

制浆造纸工业用消泡剂的开发及应用进展

董勇¹ 伍锦秀¹ 徐媚² 曹云峰¹ 刘祝兰^{1,3*}

(1.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;
2.江苏省造纸行业协会,江苏 南京 210000;3.华泰集团有限公司,山东 东营,257000)

摘 要 制浆造纸工业生产过程中不可避免会产生泡沫,泡沫控制不当会严重影响制浆造纸工艺条件的执行以及设备的正常运转,导致产品产量和质量降低,而控制泡沫最直接有效的措施是添加合适的消泡剂。该文介绍了制浆造纸工业生产中泡沫的产生和稳定机理,泡沫对制浆造纸工业生产过程和产品质量的影响,并针对制浆造纸生产中制浆、抄纸、涂布和脱墨等工段泡沫特性和消泡要求,综述了制浆造纸用消泡剂的发展历程、各工段消泡剂种类和性质特点,消泡剂的研制开发和实际应用成本及效果情况等,并对制浆造纸用消泡剂的发展进行展望。

关键词 消泡剂;制浆造纸;泡沫;造纸助剂;应用成本

中国作为全球最大的纸及纸板生产国和消费国,造纸产量占比超过全球纸及纸板产量的四分之一。随着中国工业化的快速发展,2020 年末全国纸及纸板总产量将达到 11555 万 t,比 2008 年增长 5140 万 t^[1]。制浆造纸工业作为重要的基础原材料产业,在国民经济中占据重要地位,制浆造纸工艺流程运行的正常与否将直接影响制浆造纸产业的经济利润。泡沫是制浆造纸生产过程中经常出现的一个至关重要的问题,在生产过程中,泡沫控制不当会严重影响制浆造纸工艺条件的执行以及设备的正常运转,导致产品产量和质量降低。在制浆过程中,泡沫的产生和存在会严重妨碍浆料的洗涤、筛选、漂白及打浆过程的正常进行;在造纸过程中,泡沫问题对纸浆的流送和脱水成型等工段工艺条件的执行影响更大,且直接影响成纸质量。

目前,制浆造纸行业控制泡沫的方法主要有物理法和化学法两种。物理法是通过提高气泡液膜两端气体的透过速率来促进泡膜排液,使泡沫衰减因素大于稳定因素,从而减少泡沫数量,主要包括放置挡板或滤网、高速离心、蒸汽和加压减压等^[2]。化学法包括化学反应法和添加消泡剂法,其中化学反应法是通过所加特定试剂与起泡剂发生化学反应,降低起泡体系中起泡剂浓度,从而促使泡沫破裂;添

加消泡剂可以通过改变气泡局部表面张力而达到消泡的目的。虽然物理法环保且可重复使用,但只能短时间去除表面泡沫,难以消除大量细密的泡沫^[3-4],其受环境因素影响较大,还会增加造纸企业设备投入和维修保养费用。而化学反应法在实际应用前需确定起泡剂成分,并且所加试剂与起泡剂产生的难溶性物质会对设备产生危害。生产实践证明,利用消泡剂控制泡沫是最经济有效的措施,该方法不需要改变原本的生产工艺流程,也无需大量的设备投资和维修保养费用,效果理想,操作方便,已在制浆造纸工业中得到广泛的应用^[5]。

随着制浆造纸行业市场的不断扩大,相关化学助剂市场也会持续发展。专家预测,近 5 年中国消泡剂市场将以超过 4% 的增长率持续增长^[6]。因此,对于消泡剂的深入研究和开发工作至关重要。本文将对泡沫的稳定与消泡机理、消泡剂的种类和性质特点、消泡剂在制浆造纸行业不同工段中的应用进展进行总结,结合目前制浆造纸用消泡剂的开

基金项目:国家自然科学基金(31670591,31600473);江苏省自然科学基金(BK20160928);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介:董勇,男,硕士生,E-mail:dongyong7350@163.com。

联系人:刘祝兰,女,高级实验师,E-mail:liuzhulan6202@sina.com。

发和应用现状,对适合于制浆造纸用消泡剂的发展趋势进行展望,为持续增长的消泡剂市场需求提供借鉴。

1 消泡剂的作用机理与分类

1.1 消泡机理

泡沫是由液体薄膜或固体薄膜隔离开的具有多个界面的气泡聚集体,从热力学角度来说其本身并

不稳定,当气体进入含表面活性剂的溶液中时,可形成亚稳态泡沫,无外界因素干扰时可长时间稳定存在。如图 1 所示,溶液体系中无表面活性剂时,气泡会因重力作用而直接破裂;而在制浆造纸生产过程中,由于溶液体系存在着原料自身携带的树脂、木质素衍生物类物质和外部添加的表面活性剂类化学品,在 Marangoni 效应与重力作用的平衡下^[7],泡沫可稳定存在。

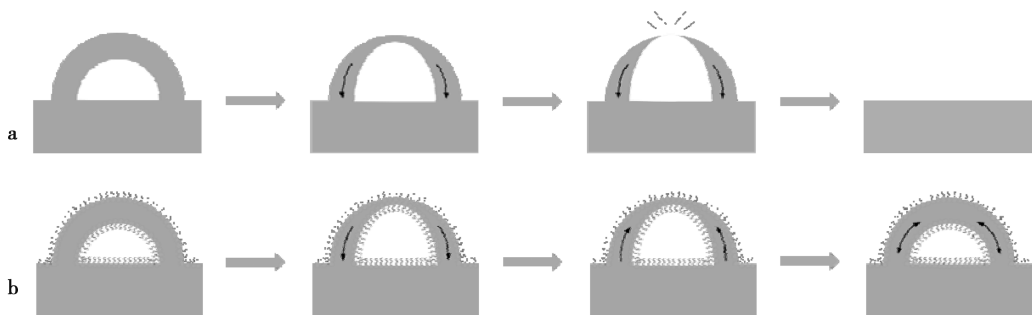


图 1 气泡的破灭和稳定机理示意图(a—纯水体系中气泡的破灭;b—Marangoni 效应下气泡的稳定)

将消泡剂加入富含泡沫的体系中后,消泡剂会迅速分散为微滴。由于消泡剂微滴具有极低的表面张力,可迅速与泡沫液膜形成局部接触并使该部分形成薄弱环节。在表面张力差的作用下,该部分被

强烈地向四周牵引并延展,最终导致气泡液膜破裂^[8]。其消泡过程如图 2 所示,消泡剂微滴接触到气泡液膜任一位置均具有相同消泡效果。

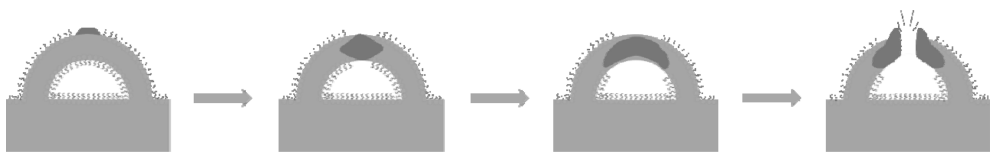


图 2 加入消泡剂后气泡的破灭

1.2 消泡剂种类

德国物理学家 Quincke 在 19 世纪首次提出了化学方法消泡,如乙醚蒸汽可消除肥皂泡^[9]。到目前为止,消泡剂已经历 4 次更新换代。第 1 代消泡剂主要以矿物油类、醇类、酰胺类、脂肪酸及其衍生物等为代表,目前在制浆造纸行业中应用较多的是高碳醇类消泡剂,其分子式如图 3a 所示。高碳醇是强疏水弱亲水的线型分子,进入起泡体系中后会吸附在纤维表面的细小泡沫上,从而脱除气体达到消泡的目的。第 2 代消泡剂为聚醚类,其主要成分聚醚是由环氧乙烷和环氧丙烷组成的线型共聚物,其分子式如图 3b 所示。聚醚类消泡剂主要利用其溶解性与温度间的关系特性进行消泡。温度升高至浊

点时,聚醚分子链节由曲折型转变为锯齿状,聚醚分子亲水性降低,呈不溶解状态,可吸附于气泡表面并降低其表面张力,致使气泡破裂^[10-11]。第 3 代消泡剂为有机硅类,其分子式如图 3c 所示。有机硅结构中疏水基团 Si—Si 键和 Si—O 键的键能大于传统碳链表面活性剂 C—C 键和 C—O 键的键能,使其具有结构稳定和疏水性能强的特点;较大的相对分子质量和多支的结构特性使其同时具备良好的低温性能、配伍性能和环境相容性;且其疏水基硅氧链所具有的高表面活性,可显著降低水的表面张力,赋予其优异的消泡性能^[12-13]。近年来,在前 3 代消泡剂基础上,又发展出第 4 代消泡剂——聚醚改性有机硅类。该类消泡剂是通过化学接枝改性技术在聚硅氧

烷链上引入聚醚链段制备而成,兼具有机硅类消泡剂和聚醚类消泡剂的特性,其分子式如图 3d 所示。聚醚改性有机硅消泡剂进入起泡体系后,由于硅氧烷链段和聚醚链段对起泡液的憎、亲性能不同,聚醚改性有机硅会呈现一定的自乳化性,结构中聚醚链段伸展于外部而聚硅氧烷链段卷曲于内部。在自乳化作用下,消泡剂可以迅速并均匀地分散于起泡液

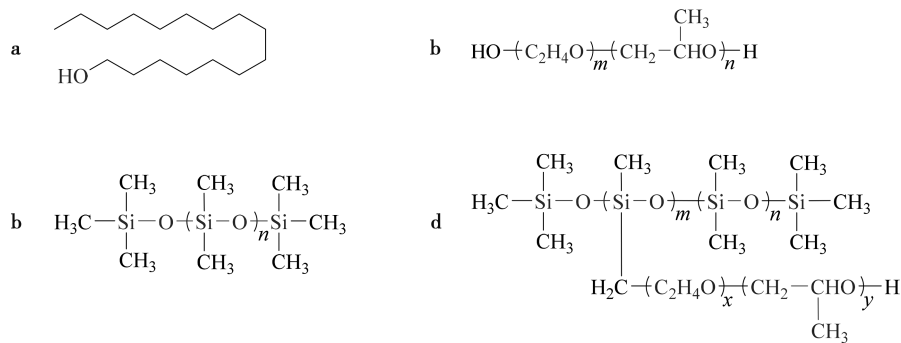


图 3 几种消泡剂的化学结构(a—高碳醇;b—典型聚醚结构;c—一种有机硅化学结构;d—一种聚醚改性有机硅化学结构)

表 1 四类消泡剂特性及应用情况比较

消泡剂种类	优点	缺点	制浆造纸行业应用情况	市场价格
矿物油类、醇类、酰胺类、脂肪酸及其衍生物等	原料易得、价格低廉且环保性能高,在满足使用条件的场合具有明显优先性	消泡效率低,专用性强,仅适用于发泡能力较差、所受剪切力较小的溶液体系	醇类消泡剂应用较多,该种类不仅易与水混合,且绿色环保,在实际应用中产生的沉积物较少,不会影响纸张施胶过程和纸张强度。但其对温度比较敏感,若系统温度超过 55℃,将严重影响其消泡效果 ^[15]	醇类:6.8~27.2 元/kg (有效成分含量:30%~100%)
聚醚类	抑泡能力较强,部分品种可耐高温、耐强酸强碱	破泡速率低,使用条件受温度限制(使用温度高于浊点)	泡沫严重时,需增加消泡剂加入量 ^[10] ,但在制浆造纸生产过程中过度添加该类产品会影响纸张施胶效果 ^[16-17] ,所以应严格控制其添加量	26~28 元/kg (有效成分含量:98%~100%)
有机硅类	表面张力小、表面活性高、消泡性能强、用量少、无毒、无污染、热稳定性与化学稳定性高等	有机硅价格较高,且抑泡效果有时不能满足实际生产需求	在实际应用中,为降低生产成本,同时弥补有机硅消泡剂抑泡能力不足的缺点,常用聚醚、脂肪酸酰胺等其它价格相对低廉且具有较高消抑泡活性的消泡剂与有机硅消泡剂复配使用	6~27.2 元/kg (有效成分含量:15%~50%)
聚醚改性有机硅类	具有有机硅类消泡剂用量少、消泡速度快、生理惰性强和无污染等优点,同时保持与聚醚类消泡剂相似的强抑泡性能 ^[18-23]	成本较高,价格昂贵	为了进一步提高消泡效率,可将聚醚改性有机硅与有机硅、聚醚等具有消抑泡活性物质进行复配 ^[24-27]	6.8~26 元/kg (有效成分含量:5%~48%)

2 制浆用消泡剂的研制与应用

传统碱法制浆过程中会添加 NaOH 和 Na₂S 等

内,更加全面地发挥其消抑泡能力^[14]。四类消泡剂产品各自的特性及其应用情况对比可见表 1,其市场价格与产品有效成分含量相关。国内有机硅类和改性有机硅类消泡剂在性能方面与国外同类产品存在一定差距,为占据市场份额,需保持一定价格优势。由于其产品成熟度低于国内醇类和聚醚类消泡剂,因此四者价格差距并不明显。

化学药剂,这些化学药剂可与制浆原料中的脂肪酸、木质素和树脂酸等天然组分反应,生成皂化物和碱木素等起泡物质。这些起泡物质在浆料的流送和混合过程中与空气充分接触,在纤维素等高分子物质

的稳泡作用下形成大量稳定的泡沫,从而影响浆料洗涤、输送和漂白等后续工序的正常运行,最终影响浆料质量^[28]。根据实际应用经验,制浆和洗浆工段通常采用滴加泵直接滴加消泡剂。初期每吨纸浆滴加消泡剂量一般为 0.08~0.5 kg,最终期望值是每吨纸浆(风干)加入 0.05~0.3 kg 消泡剂。

制浆工序中常用硅油、改性硅油或矿物油类消泡剂,其中硅油类消泡剂凭借其本身优异的性能应用更多。硅油表面张力低,消泡效果好,且可有效改善浆料的滤水性能。而矿物油类消泡剂仅能消除浆料表面的泡沫,对存在于浆料或水中以及吸附于纤维上的气体脱除能力差,且会影响施胶,使成品纸上带有煤油气味,因此只能用于黑液消泡及瓦楞纸等低档纸生产过程的消泡。

消泡剂作为一种化学助剂只有针对性而不具有通用性,在不同起泡体系中,浆料成分和化学药剂的变化可能会对消泡剂性能的发挥产生负面影响。因此,在实际制浆生产过程中,为了更好地发挥消泡剂功效,需充分了解制浆厂的泡沫属性,以对消泡剂组分做出调整。CHAO 等^[29]运用黑液模型系统的实验设计(DOE)研究分析了黑液成分对有机硅消泡剂消抑泡性能的影响,发现树脂酸和中性成分是影响有机硅消泡剂消抑泡性能的主要因素,而木质素和脂肪酸的浓度变化对消泡剂性能无任何影响。随着脂肪酸含量的升高,有机硅消泡剂的消泡性和持久性均有所降低,而消泡剂效果随中性成分含量升

高而增强。

造纸行业利润不高,而有机硅作为制浆工段常用消泡剂的活性成分,其过高的价格无形中又增加了生产成本。为了降低消泡剂使用成本,刘军海等^[30]将大豆油、蓖麻油混合液与改性硅油进行复配,以卵磷脂作为植物油的乳化稳定剂,得到稳定的复配乳液。在制浆黑液中对植物油复配消泡剂、未添加植物油的自制消泡剂和某国外消泡剂进行消泡性能测试,3 种消泡剂消除相同体积泡沫时间分别为 4.5、4.6 和 4.3 s。对消泡性能测试后的黑液进行气鼓,产生相同体积泡沫时间分别为 33.0、31.8 和 32.3 s。该复配消泡剂不仅保持了与国外消泡剂相当的性能,同时减少了改性硅油的使用;且其组分原料易得,复配操作简单,适用于制浆或者黑液处理过程。闻小刚等^[31]为提高自制有机硅消泡剂性能,分别将矿物油、聚醚、脂肪醇、改性有机硅系列(X-1、X-2、X-3)原料作为增效助剂与其自制有机硅消泡剂进行复配。结果表明,矿物油、聚醚、脂肪醇对其自制有机硅消泡剂增效作用不明显,而聚醚改性有机硅对自制消泡剂增效作用显著,其中 X-2 添加量为 3% 时,可使黑液消泡速度提高 1 倍。在某制浆厂黑液的实际应用中,相同消泡标准下,该浆厂常用有机硅消泡剂在竹浆黑液和木浆黑液中的加入量分别为 470 和 550 g/t,而聚醚改性有机硅改进后的复配消泡剂加入量分别为 300 和 350 g/t,其消泡效率更高,应用效果显著。

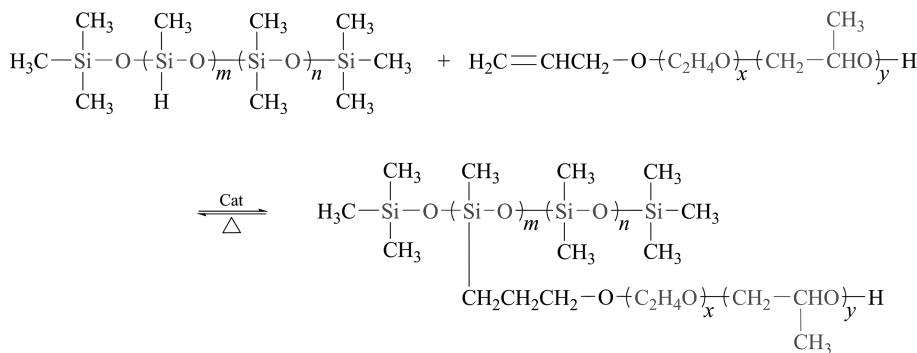


图 4 聚醚改性有机硅消泡剂的合成^[32]

在制浆过程中,普通有机硅消泡剂在该高温强碱环境中性质不稳定,会出现破乳和消抑泡性能减弱的现象,因此,需不断地补加消泡剂以保证泡沫控制效果,从而导致生产成本增加。为提高有机硅消

泡剂的耐高温耐强碱能力,孙江等^[32]以含氢硅油和烯丙基聚醚为原料,Span80 和 Tween80 为乳化剂,制得一种高稳定性聚醚改性有机硅消泡剂,其中聚醚改性有机硅的合成路径如图 4 所示。在 75℃、质

量分数 10% 的黑液测试中,自制的改性有机硅消泡剂消泡时间仅为 3 s,抑泡时间长达 780 s,消抑泡性能明显优于其他 3 种市售同类产品。这是因为聚醚链段能有效地包覆二甲基硅油,赋予整个分子与普通乳化剂相容的能力,所以制备出的乳液稳定性好,减缓了高温强碱环境中有机硅消泡剂破乳和消抑泡能力减弱的现象^[33]。陈思等^[34]以聚醚改性有机硅与硅膏复合物 Silcolapse490 为原料,Span60 和 Tween60 为乳化剂,通过乳化方式制得用于制浆黑液的消泡剂。该有机硅消泡剂乳液于 25℃ 下静置 3 个月未见漂油和分层现象,具有良好的储存稳定性,且与桉木黑液的相容性好。图 5 数据显示,在桉木黑液的实际应用中,自制消泡剂破泡率可达 80%,高于市售消泡剂 7.5%,抑泡时间接近 14 min,其抑泡能力是市售消泡剂的 2.65 倍,消抑泡性能均优于市售制浆黑液用消泡剂。

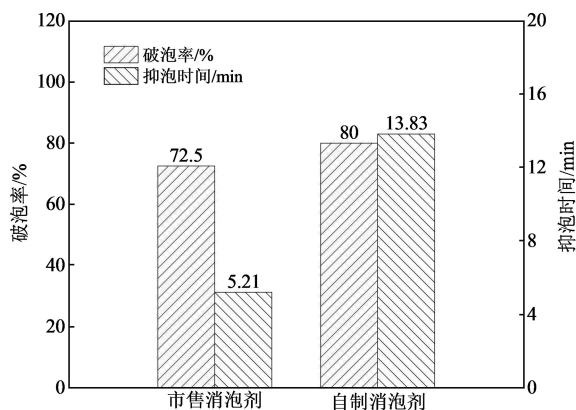


图 5 市售消泡剂与自制消泡剂的应用性能对比^[34]

由于制浆过程中消泡剂的使用以有机硅类为主,在后续黑液碱回收或造纸过程中势必会有硅残留,如 SITHOLE^[35]与 GUTIÉRREZ^[36]都在碱法制浆获得的树脂沉积物中检测到有机硅消泡剂成分。而硅残留对制浆造纸过程和产品也将产生一定的影响,主要有以下几个方面:(1)制浆方面,浆料和洗浆机中会有硅沉积;(2)抄纸方面,纸幅上容易出现斑点,并影响纸机正常运行;(3)黑液蒸发方面,在黑液蒸发器上产生结垢,影响蒸发传热效率,降低蒸发能力^[37]。制浆用消泡剂未来的发展可参考美国浆厂采用的非硅+有机硅消泡剂的组合,比中国浆厂现阶段使用的有机硅消泡剂在控制残余硅含量上更加有效^[38]。

3 抄纸用消泡剂的研制与应用

在造纸工序中,白水中含有木质素、脂肪酸、树脂酸皂和脱墨剂等天然或人工添加的起泡性表面活性剂,经冲击和搅拌作用,混入其中的空气会形成一些较小的气泡。这些气泡表面能比较大,容易吸附到细小纤维的表面而不易脱除^[39],直接妨碍抄纸过程中纤维之间的结合。这些存在于水中、纤维之间或吸附在纤维上以及纤维细胞腔中的泡沫,会影响生产的正常进行,浪费设备容量,降低设备运行效率,影响产品质量。泡沫过多时会聚集在浆料或白水表面,且容易在聚集后沉积,从而影响浆料在输送过程中的流动稳定性,以及脱水成型后的纸幅匀度,还可导致泡沫斑、泡沫孔和树脂斑等纸病的产生。根据实际应用经验,消泡剂在抄纸工段泡沫产生前后均可添加。根据不同使用体系,消泡剂在抄纸白水吨纸添加量范围为 10~1000 g,实际生产中吨纸耗量一般为 150~300 g。

表 2 为抄纸工段不同纸机系统消泡剂应用成本情况。根据蒙玲等^[15]的研究,在施胶纸生产或中低速纸机系统中,于白水循环中添加醇类消泡剂更易于控制泡沫,且不会影响到施胶效果;同时醇类消泡剂价格较低,符合成本优先的原则。其中在中低速高强瓦楞原纸生产中,虽然醚类消泡剂的消泡效果不逊色于醇类消泡剂,但醚类消泡剂的使用会使高强瓦楞纸平滑度与吸水性分别下降 5%与 10%左右,且其成本更高。而在非施胶纸生产或高速纸机系统中,添加醚类消泡剂效果更佳,消泡速度更快。唐晓磊等^[40]研究发现,在包装纸白水系统中,脂肪醇类消泡剂的消泡性能明显优于聚醚酯类消泡剂,但其抑泡性能略逊于聚醚酯类消泡剂。在未添加干强剂的纸厂上机实验中,脂肪醇类消泡剂不仅以较低用量完成消泡任务,而且能够稳定纸厂生产,吨纸消泡剂费用仅为 0.71 元,而国外聚醚酯类消泡剂吨纸费用为 2.64 元;在加入大量干强剂后,脂肪醇类消泡剂用量有所增加,但只比进口聚醚酯类消泡剂产品高出 14 g/t(纸),吨纸消泡剂费用为 1.86 元。综合价格等其他因素来看,脂肪醇类消泡剂性

价比远高于国外聚醚酯类消泡剂。

表 2 抄纸工段不同纸机系统消泡剂应用成本情况

序号	纸种	定量/(g/m ²)	车速/(m/min)	消泡剂种类	单价/(元/kg)	吨纸消泡剂用量/g	成本/(元/t)	参考文献
1	灰纸板	500~600	120	有机硅类	15.0	173	2.59	[15]
				醚类	27.5	72	1.98	
		300~600	380	醇类	22.5	72	1.62	
				醚类	27.5	57	1.58	
	高强瓦楞纸	100~102	480	有机硅类	15.0	205	3.07	
				醇类	22.5	120	2.71	
		320~350	700	醚类	27.5	105	2.88	
				醇类	22.5	293	6.59	
	灰底白纸板	49.6~49.9	1650	醚类	27.5	184	5.07	
				醇类	22.5	217	4.88	
2	箱板纸	—	—	醚类	27.5	153	4.20	[40]
				醇类	15.0	有干强剂 124	1.86	
						无干强剂 47	0.71	
				国外聚醚酯类	24.0	无干强剂 110	2.64	
3	涂布原纸及文化用纸	40~80	240	现用	24.29	1110	26.96	[41]
				醇类 DP592	27.0	480	12.96	
4	—	201	—	现用	15.0	680	10.20	[42]
				醇类 Bubreak4881	36.18	160	5.79	

结合表 2 数据可知,抄纸用消泡剂中高碳醇消泡剂性价比更高。用于生产高碳醇消泡剂的主要原料是合成脂肪醇,然而合成脂肪醇的价格限制了高碳醇消泡剂的大规模发展。刘杨等^[43]研究发现,由 C16 醇或 C22 醇单独制备的脂肪醇乳液对 40℃ 箱纸板白水的消抑泡作用并不理想。在 40℃ 某纸厂纸板白水的测试中,以 8 L/min 的流量进行循环鼓泡,添加由 C16 醇或 C22 醇单独制备的脂肪醇乳液后,泡沫高度 15 s 内仅能从 1000 mL 下降至 500 mL,且 120 s 内泡沫高度重新上升至 1000 mL。而以市场价格低廉的 C18 脂肪醇为主要原料,按 C16 醇:C18 醇:C22 醇质量比为 3:5:2 的比例进行复配,经过乳化制备得到的脂肪醇乳液消泡剂不仅具有成本优势,而且在相同的测试条件下,复配脂肪醇乳液消泡剂可使泡沫体积在 15 s 内由 1000 mL 降至 300 mL,240 s 后才重新上升至 1050 mL,具有明显优于 C16 醇或 C22 醇脂肪醇乳液的消抑泡性能。此外,当乳化剂与脂肪醇的质量比为 1:9,乳化剂中平平加 O-30、单硬脂酸甘油酯、十二烷基苯磺酸钠

的质量比为 1.0:6.0:1.5 时,制备的脂肪醇乳液具有良好的储存稳定性,可在 40℃ 下储存 3 周以上。

中国南北气候差异较大,部分纸厂在冬季会出现抄纸时水温偏低的情况,而温度的降低会影响单纯高碳醇乳液型消泡剂的消泡性能。针对这种情况,李少清等^[44]以高碳醇、植物油脂和消泡颗粒为主消泡成分,聚醚改性聚硅氧烷为增效助剂,磺化油脂、Span80 和 Tween80 为复合乳化剂体系,制得一种耐低温消泡剂。该自制抄纸消泡剂在 20℃ 下具有与 40℃ 同样优异的消抑泡和快速消除细微泡沫的能力(见图 6)。在岳阳某纸厂抄纸白水的测试体系中,该自制消泡剂在 20℃ 下消净细微泡沫的时间为 3.1 s,鼓泡 60 min 时泡沫高度为 130 mL;而在高温 40℃ 下消净细微泡沫的时间为 2.6 s,鼓泡 60 min 时泡沫高度为 125 mL。此外,与两种对比消泡剂相比,自制消泡剂与白水体系的相容性更强,在具备强消抑泡能力的同时还可大幅度降低抄纸池中纤维原料的析出,缓解了抄纸池清洗以及池壁析出物霉变所带来的压力。

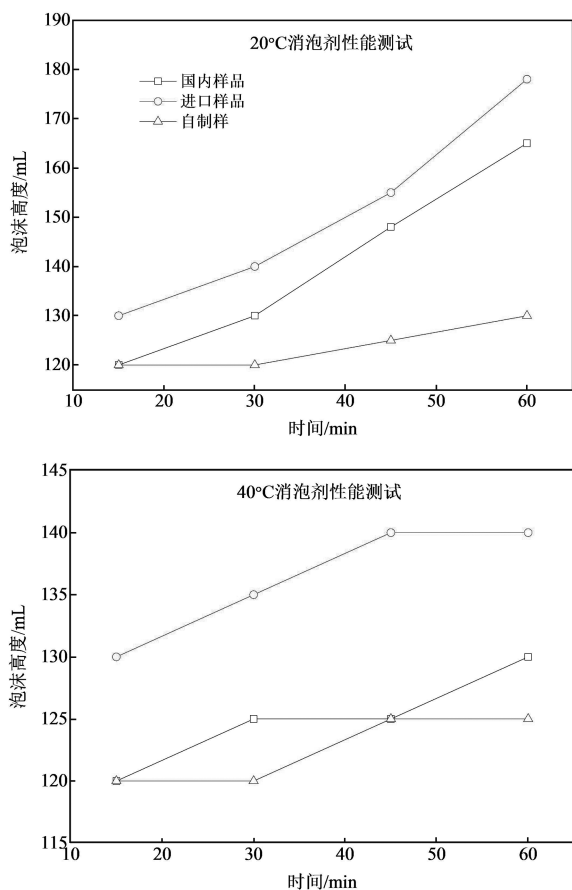


图 6 耐低温消泡剂在不同温度下的消泡性能^[44]

聚醚改性有机硅消泡剂作为一种广谱性消泡剂,不仅可用于制浆工段消泡,还可用于造纸工段消泡。陈传勇^[45]在灰板纸生产中采用改性硅聚醚与改性硅氧烷复配型消泡剂,使混合白水桶中白水的空气含量(体积分数)由 2% 下降到 0.5% 以内。传统硅油本就具有很高的消泡性能,但其抑泡能力较差,且在高温白水中会因乳化不完全而出现破乳漂油现象。齐文刚等^[46]将低含氢硅油与自制烯丙醇聚醚经催化反应制得聚醚改性有机硅油,再经丙烯酸酯化后使其与含乙烯基的脂肪酸酯或烷烃酰胺共聚,得到一种耐高温聚醚改性硅油。在与市售聚醚改性有机硅复配乳液的对比中,虽然后者消抑泡性能优异,但其高温下有破乳和漂油现象,而自制聚醚改性有机硅消泡剂加入水中后可形成稳定的分散乳液,具有较好的高温稳定性,且该乳液具有良好的消抑泡性能,同等用量下其消抑泡能力是国内外有机硅消泡剂的 1.5 倍。

4 造纸涂料用消泡剂的研制与应用

在涂布涂料配制过程中,由于体系中存在碱和颜料等起泡性物质,经机械搅拌、研磨等剪切作用,空气会进入涂料而产生泡沫。泡沫会增加涂料的黏度,降低涂料的流动性,从而影响涂料的配制和涂布纸的正常生产。干燥时,涂布纸所带泡沫会因受热膨胀而破裂,在纸面上形成凹陷点,从而影响纸面平滑度和光洁度。因此,为降低泡沫所带来的负面影响,保证涂布纸优异的性能,在涂布涂料的配制过程中必须添加合适的消泡剂。根据实际应用经验,在造纸涂布及造纸水处理过程中,可直接将消泡剂添加至起泡体系中,推荐消泡剂添加量占起泡体系质量的 0.1%~0.3%,实际应用过程中的具体用量还需根据实验及现场泡沫情况决定。

涂布用消泡剂会伴随涂料留在纸张表面,将直接影响成纸质量。因此,涂布用消泡剂在具有消泡、抑泡功能的同时,还应具有提高纸张光泽度和表面强度等多种附加功能,且对涂料的分散性、粘结性和印刷适应性无副作用。目前,涂布用消泡剂主要为聚醚类和改性有机硅类。这两种消泡剂不仅具有消抑泡、上光和润滑等多种功能,还具有良好的分散性、乳化性、渗透性、热稳定性和化学稳定性,无毒无害,十分契合涂布用消泡剂要求。

在涂布消泡剂的实际应用中,聚醚一般与其他消泡剂如有机硅、脂肪酸衍生物等复配成复合消泡剂^[47]。刘德明^[48]对矿物油与聚醚类混合型消泡剂 XP-502C、矿物油与少量有机硅混合型消泡剂 XP-014B、矿物油类进口消泡剂 A、矿物油与有机硅混合型进口消泡剂 B 的消抑泡性能和涂料相容性进行了测试。如图 7 所示,4 种消泡剂在相同条件下的消泡时间分别为 23、25、35 和 40 s;气鼓含不同消泡剂的起泡液,泡沫体积分别为 40、42、50 和 57 mL。由此可知,XP-502C 的消抑泡性能优于 XP-014B,而这两种消泡剂又明显优于国外消泡剂样品 A 和 B。对加入不同消泡剂的铜版纸涂料进行涂膜实验,发现含 XP-502C 的涂料涂膜更加平整且针孔数量更少,说明 XP-502C 与纸张的相容性优于 XP-014B 以及另外两种外样。由测试结果可知,矿物油与聚醚类混合型消泡剂 XP-502C 的消抑泡性能和

涂料相容性优于其他 3 种无聚醚消泡剂,证实聚醚类消泡剂在造纸涂料消泡剂中具有优势。

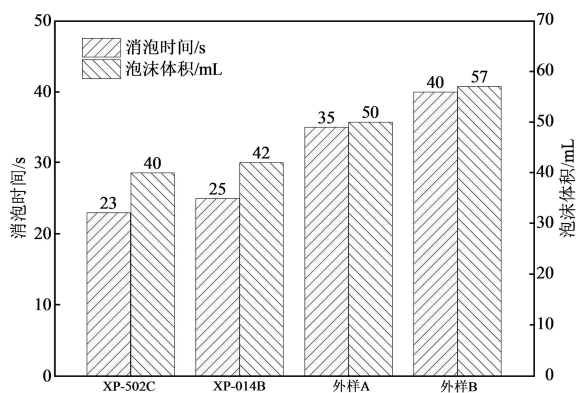


图 7 不同消泡剂消抑泡性能对比^[48]

传统消泡剂的制备过程中需加入乳化剂以降低表面张力,由于乳化剂本身也具有表面活性,因此,乳化剂的引入会对消泡效果产生不利影响^[49]。近年来,在涂料行业中又发展出分子级消泡剂,其广义化学结构见图 8。该消泡剂本质上是一种非离子型表面活性剂,具有较低的表面张力和临界胶束浓度,可通过与泡沫气液界面的吸附,取代一些具有稳泡作用的表面活性剂。与传统具有线型疏水基团的常规表面活性剂相比,由于分子级消泡剂结构中具有支链疏水基团,其在气液界面的填充效率更低。取代部分具有稳泡作用的表面活性剂后,泡沫液膜表面活性剂浓度降低,导致泡沫液膜粘度降低,液膜液体排出速率提高,进而在分子水平上打破泡沫,具有泡沫对抗性^[50-51]。由于其本身具有一定的自乳化作用,实际应用时无需再添加乳化剂,不会出现因乳化剂而造成的缩孔问题。Air Products 公司的乙炔二醇类分子级消泡剂是兼具润湿性的消泡剂产品,其品种 Surfynol® MD20 是基于 Gemini 表面活性剂技术的液体产品,具有 100% 活性,不含有机硅,能消除微泡。且其贮藏性强,对温度、pH 值(1~13)稳定,易添加,可降低其他添加剂的用量,并使涂层表面缺陷尽可能减少,可用于纸张等涂料的消泡^[52]。

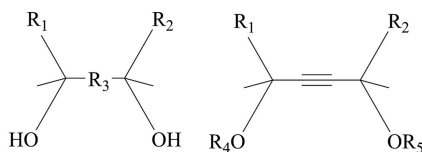


图 8 分子消泡剂广义化学结构(R_1 、 R_2 为支链烷基, R_3 为烷基, R_4 、 R_5 是改性亲水-疏水基团)

5 脱墨用消泡剂的研制与应用

近年来中国废纸回收率不断提高,由 2008 年的 39.4% 提高到 2019 年的 49%,回收总量已超过 5000 万 t,达到了目前可回收量的 90% 以上,废纸利用率保持在 70% 左右,已达到世界较高水平^[1]。废纸脱墨是废纸回收利用的关键,传统的脱墨是碱法脱墨,需要加入大量的 NaOH、 H_2O_2 、 Na_2SiO_3 以及表面活性剂等,因此会产生大量泡沫;继碱法脱墨之后,发展为中性脱墨。该脱墨过程中虽不添加 NaOH、 H_2O_2 、 Na_2SiO_3 等化学药品,但仍需使用表面活性剂。不管是碱法脱墨还是中性脱墨,均需要大量用水。为减少废水排放,往往在生产系统内继续进行白水封闭循环,而白水中残留部分表面活性剂,在白水回用过程中,由于受到机械作用,不可避免地在液面产生一些不必要的泡沫,给生产带来影响,所以需要添加合适的消泡剂以控制泡沫的生成。制浆造纸工业是消泡剂最大的消耗市场,而废纸脱墨过程使用的消泡剂量高于整个制浆造纸过程使用的消泡剂量^[53],合理选择消泡剂可极大节省废纸脱墨过程中的消泡剂使用量。

金鑫等^[54]探究了在不同加入量、温度和 pH 值条件下高碳醇类消泡剂和聚醚酯类消泡剂对不同脱墨剂消抑泡性能的影响。结果发现,高碳醇类消泡剂的消抑泡性能明显优于聚醚酯类消泡剂,且所使用消泡剂的消抑泡性能与加入量呈正相关。该实验用消泡剂的消泡性能随着温度的升高先提高后逐渐降低,而消泡剂的抑泡性能则随着温度的升高而下降。其中,高碳醇类消泡剂和聚醚酯类消泡剂分别在 70 和 50 °C 具有最优的消泡性能。考虑到消泡剂的热稳定性,在后续废纸脱墨中适宜的温度范围为 40~50 °C,该温度范围与纸厂实际温度相吻合。在不同 pH 中,相较于中性或碱性环境,两类消泡剂在酸性环境中的消抑泡性能更优,实际应用中应根据需要选择合适的使用环境。

浮选法脱墨是废纸脱墨的经典方法,其中表面活性剂对该工艺的正常运行起着重要作用。浮选脱墨需要表面活性剂通过起泡作用来吸附从废纸表面

剥离的油墨,但是表面活性剂的存在会降低纤维间结合力,导致泡沫在带走油墨的同时也会带走 8%~20% 的纤维^[55],所以,还需要具有消泡作用的表面活性剂通过控制泡沫数量来减少纤维损失。LUO 等^[56]对浮选法脱墨进行了改进,在浮选脱墨的过程中,使用乳液型有机硅消泡剂 TDA-32 消除浮选槽中因脱墨用化学品产生的泡沫,减少了纤维夹带,然后通过浮选槽顶部的喷雾装置喷射发泡剂,利用再生的泡沫层去除油墨颗粒。该方法通过单独控制发泡剂与消泡剂的添加,显著提高了浮选脱墨性能并减少了纤维损失。在旧新闻纸脱墨以及旧新闻纸与旧杂志纸混合脱墨的应用中,该方法在保持 9%ISO 白度增量的同时,其浮选过程中的纤维损失与传统的浮选工艺相比降低了约 50%。

虽然有机硅类与聚醚类消泡剂在废纸脱墨中的使用效果均不理想,但两者的合成物——聚醚改性有机硅却凭借其卓越的性能而应用于废纸脱墨。范利荣等^[57]研制出一种适用于废纸脱墨的新型聚醚改性硅油-纳米材料复合消泡剂 ZS-0601b,该消泡剂试用于某纸厂脱墨浆池,其消泡至最低点的时间仅为 98 s,而抑泡时间可达 498 s,明显优于国产聚醚类消泡剂 A、C、D 和法国产硅油类消泡剂 B(图 9)。这是因为聚醚改性硅油提高了硅油与体系的部分相容性,同时纳米级无机材料的极高化学活性为水进入硅油液滴内部提供了极性界面,可以使改性硅油均匀地分散在浆料中,从而大大改善了消泡剂的消泡效果。

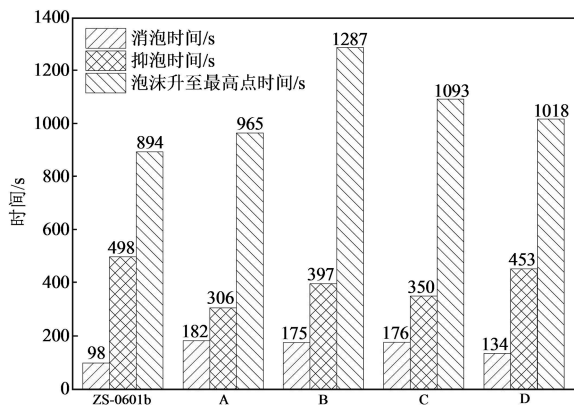


图 9 不同消泡剂在脱墨浆池中的应用^[57]

6 结论及展望

本文系统列举了适用于制浆造纸过程各工段消泡剂的研制与应用,得出以下结论:制浆过程中使用的消泡剂多为硅油类;抄纸过程中,主要使用高碳醇类、聚醚类和改性有机硅类消泡剂,其中高碳醇类消泡剂比聚醚类消泡剂更具优势;涂布用消泡剂主要为聚醚类和改性有机硅类;脱墨用消泡剂主要包括高碳醇类和有机硅类消泡剂;有机硅类和改性有机硅类消泡剂是广谱性消泡剂,在制浆造纸各工艺流程中均可使用,具有其他消泡剂无法比拟的优点。

全球造纸厂正在由酸性造纸向碱性造纸转变,而碱性造纸是在封闭水循环系统下操作,这将增加消泡剂的使用,推动消泡剂市场的发展^[53,58]。中国消泡剂行业起步晚,尚处于积累阶段,在技术和质量方面与外企之间仍存在一定差距。国内高碳醇类和聚醚类消泡剂在性能方面已与国外产品相差无几,但在有机硅类消泡剂方面仍有明显差距。国内有机硅类优势产品过少,而国外企业具有趋于完善的有机硅技术,其有机硅类产品已在国际消泡剂市场中占据最高份额。竞争激烈的国内市场会促使国内消泡剂企业摆脱对低层次优势条件的依赖,创造更高层次及更具持续性的竞争优势,创造国际化特色产品。考虑到国内消泡剂的不足之处,基于庞大的市场需求,未来中国制浆造纸行业用消泡剂的研究和应用将主要集中在以下几个方面:

(1) 重点开发新型、专用型消泡剂。多功能、高效率的复配型造纸消泡剂将逐渐取代组分结构单一、经济效益较差的低档造纸消泡剂。用量小、适用性强、能提高产品质量和设备利用率的新型高效造纸消泡剂在未来造纸消泡剂市场更具优势。不同种类消泡剂和消泡助剂之间的复配可提高消泡剂的性能,并赋予其实际生产所需的附加功能。在此基础上,扩大聚醚改性有机硅消泡剂的种类,针对制浆造纸行业不同工段泡沫特性及消泡要求,研究专用型复配消泡剂,如制浆、抄纸、造纸涂料、脱墨专用消泡剂,使不同工段具备其特色优势产品。

(2) 扩大水溶性消泡剂的应用。水溶性分散型

消泡剂与浆料体系相容性好,在制浆造纸行业的应用中不会由于沉积问题而影响产品质量,也不会由于高温强碱或硬水条件而失效,其应用效果优于油溶性和酰胺类等消泡剂,发展空间更为广阔。

(3)发展绿色环保型消泡剂。消泡剂行业应奉行国家造纸工业绿色发展理念,加强环境友好型、资源节约型消泡剂的发展。利用复配及改性技术突破矿物油类、醇类和脂肪酸类等有机消泡剂消泡效率低、专用性强和使用条件苛刻的局限,拓宽绿色环保型消泡剂在制浆造纸行业中的应用。

参考文献

- [1] China Paper Association(中国造纸协会), China Technical Association of Paper Industry(中国造纸学会). White paper on sustainable development of Chinese paper industry[J]. China Paper Newsletters(造纸信息), 2019, (3):10-19.
- [2] ZHANG L G(张利国). Introduction of defoaming mechanism, application and evaluation method of defoamer[J]. Detergent & Cosmetics(日用化学品科学), 2018, 41(2):40-44.
- [3] DANIELSM W, SEFCIK J, FRANCIS L F, et al. Reactions of a trifunctional silane coupling agent in the presence of colloidal silica sols in polar media[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 219:351-356.
- [4] EDUARDO J N, CLÁUDIO R N, PAULO S C, et al. Functionalized silica synthesized by sol-gel process[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 247:124-128.
- [5] ZHANG X Y(张新元). The defoaming mechanism and application of defoamer in paper industry[J]. Hunan Paper-making(湖南造纸), 2015, (2):32-35+40.
- [6] Global defoamers market outlook & projections to 2024: Growing demand for eco-friendly defoamers[J]. Focus on Surfactants, 2019, 2019(8):5-6.
- [7] JI X H(季兴宏). Action modes and development trends of defoamers in waterborne coatings[J]. China Coatings(中国涂料), 2018, 33(9):70-74.
- [8] JIANG B H(蒋宝衡). The research and preparation of high carbon alcohol oil-in-water antifoamer[D]. Guangzhou: South China University of Technology(华南理工大学), 2014.
- [9] ENINKE Q. Encyclopedia of chemistry technology[M]. New York:Marcel Dekker Inc, 1963:776-777.
- [10] ZHU T Y(朱天一), LI M(李茂), CHENG L(程亮), et al. Types and characteristics introduction of antifoaming agent[J]. Lubricating Oil(润滑油), 2017, 32(6):23-25.
- [11] ZHANG Y(张颖), LIN D(林丹), SUN Y T(孙玉婷). Talking about defoamers[J]. Education in Chemistry(化学教学), 2008, (11):45-47.
- [12] BAUER J, HUSING N, KICKELBICK G. Preparation of functionalized block copolymers based on a polysiloxane backbone by anionic ring-opening polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 10(40):1539-1551.
- [13] XU C T(徐春涛), JI H B(纪红兵), OU C F(欧春风). The application of organosilicone surfactant in daily chemical industry[J]. Flavour Fragrance Cosmetics(香料香精化妆品), 2016, (4):62-66.
- [14] ZHAO Y S(赵玉索). Organosilicon Defoaming Agent[J]. Zhejiang Chemical Industry(浙江化工), 2007, (3):12-14+11.
- [15] MENG L(蒙玲), GUO X Q(郭秀强). Discussion on the application of defoaming agents in papermaking process[J]. China Pulp & Paper(中国造纸), 2012, 31(11):51-55.
- [16] SHUAI L M(帅亮明). Effect of ether defoamers instead of fatty alcohol defoamers[J]. Paper and Paper Making(纸和造纸), 2012, 31(3):55.
- [17] LI S T(李世彤), ZHOU G W(周国伟), HAN J M(韩金梅). Application of high efficient compound defoamers in paper industry[J]. China Pulp & Paper(中国造纸), 2005, (11):53-55.
- [18] PUTZIENS, NUYKEN O, KUHN E. Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation-catalysis and synthesis[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(6):687-713.
- [19] GARRETT P R. Defoaming: Antifoams and mechanical methods[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2015, 20(2):81-91.
- [20] ZHANG L(张露), TANG X(唐璇), LIU M F(刘蔓飞), et al. Synthesis of polyether grafted organosilicon by microwave radiation and the defoaming performance of or-

- ganosilicon emulsion[J]. Applied Chemistry Industry (应用化工), 2016, 45(5):905-907+911.
- [21] CHEN T(陈挺), YANG B(杨彬), SHAO Z E(邵泽恩), et al. Performance evaluation and field application of polyether modified silicone defoamer[J]. Petrochemical Industry Application (石油化工应用), 2017, 36(5):90-93.
- [22] WANG Q J(王前进), ZHANG C S(张存社), XI J(习娟), et al. Progress in the fourth generation of organosilicon finishing agent [J]. Applied Chemistry Industry (应用化工), 2015, 44(11):2107-2110+2114.
- [23] HU T(胡廷), WANG C M(王超明), LU Y(陆原), et al. Study on the preparation and performance of polyether ester defoamers [J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2013, 30(2):263-266.
- [24] XIA R L(夏荣良). Research and preparation of emulsion organosilicon defoamer [J]. Zhejiang Chemical Industry (浙江化工), 2016, 47(6):21-24.
- [25] HU T(胡廷), LI X C(李新超), WANG C M(王超明), et al. Preparation of silicone emulsion defoamer and its application in Bohai oilfield[J]. Silicone Material (有机硅材料), 2015, 29(1):38-41.
- [26] LIU Z B(刘泽槟), ZHU W H(朱文浩), FU J G(付尽国), et al. Research on preparation of compounded organic silicone defoamer[J]. Applied Chemistry Industry (应用化工), 2019, 48(2):398-401+417.
- [27] LI F Q(黎方潜), TANG H(唐昊), ZHUANG K(庄柯), et al. Preparation and evaluation of polyether modified polysiloxane defoamer[J]. Applied Chemistry Industry (应用化工), 2017, 46(9):1695-1699.
- [28] WU Y M(武玉民), YU Y Q(于跃芹), LIU W(刘伟), et al. The present and developing status of defoamers in pulp and paper[J]. Detergent & Cosmetics (日用化学品科学), 1999(4):6-8.
- [29] CHAOS, VERMEIRE L, LAXEN T. Influence of kraft black liquor components on the performance of silicone foam control agents[J]. Word Pulp and Paper (国际造纸), 2010, 29(4):4-12.
- [30] LIU J H(刘军海), FENG L X(冯练享). Study on the preparation and performance of black liquor defoamer[J]. Hunan Papermaking (湖南造纸), 2008, (2):15-16, 21.
- [31] WEN X G(闻小刚), LIU G B(刘光斌), YAN H(严慧), et al. Improvement and application of silicone defoamer specialized in papermaking[J]. Paper Science & Technology(造纸科学与技术), 2012, 31(1):60-62+9.
- [32] SUN J(孙江), GUO R(郭睿), ZHAO Y Y(赵艳艳), et al. Preparation of silicone defoamer with high stability and its application in black liquor[J]. Paper Science & Technology(造纸科学与技术), 2010, 29(6):105-108.
- [33] SUN L J(孙丽君), LU X J(吕宪俊), DU F F(杜飞飞), et al. Study on cationic flotation foam and defoaming technology[J]. Modern Mining (现代矿业), 2009, 25(6):36-38.
- [34] CHEN S(陈思), SHEN X P(沈霄鹏). Preparation of silicone defoamer in black liquid of papermaking[J]. Silicone Material (有机硅材料), 2016, 30(6):451-456.
- [35] SITHOLEB, WATANABE C. Using Py-GC/MS to detect and measure silicone defoamers in pulp fibres and mill deposits[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 103:8-16.
- [36] GUTIÉRREZ A, RÍO J C. Chemical characterization of pitch deposits produced in the manufacturing of high-quality paper pulps from hemp fibers [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(13):1445-1450.
- [37] CHEN Z W(陈志文). Discussion on the application of silicon removal process in large bamboo pulp mill[J]. Xin-nanZaozhi(西南造纸), 2005, (1):16-19.
- [38] YU J L(于金龙), LI F(李凡). Differences between China and America regarding the application of antifoaming agents in wood pulping processes [J]. Paper Chemicals (造纸化学品), 2011, 23(S1):21-24.
- [39] BELOUADI C, BLUM R, LORZ R. Successful air content control:benefits to the papermaker-A chemical deaerator is described[J]. Plup and Paper Canada, 2001, 102:66.
- [40] TANG X L(唐晓磊), CAO T(曹添), XIE W(谢伟), et al. Application comparison of fatty alcohol defoamer and polyether ester defoamer in papermaking white water[J]. Paper Chemicals (造纸化学品), 2013, 25(2):35-38.
- [41] GU X M(顾秀梅), ZHUANG Y L(庄耀礼), WANG B(王保), et al. Fatty alcohol defoamers are effective in making cultural paper[J]. Paper and Paper Making (纸和造纸), 2007, (6):22-23.
- [42] JIN L Z(金立忠), WANG D J(王东劲), GAO X L(高

- 晓林). The application of a new defoamer in paper production[J]. China Pulp & Paper Industry(中华纸业), 2010, 31(20):66-68.
- [43] LIU Y(刘杨), SHAN Z(单珍), CAO T(曹添). Development of fatty alcohol emulsion defoamer[J]. China Pulp & Paper(中国造纸), 2018, 37(8):19-23.
- [44] LI S Q(李少清). The preparation of defoaming agent and study in application of papermaking water[J]. Guangdong Chemical Industry(广东化工), 2015, 42(11):1-2.
- [45] CHEN C Y(陈传勇). Application of compound defoamer in grey board paper production[J]. Heilongjiang Pulp & Paper(黑龙江造纸), 2020, 48(1):11-14.
- [46] QI W G(齐文刚), XU X(许贤), HUANG J F(黄继富). Preparation method and application of polyether modified organosilicon defoamer;CN103819630A[P]. 2014-05-28.
- [47] FU R F(傅瑞芳). Application of Auxiliaries in Coating Paper[J]. Paper Science & Technology(造纸科学与技术), 2009, 28(6):113-116.
- [48] LIU D M(刘德明). Performance evaluation on the paper coating defoamers[J]. China Pulp & Paper Industry(中华纸业), 2019, 40(2):50-52.
- [49] MCCLEMENTSD J, JAFARI S M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 251:55-79.
- [50] GALGOCI E C, CHAN S Y, YACOU B K. Innovative, Gemini-type molecular defoamer technology for improved coating aesthetics[J]. JCT Research, 2006, 3(1):77-85.
- [51] ZHANG D L(张殿龙), QÜ W S(屈文山), LI Z(李哲). Surface activity and wetting ability of acetylenic glycols base Gemini surfactants[J]. Textile Auxiliaries(印染助剂), 2016, 33(4):15-17.
- [52] ZHAO J B(赵金榜). The status and development trend of antifoaming agent for water-based coatings in China[J]. Shanghai Coatings(上海涂料), 2016, 54(6):25-28.
- [53] The global defoamer market will reach 2.77 billion dollars in 2015[J]. Word Pulp and Paper(国际造纸), 2011, 30(2):67.
- [54] JIN X(金鑫), LIU Z L(刘祝兰), CAO Y F(曹云峰). Performance of the defoamers during floatation deinking[J]. Paper Chemicals(造纸化学品), 2015, 27(5):6-12.
- [55] CHEN J X(陈嘉翔). The stability of foam during flotation deinking and the problem of taking away fibers and fillers[J]. China Pulp & Paper Industry(中华纸业), 2007, (2):31-34.
- [56] Luo Q, Deng Y, Zhu J, et al. Foam control using a foaming agent spray: a novel concept for flotation deinking of waste paper[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(15):3578-3583.
- [57] FAN L R(范利荣), HUANG S B(黄少斌), WANG X D(王旭东), et al. Application of new defoamer in deinking slurry tank[J]. Paper Science & Technology(造纸科学与技术), 2007, (3):47-48+59.
- [58] YAO X P(姚献平), CHEN G R(陈根荣). Research and progress in the field of paper chemicals[J]. Fine Chemicals(精细化工), 2013, 30(4):404-411.

柔性发热纸的研制

李红斌¹ 房桂干* 施英乔 韩善明 焦健

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所,江苏 南京,210042)

摘 要 本研究针对柔性发热纸通电加热后普遍存在的发热不均匀,易产生局部过热导致发热纸疲劳损耗的现象,开展了高均匀性碳纤维纸张制备的研究,通过调整植物纤维长度、碳纤维长度、加入分散剂等方式改善纸张匀度,使其发热均匀。研究表明:为了获得匀度相对较好的碳纤维纸,植物纤维纸浆适宜的打浆度选择 45~50°SR 区间;在碳纤维含量在 5% 时,碳纤维纸张的耐破指数不低于 $5\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,撕裂指数均大于 $8.0\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,抗张指数均大于 $60.00\text{N} \cdot \text{m}/\text{g}$;加入 4mm 碳纤维的条件下,匀度指数较大,即纸张匀度较好;当碳纤维加入量在 5% 时,并且相同电压的条件下,当碳纤维含量由 5% 增加到 10% 时,电阻值骤降,继续增加碳纤维含量,纸页的电阻值降低的趋势减缓;本文的研究成果可为碳纤维纸张寿命的评估及在实际应用提供有效的理论支撑。

关键词 柔性发热纸;碳纤维纸;纸页匀度;电学特性

0 引言

随着合成纤维技术的发展,柔性发热材料受到越来越多的关注,现在造纸技术逐渐从单一的植物纤维造纸发展到采用植物纤维与非植物纤维结合生产特定性能的纸张的新领域,非植物纤维中的碳纤维(carbon fibers,文中简称 CF)具有密度低,耐超高温,良好的导电导热性能、电磁屏蔽性好等具有诸多优异性能,与植物纤维结合制备的碳纤维纸张在众多领域得到了应用并且发挥着重要作用^[1,2,3],其中柔性发热纸以碳纤维纸最具代表性。

碳纤维发热纸是利用碳纤维与植物纤维按一定比例混合制备的一种功能型纸张^[4]。植物纤维在发热纸中起的是基本骨架作用,而碳纤维则作为导电介质分散在植物纤维骨架中,形成导电通路^[5],碳纤维纸张可以根据碳纤维加入比例不同而用于不同的领域,在碳纤维含量在 6%~30% 范围内,碳纤维纸张的电阻较大,通电后可做发热元件,其电热转换效率达 99%,较传统材料可节能 15%~30%,金属材料热传递主要是依靠自由电子完成,而碳纤维等非金属材料的热传递主要是通过分子、离子等围观粒子的热运动完成,在分子、原子和电子的振动等过

程改变时会辐射出电磁波,这也就是碳纤维纸的主要的热传导方式。且能辐射出波长在 $8 \sim 15\mu\text{m}$ 的远红外线,对人体起保健作用,并且碳纤维发热纸具有导电性、柔软加工性和重量轻等特点,可用于装饰墙板、防霉衣柜、红外杀菌、采暖地板等领域^[6],如用作采暖地板可实现地板、地暖一体化。与传统的水暖相比,可实现地暖即开即热,而且铺设维护方便,适应南方没有集中供暖设施区域的人群认同和接受^[7],具有非常广阔的应用发展空间和市场。国内外的研究表明采用碳纤维复合纸作为发热体制备柔性发热复合材料升温速度快、节能、电热转换效率高,但是,纸张中的碳纤维之间摩擦力较大从而难以分散为单根纤维^[8-10],碳纤维表面活性基团少,容易被水润湿^[11,12],碳纤维的质量分数及分散均匀性^[13-15]是影响碳纤维纸张发热性能的主要因素,故碳纤维纸张在发热均匀性和稳定性、热传导等方面仍存在有待改进完善之处。

基金项目:中国林科院林业新技术所基本科研业务费专项“碳纤维发热纸的研制 CAFYBB2017SY032”

通讯作者:房桂干, E-mail: Fangguigan@icifp.cn

作者简介:李红斌,男,博士,助理研究员,主要从事清洁高效制浆工艺技术及功能纸开发。

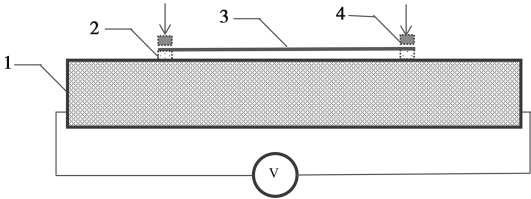
1 实验材料与方法

1.1 实验材料及仪器

原料:碳纤维:3mm、4mm、5mm、6mm,日本东丽优质高碳纤维长丝切制而成的短切无胶碳纤维,单丝直径 7.0~10 μ m,电阻率:1.0~1.3 $\Omega \cdot \text{cm}$,含碳量 $\geq 95\%$;

植物纤维:化学未漂白针叶木浆,加拿大“狮牌”,原浆打浆度 15°SR,规格尺寸 720mm×880mm。

仪器:PFI 磨,陕西科技大学机械厂;标准纸浆疏解器,PTI;标准纸页成型器,英国 MESSMER 公司;打浆度仪,四川长江造纸仪器厂;尘埃匀度仪(2D LAB and F/SENSOR,法国 TECHPAP 公司);福禄克 Ti100 热成像仪;福禄克 17B 高精度万用表;GDWS/SS-50 恒温恒湿试验箱;自制碳纤维纸加热装置一套,如图 1 所示。



1-基座,2-铜电极,3-纸样,4 木块

图 1 自制碳纤维纸加热装置示意图

1.2 实验方法

(1) 打浆度对碳纤维纸张强度性能及匀度的影响。化学未漂白针叶木浆以 10%的浓度在 PFI 磨中打浆,打成 7 种打浆度的纸浆备用。

(2)碳纤维(CF)含量及长度对纸张导电性能及强度性能的影响。将不同用量不同长度的 CF 与针叶木浆在标准疏解器中,疏解 15000 转后进行抄片,对碳纤维纸进行强度性能及匀度进行测试。

(3)纸张匀度的测定。匀度的检测标准按照 TECHPAP 公司标准,纸样恒温恒湿处理按照 GB/T10739—2002 对碳纤维纸样进行匀度分析。

(4)电学性能的测定。碳纤维纸裁成 13.0cm×6.5cm 大小的纸样,放入恒温恒湿试验箱设定温度 25%±1%,湿度 50%RH±2%RH,时间 3 小时。将待测纸样从恒温恒湿试验箱中取出,夹入自制加热装

置上,测定纸张电阻,然后通电加热使用福禄克热成像仪测定其表面温度,同时测定待测区域电压。

2 结果与讨论

2.1 打浆度对碳纤维纸张物理性能的影响

2.1.1 打浆度对碳纤维纸张匀度的影响

碳纤维与植物纤维混合抄造碳纤维纸张过程中,两种纤维分别起到不同的作用,如图 2 所示,碳纤维在纸张中无序地分散在植物纤维中,并相互搭接在一起,形成一个导电网络,而植物纤维则是作为碳纤维的纸张的粘合剂形成纸张的基本框架,碳纤维与植物纤维之间的作用力主要是由于碳纤维与植物纤维相互缠结和两种纤维表面的相互摩擦力,一方面,由于短切碳纤维本身结合强度很差,表面缺乏足够的活性基团,不能够形成类似植物纤维表面有效的氢键结合作用,碳纤维之间的作用力仅仅是碳纤维之间微弱的摩擦力,要使碳纤维纸在实际使用中有很好的强度性能就必须对植物纤维进行打浆使其暴露更多的羟基以发展其强度,并将短切碳纤维更加牢固的包裹在碳纤维纸张中;另一方面,植物纤维过长会在纸页抄造过程中形成絮聚,故要对植物纤维进行打浆处理,以改善碳纤维纸页匀度。

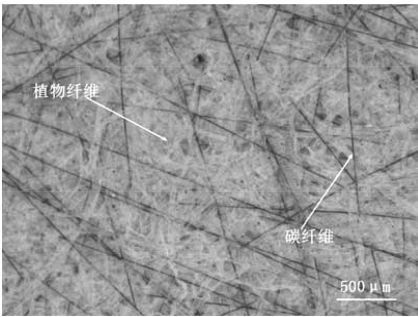


图 2 碳纤维纸张中植物纤维与碳纤维交织情况

未漂针叶木浆经 PFI 磨打浆至不同打浆度后,加入短切碳纤维混合均匀后,抄造成纸页,并测定纸页匀度指数,表 1 列出了测定结果。

从表 1 的结果可以看出,随着纸浆打浆度从 15°SR 提高至 50°SR 的过程中,匀度指数出现上升的现象,说明纸浆经过打浆后植物纤维长度逐渐变短,利于纤维均匀分散,当纸浆打浆度达到 50°SR 时,纸页匀度指数为 48.27,说明在此打浆度条件下

纸页匀度达到最佳;打浆度从 50°SR 提高至 84°SR 的过程中,纸页匀度指数不断降低,这说明随着打浆度的增加纸页匀度逐渐变差,主要是由于随着纸浆打浆度的提高,纸浆滤水性能变差,纸浆脱水时间增

加,这就为纤维重新絮聚提供了机会,从而导致纸页匀度变差,故本实验中的植物纤维打浆度最终选择 50°SR。

表 1 不同打浆度条件下纸匀度指数

打浆度,°SR	15	25	30	40	50	55	75	80	84
匀度指数	45.67	46.57	47.81	47.91	48.27	46.83	46.54	45.89	44.21

注:CF 长度 4mm,纸页定量 40g/m²

2.1.2 打浆度对碳纤维纸张强度性能的影响

从图 3 中可以看出,随着纸浆打浆度的提高,纤维分丝帚化逐渐变好,在形成纸页时,纸浆纤维结合较好,形成的纸页较为致密,表现出逐渐降低的松厚

度。当纸浆打浆度达到 55°SR 后,纸页松厚度变化趋势变得平缓,说明再提高纸浆打浆度纤维分丝帚化程度差异变小,纸页松厚度并不会再有明显变化。

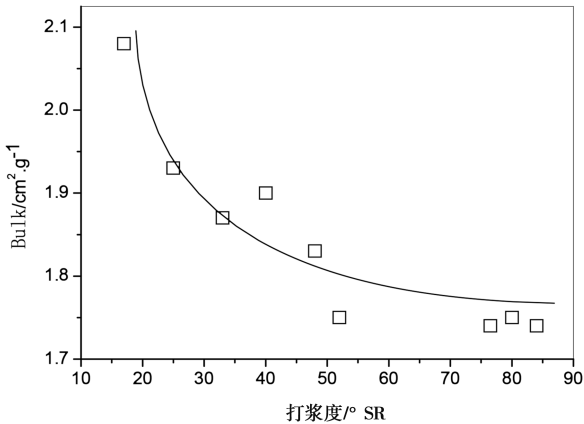


图 3 纸浆 打浆度与纸页松厚度的关系

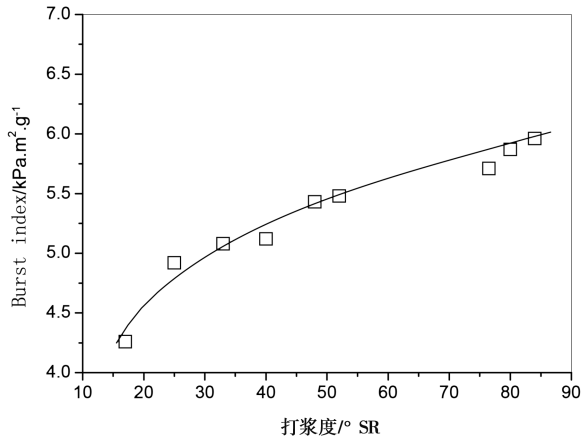


图 5 纸浆打浆度与耐破指数的关系

由图 4 中可以看出,随着纸浆打浆度的提高,纸页撕裂指数呈现逐渐下降的趋势,这主要是由于纸浆纤维平均长度降低,而纸页的纤维平均长度直接影响纸页撕裂指数,随着纸浆打浆度提高,纤维平均长度变短,则纸页撕裂指数逐渐变低。

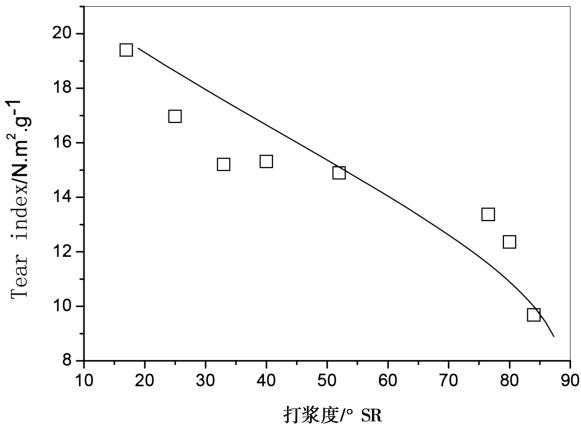


图 4 纸浆打浆度与撕裂指数的关系

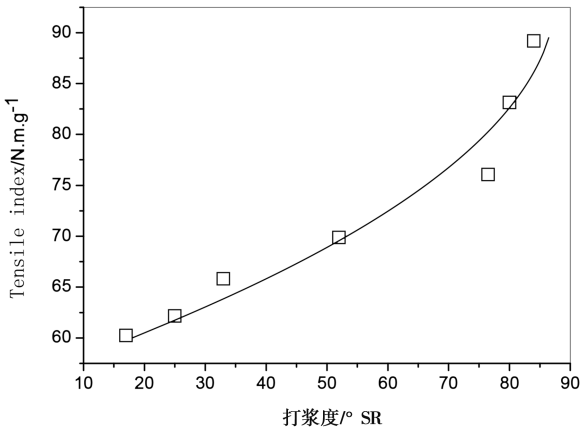


图 6 纸浆打浆度与抗张强度的关系

由图 5 图 6 中可以看出,随着纸浆打浆度的增加,纸浆纤维分丝帚化现象加剧,暴露出更多的羟基,这就促进了纤维间的氢键结合,纤维的结合力不断上升,表现为纸页耐破指数和抗张指数逐渐上升。

2.2 碳纤维含量及长度对纸页物理性能的影响

本实验中选用打浆度为 50°SR 的纸浆,考察碳纤维的含量及长度对成纸物理指标的影响。实验结果如图 7 至图 10 所示。

由图 7 至图 10 的结果看出,随着纸页中碳纤维含量的增加,纸页松厚度逐渐增加,主要是由于碳纤维属于刚性纤维,随着含量的增加,纸页的厚度也随之逐渐增加;由于碳纤维本身结合强度较弱,随着碳

纤维含量增加,导致纸张结合强度降低,最终表现为纸张耐破强度和抗张强度是逐渐降低,在碳纤维含量 5.0%条件下,耐破指数大于 $5.0\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,撕裂指数均大于 $8.0\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,裂断长均在 6.0km 以上,故本实验碳纤维适宜的含量选择为 5.0%;在相同的实验条件下,纸页中加入 4mm 的碳纤维均能表现出较为优异的强度性能,故本实验中的碳纤维长度选择 4mm。

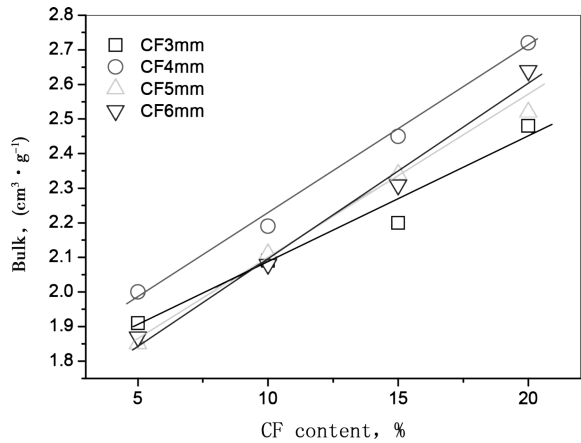


图 7 CF 含量及长度与松厚度的关系

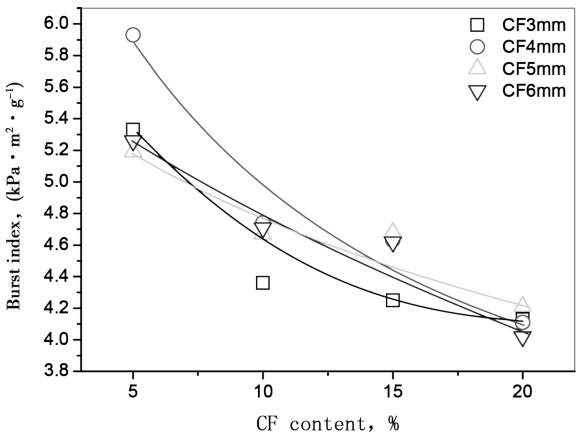


图 8 CF 含量及长度与耐破度的关系

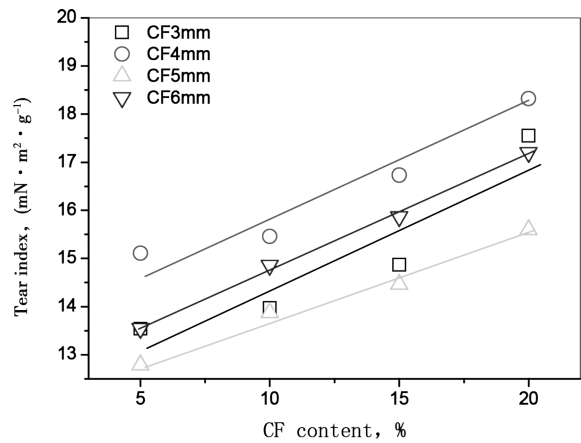


图 9 CF 含量及长度与撕裂度的关系

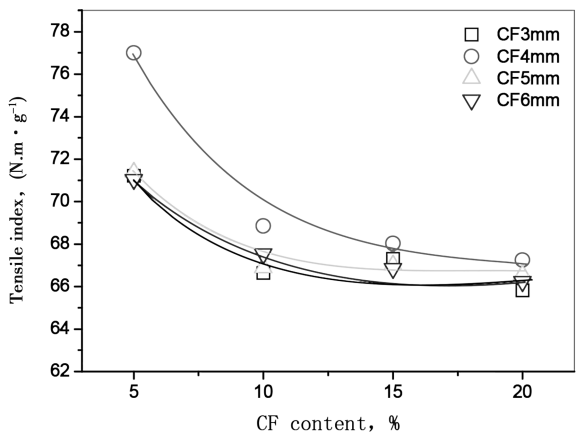


图 10 CF 含量及长度与抗张强度的关系

注:碳纤维长度 3mm、4mm、5mm、6mm,定量 $40\text{g}/\text{m}^2$ 。

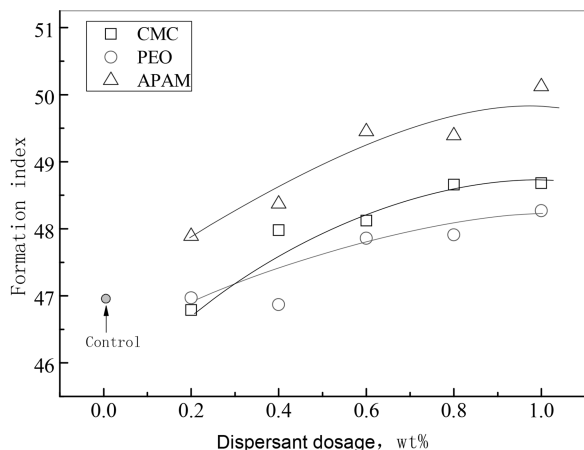
2.3 分散剂对纸页匀度的影响

纤维在纸页中如果分散不均匀就会造成碳纤维纸张局部电阻过高或者过低,使得纸张发热不均匀,因此,碳纤维与植物纤维在水中均匀分散成为制备碳纤维纸的关键。由于碳纤维表面带有负电荷,并且,根据造纸分散剂的分散原理,本研究将选取聚氧化乙烯(PEO)、阴离子聚丙烯酰胺(APAM)、羧甲基纤维素钠(CMC)作为本研究的分散剂,并对碳纤维

纸匀度进行检测,分析分散剂对纤维分散效果的影响,最终为优化碳纤维纸成纸性能提供指导依据。

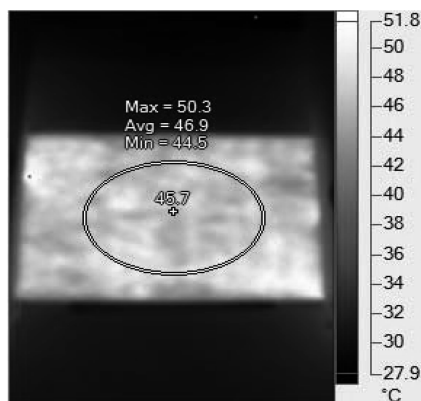
图 11 为不同用量碳纤维含量与碳纤维纸张匀度指数关系,从图 11 可以看出,与对照样相比,加入三种分散剂对纸页匀度均有所改善,从匀度改善效果来看,APAM 对纸页匀度的改善效果更为显著,当 APAM 用量从 0.2% 增加至 1.0%,纸张匀度指数逐渐增加,当用量 0.6% 后匀度指数变化趋势变缓和,说明加入 APAM 分散剂后,增加了碳纤维表面的负

电荷,从而增加了碳纤维之间以及与植物纤维之间的排斥力,使得碳纤维在纸浆抄造过程中分散性得到一定的改善。三种分散剂相比,加入 0.6% 的 APAM 分散剂后纸张匀度较其他两种分散剂都要好,能够较明显的改善纸张匀度。故本研究最终选取阴离子聚丙烯酰胺(APAM)作为分散剂。



注:CF 含量:5.0wt%, 纸张定量 40g/m²

图 11 分散剂用量与匀度指数的关系



注:CF 含量:5.0wt%, 纸张定量 40g/m², APAM 用量 0.6wt%

图 12 自制碳纤纸张热成像图

图 12 是加入 0.6%APAM 分散剂制备的碳纤维纸张热成像的结果,从图 12 中可以看到,该碳纤维纸张温度分布均匀,在所选区域内最高温度为 50.4℃,最低温度 44.5℃,温差不超过 5.9℃,可见,在加入分散剂后,碳纤维纸张匀度指数得到了明显的改善,并且,纸张电热性能也得到了改善。

2.4 碳纤维纸张电学性能的研究

碳纤维具有优良的导电性能,这种导电性能来源于其结构中的类石墨乱层结构,影响碳纤维纸张

导电性能因素主要是选用的碳纤维本身的电阻率以及碳纤维的含量,此外,碳纤维的长度及碳纤维纸张的加工工艺,也都会影响碳纤维纸张的导电性能^[16]。作为复合材料的碳纤维纸张导电机理包括导电通路的形成和通路形成后的室温导电机理两方面。研究发现^[17,18],当导电材料的含量增加到某一临界值时,碳纤维的电阻率会出现急剧下降的现象,这一现象被认为是由于纸页中的碳纤维形成大量导电通路引起的,如图 13 所示。

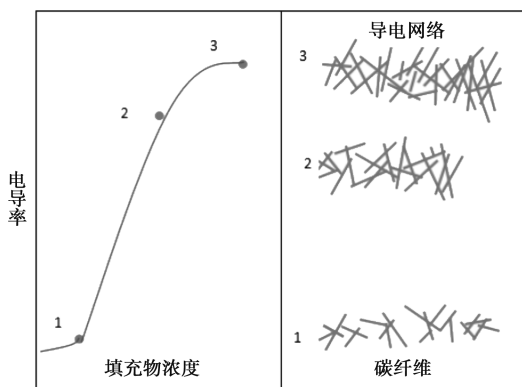


图 13 碳纤维填充导电复合材料现象及导电网络的形成

图 14、图 15 是碳纤维纸热成像情况,由图中可以看出某市售碳纤维纸通电后,纸页热成像温度分布不均匀,热成像图中画面较暗的区域温度相对较低,最低温度 32.7℃,明亮区域温度相对较高,最高温度 47.2℃;而本实验自制碳纤维纸温度分布相对均匀,高低温区域温差相对较小,最低温差 5.4℃。故碳纤维纸张成纸均匀度对电学性能的影响是非常显著的。本实验选用 4 种用量及 4 种长度的短切碳纤维与经打浆处理的针叶木化学浆混合制备的碳纤维纸,考察碳纤维含量及长度对成纸电热性能的影响。

图 16 是碳纤维长度和含量与碳纤维纸张电学性能指标的关系,从图 16-a 中可以看出,随着纸页中碳纤维含量的增加,碳纤维纸张电阻值出现降低的现象,当碳纤维含量由 5%增加到 10%时,电阻值骤降,以加入 4mm 碳纤维为例,碳纤维含量在 5%时,纸页电阻值为 167.45Ω,碳纤维含量增加至 10%时,电阻值降低至 45.45Ω,电阻值降低了 72.9%,这就与前面所述导电机理中提到的理论相吻合,当导电材料的含量增加到某一临界值时,碳纤维的电阻

率会出现急剧下降。当碳纤维含量继续增加,纸页的电阻值降低的趋势减缓;从图 16-b 中可以看出,在电压 20V 的条件下,随着碳纤维含量的增加,纸张表面温度呈现不断增加的趋势,当碳纤维含量达到 20%,纸页表面温度能够达到 100℃ 以上;图 16-c

中,功率密度也随着碳纤维含量的增加而不断提高,最高能达到 2000W/m² 以上;从图 16 的结果可以看到,纸页中加入不同长度的碳纤维对纸页的电学性能,包括电阻、功率密度、纸页表面温度影响不显著。

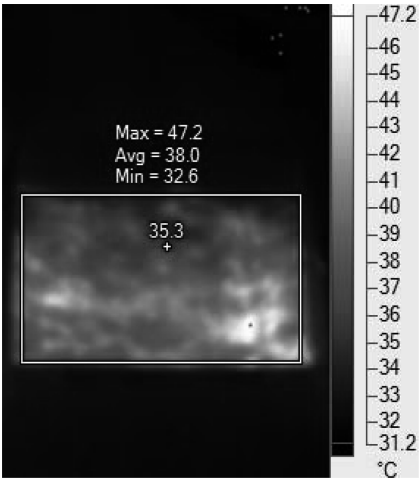


图 14 某商品碳纤维纸热成像图片

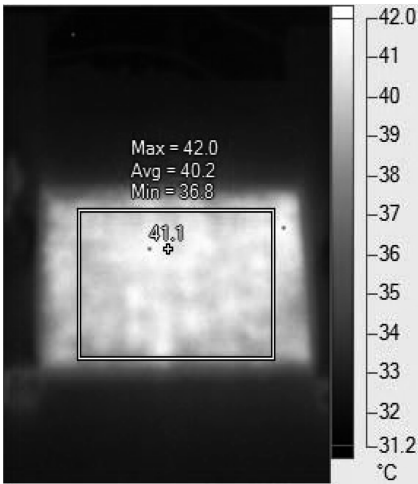


图 15 本实验自制碳纤维纸热成像图片

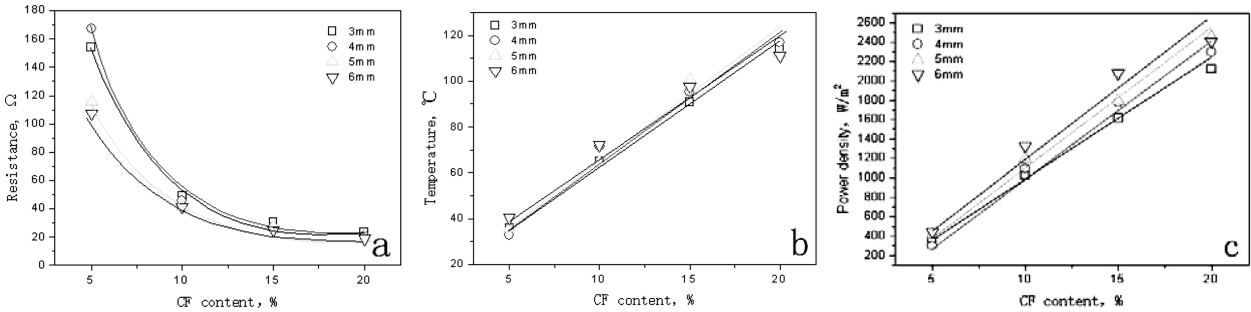


图 16 碳纤维含量及长度与纸张电学性能的关系

3 结论

3.1 碳纤维纸张经过打浆处理工艺,能够获得优异的纸浆强度以及纸页匀度,本实验中植物纤维打浆度最终选择 48°SR 较为适宜。

3.2 碳纤维纸张中加入 5%碳纤维,纸页能够获得较好的物理强度指标,耐破指数高于 5kPa · m²/g,撕裂指数均大于 8.0mN · m²/g,抗张指数均大于 60.00N · m/g。

3.3 在相同的实验条件下,纸页中加入 4mm 的碳纤维均能表现出较为优异的强度性能,并且纸页匀度指数较大,即纸张匀度较好,故本实验中的碳纤维长度选择 4mm。

3.4 加入 0.6%用量阴离子聚丙烯酰胺 APAM 分散剂后,相比较聚氧化乙烯(PEO)和羧甲基纤维素钠(CMC)这两种分散剂效果都要好,能够较明显的改善纸张匀度。

3.5 在相同电压的条件下,当碳纤维含量由 5%增加到 10%时,电阻值骤降,继续增加碳纤维含量,纸页的电阻值降低的趋势减缓;纸页中加入不同长度的碳纤维对纸页的电学性能,包括电阻、功率密度、纸页表面温度影响不显著。

参考文献

[1]CHEN Congjie,DENG Lihui,WU Qil. Research Progress on M icrostructures of Carbon Fibers. Materials Review, 2014, 28(23):21-25.

- 陈淙洁, 邓李慧, 吴琪琳. 碳纤维微观结构研究进展. 材料导报, 2014, 28(23): 21-25.
- [2] Chand S. Review carbon fibers for composites[J]. J Mater Sci, 2000, 35(6): 1303.
- [3] Minus M, Kumar S. The processing properties and structure of carbon fibers[J]. JOM, 2005, 57(2): 52.
- [4] BAO Yong-jie, LIANG Shan-qing, WNG Yan-wei, HUANG Cheng-jian, SUN Long-xiang. The Electrothermal Properties of Carbon-fiber Wood Electric Heating Composite Floor[J]. Journal of Bamboo Research, 2018, 37(2): 43-48.
- 包永洁, 梁善庆, 王艳伟, 等. 碳纤维木质电热复合地板电热性能研究[J]. 竹子学报, 2018, 37(2): 43-48.
- [5] LI Hong bin, FANG Gui gan, DENG Yong jun, et al. The Preparation and Formation Characterization of Carbon Fiber Paper[J]. China Pulp & Paper Industry, 2015, 36(6): 6-9.
- 李红斌, 房桂干, 邓拥军, 等. 碳纤维纸的制备及匀度的表征[J]. 中华纸业, 2015, 36(6): 6-9.
- [6] YUAN Quan ping, LIANG Shan qing, FU Feng. Electric Heating Composites Made from Carbon Fiber Paper and Fiberboard[J]. CHINA WOOD INDUSTRY, 2017, 31(4): 14-18.
- 袁全平, 梁善庆, 傅峰. 碳纤维电热功能复合纤维板的制备工艺[J]. 木材工业, 2017, 31(4): 14-18.
- [7] ZHOU Zhao bing, ZHU Zhao long, XUE Hong, et al. Electrothermal Performance of Built-in Heating Parquet[J]. JOURNAL OF NORTHEAST FORESTRY UNIVERSITY, 2018, 46(2): 53-58.
- 周兆兵, 朱兆龙, 薛宏, 等. 内置式发热实木复合地板的电热性能[J]. 东北林业大学学报, 2018, 46(2): 53-58.
- [8] WANG Qi Fen. Study on the structure and forming process of polyacrylonitrile fiber [D]. Ji Nan: Shandong university 2010.
- 王启芬. 聚丙烯腈纤维结构及其形成过程的研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [9] Bacon R, Tang M. Carbonization of cellulose fibers - II. Physical property study[J]. Carbon, 1964, 2(3): 221.
- [10] Hobson RJ, Windle A H. Crystalline structure of atactic polyacrylonitrile [J]. Macromolecules, 1993, 26(25): 6903.
- [11] Wang Song, Chen Zhaohui, Li W ei. The Comparison of Surface State and Interface between Composites of Different Carbon Fibers[J]. RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING, 2007, 36(A01): 608.
- 王松, 陈朝辉, 李伟. 不同碳纤维表柔性态及其复合材料界面对比 [J]. 稀有金属材料与工程. 2007, 36(A01): 608.
- [12] SHI Feng hui, DAI Zhi shuang, ZHANG Bao yan. Characterization of Surface Properties of Carbon Properties of Carbon Fibers and Interfacial Fibers Reinforced Matrix Composites [J]. JOURNAL OF AERONAUTICAL MATERIALS, 2010, 30(3): 43.
- 石峰晖, 代志双, 张宝艳. 碳纤维表面性质分析及其对复合材料界面性能的影响[J]. 航空材料学报, 2010, 30(3): 43.
- [13] He Fu. Carbon fiber and its application technology [M]. BeiJing: Chemical industry press, 2004.
- 贺福. 碳纤维及其应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [14] ZHANG Mei Yun, ZHONG Lin Xin, PENG Xin Wen. A study on dispersing properties of carbon fibers in the process of carbon fiber shielding paper[J]. China Paper, 2008, (6): 10-13.
- 张美云, 钟林新, 彭新文. 碳纤维屏蔽纸制造过程中纤维分散性能的研究[J]. 中华纸业, 2008, (6): 10-13.
- [15] ZHANG Wang xi. Polyacrylonitrile - based carbon fiber [M]. Shang Hai: Donghua university press. 2005.
- 张旺玺. 聚丙烯腈基碳纤维 [M]. 上海: 东华大学出版社. 2005.
- [16] SHI Yun zhou. Preparation and Application of Carbon Fiber Composite Conductive Papers [D]. shanghai: DONGHUA UNIVERSITY MATERIAL SCIENCE, 2014.
- 施云舟. 碳纤维复合发热纸的制备与应用 [D]. 上海: 东华大学材料学, 2014.
- [17] LIU Dong, WANG Jun. Research and Application of Carbon Fiber Conductive Composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2011, (6): 18-20.
- 刘东, 王钧. 碳纤维导电复合材料的研究与应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2011, (6): 18-20.
- [18] Sohi N J S, Bhadra S, Khastgir D. The effect of different carbon fillers on the electrical conductivity of ethylene vinyl acetate copolymer-based composites and the applicability of different conductivity models [J]. Carbon, 2011, 49(4): 1349-1361.

打浆酶预处理阔叶木浆性能研究

庄思杰^{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.江南大学纺织科学与工程学院造纸研究室,江苏 无锡,214122)

摘 要 本文采用打浆酶预处理阔叶木浆,并研究酶用量、处理时间等因素对打浆能耗及纸张性能的影响。结果表明:经打浆酶预处理后的阔叶木浆打浆能耗降低 17.2%,抗张指数提高 17.5%,撕裂指数提高 19.8%,耐破指数提高 16.7%。打浆酶显著提高相同磨浆转数下的打浆度,降低打浆能耗,提高了成纸性能。

关键词 打浆酶;阔叶木浆;打浆能耗;纸张性能

近些年,随着人们对自然资源的有效利用和环境保护意识的不断增强,利用化学药剂制浆或漂白带来的环境污染问题受到了前所未有的关注。随着生物技术不断地研究应用,制浆造纸领域对于生物酶的应用不断增多,生物制浆、生物漂白、生物打浆、废水处理及生物脱墨等技术均有了不同程度的发展。生物酶技术的引进促进了这一目标的实现,利用纤维素酶等生物酶代替其他化学品,在造纸行业中具有很大的优势^[1]。

纤维素酶及半纤维素酶都可以单组份或复合成打浆酶,用来降解纤维细胞壁中的纤维素及半纤维素,使细胞壁变得松弛,打浆时可以加速细胞壁的破碎,使纤维细化帚化,进而使纤维间结合点增多,强度增大。近年来,打浆酶在工业化生产中的应用在澳大利亚、欧美等国家取得了较大的进展。打浆酶预处理相比于传统打浆相比优势主要从三方面总结:减少导管分子的含量,扩展阔叶材的应用范围,改善了纸张的松厚度与柔软度,有利于降低纸张克重,提高纸张抗张强度,减少生产中断纸次数;改善设备与操作性能:降低打浆时间,减少打浆设备的磨损与维护,助剂、增强剂使用减少,降低毛毯堵塞几率,使纸机的运行速度加快,应用方便安全;降低生产成本,减少打浆能耗,节省长纤维的使用量,成纸灰分的提高降低了助留剂增强剂的使用量。

Kim 等人^[2]研究了打浆酶对研磨法制备微纤维

化纤维素作为纸页增强剂的影响,对阔叶树漂白硫酸盐浆进行了内切葡聚糖酶预处理。用瓦利打浆获得 100 mLCSF 浆仅需 20 min,用非酶处理的制浆需 45 min,证明了酶打浆可以大大降低瓦利打浆的机械能和 MFC 的研磨所需的机械能。焦东等人^[3]在双胶纸的生产线中使用打浆酶预处理,有效地促进了纤维细胞壁分离以及浆料中长纤维的配比;在控制纸张具有相同的物理强度时,打浆能耗可下降 40~50kWh/t 浆。同时提高了灰分的保留,相同灰分条件下,成纸厚度有所提高。危志斌等人^[4]则专门研究了用复合打浆酶来提高针叶木浆纸张强度,通过对不同种类的酶进行复配,对比耐破指数、抗张指数和耐折度等物理性能评价不同酶的效果,所选酶均对成纸强度有不同程度的提高。目前的研究大多选用的是复杂的多样酶体系,而不是单一的酶组分,在唐艳的研究中也发现含有微量的纤维素酶活的木聚糖酶 Unifeet-100 能更有效地提升漂白硫酸盐竹浆的打浆度,并改善纸浆的物理性能。同时,还说明了酶解作用主要是发生在纤维素的无定形区以及半纤维素存在的区域^[5]。使用生物酶预处理浆料的工序不同,酶发挥的作用也不同,在打浆之前进行酶

作者简介:庄思杰,男,硕士生。

联系人:龙柱,男,教授,博士生导师,E-mail:longzhu@jiangnan.edu.cn。

处理,酶会对纤维的细胞壁作用,将纤维降解成微细纤维,以此提高纸浆强度性能;在打浆之后,酶会对微细纤维进行处理,进而提高浆料滤水性能。通过两段酶处理,打浆可以新产生纤维表面,改善浆料的力学性能和滤水性能^[6]。国内外研究者对于利用生物酶对浆料改性进行了许多的研究,但因实验过程中采用的浆料种类、酶的品种、处理的条件和打浆的条件不同,得到的结论有一定的区别,这也一定程度上也限制酶在制浆及造纸的过程中的应用。

因此本文采用打浆酶处理阔叶木浆,探讨酶用量、处理时间、浆浓、PH 值、温度对阔叶木浆打浆度及成纸性能影响,使打浆能耗降低,节约成本。

1 实验

1.1 实验材料及实验设备

实验材料:漂白阔叶木化学浆板,牡丹江恒丰纸业股份有限公司;打浆酶,苏州某生物公司。

实验设备:ZQJ1-B-Ⅱ型纸样抄取器,GBJ-A 型纤维标准解离器,均为陕西科技大学机械厂;PL7-C 型平板纸样干燥器,PL26 型标准游离度测定仪,PL8-C 型油压机,均为咸阳泰斯特实验设备有限公司;SHA-Z 型数显水浴恒温振荡器,上海精其仪器有限公司;DC-KZ300C 型电脑测控抗张试验机,四川长江造纸仪器有限公司;DCP-SLX1000 型电脑测控撕裂度仪,NP-ADZ 型全自动耐破强度分析仪,均为杭州轻通博科自动化技术有限公司。

1.2 实验内容

1.2.1 浆料制备及生物酶处理

(1)浆料制备:将浆板撕成小片,加水浸泡 24h。用瓦利打浆机疏解 15 分钟,用脱水机甩去水分,将甩至一定干度的漂白阔叶木化学浆撕散均匀,放入密封塑料袋中,放在冰箱平衡水分 24 小时,测量含水率备用。

(2)打浆酶对漂白阔叶木化学浆料预处理过程:称取 30g(绝干浆)漂白阔叶木化学浆于密封聚乙烯袋中,加水至 300g,封好封口,放入设好温度的水浴锅中平衡水分 30min。然后,加入稀释 1000 倍的酶溶液,对照组加入等量的水,计时,反应一定时

间。将酶处理后的浆料取出用冷水进行降温,使反应停止。用 PFI 磨浆机磨一定转数,磨好后的浆料取出以备后续测试和抄片。

1.2.2 性能检测

抄片,纸张定量为 $80\text{g}/\text{m}^2$,抗张指数按照 GB/T 12914—2008 测量;撕裂指数按照 GB/T 455—2002 测量;耐破指数按照 GB/T 454—2002 测量;游离度按照 GB/T 12660—1990 测量。

2 结果与讨论

2.1 酶用量对阔叶木浆酶预处理的影响

如图 1 所示,在不同酶用量处理阔叶木浆后,再经过 PFI 磨浆机相同转数下磨浆,浆料的打浆度有较大的差别,但总体趋势呈浆料打浆度随酶用量的增加而增加。与对照组相比,在酶用量低于 $40\text{mL}/\text{t}$ 绝干浆时,打浆性能提升效果微弱,当酶用量在 $40\sim 80\text{mL}/\text{t}$ 绝干浆时,阔叶木浆打浆度随酶用量的增加而显著提升。但是,当酶用量超过 $80\text{mL}/\text{t}$ 绝干浆时,酶用量的增加对打浆性能的改善较小,这可能是酶用量与底物接触反应的位点已经达到饱和。

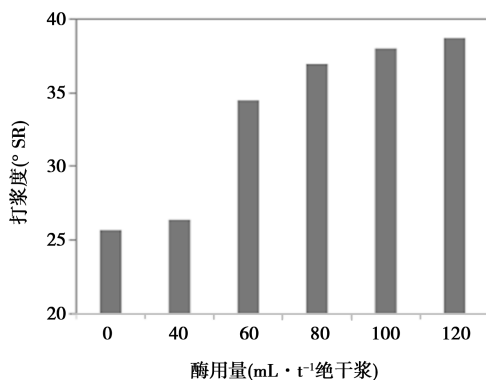


图 1 不同酶用量预处理对浆料打浆度的影响

由图 2 可知,打浆酶用量对纸浆成纸性能有一定影响。当酶用量在 $0\sim 100\text{mL}/\text{t}$ 绝干浆时,阔叶木浆的抗张、撕裂和耐破指数都随着酶用量的增加而提升,而当酶添加量超过 $100\text{mL}/\text{t}$ 绝干浆时,抗张和撕裂指数都略有降低,而耐破指数在达到 $80\text{mL}/\text{t}$ 绝干浆之后变化不大。这说明在恰当的工艺条件下,使用打浆酶对阔叶浆进行酶促打浆在提高打浆度的同时,还可以有效提高纸浆的物理性能,使纸张的强

度有一定的提升。酶用量过高也会造成一定的反作用,这可能是因为过量的酶与长纤维反应,使部分长纤维被裂解。综合打浆度与物理性能两个指标,最佳的酶添加量为 80mL/t 绝干浆。

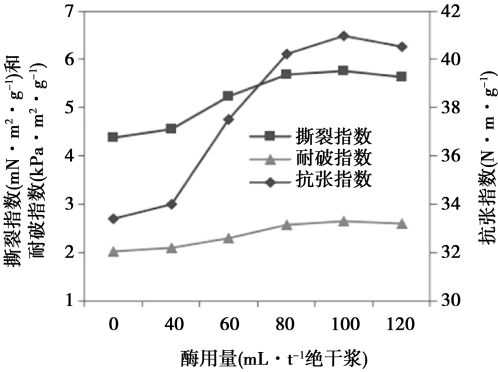


图 2 不同酶用量对浆料成纸性能的影响

2.2 处理时间对阔叶木浆酶预处理的影响

反应时间不同会使处理效果有很明显的差异,如图 3 所示,在加酶反应后的 0~60min,经过磨浆,阔叶木浆的打浆度提升与处理时间的增加近乎成正比,而当反应时间大于 60min 时,继续延长反应时间对于浆料打浆度的提升效果不明显。这说明,在反应初期,酶与底物还未充分接触,反应时间太短不利于酶与纤维的充分作用,反应时间太长对于结果没有太大改善,可能是因为随着反应的进行,酶的活性在降低,酶与底物的反应效率较慢。

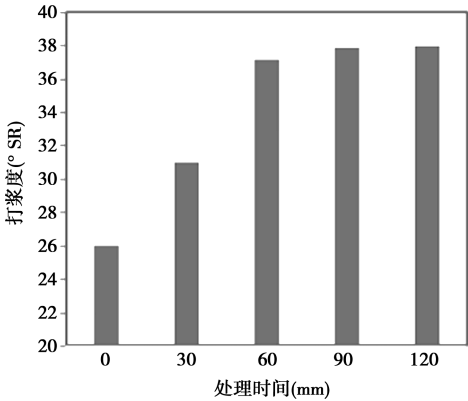


图 3 处理时间对浆料打浆度的影响

从图 4 可知,三种物理性能均是先上升然后趋于平缓,与打浆度的变化趋势相接近。在 0~60min,抗张、撕裂和耐破指数都逐渐提高。这主要是因为随着打浆度的不断增加,纤维吸水润胀及细纤维化程度的增加,增大了纤维比表面积,同时游离的羟基变多,纤维之间氢键的数目增多,结合力得到提升,

因而纸张强度提高。

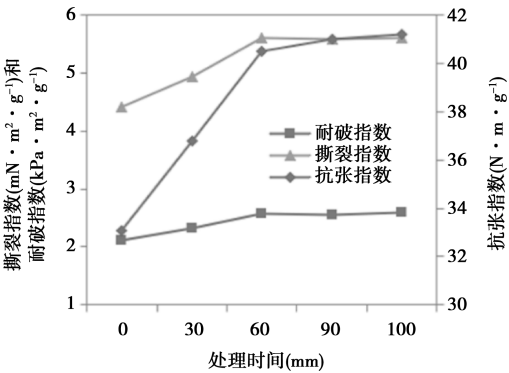


图 4 处理时间对浆料成纸性能的影响

2.3 处理浆浓对阔叶木浆酶预处理的影响

从图 5 可以看到,随浆料浓度的不断增加,打浆酶处理后阔叶木浆经过磨浆,其打浆度随着浆料浓度的增加而下降,其下降的幅度大于上升的幅度,在浆浓为 10% 时,打浆度达到最大值。在浓度超过 10% 后,打浆度急剧下降的原因可能是浆料浓度过高,大部分水被浆料吸收,纤维吸水润胀,自由水极少,酶分子在浆料中的自由扩散受到阻碍,不能均匀分散,不能很好的同纤维结合反应,效率降低,反应不够充分,效果不明显。

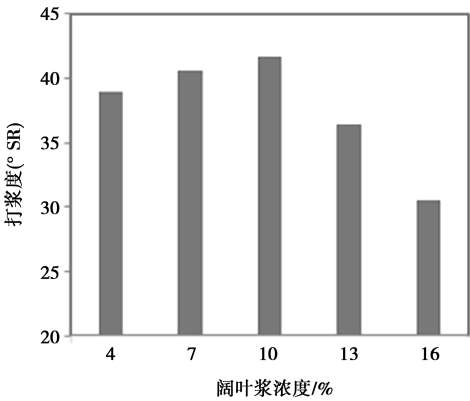


图 5 处理浆浓对浆料打浆度的影响

图 6 反映的是不同的浆料浓度下,经过打浆酶处理后的成纸物理性能有何差异。从图中可以看出,随着浆料浓度的不断增加,纸浆的耐破、抗张和撕裂指数都是先上升然后再下降,在 10% 的浆料浓度下各个强度指标都达到峰值。这主要是因为 10% 的浆浓下,酶与纤维的作用点充分结合,刚好达到了饱和,纤维很好的吸水润胀,再经过打浆促进纤维的细纤维化,表层羟基增多,增加了纤维与纤维之间的结合点,氢键增多,结合力增强。此外,纤维的

润胀程度高,降低打浆时机械力对纤维的横向切断,让单根的纤维强度得到提升,抗张和撕裂指数提高。综合打浆度以及物理强度,打浆酶处理漂白阔叶浆的浓度在 10%最为合适。

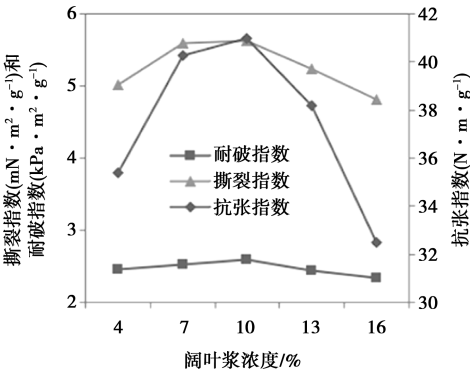


图 6 处理浆浓对浆料成纸性能的影响

2.4 处理 PH 值对阔叶木浆酶预处理的影响

从图 7 可以看出,pH 值对于阔叶木浆打浆度的影响为先上升后下降的趋势,pH 值为 6.5~7.5 时打浆度提升最大,说明此时酶的活性较高,而酸性和碱性条件下都不利于酶促反应.这说明这种打浆酶的最适 pH 范围为接近中性的条件。

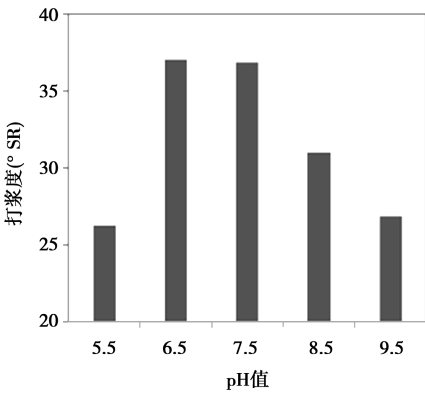


图 7 处理 pH 值对浆料打浆度的影响

从图 8 中可以看出,pH 值对阔叶木浆的耐破、撕裂和抗张指数在 pH 值低于 6.5 和高于 7.5 时都急剧下降,而在 6.5 至 7.5 之间达到峰值,这说明 6.5~7.5 之间酶的活性最高,而离开了最适 pH 值的范围,都不利于酶的作用的发挥。因此在对浆料进行酶预处理时 pH 值的控制至关重要,否则不仅达不到预期的效果,还会增加生产成本,造成损失。

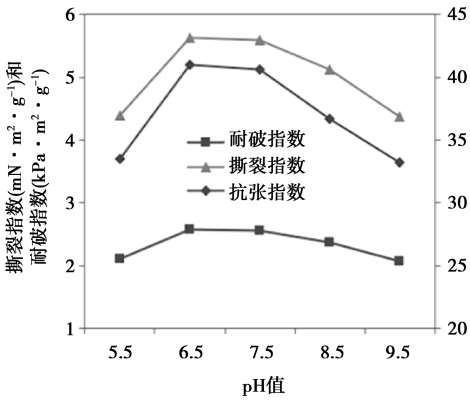


图 8 处理 pH 值对浆料成纸性能的影响

2.5 处理温度对阔叶木浆酶预处理的影响

由图 9 可以看出,在温度低于 55℃ 时,温度不断地提高时,浆料同转数磨浆后的打浆度也不断增加,而温度大于 55℃ 时,打浆度则不断减小。这是因为酶的活性受温度的影响很大,当温度较低或较高时,都会抑制酶的活性,从而降低酶与底物的反应效率。由此可知,此打浆酶的最适的反应温度是 55℃,在这个温度下,打浆酶可以较好的与纤维反应,得到理想的处理效果。

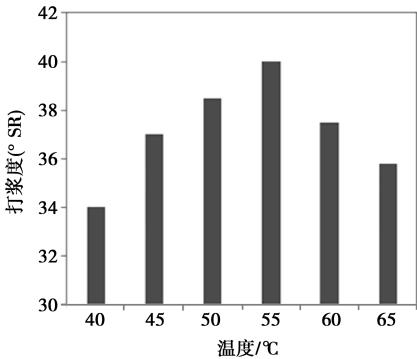


图 9 处理温度对浆料打浆度的影响

温度对于打浆酶预处理阔叶浆后的纸张强度影响如图 10 所示,抗张指数和撕裂指数均是先上升后再下降,而耐破指数相对平缓。当温度在 55℃ 时,三种性能指标都较好.这与打浆度的改善效果呈现一致的趋势,说明经过酶处理之后,既可以提高纸浆的打浆性能,降低打浆时能量能耗,又可以一定程度上改善纸浆的物理强度。

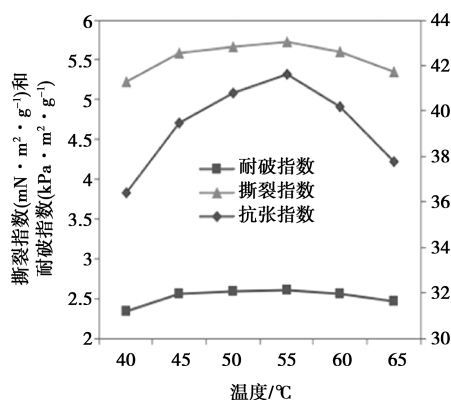


图 10 处理温度对浆料成纸性能的影响

3 结论

打浆酶预处理阔叶浆改善打浆性能的最佳工艺条件为: 温度 55℃, pH 值 6.5 ~ 7.5, 处理时间 60min, 酶用量 80mL/t 绝干浆。经过打浆酶处理后与对照组在磨浆 10000r 之后相比较, 酶促打浆效果可

以提高 5°SR 左右, 打浆能耗降低 17.2%。

参考文献

- [1] 涂启梁, 付时雨, 詹怀宇. 纤维素酶和半纤维素酶在制浆造纸业中的应用[J]. 西南造纸, 2006, 35(3): 27.
- [2] Kim KJ, Lee J M, Ahn E B, et al. Effect of enzyme beating on grinding method for microfibrillated cellulose preparation as a paper strength enhancer[J]. Cellulose, 2017, 24: 3503-3511.
- [3] 焦东, 张琴, 陈坤亭. 打浆酶在造纸过程中应用实践[J]. 造纸科学与技术, 2011(6): 98-101.
- [4] 危志斌, 胡关键, 孔祥辉, 等. 针叶木浆采用复合打浆酶提高纸张强度[J]. 纸和造纸, 2011, 30(9): 61-63.
- [5] 唐艳. 用酶改性纤维提高竹浆打浆性能的研究[D]. 广西大学, 2009.
- [6] 崔立. 纤维素酶对纸浆打浆和滤水性能的影响[J]. Paper and Biomaterials, 2013(6): 33-36.

· 消息 ·

国家林业和草原局局长关志鸥、江苏省副省长潘贤掌一行 来南京林业大学考察调研

4月6日上午, 国家林业和草原局局长关志鸥、江苏省副省长潘贤掌一行来南京林业大学考察。国家林业和草原局科技司司长郝育军, 江苏省人民政府副秘书长吴永宏, 中国林业科学研究院分党组书记叶智, 中国林业科学研究院院长刘世荣, 江苏省林业局局长沈建辉等随同考察。校领导蒋建清、王浩、张金池、勇强陪同调研。

在校期间, 关志鸥、潘贤掌一行先后参观了南京林业大学校史馆、林木遗传与基因工程重点开放性实验室、生物化工研究所实验室、木质纤维素功能材料国际联合实验室、院士及特聘教授实验室等, 对该校近年来改革发展取得的办学成绩, 以及服务国家生态文明建设和林草事业高质量发展的办学实践给予充分肯定。

在林木遗传与基因工程重点开放性实验室, 关志鸥、潘贤掌饶有兴趣地听取了科研人员关于生物技术在林木遗传育种中应用的介绍, 并不时就林木基因组研究、良种选育关键技术、品质改良和遗传转化等问题, 与科研人员进行互动交流。在林产化学与材料国际创新高地, 关志鸥、潘贤掌分别听取了生物化工研究所实验室和木质纤维素功能材料国际联合实验室负责人的介绍, 对该校提出的“源于农林、回归农林”的科研理念, 以及“广聚天下英才而用之”的创新举措高度赞赏。关志鸥指出, 南林大学学术底蕴深厚, 学术实力强劲, 要继续当好国内林业高校的“领头羊”和“排头兵”, 以一流学科建设为引领, 面向世界科技前沿和林草事业现代化实践, 加强原创性引领性科技攻关, 为林草现代化建设提供高端的科技人才与成果支撑。潘贤掌希望, 学校要进一步精准对接国家重大战略需求, 通过产学研结合加快集成转化富民实用技术, 不断提高服务国家大局的能力, 为建设“强富美高”新江苏贡献更多“南林智慧”。

碱性亚硫酸盐-硫脲水溶液高温处理对竹材纤维化学组分含量以及酶解性能的影响

周少敏 翟睿*

(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)

摘 要 本论文利用碱性亚硫酸盐-硫脲水溶液在高温条件下处理竹材纤维以考察该体系对纤维化学组分含量(含相应的脱除率)以及纤维酶解性能的影响规律,通过单因素试验探究最佳工艺条件。结果表明,在亚硫酸钠计用碱量15%、处理温度120℃、处理时间50min(浸渍时间15min,纤维浓度20%)的条件下,该体系的处理效果最佳。在上述条件下,与氢氧化钠-硫脲水溶液的效果相比,碱性亚硫酸盐-硫脲水溶液对纤维化学组分的脱除率低,但酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加约12.8%。

关键词 碱性亚硫酸盐-硫脲水溶液;高温;竹材;纤维化学组分含量;酶解性能

随着社会的发展,利用包括生物酒精在内的可再生清洁能源^[1]替代煤、石油等不可再生资源是实现绿色、可持续发展以及环保要求的有效途径。由于具有生长周期短以及产量大等优势,目前学者们多以农业废弃物(如稻秆、麦秆)或竹材^[2-4]作为制备生物酒精的主要原料,在制备绿色燃料的同时减少纤维原料的浪费^[5]并减轻环境污染,这对中国这样一个农业大国具有十分重要的意义。

利用上述原料制备生物酒精包括原料预处理(如物理法、化学法)、预处理后原料的生物酶解、酶解液中葡萄糖的发酵(葡萄糖发酵制生物酒精的效率远高于木糖、阿拉伯糖、甘露糖或半乳糖)和产物纯化等步骤^[6],其中原料预处理是最关键的工序,而相关研究业已表明,碱法化学预处理的效果最佳^[7]。

氢氧化钠-硫脲水溶液是在低温条件下溶解纤维素纤维以制备可降解纤维素基材料的绿色溶剂^[8]。经前期探索,该体系在高温条件下可有效改善农业废弃物纤维的酶解性能,但由于碱性过强的缘故,葡聚糖在预处理过程中的降解比例偏高,这会导致处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖的绝对含量的显著减少^[9]。经文献查阅,在相同用碱量的条件下,碱性亚硫酸盐(亚硫酸钠和氢氧化钠)体系的碱性弱于氢氧化钠水溶液,同时利用该方法改善

纤维酶解性能这一方向的应用鲜有报道;在碱性亚硫酸盐法处理过程中,氢氧化钠可使木质素碎解为小分子而降解^[10],亚硫酸钠可使木质素磺化进而增加其亲水性并促进溶出^[11],且木聚糖可在碱性条件下发生剥皮或水解反应而被大量脱除^[12],而木质素和木聚糖可阻碍葡聚糖酶解^[13,14]的进行,即这两种组分的脱除利于纤维酶解性能的改善,此外葡聚糖在弱碱性条件下不会出现显著降解^[15]。鉴于上述分析,笔者在本论文中碱性亚硫酸盐-硫脲水溶液替代氢氧化钠-硫脲水溶液并用该复合体系在高温条件下处理竹材纤维以考察其对纤维化学组分含量、组分脱除率以及纤维酶解性能的影响规律,用单因素试验探究最佳工艺条件,并和氢氧化钠-硫脲水溶液的效果相对比,考察碱性亚硫酸盐-硫脲水溶液的实际效果。

1 实验

1.1 实验原料和药品

取足量慈竹竹秆并切成长4cm、宽3cm、厚5mm

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。

的竹片,用95℃的热水浸泡洗涤5h以除去其中的灰尘、竹屑以及部分杂细胞等杂质,完成后利用离心脱水机将湿竹片浓缩至20%的纤维浓度,随后用盘磨机(型号KRK-2500 II,磨盘直径305mm,磨盘转速3000r/min,喂料螺旋转速120r/min、磨浆时间60s)将其磨解为粗浆并在全部收集后经缝筛充分筛选(缝宽0.1mm,缝长50mm)得到细浆(平均宽度0.5mm,平均长度约1.5mm),将细浆离心脱水并搓散成细粒状,室温风干(所得风干纤维在本论文中简称“原纤维”)后密封保存以便于水分的平衡,完成后测定原纤维的固含量备用。

按7.5:2.5:5:85的质量比^[16,17]将亚硫酸钠、氢氧化钠、硫脲和去离子水混合均匀并在充分搅拌后配制成水溶液,完成后室温静置保存以便于浓度的稳定。

用pH=4.8的醋酸-醋酸钠缓冲溶液分别溶解纤维素酶、木聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶并测定各自的酶活,随后按1:1.2:1的酶活比^[18]将上述三种酶溶液混合均匀并用同样的缓冲液将其调至20 FPU/mL的酶活(纤维素酶的酶活计),完成后于4℃的条件下密封保存。

1.2 实验方法

1.2.1 原纤维的组分含量分析

取适量原纤维,用粉碎机粉碎完全并用孔筛充分筛选以收集介于40目至60目之间的纤维粉末,将所得粉末置于棕色磨口瓶中并在摇匀后于避光环境下密封静置48h以便于水分的平衡,完成后按标准方法检测其中有机抽提物(苯-乙醇抽提物,含量测定参照国标GB/T 10741—2008)、灰分(含量测定参照国标GB/T 742—2008)和木质素(酸不溶和酸溶木质素含量测定分别参照国标GB/T 747—2003和GB/T 10337—2008,将酸不溶木质素含量和酸溶木质素含量相加得到总木质素含量)的百分含量,完成后量取检测木质素含量时所得抽滤液的体积并在取适量后用氢氧化钠适度中和,完成后用高效液相色谱检测其中葡萄糖和木糖的质量并折算成葡聚糖和木聚糖对原纤维绝干质量的百分比。

1.2.2 原纤维的碱性亚硫酸盐-尿素体系法预处理

取适量原纤维并置于耐碱蒸煮罐中,加入亚硫

酸钠-氢氧化钠-硫脲水溶液并用清水调至20%的纤维浓度,将蒸煮罐室温空转15min以便于纤维对药液的吸收(浸渍),随后调节加热功率使之以2℃/min的速率升至最高温并在该条件下保温一段时间以便于预处理的充分进行,完成后将处理后纤维用清水洗净,离心脱水后搓散成细粒状并称重,于4℃的条件下密封保存以便于水分的平衡、固含量的检测和得率的计算,完成后室温风干剩余湿纤维。

1.2.3 处理后纤维的组分含量分析

取上述风干纤维,用粉碎机粉碎完全并用孔筛充分筛选以收集介于40目至60目之间的纤维粉末并将其置于棕色磨口瓶中并在摇匀后于避光环境下密封静置48h以便于水分的平衡,完成后按同样的方法检测其中有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖的百分含量并计算相应的脱除率。

1.2.4 处理后纤维的酶解性能分析

取上述风干纤维,用粉碎机粉碎完全并用孔筛充分筛选收集大于100目的纤维粉末并将其置于棕色磨口瓶中并在摇匀后于避光环境下密封静置48h以便于水分的平衡,测定固含量后取相当于2g绝干质量的粉末并置于100mL碘量瓶中,随后按20 FPU/g底物的酶用量加入上述三种酶的混合液并用同样的缓冲液调至5%的酶解浓度,将碘量瓶封口完全后置于恒温水浴摇床中并在转速150 r/min、温度50℃的条件下振荡处理60h。完成后将酶解液于恒温沸水浴中静置10min使生物酶失活并沉淀完全,随后用G4砂芯漏斗抽滤并用热水充分洗涤滤饼以收集全部单糖,将抽滤液蒸发浓缩并用高效液相色谱检测其中葡萄糖和木糖的质量,随后折算成葡聚糖和木聚糖对原纤维绝干质量的百分比(酶解聚糖含量,即处理后纤维中被酶解的葡聚糖或木聚糖和与该纤维粉末质量相对应的原纤维的质量比)并计算葡聚糖转化率,经综合分析后确定最佳预处理工艺条件。糖含量的计算方法如下:

(1)原纤维中葡聚糖质量=检测木质素含量时所得抽滤液中葡萄糖质量 $\times 0.9$;原纤维中葡聚糖含量=原纤维中葡聚糖质量/用于木质素含量检测的原纤维的绝干质量 $\times 100\%$ 。

(2)原纤维中木聚糖质量=检测木质素含量时

所得抽滤液中木糖质量 * 0.88;原纤维中木聚糖含量 = 原纤维中木聚糖质量 / 用于木质素含量检测的原纤维的绝干质量 * 100%。

(3)处理后纤维中葡聚糖质量 = 检测处理后纤维中木质素含量时所得抽滤液中葡萄糖质量 * 0.9;处理后纤维中葡聚糖含量 = 处理后纤维中葡聚糖质量 / 用于木质素含量检测的处理后纤维的绝干质量 * 100%。

(4)处理后纤维中木聚糖质量 = 检测处理后纤维中木质素含量时所得抽滤液中木糖质量 * 0.88;处理后纤维中木聚糖含量 = 处理后纤维中木聚糖质量 / 用于木质素含量检测的处理后纤维的绝干质量 * 100%。

(5)处理后纤维中被酶解的葡聚糖质量 = 酶解时所得抽滤液中葡萄糖质量 * 0.9;处理后纤维中酶解葡聚糖含量 = 处理后纤维中被酶解的葡聚糖质量 / 和用于酶解的 2 号纤维粉末的绝干质量相对应的原纤维的绝干质量 (用于酶解的 2 号纤维粉末的绝干质量 / 得率,在本论文中,用于酶解的 2 号纤维粉末的绝干质量恒定为 2 g) * 100%。

(6)处理后纤维中被酶解的木聚糖质量 = 酶解时所得抽滤液中木糖质量 * 0.88;处理后纤维中酶解木聚糖含量 = 处理后纤维中被酶解的木聚糖质量 / 和用于酶解的 2 号纤维粉末的绝干质量相对应的原纤维的绝干质量 * 100%。

(7)葡聚糖转化率 = 处理后纤维中酶解葡聚糖含量 / 原纤维中葡聚糖含量 * 100%。

1.2.5 碱性亚硫酸盐-尿素水溶液处理效率评价

取适量原纤维,在上述最佳工艺条件下(用碱量需折算为氢氧化钠计)用氢氧化钠-硫脲水溶液处理,将所得纤维洗净、离心脱水、风干和磨粉,按同样的方法进行纤维化学组分含量检测以及酶解操作并进行糖含量分析,比较该药液和碱性亚硫酸盐-硫脲水溶液对纤维相关性能的影响情况。

2 结果与分析

2.1 原纤维的化学组分含量分析

原纤维和杨木纤维(经同等条件下的前期热处

理)的化学组分含量分析如表 1 所示:

表 1 有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖含量分析

	原纤维	杨木纤维
有机抽提物(%)	1.25	1.12
灰分(%)	1.76	0.36
木质素(%)	22.7	24.1
葡聚糖(%)	42.4	43.7
木聚糖(%)	16.8	15.5

在前期的热水浸泡洗涤以及盘磨机的热磨过程中,有机抽提物中水溶性组分和灰分中水溶性灰分得以溶出,但和相同条件处理后的杨木纤维相比,所得慈竹纤维中有机抽提物和灰分百分含量相对较高,同时这两种物质对葡聚糖的酶解起负面作用,但由于绝对含量很低的缘故,其实际影响不明显。

竹材纤维中的木质素含量低于木材原料,同时在前期热处理过程中会有部分低分子量的水溶性木质素溶出,因此原纤维中木质素的绝对含量低于初始的竹材纤维,也低于经相同条件处理后的杨木纤维,但其绝对含量和百分含量依然很高,同时木质素对葡聚糖酶解起十分显著的阻碍作用;此外非木材纤维中半纤维素含量高于木材纤维(木聚糖构成非木材原料半纤维素的主链,其质量约占半纤维素总质量的 90%~95%,而低分子量的阿拉伯聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖等组分构成侧链,且这三种物质很容易在前期热处理过程以及碱性处理过程中降解溶出,其在碱法化学处理后纤维中的含量可以忽略,因此阿拉伯聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖在原纤维中的含量未予检测),这也导致原纤维中木聚糖含量高于相同条件处理后的杨木纤维,而木聚糖同样对葡聚糖酶解起十分显著的阻碍作用,同时原纤维中葡聚糖含量适中。可以看出,原纤维的酶解性能很差,需要用化学预处理进行改善。

2.2 用碱量对纤维化学组分含量和酶解性能的影响

用碱量(亚硫酸钠计,下同)对纤维化学组分含量的影响如表 2 所示。

用碱量对纤维化学组分脱除率的影响如表 3 所示。

表 2 用碱量对纤维化学组分含量的影响

用碱量 (%)	得率 (%)	有机抽提物 (%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
13	76.1	1.03	1.44	18.9	46.6	15.8
14	74.9	0.92	1.31	17.4	47.1	14.6
15	73.5	0.79	1.16	15.8	47.7	13.3
16	71.6	0.65	1.02	14.0	48.3	11.7
17	69.4	0.47	0.87	11.7	48.9	10.0

表 3 用碱量对纤维化学组分脱除率的影响

用碱量 (%)	有机抽提物 (%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
13	37.29	37.74	36.64	16.36	28.43
14	44.87	44.25	42.59	16.80	34.91
15	53.55	51.56	48.84	17.31	41.81
16	62.77	58.50	55.84	18.44	50.14
17	73.91	65.69	64.23	19.96	58.69

随着用碱量的增加(处理温度 115℃,处理时间 60min,浸渍时间 15min,纤维浓度 20%):得率降低,有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖的脱除率增加,处理后纤维中有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的百分含量降低,但葡聚糖的百分含量增加。

用碱量越高,反应体系的碱性越强,而有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖均可以在碱性溶液中降解或溶出,且前三种物质可以实现持续性脱除(即碱性溶液可将其在纤维中的含量降至很低的程度,甚至可接近于 0),尽管碱性条件无法实现葡聚糖和木聚糖的持续性脱除,但仍可以使其发生剥皮或水解反应进而实现降解。可以看出,用碱量的增加可促进上述五种组分的溶出或降解,因此有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖的脱除率持续增加;此外随着脱除率的增加,上述组分在处理后纤维中的绝对含量(质量)持续降低,进而导致处理后纤维质量的减少以及得率的降低。

葡聚糖的化学反应活性远低于其它四种物质,在处理过程中的脱除率最低(从表 3 可以看出,有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的脱除率可达葡聚糖的 3.7 倍),因此尽管葡聚糖在处理后纤维中的绝对含量持续降低,但由于脱除率低的缘故,其百分含量不降反增,而由于脱除率高的缘故,有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖在处理后纤维中的百分含量

随着其绝对含量的降低而降低。

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 (%)	酶解葡聚糖含量 (%)	酶解木聚糖含量 (%)	葡聚糖转化率 (%)
13	25.3	7.2	59.67
14	26.7	7.6	62.97
15	28.5	7.1	67.22
16	27.9	6.4	65.80
17	27.0	5.5	63.68

随着用碱量的增加(处理温度 115℃,处理时间 60min,浸渍时间 15min,纤维浓度 20%):处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加,在用碱量高于 15%时降低;处理后纤维中酶解木聚糖含量增加,在用碱量高于 14%时降低。

由表 3 的分析可以看出,处理后纤维中有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的绝对含量随着用碱量的增加而降低,而上述物质对葡聚糖的酶解起阻碍作用(可屏蔽葡聚糖和生物酶的有效接触),即这四种组分的脱除率有利于改善葡聚糖和生物酶的接触效率,此外较低用碱量条件下葡聚糖的脱除率低,这有利于保证其在处理后纤维中的绝对含量(即可发生酶解反应的葡聚糖的质量);由于上述两项因素的协同作用,处理后纤维的生物酶解性能得到显著改善,酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加。用碱量过高时,尽管葡聚糖和生物酶的接触效率随着其它四种物质的脱除而得到持续改善,但此时葡聚糖在处理过程中脱除率的增幅变大,这会导致其在处理后纤维中绝对含量降幅的增加,且此时葡聚糖的损失率给予其酶解性能的负面影响大于上述四种组分的脱除所给予的正面影响,因此较高用碱量条件下处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率降低。

有机抽提物、灰分和木质素的脱除不仅可以改善葡聚糖和生物酶的可及度,也可以改善木聚糖和生物酶的可及度,同时较低用碱量条件下木聚糖的脱除率较低(利于保证其在处理后纤维中的绝对含量),因此此时处理后纤维中酶解木聚糖含量增加。用碱量过高时,由于损失率给予酶解性能的负面影

响大于有机抽提物、灰分和木质素的脱除所给予的正面影响的缘故,处理后纤维中酶解木聚糖含量降低。

由于处理后纤维中仍含有较高比例的木聚糖,而木聚糖的存在对葡聚糖酶解不利,因此笔者在酶解过程中添加木聚糖酶以将纤维中的木聚糖降解为木糖以减少其绝对含量(混合酶溶液中木聚糖酶的催化水解作用使部分木聚糖降解为木糖导致其在处理后纤维中绝对含量的进一步降低)并以此促进葡聚糖酶解过程的进行,因此这也是葡聚糖酶解效率得到改善的原因。综合上述分析,选择 15%的用碱量作为后续研究基准。

2.3 处理温度对纤维性能的影响

处理温度对纤维化学组分含量的影响如表 5 所示:

表 5 处理温度对纤维化学组分含量的影响						
处理温度 (℃)	得率 (%)	有机抽提 物(%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
110	75.2	0.93	1.32	17.5	46.4	15.2
115	74.3	0.84	1.21	16.2	46.8	14.3
120	72.8	0.74	1.09	14.7	47.5	13.1
125	71.1	0.62	0.95	13.1	47.9	11.6
130	69.0	0.48	0.79	11.2	48.5	10.0

处理温度对纤维化学组分脱除率的影响如表 6 所示:

表 6 处理温度对纤维化学组分脱除率的影响					
处理温度 (℃)	有机抽提物 (%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
110	44.05	43.60	42.03	17.71	31.96
115	50.07	48.92	46.98	17.99	36.76
120	56.90	54.91	52.86	18.44	43.23
125	64.73	61.62	58.97	19.68	50.91
130	73.50	69.03	65.96	21.07	58.93

随着处理温度的增加(用碱量 15%,处理时间 60min,浸渍时间 15min,纤维浓度 20%):得率降低,有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖的脱除率增加,处理后纤维中有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的百分含量降低,但葡聚糖的百分含量增加。

处理温度越高,化学反应速率越大,纤维化学组分越容易脱除,因此有机抽提物、灰分、木质素、葡聚

糖和木聚糖的脱除率增加,而随着脱除率的增加,处理后纤维中上述组分的绝对含量减少,进而导致得率的降低。

由于葡聚糖的化学反应活性远低于其它四种组分的缘故,在预处理过程中该组分的脱除率最低,因此尽管其在处理后纤维中的绝对含量降低,但百分含量增加,而由于脱除率高的缘故,有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖在处理后纤维中的百分含量降低。

处理温度对纤维酶解性能的影响如表 7 所示:
表 7 处理温度对纤维酶解性能的影响

处理温度 (℃)	酶解葡聚糖含量 (%)	酶解木聚糖含量 (%)	葡聚糖转化率 (%)
110	27.0	6.5	63.68
115	28.1	6.9	66.27
120	28.9	6.6	68.16
125	28.3	6.1	66.75
130	27.5	5.4	64.86

随着处理温度的增加(用碱量 15%,处理时间 60min,浸渍时间 15min,纤维浓度 20%):处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加,在温度高于 120℃时降低;处理后纤维中酶解木聚糖含量增加,在温度高于 115℃时降低。

随着处理温度的增加,有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖这四种对葡聚糖酶解起阻碍作用的纤维化学组分的脱除率增加,在处理后纤维中的绝对含量显著降低,这利于改善葡聚糖和生物酶的接触效率,同时葡聚糖在较低温度条件下的脱除率低,这利于保证处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖的绝对含量;由于上述两项因素的协同作用,葡聚糖的酶解性能得到改善,处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加。处理温度过高时,尽管上述四种对葡聚糖酶解起阻碍作用的组分的脱除率持续增加,葡聚糖和生物酶的可及度得到持续改善,但葡聚糖脱除率的增幅变大,而此时葡聚糖损失率给予酶解性能的负面影响大于机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的脱除所给予的正面影响,因此较高温度条件下处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率降低。

有机抽提物、灰分和木质素的脱除还可以改善木聚糖和生物酶的接触效率,同时较低温度条件下木聚糖的脱除率较低(利于保证其在处理后纤维中的绝对含量),因此此时处理后纤维中酶解木聚糖含量增加。温度过高时,同样由于损失率给予酶解性能的负面影响大于有机抽提物、灰分和木质素的脱除所给予的正面影响的缘故,处理后纤维中酶解木聚糖含量降低,而处理后纤维中木聚糖绝对含量的降低以及该组分在酶解过程中由于木聚糖酶的存在而发生的催化水解对葡聚糖的酶解起促进作用。综合上述分析,选择 120℃ 的处理温度作为后续研究基准。

2.4 处理时间对纤维性能的影响

处理时间对纤维化学组分含量的影响如表 8 所示:

表 8 处理时间对纤维化学组分含量的影响						
处理时间 (min)	得率 (%)	有机抽提 物(%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
30	75.8	0.97	1.38	17.9	46.1	15.5
40	74.9	0.9	1.29	16.8	46.5	14.7
50	73.5	0.82	1.17	15.4	47.2	13.6
60	71.8	0.72	1.04	13.6	47.8	12.2
70	69.6	0.59	0.85	11.5	48.6	10.4

处理时间对纤维化学组分脱除率的影响如表 9 所示:

表 9 处理时间对纤维化学组分脱除率的影响					
处理时间 (min)	有机抽提物 (%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
30	41.18	40.57	40.23	17.59	30.07
40	46.07	45.10	44.57	17.86	34.46
50	51.78	51.14	50.14	18.18	40.50
60	58.64	57.57	56.98	19.06	47.86
70	67.15	66.39	64.74	20.22	56.91

随着处理时间的延长(用碱量 15%,处理温度 120℃,浸渍时间 15min,纤维浓度 20%):得率降低,有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖的脱除率增加,处理后纤维中有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的百分含量降低,但葡聚糖的百分含量增加。

纤维化学组分在酸性或碱性条件下的降解或溶出均需要一定的时间积累方可完成(非瞬间完成的

过程),因此保温操作不可缺失。随着保温时间(即处理时间)的延长,有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖逐渐得到脱除,组分脱除率逐渐增加,而脱除率的增加也导致上述组分在处理后纤维中绝对含量的减少以及得率的降低。

由于葡聚糖是化学反应活性最低的纤维化学组分,其在预处理过程中的脱除率最低,进而导致该组分在处理后纤维中的百分含量随着其绝对含量的降低而增加,而由于脱除率高的缘故,有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖四种纤维化学组分在处理后纤维中的百分含量随着其绝对含量的降低而降低。

处理时间对纤维酶解性能的影响如表 10 所示:

表 10 处理时间对纤维酶解性能的影响			
处理时间 (min)	酶解葡聚糖含量 (%)	酶解木聚糖含量 (%)	葡聚糖转化率 (%)
30	27.4	6.4	64.62
40	28.2	7.0	66.51
50	29.1	6.7	68.63
60	28.6	6.2	67.45
70	27.7	5.6	65.33

随着处理时间的延长(用碱量 15%,处理温度 120℃,浸渍时间 15min,纤维浓度 20%):处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加,在时间长于 50min 时降低;处理后纤维中酶解木聚糖含量增加,在时间长于 40min 时降低。

处理时间的延长有利于增加有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的脱除率并降低其在处理后纤维中的绝对含量,而这四种物质对葡聚糖的酶解起阻碍作用,即上述物质脱除率的增加利于改善葡聚糖和生物酶的可及度,同时葡聚糖在处理时间较短条件下的脱除率较低,这有助于保证处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖的绝对含量,而上述两项因素的协同作用促使了处理后纤维酶解性能的改善,因此酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加。处理时间过长时,葡聚糖在预处理过程中损失率的增幅变大,这会导致处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖的绝对含量降幅的增加,而此时葡聚糖损失率给予酶解性能的负面影响大于机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的脱除所给予的正面影响,这也导致处理后纤

维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率的降低。

有机抽提物、灰分和木质素的脱除还可以改善木聚糖和生物酶的接触效率,同时较短处理时间条件下木聚糖的脱除率同样较低,这同样利于保证可发生酶解反应的木聚糖在处理后的纤维中的绝对含量,因此此时酶解木聚糖含量增加。处理时间过长时,由于损失率给予酶解性能的负面影响大于有机抽提物、灰分和木质素的脱除所给予的正面影响的缘故,处理后纤维中酶解木聚糖含量降低,而处理后纤维中木聚糖绝对含量的降低以及该组分在酶解过程中由于木聚糖酶的存在而发生的催化水解对葡聚糖的酶解过程起促进作用。综合上述分析,选择 50min 的处理时间作为最佳工艺条件。

注:由于木聚糖对葡聚糖的酶解同样起到阻碍作用,因此需在保证葡聚糖绝对含量的基础上尽最大可能降低处理后纤维中木聚糖的绝对含量(仅降低有机抽提物、灰分和木质素的绝对含量无法达到最佳效果),同时这也是笔者将酶解木聚糖含量纳入纤维酶解性能分析中的原因(酶解木聚糖含量可以反映处理后纤维中木聚糖的含量,酶解木聚糖含量增加时,处理后纤维中木聚糖含量必偏高或不符合葡聚糖酶解性能改善的要求),即应选择酶解木聚糖含量降低时的参数取值以保证酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率的最大化。

2.5 两种预处理方式对纤维性能的影响

最佳工艺条件下,氢氧化钠-硫脲水溶液(最佳用碱量需由亚硫酸钠折算为氢氧化钠计,折算后约 9.5%)和亚硫酸钠-氢氧化钠-硫脲水溶液对纤维化学组分含量、组分脱除率以及纤维酶解性能的影响如表 11 所示。

与氢氧化钠-硫脲水溶液的处理效果相比,亚硫酸钠-氢氧化钠-硫脲水溶液的处理得率高,对纤维化学组分的脱除率低(亚硫酸钠的碱性弱于氢氧化钠,且亚硫酸钠的含量比氢氧化钠多 2 倍,因此亚硫酸钠-氢氧化钠-硫脲水溶液的碱性以及对纤维化学组分的脱除能力比氢氧化钠-硫脲水溶液弱很多),但可以保留更多的葡聚糖组分,这有利于在有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖四种组分得到有效脱除并使葡聚糖和生物酶的接触效率得到有效改善

的同时保证处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖的绝对含量,进而导致葡聚糖酶解性能的改善以及酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率的提高(低脱除率条件下,葡聚糖损失率给予酶解的负面影响小于上述四种组分的脱除给予酶解的正面影响)。

表 11 纤维化学组分含量、脱除率和酶解性能比较

	STF	ASTF
得率(%)	70.7	73.5
有机抽提物含量(%)	0.66	0.82
有机抽提物脱除率(%)	62.67	51.78
灰分含量(%)	0.95	1.17
灰分脱除率(%)	61.84	51.14
木质素含量(%)	12.9	15.4
木质素脱除率(%)	59.82	50.14
葡聚糖含量(%)	47.5	47.2
葡聚糖脱除率(%)	20.80	18.18
木聚糖含量(%)	11.4	13.6
木聚糖脱除率(%)	52.03	40.50
酶解葡聚糖含量(%)	25.8	29.1
酶解木聚糖含量(%)	6.2	6.7
葡聚糖转化率(%)	60.85	68.63

注:STF 和 ASTF 分别为原纤维在本论文中的最佳工艺条件下经氢氧化钠-硫脲水溶液和亚硫酸钠-氢氧化钠-硫脲水溶液处理后制得的纤维。

尽管氢氧化钠-硫脲水溶液对有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的脱除率高,经该体系处理后纤维中葡聚糖和生物酶的接触效率高,但该体系脱除纤维化学组分的选择性差,即预处理过程中葡聚糖也会得到更高比例的脱除,而这会降低处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖的绝对质量,同时葡聚糖损失率在高脱除率条件下给予酶解的负面影响大于上述四种组分的脱除所给予的正面影响,因此 STF 的酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率低。

由于化学反应活性以及脱除率的差异,与 ASTF 相比,STF 中有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的百分含量低,而葡聚糖的百分含量高(具体分析见 3.2)。

3 结论

1) 利用碱性亚硫酸盐-硫脲水溶液在高温条件

下处理竹材以改善其酶解性能的最佳工艺条件为:亚硫酸钠计用碱量 15%、处理温度 120℃、处理时间 50min(浸渍时间 15min,纤维浓度 20%)。

2)在上述工艺条件下,与氢氧化钠-硫脲水溶液的效果相比,碱性亚硫酸盐-硫脲水溶液对纤维化学组分的脱除率低,但酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加约 12.8%。

参考文献

- [1] Jin YC, Yang LF, Jameel H, et al. Sodium sulfite-formaldehyde pretreatment of mixed hardwoods and its effect on enzymatic hydrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 135(3):109-115.
- [2] Jiang H, Han BB, Gg JH. Enhancement in the enzymatic digestibility of hybrid poplar with poor residual hemicelluloses after Na_2SO_3 pretreatment [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 180:338-344.
- [3] Gu F, Wang XW, Jing L, et al. Effects of green liquor pretreatment on the chemical composition and enzymatic digestibility of rice straw [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149(12):375-382.
- [4] Huang CX, He J, Wang Y, et al. Associating cooking additives with sodium hydroxide to pretreat bamboo residues for improving the enzymatic saccharification and monosaccharides production [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 193:142-149.
- [5] 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.
- [6] Rajan K, Carrier DJ. Effect of dilute acid pretreatment conditions and washing on the production of inhibitors and on recovery of sugars during wheat straw enzymatic hydrolysis [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 62(352):222-227.
- [7] Jiang KK, Li LL, Long LK, et al. Comparison of alkali treatments for efficient release of p-coumaric acid and enzymatic saccharification of sorghum pith [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 207:1-10.
- [8] Ruan D, Zhang LN, Zhou JP, et al. Structure and properties of novel fibers spun from cellulose in NaOH/Thiourea aqueous solution [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(12):1105-1112.
- [9] 朱海林, 翟睿, 张学金等. 氢氧化钠-硫脲水溶液高温预处理对玉米秸秆酶解性能的影响研究. *浙江造纸*, 2020, 44(2):33-38.
- [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, 2012.
- [11] 杨淑蕙. *植物纤维化学* [M]. 中国轻工业出版社, 2008.
- [12] Zhao X, Moates GK, Wilson DR, Ghogare RJ, Coleman MJ, Waldron KW. Steam explosion pretreatment and enzymatic saccharification of duckweed (*Lemna minor*) biomass [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 72:206-215.
- [13] Meng X, Geng WH, Ren H, et al. Enhancement of enzymatic saccharification of poplar by green liquor pretreatment [J]. *BioResources*, 2014, 9(2):3236-3247.
- [14] 蒋侃侃. 马来酸预处理麦秸的研究 [D]. 南京林业大学, 2011.
- [15] 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.
- [16] Weng LH, Zhang LN, Ruan D, et al. Thermal gelation of cellulose in a NaOH/thiourea aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2004, 20(6):2086-2093.
- [17] 詹怀宇. *制浆原理与工程* [M]. 中国轻工业出版社, 2016.
- [18] 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.

生态环境标准管理办法

《生态环境标准管理办法》已于 2020 年 11 月 5 日由生态环境部部务会议审议通过,现予公布,自 2021 年 2 月 1 日起施行。

部长 黄润秋
2020 年 12 月 15 日

生态环境标准管理办法

第一章 总则

第一条 为加强生态环境标准管理工作,依据《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国标准化法》等法律法规,制定本办法。

第二条 本办法适用于生态环境标准的制定、实施、备案和评估。

第三条 本办法所称生态环境标准,是指由国务院生态环境主管部门和省级人民政府依法制定的生态环境保护工作中需要统一的各项技术要求。

第四条 生态环境标准分为国家生态环境标准和地方生态环境标准。

国家生态环境标准包括国家生态环境质量标准、国家生态环境风险管控标准、国家污染物排放标准、国家生态环境监测标准、国家生态环境基础标准和国家生态环境管理技术规范。国家生态环境标准在全国范围或者标准指定区域范围执行。

地方生态环境标准包括地方生态环境质量标准、地方生态环境风险管控标准、地方污染物排放标准和地方其他生态环境标准。地方生态环境标准在发布该标准的省、自治区、直辖市行政区域范围或者标准指定区域范围执行。

有地方生态环境质量标准、地方生态环境风险管控标准和地方污染物排放标准的地区,应当依法优先执行地方标准。

第五条 国家和地方生态环境质量标准、生态

环境风险管控标准、污染物排放标准和法律法规规定强制执行的其他生态环境标准,以强制性标准的形式发布。法律法规未规定强制执行的国家和地方生态环境标准,以推荐性标准的形式发布。

强制性生态环境标准必须执行。

推荐性生态环境标准被强制性生态环境标准或者规章、行政规范性文件引用并赋予其强制执行效力的,被引用的内容必须执行,推荐性生态环境标准本身的法律效力不变。

第六条 国务院生态环境主管部门依法制定并组织实施国家生态环境标准,评估国家生态环境标准实施情况,开展地方生态环境标准备案,指导地方生态环境标准管理工作。

省级人民政府依法制定地方生态环境质量标准、地方生态环境风险管控标准和地方污染物排放标准,并报国务院生态环境主管部门备案。机动车等移动源大气污染物排放标准由国务院生态环境主管部门统一制定。

地方各级生态环境主管部门在各自职责范围内组织实施生态环境标准。

第七条 制定生态环境标准,应当遵循合法合规、体系协调、科学可行、程序规范等原则。

制定国家生态环境标准,应当根据生态环境保护需求编制标准项目计划,组织相关事业单位、行业协会、科研机构或者高等院校等开展标准起草工作,广泛征求国家有关部门、地方政府及相关部门、行业协会、企业事业单位和公众等方面的意见,并组织专家进行审查和论证。具体工作程序与要求由国务院生态环境主管部门另行制定。

第八条 制定生态环境标准,不得增加法律法规规定之外的行政权力事项或者减少法定职责;不得设定行政许可、行政处罚、行政强制等事项,增加办理行政许可事项的条件,规定出具循环证明、重复证明、无谓证明的内容;不得违法减损公民、法人和

其他组织的合法权益或者增加其义务;不得超越职权规定应由市场调节、企业和社会自律、公民自我管理的事项;不得违法制定含有排除或者限制公平竞争内容的措施,违法干预或者影响市场主体正常生产经营活动,违法设置市场准入和退出条件等。

生态环境标准中不得规定采用特定企业的技术、产品和服务,不得出现特定企业的商标名称,不得规定采用尚在保护期内的专利技术和配方不公开的试剂,不得规定使用国家明令禁止或者淘汰使用的试剂。

第九条 生态环境标准发布时,应当留出适当的实施过渡期。

生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准等标准发布前,应当明确配套的污染防治、监测、执法等方面的指南、标准、规范及相关制定或者修改计划,以及标准宣传培训方案,确保标准有效实施。

第二章 生态环境质量标准

第十条 为保护生态环境,保障公众健康,增进民生福祉,促进经济社会可持续发展,限制环境中有害物质和因素,制定生态环境质量标准。

第十一条 生态环境质量标准包括大气环境质量标准、水环境质量标准、海洋环境质量标准、声环境质量标准、核与辐射安全基本标准。

第十二条 制定生态环境质量标准,应当反映生态环境质量特征,以生态环境基准研究成果为依据,与经济社会发展和公众生态环境质量需求相适应,科学合理确定生态环境保护目标。

第十三条 生态环境质量标准应当包括下列内容:

- (一)功能分类;
- (二)控制项目及限值规定;
- (三)监测要求;
- (四)生态环境质量评价方法;
- (五)标准实施与监督等。

第十四条 生态环境质量标准是开展生态环境质量目标管理的技术依据,由生态环境主管部门统

一组织实施。

实施大气、水、海洋、声环境质量标准,应当按照标准规定的生态环境功能类型划分功能区,明确适用的控制项目指标和控制要求,并采取措施达到生态环境质量标准的要求。

实施核与辐射安全基本标准,应当确保核与辐射的公众暴露风险可控。

第三章 生态环境风险管控标准

第十五条 为保护生态环境,保障公众健康,推进生态环境风险筛查与分类管理,维护生态环境安全,控制生态环境中的有害物质和因素,制定生态环境风险管控标准。

第十六条 生态环境风险管控标准包括土壤污染风险管控标准以及法律法规规定的其他环境风险管控标准。

第十七条 制定生态环境风险管控标准,应当根据环境污染状况、公众健康风险、生态环境风险、环境背景值和生态环境基准研究成果等因素,区分不同保护对象和用途功能,科学合理确定风险管控要求。

第十八条 生态环境风险管控标准应当包括下列内容:

- (一)功能分类;
- (二)控制项目及风险管控值规定;
- (三)监测要求;
- (四)风险管控值使用规则;
- (五)标准实施与监督等。

第十九条 生态环境风险管控标准是开展生态环境风险管理的技术依据。

实施土壤污染风险管控标准,应当按照土地用途分类管理,管控风险,实现安全利用。

第四章 污染物排放标准

第二十条 为改善生态环境质量,控制排入环境中的污染物或者其他有害因素,根据生态环境质量标准和经济、技术条件,制定污染物排放标准。

国家污染物排放标准是对全国范围内污染物排放控制的基本要求。地方污染物排放标准是地方为进一步改善生态环境质量和优化经济社会发展,对本行政区域提出的国家污染物排放标准补充规定或者更加严格的规定。

第二十一条 污染物排放标准包括大气污染物排放标准、水污染物排放标准、固体废物污染控制标准、环境噪声排放控制标准和放射性污染防治标准等。

水和大气污染物排放标准,根据适用对象分为行业型、综合型、通用型、流域(海域)或者区域型污染物排放标准。

行业型污染物排放标准适用于特定行业或者产品污染源的排放控制;综合型污染物排放标准适用于行业型污染物排放标准适用范围以外的其他行业污染源的排放控制;通用型污染物排放标准适用于跨行业通用生产工艺、设备、操作过程或者特定污染物、特定排放方式的排放控制;流域(海域)或者区域型污染物排放标准适用于特定流域(海域)或者区域范围内的污染源排放控制。

第二十二条 制定行业型或者综合型污染物排放标准,应当反映所管控行业的污染物排放特征,以行业污染防治可行技术和可接受生态环境风险为主要依据,科学合理确定污染物排放控制要求。

制定通用型污染物排放标准,应当针对所管控的通用生产工艺、设备、操作过程的污染物排放特征,或者特定污染物、特定排放方式的排放特征,以污染防治可行技术、可接受生态环境风险、感官阈值等为主要依据,科学合理确定污染物排放控制要求。

制定流域(海域)或者区域型污染物排放标准,应当围绕改善生态环境质量、防范生态环境风险、促进转型发展,在国家污染物排放标准基础上作出补充规定或者更加严格的规定。

第二十三条 污染物排放标准应当包括下列内容:

(一)适用的排放控制对象、排放方式、排放去向等情形;

(二)排放控制项目、指标、限值和监测位置等要求,以及必要的技术和管理措施要求;

(三)适用的监测技术规范、监测分析方法、核算方法及其记录要求;

(四)达标判定要求;

(五)标准实施与监督等。

第二十四条 污染物排放标准按照下列顺序执行:

(一)地方污染物排放标准优先于国家污染物排放标准;地方污染物排放标准未规定的项目,应当执行国家污染物排放标准的相关规定。

(二)同属国家污染物排放标准的,行业型污染物排放标准优先于综合型和通用型污染物排放标准;行业型或者综合型污染物排放标准未规定的项目,应当执行通用型污染物排放标准的相关规定。

(三)同属地方污染物排放标准的,流域(海域)或者区域型污染物排放标准优先于行业型污染物排放标准,行业型污染物排放标准优先于综合型和通用型污染物排放标准。流域(海域)或者区域型污染物排放标准未规定的项目,应当执行行业型或者综合型污染物排放标准的相关规定;流域(海域)或者区域型、行业型或者综合型污染物排放标准均未规定的项目,应当执行通用型污染物排放标准的相关规定。

第二十五条 污染物排放标准规定的污染物排放方式、排放限值等是判定污染物排放是否超标的技术依据。排放污染物或者其他有害因素,应当符合污染物排放标准规定的各项控制要求。

第五章 生态环境监测标准

第二十六条 为监测生态环境质量和污染物排放情况,开展达标评定和风险筛查与管控,规范布点采样、分析测试、监测仪器、卫星遥感影像质量、量值传递、质量控制、数据处理等监测技术要求,制定生态环境监测标准。

第二十七条 生态环境监测标准包括生态环境监测技术规范、生态环境监测分析方法标准、生态环境监测仪器及系统技术要求、生态环境标准样品等。

第二十八条 制定生态环境监测标准应当配套支持生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污

染物排放标准的制定和实施,以及优先控制化学品环境管理、国际履约等生态环境管理及监督执法需求,采用稳定可靠且经过验证的方法,在保证标准的科学性、合理性、普遍适用性的前提下提高便捷性,易于推广使用。

第二十九条 生态环境监测技术规范应当包括监测方案制定、布点采样、监测项目与分析方法、数据分析与报告、监测质量保证与质量控制等内容。

生态环境监测分析方法标准应当包括试剂材料、仪器与设备、样品、测定操作步骤、结果表示等内容。

生态环境监测仪器及系统技术要求应当包括测定范围、性能要求、检验方法、操作说明及校验等内容。

第三十条 制定生态环境质量标准、生态环境风险管控标准和污染物排放标准时,应当采用国务院生态环境主管部门制定的生态环境监测分析方法标准;国务院生态环境主管部门尚未制定适用的生态环境监测分析方法标准的,可以采用其他部门制定的监测分析方法标准。

对生态环境质量标准、生态环境风险管控标准和污染物排放标准实施后发布的生态环境监测分析方法标准,未明确是否适用于相关标准的,国务院生态环境主管部门可以组织开展适用性、等效性比对;通过比对的,可以用于生态环境质量标准、生态环境风险管控标准和污染物排放标准中控制项目的测定。

第三十一条 对地方生态环境质量标准、地方生态环境风险管控标准或者地方污染物排放标准中规定的控制项目,国务院生态环境主管部门尚未制定适用的国家生态环境监测分析方法标准的,可以在地方生态环境质量标准、地方生态环境风险管控标准或者地方污染物排放标准中规定相应的监测分析方法,或者采用地方生态环境监测分析方法标准。适用于该控制项目监测的国家生态环境监测分析方法标准实施后,地方生态环境监测分析方法不再执行。

第六章 生态环境基础标准

第三十二条 为统一规范生态环境标准的制订技术工作和生态环境管理工作中具有通用指导意义的技术要求,制定生态环境基础标准,包括生态环境标准制订技术导则,生态环境通用术语、图形符号、编码和代号(代码)及其相应的编制规则等。

第三十三条 制定生态环境标准制订技术导则,应当明确标准的定位、基本原则、技术路线、技术方法和要求,以及对标准文本及编制说明等材料的内容和格式要求。

第三十四条 制定生态环境通用术语、图形符号、编码和代号(代码)编制规则等,应当借鉴国际标准和国内标准的相关规定,做到准确、通用、可辨识,力求简洁易懂。

第三十五条 制定生态环境标准,应当符合相应类别生态环境标准制订技术导则的要求,采用生态环境基础标准规定的通用术语、图形符号、编码和代号(代码)编制规则等,做到标准内容衔接、体系协调、格式规范。

在生态环境保护工作中使用专业用语和名词术语,设置图形标志,对档案信息进行分类、编码等,应当采用相应的术语、图形、编码技术标准。

第七章 生态环境管理技术规范

第三十六条 为规范各类生态环境保护管理工作的技术要求,制定生态环境管理技术规范,包括大气、水、海洋、土壤、固体废物、化学品、核与辐射安全、声与振动、自然生态、应对气候变化等领域的管理技术指南、导则、规程、规范等。

第三十七条 制定生态环境管理技术规范应当有明确的生态环境管理需求,内容科学合理,针对性和可操作性强,有利于规范生态环境管理工作。

第三十八条 生态环境管理技术规范为推荐性标准,在相关领域环境管理中实施。

第八章 地方生态环境标准

第三十九条 地方生态环境质量标准、地方生态环境风险管控标准和地方污染物排放标准可以对国家相应标准中未规定的项目作出补充规定,也可以对国家相应标准中已规定的项目作出更加严格的规定。

第四十条 对本行政区域内没有国家污染物排放标准的特色产业、特有污染物,或者国家有明确要求的特定污染源或者污染物,应当补充制定地方污染物排放标准。

有下列情形之一的,应当制定比国家污染物排放标准更严格的地方污染物排放标准:

(一)产业密集、环境问题突出的;

(二)现有污染物排放标准不能满足行政区域内环境质量要求的;

(三)行政区域环境形势复杂,无法适用统一的污染物排放标准的。

国务院生态环境主管部门应当加强对地方污染物排放标准制定工作的指导。

第四十一条 制定地方流域(海域)或者区域型污染物排放标准,应当按照生态环境质量改善要求,进行合理分区,确定污染物排放控制要求,促进流域(海域)或者区域内行业优化布局、调整结构、转型升级。

第四十二条 制定地方生态环境标准,或者提前执行国家污染物排放标准中相应排放控制要求的,应当根据本行政区域生态环境质量改善需求和经济、技术条件,进行全面评估论证,并充分听取各方意见。

第四十三条 地方生态环境质量标准、地方生态环境风险管控标准和地方污染物排放标准发布后,省级人民政府或者其委托的省级生态环境主管部门应当依法报国务院生态环境主管部门备案。

第四十四条 地方生态环境质量标准、地方生态环境风险管控标准和地方污染物排放标准报国务院生态环境主管部门备案时,应当提交标准文本、编制说明、发布文件等材料。

标准编制说明应当设立专章,说明与该标准适用范围相同或者交叉的国家生态环境标准中控制要求的对比分析情况。

第四十五条 国务院生态环境主管部门收到地方生态环境标准备案材料后,予以备案,并公开相关备案信息;发现问题的,可以告知相关省级生态环境主管部门,建议按照法定程序修改。

第四十六条 依法提前实施国家机动车大气污染物排放标准中相应阶段排放限值的,应当报国务院生态环境主管部门备案。

第四十七条 新发布实施的国家生态环境质量标准、生态环境风险管控标准或者污染物排放标准规定的控制要求严于现行的地方生态环境质量标准、生态环境风险管控标准或者污染物排放标准的,地方生态环境质量标准、生态环境风险管控标准或者污染物排放标准,应当依法修订或者废止。

第九章 标准实施评估及其他规定

第四十八条 为掌握生态环境标准实际执行情况及存在的问题,提升生态环境标准科学性、系统性、适用性,标准制定机关应当根据生态环境和经济社会发展形势,结合相关科学技术进展和实际需要,组织评估生态环境标准实施情况,并根据评估结果对标准适时进行修订。

第四十九条 强制性生态环境标准应当定期开展实施情况评估,与其配套的推荐性生态环境标准实施情况可以同步开展评估。

第五十条 生态环境质量标准实施评估,应当依据生态环境基准研究进展,针对生态环境质量特征的演变,评估标准技术内容的科学合理性。

生态环境风险管控标准实施评估,应当依据环境背景值、生态环境基准和环境风险评估研究进展,针对环境风险特征的演变,评估标准风险管控要求的科学合理性。

污染物排放标准实施评估,应当关注标准实施中普遍反映的问题,重点评估标准规定内容的执行情况,论证污染控制项目、排放限值等设置的合理性,分析标准实施的生态环境效益、经济成本、达标

技术和达标率,开展影响标准实施的制约因素分析并提出解决建议。

生态环境监测标准和生态环境管理技术规范的实施评估,应当结合标准使用过程中反馈的问题、建议和相关技术手段的发展,重点评估标准规定内容的适用性和科学性,以及与生态环境质量标准、生态环境风险管控标准和污染物排放标准的协调性。

第五十一条 生态环境标准由其制定机关委托的出版机构出版、发行,依法公开。省级以上人民政府生态环境主管部门应当在其网站上公布相关的生态环境标准,供公众免费查阅、下载。

第五十二条 生态环境标准由其制定机关负责解释,标准解释与标准正文具有同等效力。相关技

术单位可以受标准制定机关委托,对标准内容提供技术咨询。

第十章 附则

第五十三条 本办法由国务院生态环境主管部门负责解释。

第五十四条 本办法自 2021 年 2 月 1 日起施行。《环境标准管理办法》(国家环境保护总局令第 3 号)和《地方环境质量和污染物排放标准备案管理办法》(环境保护部令第 9 号)同时废止。

(来源:网络)

(上接第 42 页)

关工作,加强水资源节约集约利用、水污染防治、水生态保护、污水资源化利用、相关环境基础设施建设的统筹,形成工作合力,协调解决相关重大问题。

(十九)强化监督管理。督促有关方面严格实行区域流域用水总量和强度双控制度,强化水资源管理考核和取用水管理,确保《国家节水行动方案》落到实处。严格监督实施再生水纳入水资源统一配置的要求。严格自备井管理,限期依法关闭未经批准和公共供水管网覆盖范围内的自备井。健全污水资源化水质全过程监测体系,强化污水处理达标排放监管,逐步建立覆盖污水资源化全过程的风险防控预警体系,确保污水资源化安全利用。

(二十)加大宣传力度。结合世界水日、中国水周、全国城市节水宣传周等主题宣传活动,采取多种形式广泛深入开展宣传工作,加强科普教育,提高公众对污水资源化利用的认知度和认可度,消除公众顾虑,增强使用意愿。完善公众参与机制,充分发挥舆论监管、社会监督和行业自律作用,营造全社会共同参与污水资源化利用的良好氛围。

国家发展改革委、科技部、工业和信息化部、财政部、自然资源部、生态环境部、住房城乡建设部、水利部、农业农村部、市场监管总局

2021 年 1 月 4 日

(来源:网络)

关于推进污水资源化利用的指导意见

发改环资〔2021〕13 号

各省、自治区、直辖市人民政府,国务院各部委、各直属机构:

污水资源化利用是指污水经无害化处理达到特定水质标准,作为再生水替代常规水资源,用于工业生产、市政杂用、居民生活、生态补水、农业灌溉、回灌地下水等,以及从污水中提取其他资源和能源,对优化供水结构、增加水资源供给、缓解供需矛盾和减少水污染、保障水生态安全具有重要意义。目前,我国污水资源化利用尚处于起步阶段,发展不充分,利用水平不高,与建设美丽中国的需要还存在不小差距。为加快推进污水资源化利用,促进解决水资源短缺、水环境污染、水生态损害问题,推动高质量发展、可持续发展,经国务院同意,现提出以下意见。

一、总体要求

(一)指导思想。以习近平新时代中国特色社会主义思想为指导,全面贯彻党的十九大和十九届二中、三中、四中全会、五中全会精神,深入贯彻习近平生态文明思想,践行绿水青山就是金山银山理念,坚持“节水优先、空间均衡、系统治理、两手发力”的治水思路,按照党中央、国务院决策部署,在城镇、工业和农业农村等领域系统开展污水资源化利用,以缺水地区和水环境敏感区域为重点,以城镇生活污水资源化利用为突破口,以工业利用和生态补水为主要途径,做好顶层设计,加强统筹协调,完善政策措施,强化监督管理,开展试点示范,推动我国污水资源化利用实现高质量发展。

(二)基本原则。

节水优先、统筹推进。秉持“节水即治污”的理念,坚持节水优先,强化用水总量和强度双控。将污水资源化利用作为节水开源的重要内容,再生水纳

入水资源统一配置,全面系统推进污水资源化利用工作。

因地制宜、分类施策。根据本地水资源禀赋、水环境承载力、发展需求和经济技术水平等因素分区分类开展污水资源化利用工作,实施差别化措施。科学确定目标任务,合理选择重点领域和利用途径,实行按需定供、按用定质、按质管控。

政府引导、市场驱动。强化标准约束,严格监管考核,规范市场主体行为。完善价格机制,加大财政金融激励,引导社会资本投入,充分发挥市场配置资源的决定性作用。

科技引领、试点示范。增强科技支撑,加强关键共性技术装备研发,推广普及先进适用技术工艺。开展试点示范,探索形成可复制、可推广的污水资源化利用模式。

(三)总体目标。到 2025 年,全国污水收集效能显著提升,县城及城市污水处理能力基本满足当地经济社会发展需要,水环境敏感地区污水处理基本实现提标升级;全国地级及以上缺水城市再生水利用率达到 25% 以上,京津冀地区达到 35% 以上;工业用水重复利用、畜禽粪污和渔业养殖尾水资源化利用水平显著提升;污水资源化利用政策体系 and 市场机制基本建立。到 2035 年,形成系统、安全、环保、经济的污水资源化利用格局。

二、着力推进重点领域污水资源化利用

(四)加快推动城镇生活污水资源化利用。系统分析日益增长的生产、生活和生态用水需求,以现有污水处理厂为基础,合理布局再生水利用基础设施。丰水地区结合流域水生态环境质量改善需求,科学合理确定污水处理厂排放限值,以稳定达标排

放为主,实施差别化分区提标改造和精准治污。缺水地区特别是水质型缺水地区,在确保污水稳定达标排放前提下,优先将达标排放水转化为可利用的水资源,就近回补自然水体,推进区域污水资源化循环利用。资源型缺水地区实施以需定供、分质用水,合理安排污水处理厂网布局和建设,在推广再生水用于工业生产和市政杂用的同时,严格执行国家规定水质标准,通过逐段补水的方式将再生水作为河湖湿地生态补水。具备条件的缺水地区可以采用分散式、小型化的处理回用设施,对市政管网未覆盖的住宅小区、学校、企事业单位的生活污水进行达标处理后实现就近回用。火电、石化、钢铁、有色、造纸、印染等高耗水行业项目具备使用再生水条件但未有有效利用的,要严格控制新增取水许可。

(五)积极推动工业废水资源化利用。开展企业用水审计、水效对标和节水改造,推进企业内部工业用水循环利用,提高重复利用率。推进园区内企业间用水系统集成优化,实现串联用水、分质用水、一水多用和梯级利用。完善工业企业、园区污水处理设施建设,提高运营管理水平,确保工业废水达标排放。开展工业废水再生利用水质监测评价和用水管理,推动地方和重点用水企业搭建工业废水循环利用智慧管理平台。

(六)稳妥推进农业农村污水资源化利用。积极探索符合农村实际、低成本的农村生活污水治理技术和模式。根据区域位置、人口聚集度选用分户处理、村组处理和纳入城镇污水管网等收集处理方式,推广工程和生态相结合的模块化工艺技术,推动农村生活污水就近就地资源化利用。推广种养结合、以用促治方式,采用经济适用的肥料化、能源化处理工艺技术促进畜禽粪污资源化利用,鼓励渔业养殖尾水循环利用。

三、实施污水资源化利用重点工程

(七)实施污水收集及资源化利用设施建设工程。推进城镇污水管网全覆盖,加大城镇污水收集管网建设力度,消除收集管网空白区,持续提高污水收集效能。加快推进城中村、老旧城区等区域污水

收集支线管网和出户管连接建设,补齐“毛细血管”。重点推进城镇污水管网破损修复、老旧管网更新和混接错接改造,循序推进雨污分流改造。重点流域、缺水地区和水环境敏感区结合当地水资源禀赋和水环境保护要求,实施现有污水处理设施提标升级扩能改造,根据实际需要建设污水资源化利用设施。缺水城市新建城区要因地制宜提前规划布局再生水管网,有序开展相关建设。积极推进污泥无害化资源化利用设施建设。

(八)实施区域再生水循环利用工程。推动建设污染治理、生态保护、循环利用有机结合的治理体系,在重点排污口下游、河流入湖(海)口、支流入干流处等关键节点因地制宜建设人工湿地水质净化等工程设施,对处理达标后的排水和微污染河水进一步净化改善后,纳入区域水资源调配管理体系,可用于区域内生态补水、工业生产和市政杂用。选择缺水地区积极开展区域再生水循环利用试点示范。

(九)实施工业废水循环利用工程。缺水地区将市政再生水作为园区工业生产用水的重要来源,严控新水取用量。推动工业园区与市政再生水生产运营单位合作,规划配备管网设施。选择严重缺水地区创建产城融合废水高效循环利用创新试点。有条件的工业园区统筹废水综合治理与资源化利用,建立企业间点对点用水系统,实现工业废水循环利用和分级回用。重点围绕火电、石化、钢铁、有色、造纸、印染等高耗水行业,组织开展企业内部废水利用,创建一批工业废水循环利用示范企业、园区,通过典型示范带动企业用水效率提升。

(十)实施农业农村污水以用促治工程。逐步建设完善农业污水收集处理再利用设施,处理达标后实现就近灌溉回用。以规模化畜禽养殖场为重点,探索完善运行机制,开展畜禽粪污资源化利用,促进种养结合农牧循环发展,到 2025 年全国畜禽粪污综合利用率达到 80% 以上。在长江经济带、京津冀、珠三角等有条件的地区开展渔业养殖尾水的资源化利用,以池塘养殖为重点,开展水产养殖尾水治理,实现循环利用、达标排放。

(十一)实施污水近零排放科技创新试点工程。

选择有代表性的国家高新技术产业开发区(以下简称国家高新区)开展技术综合集成与示范,研发集成低成本、高性能工业废水处理技术和装备,打造污水资源化技术、工程与服务、管理、政策等协同发力的示范样板。在长三角地区遴选电子信息、纺织印染、化工材料等国家高新区率先示范,到 2025 年建成若干国家高新区工业废水近零排放科技创新试点工程。

(十二)综合开展污水资源化利用试点示范。聚焦重点难点堵点,因地制宜开展再生水利用、污泥资源化利用、回灌地下水以及氮磷等物质提取和能量资源回收等试点示范,在黄河流域地级及以上城市建设污水资源化利用示范城市,规划建设配套基础设施,实现再生水规模化利用。选择典型地区开展再生水利用配置试点工作。通过试点示范总结成功经验,形成可复制可推广的污水资源化利用模式。创新污水资源化利用服务模式,鼓励第三方服务企业提供整体解决方案。建设资源能源标杆水厂,开展污水中能量物质回收试点。

四、健全污水资源化利用体制机制

(十三)健全法规标准。推进制定节约用水条例,鼓励污水资源化利用,实现节水开源减排。加快完善相关政策标准,将再生水纳入城市供水体系。推动制修订地方水污染物排放标准,提出差异化的污染物排放要求和管控措施。抓紧制定再生水用于生态补水的技术规范和管控要求,适时修订其他用途的污水资源化利用分级分质系列标准。制修订污水资源化利用相关装备、工程、运行等标准。

(十四)构建政策体系。制定区域再生水循环利用试点、典型地区再生水利用配置试点、工业废水循环利用、污泥无害化资源化利用、国家高新区工业废水近零排放科技创新试点等实施方案,细化工作重点和主要任务,形成污水资源化利用“1+N”政策体系。研究制定“十四五”污水资源化利用等相关规划。研究污水资源化利用统计方法与制度,建立科学统一的统计体系。完善用水总量控制指标中非常规水源利用指标考核相关规定,加大再生水等非

常规水源利用的权重,实行分类考核。完善取水许可管理制度,编制实施入河(海)排污口监督管理指导文件。

(十五)健全价格机制。建立使用者付费制度,放开再生水政府定价,由再生水供应企业和用户按照优质优价的原则自主协商定价。对于提供公共生态环境服务功能的河湖湿地生态补水、景观环境用水使用再生水的,鼓励采用政府购买服务的方式推动污水资源化利用。

(十六)完善财金政策。加大中央财政资金对污水资源化利用的投入力度。支持地方政府专项债券用于符合条件的污水资源化利用建设项目。鼓励地方设计多元化的财政性资金投入保障机制。鼓励企业采用绿色债券、资产证券化等手段,依法依规拓宽融资渠道。稳妥推进基础设施领域不动产投资信托基金试点。探索开展项目收益权、特许经营权等质押融资担保。落实现行相关税收优惠政策。

(十七)强化科技支撑。推动将污水资源化关键技术攻关纳入国家中长期科技发展规划、“十四五”生态环境科技创新专项规划,部署相关重点专项开展污水资源化科技创新。引导科研院所、高等院校、污水处理企业等组建污水资源化利用创新战略联盟,重点突破污水深度处理、污泥资源化利用共性和关键技术装备。编制污水资源化利用先进适用技术和实践案例,推广一批成熟的工艺、技术和装备。及时发布国家鼓励的工业节水工艺、技术和装备目录。

五、保障措施

(十八)加强组织协调。按照中央部署、省级统筹、市县负责的要求,推进指导意见实施。压实地方责任,各省(区、市)政府抓紧组织制定相关规划或实施方案;市县政府担负主体责任,制定计划,明确任务,确保各项工作顺利完成。国家发展改革委加强综合协调,科技部、工业和信息化部、财政部、自然资源部、生态环境部、住房城乡建设部、水利部、农业农村部、市场监管总局等部门按照职责分工做好相

(下转第 39 页)

加快构建绿色低碳循环发展经济体系

建立健全绿色低碳循环发展的经济体系是党中央、国务院作出的重大战略决策,是促进生态文明建设、构建现代化经济体系和实现高质量发展的必由之路。近日,国务院印发了《关于加快建立健全绿色低碳循环发展经济体系的指导意见》(以下简称《意见》),这是我国加快推进经济发展方式转型的纲领性文件,是激励各地加快落实新发展理念的重要举措,对“十四五”时期加快推进生态文明建设、落实碳达峰碳中和目标、2035 年建成美丽中国和基本实现社会主义现代化具有重要意义。

一、绿色低碳循环发展是我国经济转型升级的重要方向

工业革命后,人类社会生产力得到了前所未有的发展,但也带来了经济危机频发、贫富差距拉大、生态环境破坏、全球气候变暖等一系列问题。尽管一些研究给出诸如“停止增长”的解决方法,如美国学者鲍丁的“宇宙飞船经济学”、罗马俱乐部《增长的极限》提出的“零增长”对策、赫尔曼·E·戴利的“稳态经济”等,但在实践层面,发展产生的问题最终仍需在中发展解决,关键在于转变经济发展方式。在西方,国际组织、政府和学界相继提出了生态经济、可持续发展、绿色经济、低碳经济、包容性增长等概念和转型方向,并用于指导实践。尽管取得了一定成效,但总体上难言成功。

党的十九大报告提出建立健全绿色低碳循环发展的经济体系,这是我国立足于基本国情、结合国际趋势、面向第二个百年目标作出的战略选择,具有十分重要的战略意义。

从自身情况看,绿色低碳循环发展已成为社会主义新时代落实可持续发展的主要路径。自 1992 年参加联合国环境与发展大会以来,我国一直在探索适合自身国情的可持续发展道路。我国“九五计划”把可持续发展确立为国家战略;进入 21 世纪,

党和国家相继提出一系列发展理念,如“新型工业化”(2002)、“循环经济”(2003)、“两型社会”(2005)、“低碳发展”(2009)等。2012 年,党的十八大报告把“绿色发展、循环发展、低碳发展”作为生态文明建设的重要途径。2017 年,党的十九大报告正式提出建立健全绿色低碳循环发展的经济体系,这是我国进入新时代社会主义建设的战略选择。

从国际趋势看,发展低碳经济和循环经济、实现绿色复苏,已经成为世界潮流。目前国际上已实现或者已提出碳中和目标的国家有 31 个,正在酝酿提出碳中和目标的国家将近上百个,届时提出碳中和的国家将覆盖全球 75% 的 GDP、53% 的人口及 63% 的碳排放,实现迈向碳中和已成为毋庸置疑的趋势。一些国家和地区已开始相继宣布具体实施方案,如 2019 年 12 月欧盟委员会发布《欧洲绿色协议》,强调以 2050 年实现碳中和为核心战略目标,构建经济增长与资源消耗脱钩、富有竞争力的现代经济体系;2020 年 3 月欧盟发布新版循环经济行动计划,核心内容是将循环经济理念贯穿产品设计、生产、消费的全生命周期。新冠肺炎疫情爆发后,各国也在呼吁推动疫情后世界经济“绿色复苏”。

面向百年目标,构建绿色低碳循环发展的经济体系是建设现代化国家的必由之路。改革开放后,我国经济建设成就非凡,但也面临着前所未有的资源环境问题和挑战。2018 年我国以占全球 16% 左右的 GDP,消耗全球将近一半的钢铁和水泥、将近四分之一的能源,温室气体排放占比高。我国提出到 2035 年基本实现社会主义现代化、2050 年建成社会主义现代化强国的目标,届时人均 GDP 将在当前基础上翻番达到中等发达国家水平乃至更高。这种情况下,传统发展模式势必难以为继,构建绿色低碳循环发展的经济体系成为必然选择。

同时,我们也应看到,要在经济社会发展和跨越中等收入陷阱的过程中同步构建绿色低碳循环发展

的经济体系,任务的复杂性和艰巨性也是世所罕见。一方面,我们正在经历人口、资源与污染排放的峰值平台期,经济增长与资源环境的逐步脱钩将呈现漫长而反复的特征。另一方面,我国也面临经济社会的全面转型,在绿色低碳等目标 and 需求引领下,结构性变革的特征十分显著。该过程中,面临疫情后恢复、供应链重塑等挑战和传统发展方式的惯性,各地普遍存在着无从入手的难题,一系列制度政策和体制机制问题亟待解决。此背景下,发布《意见》,正是针对这些需求的切实回应。

二、构建新时代绿色低碳循环发展经济体系的顶层设计

《意见》是中国特色社会主义新时代构建绿色低碳循环发展经济体系的顶层设计文件,提出要全方位全过程推行绿色规划、绿色设计、绿色投资、绿色建设、绿色生产、绿色流通、绿色生活、绿色消费,使发展建立在高效利用资源、严格保护生态环境、有效控制温室气体排放的基础上,统筹推进高质量发展和高水平保护。总体看,《意见》围绕绿色低碳循环发展经济体系建设的顶层设计有以下特色。

第一,针对绿色低碳循环发展经济体系作出系统部署。一是推动在生产、流通、消费领域的全覆盖,在生产领域提出加快农业绿色发展、推进工业绿色升级、提高服务业绿色发展水平、发展壮大绿色环保产业和构建绿色供应链;在流通领域强调要采用现代信息技术和管理方式改造传统流通模式;在消费领域要加大政府绿色采购力度,逐步将绿色采购制度扩展至国有企业。二是推动在城市和农村的全覆盖,强调要因地制宜、尊重自然格局,根据各地资源环境承载能力、自然禀赋、功能定位等,合理确定开发边界,推动绿色城乡建设,增强城乡生态功能。三是强调从硬件到软件的全覆盖,既促进基础设施建设等硬件的绿色化,打造集约高效、经济适用、智能绿色、安全可靠的现代化基础设施体系,又对制度政策的绿色化和形成绿色价值观作出安排,提出通过法律、行政命令、财税、市场等制度和政策的绿色化,促进经济绿色繁荣。

第二,强调结构性调整、重点突破和创新引领。

在绿色低碳循环生产体系构建中,强调以绿色环保产业为重点,做好与农业、制造业、服务业和信息技术的融合,带动一二三产业绿色升级;鉴于构建绿色供应链面临较大难度,强调选择 100 家左右积极性高、社会影响大、带动作用强的企业开展先行先试。在绿色消费中,提出逐步扩大绿色采购制度的应用范围。《意见》强调创新引领,提出深入推动技术创新、模式创新、管理创新,实施绿色技术创新攻关行动,预判部署前瞻性、战略性、颠覆性科技攻关项目;提出促进形成“新商品-废弃商品-二手商品”循环流通的新型发展方式,推进垃圾分类回收和再生资源回收“两网融合”。

第三,加强绿色发展、低碳发展和循环发展的协同。绿色经济、循环经济和低碳经济本质上都是符合可持续发展理念的经济发展模式,强调人与自然的相互依存,降低资源投入,提高利用效率;强调适度消费、物质综合利用和循环利用。但由于狭义理解下的绿色、低碳、循环各自侧重点不一,三者之间仍需强调统筹协调。因此,《意见》提出将绿色化、低碳化、循环化理念,融入到资源开采、产品制造、商品流通、产品消费和废弃产品回收再生利用的整个过程,并以实现碳达峰碳中和目标为引领,积极推动能源革命,大力发展可再生能源和新能源。

三、加快构建绿色低碳循环发展经济体系的几个要点

展望中国特色社会主义现代化建设的“三步走”进程,我们要加快构建绿色、低碳、循环的可持续发展经济体系,制定并实施迈向碳达峰碳中和目标愿景的全面绿色转型路线图、时间表与优先序,筑牢相关制度基础,引领中长期政策导向,投资布局零碳未来,不断积累经验、优化和创新发展的路径。

进一步形成政府引导、央地互动、企业主体、市场调控、公众参与的发展机制。作为后发国家一项具有正外部性的发展方式转型工作,推动绿色低碳循环发展离不开政府的参与,需要建立健全正向激励和负向约束机制;要充分激发自下而上的绿色发展实践创新,挖掘地方绿色低碳循环发展的经验做法,强化交流学习和相互借鉴。要进一步加强企业

主体地位和市场调控机制,在绿色转型中充分发挥市场的导向性作用、各类市场交易机制的作用,为绿色低碳循环发展注入强大动力。同时要通过机制创新,激发公众投身绿色低碳循环发展实践的积极性和使命感,扩大社会公众参与范围,并为公众监督创造有利条件;同时增强公众的生态环保意识,提高公众践行绿色、低碳生活的主动性,自觉保护生态环境,实现知行合一。

加快形成绿色低碳循环发展的法治轨道,形成有利于全面绿色转型的法律法规、标准和政策体系。我国目前已经形成了生态环境保护法律体系,但在新的目标导向下,现行框架还存在一些短板、差距甚至空白的地方。需要面向全面绿色转型与碳达峰碳中和目标,加快推动相关法律法规的绿色化进程,统筹推进应对气候变化法、能源法、煤炭法、电力法、节能法、可再生能源法等法律法规的制修订;统筹修订清洁生产促进法、循环经济促进法,不断提高生产绿色化和资源综合利用水平;补齐污染防治立法短板,强化环境风险防控等。同时,还要统筹推动标准体系的绿色化,健全完善方法科学、实施有效、更新及时的标准制定修订工作机制,构建起体现国家和地区特色、指标水平先进、系统完整的绿色环保、节能低碳和资源循环利用标准;要按照绿色低碳循环发展的理念改造政策体系,将绿色低碳循环发展理念融入到宏观调控、市场激励、财税体制等领域的政策当中,建立长效机制。

全面完善绿色低碳循环发展的市场激励机制,加强绿色投融资机制建设。落实好《碳排放权交易管理办法》(试行),推进全国碳排放权交易市场建设,并协调好用能权交易、排污权交易等相关市场构建。通过推广绿色电力证书交易等手段,倒逼企业使用新能源、鼓励节能节电,促进资源节约和高效利

用等,为绿色低碳发展建立更高质量的正确价格信号体系。在税制结构绿色化改革框架下,通过调整环境税率及扩大征收范围,不断增加能耗高、污染重产品的消费税,降低绿色产品消费税等,增加市场主体环境保护内生动力,引导企业发展绿色技术、推行绿色生产。此外,利用低成本的政策型资金来支持中小绿色企业融资;对绿色低碳循环发展有突出作用的重大项目,优先给与资金补助、贷款贴息等政策支持。引导企业及各类社会资本广泛参与,调动各类市场主体参与绿色低碳循环发展的积极性,推动投资主体多元化。

坚持绿色低碳循环发展的对外开放和加大国际合作力度。一是加强与世界各国绿色产业、技术的对接与协作。西方主要发达国家在绿色产业发展方面积累了较多的经验和技術,是交流、引进、合作的重点。以“一带一路”沿线为代表的发展中国家与我国发展阶段类似,发展需求和条件有共同之处,在发展路径选择上容易达成共识。要加强我国绿色产品、技术、标准、模式与国外互联互通,共建全球绿色产业供应链体系、共同推动绿色产业标准的合作。二是将绿色低碳循环发展理念作为“走出去”战略的重要指导思想,提升政策沟通、设施联通、贸易畅通、资金融通、民心相通的绿色化水平。应进一步总结中国绿色发展的最佳实践,分享我国生态文明和绿色发展理念与实践,加强生态环境保护。三是把绿色低碳循环发展转化为重要的国家形象,作为对维护全球生态安全的庄严承诺,充分彰显中国作为负责任大国的使命担当,打造绿色低碳循环发展的国际示范样本。

(作者:王毅 苏利阳 中国科学院科技战略咨询研究院)

从“限塑”到“禁塑”改变了什么

本文转自《经济日报》、海南生态环境厅公众号文章

海南三亚市生态环境局开展“塑料制品废物利用”活动。吸管变成纸质的,超市购物袋变成了可降解的环保袋……今年1月1日起,我国正式实施“禁塑令”,一次性不可降解塑料制品正在远离我们的生活。在全国“禁塑令”实施前一个月,海南正式以立法形式开始实施全域“禁塑”。全域“禁塑”难度有多大?实施效果又如何?经济日报记者近日进行了调查。

“十四五”规划和2035年远景目标纲要提出,要加强塑料污染全链条防治。今年1月1日起,我国正式实施“禁塑令”。在全国“禁塑令”实施前一个月,2020年12月1日,海南正式以立法形式开始实施全域“禁塑”。

我国早在2008年6月就开始实行“限塑令”。在此之前,我国城乡居民每天买菜要用掉10亿个塑料袋,塑料袋使用量年均增速一度超过20%。“限塑令”实行之后,塑料袋使用量年均增速下降到3%以内,主要商品零售场所塑料袋使用量年均减少20万吨。塑料制品使用量在减少,但规模依然庞大,治理“白色污染”形势严峻。向“白色污染”宣战,海南于去年12月1日起全面禁止销售和使用2大类、10小类一次性不可降解塑料制品。海南为何率先实行全域“禁塑”?效果如何?

1 为何要“禁塑”

“限塑”效果未达预期,作为定位国家生态文明试验区的海南,“禁塑”势在必行。全域“禁塑”是块硬骨头。

在实施全域“禁塑”之前,海南从2008年10月就开始实施《海南经济特区限制生产运输销售储存使用一次性塑料制品规定》,全岛进入“限塑”阶段。“限塑”之初,确实取得了一定成效。根据2009年海南省人大常委会执法调研结果,超市有偿使用的

塑料袋用量减少了20%至50%,垃圾场塑料袋使用数量减少两成以上。然而“限塑”十年后,效果却并不如预期。一项数据显示,2017年海南每天一次性塑料袋的使用数量,比“限塑”规定实施前不仅没有减少,反而大幅度增加,从110万个增长到320万个。全省每年使用塑料制品约12万吨。岛内各大商超售卖的一次性塑料袋价格从0.05元至0.1元不等,消费者图省事,大量购买使用。尤其是在农贸市场,顾客还在挑菜,薄薄的塑料袋已经被摊主放到面前,免费使用。

“在‘限塑’阶段,无论是政策补贴、税收优惠、付费使用等经济杠杆,还是行政管理、行政处罚手段,效果都不理想。”海南现代管理研究院院长王毅武告诉记者,“限制”并不等同于“强制”,欠缺力度。良好的生态环境是海南最强优势和最大本钱,必须倍加珍爱、精心呵护。2018年4月,《中共中央国务院关于支持海南全面深化改革开放的指导意见》发布,确定海南的战略定位之一是“国家生态文明试验区”,提出要“全面禁止在海南生产、销售和使用一次性不可降解塑料袋、塑料餐具,加快推进快递业绿色包装应用”。

海南“禁塑”势在必行。“‘禁塑’是海南建设国家生态文明试验区的标志性项目之一,是保持一流生态环境的现实需要,也是海南作为岛屿省份保护海洋环境的必然选择。‘禁塑’涉及各行各业、千家万户,要步步为营、稳扎稳打,把各项工作做实做细做好。”海南省委书记、省人大常委会主任沈晓明说。

2 “禁塑”禁什么

海南将一次性不可降解塑料袋、餐具2大类和10小类一次性不可降解塑料制品都纳入“禁塑”范围。农历春节前,记者在海口市创新农贸市场、鹏辉商业广场等地随机采访了10余位市民,他们纷纷表

示支持和理解“禁塑”工作,认为这是利国利民的好事。在被问及“禁塑”禁些啥时,大家的答案也几乎一致:“塑料袋”。其实,海南“禁塑”禁的不单单是塑料袋。2020年,海南发布了《海南省禁止生产销售使用一次性不可降解塑料制品名录(第一批)》(以下简称《名录》),以负面清单形式明确禁止生产和销售和使用的一次性不可降解塑料制品种类,“禁塑”禁些啥,都在《名录》里。《名录》将2大类一次性不可降解塑料袋、餐具与10小类一次性不可降解塑料制品纳入“禁塑”范围,主要包括:含有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等非生物降解高分子材料的一次性膜、袋类和餐饮具类。“哪些进《名录》,哪些还不进名录,我们经过了长期反复研究,遵循先易后难、积极稳妥的原则。”参与《名录》制定的中科院理化所高级工程师、海南省降解塑料技术创新中心副主任卢波告诉记者,在农业生产中被广泛使用的农用地膜极易碎化,对生态环境破坏性很强,目前急需禁止使用,但《名录》目前还没有将其列进去,这主要是因为不同地区、不同农作物使用的地膜标准不同,这就要求替代品需要具有多样性。“目前还没有很好的地膜替代品,这属于‘禁塑’中比较难的部分,因此没有进入《名录》。”国内其他地区生产的含塑料物品,如包裹等能否进入海南?“随着海南自贸港建设,未来封关运作后,我们将有条件对进岛货物进行检测,尽量减少不可降解塑料物品进入海南岛。”海南省生态环境厅土壤处副处长公磊接受记者采访时说。“‘禁塑’不能一刀切,《名录》也非一成不变,我们每年都会对《名录》实施情况进行科学评估论证,结合经济、技术等发展情况,及时进行动态调整,以适应实际情况变化,实现分批分阶段全面禁止一次性不可降解塑料制品的政策目标。”公磊表示。

3 “禁塑”之后用啥

替代品种类形式多样,关键是应满足可循环、易回收和可生物降解要求。海南全域“禁塑”了,不少人担心“以后用啥”。“我以前都是购买一块钱100

个的小规格塑料袋,价格便宜、用着方便。”在海口市做生意的陈琼佳说,现在他还不知道该用什么代替以前使用的塑料袋。

“替代品种类形式多样,关键是要满足可循环、易回收和可生物降解的要求。”卢波告诉记者,从总体上划分,目前替代品主要有以下几种:第一类是可重复使用的,比如环保布袋、不锈钢餐具、陶瓷杯等;第二类是纸制品;第三类是生物质制品,主要由蔗渣、竹纤维、淀粉等生物质制成;第四类则是全生物降解塑料制品。卢波说,全生物降解塑料制品作为一种新兴材料,在国际上已得到一定应用。随着新型材料不断涌现,只要符合上述“可循环、易回收和可生物降解”要求的产品,都可以作为潜在替代品。不过,记者在采访中发现,上述替代品存在缺货、不耐用、价格贵等问题。“环保袋子看着很轻薄,感觉轻轻用力就会被戳破。”海口市一位外卖员告诉记者,有时候不得已会多套一个袋子。卢波解释说,与传统的一次性塑料袋相比,全生物降解塑料袋虽然看着轻薄、摸着柔软,但承重性并不差。以中袋为例,可承重6公斤左右。除了感觉不够结实耐用以外,全生物降解塑料袋价格较高,这也是“禁塑”在执行过程中的一个痛点。根据目前海南市场行情,生物降解塑料袋成本是传统塑料袋的三四倍,有的甚至更高。

“禁塑”之后,海南省邮政行业统一使用可降解包装制品。记者在海口市海府路邮政支局看到,在大厅醒目位置张贴了“禁塑”宣传海报,包裹、快递全部采用全生物降解塑料袋,就连纸箱都改为免胶带折叠纸箱。该局局长吴文告诉记者:“海南邮政全力落实‘禁塑’要求,从发出的每一件邮件做起,做到‘禁塑’全覆盖。”不过吴文也坦言:“‘禁塑’产品刚刚推出,价格相对较高。比如快递包裹专用袋,以前只需几分钱一个,现在全生物降解专用袋一个要一元多。”如何破解量少价高难题,海南省塑料协会秘书长周鸿勋给出建议:一是扩大产业规模,二是依靠科技进步,三是改变生活习惯。有业内人士表示,海南全域“禁塑”也有优势:一是传统塑料生产企业少,容易转型;二是塑料制品需求量不像别的省份那么大,替代品容易满足供应。目前海南的替代

品产能已经超过传统塑料产能,但还未能满足岛内需求,替代品价格过高的情况还将持续一段时期。

海南省生态环境厅提供的数据显示,海南省内目前已经形成 4.5 万吨/年的塑料制品替代品产能。2020 年 12 月 1 日“禁塑”实施以来,有 84 家企业获得了“禁塑”替代品监管码,替代品销售量逾 2000 吨。海南省还发挥自贸港政策优势,吸引了中科院、中石化等 8 个上游原材料项目落地海口、洋浦和澄迈,预计投资总额逾 24 亿元,将于 2022 年至 2023 年前后形成全生物降解材料及制品完整产业链。届时,替代品价格将大幅下降。与此同时,为了有力支持海南全生物降解塑料产业发展,中科院理化所联合海南大学、海南省产品质量监督检验所等单位成立了海南省降解塑料技术创新中心。中心的工作重点就是支持环保新材料等战略性新兴产业的创新发展,研究降解材料领域的前瞻性、引领性技术,建立降解材料生产应用过程中的标准体系,培养行业紧缺人才。据悉,该中心正在制定和研究一批“禁塑”标准和技术。

4 全面“禁塑”久久为功

“禁塑”是个漫长的过程,破局还需全国“一盘棋”。2021 年海南省《政府工作报告》指出,“禁塑”开局良好,“十四五”期间,将稳步推进“禁塑”,形成全生物降解材料及制品完整产业链。面对“禁塑”这块难啃的骨头,海南省做了充分准备。据了解,在

全域“禁塑”启动之前,海南省人大常委会就对“限塑”规定贯彻实施效果、存在的问题及原因进行了调研,并提出建议。

“‘禁塑’并不是一禁了之,而是需要一个漫长的过程。从‘限塑’到‘禁塑’,海南一直都很注重加大宣传,引导大家不去购买使用不可降解塑料制品,养成绿色生活习惯。”公磊说,“海南‘禁塑’见到了成效,但一些小摊位、小档口、小餐饮店使用不可降解塑料制品的现象仍然存在,特别是一些商户私下销售没有售完的不可降解塑料制品。此外,商场中很多商品包装也都还是不可降解塑料,这些商品产地又大多在岛外。破局还需全国‘一盘棋’。”

针对海南实施“禁塑”过程中出现的替代品供应不足、价格过高等新问题,海南省生态环境厅厅长毛东利表示,2021 年,海南将从加大执法部门对“禁塑”违规案件的查办力度、持续推进建设生物降解材料全产业链、持续加大“禁塑”工作宣传力度三方面扩大“禁塑”成果;配合工信厅、发展改革委等部门,吸引国内有实力的研究机构 and 大型企业,在海南开发新型生物降解材料,投资建设产业链上游项目,以“禁塑”为契机,大力发展绿色环保产业。记者了解到,未来,海南还将开展新技术对外合作,吸引国际新型生物降解材料技术企业在海南开展研究和技术推广,为全国“禁塑”积累经验。

(来源:网络)