。此外, 随着 Fe^{3+} 浓度的增加, 样品的产率不断下降。而扣除木质素组分的试样 α -纤维素含量几乎保持在相同水平, 如表 5 所示。这表明, 在一定比例下, 纤维素纤维中的纤维素和半纤维素成分几乎是同步去除的。木质素作为一种填充剂和粘合剂, 也随着碳水化合物的破坏而溶解。在高温处理过程中, 这部分木质素处于粘流状态, 以液相的形式存在, 温度降低时沉积到样品表面。在下面的扫描电镜图像中也可以观察到沉积的木质素。

2.2 样品的红外光谱分析

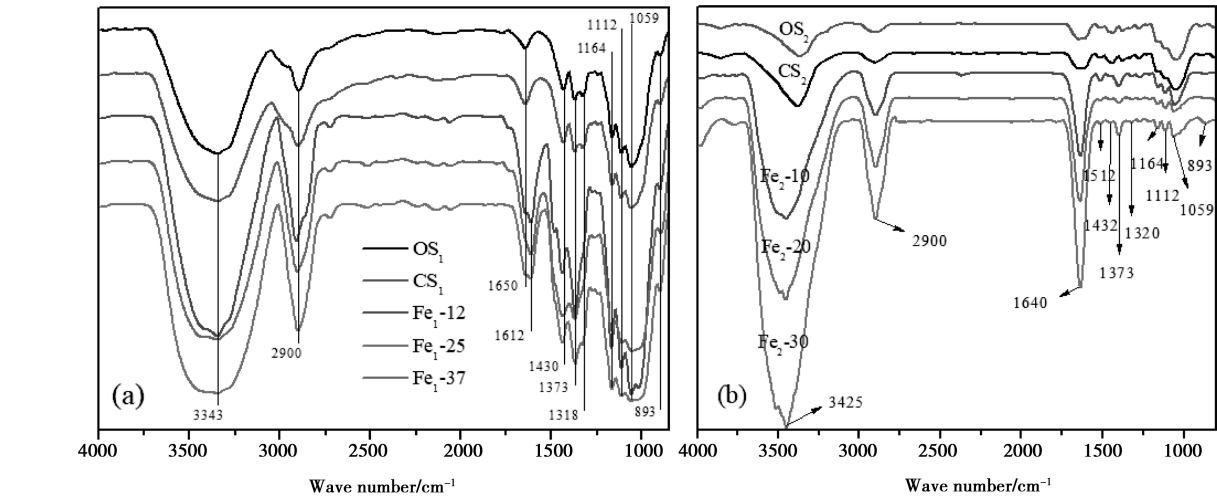


图 1 样品的红外光谱图

图 1a 和 1b 分别是漂白针叶木化学浆纤维和 CTMP 纤维样品的 FTIR 谱图。由图 1a 和 1b 可知, 处理前后样品 FTIR 谱图并无吸收峰消失, 也无新的吸收峰产生, 且样品的红外光谱图曲线趋势大致相同, 这表明在处理过程中, 样品中并无新的化学官能团生成, 分子结构并未发生变化, 依然保持与原料类似的化学结构。其中 3425 cm^{-1} 附近的吸收峰为形成了分子内、分子间氢键的缔合羟基的伸缩振动

峰; 2900 cm^{-1} 和 1373 cm^{-1} 附近的吸收峰则为甲基、亚甲基、次甲基的伸缩振动峰; 1650 cm^{-1} 的通常被认为是纤维素末端还原基的吸收峰, 1512 cm^{-1} 附近的吸收峰则是木素苯环上的 $\text{C}=\text{C}$ 键的震动造成的, 通常被认为是木素的特征峰^[19]; 1432 cm^{-1} 和 1320 cm^{-1} 附近的吸收峰则是分别由于 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动和摇摆振动引起; 而 1164 cm^{-1} , 1112 cm^{-1} 和 1059 cm^{-1} 这一系列吸收峰则是由于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动

引起,这一系列吸收峰通常被认为是纤维素的典型吸收峰; 893 cm^{-1} 附近的吸收峰则是糖单元之间的 β -苷键的典型吸收峰。

随着 Fe^{3+} 的加入,所有样品在 3425 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 附近的吸收峰显著增强。这表明样品经 Fe^{3+} 强化高温液态水处理后,其缔合羟基和末端还原基数量明显增加。高温液态水处理并不会改变纤维素的分子结构,而 Fe^{3+} 的加入会显著增加 1650 cm^{-1} 附近的吸收峰,即末端还原基数量明显增加。原因在于 Fe^{3+} 的加入可以显著增加纤维素在高温液态水处理过程中的降解,使末端还原基数量增加。而对于 3343 cm^{-1} 附近吸收峰的增强,可能是由于处理后样品较高的 α -纤维素含量造成的。对于 CTMP 纤维而言, Fe^{3+} 的加入还会使 1512 cm^{-1} 处的吸收峰增加,这与 CTMP 浆样品中木素含量的变化相符。

2.3 样品的微观形貌分析

图 2 为部分样品的光学和 SEM 照片。未添加 Fe^{3+} 处理的样品 CS_1 和 CS_2 (如图 2b 和 2e 所示),纤维保持了其原有形貌,与原料纤维(如图 2a 和 2d 所示)一致。由图 2c 和图 2f 可以看到,在经 Fe^{3+} 强化高温液态水处理后,纤维已转变成粉末状样品,呈棒状或颗粒状形态,在表面上分布有纤维横向和纵向断裂造成的不平滑裂纹。同时,由于 Fe^{3+} 的添加增强了高温液态水处理对纤维素纤维的解聚作用,并且解聚作用于纤维的不同部位产生的水解程度不一,在 Fe_1-12 和 Fe_2-10 的 SEM 照片中也可以发现粒径分布大小不一的碎片。颗粒分布的不均一性同样发生在市售产品 Avicel PH101 中,但将高温液态水处理得到的 MCC 样品与 Avicel PH101 进行比较,自制 MCC 样品大都呈棒状,表现出更高的长径比,这可能会对样品的流动性和应用带来一定影响。

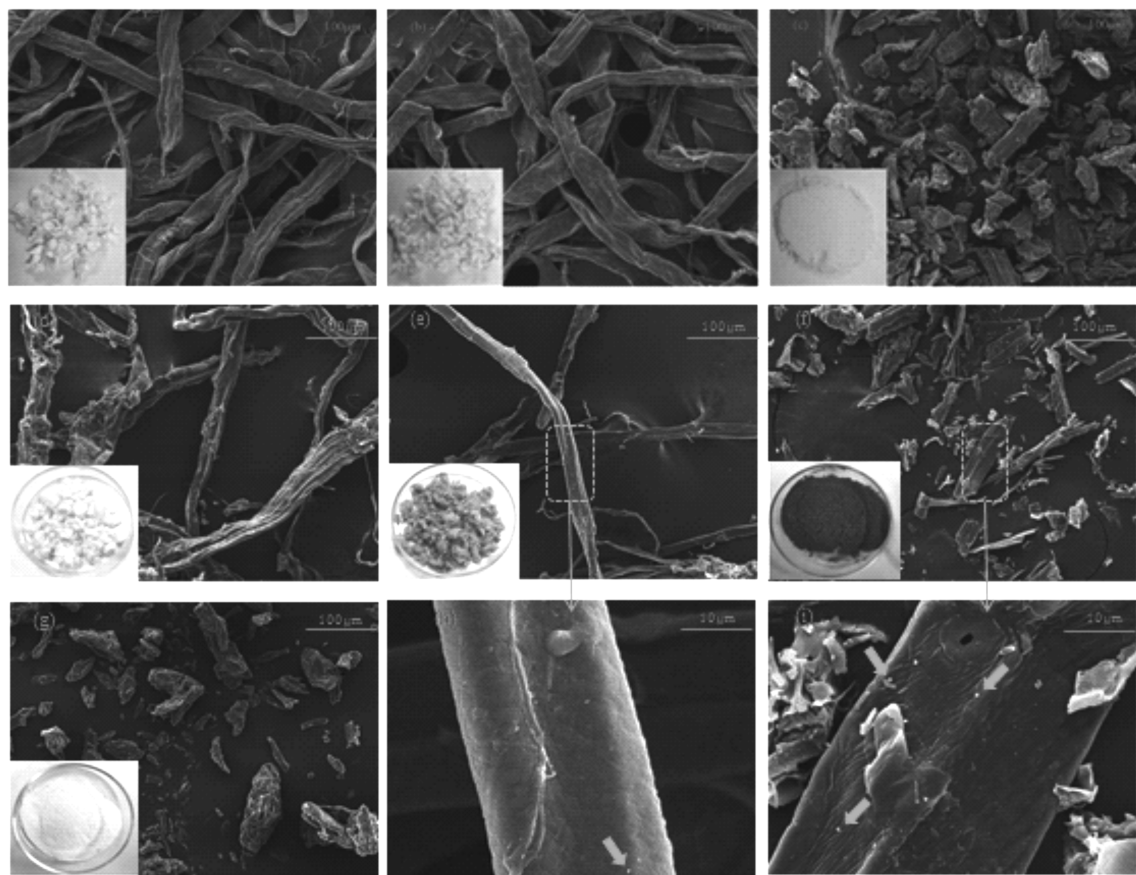


图 2 部分样品的 SEM 照片(a. OS_1 ; b. CS_1 ; c. Fe_1-12 ; d. OS_2 ; e. CS_2 ; f. Fe_2-10 ; g. Avicel PH101; h. $\text{CS}_2 \times 5000$; i. $\text{Fe}_2-10 \times 5000$)

此外,对于针叶木 CTMP 纤维制备的样品,由于大量木质素在高温液态水处理过程中产生了发色基

团,呈较深的褐色至棕褐色(图 2e 和 2f)。在该两种样品放大的 SEM 照片中还可以观察到附着在纤

维表面的球状渗出物(图 2h)或颗粒状沉积物(图 2i)。有研究表明,达到木质素相变温度范围以上的热化学预处理会导致木质素结合成更大的熔融体,在细胞壁内外移动,并可在植物细胞壁表面重新沉积^[20]。从图 2h 可以看出,高温液态水处理后的纤维表面有球状木质素沉积。这一现象与上述结论一致。对于样品 Fe_2-10 表面存在的颗粒状木质素(图 2i),可能是由于在处理过程中的部分溶解木质素,冷却后重新沉积在样品表面。这也在一定程度上验证了前文中木质素溶解率和选择性的计算结果。

2.4 样品的粒径和休止角分析

表 9 漂白针叶木化学浆样品的粒径和休止角

样品	D10/ μm	D50/ μm	D90/ μm	休止角/ $^\circ$
Fe_1-12	13.8	53.6	128	51.75
Fe_1-25	5.08	19.7	55.1	46.37
Fe_1-37	4.81	17.6	53.9	48.54
Fe_1-50	4.45	15.4	44.9	48.18

表 10 针叶木 CTMP 浆样品的粒径和休止角

样品	D10/ μm	D50/ μm	D90/ μm	休止角/ $^\circ$
Fe_2-10	20.98	54.32	108.5	50.37
Fe_2-20	17.78	50.34	107.1	48.25
Fe_2-30	16.39	50.22	100.9	47.63
Avicel PH101	10.84	31.29	65.04	45.69

粉末的流动性通常用休止角来表示,休止角是表征 MCC 性能的重要参数,休止角越小,流动性越好^[21]。同时,粉末试样的休止角主要与其颗粒大小和形状决定。从表 9 和 10 可以看出,对于漂白针叶木浆纤维,随着 Fe^{3+} 浓度的增加,MCC 样品的中位粒径(D50)逐渐减小,证明 Fe^{3+} 浓度越高,纤维素纤维碎解断裂程度越高。而在 Fe^{3+} 浓度超过 25mmol/L 之后,粒径下降趋势变缓,同时样品的休止角变化不大。与市售的 Avicel PH101 相比,其粒径更低,而休止角略高。这可能与样品的形貌学特征有关,由图 2f 和 2g 的 SEM 照片可知,由高温液态水工艺制备的 MCC 呈短棒状结构,表现出更高的长径比,而 Avicel PH101 的形态更接近球形,因而在相同的粒径下表现出更好的流动性。类似地,对于 CTMP 纤维,当 Fe^{3+} 浓度超过 20mmol/L ,粒径与休止角均

呈缓慢下降趋势。以不同原料制备的两种 MCC 样品,休止角均略高于 Avicel PH101。可见,对于高温液态水处理工艺,纤维素链段的断裂位置,与原料类型相关性不大。

此外,对于不同组分含量的原料所制备得到的 MCC 样品,粒径表现出较大的差异。在相似处理条件下,以 CTMP 纤维制备的 MCC 粒径高于漂白化学浆纤维制备的 MCC。这可能是由于在 CTMP 纤维中,次生壁木质素大量存在,在包括纤维素和半纤维素在内的碳水化合物之间起到填充剂和粘结剂的作用。高温液态水处理过程中,纤维素和半纤维素的水解受到木质素的空间阻碍作用,沿着纤维长度方向横向断裂的几率降低,因此平均粒径较大。

3 结论

1)以漂白针叶木化学浆和针叶木 CTMP 浆为原料,采用 Fe^{3+} 催化高温液态水处理工艺,可以制备得到木质素含量不同的微晶纤维素(MCC)。在处理过程中,高温液态水能溶出部分木质素并降解部分碳水化合物。随着 Fe^{3+} 的加入,木质素的溶解和碳水化合物的降解更加明显。

2)FTIR 结果表明,高温液态水处理后,样品的化学结构并未发生改变。 Fe^{3+} 的加入也不会对纤维素的化学结构造成影响。 Fe^{3+} 的加入能够明显提升样品的缩合羟基和末端还原基数量。

3)SEM 结果表明,所有 MCC 样品均具有颗粒状或棒状结构,在其表面上分布有纤维横向和纵向断裂造成的不平滑裂纹,且 CTMP 纤维制备的 MCC 表面有木质素沉积。粒径和休止角结果表明,样品的粒径主要分布在 $1.00-100\mu\text{m}$ 之间,达到微晶纤维素的要求,且具有良好的流动性。

参 考 文 献

[1] Kuznetsov B N, Kuznetsova S A, Danilov V G, et al. A green one - step process of obtaining microcrystalline cellulose by catalytic oxidation of wood[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2011, 104(2): 337-343.

[2]陈珍珍, 刘爱国, 李晓敏, 等.微晶纤维素的特性及其在

- 食品工业中的应用[J].食品工业科技, 2014, 35(04): 380-383.
- [3] Trache D, Hussin M H, Hui Chuin C T, et al. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 93: 789-804.
- [4] Adel A M, El-Wahab Z H A, Ibrahim A A, et al. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 676-687.
- [5] Zhao T, Chen Z, Lin X, et al. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 184: 164-170.
- [6] Honglou W, Fangeng C, Mingyou L, et al. Preparation of microcrystalline cellulose by liquefaction of eucalyptus sawdust in ethylene glycol catalyzed by acidic ionic liquid[J]. Bioresources, 2017, 12(2): 3766-3777.
- [7] Dunn J, Savage P. High-temperature liquid water: A viable medium for terephthalic acid synthesis[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(14): 5427-5435.
- [8] Akiya N, Savage P E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water[J]. ChemInform, 2002, 33(43): 293-293.
- [9] Song B, Buendia-Kandia F, Yu Y, et al. Importance of lignin removal in enhancing biomass hydrolysis in hot-compressed water [J]. Bioresource Technology, 2019, 288: 121522.
- [10] Yue X, Xu Y, Li X, et al. Purification of Cellulose from Bleached Pulp by Lewis Base-enhanced High-temperature Liquid Water Treatment[J]. bioresources, 2017, 12(4): 8725-8733.
- [11] Hunter S E, Savage P E. Quantifying rate enhancements for acid catalysis in CO₂-enriched high-temperature water [J]. AIChE Journal, 2008, 54(2): 516-528.
- [12] Guo H, Lian Y, Yan L, et al. Cellulose-derived superparamagnetic carbonaceous solid acid catalyst for cellulose hydrolysis in an ionic liquid or aqueous reaction system [J]. Green Chemistry, 2013, 15(8): 2167.
- [13] Amarasekara A S, Ebede C C. Zinc chloride mediated degradation of cellulose at 200 °C and identification of the products[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(21): 5301-5304.
- [14] Li J, Zhang H, Duan C, et al. Enhancing hemicelluloses removal from a softwood sulfite pulp[J]. Bioresource Technology, 2015, 192: 11-16.
- [15] Train, David. Some aspects of the property of angle of repose of powders [J]. Journal of Pharmacy & Pharmacology, 1958, 10(S1): 127T-135T.
- [16] Miao Q, Chen L, Huang L, et al. A process for enhancing the accessibility and reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by cellulase treatment[J]. bioresource technology, 2014, 154(2): 109-113.
- [17] 余强, 庄新姝, 袁振宏, 等. 木质纤维素类生物质高温液态水预处理技术[J]. 化工进展, 2010, 29(11): 2177-2182.
- [18] Liu C, Wyman C E. The effect of flow rate of compressed hot water on xylan, lignin, and total mass removal from corn stover[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 42(21): 2781-2788.
- [19] Agblevor F A, Ibrahim M M, El-Zawawy W K. Coupled acid and enzyme mediated production of microcrystalline cellulose from corn cob and cotton gin waste [J]. Cellulose, 2007, 14(3): 247-256.
- [20] Donohoe B S, Decker S R, Tucker M P, et al. Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment [J]. Biotechnology & Bioengineering, 2008, 101(5): 913-925.
- [21] Kambli N D, Mageshwaran V, Patil P G, et al. Synthesis and characterization of microcrystalline cellulose powder from corn husk fibres using bio-chemical route[J]. Cellulose, 2017, 24(12): 5355-5369.

无机复合絮凝剂处理废纸再生生产废水及作用机理研究

余凤胜¹ 陈 满² 沈 军² 童国林^{1*}

(1.江苏省制浆造纸科学与技术重点试验室,南京林业大学,江苏 南京,210037;

2.江苏理文造纸有限公司,江苏 常熟,215500)

摘 要 本文主要以造纸废水为研究对象,用新型无机复合絮凝剂处理造纸废水絮凝效果进行研究,得出了较佳的试验条件为无机复合絮凝剂 1.0g/L,硫酸铝 0.4g/L,阴离子聚丙烯酰胺(PAM)0.05% 10ml/L,pH 约为 7,静置时间 10min,在此条件下处理后废水的 COD_{Cr} 去除率为 48.3%,SS 去除率为 96.1%,浊度去除率高达 98.5%。此外还对无机复合絮凝剂的组分及结构,处理后废水的电荷进行了研究,并与常用絮凝剂 PAC 进行了对比研究。

关键词 无机复合絮凝剂;造纸废水;絮凝特性

造纸工业是与国民经济发展和社会文明建设密切相关的重要产业。国家发改委在十七大期间提出,纸和纸板生产和消费水平是衡量一个国家现代化和文明程度的指标之一^[1]。然而制浆造纸工业废水排放量大、污染物浓度高,给环境带来压力。近年来,随着造纸废水处理技术的快速发展,已经形成了一套比较成熟的废水处理工艺,即一级物化处理,再加上二级的生化处理。但是仍存在废水出水水质 COD_{Cr} 较高、色度大等问题。因此如果能用更好的处理方法处理造纸废水,对于环保和经济来说,都具有重要的现实意义。

混凝沉淀法是目前应用最为广泛的造纸废水初级处理方法^[2],它主要以除去悬浮颗粒物为目的,同时也可以去除废水中部分 COD_{Cr},这样有助于缓解后续的生化处理有机污染物的负荷。它还具有操作过程简单方便、投资成本少、处理效果好、效率高等优点。Thompson^[3] 等对英国造纸废水处理的研究表明,混凝沉淀法是造纸企业首选的初级处理方法,此方法大约可除去至少 80% 的 SS。Rajvaidya^[4] 等学者也在研究中提到初级沉淀的设计参数是平均 70%~80% 的 SS 去除率。

1 材料与方法

1.1 主要药品及仪器

无机复合絮凝剂(商品级);硫酸铝(分析纯);PAC 聚合氯化铝(30%固含量);阴离子聚丙烯酰胺(分子量 800 万);HCA 阳离子标准胶体滴定试剂;恒温磁力搅拌器(新瑞 HJ-1);pH 计(雷磁 PHS-25);COD 检测仪(HCA-100);浊度计(昕瑞 WGZ-200);PCD 电荷测定仪(BGT PCD-04)。

1.2 实验方法

1.2.1 原料

本试验所用的造纸废水原料来自江苏理文造纸有限公司车间废水,该废水已经经过格栅和斜网,较大悬浮物已去除。其水质为:COD_{Cr} 约为 2800mg/l,SS 约为 950mg/l,浊度约为 340NTU,pH 值为 7.2。

1.2.2 方法

取废水样 1000ml,倒入烧杯中,将烧杯放到恒温磁力搅拌器上,先加入一定量的絮凝剂,搅拌 5 分钟;再加入一定量的硫酸铝,搅拌 5 分钟;最后再加入聚丙烯酰胺溶液(浓度为 0.05%),搅拌 3 分钟;将烧杯取下,静置 10 分钟后,取烧杯内液面以下 2~3cm 处取上清液进行水质分析测定。主要测定处理

后废水的 COD_{Cr}、浊度、和 SS 等指标,再对结果进行分析。

1.2.3 检测方法

COD_{Cr} 的测定方法:

取 2mL 上清液加到 COD_{Cr} 测定管中,再将测定管上下颠倒摇匀,然后放在 COD_{Cr} 加热器上于 (150℃) 加热 20 分钟,冷却到室温,再放到 COD_{Cr} 测定仪上测定,直接读数。

SS 测定方法:

①用镊子将专用滤膜置于称量瓶中,置于烘箱温度 103~105℃ 的烘箱中 2 小时后,在干燥器中冷却至室温,称重。反复冷却,称重至恒重。

②除去水样中可见的悬浮物,并量取 100 毫升水样进行抽滤,以使水样通过滤膜。用 10mL 蒸馏水洗涤三次。

③抽滤完成后,将 SS 过滤器取出并放入已干燥至恒重的称量瓶中,置于 103~105℃ 的烘箱中 2 小时,然后在常温下冷却至室温。重复操作,直至两次重量差≤0.4mg。

浊度测定方法:

取摇匀后的 10mL 上清液于浊度测量瓶中,用滤纸将测量瓶表面擦干,然后将测量瓶置于浊度计里,待读数稳定后,直接读数。

2 结果与讨论

2.1 无机复合絮凝剂组分、形态特性研究

试验所用无机复合絮凝剂是由多种的天然无机

矿物质经过复配研磨后复合而成,该无机复合型的絮凝剂为细小粉末状态,均能够通过 200 目筛,其与水混合呈悬浮液,pH 值呈碱性,随着添加量的增加,pH 呈现上升趋势。为了能够对其组分有一定认识,研究针对其元素组成和形态进行分析。

2.1.1 无机复合絮凝剂组分分析

将试验所用的无机复合絮凝剂用环境扫描电镜做 EDS 元素分析,其结果如表 2-1 所示。

表 2-1 无机复合絮凝剂各元素含量

元素	质量分数%	原子分数%
O	58.88	76.20
Na	0.09	0.08
Mg	3.92	3.34
Si	6.08	4.48
Ca	30.15	15.57
Fe	0.87	0.32
Totals	100.00	100.00

由上表 2-1 可以看出,无机复合絮凝剂的主要元素有 O、Mg、Si、Ca、Fe 等元素,根据元素分析及无机复合絮凝剂性能可以推测该絮凝剂的主要成分可能是多种氧化物,如 CaO、Fe₂O₃、MgO 及 SiO₂ 等。还有可能存在硅酸盐类的物质,这可能是导致其粉体悬浮液呈现碱性的原因。

2.1.2 无机复合絮凝剂形态特性分析

将试验所用无机复合絮凝剂用 PEI 环境扫描电镜观察其形态特征,所得结果如图 2-1 所示。

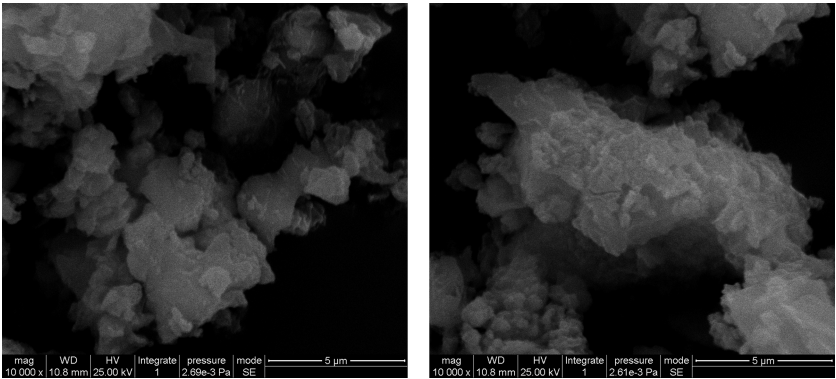


图 2-1 无机复合絮凝剂扫描电镜图

由图 2-1 的无机复合絮凝剂扫描电镜图可以看出,其结构有较大的颗粒物,呈层网状,具有较大

的比表面积,具有很强的吸附能力。这样的结构相对稳定,有利于絮凝剂在絮凝过程中发挥吸附电中

和与吸附架桥作用,因此絮凝剂处理后的效果与传统的无机絮凝剂相比较,有更好处理效果。

2.2 絮凝剂的基本性能研究

2.2.1 单因素分析法

2.2.1.1 絮凝剂投加量对废水絮凝效果的影响

分别取六个烧杯,往烧杯中倒入相同量废水样,再往烧杯中投加不同量的絮凝剂,按照上述试验方法进行絮凝试验,待絮凝试验完成后取下烧杯静置 10 分钟,再取其上清液测定水样 COD_{Cr}、SS、浊度等指标,确定絮凝剂投加量对絮凝效果的影响,试验结果如下图 2-2 所示。

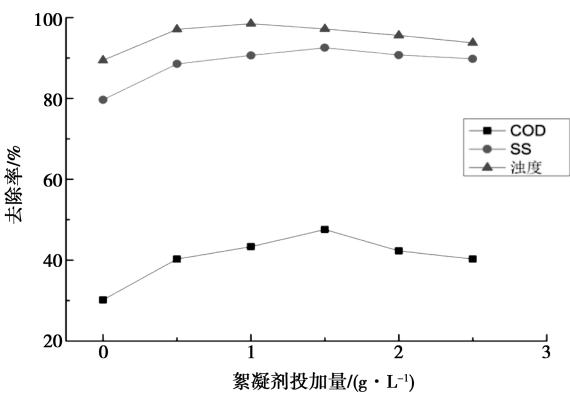


图 2-2 絮凝剂投加量对絮凝效果的影响

由图 2-2 可知,随着絮凝剂投加量的逐渐增加,造纸废水 COD_{Cr}、SS 值及浊度呈现出先逐渐降低再缓慢上升的趋势,COD_{Cr} 去除率在 30%~50% 之间;SS 去除率在 80%~90% 之间;而浊度的去除率达到 90% 以上。当絮凝剂投加量约为 1.5g/L 时,废水处理效果较好。再继续增加絮凝剂用量,去除效果反而下降。

这是因为絮凝剂对任何废水都有一个最佳的投

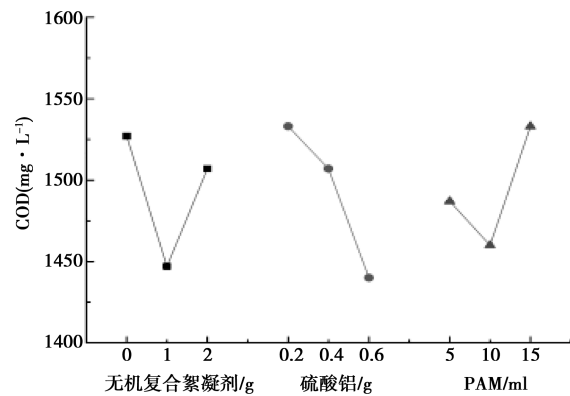


图 2-4 各因素对 COD_{Cr} 的影响

加量,这时絮凝剂全部作用完,投加量过大,有多余的絮凝剂没有用完,处于悬浮状态,会使胶体颗粒带上相反电荷而脱稳,处理效果变差。

2.2.1.2 静置时间对废水絮凝效果的影响

按照相同方式,加入相同量的废水,絮凝试验按上述方法进行。待絮凝结束后分别对静置不同时间的样品进行分析,分析静置时间对无机复合絮凝剂絮凝效果的影响,其结果如图 2-3 所示。

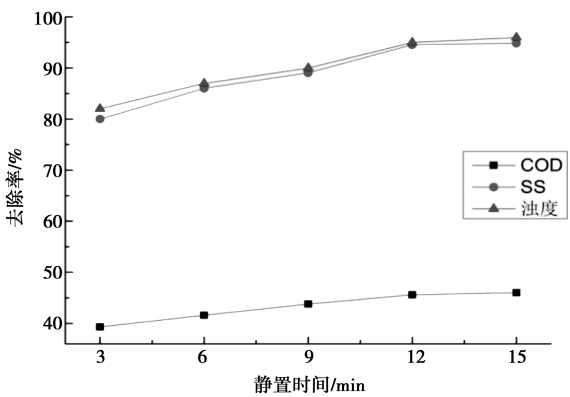


图 2-3 静置时间对絮凝效果的影响

由图 2-3 可以看出,随着静置时间的逐渐增加,絮凝剂对废水 COD_{Cr}、SS、浊度的去除率都在提高。当静置时间达到 12 分钟时,去除率趋于稳定,这可以说明此时絮凝体已经沉淀完全。

2.2.2 正交试验法

研究利用正交试验法,以无机复合絮凝剂、硫酸铝和氯丙烯酰胺等 3 因素 3 水平进行正交试验,确定其絮凝效果的主要影响因素大小。

2.2.2.1 各因素对废水絮凝效果的影响

各因素对废水絮凝处理 COD_{Cr}、沉降速度、沉降体积和 SS 的影响如图 2-4、2-5、2-6 和 2-7 所示。

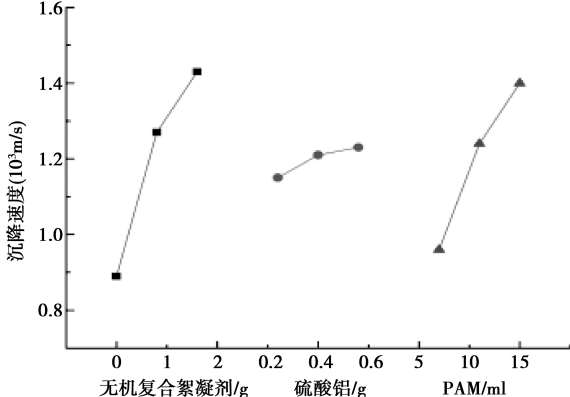


图 2-5 各因素对沉降速度的影响

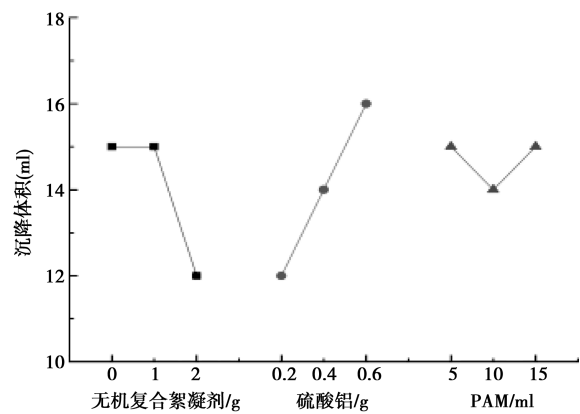


图 2-6 各因素对沉降体积的影响

由正交试验结果、极差分析和图 2-4、图 2-5、图 2-6 以及图 2-7 可以得出,对废水絮凝处理后废水的水质指标影响因素做综合分析,PAM 对处理后废水的水质影响相对较小,而絮凝剂的影响最大,硫酸铝次之。在对废水进行絮凝过程中,采用无机复合絮凝剂 1g/L、硫酸铝 0.4/L、0.05% PAM10ml/L 时,絮凝处理效果较佳。

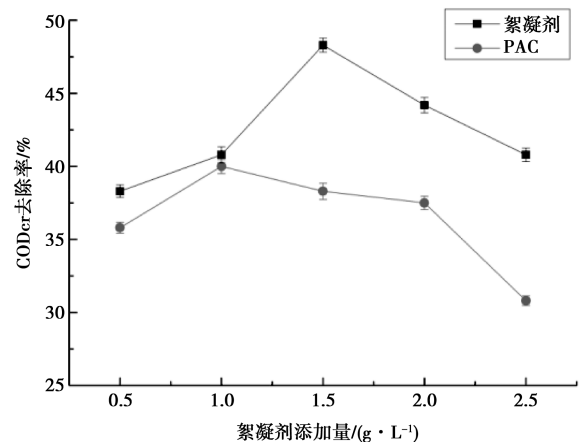


图 2-8 絮凝处理后 CODcr 对比

由图 2-8 可知,随着两种絮凝剂投加量的增加,废水 CODcr 的去除率都呈现出先增加后减小的趋势。用无机复合絮凝剂的处理效果要优于 PAC,这可能是该絮凝剂是一种无机复合型,它同时结合了吸附电中和凝聚和吸附架桥絮凝的双重作用,絮体大、结合紧密,能够将更多的有机污染物絮凝沉淀下来。

由图 2-9 可知,两种絮凝剂的加入量对废水的 SS 有较大的影响,当投加量在 1.5g/L 时,处理效果较好,SS 去除率分别达到约 95%、90%。在试验过程中还可以发现,继续投加絮凝剂后,废水中形成的

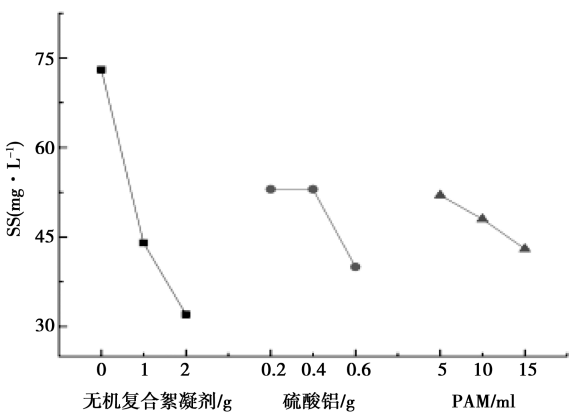


图 2-7 各因素对 SS 的影响

2.3 与常用絮凝剂 PAC 的比较研究

2.3.1 处理后废水 CODcr、SS 对比

针对无机复合絮凝剂和 PAC 两种不同类型絮凝处理工艺下,比较其添加量对絮凝效果的影响,絮凝后上澄清液的 CODcr 和 SS 检测结果如图 2-8 和 2-9 所示。

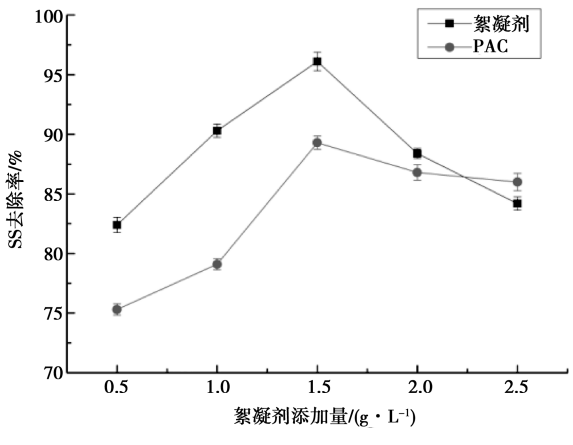


图 2-9 絮凝处理后 SS 对比

的絮凝体会越来越小,沉降速度变慢,对絮凝效果产生不利影响,SS 去除率下降。

2.3.2 絮凝处理沉降速度对比

对不同絮凝剂沉降平均速度进行比较研究。试验结果如图 2-10 所示。

由图 2-10 可知,随着两种絮凝剂添加量的增加,絮凝体的沉降平均速度整体上是一个先增大后缓慢减小的趋势,且絮凝剂的沉降平均速度都明显的高于 PAC 的沉降平均速度。其原因是无机复合型絮凝剂分子量高、重量较大,同时兼具了电子中和、架桥吸附两种功能,絮凝形成的矾花大,因此沉

降速度较快。

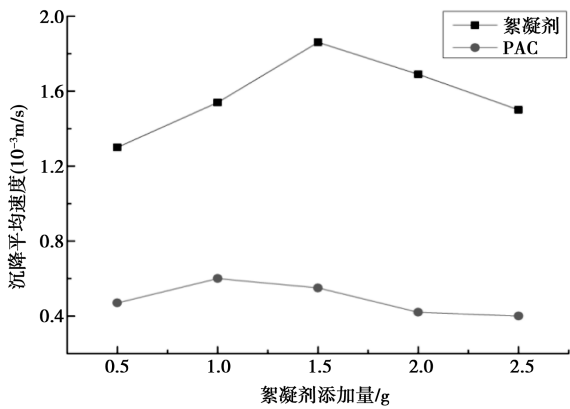


图 2-10 不同絮凝剂处理后絮凝体沉降平均速度的比较

2.4.3 絮凝处理后废水 PCD 的影响比较

为了研究两种不同絮凝剂处理工艺效果的影响,对不同投加量的絮凝剂处理后的废水进行 PCD 的电荷滴定。试验结果如图 2-11 所示。

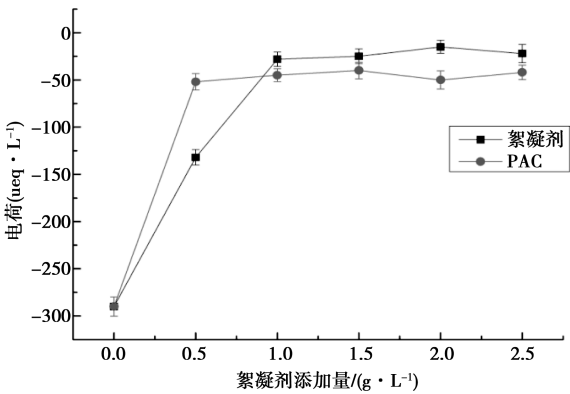


图 2-11 不同絮凝剂处理后废水电荷的比较

由图 2-11 可知,由 PAC 处理的废水 PCD 在较少用量就稳定,而无机复合絮凝剂随着絮凝剂添加量的增加,废水中的电荷量在逐渐增加直至相对稳定,并且其 PCD 稳定值高于 PAC 处理后废水。无机复合絮凝剂处理效果要优于 PAC 的处理效果,这可能是因为絮凝剂添加引入了多种阳离子,而废水中的污染物多为阴离子垃圾,因此可以有效地被电中和,废水的电荷就会增加。这也充分说明了该无

机复合絮凝剂有较好絮凝效果的原因。

3 结论

通过研究可以得出以下结论:

- (1)根据元素分析及扫描电镜结果可知,该无机复合絮凝剂主要由 O、Ca、Mg、Al 和 Si 等元素组成,其结构有较大的颗粒物,呈层网状,具有较大的比表面积。
- (2)根据正交试验结果和极差分析,可以得出对废水絮凝效果影响因素大小为无机复合絮凝剂>硫酸铝>PAM。
- (3)该无机复合絮凝剂与企业使用的 PAC 相比较,絮凝处理后水质 COD_{Cr}、SS、浊度均比 PAC 处理效果好,COD_{Cr} 去除率高出 10%,污泥沉降速度快 3 倍,污泥体积较小,PCD 值较高。
- (4)絮凝剂用量 1g/L,硫酸铝用量 0.4g/L,PAM 用量浓度 0.05% 10mL, pH 约为 7 左右,静置时间 10min。在这样的条件下,废水处理后的 COD_{Cr} 去除率达 48.3%,SS 和浊度去除率分别达到 96.1%和 98.5%。

参 考 文 献

[1]刘欣. 制浆造纸废水处理技术的研究现状[J]. 华东纸业, 2009, 40(5): 64-68.

[2]李日强, 辛小云, 蒙云亚. 再生纸浆造纸废水的混凝处理[J]. 水处理技术, 2007, 33(5): 52-54.

[3]Thompson G, Swain J, Kay M, et al. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review[J]. Bioresource Technology, 2001, 77(3): 275-286.

[4]Rajvaidya N, Markandey D K. Advances in environmental science and technology: treatment of pulp and paper industrial effluent[M]. Ansari Road, New Delhi, India: A P H Publishing, 1998.

p-TsOH 对硫酸盐竹浆的漂白性能研究

尹崇鑫 程金兰 孙悦 王倩

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

摘 要 采用对甲苯磺酸(p-TsOH)对未漂硫酸盐竹浆进行了漂白处理,将处理后的竹浆进行抄纸,并对成纸性能做了相关分析。发现在实验设置的温和的反应条件下,p-TsOH处理后的硫酸盐竹浆成纸亮度提升了47%~74%,抗张指数没有降低,并且竹浆纤维的得率超过87%,木质素的脱除率可达60%左右,得到的纤维形态基本保持完整,纤维平均长度未发生明显变化。说明在温和条件下,p-TsOH对硫酸盐竹浆具有较好的漂白功能。

关键词 p-TsOH;竹浆;漂白

硫酸盐法制浆起源于18世纪,是生产造纸过程中得到漂白浆与本色浆的主要方法^[1-2]。硫酸盐纸浆成纸强度好,但纸张白度相对较低,一般多采用氧脱木质素、二氧化氯漂、过氧化氢漂等多段漂白来提高纸浆白度^[3],反应时多需要d 高压、高温等反应条件,漂白产生的废水中剩余的化学品对环境影响大,废水处理成本高^[4]。近几年来p-TsOH常被作为助溶剂应用到生物质精炼领域,本研究尝试用p-TsOH处理未漂硫酸盐竹浆,探究p-TsOH对硫酸盐竹浆的漂白性能的影响。

1 实验

1.1 材料

未漂硫酸盐竹浆,实验室自制。竹材品种为:江西毛竹;处理方式:毛竹去皮,劈制成约1 cm宽的木段,平衡水分后作为蒸煮原料;蒸煮反应条件:活性碱用量17%(以Na₂O计),硫化度25%,最高蒸煮温度140℃,保温时间120 min;

p-TsOH 纯度≥99.5%,上海凌峰化学试剂有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 p-TsOH处理硫酸盐竹浆

将硫酸盐竹浆原料和一定质量浓度的p-TsOH溶液在恒温水浴锅中分别预热至反应温度后,再将

两者混合,用电动搅拌器搅拌并计时,到预定的反应时间后,快速加入与反应总重量相同的去离子水降温以终止反应,然后迅速将反应后的竹浆悬浮液进行真空抽吸过滤。用去离子水洗涤竹浆滤饼至滤液pH呈中性,搓散后至0~4℃条件下冷藏备用。表1为p-TsOH处理条件。

表1 p-TsOH处理条件

	P25T70t30	P25T70t60	P50T70t30	P50T80t30
浓度/(wt)	25	25	50	50
温度/℃	70	70	70	80
时间/min	30	60	30	30

* P代表p-TsOH浓度,T代表反应温度,t代表反应时间。

1.2.2 竹浆浆料组成成分分析

按国标GB/T 741—1989检测浆料水分含量,计算p-TsOH处理后的纸浆得率;按国标GB/T 747—1989检测浆料的酸溶木质素和酸不溶木质素的含量

1.2.3 气相色谱分析竹浆单糖含量^[5-6]

取“1.2.2”中检测酸溶木质素时得到的聚糖水溶液5 mL,加入3 mL肌醇溶液(1 mg/mL),混合均

基金项目:江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室开放基金项目(201523)

作者简介:尹崇鑫,女,硕士研究生;研究方向:生物质精炼。

*** 通讯作者:**程金兰,女,博士,副教授;研究方向:制浆造纸工程与生物质精炼。nfucjl@njfu.edu.cn

匀后,滴加饱和氢氧化钡溶液调节 pH 至 5.5,在 8 000 r/min 下离心 10 分钟,取出上清液,加入 60 mg 硼氢化钠,常温下反应 24 小时,加入 3 mL 醋酸终止反应。将混合溶液在 48℃ 下旋转蒸发至绝干,向绝干样品中加入 3 mL 乙酸酐,在烘箱中 120℃ 下反应 3 h,得到待测样品。用气相色谱仪(GC-2010,SHIMADZU)检测其中的单糖含量,进样前用 0.22 μm 的有机滤膜过滤。色谱柱:内径 0.32 mm,长 30 m,膜厚 0.1 μm,填充物为 Chromosorb W AW DMCS 涂以 3% ECNS-M 固定液;检测器流速:氮气 30 mL/min、氢气 40 mL/min、空气 400 mL/min;温度:SPL1 230℃、色谱柱 160℃、FIDI 250℃。

1.2.4 竹浆纤维形态分析及性质测定

将浆料用 GBJ-A 型疏解机疏解 10 000 转后,用滴管随机取一滴浆料于载玻片上,用 CCD 数码摄像机联合光学显微镜拍摄浆料照片。

将疏解好的浆料稀释成 40 mg/L 的悬浮液,用纤维性质分析仪(FQA, Morfi Comapct, 法国)进行纤维性质分析。

1.2.5 竹浆抄片

将浆料用 GBJ-A 型疏解机处理 10 000 转后,用快速抄片机(RK-2A, 奥地利 PTI)进行抄制手抄片,抄纸的定量为 70 g/m²,将纸张在恒温恒湿环境下平衡水分 24 小时后再进行纸性检测。

1.2.6 纸张性能测试

纸张定量按 GB/T 451.2—1989、厚度按 GB/T 451.3—1989 进行测定,通过定量和厚度计算出紧度,用 ZB-A 型白色色度仪在 457 nm 波长下测定 ISO 亮度,按 GB/T 453—1989 测定抗张强度,计算抗张指数。

2 结果与分析

2.1 p-TsOH 对未漂硫酸盐竹浆中木质素的脱除

木质素是植物纤维细胞壁的主要组成之一,它与半纤维素一起填充在纤维细胞壁的微细纤维之间^[7-8]。无论是制浆中的蒸煮与漂白反应,还是生物质精炼中的预处理,其本质都是脱除纤维中的木质素组分^[9]。在 4 组不同的实验条件下对未漂硫酸盐竹浆进行 p-TsOH 处理后,浆料中的木质素的变化情况如表 2 所示。从表 2 可以看出,p-TsOH 处理后竹浆中酸溶木质素与酸不溶木质素都有了明显降低,酸溶木质素脱除率达 43%~54%,酸不溶木质素脱除率达 62%~65%,总木质素脱除率在 60%左右,且反应后的浆料得率较高,均在 87%以上。说明在温和条件下,p-TsOH 既可有效的脱除未漂硫酸盐竹浆中大部分的木质素,且浆料有较高得率。

表 2 不同反应条件下的竹浆木质素脱除率

反应条件	纸浆得率/%	酸不溶木质素/%	酸溶木质素/%	总木质素脱除率/%
竹浆原料	100.00	5.40	1.36	0.00
P25T70t30	87.67	2.33	0.89	58.24
P25T70t60	87.60	2.32	0.72	60.61
P50T70t30	87.60	2.20	0.82	60.87
P50T80t30	87.43	2.15	0.80	61.85

2.2 p-TsOH 对竹浆碳水化合物组分的影响

植物纤维化学制浆过程中除了要尽可能地除去其中的木质素,还要尽可能多的保留碳水化合物。碳水化合物是植物纤维细胞壁的主要成分,主要包括纤维素和半纤维素^[9-10]。其中,纤维素主要由葡萄糖单元组成,禾本科植物中半纤维素的主要存在

形式是阿拉伯糖基-4-O-甲基-葡萄糖醛酸基-木聚糖,还有少量的葡萄糖、甘露糖等。检测经硫酸水解后得到的竹浆水解液中的单糖含量,可以反映纤维素与半纤维素的降解程度,单糖含量的气相色谱分析结果如表 3 所示。

表 3 不同反应条件下的竹浆糖类组分

反应条件	葡萄糖/%	木糖/%	阿拉伯糖/%	半乳糖/%	甘露糖/%
竹浆原料	63.11(100.0)	22.45(100.0)	1.16(100.0)	0.16(100.0)	0.07(100.0)
P25T70t30	66.36(92.19)	21.66(84.59)	0.18(13.26)	0.14(72.17)	0.07(92.47)
P25T70t60	66.52(92.34)	21.73(84.78)	0.22(16.26)	0.10(49.68)	0.07(87.60)
P50T70t30	70.05(97.23)	16.56(65.59)	0.14(10.69)	0.10(55.02)	0.07(86.40)
P50T80t30	71.44(98.97)	14.30(55.69)	0.13(9.76)	0.11(60.24)	0.07(86.23)

* 括号内数值为:单糖保留率

从表 3 可以看出,经 p-TsOH 处理后得到的浆料与竹浆原料相比,阿拉伯糖含量降低最多,超过 85%,其次是半乳糖和木糖,当 p-TsOH 酸浓为 25% 时,木糖保留率为 85%左右,当 p-TsOH 酸浓为 50% 时,木糖保留率为 56%~66%。木糖是组成半纤维素的主要单糖,说明 p-TsOH 浓度进一步增加时,会对木聚糖为主的半纤维素产生显著影响,在实际应用时,p-TsOH 浓度不宜过高。p-TsOH 浓度为 50% 以下时,甘露糖和葡萄糖的含量都比较高,说明纤维素的保留率较高。

2.3 竹浆纤维分析

纤维性质不仅跟化学组成有关,跟纤维形态与

结构等也关系密切。p-TsOH 处理前后的竹浆纤维形态的光学显微镜照片如图 1 所示。从图 1 可以看出,在反应条件 P25T70t30、P25T70t60、P50T70t30 下处理后得到的竹浆纤维形态结构完整,跟未漂竹浆原料一致。反应条件 P50T80t30 得到的竹浆纤维变短变细,长纤维开始发生断裂,这跟半纤维素的降解有关,与“2.2”得到的温度升高会导致半纤维素降解加快的结论相一致。纤维性质分析仪测得的纤维性质如表 4 所示。

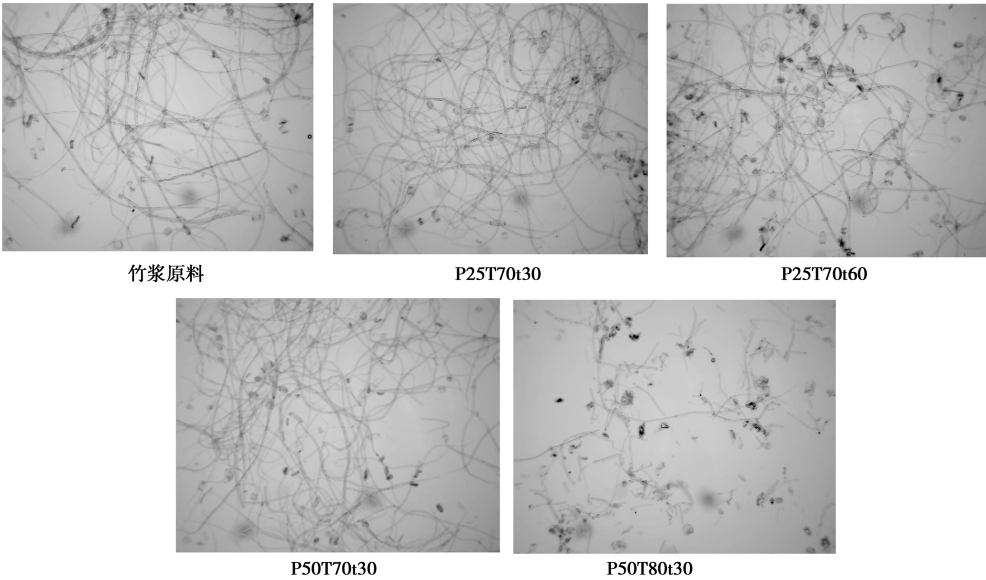


图 1 40 倍显微镜下不同反应条件得到的竹浆纤维形态

表 4 p-TsOH 处理前后的竹浆纤维的纤维性质

反应条件	重均长度/mm	数均长度/mm	宽度/ μm	细小纤维含量/%	扭结系数/%	卷曲系数/%	长宽比
竹浆原料	1.041	1.487	15.0	18.7	50.1	17.5	99
P25T70t30	1.021	1.482	15.1	17.7	55.7	20.1	98
P25T70t60	0.987	1.445	15.6	19.3	55.2	19.0	92
P50T70t30	0.895	1.303	15.2	18.1	54.9	17.3	86
P50T80t30	0.400	0.529	17.7	67.5	30.6	9.0	30

由表 4 得知,经较温和的反应条件 P25T70t30、P25T70t60、P50T70t30 下处理后得到的竹浆纤维的重均长度和数均长度跟未漂浆原料相比略有降低,但变化不大,纤维平均宽度也基本没有变化,细小纤维含量跟未漂浆原料接近,扭结系数与卷曲系数数值增加,说明纤维更加柔软易弯。P50T80t30 条件下得到的纤维的重均长度和数均长度分别只有未漂浆原料的 40%和 35%,细小纤维含量高达 67.5%,扭结系数与卷曲系数处于较高的水平。说明反应条件约剧烈时,纤维会断裂越严重,细小纤维含量越高,与表 3 中半纤维素降解的趋势一致。反应条件 P25T70t30、P25T70t60、P50T70t30 下得到的竹浆纤维扭结系数和卷曲系数较竹浆原料略有增加,意味着纤维变得更加柔软,纤维间缠绕与结合的机率增加,有利于成纸性能的提高。

2.4 竹浆成纸性能分析

竹浆抄片后测得的纸性如图 2 和表 5 所示。从图 2 可以看出,随着反应条件的加剧,手抄片白度逐

渐增加,纸张表面更加的光洁与干净。由表 5 可以看出,p-TsOH 处理的竹浆成纸后亮度有了明显提高,在 P25T70t30 的条件下处理后得到的浆料的亮度比未处理时提高了 12% ISO 亮度,跟氧漂优化工艺(NaOH 2.5%、氧压 0.5MPa、反应温度 100℃、反应时间 60min、浆浓 10%、MgSO₄ 0.5%)下得到的漂白效果相当^[11],尤其是在 P50T80t30 的条件下,亮度较硫酸盐竹浆原料抄成的纸提高了近一倍。与氧漂工艺相比,该工艺不需要加压环境且回收化学品的难度相对较小,可有效降低生产成本。p-TsOH 处理后的纸张紧度增加,抗张指数也有所增加,说明纤维脱除部分木质素后变得柔软,纤维间的结合较好,纤维很好地交织在一起使其有了更高的抗张指数,与表 4 中扭结系数增加的趋势一致。说明在温和条件下用 p-TsOH 处理硫酸盐竹浆,不会降低成纸强度,同时可以提高纸张白度,p-TsOH 具有漂白竹浆的潜力。

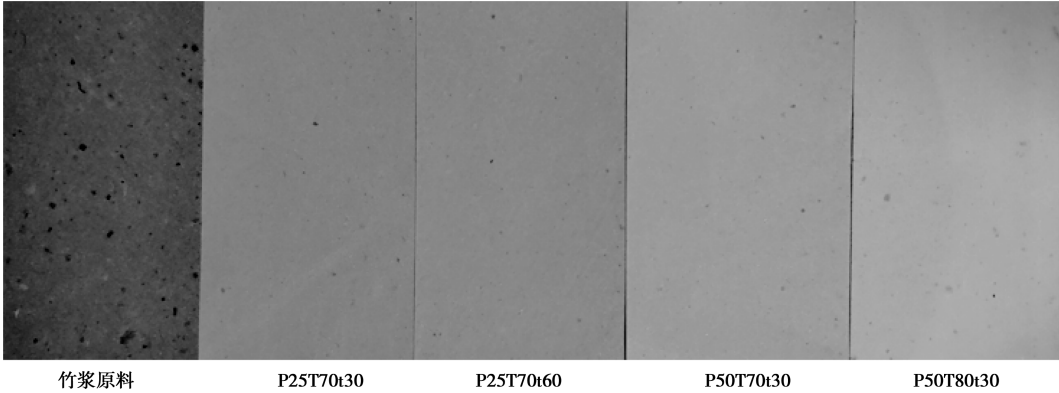


图 3 p-TsOH 处理前后的竹浆抄造成纸的照片

表 5 p-TsOH 处理前后的竹浆抄造成纸的纸张性能

反应条件	紧度/(g·cm ⁻³)	ISO 亮度/%	抗张指数/(N·m·g ⁻¹)
竹浆原料	0.34	23.95	7.77
P25T70t30	0.36	35.11	8.64
P25T70t60	0.35	35.38	8.63
P50T70t30	0.39	36.59	8.77
P50T80t30	0.35	41.62	8.01

硫酸盐竹浆性能的影响,得到以下结论:

1)p-TsOH 可以选择性的脱除木质素,在 p-TsOH 浓度 25%、反应温度 70℃、反应时间 30min 的条件下,未漂硫酸盐竹浆可脱除 60%的残余木质

3 结论

通过在不同的反应条件下探究 p-TsOH 对未漂

素,纤维素保留率高,竹浆得率高。延长反应时间、提高反应温度或增加 p-TsOH 浓度都对脱木质素有 利,但反应条件剧烈时,会导致半纤维素的过分降 解,导致浆料得率降低。

2) 在 缓 和 条 件 P25T70t30、P25T70t60、 P50T70t30、P50T80t30 下处理后得到的竹浆手抄片 抗张强度没有降低,亮度有明显的提升,红外光谱研 究也表明,p-TsOH 处理后的竹浆中 C=C 和 C=O 等 发色基团的相对含量降低,与纤维素、半纤维素相 关的基团吸收峰相对吸收强度升高,说明在脱除木 质素的同时,对浆料中的纤维素和半纤维素的降解 程度较小。在 P25T70t30 的条件下处理后得到的浆 料的亮度跟氧漂优化工艺 (NaOH 2.5%、氧压 0.5MPa、反应温度 100℃、反应时间 60min、浆浓 10%、MgSO₄ 0.5%) 下得到的漂白效果相当,说明 p- TsOH 具有作为漂白试剂的开发潜力。

参 考 文 献

[1] PedroFardim 著. 刘秋娟, 杨秋林, 付时雨译. 化学制浆 I 纤维化学和技术—中芬合著:造纸及其装备科学技术 丛书(中文版)第七卷[M]. 北京:中国轻工业出版社出 版, 2017, 06.

[2] 詹怀宇. 制浆原理与工程(第三版)[M]. 北京:中国轻 工业出版社出版, 2009, 01.

[3] 尹华, 陈安江, 胡学松. 150 万吨/年化学木浆制浆工艺 及成套装备[J]. 中华纸业, 2019, 40(20): 6-11.

[4] 韩颖, 刘秉钺, 王双飞. 制浆造纸污染控制(第 2 版) [M]. 北京:中国轻工业出版社, 2016, 01.

[5] Borchardt LG, Piper CV. A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol - acetates [J]. TAPPI, 1970, 53 (2): 257-260.

[6] 吴文娟. 基于 LiCl/DMSO 溶剂体系的非木材木质纤维木 质素的分离与结构表征[D]. 南京林业大学, 2015.

[7] Kirk T K, Farrell R L. Enzymatic "combustion": The mi- crobial degradation of lignin[J]. Annual Review of Microbi- ology, 1987, 41(1): 465-501.

[8] Cassie W, Vimal B, Carloalberto P, et al. Engineering plant biomass lignin content and composition for biofuels and bioproducts[J]. Energies, 2015, 8(8): 7654-7676.

[9] 曹学飞. 木质纤维组分分离、衍生化及热化学转化研究 [D]. 华南理工大学, 2015.

[10] 孙永昌. 木质素高效分离、结构表征及基于离子液体的 降解机理研究[D]. 北京林业大学, 2014.

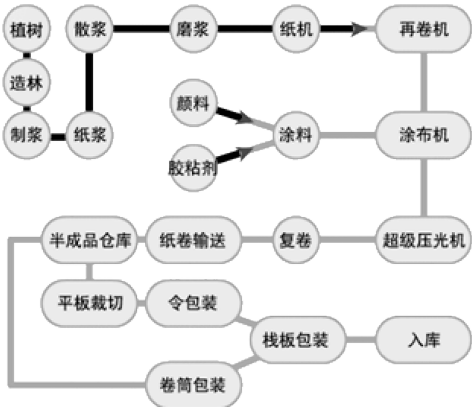
[11] 刘艳兰. 非木材纤维强化全无氯漂白技术的研究[D]. 华南理工大学, 2011.

(上接第 47 页)

10. 现代造纸的生产工艺流程

按照造纸方法来分:造纸分为手工纸和机制纸。 大家每天用的纸基本上是用造纸机抄造 出来的。基本工艺流程如下图。其关键设备就

是造纸机。水是造纸的主要运输工具,利用水将造 纸用的纤维原料如木浆、草浆和废纸浆等运送到造 纸机网部,利用网子的过滤作用,将纤维截留在网子 上,形成湿纸幅。然后经过压榨、烘干等进一步脱 水,就形成了我们常见的纸。



造纸填料对聚酯成形网磨损影响

梁方圆¹ 侯贺伟¹ 陈玉婷¹ 朱文远^{1,2*} 张 辉¹
吴 波² 周积学² 叶 平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. 江苏金呢工程织物股份有限公司,江苏 海门,226114)

摘 要 研究了造纸填料的浓度、物性和体系 pH 值对聚酯成形网磨损的影响,同时也探讨填料对不同聚酯成形网网型磨损的影响。造纸填料浓度的增加加剧聚酯成形网的磨损,随着填料浓度的增加,聚酯成形网磨损量先急剧后减缓。造纸填料物性对聚酯成形网的磨损影响较大:粒径越小,磨损越轻;粒径分布越广,磨损越重;形态表面光滑无棱角,则减轻磨损;硬度对聚酯成形网也有一定影响,但影响程度大小有待进一步研究。填料溶液体系 pH 值对聚酯成形网的磨损有一定影响,酸性条件下磨损要严重,中碱性条件下磨损相对较轻。

关键词 聚酯成形网;造纸;磨损;填料;粒径

纸浆从流浆箱流出的浓度约 0.3%~1.0%(抄造包装纸时出流浆箱的纸浆浓度可达 1.6%),纸页离开网部进入压榨部之前的干度为 18%~23%,高速纸机可达 27%,也就是说,造纸过程中 95%的脱水量是在网部完成的。^[1]造纸成形网在各辊子和脱水板上运行,磨损严重,是主要造纸专用脱水和消耗器材。造纸填料是指加入纸浆内的一些基本不溶于水的固体微粒,一般为无机矿物性的,也有有机合成填料。由于加填目的的不同,填料在纸中所占比例差别较大,一般在 10%~20%。^[2]填料在抄纸过程中加剧了造纸成形网的磨损,特别是加填较多的纸种抄造过程中。造纸填料的主要物理性能包括材质硬度、形貌、颗粒尺寸等。抄纸过程中,造纸填料颗粒不断经过聚酯网和脱水板等器材之间,加剧了聚酯成形网的磨损。本文对造纸填料物性和使用条件对聚酯成形网的磨损进行了详细探讨,为实际生产提供参考。

1 实验原料与方法

1.1 原料原料

SSB 系列聚酯成形网:江苏金呢工程织物股份

有限公司;

造纸填料:高岭土,山东济宁泰丰研究所;滑石粉,山东济宁泰丰研究所;二氧化钛(金红石/锐钛型),上海祁聚化工有限公司;碳酸钙(GCC/PCC),上海昆山金凯迪化工有限公司;硅灰石 1250,江西华杰泰矿纤科技有限公司;硫酸钡,西陇化工股份有限公司;

HCl、NaOH 等均为化学纯;

漂白针叶木浆板,打浆度 50°SR。

1.2 实验仪器

磨耗仪(型号 AT2010) 上海首力贸易有限公司

PHC-3C 精密 pH 计 上海精密科学仪器有限公司

NSKC-1 型光透射式粒度测定仪 南京化工大学工程测试研究所

基金项目:大学生实践创新训练计划项目(201810298168H)、江苏省博士后基金(1101143C)和江苏省高校优势学科建设工程资助项目。

第一作者:梁方圆,男,本科,主要研究造纸湿部脱水。

通讯作者:朱文远,男,博士,副教授;研究方向:造纸湿部化学及生物质精炼。E-mail: ppzhuwy12@njfu.edu.cn

KP-S100 型超声波分散仪 广州市科普超声
电子技术有限公司

Quanta-200 扫描电子显微镜 美国 FEI 公司

1.3 实验方法

1.3.1 造纸填料粒径测量

填料粒径采用 NSKC-1 型光透射式粒度测定仪,该方法利用填料颗粒大小和密度不同沉降速度差异的原理。

1.3.2 聚酯成形网磨损实验

采用 AT2010 磨耗仪,先将切好片的聚酯成形网(SSB)机面网上置于测试槽底部样品槽,并旋转固定;将配置均匀的填料溶液(500 mL)倒入测试槽内,设定磨损转数为标准转数 174000 转,启动,直至停止;清洗后干燥。

1.3.3 填料和 SSB 的扫描电镜形貌分析

采用扫描电子显微镜(SEM)分析造纸填料和聚酯成形网磨损表面微观分析。

1.3.4 磨损计算

$$\text{磨损量} = \frac{m_1 - m_2}{s}$$

式中 m_1 —聚酯成形网在磨损之前的绝干质量, g
 m_2 —聚酯成形网在磨损之后的绝干质量, g
 s —聚酯成形网上接触磨损面积, m^2 ,
 0.001367 m^2 。

2 结果与讨论

2.1 填料浓度对聚酯成形网磨损的影响

填料的添加可以节约浆料,改善纸张的不透明度等性能。但造纸填料量的增加加剧了聚酯成形网的磨损,特别是填料添加量较多的于文化用纸,聚酯成形网的磨损非常严重,其三层网的使用寿命也仅在 20~70 天。造纸填料的增加,也就是抄纸过程填料浓度提高,填料的浓度决定了浆料中填料颗粒和聚酯成形网的接触的概率,从而影响到成形网的磨损量。填料对成形网磨损受填料的物理性状和空间结构等影响。随着填料的浓度增加,填料与成形网界面上摩擦的几率越大,从而成形网的磨损量就越大。

固定采用重质碳酸钙(GCC),研究 4 种不同填料浓度对聚酯成形网磨损影响,结果如图 3-3。可以看出,没有造纸填料时,只是聚乙烯辊子与聚酯网丝之间的摩擦,聚酯网磨损非常轻;随着填料浓度的增加,磨损过程中,有越来越多的 GCC 颗粒在聚酯成形网和聚乙烯辊之间,加剧了聚酯成形网的磨损程度。填料浓度从 0 增加到 0.1% 的浓度过程中,聚酯成形网磨损量急剧增加,超过 0.1% (磨损量 10.32 g/m^2) 以后,磨损增加缓慢。0.1% 的填料浓度是普通文化用纸(加填量 20%, 1% 抄纸浓度,首程留着率按 50%) 的白水中填料浓度;进一步观测填料浓度对聚酯成形网磨损的影响,实验进一步将提高 GCC 浓度,随着填料浓度的进一步增加,磨损量增幅减缓,但是仍在增加,当 GCC 浓度增加到 1.0% 时,磨损量超过 14.48 g/m^2 。随着填料浓度,在聚酯成形网磨损过程中,网丝和聚乙烯辊之间的填料颗粒越来越多,导致聚酯成形网磨损急剧上升;但达到一定浓度(0.1%) 以后,填料浓度的增加,聚酯网丝和聚乙烯辊之间的填料颗粒增加趋势变缓,磨损量增加随之趋于平缓。

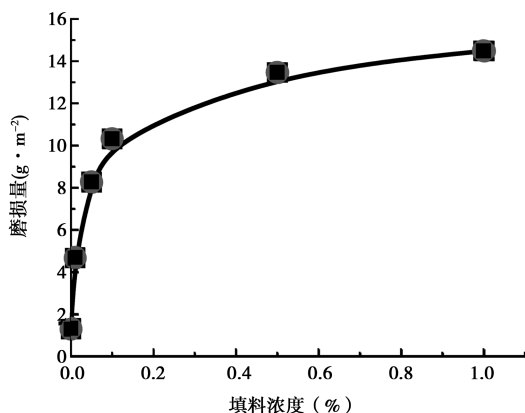


图 3-1 不同浓度填料对成形网磨损

注:网型为 SSB-3,SSB-6 填料为重质碳酸钙(GCC)

2.2 造纸填料对不同网型磨损性能的影响

选用 8 种网样(其中包括一种网型的四种型号),在一定填料(GCC)浓度(0.5%)下进行研磨,结果见图 3-2。从图 3-2 中可以看出,网型不同,磨损量也不相同。SSB-1 到 SSB-4 是同一种网型(见表 3-1,下同),与其他网型相比,其经纬密度低,但是线径较粗,磨损量相差不大,却比其他网型的磨损量高;图 3-2 显示,随着网型经纬密度的增

加,也就是线径的减小,聚酯成形网的磨损量逐渐减小。对于,同一编织综数(SSB-4 和 SSB-5)来说,规律也是如此。这可能是因为随着经纬密度的增加,聚酯成形网与聚乙烯磨损辊接触点增加,从而减小了摩擦压力,因而磨损量减小。最高磨损量约是最低磨损量的一倍。当然,磨损量高,并不直接说明

聚酯成形网使用寿命短,使用寿命还与底纬的线径有关,而低密度的经纬网型的线径一般较粗。所以判定聚酯成形网的使用寿命还要结合聚酯单丝线径,特别是底纬的线径。从图 3-2 还可以看出,经纬密度相近的时候,编织方法的变化对聚酯成形网的磨损影响不明显。

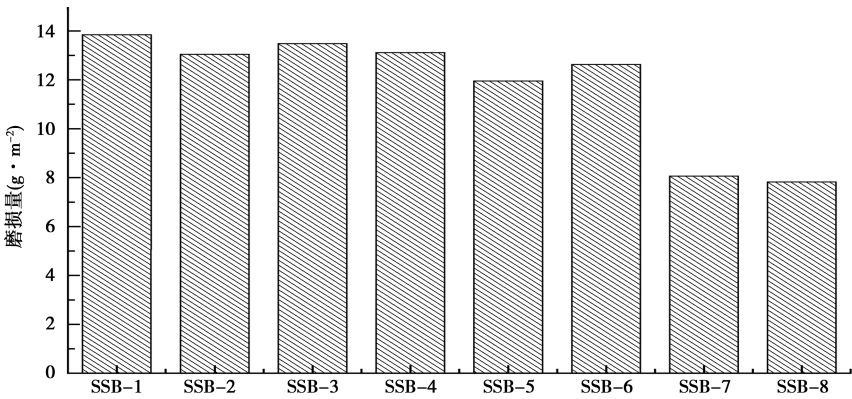


图 3-2 0.5%GCC 对不同成形网磨损影响

2.3 填料物性对聚酯成形网磨损性能的影响

造纸填料在抄纸过程中,经过聚酯成形网和脱水元件之间时,颗粒划伤聚酯网丝表面,加剧了成形网的磨损。因此,填料颗粒大小、外形特征质地硬度等性质影响到造纸填料对聚酯成形网的磨损。表 3-1 列出了常用造纸填料的粒径和比表面积,图 3-3 是各填料的粒径分布范围,这表示填料尺寸性质。

从表 3-1 可以看出,造纸填料粒径对聚酯成形网的磨损有重要影响,随着粒径的增加,聚酯成形网的磨损加剧,硅灰石的平均粒径最大,其对聚酯成形网磨损也最严重,小粒径的二氧化钛磨损量也较小。

这应该与大的颗粒对聚酯成形网形成的划痕要比小颗粒填料的大的原因。而粒径的分布对聚酯成形网的磨损也具有重要,粒径分布比较集中的填料,在网子和辊子之间,支撑和对网子的力比较均匀,从而将破坏力分散开来,而分布较宽的填料,粒径大小不均,从而部分大颗粒的填料对网丝局部破坏力较大,从而加剧网子的磨损。图 3-3 可以看出,硅灰石, GCC 的粒径范围分布较广,结合表 3-1 可以看出,其成形网磨损也是最严重的,而粒径分布较窄的二氧化钛和硫酸钡对聚酯成形网的磨损相对较弱。

表 3-1 填料类型对 SSB 聚酯成形网的磨损影响

填料类型	粒径 Mm	比表面积 (cm ² · g ⁻¹)	磨损量 (g · m ⁻²)
重质碳酸钙 (GCC)	4.77	9223	13.48
轻质碳酸钙 (PCC)	3.17	13867	12.72
高岭土 (瓷土)	2.44	16057	12.83
滑石粉	3.78	11237	8.43
金红石 (TiO ₂)	0.56	31241	10.11
锐钛型 (TiO ₂)	0.52	39764	10.02
BaSO ₄	3.33	5250	8.50
硅灰石	5.98	6929	25.03

注:网型选择 SSB-1,磨损条件:174000 转,填料浓度 0.5%。

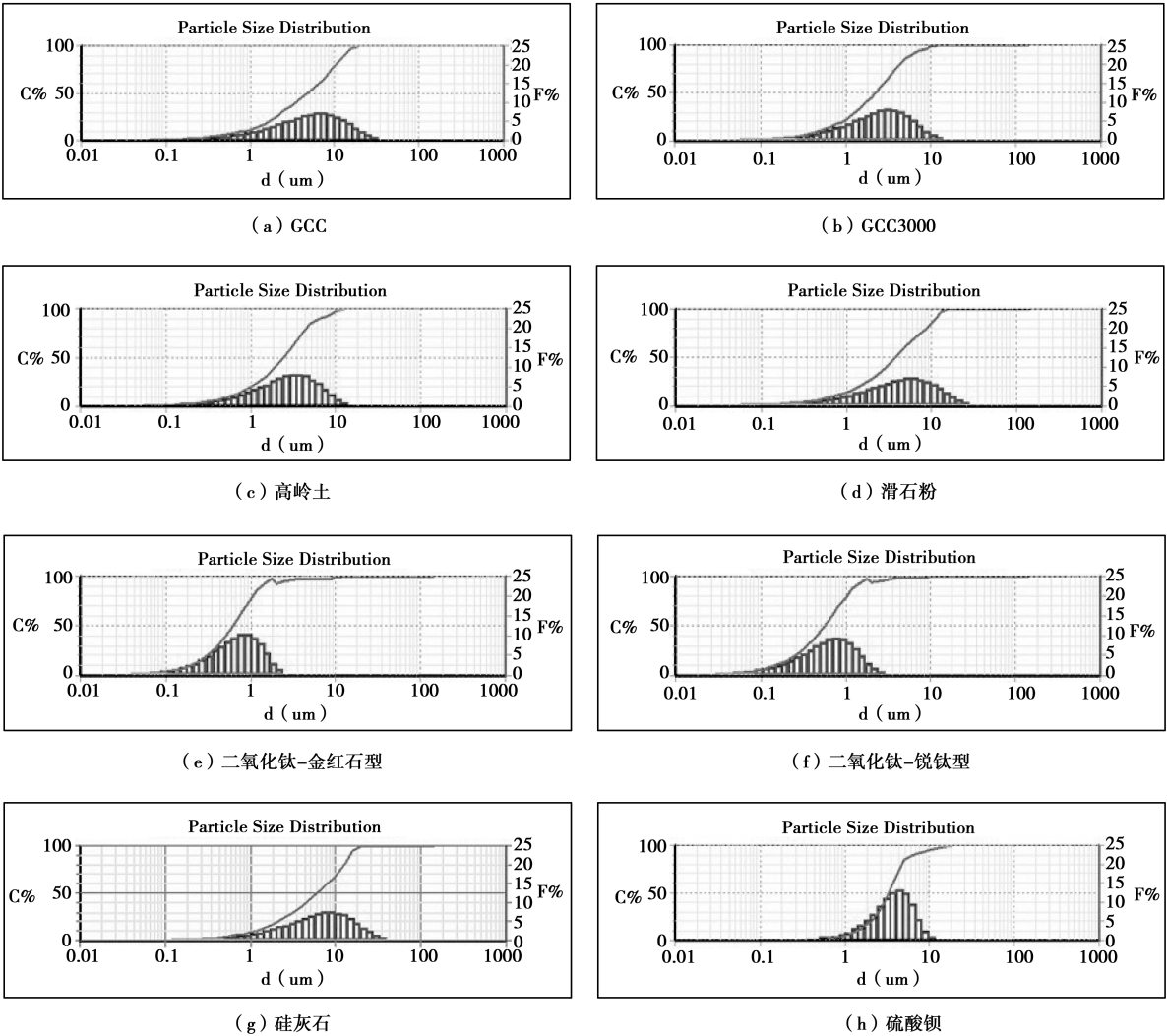


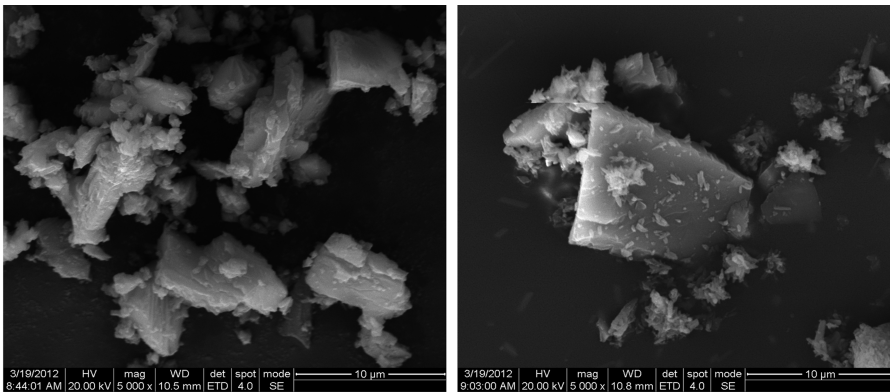
图 3-3 填料粒径分析图

当然,从表 3-1 也看出,聚酯成形网的磨损并不完全跟填料平均粒径和粒径分布范围有关。这是因为,填料粒径对聚酯成形网作用时,还受其本身空间外形和本身硬度的影响。造纸填料的形貌分析通过扫描电镜(SEM)分析,如图 3-4;其外形和硬度见表 3-2。

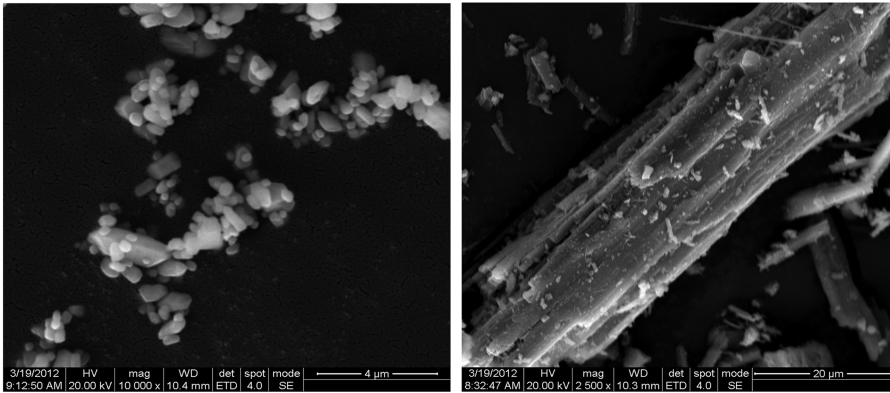
从图 3-4 填料 SEM 形貌图可以看出,各种造纸填料,不仅粒径差别较大,而且形状各异。重质碳酸钙(GCC)呈菱面晶体,而轻质碳酸钙(PCC)则接近片状,因此,GCC 的菱角容易划破聚酯网丝表面,因

此其对聚酯成形网的磨损相对较高;硫酸钡、二氧化钛的粒径较小,从放大 10000 倍的 SEM 形貌图可以看出,它们不仅粒径大小均一,表面比较光滑且无菱角,这可能是它们对聚酯成形网磨损较小的原因;而硅灰石不仅是尺寸较大的纤维状,而且表面粗糙,有很多菱角,因此,其对聚酯成形网的磨损最重。

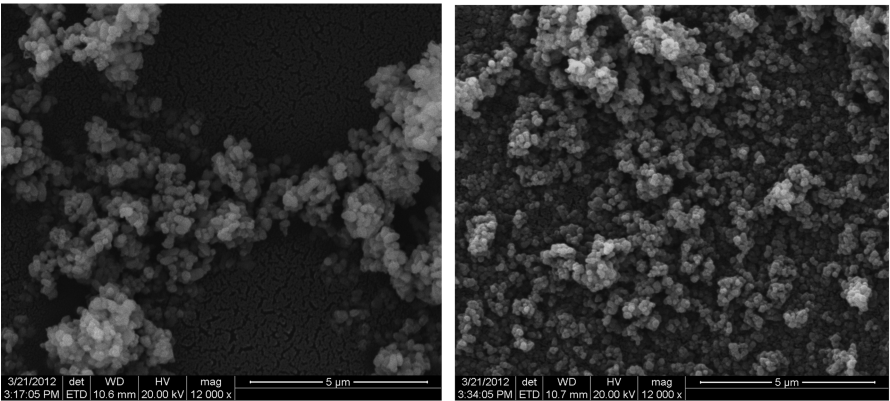
高岭土和滑石粉相比,滑石粉成层片状,高岭土颗粒外形不规则,有部分菱角。作为造纸填料时,滑石粉的片状经过聚酯成形网和脱水元件之间,对聚酯成形网伤害较小,而高岭土则要严重的多。



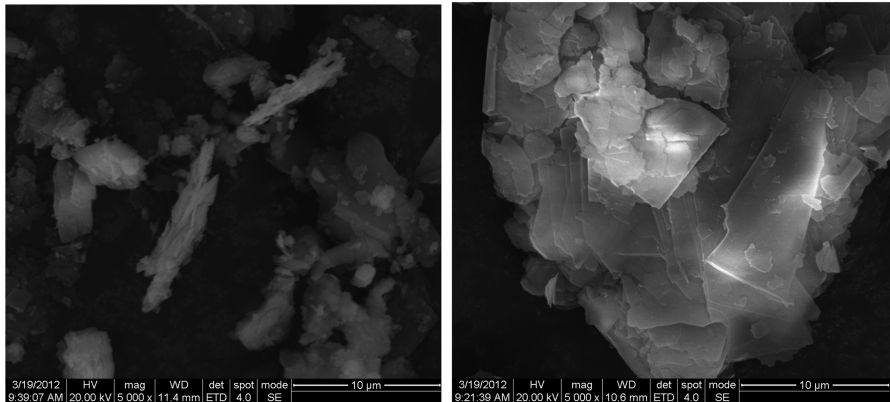
GCC（左）和PCC（右）（5000倍）



硫酸钡（10000倍，左）和硅灰石（2500倍，右）



二氧化钛-金红石（左）和锐钛型（右）（12000倍）



高岭土（左）滑石粉（右）（5000倍）

图 3-4 主要造纸填料 SEM 形貌图

表 3-2 造纸填料形状对聚酯成形网磨损影响

填料	莫氏硬度	形状	磨损量($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)
GCC	3.0	六方菱面晶体	13.48
PCC	3.0	纺立方形、针形、球形、片形	12.72
高岭土	6.0	六角形鳞片状	12.83
滑石粉	1.0	假六方或菱形的片状	8.43
金红石(TiO_2)	6.0~7.0	四方晶体	10.11
锐钛型(TiO_2)	5.5~6.0	四方晶体	10.02
BaSO_4	3.0~3.5	斜方晶系晶体	8.50
硅灰石	4.5~5.0	纤维状	25.03

注:磨损结果同表 3-1

从表 3-2 还可以看出,填料硬度对聚酯成形网的磨损影响规律不强,这可能与造纸填料粒径和形状的干扰有关。二氧化钛,其性质相似,金红石型硬度大些,从磨损结果可以看出,硬度的增加,加剧了聚酯成形网的磨损。综合分析,滑石粉是对聚酯成形网磨损最小的。

2.4 填料溶液体系 pH 值对聚酯成形网的磨损影响

造纸过程中,根据纸种和所加化学助剂的不同,体系的 pH 值也不同。现在的造纸大多偏向于中碱性抄纸。酸碱度一方面影响成形网本身的性质,另一方面也会影响填料的物理化学性质,从而影响填料对成形网的磨损。

碳酸钙在酸性条件下反应产生二氧化碳,因此实验没有选择碳酸钙,选择了有代表性的二氧化钛(金红石)、高岭土、滑石粉和硅灰石。将配好的填料溶液用硫酸(10%)和 NaOH(10%)调节体系 pH 值到 4.5、7.0 和 10.0,分别进行聚酯成形网磨损实验,结果见图 3-5。可以看出,各种造纸填料体系的 pH 值对聚酯成形网的磨损具有一定的影响,特别是酸性条件下,磨损加剧;而中碱性相差不大。这是由于聚酯单丝耐碱不耐酸的性质导致的^[3]。

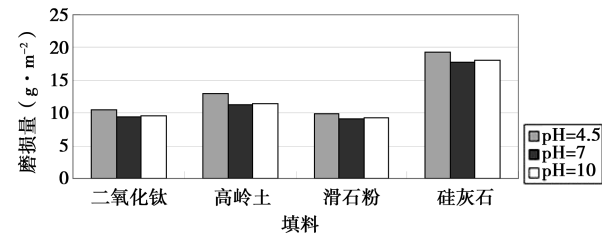


图 3-5 不同 PH 值对聚酯成形网的磨损影响

注:填料磨损浓度 0.5%,磨损转数 174000 转

3 结论

3.1 造纸填料浓度的增加加剧聚酯成形网的磨损,随着填料浓度的增加,聚酯成形网磨损量先急剧后减缓。

3.2 对于同一种造纸填料,相同的磨损条件下,不同聚酯成形网型号不同,磨损量也有差别,经纬密度越大,磨损量越小。

3.3 造纸填料物性对聚酯成形网的磨损影响较大:粒径越小,磨损越轻;粒径分布越广,磨损越重;形态表面光滑无棱角,则减轻磨损;硬度对聚酯成形网也有一定影响,但影响程度大小有待进一步研究。

3.4 填料溶液体系 pH 值对聚酯成形网的磨损有一定影响,酸性条件下磨损要严重,中碱性条件下磨损相对较轻。

参 考 文 献

[1]陈克复(主编),张辉(副主编). 制浆造纸机械与设备(下)[M]. 北京:中国轻工业出版社,2011 年 6 月第三版,pp106-148.
[2]朱勇强. 造纸填料的类型及其特性[J]. 上海造纸,2005, 36(2):36-41
[3]王志贤, 娄建军, 译. 优质纸高速纸机成形网的选择及操作经验[J]. 国际造纸,1996,15(4):32-35.

层次分析-模糊数学综合评估在造纸废水处理中的应用

王 敏 程金兰* 朱文远

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

摘 要 废水污染是影响我国制浆造纸工业可持续发展的主要问题之一,制浆造纸废水处理技术种类繁多,目前的评价标准和方法参差不齐,先进适用技术遴选结果存在较大不确定性。本文用层次分析法来确定指标权重值,再通过模糊矩阵的合成运算综合评价不同制浆造纸技术的废水污染得分。评估结果表明,该方法能够有效地比较优选出现有的制浆造纸废水污染控制技术,对企业的清洁生产节水减排技术的研究具有一定的参考作用。

关键词 层次分析法;模糊综合评价法;制浆造纸;污染控制

制浆造纸工业原料种类多、工艺复杂,产生的废水量很大,原料、工艺、生产过程的不同产生的废水污染负荷均有所不同,产生的废水污染物也千差万别。目前节能减排技术目录与技术政策制定缺乏系统规范的遴选和评价,评价标准和方法参差不齐、科学性和引导性不足,使得先进适用技术遴选结果存在较大不确定性^[1]。当前迫切需要形成节能减排先进适用技术遴选、评价与推广的长效机制,强化节能减排技术管理,引导企业开展节能减排技术改造和产业升级,支持和保障节能减排目标的实现。

1 评估方法介绍

层次分析法 (Analytic Hierarchy Process, AHP)^[1] 是一种利用定性和定量相结合确定方案指标权重的方法。AHP^[2] 是匹兹堡大学 Thomas L. Saaty 教授于 20 世纪 70 年代初期提出的一种实用的多准则决策方法,它把一个复杂的决策问题表示为一个有序的递阶层次结构,并通过人们的主观判断和科学计算给出备选方案的优劣。模糊综合评价法 (Fuzzy Comprehensive Evaluation, FCE)^[3] 是一种基于模糊数学的综合评价方法。该方法根据模糊数学的隶属度理论把定性评价转化为定量评价,即用模糊数学对受到多种因素制约的事物或对象做出一

个总体的评价。

层次分析-模糊综合评价法 (AHP-FCE)^[4-5] 是一种依据模糊集理论、最大隶属度原则^[6-7],结合加权平均法,对系统的多因素综合评价的方法,是一种对多因素影响的事物综合评价的有效途径,由韩利^[8]等人提出,对评价有着很好的可靠性,目前在体系评价、效能评估,系统优化等方面被广泛的应用。

2 AHP-FCE 在制浆造纸废水中的应用

制浆造纸行业污染控制技术评估基于 AHP-FCE 理论建立的综合评估模型,通过专家对评估指标的两两重要性判断,在运用数学方法求解判断矩阵的基础上,得到各评估指标的权重值;此外,通过引入模糊理论中的隶属函数作为工具,实现各评估指标的定量化处理,最后完成评估,其流程如下图 1 所示。

基金项目: 国家科技重大专项,重点行业水污染全过程控制技术集成与工程实证资助项目 (2017ZX07402004),江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室开放基金项目 (201523)。

作者简介: 王敏,女,硕士研究生;研究方向:制浆造纸工程。

*** 通讯作者:** 程金兰,女,博士,副教授;研究方向:制浆造纸工程与生物质精炼。nfucjl@njfu.edu.cn

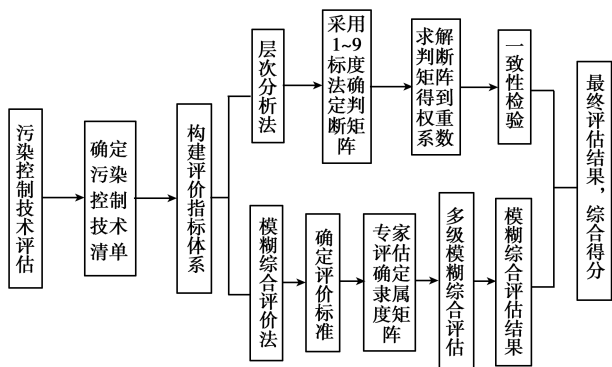


图 1 制浆造纸污染控制技术层次分析-模糊综合评价流程

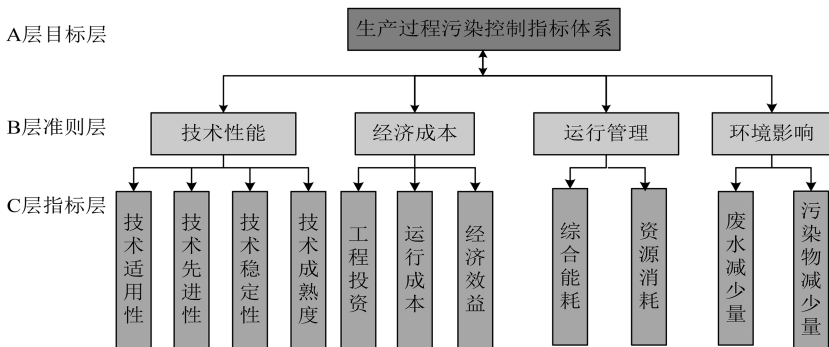


图 2 制浆造纸生产过程污染控制技术评价指标体系

确定上下层之间元素的隶属关系后进行构造判断矩阵,建立层次分析模型,在各层次元素中进行两两比较,构造出判断矩阵,通过专家咨询来考察 B 层因素和 C 层因素的相对重要性,得出 A-B、B-C

重要性判断矩阵。 $B = (b_{ij})_{n \times n} = \begin{pmatrix} b_{11} & \cdots & b_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{n1} & \cdots & b_{nn} \end{pmatrix}$ 。根

据 n 的阶数来确定平均一致性指标 RL ,再计算一致性检验指标 CI ,根据 CI/RL 是否小于 0.1,若小于则表示一致性比例验证通过。

为了完成指标体系中各个元素重要程度的打分,我们邀请了制浆造纸行业经验丰富的 15 名专家参与打分。指标层的评估指标相对于目标层的综合权重 W = 一级指标权重 $\times$ 二级指标权重。15 个有效的专家评价指标权重评分表统计分析,将各个评价指标的权重取平均值,得到最终的评价指标的综合权重。

最后根据四个一级指标权重的大小比较可以看出,所占比例最大的指标,它就是最主要的因素,其它依次排列。当一级指标影响下属的两个二级指标

2.1 层次分析指标权重计算

本研究将环境保护和制浆造纸工业技术相结合,根据对技术特点、经济性能、环境效果和运行管理方面进行全面分析,并在咨询专家意见的基础上构建了包含目标层(A 层)、准则层(B 层)、指标层(C 层)三个层次的指标^[9-10],技术评价指标体系框架见图 2。

在二级指标中也占有重要的影响程度时,它们的综合权重也较大。其他的一级指标下属的二级指标,其二级指标权重和综合权重都较小,说明其重要程度较低。

2.2 模糊综合评价

参考相关文献指标等级的方法说明,采用专家打分法获得指标隶属度;邀请多位制浆造纸行业相关专家根据表 1 指标评价等级标准,对制浆造纸全过程污染控制技术清单中所列的技术进行打分,采用百分比统计法统计专家意见,最终得到指标的评语集。例如:10 位专家,中 5 位认为很好,3 位认为较好,2 位认为一般,那么 $C1$ 指标所对应的隶属度为 0.5、0.3、0.2,汇总得到 $C1$ 的模糊隶属矩阵为 $[0.5 \ 0.3 \ 0.2]$ 。

再进行一级模糊评价:构造准则层 B_i 所包含的最底层的模糊隶属矩阵和权重矩阵,根据公式: $B_i = W_i * R_i$,其中 W_i 为指标层 C 相对于其所属准则层 B_i 的权重矩阵, R_i 为指标层 C 的模糊隶属矩阵, B_i 为准则层 B 中第 i 项指标的模糊评价矩阵。

最后进行二级模糊评价:通过一级模糊综合运算求出准则层 B 中各项指标所对应的不同评价等

级的隶属度[9-10],根据公式: $A = W * R$,其中 W 为准则层 B 中的各项指标相对于目标层 A 的权重矩阵, R 为准则层 B 中各项指标的一级综合评价结果所组成的模糊评价矩阵, A 为最终的综合判别结果。

2.3 层次分析-模糊综合评价实例计算

了解废水综合处理工序控制技术,我们选择对综合废水高级氧化处理技术进行评估:改良 Fenton 氧化工艺、臭氧氧化深度处理技术和混凝沉淀或气浮深度处理技术这三种进行评估,根据模糊综合计算,对这三种技术分别进行一级和二级模糊评价,得到结果 $A_1 = [0.6539 \quad 0.2463 \quad 0.1000]$, $A_2 = [0.3587 \quad 0.2311 \quad 0.4936]$, $A_3 = [0.2704 \quad 0.6563 \quad 0.0735]$ 。根据最大隶属度原则,可以看出基于改良 Fenton 氧化工艺综合评价矩阵 A_1 中第一个元素的数值最大,表明该技术是一个很好的污染控制技术;而混凝沉淀或气浮深度处理技术在 A_3 中第二个元素的数值最大,表明该技术为较好的污染控制技术;而臭氧氧化深度处理技术在 A_2 中第三个元素最大,说明该技术为一般的污染控制技术。结果如下表 1 所示。

表 1 污染控制技术综合评估得分

综合废水	改良 Fenton 氧化工艺	4.1085	1
高级氧化	臭氧氧化深度处理技术	2.9805	3
处理技术	混凝沉淀或气浮深度处理技术	3.3946	2

3 结论

本研究创新性地采用层次分析-模糊数学(AHP-FCE)综合评价不同制浆造纸技术中废水污染控制技术。通过比较 4 个一级指标权重可知,制浆造纸生产过程污染控制技术评价指标体系中,环境影响是最主要的影响因素,其次依次为技术性能、

经济成本和运行管理。评估技术实例表明,改良 Fenton 氧化工艺优于混凝沉淀或气浮深度处理技术,优于臭氧氧化深度处理技术,符合目前制浆造纸企业废水污染控制技术的发展趋势。利用 AHP-FCE 评价法对制浆造纸废水深度处理技术进行了评估,其综合得分有明显差异。综上,本研究提出的综合评价法对于制浆造纸废水污染处理技术的评估与筛选是可行的。

参 考 文 献

[1]王海林,王俊慧,祝春蕾,等. 包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选[J]. 环境科学, 2014, 35 (7):2503.

[2]张炳江编著.层次分析法及其应用案例[M].北京:电子工业出版社,2014.1.

[3]Chen T, Shen D, Jin Y, et al. Comprehensive evaluation of environ-economic benefits of anaerobic digestion technology in an integrated food waste-based methane plant using a fuzzy mathematical model[J]. Applied Energy, 2017, 208: 666-667

[4]黄洪金. 层次分析和模糊综合评价法在公共政策评价中的应用研究[D]. 武汉: 华中师范大学,2014.

[5]孙 博,肖汝城. 基于层次分析-模糊综合评价法的桥梁火灾风险评估体系[J]. 同济大学(自然科学版), 2015, 43(11):1619.

[6]朱小飞,王永君,李大军. 模糊评价中最大隶属度原则有效性检验[J]. 测绘与空间地理信息, 2016, 39(5):135.

[7]杨伦标,高英义. 模糊数学理论与应用[M]. 华南理工大学出版社,2005.

[8]韩 利,梅 强,陆玉梅,等. AHP-模糊综合评价方法的分析与研究[J].中国安全科学学报,2004,14(7):89.

[9]清华大学. 环境保护最佳可行技术评估指标体系[R]. 北京:清华大学,2009.

[10]王建芬,许树柏. 层次分析法引论[M]. 北京:中国人民大学出版社,1990.

江苏省团体标准管理办法(试行)

第一章 总 则

第一条 为激发市场活力,规范、引导和促进团体标准健康发展,增加标准有效供给,根据《中华人民共和国标准化法》、《团体标准管理规定》、《江苏省标准监督管理办法》等有关规定,结合我省实际,制定本办法。

第二条 江苏省行政区域内团体标准的制定、实施和监督适用本办法。

第三条 本办法所指的团体标准,是社会团体依据科学技术、产业发展和社会治理需求,以满足市场和创新需要,通过公开透明、协商一致的办法,协调相关市场主体共同制定,并以社会团体名义发布,供市场主体自愿采用的标准。

第四条 团体标准制定主体为具有相应专业技术能力的学会、协会、商会、联合会和产业技术联盟等社会团体。

第五条 团体标准实行自我声明公开和监督制度。

第六条 省人民政府标准化行政主管部门统一管理全省团体标准化工作。省人民政府有关行政主管部门分工管理本部门、本行业的团体标准化工作。

设区的市、县(市、区)人民政府标准化行政主管部门管理本行政区域内团体标准化工作。设区的市、县(市、区)人民政府有关行政主管部门分工管理本行政区域内本部门、本行业的团体标准化工作。

第七条 鼓励标准化研究机构和专业标准化技术组织充分发挥技术优势,与社会团体共同开展标准研制、标准化人员培训、标准化技术咨询等服务。

第二章 团体标准的制定

第八条 社会团体应在其章程规定业务范围内开展团体标准化工作,建立标准化决策、管理协调和标准研制等功能的内设机构,配备熟悉标准化相关

法律法规、政策和专业知识的的工作人员,制定相关的管理办法和标准知识产权管理制度,明确团体标准制定、实施的程序和要求。

第九条 制定团体标准应当遵循开放、透明、公平的原则,吸纳生产者、经营者、使用者、消费者、教育科研机构、检测及认证机构、政府部门等相关方代表参与,充分吸收各方的共同需求。支持消费者和中小企业代表参与团体标准制定。

第十条 制定团体标准应当符合下列要求:

(一)符合相关法律、法规要求,不得与国家有关产业政策相抵触,技术要求不得低于强制性标准相关技术要求;

(二)有利于科学合理利用资源,推广科学技术成果,增强产品的安全性、通用性、可替换性;

(三)有利于提高经济效益、社会效益、生态效益,做到技术上先进、经济上合理;

(四)应当在科学技术研究成果和社会实践经验总结的基础上,深入调查分析,进行实验、论证,切实做到科学有效、技术指标先进。

禁止利用团体标准实施妨碍商品、服务自由流通等排除、限制市场竞争的行为。

第十一条 制定团体标准应当以满足市场和创新需要为目标,聚集新技术、新产业、新业态和新模式,填补标准空白。

鼓励社会团体制定高于推荐性标准相关技术要求的团体标准;鼓励在市场化程度高、技术创新活跃的领域制定具有国际影响力的团体标准。

对于术语、分类、量值、符号等基础通用方面的内容,团体标准一般不予规定。

第十二条 团体标准制定程序包括:提案、立项、起草、征求意见、技术审查、编号、发布、复审。

第十三条 社会团体应加强团体标准体系研究,并通过全国团体标准信息公共服务平台向社会发布团体标准立项征集公告,公开征集团体标准立

项建议。

鼓励团体成员单位、个人或组织提出团体标准立项建议。

第十四条 社会团体根据团体标准体系研究成果和征集的团体标准立项建议,研究确定团体标准立项范围,并通过全国团体标准信息公共服务平台向社会公开。

第十五条 企业或团体成员根据团体标准立项范围,提出团体标准立项申请,并提交立项申请书和团体标准初稿。立项申请书包括以下内容:

- (一) 制定团体标准的必要性、可行性;
- (二) 制定团体标准范围和主要技术指标说明;
- (三) 国内外相关标准情况说明;
- (四) 实施标准的方案。

第十六条 社会团体应当组织相关领域专家开展立项论证。

第十七条 团体标准立项后,标准起草单位应及时成立由相关领域专业技术人员和标准化专业人员组成的标准起草组,开展标准起草工作。

第十八条 标准草案应按照便捷有效的原则采取多种方式征求意见。征求意见材料包括:标准文本、编制说明。

第十九条 团体标准技术审查由社会团体组织实施,审查原则上应当协商一致。技术审查的内容包括:标准的合法性、合规性、科学性、先进性、适用性等。

第二十条 团体标准应当按照社会团体规定的程序批准,并向社会公布。

第二十一条 团体标准编写应按照 GB/T 1.1《标准化工作导则 第 1 部分:标准的结构和编写》规定执行。

第二十二条 团体标准编号,由团体标准代号、社会团体代号、顺序号和年代号四部分组成。

示例: T/(团体标准代号) XXXX (社会团体代号) XXXX(顺序号)—XXXX(年代号)

社会团体代号由社会团体自主拟定,由大写拉丁字母或大写拉丁字母与阿拉伯数字的组合。社会团体代号应当合法,不得与平台上已注册社会团体标准代号重复。顺序号从阿拉伯数字“1”开始,依

次向后排列。

第二十三条 为规范团体标准发展,形成团体标准社会共治氛围,鼓励团体标准在全国团体标准信息公共服务平台自我声明公开。

社会团体在全国团体标准信息公共服务平台上自我声明公开信息时,需提供社会团体法人登记证书、开展团体标准化工作的内部工作部门及人员信息、团体标准的制修订程序等文件,并自我承诺对以上材料合法性、真实性负责。

第二十四条 社会团体自我声明公开其团体标准应符合下列要求:

- (一) 公开团体标准的名称、编号、发布文件等基本信息。鼓励社会团体公开其团体标准全文或主要技术内容;
- (二) 团体标准涉及专利的,应当披露相关专利信息,并获得专利权人或者专利申请人的许可声明;
- (三) 团体标准符合法律法规和强制性标准要求,符合国家、省有关产业政策规定,并承诺对公开信息的合法性、真实性负责。

第二十五条 社会团体应当对团体标准定期复审,复审周期一般不超过 5 年。复审应根据实际情况作出继续有效、修订或者废止的决定。

有效期内有下列情形之一的,社会团体应当及时进行复审:

- (一) 国家有关法律、法规、规章以及产业发展方针、政策做出调整或者重新规定的;
- (二) 新发布了相关国家标准、行业标准、地方标准的;
- (三) 规范性引用文件中相应的国家标准、行业标准、地方标准作了修订的;
- (四) 生产工艺或者原材料配方等发生重大改变,或者技术指标、服务方式、管理要求、操作工艺等发生重大改变的;
- (五) 其他应当进行复审的。

第二十六条 团体标准经复审为修订的,修订后应当重新声明公开。团体标准经复审为废止的,应当在标准平台上声明废止。

第二十七条 鼓励社会团体之间开展团体标准化合作和互认,共同研制或发布标准。

第三章 团体标准的实施

第二十八条 团体标准由团体成员约定采用或按照本团体规定供社会自愿采用。

第二十九条 社会团体自行负责其团体标准的宣传、推广及应用。社会团体可以通过自律公约的方式推动团体标准的实施。

第三十条 鼓励省内各地区、各部门在产业政策制定、行政管理、政府采购、社会管理、检验检测、认证认可、招标投标等工作中采用团体标准。

第三十一条 省人民政府标准化行政主管部门对实施满 2 年以上团体标准,依据标准对江苏经济发展贡献度高和实施效果进行评估,并给予相应奖励。

鼓励各地区、各部门将团体标准纳入奖励范围。

第三十二条 对团体标准实施效果良好,且符合国家标准、行业标准或地方标准制定要求的,团体标准发布机构可以申请转化为国家标准、行业标准或地方标准。

第四章 团体标准的监督

第三十三条 社会团体登记管理机关责令限期停止活动的社会团体,在停止活动期间不得开展团体标准化活动。

第三十四条 任何单位或者个人有权向标准化行政主管部门或有关行政主管部门举报、投诉违反本法规定的行为。

第三十五条 县级以上人民政府标准化行政主管部门和有关行政主管部门接收并处理本行政区域内团体标准的举报、投诉。

对举报、投诉,标准化行政主管部门可采取约谈、调阅材料、实地调查、专家论证、听证等方式进行调查处理。社会团体应当配合有关部门的调查处理,根据需要提供完备、真实和可追溯性的资料。

省人民政府标准化行政主管部门负责对省管社会团体所制定团体标准的监督管理,同时督促各设区的市人民政府标准化行政主管部门依规履职;设区的市人民政府标准化行政主管部门负责所属市管社会团体所制定团体标准的监督管理。

第三十六条 团体标准制定不符合第十条第一款第一、二、三项规定的,由标准化行政主管部门责令限期改正。逾期不改的,由省人民政府标准化行政主管部门废止相关标准,并在标准信息公共服务平台上公示,同时向社会团体登记管理机关通报,建议社会团体登记管理机关将其违规行为纳入社会团体信用体系。

第三十七条 团体标准不符合第十条第二款规定的,依照《中华人民共和国反垄断法》等法律、行政法规的规定处理。

第三十八条 社会团体未依照第二十二条规定的,由标准化行政主管部门责令限期改正。逾期不改正的,由省人民政府标准化行政主管部门撤销相关标准编号,并在标准信息公共服务平台上公示。

第五章 附则

第三十九条 本办法由省市场监督管理局负责解释。

第四十条 本办法自 2020 年 8 月 1 日起施行。
地区:江苏
标签:市场监管 团体标准 标准化 标准

中国造纸工业 2019 年度报告

一、纸及纸板生产和消费情况

(一) 纸及纸板生产量和消费量

据中国造纸协会调查资料,2019 年全国纸及纸板生产企业约 2700 家,全国纸及纸板生产量 10765 万吨,较上年增长 3.16%。消费量 10704 万吨,较上年增长 2.54%,人均年消费量为 75 千克(14.00 亿人)。2010—2019 年,纸及纸板生产量年均增长率 1.68%,消费量年均增长率 1.73%

(二) 纸及纸板主要产品生产和消费情况

1、新闻纸

2019 年新闻纸生产量 150 万吨,较上年增长-21.05%;消费量 195 万吨,较上年增长-17.72%。2010—2019 年生产量年均增长率-11.04%,消费量年均增长率-8.24%。

2、未涂布印刷书写纸

2019 年末涂布印刷书写纸生产量 1780 万吨,较上年增长 1.71%;消费量 1749 万吨,较上年增长-0.11%。2010—2019 年生产量年均增长率 1.05%,消费量年均增长率 1.06%。

3、涂布印刷纸

2019 年涂布印刷纸生产量 680 万吨,较上年增长-3.55%;消费量 542 万吨,较上年增长-10.26%。2010—2019 年生产量年均增长率 0.68%,消费量年均增长率-0.14%。

其中:铜版纸

2019 年铜版纸生产量 630 万吨,较上年增长-3.82%;消费量 535 万吨,较上年增长-7.92%。2010—2019 年生产量年均增长率 1.42%,消费量年均增长率 1.21%。

4、生活用纸

2019 年生活用纸生产量 1005 万吨,较上年增长 3.61%;消费量 930 万吨,较上年增长 3.22%。2010—2019 年生产量年均增长率 5.51%,消费量年

均增长率 5.65%。

5、包装用纸

2019 年包装用纸生产量 695 万吨,较上年增长 0.72%;消费量 699 万吨,较上年增长-0.29%。2010—2019 年生产量年均增长率 1.65%,消费量年均增长率 1.49%。

6、白纸板

2019 年白纸板生产量 1410 万吨,较上年增长 5.62%;消费量 1277 万吨,较上年增长 4.76%。2010—2019 年生产量年均增长率 1.35%,消费量年均增长率 0.20%。

其中:涂布白纸板

2019 年涂布白纸板生产量 1350 万吨,较上年增长 5.88%;消费量 1216 万吨,较上年增长 5.01%。2010—2019 年生产量年均增长率 1.32%,消费量年均增长率 0.11%。

7、箱纸板

2019 年箱纸板生产量 2190 万吨,较上年增长 2.10%;消费量 2403 万吨,较上年增长 2.47%。2010—2019 年生产量年均增长率 1.71%,消费量年均增长率 2.37%。

8、瓦楞原纸

2019 年瓦楞原纸生产量 2220 万吨,较上年增长 5.46%;消费量 2374 万吨,较上年增长 7.28%。2010—2019 年生产量年均增长率 1.92%,消费量年均增长率 2.57%。

9、特种纸及纸板

2019 年特种纸及纸板生产量 380 万吨,较上年增长 18.75%;消费量 309 万吨,较上年增长 18.39%。2010—2019 年生产量年均增长率 8.66%,消费量年均增长率 7.29%。

二、纸及纸板生产企业经济指标完成情况

据国家统计局统计的 2524 家造纸生产企业,

2019 年 1—12 月主营业务收入 7650 亿元;工业增加值增速 4.80%;产成品存货 303 亿元,同比增长-18.88%;利润总额 359 亿元,同比增长-21.06%;资产总计 10489 亿元,同比增长 1.78%;资产负债率 59.59%;负债总额 6250 亿元,同比增长 2.16%;在统计的 2524 家造纸生产企业中,亏损企业有 560 家,占 22.19%。

三、纸浆生产和消耗情况

(一)2019 年纸浆生产情况

据中国造纸协会调查资料,2019 年全国纸浆生产总量 7207 万吨,较上年增长 0.08%。其中:木浆 1268 万吨,较上年增长 10.55%;废纸浆 5351 万吨,较上年增长-1.71%;非木浆 588 万吨,较上年增长-3.61%

(二)2019 年纸浆消耗情况

2019 年全国纸浆消耗总量 9609 万吨,较上年增长 2.36%。木浆 3581 万吨,占纸浆消耗总量 37%,其中进口木浆占 24%、国产木浆占 13%;废纸浆 5443 万吨,占纸浆消耗总量 57%,其中用进口废纸制浆占 10%、用国内废纸制浆占 46%;非木浆 585 万吨,占纸浆消耗总量 6%。

(三)2019 年废纸利用情况

2019 年全国废纸回收总量 5244 万吨,较上年增长 5.64%,废纸回收率 49.0%,废纸利用率58.3%,2010—2019 年废纸回收总量年均增长率 3.01%。

四、纸制品生产和消费情况

根据国家统计局数据,2019 年全国规模以上纸制品生产企业 4119 家,生产量 7219 万吨,较上年增长 29.42%;消费量 6886 万吨,较上年增长 30.59%;进口量 12 万吨,出口量 345 万吨。2010—2019 年,纸制品生产量年均增长率 4.53%,消费量年均增长率 4.49%

五、纸及纸板、纸浆、废纸及纸制品进出口情况

(一)纸及纸板、纸浆、废纸及纸制品进口情况

2019 年纸及纸板进口 625 万吨,较上年增长

0.48%;纸浆进口 2720 万吨,较上年增长 9.72%;废纸进口 1036 万吨,较上年增长-39.17%;纸制品进口 12 万吨,较上年增长-33.33%。

2019 年进口纸及纸板、纸浆、废纸、纸制品合计 4393 万吨,较上年增长-8.90%,用汇 243.28 亿美元,较上年增长-19.48%。进口纸及纸板平均价格为 750.51 美元/吨,较上年平均价格增长-15.58%;进口纸浆平均价格为 629.46 美元/吨,较上年平均价格增长-20.85%;进口废纸平均价格为 187.51 美元/吨,较上年平均价格增长-25.60%。

(二)纸及纸板、纸浆、废纸及纸制品出口情况

2019 年纸及纸板出口 686 万吨,较上年增长 11.00%;纸浆出口 11.60 万吨,较上年增长 16.12%;废纸出口 0.08 万吨,较上年增长 33.33%;纸制品出口 345 万吨,较上年增长 6.81%。

2019 年出口纸及纸板、纸浆、废纸、纸制品合计 1042.68 万吨,较上年增长 9.63%,创汇 220.03 亿美元,较上年增长 14.19%。出口纸及纸板平均价格为 1497.09 美元/吨,较上年平均价格增长 6.28%;出口纸浆平均价格为 1151.20 美元/吨,较上年平均价格增长-12.21%。

(三)纸及纸板主要产品进出口情况

1、新闻纸:2019 年进口量大于出口量,净进口量 45 万吨。

2、未涂布印刷书写纸:2019 年进口量小于出口量,净出口量 31 万吨。

3、涂布印刷纸:2019 年进口量小于出口量,净出口量 138 万吨。

其中:铜版纸:2019 年进口量小于出口量,净出口量 95 万吨。

4、生活用纸:2019 年进口量小于出口量,净出口量 75 万吨。

5、包装用纸:2019 年进口量大于出口量,净进口量 4 万吨。

6、白纸板:2019 年进口量小于出口量,净出口量 133 万吨。

其中:涂布白纸板:2019 年进口量小于出口量,净出口量 134 万吨。

7、箱纸板:2019 年进口量大于出口量,净进口

量 213 万吨。

8、瓦楞原纸:2019 年进口量大于出口量,净进口量 154 万吨。

9、特种纸及纸板:2019 年进口量小于出口量,净出口量 71 万吨。

(四)纸制品进出口情况

1、2019 年纸制品进口量 12 万吨,较上年减少 6 万吨,同比增长-33.33%。

2、2019 年纸制品出口量 345 万吨,较上年增加 22 万吨,同比增长 6.81%。

六、纸及纸板生产布局与集中度

根据中国造纸协会调查资料,2019 年我国东部地区 11 个省(区、市),纸及纸板产量占全国纸及纸板产量比例为 74.3%;中部地区 8 个省(区)比例占 16.3%;西部地区 12 个省(区、市)比例占 9.4%。

2019 年广东、山东、浙江、江苏、福建、河南、湖北、安徽、重庆、四川、广西、河北、江西、湖南、天津、海南和辽宁 17 个省(区、市)纸及纸板产量超过 100 万吨,产量合计 10412 万吨,占全国纸及纸板总产量的 96.72%。

附表:2019 年重点造纸企业产量前 30 名企业

序号	单位名称	产量(万吨)		
		2018 年	2019 年	同比 %
1.	玖龙纸业(控股)有限公司	1394.00	1502.00	7.75
2.	理文造纸有限公司	563.17	593.00	5.30
3.	山东晨鸣纸业集团股份有限公司	456.72	515.00	12.76
4.	山东太阳控股集团有限公司	459.73	499.40	8.63
5.	山鹰国际控股股份公司	463.21	473.59	2.24
6.	华泰集团有限公司	313.64	307.70	-1.89
7.	中国纸业投资有限公司	290.00	277.50	-4.31
8.	宁波中华纸业有限公司(含宁波亚洲浆纸业有限公司)	252.11	261.86	3.87
9.	江苏荣成环保科技股份有限公司	220.97	252.00	14.04
10.	山东博汇集团有限公司	175.22	235.26	34.27
11.	福建联盛纸业	182.00	203.00	11.54
12.	金东纸业(江苏)股份有限公司	191.00	199.07	4.23
13.	亚太森博中国控股有限公司	152.90	156.40	2.29
14.	东莞金洲纸业有限公司	85.21	154.09	80.84
15.	东莞建晖纸业有限公司	150.71	147.22	-2.32
16.	金红叶纸业集团有限公司	146.00	144.00	-1.37
17.	浙江景兴纸业股份有限公司	138.72	143.71	3.60
18.	武汉金凤凰纸业有限公司	104.19	136.39	30.91
19.	广西金桂浆纸业有限公司	109.10	135.00	23.74
20.	山东世纪阳光纸业集团有限公司	124.50	126.00	1.20
21.	维达国际控股有限公司	122.00	125.00	2.46
22.	恒安国际集团有限公司	102.83	121.00	17.67
23.	海南金海浆纸业有限公司	103.78	114.00	9.85
24.	芬欧汇川(中国)有限公司	87.00	89.50	2.87
25.	新乡新亚纸业集团股份有限公司	82.35	82.86	0.62
26.	河南省龙源纸业股份有限公司	58.39	78.97	35.25
27.	永丰余造纸(扬州)有限公司	65.40	77.80	18.96
28.	大河纸业有限公司	62.95	63.01	0.10
29.	东莞金田纸业有限公司	54.50	61.67	13.16
30.	金华盛纸业(苏州工业园区)有限公司	59.03	60.69	2.81

注:按已收集到的数据排列

结语:

2019 年,面对复杂多变的国内外经济形势,造纸行业克服了风险和挑战明显上升、营业收入和利润下滑、生产运行困难增多、竞争加剧等不利因素。

通过加大创新,拓宽纤维原料来源渠道,降低运营成本,顺应趋势,调整结构,保障了市场供给,使造纸行业的整体生产和运行保持了基本稳定。

资料来源:中国造纸杂志社

造纸常见问题 20 问

1. 填料的作用是什么?

答:填料是为了使纸张获得特定性能,如白度、不透明度、平滑度等,同时,填料的加入使纸张内部空隙变小变细,从而增加纸张的油墨吸收性,并且使得吸墨性变匀。通常加入浆料中的不溶于水或微溶于水的矿物质,在印刷纸中含量约为10%~25%,不同的纸张添加量不同,并且可能相差很大。

2. 填料对印刷纸张性能的影响有哪些?

答:印刷用纸加入填料改进纸张的印刷适性,如增加纸张白度、平滑度、不透明度、挺度。改善纸张对油墨的亲合力、柔软度和稳定性,从而有助于印刷品质量的提高。

当然纸张中加入填料量太高也带来一些不良的影响,主要表现为纸张强度的降低和施胶效果的下降,在印刷中易发生掉粉、掉毛现象,填料粒子传递到印版和橡皮布上会产生糊版等现象;由于填料有摩擦作用,还会磨损印版,但是用沉淀碳酸钙(PCC)加填则可以使磨损印版降低到最低程度(金东目前采用)。

3. 填料如何影响纸张的不透明度?

答:没有加填料的纸张是由纤维和空气组成。空气存在于纤维间的孔隙中,由于纤维与空气的折射率不同,因此当光束照射到纸张表面时,即有部分光在纤维与空气界面上发生散射,赋予纸张一定(较低)的不透明度,反映到印刷中,主要表现为极易透印。在纸张中加入折射率大于纤维素的填料后,增加了纸张内部光散射界面的数量,即存在纤维与空气间、填料与纤维间以及填料与空气间三类不同的界面,在这三种界面中,填料与空气间折射率的差值较大。因此光线在填料与空气界面上得到最大散射,导致不透明度增加。

4. 色料在纸张中的作用是什么?

答:即使是经过漂白处理的纸浆纤维也是略呈黄色或灰白,这是由于纸浆纤维中所含木素倾向于

吸收波长在400~500nm的紫色和蓝色光所致,纸浆中木素含量愈多,其色泽也就愈深。因此要使纸张具有更高的白度,常在漂白浆中加入蓝紫色或红蓝色染料。生产有色纸还必须进行染色处理。

5. 纸张辅料中的其他化学助剂及作用?

答:为适应纸张某些特殊用途的需要,常在纸浆或纸中掺用各种类型的非纤维性添加剂。

按其用途划分,大致可分为如下几类:

① 湿强剂是为增加纸页的湿强度而加入的助剂,如脲醛树脂和酚醛树脂等。

② 干强剂如阳离子淀粉、聚丙烯酰胺等。

③ 助留剂为减少造纸过程中填料和细小纤维的流失而加入的助剂,如聚丙烯胺、聚氧化乙烯和聚乙烯亚胺等。

④ 消泡剂用于消除造纸过程中的泡沫。如硅油、松节油、十三醇、磷酸三丁酯、戊醇和辛醇等。

⑤ 抗水剂主要用于对抗水能力有较高要求的纸中。如石蜡、金属皂、乙二醛、三聚氰胺甲醛树脂和丙烯酸二甲胺基乙脂等。

6. 为什么要打浆?

答:经过蒸煮或机械磨解、洗涤、筛选和漂白以后的纸浆,还不能直接用来抄纸。因为纸浆中的纤维缺乏必要的柔曲性,纤维与纤维间的连接性能欠佳,如果用它抄纸,纸张会疏松、多孔、表面粗糙、强度低,不能满足使用的要求。

打浆就是利用机械方法处理纸浆中的纤维,使其帚化和适度切断,更重要的是纤维在打浆时吸水润胀,使之具有较高的弹性和塑性,满足造纸机生产的要求,以使生产的纸张能达到预期的质量指标。

7. 纸页的抄造过程是怎样的?

答:下面以目前应用最为先进的夹网造纸为例,介绍纸页的抄造过程:造纸机由湿部和干部两部分组成,湿部包括流浆箱、网部和压榨部;干部包括干燥部、压光部和卷纸机。由净化系统送来的纸料悬

浮液,通过流浆箱以均匀、稳定的出浆速度喷到两张网中间(一般以 45 度角或 90 度角喷射),通过两张网双面脱去大部分水成型后,送到先进的靴式压榨机进行压榨脱水,并改善纸页性能,增加纸页的紧度和表面平滑度。

纸页通过压榨机械脱水后,被送到干燥部利用热能进一步脱水,以达到成纸含水量的要求。胶版纸在干燥部还要进行表面施胶处理,以提高纸张的表面强度等性质,适应高速印刷的要求。

从干燥部出来的纸页,表面还很粗糙,不能适应印刷和书写的要求,为了提高纸张的平滑度,调整纸张的厚薄,纸页还必须经过一道或几道金属压辊进行压光处理(通常为一反一正两道压光)。经过压光后的纸就可以分切成平板纸或用复卷机卷成卷筒纸。

8. 为什么要进行纸面涂布加工处理?

答:经过压光后,纸面纤维已不再是松散排列,而是具有一定的紧度,但表面的平滑度仍不能满足高档精细印刷的要求。非涂布纸表面均匀性差,印刷后的墨色不匀,光泽度低,不能使细小的网点还原,造成层次丢失,图像实地部分均匀性下降,影响印刷复制效果,因此精细印刷用纸必须进行纸面涂布加工处理,进一步改善纸张表面性能。

9. 纸页涂布加工的目的是什么?

答:纸页涂布加工的目的是在由纤维形成的凹凸不平和有较大孔隙的普通纸的表面上,覆盖一层由细微粒子组成的对油墨有良好吸收性的涂料,以便得到具有良好的均匀性和平滑度的纸面。通过涂布还可以提高纸张的光泽度,改善纸张的稳定性和不透明度,这些特性均随着涂布量的增加而增加。

10. 涂布工艺如何分类?

答:涂布作业按涂布机与造纸机的关系分为机内式和机外式,按涂布次数分为单层涂布和双层涂布,机内式涂布是在造纸机上装有涂布机,使造纸与涂布连续进行,双层涂布的纸张比单层涂布的纸张具有更好的印刷适性,能提高涂布纸的质量。

用于涂布作业的涂布机主要有辊式涂布机、气刀涂布机和刮刀涂布机三种。

11. 涂布纸的干燥方式有哪些?

答:涂料涂布在原纸表面后,不能像非涂布纸那样直接用烘缸进行干燥,因涂层还处于湿润状态,直接接触干燥会使涂料粘到烘缸表面。一般应采用红外线干燥或热风干燥,或采用这些干燥方式干燥到一定干度后,再用烘缸进行接触干燥。

12. 涂布纸对原纸有何要求?

答:原纸的质量对涂布纸有着极重要的影响、控制不好会影响涂布纸的性能。

从原纸纸浆上讲,铜版原纸多采用硫酸盐木浆,其中 70% 为阔叶木浆,其余用针叶木浆。对于低定量、高质量铜版原纸,针叶木浆的配入量要相应高些。在强度方面,铜版原纸要具备较高的抗张强度和表面强度,除改变纸浆的成分外,还应采用提高打浆度和进行表面施胶措施,改善原纸强度。在表面性能上,原纸不能太粗糙,也不能过于平滑。另外,原纸的吸收性要适中,均一性好,所谓均一性,是指原纸纵横方向的定量、厚度、水分、纤维组织、平滑性等均一程度。

13. 涂料应具有哪些特性?

答:用于涂布纸的涂料,必须具备良好的涂布适应性和适印性。涂布适应性是指能很好地进行涂布,并形成均匀平滑的涂布层。为满足这一要求,涂料中的各种成分必须是充分均匀分散的,且涂料浓度、粘度和流动性要与涂布机的形式相适应;适印性是指涂层对油墨接受性,适印性好,才能呈现良好的印刷效果。

14. 涂料应符合哪些要求?

答:涂料与原纸结合后,要达到印刷要求的表面强度,印刷时不致造成掉粉;具有良好的油墨接受性,使油墨能均匀地转移到涂层表面;平滑度好,在超级压光机上易使涂布层发生轻微延伸而使平滑度显著提高;具有较高的白度并能呈现高光泽;不透明度高,在光学性质方面能隐藏或弥补原纸的缺陷。另外,涂布纸的等级的不同,对涂料的要求也不尽相同,等级越高,要求也越高。

15. 用于涂料的颜料有哪些?

答:主要有高岭土(瓷土、白土)碳酸钙、滑石粉、铁白、锻白和沉淀硫酸钡等,其粒径一般在 1~2 μm 左右。用于涂料的颜料一般是白色的无机

颜料。

对颜料的基本要求是:白度和不透明度要高;粒径大小和粒子形状要合适、均匀;易分散于水中、有较好的化学稳定性。

16. 涂料中胶粘剂的作用是什么?

答:胶粘剂在涂料中的作用是使颜料粒子间相互靠粘结,使涂层与原纸牢固粘结,否则,印刷时会发生故障。如果是颜料粒子之间粘结不牢,则会发生掉粉、掉毛现象;如果涂层与原纸之间粘结不牢,则会在印刷中产生拉毛现象;胶粘剂还会影响涂布纸的油墨接受性和光泽度等质量指标。胶粘剂的用量一般约占颜料的 10%~20%左右。胶粘剂对涂布印刷纸的表面强度起着决定性的作用。

17. 用于涂料的胶粘剂主要有哪些?

答:常用的胶粘剂有天然、天然变性和合成的三种。天然和天然变性的有淀粉、变性淀粉、干酪素、豆酪素、羧甲基纤维素等。合成胶粘剂有聚乙烯醇、丁苯胶乳、聚 醋酸乙烯乳液、聚丙烯酸醋乳液等。其中粘结力最强的是聚乙烯醇,其粘结力相当于胶乳的 2~2.5 倍,干酪素的 3 倍,淀粉的 3~4 倍。

18. 涂料中的辅助剂及其作用有哪些?

答:辅助剂是用来改善涂料和涂层性能,以满足某种特殊要求的辅助化学药剂。辅助剂种类很多,但总用量很少,一般不超过涂料的 5%。如分散剂是为了改进颜料的分散性,常用六偏磷酸钠;耐水剂是为了提高涂层的耐水性;流动化剂是为了改善涂料的流动性;润滑剂是为了改善超级压光的上光效果。

常用助剂有:润滑剂硬脂酸锌、软化增塑剂甘油、消泡剂戊醇或辛醇、防霉剂多菌灵、pH 值调节剂

氨水和氢氧化钠等。

19. 涂布机的分类有哪些?

答:涂布作业按涂布机与造纸机的关系分为机内式和机外式,按涂布次数分为单层涂布和双层涂布。机内式涂布是在造纸机上装有涂布机,使造纸与涂布连续进行;机外涂布是涂布机与造纸机各自独立、用于涂布作业的涂布机主要有辊式涂布机、气刀涂布机和刮刀涂布机三种。

20. 纸张的结构特点有哪些?

答:纸张是一种非匀质材料,结构复杂,其结构特点可归纳为如下几方面:

(1)具有多种元素:纤维、填料、胶料和色料等,其中纤维是纸张结构最基本的元素,纤维原料的种类和加工方法不同,纸张的结构和性质也各不相同。填料、胶料等也因品种不同而有性能差异。

(2)纤维、填料、胶料和色料在纸页 X-Y-Z3 个方向上的分布具有各向异性,表现在纤维的排列方向不同,不同尺寸的纤维分布不同,以及填料、胶料、色料和空气含量等的分布不同。这种结构的各向异性,主要决定于抄纸的方法和使用的设备。

(3)大多数纸张具有两面性,即纸张两面的性质不同。

(4)纸张具有孔隙结构,纸张的多孔结构(孔隙率)决定了纸张具有透气性、吸湿性、吸收性和可压缩性,这是纸张能吸收水、油墨等液体物质的基础。

(5)纤维、填料、胶料和色料之间的结合决定着纸张的机械强度和与其他物质的结合力。

资料来源:网络

造纸科普常识之纸品制造篇

1. 纸杯(纸碗)等食品容器的生产流程

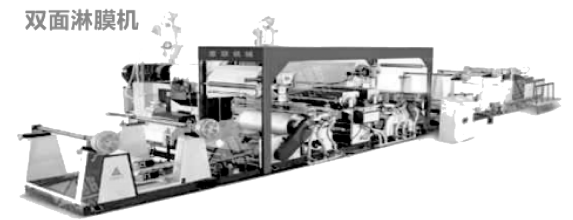
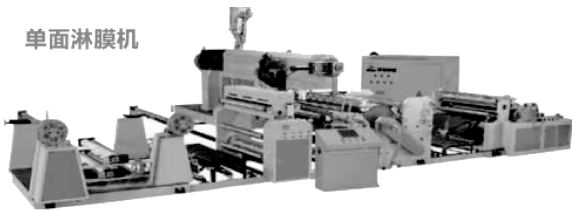
日常生活中大家所见的纸杯和纸碗就是采用以下方法生产的,主要要求就是要防水、耐热、不发生渗漏。在造纸过程中通过施胶、覆膜等方法,达到纸杯和纸碗的生产要求。制作方便面碗、奶茶杯外贴,食品便当盒、汉堡盒等用于盛放固体食品、糕点等直接接触类食品包装。



2. 什么是纸张的淋膜?

在日常生活中,大家经常见到有些纸张表面会覆盖一层透明的塑料薄膜,非常想知道这层薄膜是如何覆盖在纸张表面的,其实这个加工过程我们称之为“淋膜”。主要分为“单面淋膜”和“双面淋膜”两种加工方式。

“单面淋膜”是将聚乙烯塑料粒子 PE 通过高压挤出涂覆在纸张单面形成复合材料;“双面淋膜”就是将 PE 粒子涂覆在纸张正反两面形成符合材料。如果双面淋膜的 PE 外膜需要印刷,必须经过电晕处理。螺杆挤出机的挤出温度一般控制 180~320℃。



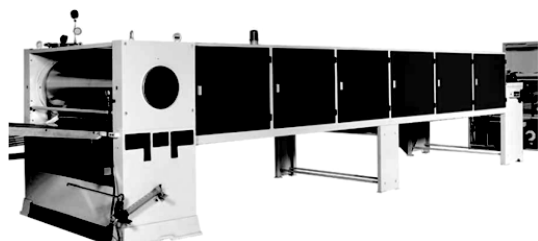
3. 什么是“电晕”?

电晕处理是一种电击处理,能使覆膜的纸张表面具有更高的附着性,有利于覆膜纸张的印刷。其原理就是利用高频率高电压在被处理的纸张或塑料表面放电,高频交流电的电压高达 5000~15000V。电晕能使其表面产生低温等离子,表面变得粗糙,增加了对极性溶剂的润湿性。



4. 什么是涂布白卡纸的“上光”?

扑克牌就是大家常见的涂布白卡纸的一种。当印刷厂进行印刷时,为了增加印刷品的表面平滑度、保护印刷图文的精饰加工功能,需要对涂布白卡纸进行“上光”。



上光就是在印刷品表面喷涂一层无色透明涂料,干燥后起到保护和增加印刷品光泽度的作用。按照上光油的干燥方式,可以分为溶剂挥发型上光、UV(紫外光)上光和热固化上光等。

5. 手提袋在使用过程中为什么会发生爆裂?

在纸张加工成手提袋的过程中,顶角、底角、米字型区域等位置由于存在双折或者正反折,纸张受力大,导致手提袋在使用过程中容易发生爆裂现象。

手提袋发生爆裂的主要原因有:

- (1) 纸张选用不当。
- (2) 纸张耐折度低,防水性能差。
- (3) 刀模或压痕不规范,压痕线对不齐,多张模压。
- (4) 环境湿度大。

6. 纸杯在使用过程中为什么会发生粘合不牢现象?



纸杯在使用过程中发生粘合不牢的问题,大家在平常生活中经常碰到。其主要原因就是:纸杯淋膜的 PE 量不够;PE 塑化温度太高;原纸面没有经过电晕处理;粘合温度控制不当;纸杯成型机的车速过快等。总体上与纸杯后期加工操作关系密切。

7. 纸杯或者纸碗为什么会发生卷边、翘头和爆口?



发生这种现象的主要原因:

- (1) 淋膜 PE 不到边或者淋膜量不够。
- (2) 原纸厚度与卷口模具不配套,弧度与模具不配套。
- (3) 卷口过细。卷口凹凸点不在同一位置。
- (4) 侧封条压力不平均。
- (5) 卷边压力控制不当。

8. 纸张是如何抄造出来的?

造纸是我国古代科学技术的四大发明之一,给我国古代文化的繁荣提供了物质技术的基础。东汉和帝时期,经过了蔡伦的改进,形成了一套较为定型的造纸工艺流程,其过程大致可归纳为以下几个步骤:第一是原料的收集和处理,就是将植物原料按照需要进行收集,并将收集到的原料进行一定的处理如切碎、晾晒等;第二是纤维的分离,就是用沤浸或蒸煮的方法(需要在碱性物质的配合下,如石灰、草木灰等)使植物纤维原料并分散成纤维状;第三是磨(打浆),就是用白捣的方法进一步的使其分散为纤维,并使纤维产生一定的分丝纤维化,而成为可用纸浆;第四是抄纸,就是把纸浆掺水使其成为一定浓度的悬浮液,然后用抄纸器(竹帘等)捞浆,使纸浆在捞纸器上均匀交织成薄片状的湿纸幅;第五是压榨,就是把抄好的湿纸幅叠放在一起,采用负重压榨的方法脱去湿纸幅中的水分。第六是干燥,就是把湿纸幅晒干或晾干,揭下就成为纸张。

下图为宣纸的手工抄造流程:

- (1) 原始作坊, (2) 稻草原料, (3) 晾晒场, (4) 擅皮原料, (5) 煮料缸,
- (6) 浆槽, (7) 捞纸, (8) 揭纸, (9) 烧炕, (10) 炕纸, (11) 整纸, (12) 成品



9. 纸有多少品种？

纸张从诞生之日起,就作为人们生活中的必需品,与人们生活密切相关。千百年间历代文人雅士、能工巧匠赋予了纸张广泛的应用和更加丰富多彩的表现形式,使纸在生活上的应用无论从功用性还是到艺术性上都得到了极大的发展与提高。形形色色的纸及纸的艺术品在丰富和改善人们生活上发挥巨大功效! 纸是生活中常见的东西,然而现在全世界

到底有多少种纸呢? 根据英国《纸页月刊》上介绍:世界上能够生产的纸约为 12000 种;美国《Tappi》杂志认为:大概有 7000 种;前苏联的一本书《纸的性能》上说:世界上的纸只有 600 多种。按照中国造纸协会统计,大约有 600 多种。此外,世界各国对纸种的划分方法看法也不一致,绝大多数国家以定量为基准;但具体划分时各国标准又不一样。我国造纸业内依据纸和纸板的实际用途,目前大体上分为四大类:文化用纸、生活用纸、包装用纸和技术用纸。



· 消息 ·

郑州运达向金田纸业江苏基地提供 100 万吨高档灰板纸制浆线

郑州运达再次牵手金田纸业,为其江苏生产基地一期项目提供制浆线及流送系统设备。该项目分三期建设,项目全部建成投产后可年产 250 万吨高档包装纸。其中一期项目投产后可形成年产 100 万吨高档灰板包装纸生产规模。

此次江苏金田一期 100 万吨项目签约郑州运达,是继东莞金田项目、四川金田项目后又一次紧密合作。金田纸业通过多方考察与交流,最终选择运达,有两个关键性原因。首先是双方在东莞金田三期项目,四川金田一期、二期项目的多次合作,使金田纸业对运达产品质量、设备性能、服务水平等有了充分的了解,奠定双方的信任基础;其次是运达在节能工艺上作出了突破性的改进,得到客户的充分认可,最终促使双方的再次牵手。

江苏金田纸业此项目最终目标将实现年产 250 万吨。

运达供货范围

运达供货范围包括 900TPD 国内箱板/卡纸芯浆 1#线制浆系统、1200TPD OCC 芯浆 2#线制浆系统、1200TPD OCC 芯浆 3#线制浆系统、300TPD LOCC 面浆 1#线制浆系统、250TPD 书杂纸面浆 2#线制浆系统、300TPD 办公纸面浆 3#线制浆系统、PM1/PM2/PM3 流送系统及 900TPD 面浆废纸散包拣选系统,同时也提供现场技术服务。共需要供货 150 余台设备,其中包括 6 台转鼓碎浆机、70 余台筛选设备、600 多支除渣设备、将近 20 台网前筛(7.66 平方米网前筛 2 台)。

关于金田纸业

金田纸业有限公司成立于 2003 年,是亚洲最大的灰板纸生产基地。公司主要生产中高档灰板纸及婴儿纸尿裤,现全国两大生产基地:东莞金田纸业有限公司及四川金田纸业有限公司。公司灰纸板品牌“金泊”、“金娃”为全球知名品牌;此次合作的金田纸业江苏基地位于黄海之滨的响水县工业经济区,临近 G15 高速公路,交通便利,系 2020 年盐城市重点工业项目。

(苏 讯)