

江苏省造纸工业 2018 年运营概况及未来发展展望

副秘书长 徐 媚

(江苏省造纸行业协会,江苏 南京,210004)

一、江苏省造纸工业 2018 年生产运营情况

2018 年受到中美贸易战、环保大检查、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,企业原料供给受限,生产成本增长,加上市场需求疲软,行业不景气,纵观 2018 年江苏省造纸工业整体形势较 2017 年呈现出下降趋势,总产能和经济效益水平有所下滑。

(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,2018 年江苏省造纸工业累计生产机制纸及纸板总产量达到 1322 万吨,比 2017 年的 1421 万吨降低 7%。纸及纸板总产量全国排名第四。

2、主要纸种产量

(1)文化用纸

2018 年全省文化用纸总产量为 363 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 27.5%,比 2017 年的 390 万吨下降了 6.9%。

其中:铜版纸产量 221 万吨,比 2017 年的 247 万吨下降了 10.5%;双胶纸和复印纸原纸产量 142 万吨,比 2017 年的 143 万吨减少了 0.7%。

(2)包装用纸及纸板

2018 年全省包装用纸及纸板总产量为 789 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 59.7%,比 2017 年的 838 万吨减少 5.8%。

其中:瓦楞原纸产量 256 万吨,比 2017 年的 287 万吨降低 10.8%;箱纸板产量 371 万吨,与 2017 年的 372 万吨基本持平;涂布白纸板产量 80 万吨,比 2017 年的 82 万吨减少 2.4%;纸管原纸产量 6.4 万

吨,比 2017 年的 12 万吨减少 46.7%;涂布白卡纸产量 76 万吨,比 2017 年的 85 万吨减少 10.6%。

(3)生活用纸

2018 年全省生活用纸总产量为 145 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 11%,比 2017 年的 149 万吨减少 2.7%。

(4)特种纸及纸板

2018 年全省特种纸及纸板总产量为 25 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 1.8%,比 2017 年的 44 万吨减少 43.2%。

3、纤维原料结构情况

2018 年全省纸浆总用量 1218 万吨,比 2017 年的 1306 万吨下降 6.7%。全省木浆、废纸浆、非木浆原料结构分别为 34.6%、64.9%、0.4%。

其中:

木浆用量 422 万吨,与 2017 年的 422 万吨持平;占总用浆量的 34.6%,比 2017 年的 32.3%增加了 2.3 个百分点。

废纸浆用量 791 万吨,比 2017 年的 882 万吨降低了 10.3%;占总用浆量的 64.9%,比 2017 年的 67.5%减少了 2.6 个百分点;折合耗用废纸 989 万吨。

非木浆用量 5 万吨,比 2017 年的 2 万吨增加了 150%;占总用浆量的 0.4%,与 2017 年的 0.2%基本持平。

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 2018 年江苏省造纸工业总计完成工业总产值 690 亿元,比 2017 年的 674 亿元增长 2.4%;实现销售收入 693 亿元,比

2017 年的 665 亿元增长 4.2%;上缴税金 27 亿元,比 2017 年的 28 亿元降低 3.6%;实现利润 58 亿元,比 2017 年的 64 亿元降低 9.4%;江苏的造纸工业整体降幅与中国造纸行业平均水平基本持平。全省亏损制浆造纸企业共 8 家。

(二)行业运营情况分析

1、主要纸种产量变动分析

(1)铜版纸产量下降 26 万吨,双胶纸和复印纸原纸总产量下降了 1 万吨,主要原因是部分大型文化用纸生产企业品种结构的调整和产量的正常波动。

(2)包装纸产量的降低主要是瓦楞原纸、纱管纸和涂布白卡纸产量降低导致的,全省瓦楞纸产量同比下降 33 万吨,箱纸板产量与上年相比下降 1 万吨;纱管原纸产量下降了 5.6 万吨。全省涂布白卡纸产量下降了 9 万吨,涂布白纸板下降了 2 万吨。产能的下降主要是由于 2018 年进口废纸受限价格持续升高,提高了生产成本以及由于国内外需求低迷企业产能结构调整导致的;

(3)全省生活用纸总产量同比降低 4 万吨,主要是生活用纸企业根据市场需求及时调整策略,对产能微调造成的。

2、区域产量分布情况

2018 年,苏南地区造纸总产量合计 1002 万吨,占全省造纸总产量的 75.9%,占比较上年同期上升了 0.4 个百分点;苏中地区造纸总产量合计 112 万吨,占全省造纸总产量的 8.5%,占比较上年同期下降了 0.2 个百分点;苏北地区造纸总产量合计 208 万吨,占全省造纸总产量的 15.7%,占比较上年同期下降了 0.2 个百分点。

3、内、外(合)资企业产量比重

2018 年全省内资造纸企业产量合计 290 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 21.9%,比 2017 年的 21.7%下降了 0.2 个百分点,产量比 2017 年的 337 万吨下降了 13.9%,内资企业产量大幅下降的原因在于江阴新浩的搬迁以及企业根据市场需求调整产能引起的;全省外(合)资企业产量合计 1032 万吨,占全省机制纸及纸板总产量的 78.1%,比 2017 年的 76.3%上升了 1.8 个百分点,产量比 2017 年的 1084

万吨下降了 4.8%,这是由于部分企业产量小幅向下波动引起的。

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,2018 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 2018 年合计产量达到 1262 万吨,占全省造纸总产量的 95.5%,比 2017 年的 1358 万吨同比降低 7.1%。其中,年产量 50 万吨以上的大型造纸企业 2018 年合计产量达到 1062 万吨,占省造纸总产量的 80.3%,比 2017 年 1121 万吨同比减少了 5.3%,是企业产能受市场波动需求不定造成的;2018 年全省大中型造纸企业的平均规模达到 70 万吨,比 2017 年的 65 万吨增加 7.7%。

5、规模企业概况

2018 年产量达到 10 万吨的造纸企业共 18 家,产量在 50 万吨以上的企业有如下 9 家:

序号	企业名称	2018 年产量 (万吨)
1	玖龙纸业(太仓)有限公司	277
2	金东纸业(江苏)股份有限公司	191
3	江苏理文造纸有限公司	121
4	金红叶纸业集团有限公司	113
5	芬欧汇川(中国)有限公司	87
6	江苏博汇纸业有限公司	76
7	无锡荣成纸业有限公司	73
8	永丰余造纸(扬州)有限公司	65
9	金华盛纸业(苏州工业园区)有限公司	59
合计		1062

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 3 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 9 家,较上年减少了江阴新浩纸业、江苏华泰和江苏久兴等 3 家企业。

二、未来趋势:

江苏省造纸企业以外资大型现代化造纸企业为

主,年产 50 万吨以上 9 家企业总产能占到了江苏造纸工业的总产能的 80.39%。10 万吨以上重点企业总产能占到了江苏省造纸工业总产能的 90% 以上。2018 年下半年起国内外市场需求明显下滑,受到市场的影响,江苏造纸企业普遍根据市场形势及时调整产量及品种以适应市场竞争。10 万吨及以下的小型企业,在市场竞争中艰难前行,许多小企业在环保压力、成本压力等多因素下,2018 年多次停产、减产。2019 年形势仍然不容乐观。特别是大型新增产能的即将开建,中小企业仍将面临巨大的转型升级、创新发展的压力。

受到长江环保带建设的影响,江苏的新建产能逐步呈现出沿海的趋势。APP 集团在如东长沙镇

(上接第 33 页)

3.3 助剂的使用

造纸助剂在生活用纸生产中得到了广泛的应用,其中纸张柔软剂在提高生活用纸柔软度方面起到了重大的作用。纸张柔软剂的作用在于降低纤维之间的结合力,使纸张刚性下降,硬挺性降低以减少纸张对皮肤的摩擦力,而给人以平滑、柔顺感受,且具有湿润纤维的作用,通过改善纤维的平滑性,增加纸张的平滑、湿润、细腻的感觉,具有湿润剂的作用,最后柔软剂对纸张具有可塑作用,因柔软剂对纸张表面进行处理的过程中,还有固定纤维的作用,使纸张具有较好的柔软性^[5]。

柔软剂与纸浆纤维的作用机理,随着柔软剂亲水基离子性的不同而有差异。按其极性表面活性剂类别,可分为四类:阳离子型柔软剂、阴离子型柔软剂、非离子型柔软剂和两性型柔软剂^[5]。不同类型的柔软剂适用不同类型的纤维表面。纸纤维表面带负电荷,用阳离子或两性离子表面活性剂。柔软剂、平滑剂的配方中除了表面活性剂,还加入有机硅高分子或羊毛脂这样的脂类,以充分降低纤维表面能。柔软剂在纺织工业中应用较多,我国造纸工业少数生产厂家在部分生活用纸应用外,其他纸张应用较少。在以非木材纤维抄造本色生活用纸的大趋势下,如何研发开发适合我国国情的纸张柔软剂,如何

以东 10 公里洋口港建设 400 万吨高档生活用纸项目,盐城滨海港建设 300 万吨粘胶纤维生产线、450 万吨卡纸生产线、250 万吨箱板纸及石膏板纸生产线,两个项目已前期准备阶段。灌云燕尾港利民纸业 200 万吨项目已部分投产。盐城博汇 100 万吨白卡纸项目预计 2019 年 5 月开机。淮安、盐城、徐州等地区虽然有部分企业关闭,20 万吨~50 万吨的新增造纸项目也在如火如荼的进行中。与此同时,许多大、中型工业包装纸企业均有技术改造和产能提升的计划。未来的江苏造纸工业将汇聚大型、特大型特色化造纸企业,江苏造纸工业将开启高质量发展之路。

正确、合理地使用好现有的纸张柔软剂去改善非木材纤维抄造本色生活用纸的柔软度还有待我们去探索。

4 结语

综上所述,通过适当的纤维配比和严格的工艺控制,再辅以性能优越的纸张柔软剂和其它助剂,可以达到降低定量,抄造出质地柔软、强度好的本色生活用纸。本色生活用纸发展前景是广阔的,技术日新月异,这些新技术将带给我们更加环保、柔软的生活用纸。

参 考 文 献

- [1]袁瑞红,赵传山.提高卫生纸柔软度的方法[J].黑龙江造纸,2008, 02,26-29
- [2]陈港,刘志辉. 柔软卫生纸的抄造工艺[J].纸和造纸. 1997(05).
- [3]马忻,编译. 卫生纸——你能把他做的多柔软? [J].国际造纸,2003, 22(5) : 29-31.
- [4]谢掣富,对提高纸巾柔软度和手感的体会[J].广东造纸. 1996(04).
- [5]张国运. 纸张柔软剂的概况及应用[J]. 生活用纸, 2004 (11) : 44-47.

木质素参与聚丙烯酸钠高吸水树脂的制备及性能

钱 爽 任 浩*

(南京林业大学轻工与食品学院,江苏 南京,210037)

摘 要 本研究选用水溶液聚合法通过改变木质素种类合成吸水树脂,比较了不同树脂形态特征、吸水及耐盐性能,并研究了不同木质素对合成树脂的微观孔隙结构和比表面积的影响,用溶胀动力学模型拟合树脂的溶胀行为。结果表明:木质素的少量(约3%)添加对聚丙烯酸吸水树脂的吸水能力有显著提高,木质素邻苯三酚合成树脂(LP-g-PAA 2 137 g/g)>木质素磺酸盐合成树脂(LS-g-PAA 1 348 g/g)≥木质素间苯二酚合成树脂(LR-g-PAA 1 344 g/g)>木质素对甲酚合成树脂(LC-g-PAA 1 262 g/g)>>碱木质素合成树脂(AL-g-PAA 518 g/g)>聚丙烯酸树脂(PAA 439 g/g)。木质素邻苯三酚合成树脂(LP-g-PAA)的耐盐性能受离子价位、水合离子半径和离子浓度的影响,其耐盐性能如下:KCl溶液>KNO₃溶液≈LiCl溶液>K₂SO₄溶液>K₂CO₃溶液>CaCl₂溶液>FeCl₃溶液。FE-SEM和BET分析数据均表明添加少量不同种类的木质素能够不同程度地改变合成树脂的孔隙结构和比表面积从而影响吸液性能。

关键词 木质素;聚丙烯酸;吸水树脂;孔隙结构

具有高吸水和保水能力的吸水树脂在医药卫生、农林园艺、荒漠治理等领域都有着广阔的市场需求^[1]。目前,最广泛使用的吸水树脂以丙烯酸类聚合物为主。近年来,木质纤维生物质因为具有多孔性和资源广泛性,在设计环境友好型吸水树脂时其整体或某种主要成分的应用备受关注^[2]。以淀粉、纤维素、壳聚糖等生物质资源来合成吸水树脂的研究已有所报道^[3-5]。然而由于淀粉合成树脂耐热性差,淀粉遇水易腐蚀难以贮存,纤维素合成树脂耐盐性和吸水性能不高,生物质基吸水树脂尚未得到广泛应用。木质素作为天然芳香族高分子,在自然界中的储备量和再生量都极为丰富,从空间立体结构角度考虑,木质素比纤维素、壳聚糖等糖类高分子具有更复杂的三维结构。如果能把木质素的空间结构成功应用在合成树脂中,既对木质纤维素的全组分利用具有实际意义,又能改变合成树脂的孔隙结构提高吸水性能,对开发新型的高吸水树脂具有创新意义。关于应用木质素磺酸盐开发吸水树脂的研究曾有报道^[6-8],但研究思路基本上是以木质素为骨架在木质素的活性官能团上接枝聚丙烯酸等高分子,木质素在吸水树脂中所占的比例大,吸水效果改善不明显。本研究以聚丙烯酸为基质,比较添加少

量各种不同类型的木质素产品(碱木质素、木质素磺酸盐、木质素酚)时吸水树脂的吸水、耐盐性能和孔隙结构等,开拓木质素参与的聚丙烯酸类高吸水树脂合成的新方法。

1 实验

1.1 原料、试剂与仪器

丙烯酸(AA)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钾(KCl)、碳酸钾(K₂CO₃)、硫酸钾(K₂SO₄)、硝酸钾(KNO₃)、过二硫酸钾(K₂S₂O₈)、六水合三氯化铁(FeCl₃·6H₂O);N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA);无水氯化钙(CaCl₂);一水合氯化锂(LiCl·H₂O)均为市售分析纯试剂;木质素磺酸钠(LS),天津市光复精细化工研究所;碱木质素,来自南京林业

基金项目:十三五重大专项(2017YFD0601005);南京林业大学杰出青年基金(NLJQ2015-005)

作者简介:钱爽,女,硕士生,主要从事生物质转化及利用的研究工作

*** 通讯作者:**任浩,女,教授,主要从事生物质转化及利用的研究;
E-mail:renhao@njfu.edu.cn

大学竹材制浆副产物^[9];木质素酚,来自南京林业大学实验室相分离法自制样品^[10-11]。木质素酚包括木质素对甲酚(LC)、木质素间苯二酚(LR)以及

木质素邻苯三酚(LP),3种木质素酚的结构如图1所示。

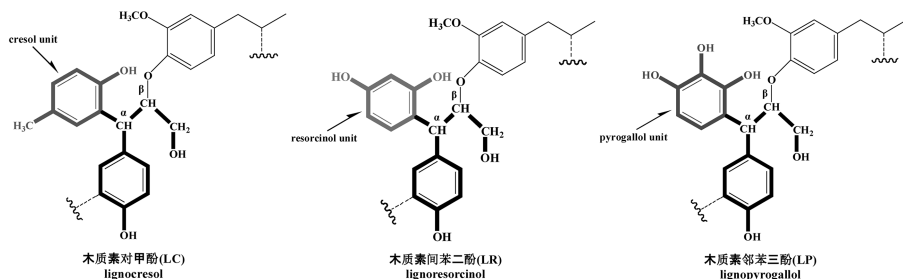


图 1 木质素酚的分子结构单元

JSM-7600F 型场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社;NOVA 2000e 比表面积及孔隙度分析仪,美国康塔仪器有限公司。

1.2 木质素-聚丙烯酸钠树脂的合成

参照木质素磺酸钠-聚丙烯酸吸水树脂的最佳合成工艺条件^[12],精确称取 15g 的丙烯酸(单体浓度为 30%)于 100 mL 烧杯中,在冰水浴下用 1 mol/L NaOH 溶液缓慢滴定丙烯酸制备中和度为 65%的聚丙烯酸钠,再加入占丙烯酸用量 2.67%的木质素,搅拌均匀后将反应混合物转移至装有氮气接口、机械搅拌器、回流冷凝管、温度计的四口烧瓶中,水浴下控制反应温度在 60℃,在氮气环境保护下依次加入过硫酸钾(占丙烯酸用量 0.43%)、N'-N-亚甲基双丙烯酰胺(占丙烯酸用量 0.03%)。待反应液具有一定的黏度时倒出至装有 100 mL 乙醇的烧杯中,浸泡 24 h 后,再用乙醇洗涤 1~2 次至洗出液呈无色。将树脂取出置于 60℃烘箱干燥至恒重即得到木质素-聚丙烯酸钠树脂。实验时按上述操作,改变木质素的类型,分别制得 5 种含有不同木质素的木质素-聚丙烯酸钠树脂:碱木素接枝聚丙烯酸钠树脂(AL-g-PAA),木质素对甲酚接枝聚丙烯酸钠树脂(LC-g-PAA),木质素磺酸盐接枝聚丙烯酸钠树脂(LS-g-PAA),木质素间苯二酚接枝聚丙烯酸钠树脂(LR-g-PAA),木质素邻苯三酚接枝聚丙烯酸钠树脂(LP-g-PAA)。

1.3 合成树脂的吸水性能测定

将 1.2 节中合成的树脂用小型粉碎机粉碎,收集粒径<1 mm 的粉末,用丙酮回流抽提 24 h 除去均

聚物后,作为吸水性能测定的样品。

称取 0.01 g(精确至 0.000 1 g)树脂于已称质量的孔径 0.076 mm 的尼龙袋(40×50 mm)中放于 100 mL 去离子水或者其他待测盐水溶液中,每隔 1 h 测定树脂的质量并记录,直至树脂达到饱和平衡吸水状态。每次测试前都沥干尼龙袋的水分,再静置 5 min 后称质量。树脂的吸液倍率 Q 如以下公式所示^[13]:

$$Q = \frac{m_L - m_0}{m_0}$$

式中: m_L —吸液后树脂的质量,g; m_0 —干燥树脂的质量,g; Q —吸液率,g/g。

其溶胀速率 S_w ^[17] 计算公式如下:

$$S_w = \frac{m_t - m_d}{m_s - m_d}$$

式中: S_w —溶胀速率,g/g; m_t —吸水 t 时刻树脂的质量,g; m_d —绝干树脂的质量,g; m_s —饱和平衡吸水时树脂的质量,g。

1.4 合成树脂的耐盐性能测定

在吸水性能测试中发现木质素邻苯三酚树脂(LP-g-PAA)的吸水性能最佳,于是对木质素邻苯三酚树脂(LP-g-PAA)的耐盐性能进行测定。参照 1.3 节的测试方法,主要测试了 LP-g-PAA 在 25℃,7 种不同盐溶液($KNO_3/K_2SO_4/K_2CO_3/KCl/FeCl_3/CaCl_2/LiCl$),5 种不同浓度(0.09、5、10、20、40 mmol/L)下的吸液性能来反应其耐盐性能。

1.5 合成树脂的形态及比表面积分析

合成树脂样品经充分吸收水分后冷冻干燥,所得的样品采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观

察其表面形貌,加速电压 5.0 kV;冷冻干燥后的合成树脂的比表面积使用 NOVA 2000e 比表面积及孔隙度分析仪在 77 K 温度下以液氮为吸附质在不同的相对压力下(0.05~0.35 P/P₀)测定其相对应的吸附量,绘制吸附等温曲线,由仪器读取其比表面积值。

1.6 合成树脂的溶胀和解溶胀动力学测定

每一种合成树脂样品用如 1.3 节所示的测试吸水性能实验的方法,在 25℃ 的恒温水浴中分别浸没 0.5、1、1.5、2、3、4、6、7、8、9、10、11、12、13、14h 后取出一次,沥干尼龙袋中的水分,用电子天平快速称重。不同时间下,合成树脂的溶胀速率按 1.2 节中所示公式计算;将饱和平衡吸水状态的树脂取出在常温风干的条件每隔 1 h 称质量记录,按照 1.2 节中的公式计算放置不同时间后仍有的吸水率,直至树脂质量不再变化。

2 结果与分析

2.1 不同树脂的吸水性能

采用相同的吸水树脂合成工艺条件^[12],通过改变添加木质素的类型得到的 5 种含有不同合成树脂的吸水性能如表 1 所示。从表 1 可以看出,对比没有添加木质素的聚丙烯酸树脂(PAA),添加 2.67 % 的木质素可以明显提高树脂的吸水性能,且不同种类木质素合成的树脂吸水性能差异明显。一方面,这是由于木质素大分子的结构差异造成的。碱木质素中活性的羟基等官能团含量相对低且难溶于水,在聚丙烯酸中的分散程度有限,吸水倍率不高。相

比而言,木质素对甲酚和木质素磺酸盐合成的树脂吸水倍率明显增大,且木质素磺酸盐的吸水倍率更好。这是因为相对于碱木质素,木质素对甲酚的空间结构比较舒展、又含有较多的羟基^[10,14],与丙烯酸接枝的位置增多,聚合反应增加,故吸水性能较碱木质素高;木质素磺酸盐含有亲水性基团磺酸基,磺酸基具有表面活性剂的作用^[15],其存在可能使木质素磺酸盐在聚丙烯酸中有更好的分散性,所以其吸水性能远远高于碱木质素。综上可推测,木质素改变吸水树脂的吸水性能是从增加亲水性官能团和改变高分子基体的空间孔隙结构^[16]两个方面进行的,木质素磺酸盐既具有木质素的网络结构又具有强亲水性基团,因此 LS-g-PAA 的吸水性能高于 LC-g-PAA。

又如图 1 所示,本研究除使用木质素对甲酚外还使用了其他两种木质素酚,分别合成了 LR-g-PAA 和 LP-g-PAA,其中 LP-g-PAA 表现出超强的吸水性能,明显高于 LS-g-PAA 的吸水性能。这里主要考虑是由于木质素邻苯三酚具有更多的酚羟基和更复杂的空间结构,多酚羟基在吸水过程中可形成多层吸附水,立体结构和多羟基的分散性对聚丙烯酸高分子基体的孔隙结构产生了更大程度的改变,因此吸水性能大幅提高。综上所述,木质素酚是通过在木质素的苄基位置人为地导入不同官能团得到的一系列木质素基高分子化合物,在合成吸水树脂上表现很强的应用潜力。关于木质素酚在改变聚丙烯酸基质交联度上的作用机理,仍需进一步深入研究。

表 1 树脂的吸水性能

树脂	吸蒸馏水率/(g·g ⁻¹)	吸生理盐水率/(g·g ⁻¹)
聚丙烯酸树脂 PAA	439	38
碱木素接枝聚丙烯酸树脂 AL-g-PAA	518	44
木质素对甲酚接聚丙烯酸树脂 LC-g-PAA	1262	58
木质素磺酸盐接聚丙烯酸树脂 LS-g-PAA	1348	91
木质素间苯二酚接聚丙烯酸树脂 LR-g-PAA	1344	66
木质素邻苯三酚接聚丙烯酸树脂 LP-g-PAA	2137	104

2.2 不同树脂的溶胀动力学研究

合成树脂的溶胀与解溶胀速率如图 2 所示,从图中可以看出,树脂在溶胀过程中,吸水性能差的树脂越早得到平衡吸水状态,7 h 后所有的树脂基本

达到平衡吸水状态;在解溶胀过程中,吸水性能差的树脂最先失去吸收的水分,PAA 和 AL-g-PAA 合成树脂在 120 h 后失去全部吸收的水分;LS-g-PAA 在解溶胀 60 h 后的吸水倍率比 LP-g-PAA 高,这是

由于木质素磺酸钠(LS)的磺酸基的亲水能力大于木质素邻苯三酚(LP)的酚羟基,故在解溶胀的过程中,LS-g-PAA 更难失去全部水分,170 h 后其吸水性能虽大幅下降,但仍能保持有最大吸水能力的 37.1%。

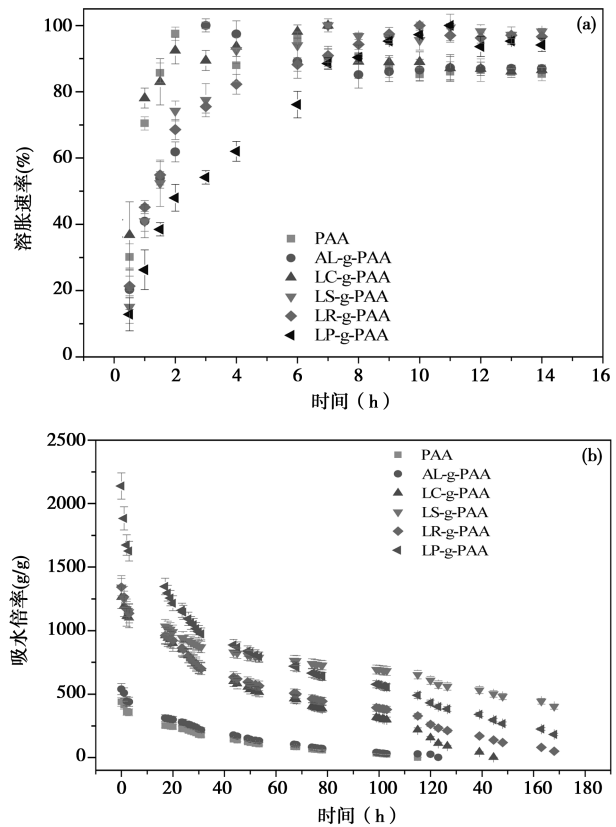


图 3 树脂溶胀与解溶胀图

为进一步研究树脂的吸水作用原理和孔隙及空间结构状态对吸水性能的影响,分别采用菲克(Fick)溶胀动力学模型、肖特(Schott)的二级溶胀动力学模型对合成树脂的溶胀性能进行拟合,其结果如图 4~图 6 所示。扩散特征指数(n)、Schott 二级溶胀速率常数(K)及其拟合指数(R^2)如表 2 所

表 2 合成树脂基于菲克(Fick)溶胀动力学模型和 Schott 二级溶胀动力学模型的相关特性指数表

	菲克溶胀动力学模型($t \leq 2$ h)		菲克溶胀动力学模型($t > 2$ h)		Schott 二级溶胀动力学模型($t > 2$ h)		
	n	R^2	n	R^2	Q_e	$K \times 10^4$	R^2
PAA	0.8550	0.9171	0.6770	0.8276	439	19.8048	0.9936
AL-g-PAA	0.8156	0.9690	0.8510	0.9822	518	18.1797	0.9857
LC-g-PAA	0.6604	0.8391	0.3006	0.6387	1262	6.9709	0.9934
LS-g-PAA	1.1254	0.9664	0.6528	0.8450	1348	8.3321	0.9827
LR-g-PAA	0.8311	0.9627	0.4380	0.8724	1344	8.1223	0.9960
LP-g-PAA	0.9609	0.9956	0.6138	0.9582	2137	5.8810	0.9812

示。从表中可以看出,在溶胀时间 2 h 内,除 AL-g-PAA 外,所有树脂在溶胀 2 h 内的拟合系数都比完全溶胀的拟合系数好,较为符合菲克溶胀动力学模型,这说明除 AL-g-PAA 以外的木质素合成树脂在初期的溶胀都是由于水分子自由扩散引起的,然后伴随分子链松弛致使扩散特征指数(n)向 1 靠近,体现出 non-Fick 反常扩散^[17];而 AL-g-PAA 的比表面积较小、碱木质素本身亲水性最差,使得水分子自由扩散受阻,分子链的松弛速率起主导作用更为明显;LS-g-PAA 由于磺酸基这一强亲水基团的存在,使分子间产生了更多的静电排斥力,致使聚合物更易发生链的松弛^[18],出现扩散特征指数(n)大于 1 的情况;LC-g-PAA 拟合菲克(Fick)溶胀动力学模型的拟合系数相对较低($R^2 = 0.6387$),说明菲克(Fick)溶胀动力学模型不适用于 LC-g-PAA 的溶胀现象,这是由于菲克(Fick)溶胀动力学模型在薄膜状的树脂中更为适用^[19],从而可以推测 LC-g-PAA 的立体空间网络结构性更强。

采用 Schott 二级溶胀动力学模型对合成树脂的溶胀特性进行拟合,发现所有树脂的拟合系数都在 0.98 以上,说明 Schott 二级溶胀动力学模型更适用于解释木质素合成树脂的溶胀特性,合成树脂的吸水溶胀现象主要是由于水分子与亲水基团之间的相互作用引起的,而树脂的孔隙在溶胀过程中仅起到了协同作用^[18]。综上可以推断,不同种类木质素的加入对聚丙烯酸基质产生了不同的分散作用,吸水树脂的吸水性能是由添加的木质素化合物所带的亲水性官能团的亲水性以及合成树脂在形成过程中产生的孔隙两方面因素综合决定的。

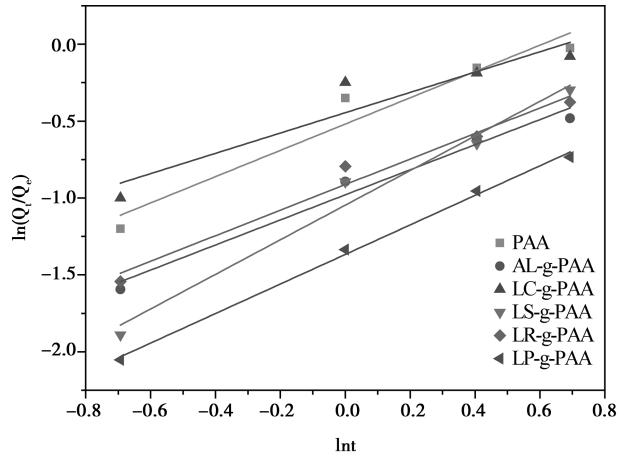


图 4 溶胀 2 h 内的木质素-聚丙烯酸合成树脂的 $\ln(Q/Q_e) \sim \ln t$ 关系图

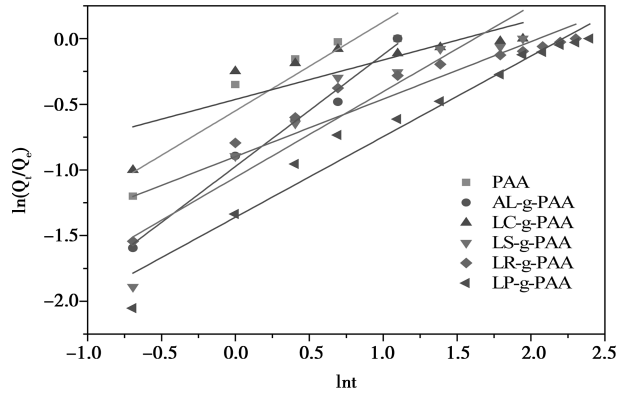


图 5 完全溶胀的木质素-聚丙烯酸合成树脂的 $\ln(Q/Q_e) \sim \ln t$ 关系图

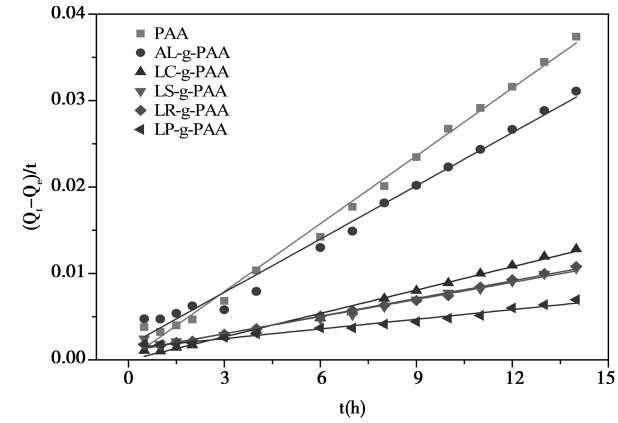


图 6 木质素-聚丙烯酸合成树脂的 $t/(Q_e - Q_t) \sim t$ 关系图

2.3 木质素邻苯三酚合成树脂 (LP-g-PAA) 的耐盐性能

选择吸水性能最高的 LP-g-PAA 测试了其耐盐性能。耐盐性能如图 7 所示,对比 KCl、CaCl₂ 和 FeCl₃ 溶液,随着阳离子价数的增加,树脂的耐盐性能降低 (单价离子>二价离子>三价离子)^[20]。这是

因为树脂中含有的羧基可被正价离子中和,使交联度增加,增强了树脂和盐溶液之间的分子作用力,使树脂加速收缩,导致吸液性能下降^[21]。此外,不同离子形成的水合离子半径差异也是导致耐盐性能差异的因素之一^[18],钾离子、钙离子和铁离子的水合离子半径分别是 0.331、0.412、0.428 nm^[22]。对比 KCl 与 KNO₃ 溶液,由于硝酸根水合离子半径 (0.340 nm) 大于氯离子的水合离子半径 (0.195 nm)^[23],故树脂在 KCl 溶液的耐盐性能更优。同样,锂离子的水合离子半径 (0.382 nm)^[22] 比钾离子 (0.331 nm) 大,因此,树脂在 KCl 溶液的耐盐性能更好。对比 K₂SO₄ 和 K₂CO₃ 溶液,硫酸根水合离子半径 (0.379 nm)^[23] 小于碳酸根水合离子半径 (0.394 nm)^[24],故树脂在 K₂SO₄ 溶液中的耐盐性能更好。而树脂在 KNO₃ 溶液的耐盐性能优于 K₂SO₄ 和 K₂CO₃ 溶液,主要是由于钾离子的浓度差异导致树脂在 KNO₃ 溶液的耐盐性能优于后面两者^[18]。KNO₃ 溶液和 LiCl 溶液由于阴阳离子的水合离子半径相差不大而使树脂在这两种溶液中体现出相似的耐盐性能。

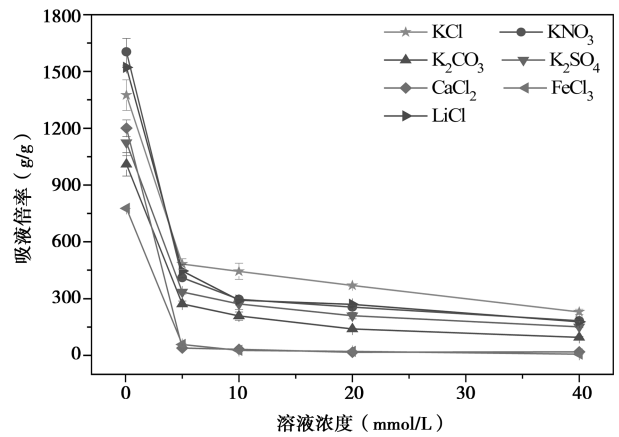
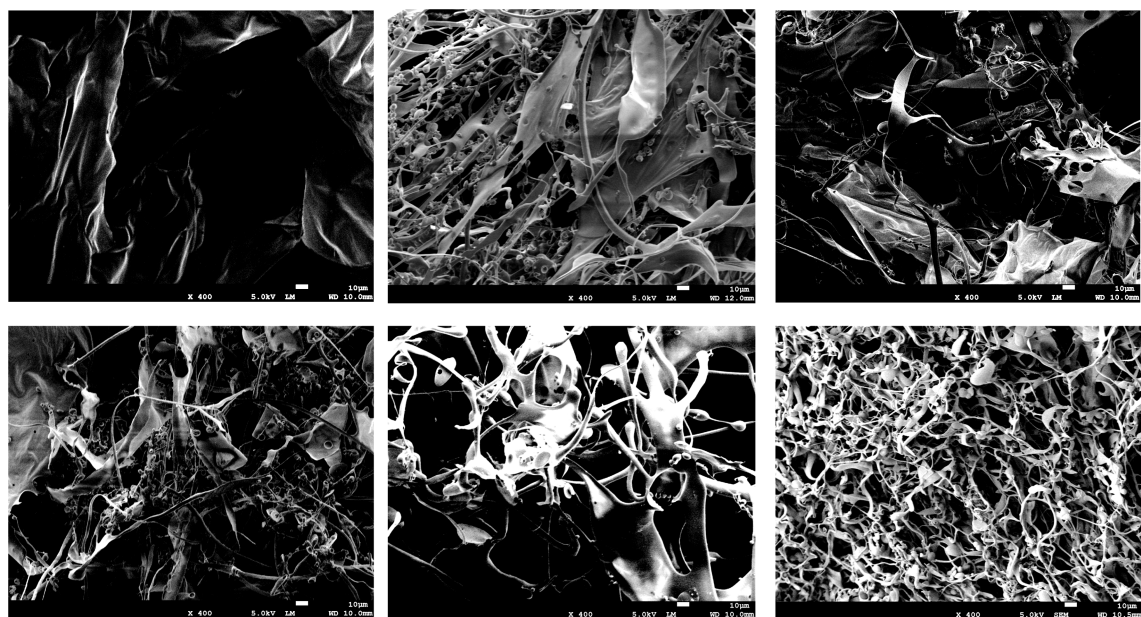


图 7 木质素邻苯三酚树脂的耐盐性能

2.4 合成树脂的形态及比表面积

PAA、AL-g-PAA、LC-g-PAA、LS-g-PAA、LR-g-PAA 以及 LP-g-PAA 合成树脂的 FE-SEM 图如图 8 所示,在相同放大倍数 (×400 倍) 下,PAA 的孔最大,并且分布稀疏;添加木质素产品后,合成树脂的孔不同程度地变得细小而致密;其中,LP-g-PAA 的孔分布最密集,结构最复杂,这样,在吸水过程中水分子可以停留的空间增多,导致其表现了最强的吸水性能。



a.PAA b.AL-g-PAA c. LC-g-PAA d.LS-g-PAA e. LR-g-PAA f. LP-g-PAA

图 8 添加不同种类木质素的吸水树脂 FE-SEM 图

添加不同木质素可以不同程度地提高树脂的比表面积,6 种吸水树脂 PAA、AL-g-PAA、LC-g-PAA、LS-g-PAA、LR-g-PAA 和 LP-g-PAA 的 BET 比表面积分别为 216.6、285.2、905.7、1488.7、1645.2 和 1915.5 m^2/g 。结合图 8 可以看到根据木质素所含亲水性官能团的种类和数量的不同,木质素在聚丙烯酸基质中的分散效果产生了很大的差异。总体趋势是有亲水性官能团比没有亲水性官能团的分散效果好,木质素 C_9 结构单元中亲水性官能团的数量越多、立体结构越复杂分散效果越好。这个结果与上述的吸水性能与形态数据相一致,LP-g-PAA 具有最大的比表面积。

3 结论

3.1 通过往丙烯酸钠中添加不同种类木质素制备高吸水树脂,结果显示少量(3%左右)添加可以大幅改变聚丙烯酸类吸水树脂的孔隙结构和比表面积,从而显著提高木质素参与的聚丙烯酸类吸水树脂的吸水性能。不同合成树脂的吸水能力如下:LP-g-PAA (2137 g/g) > LS-g-PAA (1348 g/g) $\geq$ LR-g-PAA (1344 g/g) > LC-g-PAA (1262 g/g) >> AL-g-PAA (518 g/g) > PAA (439 g/g)。

3.2 大部分添加木质素的吸水树脂的溶胀行为非常符合肖特(Schott)的二级溶胀动力学模型。合成树脂吸水性能的增加受木质素所带亲水性官能团的亲水性以及木质素化合物对聚丙烯酸高分子基质的分散性双重因素影响。

3.3 吸水树脂均具有一定的耐盐性,其中,吸水性能最好的 LP-g-PAA 树脂的耐盐性经测定得知受离子价位、水合离子半径和离子浓度的影响,强弱排列如下:KCl 溶液 > KNO_3 溶液 $\approx$ LiCl 溶液 > K_2SO_4 溶液 > K_2CO_3 溶液 > CaCl_2 溶液 > FeCl_3 溶液。

参考文献

- [1] 卢潮陵. 高吸水树脂的研究现状及其应用前景[J]. 能源与环境, 2011, 30(2): 7-9.
- LU C L. The research status and application prospect of super absorbent resin[J]. Energy&Environment, 2011, 30(2): 7-9.
- [2] 赵建兵, 赵欣, 降林华, 等. 木质素基丙烯酸系吸水性树脂研究进展[J]. 中国科技论文在线, 2008, 3(9): 625-637.
- ZHAO J B, ZHAO X, JIANG L H, et al. Progress in the research of ligninsulfonate-acrylic acid super absorbent polymers[J]. Sciencepaper Online, 2008, 3(9): 625-637.
- [3] LI An, ZHANG J P, WANG A Q. Utilization of starch and

- clay for the preparation of superabsorbent composite [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(2):327-332.
- [4] DAHOU W, GHEMATI D, OUDIA A, et al. Preparation and biological characterization of cellulose graft copolymers [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2010, 48(2):187-194.
- [5] SHANG J, SHAO Z Z, CHEN X. Electrical behavior of a natural polyelectrolyte hydrogel: chitosan/carboxymethylcellulose hydrogel [J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(4):1208-1213.
- [6] 林健, 郑晓广, 张明. 木质素磺酸钙共聚物高吸水树脂合成研究 [J]. *科技导报*, 2011, 29(24):33-36.
- LIN J, ZHENG X G, ZHANG M. Synthesis of water-absorbent resin from calcium lignosulfonate [J]. *Science & Technology Review*, 2011, 29(24):33-36.
- [7] HAO C, LI J, HE Q, et al. Ultrasonic synthesis and properties of a sodium lignosulfonate-grafted poly (acrylic acid-co-vinyl alcohol) composite super absorbent polymer [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2016, 69 (10): 1155-1161.
- [8] 彭志远, 张丹, 杜朝梅, 等. 木质素基吸水树脂的制备及性能研究 [J]. *应用化工*, 2014, 43(9):1598-1600.
- PENG Z Y, ZHANG D, DU Z M, et al. Preparation and property of water absorbent resin based on lignin [J]. *Applied Chemical Industry*, 2014, 43(9):1598-1600.
- [9] LIU B, QIAN S, DAI X, et al. Separation of cell wall components by kraft pulping and their utilization for oil absorption [J]. *BioResources*, 2017, 12(2):3043-3056.
- [10] FUNAOKA M, FUKATSU S. Characteristics of lignin structural conversion in a phase-separative reaction system composed of cresol and sulfuric acid [J]. *Holzforchung*, 1996, 50(3):245-252.
- [11] QIAN S, DAI X, QI Y L, et al. Preparation and characterization of polyhydroxybutyrate-bamboo ligninophenol biocomposite films [J]. *BioResources*, 2015, 10(2):3169-3180.
- [12] 钱爽, 任浩, 童国林. 木质素合成吸水树脂工艺条件探讨 [J]. *中国造纸学报*, 2016, 31(S):398-401.
- QIAN S, DAI X, TONG G L. Discussion on technical conditions of lignin based super absorbent resin [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2016, 31(S):398-401.
- [13] BAO Y, MA J Z, LI N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84 (1):76-82.
- [14] FUNAOKA M. A new type of phenolic lignin-based network polymer with the structure-variable function composed of 1,1-diarylpropane units [J]. *Polymer International*, 1998, 47(3):277-290.
- [15] 周宝文, 哈成勇, 莫建强, 等. 木质素磺酸盐表面活性剂的研究和应用进展 [J]. *高分子通报*, 2013, 26(7):76-82.
- ZHOU B W, HA C Y, MO J Q, et al. Process of researches and applications on lignosulfonate surfactants [J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 26(7):76-82.
- [16] RASCHIP I E, HITRUC G E, VASILE C, et al. Effect of the lignin type on the morphology and thermal properties of the xanthan/lignin hydrogels [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 54: 230-237.
- [17] SUN X F, WANG H H, JING Z X, et al. Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2):1357-1366.
- [18] MA Y L, SUN Y J, FU Y J, et al. Swelling behaviors of porous lignin based poly (acrylic acid) [J]. *Chemosphere*, 2016, 163: 610-619.
- [19] 刘丽. 丙烯酸酯系聚合物的亲水化改性及其性质与应用研究 [D/OL]. 长春: 吉林大学博士学位论文, 2009.
- [20] SHI X N, WANG W B, ZHENG Y A, et al. Utilization of hollow kapok fiber for the fabrication of a pH-sensitive superabsorbent composite with improved gel strength and swelling properties [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 50478-50485.
- [21] ALI W, GEBERT B, HENNECKE T, et al. Design of thermally responsive polymeric hydrogels for brackish water desalination: effect of architecture on swelling, deswelling, and salt rejection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(29):15696-15706.
- [22] NIGHTINGALE J E R. Phenomenological theory of ion solvation: effective radii of hydrated ions [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1958, 63(9):566-567.
- [23] TANSEL B, SAGER J, RECTOR T, et al. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 51: 40-47.
- [24] VOLKOV A G, PAULA S, DEAMER D W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers [J]. *Bioelectrochemistry & Bioenergetics*, 1997, 42(2):153-160.

掺杂钨 VO_2 微胶囊智能控温包装纸的疏水性研究

张 鑫^{1,2} 党洪洋^{1,2} 龙 柱^{1,2*}

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡, 214122;

2. 江南大学纺织服装学院造纸研究室, 江苏 无锡, 214122)

摘 要 以水性丙烯酸树脂为主要成膜物质, 掺杂钨二氧化钒微胶囊 (PCMs/W-VO_2) 为控温填料, 加入适量的流平剂、增稠剂、改性纳米 SiO_2 等制备了 PCMs/W-VO_2 智能控温疏水涂料, 并涂布于白纸板, 制成了 PCMs/W-VO_2 智能控温疏水涂层。通过 AFM、FT-IR、DSC 等对样品形貌、结构及疏水性能等进行测试和分析, 并探讨了改性纳米 SiO_2 含量对纸页疏水性能的影响。结果表明: 制得的涂布纸页相变温度为 45°C , 具有优异的相变性能; 静态接触角明显增大, 达到了 138.3° , 且表面粗糙程度增大, 说明改性纳米 SiO_2 可有效改善纸页的表面疏水性能, 为深入研究智能控温疏水涂层提供了参考依据。

关键词 改性纳米二氧化硅; 疏水性能; 相变微胶囊; 智能控温

隔热控温涂层是近年来发展迅速的一种新型功能材料, 主要应用在薄层建筑墙面、玻璃窗、望远镜等部位, 由于该种涂层在高温情况下, 涂层中的相变微胶囊壳层能提高红外反射率、隔离热辐射以及利用芯层发生固液相变的原理, 来减少外部热量向内部传导, 同时也将环境中的热量转化为自身的潜热, 从而达到隔热控温的效果^[1-5]。但是考虑到目前隔热控温涂层长期暴露在室外暴晒及雨水环境中, 而且较难找到像纸和纸板一样机械加工性能优异、轻便及强度性能较好的基材而应用在实际场景中, 所以对涂布纸页的隔热性能^[6-9]和疏水性能^[10-12]要求很高。

有研究表明, 实现材料疏水性能的两个必要条件分别为表面粗糙度和低表面自由能, 所以纳米 SiO_2 以其优异的化学稳定性而广泛应用于表面微观结构粗糙化的构建。近年来关于疏水涂层的报道较多, 程原原^[13]等利用溶剂挥发法制备包裹氟硅烷 (FAS13) 的微胶囊, 并与改性气相 SiO_2 、 TiO_2 及有机硅树脂乳液共同制备了水性疏水涂层, 结果表明, 微胶囊含量为 20%~25% 时, 涂层疏水性能较好, 并具有良好的耐酸碱性和耐老化性能。杨可成和徐丽慧等^[14]以正硅酸四乙酯为前驱体, 正十六烷基三甲氧基硅烷为改性剂, 制备了改性纳米 SiO_2 溶胶和疏水

棉织物, 结果表明制备出来的改性纳米 SiO_2 溶胶粒径分布均匀, 所引入的低表面能物质以及构建的表面微观粗糙化结构, 使棉纤维表面获得了较好的疏水效果。杨春等^[15]采用凝胶-溶胶法和真空冷冻干燥法制备了不易团聚的纳米级单分散 SiO_2 , 并采用乙醇超临界法对其进行疏水改性。结果表明 SiO_2 粒径随着 TEOS 体积的增加, 呈现先增大后减小的趋势, 经过乙醇超临界处理后的 SiO_2 表面成功接枝上了疏水烷基, 微球尺寸越小。但是现在广泛应用的三步法所制备的纳米 SiO_2 超疏水表面含有大量氟原料, 对人体和环境构成了严重威胁; 同时, 由于纳米 SiO_2 的粒径小, 比表面积大, 结合能高, 在范德华力、氢键以及共价键作用下, 容易团聚, 所以为了提高其分散稳定性和疏水性能, 需要对纳米 SiO_2 粒子表面进行改性, 通过适当引入一些疏水官能团, 来获得良好的疏水性能。

为了拓展 PCMs/W-VO_2 微胶囊智能控温包装纸的相关研究和应用领域, 本文通过添加自制改性纳米 SiO_2 , 来改善纸页表面的疏水性能, 使其更好的应用于实际生产生活中。首先以水性丙烯酸树脂

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

为主要成膜物质,以 PCMs/W-VO₂微胶囊为隔热填料,辅以流平剂、消泡剂等化学助剂通过涂布法制备出了智能控温疏水涂层;然后通过 AFM、DSC、FTIR 及接触角等分析方法,表明该涂层不仅可以结合智能相变控温与热反射功能为一体,达到控温与节能的目的,并通过接枝改性处理后的 SiO₂,引入了大量的疏水基团-OCH₃和-CH=CH₂,最终使得纸页的疏水效果稳定优良。其制备过程简便无污染,产物纯净易分散,因此该涂布纸具有广阔的应用前景。

1 实验

1.1 实验材料及测试仪器

实验材料:纳米 W-VO₂(M, 50~80nm), AR, 杭州吉康新材料有限公司;纳米 SiO₂, AR, 济南兴飞隆化工有限公司;硅烷偶联剂 YDH-171, AR, 武汉拉那白医药化工有限公司;甲基丙烯酸甲酯、羧甲基纤维素(CMC), AR, 广东翁江化学试剂有限公司;硬脂酸、氨水、消泡剂、偶氮二异丁腈、无水乙醇、丙酮、(NaPO₃)₆、NaCl, AR, 国药集团化学试剂有限公司;水性丙烯酸树脂(固含量 45%, 质量分数), AR, 广东德润德化工有限公司;增稠剂 SN-162, AR, 日本诺普科助剂有限公司;成膜助剂 Texanol, AR, 美国伊士曼有限公司;消泡剂 L-1311, AR, 美国亚什兰有限公司;流平剂, AR, 上海德予得贸易有限公司;阴离子型石蜡(0.9 μm, pH=9.0), 自制;苯丙乳液, CP, 杭州创源化工技术研究所;石油醚, CP, 山东佰仟化工有限公司。

测试仪器:Dimension Edge 型扫描探针原子力显微镜,德国 Bruker 公司;Q2000 差示扫描量热仪,美国 TA 公司;Nicolet is 10 型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞公司;DSA100 液滴形状分析仪,德国 Kruss 公司;PERME W3/031 型水蒸气透过率测试仪,济南兰光有限公司;S212-90C 恒速搅拌机,上海申顺生物科技有限公司;CCI-1000 涂布机,上海也可自动化技术有限公司;T25 digital ULTRA-TUR-RAX 高速分散机,德国 IKA 公司;Scientz-2400F 超声波分散仪来自宁波新芝生物科技股份有限公司。

司等。

1.2 实验方法

1.2.1 改性纳米 SiO₂疏水材料的制备

首先在 1g 纳米 SiO₂中加入 100ml 无水乙醇,在 YDH-171(YDH-171 : SiO₂ = 10 : 1)中加入 100ml 无水乙醇,使用高速搅拌机分散 1h,分别配制成 SiO₂醇解溶液和 YDH-171 醇解溶液。然后将两种醇解溶液混合,磁力搅拌 30 min,氨水调节 pH=9,使纳米 SiO₂均匀分散在溶液中,控制反应温度为 50℃,超声分散 2h,反应结束后使用无水乙醇洗涤、抽滤、干燥得到改性纳米 SiO₂粉体。

1.2.2 PCMs/W-VO₂微胶囊的制备

首先,将 3 g 分散处理后的纳米 W-VO₂和适量的 CMC 混合在装有 100 mL 去离子水的烧杯中,并在 60℃ 水浴条件下,以 600 r/min 的转速搅拌均匀形成水相;其次,将 10 g 阴离子型石蜡和 5 g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)配成油相。使用高速分散机在 3000 r/min 条件下向水相中滴加油相,设置乳化时间为 10 min,制得 Pickering 乳液;然后,将 Pickering 乳液加入到回流反应装置中,在 300 r/min 的机械搅拌下加入 0.1 g 引发剂偶氮二异丁腈,通入氮气 15 min 除氧,并在 70℃ 下油浴反应 6 h,反应结束后,将合成乳液转入烧杯中自然冷却至室温。最后,采用无水乙醇和 10% 的 NaCl 溶液对合成乳液进行破乳操作,抽滤处理并使用石油醚以及去离子水各洗涤 3 次,以去除未包覆成功的残余石蜡及其他杂质,真空干燥 12 h 得到 PCMs/W-VO₂微胶囊。

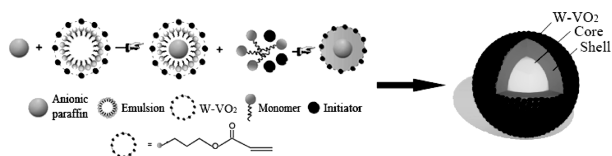


图1 PCMs/W-VO₂微胶囊的合成路线

1.2.3 智能控温疏水涂层的制备

以水性丙烯酸树脂为主要成膜物质,改性纳米 SiO₂疏水材料和 PCMs/W-VO₂微胶囊为主要填料,并加入适量分散剂、流平剂、固化剂等化学助剂,搅拌 10~20 min,最后按照 GB/T 10335.4—2017《涂布纸和纸板 涂布白纸板》,采用 CCI-1000 涂布机和刮

棒涂布方式在白纸板上进行均匀涂布,并通过 105℃ 下的红外线干燥和 103±2℃ 的真空干燥,压光制备出具有疏水性能的智能控温包装纸,备用[养护条件:温度(23±2)℃,相对湿度(50±5)%]。其具体成分如表 1 所示。

表 1 智能控温疏水涂层的制备

成分	质量分数/%
水性丙烯酸树脂	50~60
改性 SiO ₂	3~9
PCMs/W-VO ₂ 微胶囊	1~8
分散剂	1~3
pH 调节剂	0.2~3
消泡剂	0.4~3
增稠剂	1~5
固化剂	1~2
流平剂	2~5

1.3 表征

采用赛默飞世尔科技公司的 Nicoletis 10 型傅里叶变换红外光谱仪对不同改性纳米 SiO₂ 含量的样品进行光谱分析(扫描波数范围为 4000~300 cm⁻¹)。采用美国 TA 公司的 Q2000 差示扫描量热仪(升温速率 5℃/min),在 N₂ 保护下,测试样品在 0~80℃ 范围内的 DSC 曲线。采用德国 Bruker 公司 Dimension Edge 型扫描探针原子力显微镜(扫描频率为 1.0 Hz,扫描范围 5000nm)观察样品表面形貌和表面粗糙度。

水蒸气渗透率测试:参照 GB 1037—88 标准并采用 PERME W3/031 型水蒸气透过率测试仪对样品的水蒸气渗透率进行测试。首先,将 80 mm 直径的样品置于装有去离子水的圆形杯上,然后将密封橡胶圈置于样品上下表面并密封样品,并将其放置于 38℃ 且相对湿度为 90% 的腔体中,打开软件并测试出样品的水蒸气渗透率。

表面润湿性测试:使用 DSA100 液滴形状分析

仪对 15mm×50mm 样品的静态接触角进行测试,水体积为 5μL,当水滴与样品表面接触 10 s 后拍照,并应用椭圆法通过配套软件计算其接触角读数。在每种样品上取 5 个不同点测试,取平均值为样品的静态接触角,通过材料表面的“接触角”来直观评价涂层的疏水性能。采用 Zimmermann 法测试样品的表面滚动角,测试仪器为自制滚动角测量仪,如图 2 所示。调整斜台的倾斜角度,使用移液枪控制水滴量为 10μL,并保持枪头至样品表面 10 mm 高度释放,当滚动距离恰好超过 20 mm 时,此时的倾斜角即为样品滚动角。每个涂层试样测试 5 个不同位置,取其平均值为滚动角大小。

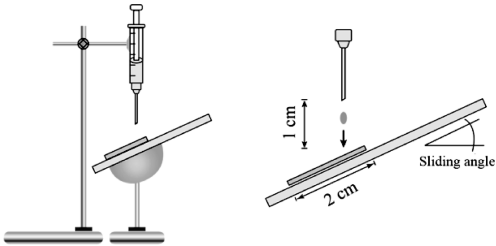


图 2 滚动角测试仪示意图

2 结果与分析

2.1 疏水材料的合成原理

SiO₂ 晶体溶解在碱性乙醇中,易发生水解而使表面形成-OH 包裹层,而 SiO₂ 表面的-OH 能够与硅烷偶联剂 YDH-171 上的甲氧基(-OCH₃)发生缩合反应,由于 SiO₂ 表面含有大量的-OH,可以同时让多个 YDH-171 分子接枝在 SiO₂ 表面,其分子中的疏水基团-CH=CH₂和-OCH₃彼此进一步缩合,最终形成了 Si-O-Si 三维网状结构,外层是疏水的-OCH₃、-CH=CH₂和少量-OH 的结构。改性前的 SiO₂ 由于其表面自由能较高,容易聚集成团,而接枝改性后的 SiO₂ 由于其表面引入了疏水基团-OCH₃ 和 -CH=CH₂,导致 SiO₂ 由亲水性变为疏水性,使得 SiO₂ 颗粒之间不易吸附团聚。SiO₂ 表面的原位接枝改性机理如图 3 所示。

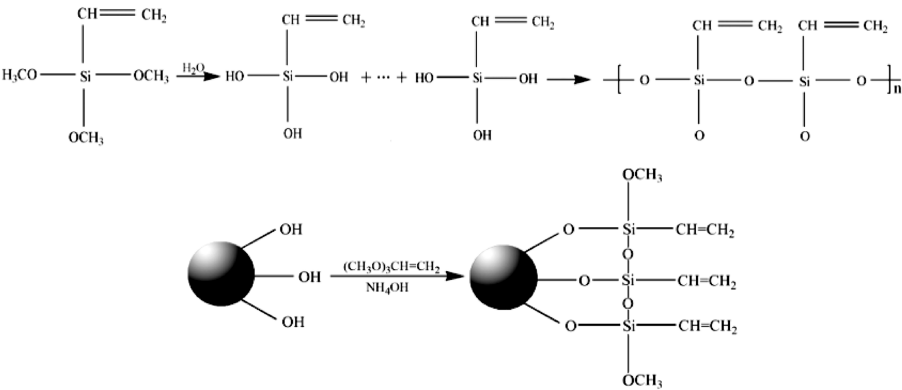


图 3 改性纳米 SiO₂的合成示意图

2.2 智能控温涂层的表面润湿性

通过涂层表面的“接触角”和“滚动角”来直观评价涂层的疏水性能,如图 4 所示,接触角测试结果显示,水滴在智能控温涂层表面扩散较快,迅速铺平,接触角为 88.3°,滚动角 24.8°,当改性纳米 SiO₂添加量为 3%时,涂层的接触角明显增大,为 117.2°,滚动角减小至 18.6°,故随着改性纳米 SiO₂含量的增加,接触角越来越大,但增大的趋势逐渐变缓。在最初添加过程中,液滴的接触角上升较为明显,这是因为经涂层整理的试样,其表面附着了带有大量疏水烷基的改性纳米 SiO₂,并形成了一层致密光滑的疏水膜,导致疏水性能大幅提高。但随着改性纳米 SiO₂含量的增加,涂层的疏水性能提高幅度逐渐放缓,这是因为改性纳米 SiO₂已经铺满了整个涂层,所以随着改性纳米 SiO₂含量的增加,涂层疏水性能的缓慢提高只取决于表面粗糙程度的提高。

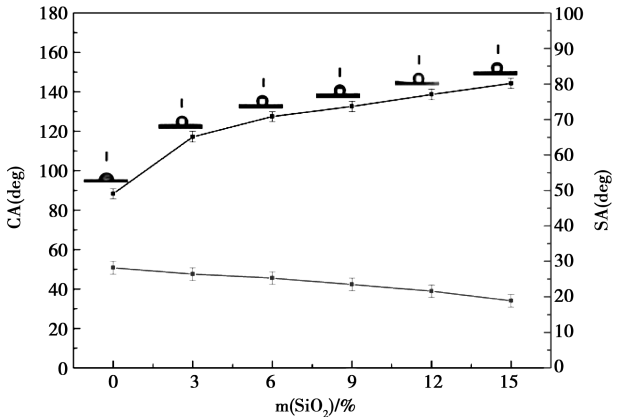
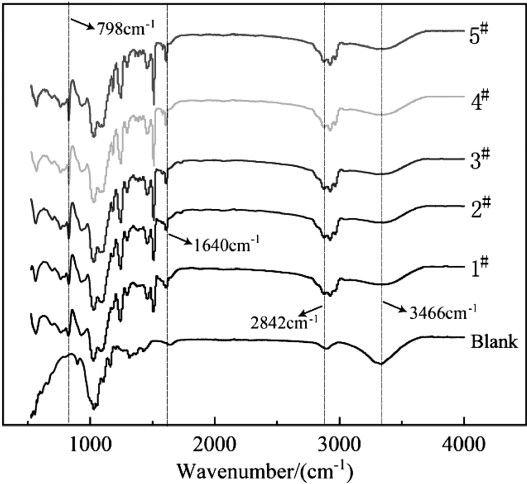


图 4 改性纳米 SiO₂含量对疏水性能的影响

2.3 智能控温疏水涂层的 FT-IR 分析

图 5 为不同改性纳米 SiO₂含量控温疏水涂层的

红外光谱图。由图 5 可知,2842 cm⁻¹处为 Si-OCH₃的伸缩振动峰,798 cm⁻¹为 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰,1640 cm⁻¹为 -CH = CH₂ 的伸缩振动峰,3466 cm⁻¹为 -OH 的伸缩振动峰,随着改性纳米 SiO₂含量的增加,Si-OCH₃、Si-O-Si 以及 -CH = CH₂ 的吸收峰强度逐渐增加。相比空白样,疏水处理后的智能控温涂层-OH 吸收峰强度逐渐减弱。这说明控温疏水涂层随着改性纳米 SiO₂含量的增加,涂层所获得的疏水基团逐渐增多,亲水基团逐渐减少,疏水性能得到显著提高。



1#:3% 改性纳米 SiO₂; 2#:6%改性纳米 SiO₂; 3#:9%改性纳米 SiO₂; 4#:12%改性纳米 SiO₂; 5#:15%改性纳米 SiO₂

图 5 智能控温疏水涂层的 FT-IR 分析

2.4 智能控温疏水涂层的表面形貌分析

图 6 为智能控温涂层疏水处理前后的效果对比图,从图 6 (a) 可知,水滴迅速在未添加改性纳米 SiO₂涂层表面铺平,接触角较小,从原子力显微镜图

6(c)可以看出,未添加改性纳米 SiO_2 涂层表面比较平整,疏水性能差。而从图 6(b)可知,水滴在添加改性纳米 SiO_2 涂层表面形成球状,当样品稍微倾斜时水滴立即滚落,接触角较大,从原子力显微镜图 6(d)可以看出,添加改性纳米 SiO_2 涂层表面粗糙度明显升高,具有优异的疏水性能。这是因为随着改性纳米 SiO_2 用量的增加,也增强了复合粒子的团聚程度,并引起涂层粗糙度的增大,进而提高了涂层接触角,使得涂层表面具有较好的疏水性能。

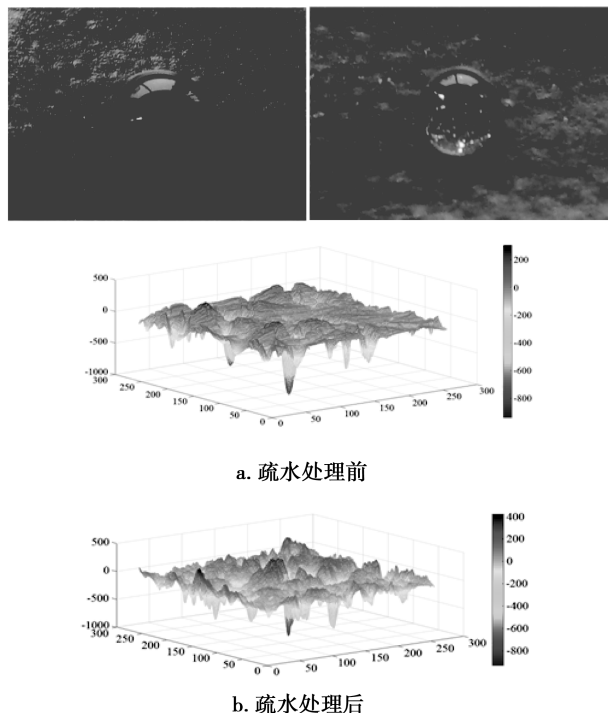


图 6 智能控温疏水涂层疏水处理前后的效果
对比图(a,b)和 AFM 对比图(c,d)

2.5 智能控温疏水涂层的 DSC 分析

对智能控温疏水涂层和空白样进行 DSC 分析,其测试结果如图 7 所示。由图 7 可知,智能控温疏水涂层和空白样的相变温度均为 45°C 左右,但智能控温疏水涂层的相变强度小于空白样,由此可见,改性纳米 SiO_2 疏水材料的添加会对智能控温疏水涂层的相变热反射和智能控温功能造成负面影响。综合考虑到涂层的隔热控温性能和疏水性能,当改性纳米 SiO_2 用量为 9% 时,不仅能使涂层具有良好的隔热控温性能,还能赋予其优异的疏水性能。

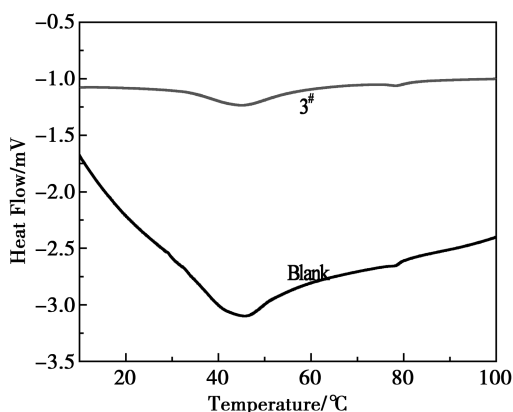


图 7 智能控温疏水涂层的 DSC 分析

2.6 智能控温疏水涂层的水蒸气透过率分析

图 8 为不同改性纳米 SiO_2 含量的智能控温疏水涂层在 38°C 和 90% RH 条件下的水蒸气透过率。智能控温涂层的 WVP 为 $1.58 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,当改性纳米 SiO_2 含量仅为 3% 时,智能控温疏水涂层的 WVP 降低至 $0.91 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,降低了 42.41%。随着改性纳米 SiO_2 含量从 3% 增加到 15%,智能控温疏水涂层的 WVP 不断降低,为 $0.80 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,与智能控温涂层相比降低了 49.37%,所以随着改性纳米 SiO_2 含量增大,涂层 WVP 逐步下降,但是下降趋势逐渐趋缓。相比在基体中直接添加阻隔性填料而加强水蒸气在材料中扩散曲折度的方法,提高材料疏水性能来降低水蒸气在材料表面的溶解能力,减少水蒸气的进入和内部扩散而降低 WVP 的方法更加有效。和智能控温涂层相比,改性纳米 SiO_2 的加入一方面可增大材料疏水性能,降低水蒸气在材料表面的溶解,使水蒸气难以透过材料外表面进入材料;同时,其网状结构也增加了水蒸气穿透膜层的路径长度,使水分子的扩散路径更加曲折,大幅降低了扩散效率,使得单位时间内透过的水蒸气量减少。所以添加改性纳米 SiO_2 可同时降低材料对水蒸气的溶解和扩散,从而显著提高智能控温疏水涂层的水蒸气阻隔性能。

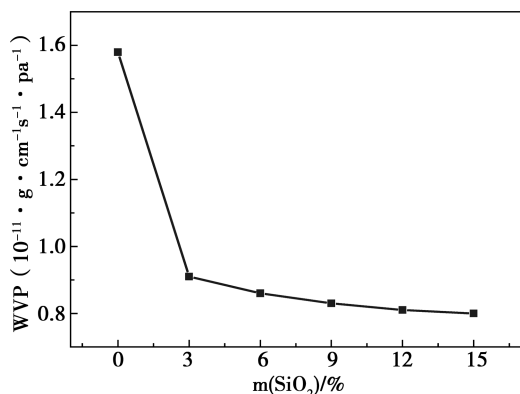


图 8 智能控温疏水涂层的水蒸气透过性能

3 结论

1) FT-IR 分析和表面润湿性测试表明,随着改性纳米 SiO₂ 含量的增加,智能控温疏水涂层的亲水基团 -OH 含量逐渐减少,疏水基团 Si-OCH₃、Si-O-Si 以及 -CH=CH₂ 含量逐渐增多,接触角逐渐增大,而滚动角逐渐减小,表明涂层的疏水性能得到显著提高。

2) 通过 AFM 可以观察到智能控温疏水涂层由团聚体组成,拥有复杂的纳米结构,相比较智能控温涂层,表面的粗糙度达到了 400 nm,可有效提高涂层的疏水性能;水蒸气透过率分析表明,随着改性纳米 SiO₂ 含量的增加,从而降低了水蒸气在涂层表面的溶解能力和内部扩散能力,使智能控温疏水涂层的 WVP 不断降低,而显著提高了其对水蒸气的阻隔性能。

3) DSC 分析表明,智能控温疏水涂层和智能控温涂层的相变温度均为 45℃ 左右,但智能控温疏水涂层的相变强度小于空白样,说明改性纳米 SiO₂ 的添加会降低涂层的隔热控温性能。当改性纳米 SiO₂ 用量为 9% 时,不仅能使涂层具有良好的隔热控温性能,还能赋予其优异的疏水性能。

参考文献

[1] Karamanis A D, Kyritsi E, Krimpalis S. Well-ordered nanoporous materials for low-temperature water phase changes

and solar evaporative cooling[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 139: 34-43.

[2] 张运华,刘芷怡,唐蓓莉,等.高石蜡掺量相变水泥基复合材料的性能[J].复合材料学报,2018,35(04):980-988.

[3] 冯坚,李玲.超低温热致变色复合物的制备与微胶囊封装研究[J].化工新型材料,2018,46(01):68-71.

[4] Kalani K W D, Dabanayake C, Chow c L. Studying the potential of energy saving through venical greenery systems: Using energyplus simulation program [J]. Energy & Buildings, 2016, 138: 47-59.

[5] 庞昊强,张虎,李增耀,等.SiO₂ 气凝胶复合材料隔热性能实验研究[J].工程热物理学报,2018,39(01):133-138.

[6] MALEKI H, DURÃES L, PORTUGAL A. An Overview on Silica Aerogels Synthesis and Different Mechanical Reinforcing Strategies [J]. Journal of Non - Crystalline Solids, 2014, 385(1):55-74.

[7] 张楠,孟庆林,李宁.建筑涂膜隔热玻璃隔热温差测试及热工参数计算[J].太阳能报,2015,46(4):911-915.

[8] 杨光,邓安仲.反射隔热涂层用颜料的改性技术及研究进展[J].表面技术,2017,36(11):260-266.

[9] 同帆,吉亮亮,高婷婷,等. SiO₂ 膜的孔径调节及疏水改性[J].粉末冶金材料科学与工程,2018,23(4):382-388.

[10] J. Zimmermann, S. Seeger, F.A. Reifler. Water shedding angle: a new technique to evaluate the water-repellent properties of superhydrophobic surface [J]. Textile Research Journal, 2009, 79:1565-1570.

[11] 孙盈盈,胡星宇,林海,等.含氢硅油表面改性 SiO₂ 疏水增透膜的制备及其表征[J].硅酸盐学报,2017,45(01):150-156.

[12] 高硕洪,刘敏,庞晓军,等.超疏水复合涂层的制备和性能研究[J].材料研究学报,2018,32(7):502-512.

[13] 程原原,季金苟,谢方奎,等.疏水改性硅酸镁铝复合 SiO₂ 气凝胶内墙保温腻子的研制[J].涂料工业,2016,(3):37-41,46.

[14] 杨可成,徐丽慧,张旋宇,盛宇,王黎明.改性纳米 SiO₂ 一步法超疏水整理[J].印染,2017,43(21):1-4.

[15] 杨春,邵婷,罗炫,等.单分散 SiO₂ 微球的制备及疏水改性研究[J].人工晶体学报,2017,(10):2030-2036.

氢氧化钠-尿素体系中温处理对蔗渣化机浆制浆性能的影响

翟 睿^{1,2*} 王慧丽² 周小凡³

(1. 浙江科技学院,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 杭州,310023;

2. 齐鲁工业大学制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室,齐鲁工业大学,山东 济南,250353;

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

摘 要 利用氢氧化钠-尿素体系在中等温度以及高纤维浓度的条件下处理蔗渣,通过单因素试验探究最佳处理工艺。结果表明,在用碱量6%、浸渍时间10min、处理温度60℃、处理时间70min的条件下,该体系对蔗渣的预处理效果最佳。和自制蔗渣漂白化学机械浆相比,经氢氧化钠-尿素体系预处理后制得的蔗渣漂白化机浆的细浆得率、白度、抗张指数和耐破指数分别提高2.3%、5.9%、17.3%、和10.1%,同时磨浆能耗和松厚度分别降低16.2%和5.4%,此外两种漂白化机浆中的有机元素含量无明显变化。

关键词 氢氧化钠-尿素体系;中温;蔗渣;化机浆;制浆性能

化机浆指的是利用化学和机械相结合的方法将植物纤维原料解离制备的产品,其得率一般高于85%,随着对植物资源高值化利用的不断深入,提高化机浆的使用比例甚至使用100%化机浆制备纸质产品成为学者们关注的热点^[1]。和化学浆相比,化机浆具有得率高、污染小以及成本低等优势,但高的磨浆能耗以及低的成纸强度限制了化机浆应用领域的拓宽^[2];同时对于中国这样一个农业大国而言,每年都会产生大量的农业废弃物资源,但这些原料的利用率很低,多被燃烧或填埋,进而导致一系列的环境污染(如雾霾)。

氢氧化钠-尿素体系属于碱脲体系^[3-7]的一种,一般用于在低温以及低纤维浓度条件下溶解纤维素制备功能材料,但低温条件在制浆造纸工业中鲜有应用,同时随着节水节能的要求,目前中高浓纤维处理(原料预处理、浆料漂白、废纸碎解等)在该行业中得到了越来越多的应用。鉴于上述分析,本论文利用氢氧化钠-尿素体系在中温和高纤维浓度条件下处理蔗渣以求改善其化机浆制浆性能,通过单因素试验探究最佳预处理工艺,同时和自制蔗渣化机浆相对比,考察该体系的预处理效果。

1 实验

1.1 实验原料

取足量除髓蔗渣,将其剪成长2cm的短片,在室温条件下用清水浸泡洗涤除去灰尘等杂质,完成后自然风干,密封保存7天后测定固含量备用。

将氢氧化钠、尿素和去离子水按6:4:90的质量比^[4]制成水溶液,完成后于细口塑料瓶中密封保存以稳定浓度。

1.2 实验方法

1.2.1 蔗渣纤维化学组分含量测定

取洗后的风干蔗渣,用纤维粉碎机充分磨碎,用孔筛筛选后取介于40目和60目之间的蔗渣粉末,于棕色磨口瓶中平衡水分48h,随后按标准方法测定其中灰分、有机抽提物、木质素、综纤维素和戊聚糖的百分含量。

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

基金项目:制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金(KF201718)。

1.2.2 蔗渣最佳化学预处理工艺探究

取相当于 150g 绝干质量的蔗渣片于封口袋中,按工艺将氢氧化钠-尿素体系加入并用清水调节至 20% 的纤维浓度,在室温条件下将蔗渣和碱脲体系充分混合使原料充分吸收药液,完成后转移至恒温水浴锅中进行预处理,期间不时揉搓使反应充分进行,结束后将原料洗净并测定处理得率,随后取 30g (绝干质量) 预处理后蔗渣片,风干后用于灰分、有机抽提物、木质素和综纤维素等纤维化学组分含量的测定(方法同 1.2.1),余下的蔗渣片用磨浆机充分磨解(同时测定磨浆能耗),将粗浆全部收集并在疏解完全后用缝筛筛选,弃去粗渣,收集完全后测定细浆得率,探究最佳预处理工艺,补充最佳工艺条件下预处理后蔗渣中的戊聚糖含量,并将其纤维化学组分含量和原蔗渣相对比,考察各组分的脱除率。

取最佳工艺条件下制得的细浆进行两段碱性过氧化氢漂白处理,将漂白浆(在本论文中简称 BSUT-MP)洗净后测定叩解度,随后取足量漂白浆,稀释到 3% 的纤维浓度并充分疏解,完成后在 90℃ 的条件下用电动搅拌器处理 30min 消除浆料的潜态(消潜),消潜处理后的浆料按 60g/m² 的定量抄造成纸

张并测定强度、白度和松厚度。

在最佳工艺条件下,用氢氧化钠水溶液(不添加尿素,其它条件完全相同)处理蔗渣片制备漂白高得率浆(在本论文中简称 BCTMP)并按同样的步骤检测上述所有性能(处理得率、磨浆能耗、细浆得率、白度、强度、松厚度等)并与经氢氧化钠-尿素体系处理后制得的漂白浆料相对比,考察碱脲体系的处理效果。

1.2.3 纤维微观性能表征

取上述两种漂白化学机械浆(未经消潜处理),冷冻干燥(-20℃) 72h,干燥完成后各取适量纤维,用纤维质量分析仪检测其纤维长度、宽度、细小纤维含量等相关参数,余下的漂白浆在经粉碎机充分粉碎后用孔筛筛选取大于 100 目的组分,用于元素含量分析。

2 结果与讨论

2.1 浸渍时间的影响

浸渍时间对蔗渣化机浆制浆性能的影响如表 1 所示:

表 1 浸渍时间的影响

浸渍时间 (min)	磨浆能耗 (kW · h · t ⁻¹)	处理得率 (%)	细浆得率 (%)	灰分 (%)	有机抽提物 (%)	木质素 (%)	综纤维素 (%)
5	916	88.4	66.8	2.37	1.65	19.61	79.27
10	831	85.2	71.3	2.29	1.41	17.73	80.55
15	812	84.6	71.0	2.24	1.33	16.46	81.39
20	798	84.1	70.5	2.15	1.26	15.32	82.13

可以看出,随着浸渍时间的延长(用碱量 7%、处理温度 60℃、处理时间 90min),磨浆能耗降低,但在 10min 的浸渍时间后变化不明显,处理得率降低,细浆得率先增加后降低,灰分、有机抽提物和木质素含量降低,综纤维素含量提高。

浸渍是为了使药液和原料混合均匀,保证后续的处理效率。在浸渍的初期,原料内外药液的浓度差最大,浸渍最快,随着浸渍的进行,药液逐渐被原料吸收,后续中温处理的效果越好;但在浸渍进行到

某一时时刻时,原料对药液的吸收达到完全,浸渍达到平衡,此时若继续延长浸渍时间,纤维处理时间偏长,木质素等组分的降解比例增加,处理得率不满足化机浆的要求(一般而言,化机浆的处理得率不低于 85%),因此不宜采用过长的浸渍时间。综上所述,选择 10min 的浸渍时间作为后续研究基准。

2.2 用碱量的影响

用碱量对蔗渣化机浆制浆性能的影响如表 2 所示:

表 2 用碱量的影响

用碱量 (%)	磨浆能耗 (kW·h·t ⁻¹)	处理得率 (%)	细浆得率 (%)	灰分 (%)	有机抽提物 (%)	木质素 (%)	综纤维素 (%)
4	1012	90.4	68.4	3.12	2.24	21.62	74.57
5	959	87.7	70.5	2.78	1.87	20.55	76.98
6	887	85.9	71.7	2.49	1.52	18.77	79.63
7	822	84.3	70.9	2.21	1.33	17.25	81.04
8	779	82.5	69.6	2.06	1.17	15.48	83.22

可以看出,随着用碱量的增加(浸渍时间 10min、处理温度 60℃、处理时间 90min),磨浆能耗降低,但在 6%的用碱量后变化不明显,处理得率降低,细浆得率先增加后降低,灰分、有机抽提物和木质素含量降低,综纤维素含量提高。

灰分、有机抽提物和木质素均属于碱溶性物质,用碱量越高,脱除率越高,处理得率越低,预处理后蔗渣中这三种物质的含量越低,尽管半纤维素和纤维素也是碱溶性物质,但其化学反应活性不如灰分、有机抽提物和木质素,即这两种物质的降解比例相对较低,同时综纤维素反映纤维素和半纤维素的总和,因此预处理后蔗渣中综纤维素含量增加。

木质素可以和氢氧化钠-尿素体系中的氢氧化钠反应而被脱除,而木质素是纤维硬度和刚度的来源,因此随着木质素的脱除,蔗渣纤维软化度增加,同时氢氧化钠-尿素体系对纤维的润胀能力强于氢氧化钠溶液,随着用碱量的增加,纤维润胀度增加,而润胀度越高,纤维柔软度越好,这也进一步促进了

蔗渣纤维的软化,一般而言,纤维柔软度越高,其磨浆性能越好,因此磨浆能耗随着用碱量的升高而降低,同时磨浆性能越好,纤维在磨浆过程中的细纤维化程度越高,细浆含量越高,因此细浆得率随着用碱量的升高而增加。

当用碱量过高时,纤维组分降解幅度增加,但由于处理工艺远远达不到大量脱除组分的要求(化学浆蒸煮过程),因此纤维中木质素含量仍然很高^[8],纤维硬度仍然很大,同时纤维润胀度的增加也不能显著降低纤维的硬度,因此磨浆能耗不会有明显变化;尽管高用碱量时的磨浆能耗变化幅度不明显,但组分仍然在降解,纤维组分的损失率仍然在增加,此时细纤维化幅度的增加不能弥补由于组分降解而带来的得率损失,因此此时细浆得率降低。综上所述,选择 6%的用碱量作为后续研究基准。

2.3 处理温度的影响

处理温度对蔗渣化机浆制浆性能的影响如表 3 所示:

表 3 处理温度的影响

处理温度 (℃)	磨浆能耗 (kW·h·t ⁻¹)	处理得率 (%)	细浆得率 (%)	灰分 (%)	有机抽提物 (%)	木质素 (%)	综纤维素 (%)
50	933	88.2	69.5	2.97	2.12	21.35	74.17
60	880	86.3	71.1	2.51	1.58	19.02	78.95
70	857	84.1	70.3	2.34	1.35	17.66	80.73
80	829	81.5	69.2	2.16	1.19	16.41	81.86

可以看出,随着处理温度的升高(浸渍时间 10min、用碱量 6%、处理时间 90min),磨浆能耗降低,但在 60℃的处理温度后变化不明显,处理得率降低,细浆得率先增加后降低,灰分、有机抽提物和木质素含量降低,综纤维素含量提高。

温度越高,化学反应速度越快,组分越容易降解,纤维软化程度越高,纤维的磨浆性能越好,细纤维化程度越高,因此处理得率降低,磨浆能耗降低,细浆得率提高,灰分、有机抽提物和木质素的含量降低,综纤维素含量增加;但处理温度过高时,由于处

理条件仍然远远达不到大量脱除组分的要求,纤维中木质素含量仍然很高,硬度仍然很大,同时润涨是放热过程,过高的温度不适合润涨的进行,因此磨浆能耗变化不明显,此外温度过高时,尽管磨浆能耗降幅不明显,但纤维化学组分仍在降解(和用碱量的影响类似),细纤维损失率增加,因此细浆得率降

低。综上所述,选择 60℃ 的处理温度作为后续研究基准。

2.4 处理时间的影响

处理时间对蔗渣化机浆制浆性能的影响如表 4 所示:

表 4 处理时间的影响

处理时间 (min)	磨浆能耗 (kW·h·t ⁻¹)	处理得率 (%)	细浆得率 (%)	灰分 (%)	有机抽提物 (%)	木质素 (%)	综纤维素 (%)
50	980	90.7	67.7	3.05	2.32	22.45	74.26
60	922	88.3	70.5	2.82	1.96	21.08	76.54
70	875	86.9	72.4	2.57	1.64	19.86	78.15
80	863	86.2	71.6	2.52	1.58	19.22	79.12
90	854	85.4	71.1	2.43	1.49	18.66	79.87

可以看出,随着处理时间的增加(浸渍时间 10min、用碱量 6%、处理温度 60℃),磨浆能耗降低,但在 70min 的处理时间后变化不明显,处理得率降低,细浆得率先增加后降低,灰分、有机抽提物和木质素含量降低,综纤维素含量提高。

纤维化学组分和氢氧化钠的反应非瞬间完成,需要时间的积累,同时纤维的润涨以及纤维的软化也需要时间的积累,因此随着处理时间的延长,纤维化学组分不断脱除,处理得率以及灰分、有机抽提物和木质素的含量逐渐降低,同时随着纤维柔软度的提高,其磨浆性能得到改善,磨浆过程中的细纤维化程度增加,磨浆能耗降低,细浆得率增加;但处理时间过长时,氢氧化钠-尿素体系的浓度降低,反应速度逐渐减慢并趋于平衡,此外处理条件仍然远远达不到大量脱除组分的要求,即纤维的软化程度不会得到很显著的改善,因此磨浆能耗不会有明显的变化,同时尽管反应减慢,但组分仍会得到一定程度的脱除,因此细浆得率降低。综上所述,选择 70min 的处理时间作为最佳工艺条件。

2.5 纤维化学组分含量分析

原蔗渣和最佳工艺条件下处理后的纤维化学组分含量分析如表 5 所示:

表 5 纤维化学组分含量分析

	原蔗渣	处理后蔗渣	脱除率(%)
灰分(%)	3.44	2.57	35.1
有机抽提物(%)	2.68	1.64	46.8
木质素(%)	23.55	19.86	26.7
综纤维素(%)	71.23	78.15	4.66
戊聚糖(%)	22.97	25.12	4.97

可以看出,在最佳预处理工艺下(浸渍时间 10min,用碱量 6%,处理温度 60℃,处理时间 70min),处理后蔗渣中的有机抽提物、灰分和木质素百分含量将低,但综纤维素和戊聚糖百分含量增加。

木质素、有机抽提物中含有的有机酸、灰分中含有的二氧化硅都可以和氢氧化钠-尿素体系中的氢氧化钠反应而被脱除,因此这三者的含量降低,且脱除率较大。

在碱性条件下,半纤维素的化学反应活性不如木质素,其脱除比例不如木质素高,因此戊聚糖的相对含量增加;而纤维素只有在高温条件下才能发生水解反应和剥皮反应,而本论文的处理温度仅 60℃,因此处理前后原料中纤维素的绝对含量基本保持不变,其百分含量也会增加,同时综纤维素反映纤维素和半纤维素的总含量,因此处理后蔗渣中综

纤维素含量高于原蔗渣中综纤维素含量。

2.6 制浆造纸性能分析和纤维质量分析

BCTMP 和 BSUTMP 的制浆造纸性能和纤维质量分析如表 6 所示:

表 6 制浆造纸性能分析和纤维质量分析

	BCTMP	BSUTMP
叩解度(°SR)	16	15
处理得率(%)	88.1	86.9
细浆得率(%)	70.8	72.4
白度(%)	66.4	70.3
磨浆能耗(kW·h·t ⁻¹)	1044	875
抗张指数(N·m·g ⁻¹)	11.27	13.22
耐破指数(kPa·m ² ·g ⁻¹)	0.69	0.76
松厚度(cm ³ ·g ⁻¹)	2.57	2.43
重均纤维长度(mm)	0.635	0.611
纤维宽度(μm)	28.3	30.5
扭结纤维比例(%)	22.6	23.1
卷曲纤维比例(%)	10.4	9.7
细小纤维比例(%)	27.1	28.6

可以看出,在叩解度相当的前提下,BSUTMP 的处理得率略低,细浆得率较高,白度较高,磨浆能耗低,成纸强度高,松厚度低,两者的纤维质量大致相当,但 BSUTMP 纤维中细小纤维含量略高。

氢氧化钠-尿素体系对蔗渣中纤维化学组分的降解能力强于氢氧化钠水溶液,组分溶出越多,处理得率越低;由于组分降解以及纤维的润胀,经氢氧化钠-尿素体系处理后蔗渣纤维的软化度更好,磨浆性能更好,磨浆过程中的细纤维化程度高,因此 BSUTMP 磨浆能耗低,细浆得率高;由于木质素含量低,纤维中发色基团含量也低,同时纤维润胀有利于纤维漂白反应活性的改善,因此 BSUTMP 的白度较高;由于组分降解和纤维润胀,纤维表面木质素含量降低,暴露的羟基含量增加,有利于促进纤维结合,纤维间的距离减小,同时木质素含量越低,纤维韧性越好,单根纤维强度越高,因此 BSUTMP 的成纸强度高于 BCTMP,松厚度低于 BCTMP^[9]。

由于组分降解幅度较高,因此 BSUTMP 纤维长度短于 BCTMP,但由于组分脱除率远远低于化学法制浆过程中的脱除率,因此纤维长度变化不明显;由于氢氧化钠-尿素体系对纤维的润胀程度高于氢氧化钠水溶液,因此 BSUTMP 的纤维宽度略高;两者扭结纤维比例和卷曲纤维比例大致相当,这是由于磨浆机盘磨的转动作用使纤维发生圆周运动,在转动过程中由于应力作用,纤维发生扭结和卷曲,这也是高得率浆中扭结纤维含量和卷曲纤维含量高于化学浆的主要原因,因此两种漂白化机浆中这两种纤维的含量没有明显差异;由于细纤维化程度高,BSUTMP 中细纤维比例增加,因此 BSUTMP 中细小纤维含量高于 BCTMP,同时这也是其成纸强度高于 BCTMP 的原因之一^[10]。

2.7 元素分析

BCTMP 和 BSUTMP 纤维中有机元素含量分析如表 7 所示:

表 7 元素含量分析

	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)
BCTMP	44.2	6.15	46.55	1.26
BSUTMP	43.7	6.03	47.49	0.85

可以看出,两种漂白化机浆中四种有机元素的含量总和大致相等,同时碳、氢、氧三种元素的百分含量差异不明显,这表明两种预处理方法对木质素、纤维素和半纤维素的降解程度没有明显差别(三种物质均属于高分子物质,单体构成不同,即碳、氢、氧三种元素的质量比存在较为明显的差异^[11],任何一种物质的大量降解都会导致有机元素质量比发生显著的变化),也表明碱脲体系在中温条件下可以用于处理木质纤维原料进而改善其化机浆制浆性能,满足化机浆的制浆要求。

和碳、氢、氧三种元素相比,氮元素含量的变化相对较为明显,这表明氢氧化钠-尿素体系对有机抽提物的降解能力强于氢氧化钠水溶液(木质素、纤维素和半纤维素中不含氮元素,仅有机抽提物中含有氮元素),同时有机抽提物容易在抄纸过程中和造纸化学品反应进而生成胶黏性物质,会造成黏附成型网和黏附烘缸等现象,进而带来纸病等一系

列问题,而这也表明 BSUTMP 的造纸适性好于 BCT-MP。

3 结论

(1)利用氢氧化钠-尿素体系在中温以及 20% 的纤维浓度条件下处理蔗渣改善其化机浆制浆性能的最佳工艺为:用碱量 6%、浸渍时间 10min、处理温度 60℃、处理时间 70min;

(2)以自制蔗渣漂白化学机械浆为参比,经氢氧化钠-尿素体系预处理后制得的蔗渣漂白化机浆的细浆得率、白度、抗张指数和耐破指数分别提高 2.3%、5.9%、17.3%、和 10.1%,磨浆能耗和松厚度分别降低 16.2%和 5.4%,同时在最佳工艺条件下,氢氧化钠-尿素体系对蔗渣中木质素、纤维素和半纤维素的脱除率均较低,满足化机浆的要求。

致谢

笔者感谢制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金(KF201718)对本论文的大力支持。

参考文献

- [1]Liu YY, Liu MR, Li HL, et al. Characteristics of high yield pulp fibers by xylanase treatment [J]. Cellulose, 2016, 23 (5):3281-3289.
- [2]Yang QF, Zhan HY, Wang SF, et al. Modification of eucalyptus CTMP fibres with white-rot fungus trametes hirsute-

- Effects on fibre morphology and paper physical strengths [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17):8118-8124.
- [3]Mao Y, Zhou JP, Cai J, et al. Effects of coagulants on porous structure of membranes prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 279(1-2):246-255.
- [4]Zhou JP, Zhang LN, Cai J, et al. Cellulose microporous membranes prepared from NaOH/urea aqueous solution [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 210(1):77-90.
- [5]Ruan D, Zhang LN, Mao Y, et al. Microporous membranes prepared from cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 241(2):265-274.
- [6]Zhang LN, Ruan D, Gao SJ. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution [J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2002, 40(14):1521-1529.
- [7]Jin HJ, Zha CX, Gu LX. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution [J]. Carbohydrate Research, 2007, 342(6):851-858.
- [8]Zhai HM, Lee ZZ. Ultrastructure and topochemistry of delignification in alkaline pulping of wheat straw [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1989, 9(5):387-406.
- [9]Sain M, Li H J. Enhancement of strength properties of mechanical pulp[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2002, 22(4):187-197.
- [10]何北海. 造纸原理与工程 [M]. 中国轻工业出版社, 北京, 2010.
- [11]陈嘉川, 刘温霞, 杨桂花, 等. 造纸植物资源化学 [M]. 科学出版社, 北京, 2012.

造纸废水处理静态混合器改进与流态模拟

盘爱享^{1,2} 张华兰^{1,2} 施英乔²,田庆文² 冉 森² 房桂干^{1,2}

(1.中国林业科学研究院林业新技术研究所,香山路 北京,100091;2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所;江苏省生物质能源与材料重点实验室;南京林业大学林业资源高效加工利用协同创新中心;国家林业局林产化学工程重点开放性实验室;生物质化学利用国家工程实验室;江苏 南京,210042)

摘 要 采用 Fluent 软件对用于造纸废水处理的衬四氟乙烯静态混合器(商用混合器)进行数值模拟,速度矢量显示:各个截面均有速度的变化和湍流,矢量的极大值均集中在近壁面区域,流体持续同方向旋流,重定向功能相对较弱,经过混合单元改进后,重定向功能更强,混合效率更高。改进混合器经混合单元后硫酸相体积分数分布范围明显窄于商用混合器,硫酸的混合更均匀。除第一个混合单元出口外,其余混合单元出口,改进混合器的分离强度均优于商业混合器。改进混合器经二个混合单元分离强度混合均匀,而商用混合器需三个混合单元才能混合均匀。商用混合器总的压力降为 5049.768 Pa,改进混合器总的压力降为 10897.998 Pa,改进混合器的压力降大于商用混合器,均在可接受范围。

关键词 静态混合器;改进混合器;数值模拟;分离强度

静态混合器是一种新型高效化工单元设备,无运动部件,通过管道内混合元件的布置实现对待混合液体的分割、剪切、再混合的几何级数操作完成流体的充分混合^[1]。因为其使用方便、体积很小、混合迅速等特点在塑料、化工、食品、医药、造纸、环保以及石油等行业获得广泛应用。针对不同的物料特点,不同的使用环境和不同的客户需求,国内外学者和发明家对静态混合器进行了大量的研究,并发明出不同种类的静态混合器^[2-6]。随着基于有限元分析的计算流体力学研究手段的完善与发展,对流体流态特性的模拟更加准确,因其直观、方便等特点更多地被应用到静态混合器的研究^[7-13]。

造纸废水芬顿处理时经常有调酸环节,老式的调酸单元操作使用搅拌器混合,造成严重的反馈滞后而调节精度很差,现在基本由静态混合器取代。SK 型静态混合器是最为常见也是应用最广的一种静态混合器^[14],其适用于环保领域,最高分散程度 $\leq 10\mu\text{m}$,然而,扭转的螺旋片由金属制造比较容易,但以非金属材料加工制造却非常困难,因此,少有非金属的 SK 型静态混合器,酸性很强的环境里均选用商业化的衬四氟乙烯静态混合器(简称商用混合

器)。对于此种静态混合器的选用现在一般都采用经验选取,为了保证混合效果,选取的混合单元数往往偏多,造成资源浪费与压力降损失。对于其混合效果、内部流场、混合单元数选择的研究也未见文献报道。为此,本文通过计算流体力学的方法,对该种混合器进行改进设计与模拟研究。

1 混合器计算模型建立

通常可用流体中各组分的界面接触面积来衡量混合程度^[15,16],无序流动混合是保持流体平均混合效率的必要手段,设备的设计需要能促使流体进行不断剪切和重定向。图 1 为商用混合器的外形图,下一个混合单元比上一个混合单元扭转了 90° ,但是旋向却相同,流体虽然经过混合单元的重定向,但

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CAFYBB2016SY029)

作者简介: 盘爱享,博士,高级工程师,主要从事环境保护技术研究和环境工程设计;E-mail: aixiangpan@163.com

通讯作者: 房桂干,男,研究员,博士生导师,主要从事制浆、造纸及水污染控制技术研究;E-mail: fangguigan@icifp.cn。

是流动方向却未发生改变,平均混合效率将受到影响。因此,本文拟改进商用混合器(改进混合器),并与商用混合器进行对比,最终确定混合器的构型及混合单元数。

1.1 几何建模与网格划分

几何模型的建立是确定计算区域、划分网格及数值求解的基础,准确的几何结构才能保证后续计算结果有效且准确^[17]。本论文研究的静态混合器由进药管、主管、混合单元组成,混合单元由 D 形板交叉成 X 形连接,两块 D 形板由筋板加强并充当分隔片,通过改变旋向对商用混合器进行改进。经过初步计算,拟选用四组混合单元,能满足比较与研究需要。如图 2,图 3 所示:

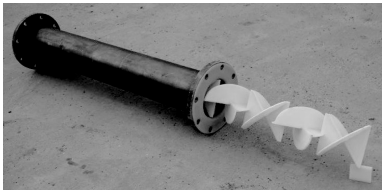


图 1 商用混合器外形图



图 2 商用混合器模型图



图 3 改进混合器模型图

混合器主要参数如下:主管直径 D 为 250mm,长度 L 为 1500mm,混合单元距进口距离 250mm,加药管直径 d 为 20mm,加药管口置于中轴,距混合单元 100mm,混合单元长度 l 为 250mm,个数 n=4 个。

在建模软件建立设计混合器的三维模型,如图 2、图 3 所示,输出并导入到 Gambit,为减少计算量,对结果影响不大的区域采用稍微稀疏的网格,对进水管处,及内部混合单元,由于尺寸相对较小,其网格需要加密处理,拟使用 Size Function 中的 Fixed 模

式进行处理,Gambit 中的 Fixed 模式划分方法是从选择的 Source 为起始面或起始边,在参数设置中设置起始尺寸(Start size)、增长率(Growth rate)和最大尺寸(Max. size),从开始尺寸以设定的增长率逐渐向内部区域划分。根据进水管和混合单元的尺寸创建两组 Size Function

表 1 网格划分的参数

	起始尺寸	增长率	最大尺寸	源面	贴附体
Sfunc.1	2	1.1	10	进水管	混合器
Sfunc.2	5	1.1	10	混合单元	混合器

商用混合器最终划分网格节点数 144674,网格数 793132;改进混合器最终划分网格节点数 180501,网格数 994691。

由于进入深度处理反应器的生化出水已经经过沉淀处理,废水中含有的 SS 已经很低,因此忽略 SS 对废水的影响,即不做固液考虑,又由于废水的热力学及动力学性质与纯水相当,为简化计算,废水采用纯水的物性数据。所以,本算例牵涉到废水、药液两相流,可选用 Mixture 两相流模型^[18],废水为第一相,硫酸为第二相,根据文献^[19-20],RNG $\kappa-\epsilon$ 模型在低雷诺数湍流和强旋流的计算上模拟结果较好,因此采用 RNG $\kappa-\epsilon$ 模型作为湍流模型。该模型的湍流动能输运方程和湍流扩散输运方程分别见式(1)和(2):

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\alpha_k \mu_{eff} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G - \rho \epsilon \tag{1}$$

$$\frac{\partial(\rho \epsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \epsilon u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\alpha_\epsilon \mu_{eff} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\epsilon}^* \frac{\epsilon}{k} G - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} \tag{2}$$

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_t$$

$$C_{1\epsilon}^* = C_{1\epsilon} - \frac{\tilde{\eta} (1 - \tilde{\eta} / \tilde{\eta}_0)}{1 + \beta \tilde{\eta}^3}$$

$$\tilde{\eta} = (2S_{ij} \cdot S_{ij})^{1/2} \frac{\kappa}{\epsilon}$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

$$\tilde{\eta}_0 = 4.38, \beta = 0.015$$

式中: k —湍流动能, J; ε —湍动耗散率, %; ρ —流体密度, kg/m^3 ; t —时间, s; G —由于平均速度梯度引起的湍流动能 κ 的产生项, J; u_i —时均速度, m/s ; x_i — i 方向的坐标, m; x_j — j 方向的坐标, m; μ —流体的动力黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; μ_t —湍流黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

重整化群 RNG k - ε 模型中各相关常数如下:

$$C_{1\varepsilon} = 1.42, C_{2\varepsilon} = 1.68, \alpha_k = \alpha_\varepsilon = 1.39$$

1.2 边界条件及求解器确定

计算的入口边界条件: 主入口混合相湍动能的计算方法选用湍动强度和水力直径, 湍动强度可由下式计算得出:

$$I = 0.16 (\text{Re})^{-1/8} \quad (3)$$

式中: Re —按水力直径计算得到的 Reynolds 数, 其值可按下式计算:

$$\text{Re} = \frac{\rho u D_H}{\mu} \quad (4)$$

式中: D_H —水力直径, 对于全通量流动圆管, 直径与水力直径相同。

主相为速度入口(平均分布), 方向与进口截面垂直, 入口流速为 0.707 m/s , 第二相体积分率为 0。副入口混合相湍动能的计算方法与主入口相同, 第二相也为速度入口(平均分布), 方向与进口截面垂直, 根据实验得出硫酸用量, 计算可得入口流速为 0.0708 m/s , 第一相“Volume Fraction”为 0。出口边界条件为自由出流, 混合相占比为 1, 所有未设置参数的面为系统默认界面。第一相黏度为 $1.003 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 密度为 $998.2 \text{ kg}/\text{m}^3$; 第二相黏度为 $0.01018 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 密度为 $1836 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。迭代运算 2000 次后, 残差均稳定不再变化, 查进出口质量流率报告, 差值为 -0.00018 kg/s , 可认为已经收敛。

1.3 评价指标

为了客观地评价混合器的混合效果, 必须依赖一个能如实反映混合状态可以量化的指标。根据文献资料,^[21,22] 表征混合的均匀程度可用空间里不同区域相对于平均浓度的离散方差 σ^2 , 所有组分完全

分离此时的离散方差为最大 $\sigma_{\max}^2$, 定义 σ^2 与 $\sigma_{\max}^2$ 的比值为分离强度, 由于考虑了组分分散的两种情况, 分离强度可以作为混合效果的评价指标

$$I = \frac{\sigma^2}{\sigma_{\max}^2} = \frac{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{\bar{X}(1-\bar{X})} \quad (5)$$

式中: X_i —设置截面上随机点的相体积分数值;

$\bar{X}$ —设置截面上 n 个相体积分数的平均值。

分离强度数值从介于 0 到 1 之间, 理想状态下两相流体完全混合, 此时分离强度为 0; 两相流体完全分开, 此时分离强度为 1。一般工程上界定数值为 4×10^{-4} , 当分离强度小于此值时即认为混合均匀。

随机点取点方法, 见图 4 所示, 在垂直于 Z 轴的截面, 从圆直径开始, 向 Y 轴的正方向和负方向间隔 50 mm 画线, 这五条线即为取点区域, 中心线约取 200 个点, 其余线段区域按照与中心线的长度比例取点数, 最终一个截面约取 800 点, 即 m 值, 读出这 800 个点的第二相体积比, 即 X_i 值, 代入公式计算分离强度 I 。

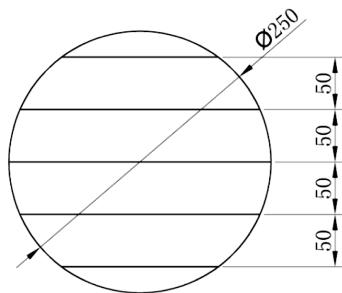


图 4 截面近似平均取点方法示意图

2 结果与讨论

2.1 截面第二相体积比分布对比

以出口平面为 $Z=0$ 截面, 以 $Z=1050, 800, 550, 300$ 截取四个截面近似代表第一、二、三、四混合单元出口, 每个截面上随机点的第二相体积比分布见图 5。同时将数值代入到式(5)中计算出分离强度, 结果见表 2。

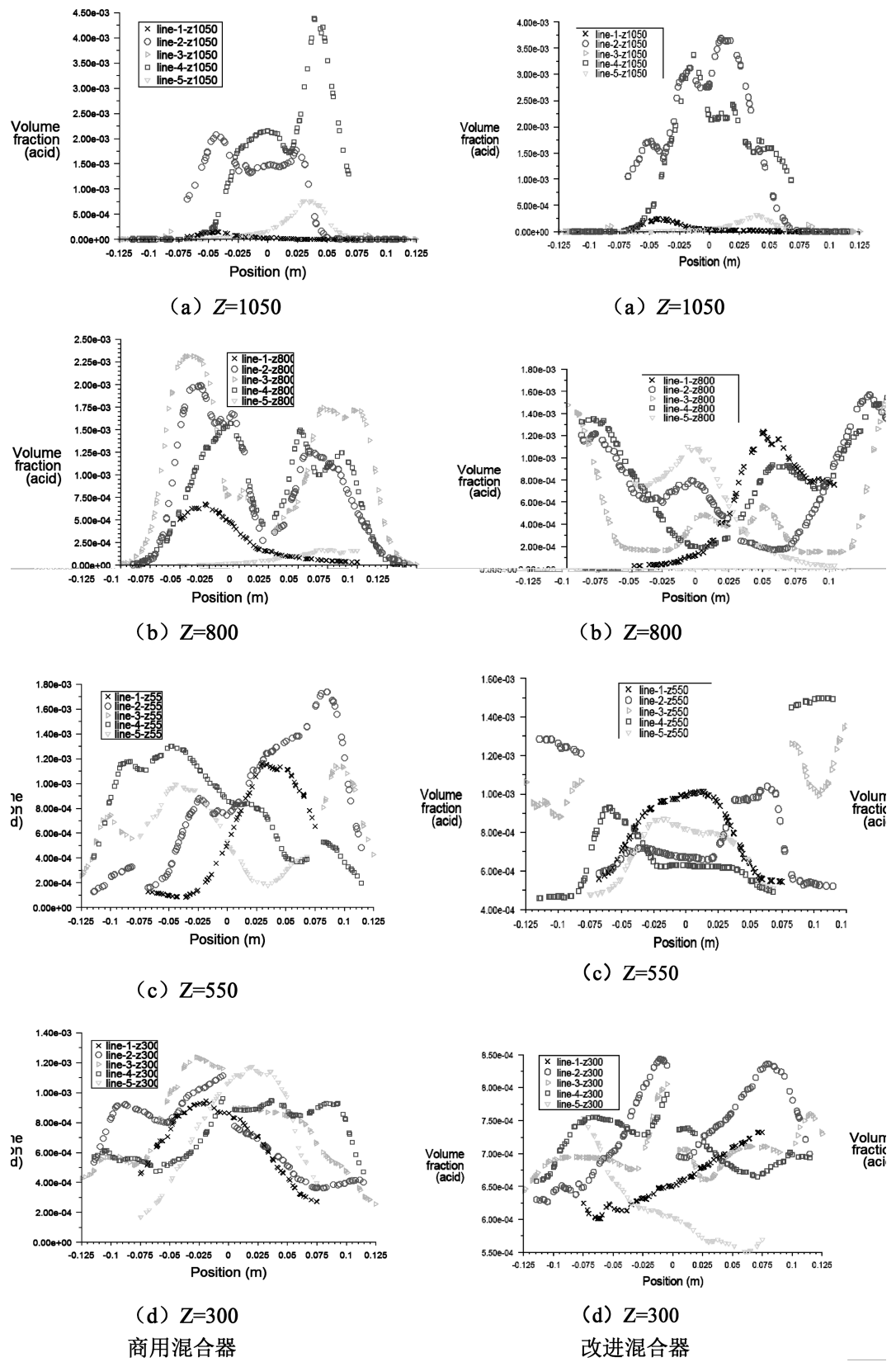


图 5 不同截面硫酸相体积比图

表 2 改进混合器硫酸混合分离强度

单元数	分离强度 I		提高比例/%
	商业混合器	改进混合器	
1	1.5×10^{-3}	1.7×10^{-3}	-
2	5.8×10^{-4}	3.1×10^{-4}	46.9
3	2.2×10^{-4}	7.2×10^{-5}	66.9
4	8.6×10^{-5}	5.6×10^{-6}	93.5

从图 5 中可以看出,对单一混合器,第一混合单元出口硫酸相体积分数变化较剧烈,数值可从 0 到 4.5×10^{-3} ,第二、第三、第四混合单元出口硫酸相体积分数范围逐渐收窄,趋势越来越平均。商用混合器与改进混合器对比,经过第三个混合单元,商用混合器硫酸相体积分数仍可见从 $0-1.8\times10^{-3}$,而改进混合器却收窄到 $4\times10^{-4}-1.6\times10^{-3}$,经过第四个混合单元,商用混合器硫酸相体积分数从 $2.0\times10^{-4}-1.3\times10^{-3}$,而改进混合器硫酸相分数从 $5.5\times10^{-4}-8.5\times10^{-4}$,已经很平均了。从表 2 定量的数据中可以看出混合均匀程度规律,改进经过第二混合单元,其分离强度为 3.1×10^{-4} ,已经小于 4.0×10^{-4} ,可以认为已经混合均匀,而商业混合器仍需经过三个混合单元才能做到混合均匀。实际应用中可选改进型静态混

合器,两个混合单元即可。

2.2 速度矢量分布对比

为直观反映混合器内部液体流动,矢量分布的情况,将商用及改进混合器沿 Z 轴纵切,纵切平面在 XY 平面投影与 X 轴夹角 45° ,结果见图 6 和图 7。将商用及改进混合器沿进口及各个混合单元出口剖切($Z=1300,1050,800,550,300$),速度矢量结果见图 8 和图 9。

从图 6-9 可以看出,无论是商用混合器还是改进混合器,纵截面上均有速度梯度的混合和流体的重定向。从图 6 和图 8 可以看出,商用混合器速度矢量的大值均集中在近壁面区域,流体受到持续旋流,在出口处能看出流体形成漩涡,扰流的作用偏弱。从图 7 和图 9 可以看出,改进混合器流体流经混合单元后重定向功能很明显,流体受到切割,速度极值和低值交替出现,流体混合均匀度明显更好。

2.3 压力降对比

为考察商用混合器及改进混合器的压力降损失情况,输出全局及剖切压力分布图,结果见图 10 和图 11 所示。

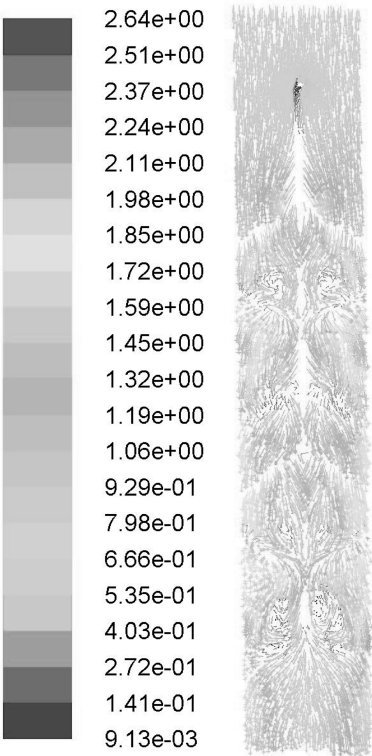


图 6 商用混合器纵截面速度矢量图

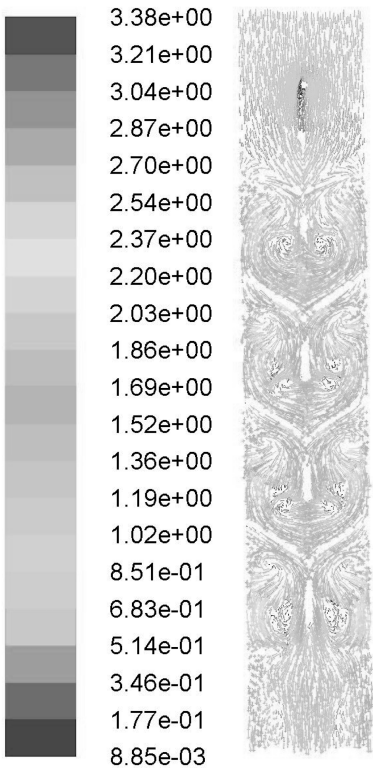


图 7 改进混合器纵截面速度矢量图

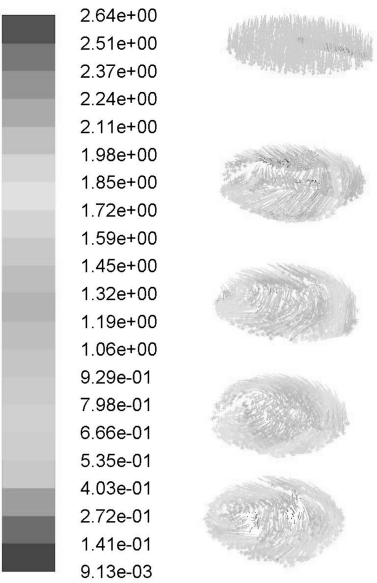


图 8 商用混合器横截面速度矢量图

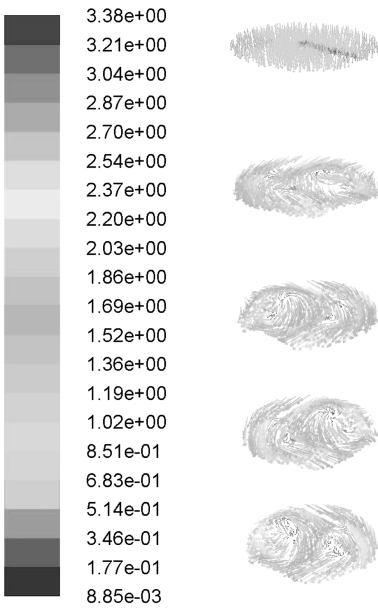


图 9 改进混合器横截面速度矢量图

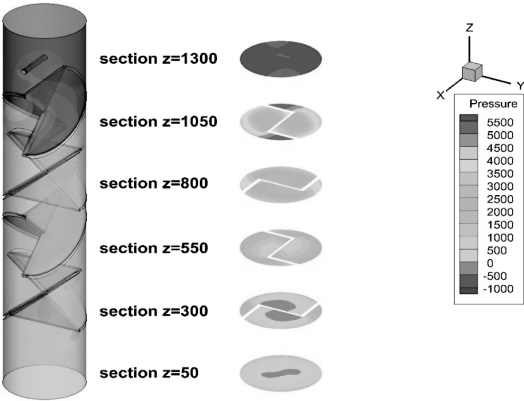


图 10 商用混合器压力分布图(单位 Pa)

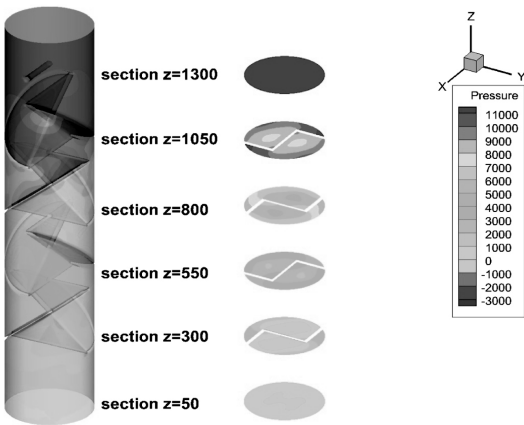


图 11 改进混合器压力分布图(单位 Pa)

表 3 压力降汇总表

位置	压力降			
	商业混合器		改进混合器	
	静压力	压力降	静压力	压力降
进口	5593.006		11286.193	
Z= 1300	5548.608	44.398	11241.586	44.607
Z= 1050	3351.082	2197.526	9041.253	2200.333
Z= 800	2625.51	725.572	6129.844	2911.409
Z= 550	1682.512	942.998	3375.804	2754.04
Z= 300	570.801	1111.711	423.073	2952.731
Z= 50	543.238	27.563	388.205	34.868

由图 10、图 11 及表 3 可以看出,商用混合器总的压力降为 5049.768Pa,改进混合器总的压力降为 10897.998Pa,改进混合器的压力降大于商用混合器,可见改进混合器在提高良好效果的同时也损失了压力降。从商用混合器 $Z=1300$ 到 $Z=1050$ 可以看到,压力降低了 2197Pa,从 $Z=1050$ 到 $Z=800$ 压力只降低了 725Pa,说明流体经过第一混合单元时,流体由 Z 轴负向强制扭转,静压力转化动能并部分摩擦耗散,由于商用混合器里的混合单元旋向均相同,因此,到第二混合单元以后,流体矢量的惯性方向未发生根本改变,压力降便大幅下降。从改进混合器 $Z=1300$ 到 $Z=1050$ 可以看到,压力降低了 2200Pa,从 $Z=1050$ 到 $Z=300$,每个梯度压力均降低了约 2800Pa,说明流体经过第一混合单元时,流体由 Z 轴负向强制扭转,静压力转化动能并部分摩擦耗散,到第二个混合单元后,旋向发生改变,因此流体受到的扰流加剧,因此,压力降损失更大。

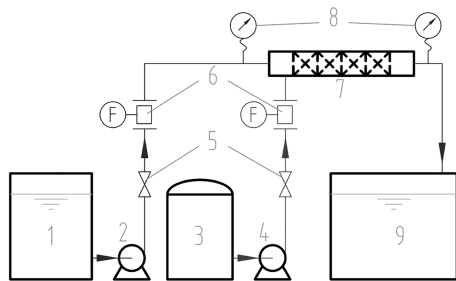
就总的压降来看,商用混合器的压降约为 0.5 米水柱,改进混合器约为 1.0 米水柱,均在可以接受的范围。

3 实验研究

以有机玻璃管做外壳,PP 板为混合元件,分别制作商用和改进的静态混合器,搭建如图 12 所示的实验系统,对静态混合器进行实验研究。加酸管流速保持为 0.0708m/s 不变,调节主管清水流速为 0.50m/s 、 0.71m/s 、 1.07m/s 、 1.42m/s 、 1.78m/s ,分别读取静态混合器进出口的表压,由于进出管管径相同,流速一致,故两表的差值即为静态混合器的压力降,作图于图 13,从图 13 可以看出,无论是数值模拟还是实验数据,随着流速增加压差均增大,商用和改进的静态混合器的模拟数据和实验数据吻合较好^[23],最大误差为 9.32%,发生在商用混合器 0.50m/s 流速下,此时低流速时实际混合器可能有部分短流,误差值在可接受范围内。因此,采用仿真结果具有一定的可靠性。

4 结论

① 商用混合器和改进混合器在各个截面上均有速度的变化和湍流。商用混合器速度矢量的极大值均集中在近壁面区域,流体持续同方向旋流,流体重定向功能相对较弱。改进混合器内流体流经混合单元后,每经过一个混合单元,左右旋向改变,重定向功能很明显,流体受到切割,混合效率更高。



1.进水池 2.进水泵 3.贮酸罐 4.加酸泵 5.调节阀
6.流量计 7.混合器 8.压力表 9.出水池

图 12 实验系统示意图

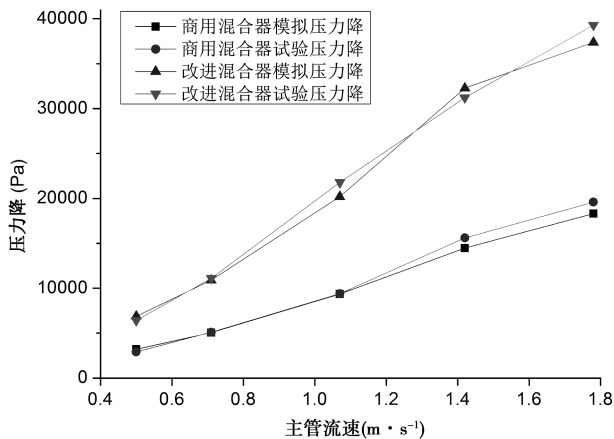


图 13 废水流速与混合器压力降的关系

② 改进混合器经混合单元后硫酸相体积分数分布范围明显窄于商用混合器,硫酸的混合更均匀。除第一个混合单元出口外,其余混合单元出口,改进混合器的分离强度均优于商业混合器。改进混合器经二个混合单元混合均匀,而商用混合器需三个混合单元才能混合均匀。

③ 商用混合器总的压力降为 5049.768Pa,改进混合器总的压力降为 10897.998Pa,改进混合器的压力降大于商用混合器,均在可接受范围。

④ 商用和改进的静态混合器的模拟数据和实

验数据吻合较好,最大误差为 9.32%,采用仿真结果具有一定的可靠性。

⑤ 拟选用改进混合器,其主要结构参数为:2 个混合单元,每个混合单元长 250mm,相邻混合单元旋向相反。

参考文献

- [1] 王泽斌, 宋涛, 张春梅. SV 型静态混合器数值模拟湍流模型选择. 当代化工, 2016, 45(1): 166-169.
- [2] 傅鑫亮, 闫志勇. 仿柳叶形静态混合器的流动及混合特性[J]. 化工学报, 2017, 68(12): 4600-4606.
- [3] Han E H M, Patrick D A, Mrityunjay K S. Static mixer comprising a static mixing element, method of mixing a fluid in a conduit and a formula for designing such a static mixing element; US, 12/998, 876[p]. 2012.
- [4] Frank H. Coaxial compact static mixer and use thereof; US, 13/201, 349[p]. 2014.
- [5] 李晓丹, 何亚东, 信春玲, 等. 基于 ANSYS Workbench 的新型 SMX 静态混合器的数值分析[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2017, 44(1): 69-75.
- [6] 竺嘉斌, 杨强, 卢浩. 一种新型微萃取混合器混合性能的研究[J]. 化工机械, 2018, 45(2): 151-156.
- [7] 王丽, 张沛, 姬宜朋, 等. Kenics 混合器混合性能的模拟研究[J]. 塑料, 2006, 35(3): 86-93.
- [8] 朱桂华, 张春成, 邓玲, 等. Kenics 型静态管道混合器内污泥药剂混合最佳药剂流速[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2014, 37(10): 1164-1167.
- [9] Zidouni F, Krepper E, Rzehak R, et al. Simulation of gas-liquid flow in a helical static mixer [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 137: 476-486.
- [10] 吴剑华, 陈万海, 王宗勇. SD 型静态混合器压力降的特性分析[J]. 化工机械, 2010, 37(5): 604-608.
- [11] 赵建华, 黄次浩. SMV 静态混合器的数值模拟[J]. 海
- 军工程大学学报, 2002, 14(6): 59-63.
- [12] 王诗卉, 龚斌, 朱晓菁, 等. SMX 型静态混合器湍流特性的数值模拟[J]. 当代化工, 2011, 40(8): 866-869.
- [13] 刘备, 孙铁, 金重阳. 超声空化对 SK 型静态混合器混合效果的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2018, 31(1): 89-94.
- [14] 骆培成, 程易, 汪展文, 等. 液-液快速混合设备研究进展[J]. 化工进展, 2005, 24(12): 1319-1326.
- [15] Baird D G, Collias D J. Polymer processing [M]. New York Wiley, 1998.
- [16] Ottino J M. The kinematics of mixing stretching chaos and transport [M]. London Cambridge Univ Press, 1989.
- [17] 王福军. 计算流体动力学分析—CFD 软件原理与应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 113-124.
- [18] Jaworski Z, Pianko-Oprych P. Two-Phase laminar flow simulations in a Kenics static mixer [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2002, 80(8): 910-916.
- [19] Ma L, Ingham D B, Wen X. Numerical modeling of the fluid and particle penetration through small sampling cyclones [J]. J Aerosol Sci, 2003, 31(9): 1097-1119.
- [20] Yang I H, Shin C B, Kim T H, et al. A three-dimensional simulation of a hydrocyclone for the sludge separation in water purifying plants and comparison with experimental data [J]. Mineral Engineering, 2004, 17: 637-641.
- [21] Mickaili-Huber E S, Bertrand F, Tanguy P, et al. Numerical simulations of mixing in an SMRX static mixer [J]. Chemical Engineering Journal, 1996, 3(2): 117-126.
- [22] Lang E, Drtina O, Strerief F, et al. Numerical simulation of the fluid flow and the mixing process in a static mixer [J]. Int J Heat Mass Transfer, 1995, 38(12): 2239-2350.
- [23] 偶国富, 郑智剑, 金浩哲. 叶片式静态混合器多相流动特性的数值分析[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(1): 40-47.

提高本色生活用纸柔软度的几种方法

刘雪云

(厦门市产品质量监督检验院,福建 厦门,361000)

摘 要 阐述了本色生活用纸的市场需求,着重介绍了提高本色生活用纸柔软度的方法,包括浆料制备,控制生产工艺、加入化学助剂等方面。

关键词 柔软度;本色生活用纸;柔软剂;工艺控制

1 生活用纸市场新趋势

生活用纸是人们日常生活中不可缺少的用品,其质量直接影响人们的身体健康和生活质量。生活用纸主要包括卫生纸、纸巾纸、擦拭纸三类,其中纸巾纸又包括手帕纸、餐巾纸、面巾纸等,擦拭纸又包括擦手纸、厨房用纸等。近年来,随着人民生活水平和物质文化水平的不断提高,对生活用纸的要求逐渐由单纯的实用性转向安全性、功能性、观感和触感等多个方面。市面上陆续出现了包括本色、白色、草浆等多种类型的生活用纸。其中,本色生活用纸越来越受到广大消费者的青睐,其市场占有率逐年升高,被认为是未来健康环保生活用纸的发展趋势。

2 白色生活用纸和本色生活用纸区别

白色和本色生活用纸最大的区别是:白色纸浆需要进行化学漂白处理,去除浆料中的发色和助色基团,使浆料变亮、变白,本色纸浆则几乎免去了漂白工序,不使用或极少使用漂白化学品,降低了漂白过程中所造成的污染减少了能源消耗。

国内本色生活用纸的制浆原材料主要选用麦草、竹子、甘蔗渣、芦苇、玉米秸秆等非木纤维。在制浆备料过程中尽可能的纯化纤维原料,通过对蒸煮工艺的调整获得不同硬度、不同白度的本色纸浆,然后采用相对环保的漂白剂(如氧气、臭氧、过氧化

氢、生物酶等)和漂白方式(如氧脱木素)对纸浆进行半漂处理,再通过机械疏解等方法使纸浆纤维充分分离,降低纸浆残余木素含量,使纸浆色相呈相对稳定且悦目的浅黄色,从而可以直接用于本色生活用纸的生产。但由于这样的制浆方式会使得纤维在蒸煮工段损伤大,碳水化合物降解严重,制浆得率低,且未经漂白的纸浆木素含量较高,这就导致所抄造的本色生活用纸质地比较硬,手感比较差,柔软度较差。对于生活用纸来说,柔软度是消费者选择时最重要的决定因素。

对本色生活用纸柔软度的改善可以通过整个生产过程中进行控制,包括合理恰当的浆料制备、合理正确的生产流程及生产工艺、合适使用化学助剂等^[1]。

3 提高本色生活用纸柔软度的几种方法

3.1 浆料的制备

3.1.1 浆料组成

适当的长短纤维配比是抄造柔软度生活用纸的前提,长纤维浆赋予生活用纸足够的强度,短纤维浆对手感尤其是柔软度影响较大。因此,要抄造出柔软并具有足够强度的生活用纸,长短纤维的配比要确定合理^[2]。在等定量的生活用纸柔软度好坏排

作者简介:刘雪云,女,硕士,工程师,主要研究方向:纸及纸制品检验技术及标准的研究,E-mail:36536629@qq.com。

列顺序如下,进口短纤木浆>进口长纤木浆>棉浆>纯白废纸边>麦草浆。由于木浆的本身的纤维特性,其质量远好于草本植物纤维,其柔软度是草本植物无法比拟的,要提高本色生活用纸的质量档次,十分有必要添加小部分的木浆,在内在因素上改良原料,达到事半功倍的效果^[2]。

3.1.2 定量的确定

原纸的定量对生活用纸的柔软度影响突出,纸张定量越小,纸的厚度小,纸质越柔软。在相同的紧度,定量大在纸平面垂直方向的纤维加厚,纤维在该方向上受力弯曲抵抗外力作用的纤维数量增加,抗弯曲力增大,挺度较大,柔软度较差。因此,应控制原纸定量在较低范围内^[1]。

3.1.3 打浆工艺的确定

生活用纸的原料是纤维长短不一的浆种,因此必须严格确定打浆工艺。长纤维浆种必须经过打浆,才能赋予生活用纸足够的强度。短纤维浆主要以疏解为主,再辅以轻度切断。打浆宜采用尽可能高的浆浓多台串联轻刀打浆工艺或采用以完全分解式的磨浆除砂机与盘磨机联用的方式^[2]。

3.2 生产工艺

3.2.1 使用双层流浆箱

采用双层流浆箱。将2~3层纤维结合在一张纸页上,将本色纸主要原料草类纤维纸浆和能提高柔软度的短纤维木浆很好地结合在一张纸上。流浆箱的中间有一刚性隔板,使层间不发生混合,而且成形好,不发生条纹。在以后的加工中,可把纸页叠在一起,使成品的外表面是柔软、平滑的表面。

3.2.2 合理使用造纸网毯

采用细目铜网。使用细目铜网,衬网也会随之改细,一方面保护面网和防止网孔变形,保持网的滤水性,另一方面最主要的是网痕较轻,白水流失少,纸内保留较多的细小纤维,使纸页柔软。很好地控制拖辊的压力,尽量轻压,不仅能改善原纸表面细腻程度,而且能提高纸的柔软度。

3.2.3 软压辊和靴形压榨

采用软压辊和靴形压榨相结合。靴形压榨的压区比普通压榨的压区要长的多,而且在压区长度上的压力分布曲线还可以通过靴的形状加以调整。在

线压力固定的条件下,靴形压榨压区越长,压区最大压力就越低,降低对纸页的压力会使纸页的松厚度和柔软度提高。软压辊同样可以降低压力^[1]。

3.2.4 正确的起皱

采用适当的起皱工艺。起皱是将紧贴在烘缸表面的纸页剥离,同时纸页轻微卷曲而产生皱纹。起皱的作用就是降低纤维的结合力,赋予了生活用纸的良好手感和柔软度,影响起皱的因素主要有:刮刀的厚度,刮刀刃角,刮刀与烘缸的夹角,进烘缸的纸页湿度和烘缸温度等。

3.2.5 压光

采用适宜的压光工艺。压光是在较低成本下有效改进生活用纸柔软度的方法之一。钢对钢辊的压光,使得生活用纸产品获得额外的表面平滑度,从而改善总的柔软度。柔软度随着压光程度的增加受益减少。现已开发了称为图案装饰的成形网和压榨毛毯,可显著提高纸页的松厚度,进而改善柔软度^{[1][3]}。

3.2.6 扬克式烘缸控制技术/空气穿透干燥技术(TAD)

传统的扬克式干燥是由扬克式烘缸和热风罩组成,纸幅水分扩散到纸幅表面,由抽风机抽走。而采用TAD技术,热空气不是由纸幅表面抽走,而是穿过纸幅,再穿过烘缸进入穿透气干燥缸。TAD抄造技术显著地影响着柔软度,在相同的定量、配料下,利用热穿透干燥(TAD)技术制造出得产品,其柔软度远远高于那些用传统压榨技术生产的产品。TAD工艺对纸页没有压紧作用,生产出的产品具有较低的紧度^{[1][3]}。

3.2.7 纸页匀度

较好的匀度。生活用纸对纸的匀度虽然没有严格的规定,但纸页的匀度对柔软度和手感都有影响,纸页匀度好,柔软度和手感都好,匀度差柔软度和手感均差,因此为获得好的柔软度和手感,尽可能抄造匀度好的纸页。可通过添加分散剂、降低上网浆料的浓度和适当提高浆料的打浆度来改善纸页的匀度^{[3][4]}。

(下转第4页)

· 政策法规 ·

中共中央办公厅 国务院办公厅印发 《关于进一步弘扬科学家精神加强作风和 学风建设的意见》

新华社北京 6 月 11 日电 近日,中共中央办公厅、国务院办公厅印发了《关于进一步弘扬科学家精神加强作风和学风建设的意见》,并发出通知,要求各地区各部门结合实际认真贯彻落实。

《关于进一步弘扬科学家精神加强作风和学风建设的意见》全文如下。

为激励和引导广大科技工作者追求真理、勇攀高峰,树立科技界广泛认可、共同遵循的价值理念,加快培育促进科技事业健康发展的强大精神动力,在全社会营造尊重科学、尊重人才的良好氛围,现提出如下意见。

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、三中全会精神,以塑形铸魂科学家精神为抓手,切实加强作风和学风建设,积极营造良好科研生态和舆论氛围,引导广大科技工作者紧密团结在以习近平同志为核心的党中央周围,增强“四个意识”,坚定“四个自信”,做到“两个维护”,在践行社会主义核心价值观中走在前列,争做重大科研成果的创造者、建设科技强国的奉献者、崇高思想品格的践行者、良好社会风尚的引领者,为实现“两个一百年”奋斗目标、实现中华民族伟大复兴的中国梦作出更大贡献。

(二)基本原则。坚持党的领导,提高政治站位,强化政治引领,把党的领导贯穿到科技工作全过程,筑牢科技界共同思想基础。坚持价值引领,把握主基调,唱响主旋律,弘扬家国情怀、担当作风、奉献

精神,发挥示范带动作用。坚持改革创新,大胆突破不符合科技创新规律和人才成长规律的制度藩篱,营造良好学术生态,激发全社会创新创造活力。坚持久久为功,汇聚党政部门、群团组织、高校院所、企业和媒体等各方力量,推动作风和学风建设常态化、制度化,为科技工作者潜心科研、拼搏创新提供良好政策保障和舆论环境。

(三)主要目标。力争 1 年内转变作风改进学风的各项治理措施得到全面实施,3 年内取得作风学风实质性改观,科技创新生态不断优化,学术道德建设得到显著加强,新时代科学家精神得到大力弘扬,在全社会形成尊重知识、崇尚创新、尊重人才、热爱科学、献身科学的浓厚氛围,为建设世界科技强国汇聚磅礴力量。

二、自觉践行、大力弘扬新时代科学家精神

(四)大力弘扬胸怀祖国、服务人民的爱国精神。继承和发扬老一代科学家艰苦奋斗、科学报国的优秀品质,弘扬“两弹一星”精神,坚持国家利益和人民利益至上,以支撑服务社会主义现代化强国建设为己任,着力攻克事关国家安全、经济发展、生态保护、民生改善的基础前沿难题和核心关键技术。

(五)大力弘扬勇攀高峰、敢为人先的创新精神。坚定敢为天下先的自信和勇气,面向世界科技前沿,面向国民经济主战场,面向国家重大战略需求,抢占科技竞争和未来发展制高点。敢于提出新理论、开辟新领域、探寻新路径,不畏挫折、敢于试错,在独创独有上下功夫,在解决受制于人的重大瓶颈问题上强化担当作为。

(六)大力弘扬追求真理、严谨治学的求实精神。把热爱科学、探求真理作为毕生追求,始终保持对科学的好奇心。坚持解放思想、独立思辨、理性质疑,大胆假设、认真求证,不迷信学术权威。坚持立德为先、诚信为本,在践行社会主义核心价值观、引领社会良好风尚中率先垂范。

(七)大力弘扬淡泊名利、潜心研究的奉献精神。静心笃志、心无旁骛、力戒浮躁,甘坐“冷板凳”,肯下“数十年磨一剑”的苦功夫。反对盲目追逐热点,不随意变换研究方向,坚决摒弃拜金主义。从事基础研究,要瞄准世界一流,敢于在世界舞台上与同行对话;从事应用研究,要突出解决实际问题,力争实现关键核心技术自主可控。

(八)大力弘扬集智攻关、团结协作的协同精神。强化跨界融合思维,倡导团队精神,建立协同攻关、跨界协作机制。坚持全球视野,加强国际合作,秉持互利共赢理念,为推动科技进步、构建人类命运共同体贡献中国智慧。

(九)大力弘扬甘为人梯、奖掖后学的育人精神。坚决破除论资排辈的陈旧观念,打破各种利益纽带和裙带关系,善于发现培养青年科技人才,敢于放手、支持其在重大科研任务中“挑大梁”,甘做致力提携后学的“铺路石”和领路人。

三、加强作风和学风建设,营造风清气正的科研环境

(十)崇尚学术民主。鼓励不同学术观点交流碰撞,倡导严肃认真的学术讨论和评论,排除地位影响和利益干扰。开展学术批评要开诚布公,多提建设性意见,反对人身攻击。尊重他人学术话语权,反对门户偏见和“学阀”作风,不得利用行政职务或学术地位压制不同学术观点。鼓励年轻人大胆提出自己的学术观点,积极与学术权威交流对话。

(十一)坚守诚信底线。科研诚信是科技工作者的生命。高等学校、科研机构和企业等要把教育引导和制度约束结合起来,主动发现、严肃查处违背科研诚信要求的行为,并视情节追回责任人所获利益,按程序记入科研诚信严重失信行为数据库,实行“零容忍”,在晋升使用、表彰奖励、参与项目等方面

“一票否决”。科研项目承担者要树立“红线”意识,严格履行科研合同义务,严禁违规将科研任务转包、分包他人,严禁随意降低目标任务和约定要求,严禁以项目实施周期外或不相关成果充抵交差。严守科研伦理规范,守住学术道德底线,按照对科研成果的创造性贡献大小据实署名和排序,反对无实质学术贡献者“挂名”,导师、科研项目负责人不得在成果署名、知识产权归属等方面侵占学生、团队成员的合法权益。对已发布的研究成果中确实存在错误和失误的,责任方要以适当方式予以公开和承认。不参加自己不熟悉领域的咨询评审活动,不在情况不掌握、内容不了解的意见建议上署名签字。压紧压实监督管理责任,有关主管部门和高等学校、科研机构、企业等单位要建立健全科研诚信审核、科研伦理审查等有关制度和信息公开、举报投诉、通报曝光等工作机制。对违反项目申报实施、经费使用、评审评价等规定,违背科研诚信、科研伦理要求的,要敢于揭短亮丑,不迁就、不包庇,严肃查处、公开曝光。

(十二)反对浮夸浮躁、投机取巧。深入科研一线,掌握一手资料,不人为夸大研究基础和学术价值,未经科学验证的现象和观点,不得向公众传播。论文等科研成果发表后1个月内,要将所涉及的实验记录、实验数据等原始数据资料交所在单位统一管理、留存备查。参与国家科技计划(专项、基金等)项目的科研人员要保证有足够时间投入研究工作,承担国家关键领域核心技术攻关任务的团队负责人要全时全职投入攻关任务。科研人员同期主持和主要参与的国家科技计划(专项、基金等)项目(课题)数原则上不得超过2项,高等学校、科研机构领导人员和企业负责人作为项目(课题)负责人同期主持的不得超过1项。每名未退休院士受聘的院士工作站不超过1个、退休院士不超过3个,院士在每个工作站全职工作时间每年不少于3个月。国家人才计划入选者、重大科研项目负责人在聘期内或项目执行期内擅自变更工作单位,造成重大损失、恶劣影响的要按规定承担相应责任。兼职要与本人研究专业相关,杜绝无实质性工作内容的各种兼职和挂名。高等学校、科研机构和企业要加强对本单位科研人员的学术管理,对短期内发表多篇论文、取

得多项专利等成果的,要开展实证核实验,加强核实核查。科研人员公布突破性科技成果和重大科研进展应当经所在单位同意,推广转化科技成果不得故意夸大技术价值和经济社会效益,不得隐瞒技术风险,要经得起同行评、用户用、市场认。

(十三)反对科研领域“圈子”文化。要以“功成不必在我”的胸襟,打破相互封锁、彼此封闭的门户倾向,防止和反对科研领域的“圈子”文化,破除各种利益纽带和人身依附关系。抵制各种人情评审,在科技项目、奖励、人才计划和院士增选等各种评审活动中不得“打招呼”、“走关系”,不得投感情票、单位票、利益票,一经发现这类行为,立即取消参评、评审等资格。院士等高层次专家要带头打破壁垒,树立跨界融合思维,在科研实践中多做传帮带,善于发现、培养青年科研人员,在引领社会风气上发挥表率作用。要身体力行、言传身教,积极履行社会责任,主动走近大中小学生,传播爱国奉献的价值理念,开展科普活动,引领更多青少年投身科技事业。

四、加快转变政府职能,构建良好科研生态

(十四)深化科技管理体制机制改革。政府部门要抓战略、抓规划、抓政策、抓服务,树立宏观思维,倡导专业精神,减少对科研活动的微观管理和直接干预,切实把工作重点转到制定政策、创造环境、为科研人员和企业提供优质高效服务上。坚持刀刃向内,深化科研领域政府职能转变和“放管服”改革,建立信任为前提、诚信为底线的科研管理机制,赋予科技领军人才更大的技术路线决策权、经费支配权、资源调动权。优化项目形成和资源配置方式,根据不同科学研究活动的特点建立稳定支持、竞争申报、定向委托等资源配置方式,合理控制项目数量和规模,避免“打包”、“拼盘”、任务发散等问题。建立健全重大科研项目科学决策、民主决策机制,确定重大创新方向要围绕国家战略和重大需求,广泛征求科技界、产业界等意见。对涉及国家安全、重大公共利益或社会公众切身利益的,应充分开展前期论证评估。建立完善分层分级责任担当机制,政府部门要敢于为科研人员的探索失败担当责任。

(十五)正确发挥评价引导作用。改革科技项目申报制度,优化科研项目评审管理机制,让最合适的单位和人员承担科研任务。实行科研机构中长期绩效评价制度,加大对优秀科技工作者和创新团队稳定支持力度,反对盲目追求机构和学科排名。大幅减少评比、评审、评奖,破除唯论文、唯职称、唯学历、唯奖项倾向,不得简单以头衔高低、项目多少、奖励层次等作为前置条件和评价依据,不得以单位名义包装申报项目、奖励、人才“帽子”等。优化整合人才计划,避免相同层次的人才计划对同一人员的重复支持,防止“帽子”满天飞。支持中西部地区稳定人才队伍,发达地区不得片面通过高薪酬高待遇竞价抢挖人才,特别是从中西部地区、东北地区挖人才。

(十六)大力减轻科研人员负担。加快国家科技管理信息系统建设,实现在线申报、信息共享。大力解决表格多、报销繁、牌子乱、“帽子”重复、检查频繁等突出问题。原则上1个年度内对1个项目的现场检查不超过1次。项目管理专业机构要强化合同管理,按照材料只报1次的要求,严格控制报送材料数量、种类、频次,对照合同从实从严开展项目成果考核验收。专业机构和项目专员严禁向评审专家施加倾向性影响,坚决抵制各种形式的“围猎”。高等学校、科研机构和企业等创新主体要切实履行法人主体责任,改进内部科研管理,减少繁文缛节,不层层加码。高等学校、科研机构领导人员和企业负责人在履行勤勉尽责义务、没有牟取非法利益前提下,免除追究其技术创新决策失误责任,对已履行勤勉尽责义务但因技术路线选择失误等导致难以完成预定目标的项目单位和科研人员予以减责或免责。

五、加强宣传,营造尊重人才、尊崇创新的舆论氛围

(十七)大力宣传科学家精神。高度重视“人民科学家”等功勋荣誉表彰奖励获得者的精神宣传,大力表彰科技界的民族英雄和国家脊梁。推动科学家精神进校园、进课堂、进头脑。系统采集、妥善保存科学家学术成长资料,深入挖掘所蕴含的学术思

(下转第47页)

· 文摘 ·

中国造纸工业 2018 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,2018 年全国纸及纸板生产企业约 2700 家,全国纸及纸板生产量 10435 万吨,较上年增长-6.24%。消费量 10439 万吨,较上年增长-4.20%,人均年消费量为 75 千克(13.95 亿人)。2009—2018 年,纸及纸板生产量年均增长率 2.12%,消费量年均增长率 2.22%。

(二)纸及纸板主要产品生产和消费情况

1、新闻纸

2018 年新闻纸生产量 190 万吨,较上年增长-19.15%;消费量 237 万吨,较上年增长-11.24%。2009~2018 年生产量年均增长率-9.78%,消费量年均增长率-7.13%。

2、未涂布印刷书写纸

2018 年末涂布印刷书写纸生产量 1750 万吨,较上年增长-2.23%;消费量 1751 万吨,较上年增长 0.40%。2009—2018 年生产量年均增长率 1.65%,消费量年均增长率 1.76%。

3、涂布印刷纸

2018 年涂布印刷纸生产量 705 万吨,较上年增长-7.84%;消费量 604 万吨,较上年增长-4.73%。2009—2018 年生产量年均增长率 1.98%,消费量年均增长率 3.00%。

其中:铜版纸

2018 年铜版纸生产量 655 万吨,较上年增长-2.96%;消费量 581 万吨,较上年增长-0.68%。2009—2018 年生产量年均增长率 3.05%,消费量年均增长率 4.26%。

4、生活用纸

2018 年生活用纸生产量 970 万吨,较上年增长 1.04%;消费量 901 万吨,较上年增长 1.24%。

2009—2018 年生产量年均增长率 5.88%,消费量年均增长率 6.10%。

5、包装用纸

2018 年包装用纸生产量 690 万吨,较上年增长-0.72%;消费量 701 万吨,较上年增长-0.85%。2009—2018 年生产量年均增长率 2.05%,消费量年均增长率 1.99%。

6、白纸板

2018 年白纸板生产量 1335 万吨,较上年增长-6.64%;消费量 1219 万吨,较上年增长-6.16%。2009—2018 年生产量年均增长率 1.67%,消费量年均增长率 0.55%。

其中:涂布白纸板

2018 年涂布白纸板生产量 1275 万吨,较上年增长-6.93%;消费量 1158 万吨,较上年增长-6.46%。2009—2018 年生产量年均增长率 1.65%,消费量年均增长率 0.47%。

7、箱纸板

2018 年箱纸板生产量 2145 万吨,较上年增长-10.06%;消费量 2345 万吨,较上年增长-6.57%。2009—2018 年生产量年均增长率 2.42%,消费量年均增长率 2.93%。

8、瓦楞原纸

2018 年瓦楞原纸生产量 2105 万吨,较上年增长-9.85%;消费量 2213 万吨,较上年增长-7.64%。2009—2018 年生产量年均增长率 2.30%,消费量年均增长率 2.59%。

9、特种纸及纸板

2018 年特种纸及纸板生产量 320 万吨,较上年增长 4.92%;消费量 261 万吨,较上年增长 4.82%。2009—2018 年生产量年均增长率 8.78%,消费量年均增长率 6.83%。

消费量年均增长率 3.88%。

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,2018 年 1—12 月规模以上造纸生产企业 2657 家;主营业务收入 8152 亿元;工业增加值增速-0.70%;产成品存货 390 亿元,同比增长 14.31%;利润总额 466 亿元,同比增长-15.05%;资产总计 10505 亿元,同比增长 4.58%;资产负债率 59.30%,较上年增加 3.39 个百分点;负债总额 6229 亿元,同比增长 6.02%;在统计的 2657 家造纸生产企业中,亏损企业有 543 家,占 20.44%。

三、纸浆生产和消耗情况

(一)2018 年纸浆生产情况

据中国造纸协会调查资料,2018 年全国纸浆生产总量 7201 万吨,较上年增长-9.41%。其中:木浆 1147 万吨,较上年增长 9.24%;废纸浆 5444 万吨,较上年增长-13.61%;非木浆 610 万吨,较上年增长 2.17%。

(二)2018 年纸浆消耗情况

2018 年全国纸浆消耗总量 9387 万吨,较上年增长-6.61%。木浆 3303 万吨,占纸浆消耗总量 35%,其中进口木浆占 23%、国产木浆占 12%;废纸浆 5474 万吨,占纸浆消耗总量 58%,其中用进口废纸制浆占 16%、用国产废纸制浆占 42%;非木浆 610 万吨,占纸浆消耗总量 7%。

(三)2018 年废纸利用情况

2018 年全国废纸回收总量 4964 万吨,较上年增长-6.07%,废纸回收率 48%,废纸利用率 64%,2009—2018 年废纸回收总量年均增长率 3.39%。

四、纸制品生产和消费情况

根据国家统计局数据,2018 年全国规模以上纸制品生产企业 4003 家,生产量 5578 万吨,较上年增长-17.98%;消费量 5273 万吨,较上年增长-19.04%;进口量 18 万吨,出口量 323 万吨。2009—2018 年,纸制品生产量年均增长率 3.99%,

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

2018 年纸及纸板进口 622 万吨,较上年增长 33.48%;纸浆进口 2479 万吨,较上年增长 4.51%;废纸进口 1703 万吨,较上年增长-33.79%;纸制品进口 18 万吨,较上年增长-5.26%。

2018 年进口纸及纸板、纸浆、废纸、纸制品合计 4822 万吨,较上年增长-11.18%,用汇 302.12 亿美元,较上年增长 15.67%。进口纸及纸板平均价格为 888.99 美元/吨,较上年平均价格增长-1.36%;进口纸浆平均价格为 795.31 美元/吨,较上年平均价格增长 22.99%;进口废纸平均价格为 252.03 美元/吨,较上年平均价格增长 10.33%。

(二)纸及纸板、纸浆、废纸及纸制品出口情况

2018 年纸及纸板出口 618 万吨,较上年增长-11.59%;纸浆出口 9.99 万吨,较上年增长 1.22%;废纸出口 0.06 万吨,较上年增长-60.00%;纸制品出口 323 万吨,较上年增长 5.21%。

2018 年出口纸及纸板、纸浆、废纸、纸制品合计 951.05 万吨,较上年增长-6.39%,创汇 192.69 亿美元,较上年增长 7.20%。出口纸及纸板平均价格为 1408.57 美元/吨,较上年平均价格增长 13.57%;出口纸浆平均价格为 1311.32 美元/吨,较上年平均价格增长-3.91%。

(三)纸及纸板主要产品 2018 年进出口情况

1、新闻纸:2018 年进口量大于出口量,净进口量 47 万吨。

2、未涂布印刷书写纸:2018 年进口量大于出口量,净进口量 1 万吨。

3、涂布印刷纸:2018 年出口量大于进口量,净出口量 101 万吨。

其中:铜版纸:2018 年出口量大于进口量,净出口量 74 万吨。

4、生活用纸:2018 年出口量大于进口量,净出口量 69 万吨。

5、包装用纸:2018 年进口量大于出口量,净进

口量 11 万吨。

6、白纸板:2018 年出口量大于进口量,净出口量 116 万吨。

其中:涂布白纸板:2018 年出口量大于进口量,净出口量 117 万吨。

7、箱纸板:2018 年进口量大于出口量,净进口量 200 万吨。

8、瓦楞原纸:2018 年进口量大于出口量,净进口量 108 万吨。

9、特种纸及纸板:2018 年出口量大于进口量,净出口量 59 万吨。

(四)纸制品进出口情况

1、2018 年纸制品进口量 18 万吨,较上年减少 1 万吨,同比增长-5%。

2、2018 年纸制品出口量 323 万吨,较上年增加 16 万吨,同比增长 5%。

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,2018 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 74.2%;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 9.5%。

2018 年广东、山东、浙江、江苏、福建、河南、湖北、安徽、重庆、四川、广西、湖南、天津、河北、江西、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 10047 万吨,占全国纸及纸板总产量的 96.28%。

结语:

2018 年,中国经济运行保持在合理区间,造纸行业生产经营总体保持平稳。但在复杂多变的国内外经济形势下,造纸企业与我国多数实体企业一样经受了挑战。受经济下行、市场需求减少、原材料供给收紧等多重因素影响,造纸行业出现了产量下降、经济效益下滑,生产和运行困难增多的局面。面对新的形势,全行业通过供给侧结构性改革、有效控制新增产能、增强创新能力、增加新动能,维持了造纸行业的整体平稳运行。

附表一:2018 年纸及纸板产量 100 万吨以上的省(区、市)				单位:万吨
省(区、市)	2017 年	2018 年	较上年增长(%)	
广东省	1,885	1,815	-3.71	
山东省	1,875	1,810	-3.47	
浙江省	1,711	1,510	-11.75	
江苏省	1,253	1,141	-8.94	
福建省	758	750	-1.06	
河南省	568	490	-13.73	
湖北省	267	325	21.72	
安徽省	302	305	0.99	
重庆市	309	288	-6.80	
四川省	221	245	10.86	
广西壮族自治区	251	240	-4.38	
湖南省	290	235	-18.97	
天津市	231	220	-4.76	
河北省	297	205	-30.98	
江西省	196	200	2.04	
海南省	173	166	-4.05	
辽宁省	97	102	5.15	
合 计	10,684	10,047	-5.96	

附表二:2018 年重点造纸企业产量前 30 名企业

序号	单位名称	产量(万吨)		
		2017 年	2018 年	同比/%
1	玖龙纸业(控股)有限公司	1313.00	1394.00	6.17
2	理文造纸有限公司	554.98	563.17	1.48
3	山鹰国际控股股份公司	358.00	461.00	28.77
4	山东太阳控股集团有限公司	443.16	459.73	3.74
5	山东晨鸣纸业集团股份有限公司	510.11	456.72	-10.47
6	华泰集团有限公司	313.17	313.64	0.15
7	中国纸业投资有限公司	280.00	290.00	3.57
8	宁波中华纸业有限公司(含宁波亚洲浆纸业有限公司)	228.00	252.11	10.57
9	江苏荣成环保科技股份有限公司	209.53	220.97	5.46
10	金东纸业(江苏)股份有限公司	206.41	191.00	-7.47
11	福建联盛纸业	236.00	182.00	-22.88
12	山东博汇集团有限公司	191.66	175.22	-8.58
13	亚太森博中国控股有限公司	142.00	153.64	8.20
14	东莞建晖纸业有限公司	147.93	150.71	1.88
15	金红叶纸业集团有限公司	107.02	146.00	36.42
16	浙江景兴纸业股份有限公司	139.19	138.72	-0.34
17	山东世纪阳光纸业集团有限公司	128.84	124.50	-3.37
18	维达国际控股有限公司	110.00	122.00	10.91
19	武汉金凤凰纸业有限公司	83.88	104.19	24.21
20	海南金海浆纸业有限公司	110.00	103.78	-5.65
21	恒安国际集团有限公司	91.63	102.83	12.22
22	芬欧汇川(中国)有限公司	94.00	87.00	-7.45
23	东莞金洲纸业有限公司	108.80	85.21	-21.68
24	新乡新亚纸业集团股份有限公司	82.18	82.35	0.21
25	永丰余造纸(扬州)有限公司	65.10	65.40	0.46
26	大河纸业有限公司	61.84	62.95	1.79
27	漯河银鸽实业集团有限公司	63.95	61.84	-3.30
28	邹平汇泽实业有限公司(山东天地缘)	68.52	60.71	-11.40
29	金华盛纸业(苏州工业园区)有限公司	60.11	59.03	-1.80
30	河南省龙源纸业股份有限公司	43.00	58.39	35.79

资料来源:网络

纸 的 故 事

1 纸的含义

纸,用植物纤维制造,能任意折叠、可用于书写、印刷、包装、装饰等领域的功能性非编织基础材料。

按传统观念,凡是以植物纤维为主要原料的,经过专门处理而抄成的平滑薄片,适合于书写、印刷、包装之用,都可以叫做纸。不过,在现代纸的含义已经扩展到更大的范围。以原料而论,有植物纤维如木材、草类;也有矿物纤维如石棉、玻璃丝;其他纤维如尼龙、金属丝等。

2 “纸”字包含的秘密

纸字的笔划写法:撇折、撇折、提、撇、竖提、横、斜钩;形声:字从系,从氏,氏亦声。“氏”义为“基底”“基本面”“受物面”。“系”指“植物纤维”。“系”与“氏”联合起来表示“植物纤维(浆液)均匀铺摊在一块平底板上”。本义:在平底板上摊晒压平形成的纤维浆液硬结层。

3 纸的起源

造纸术是中国古代四大发明之一,它与指南针,火药,印刷术一起,给中国古代文化的繁荣提供了物

质技术的基础。最早的纸在 2200 年前,西汉初期已有,但还是很粗糙,不被广泛应用。公元 105 年,东汉蔡伦改进后,被认为是现代造纸术的鼻祖。(早期的“莎草纸”并不是现今概念的“纸”,它是对纸莎草这种植物做一定处理而做成的书写介质,而中国所发明的造纸术,打破了植物纤维的原有排列,并使之无规则交叉排列,制作出来的表面平整的成品,才能叫做“纸”。)

4 古代的纸是怎么造出来的?

所谓“蔡侯纸”是指东汉时期(公元 105 年)纸圣蔡伦用树皮、麻类植物、渔网、破布等加水、加热、叩解成浆;再捞抄成的可用于书写的薄片材料。

有关中国古代造纸的方法,历史上记载很少,但纸的制作工艺及其原理,发明迄今两千年来,并无多大实质性变化。总结起来可归纳为以下几点:

一是将砍伐来的植物,比如麻类植物,用水浸泡,剥其皮,再用刀剁碎,放在锅里煮,待晾凉后再进行浸泡、脚踩,用棍棒搅拌、冲捣,使其纤维变碎、变细。二是掺入辅料,制成纸浆。三是用抄纸器(竹帘之类)进行抄捞、晾干,即可制成为纸。

(苏文)

蔡伦造纸的故事

公元 105 年,中常侍(侍从皇帝的官员)、尚方令(负责朝政的官员)蔡伦奏请东汉和帝准予将他的造纸术向民间推广,他还挑选出挺括良好的纸,进献给汉和帝。汉和帝试用以后,非常满意,当场赞扬了蔡伦的这一创造发明,同时立刻下令把这个造纸技术推广开去。

从此,中国的造纸技术进入了先进的行列。在此之前,商朝把汉字刻在龟甲兽骨上,但是甲骨的来源很有限,而且不便携带、保存,所以人们后来把汉

字刻在简牍上。简和牍是用竹片或木片做成的,狭长的称“简”,略宽的称“牍”。由于一片简只能刻几个字,因此写一篇文章就要用许多简,写完之后人们再用绳子把简串起来,成为“册”。虽然做简牍的材料遍地都是,但是它们也太笨重了,据说秦始皇每天批阅用简牍写的奏折重达一石(约五十斤左右)。后来人们用丝帛作为书写材料,它柔软轻便,易于书写,可惜量少价高,这一致命弱点使它难于推广使用。

在京城洛阳的皇宫里当官的蔡伦,当时主管监督制造宫中用的各种器物。他非常聪明,很会动脑子,经常和工匠们一起研究制作工艺。蔡伦看到皇帝每天要批阅堆成小山般的简牍,非常不方便,他就琢磨着要制作出一种轻便易用的书写材料,来取代笨重的简牍。

对于新的书写材料,蔡伦的第一个要求是轻便。因此用竹、木制成的简牍首先被排除在外,而丝帛倒是符合的,可惜原材料稀少。于是,蔡伦仔细观察了丝帛的生产过程,从分析丝帛的结构入手,发现它是由纤细的短纤维互相粘成的。于是,他把新材料定位在结构与丝帛相似、取材容易、价格低廉,从此时处处留意着、寻觅着这种新材料。

有一天,蔡伦和几个小太监来到城外游玩。这是一个十分幽静的山谷,一条小溪潺潺流过,溪边垂柳依依,景色宜人。

小太监们一路打打闹闹,嘻嘻哈哈,十分快活,惟独蔡伦心事重重,东张西望。忽然,他两眼一亮,快步走到溪边,蹲着不动了。

小太监们觉得非常奇怪,都围拢过来。只见蔡伦手里捧着湿湿的、破破烂烂的、像棉絮一样薄薄的东西发呆。

一个小太监忍不住说:“我还以为是什么好东西呢,原来是这破玩意儿!快扔了吧!”

蔡伦却仿佛什么也没听见,仍然痴痴地捧着。

资料来源:网络

那个小太监一个箭步走上去,抓起那棉絮一样的东西就要往水里扔。

蔡伦突然醒过来似的,紧紧抓着不放,嘴里喃喃地说:“找到了,找到了!”

小太监们都糊涂了,这蔡伦莫不是疯了、傻了,怎么把这破烂玩意儿当宝贝似的?

蔡伦双手捧着,三步并作两步,问河边的农夫:“老人家,这东西是怎么形成的?”

农夫笑着回答说:“这个呀,是漂在河里的树皮、烂麻、破渔网什么的,它们被水冲呀、泡呀,又被太阳晒,时间长了就成了这模样,到处都是呢!”

蔡伦抬头看着满山遍野的绿树,不由眉开眼笑。

回到宫里后,蔡伦马上投入了紧张的试验和制作中,他挑选出树皮、破麻布、旧渔网等,让工匠们把它们切碎剪断,放在一个大水池中浸泡。过了一段时间后,其中的杂物烂掉了,而纤维不易腐烂,就保留了下来。他再让工匠们把浸泡过的原料捞起,放入石臼中,不停搅拌,直到它们成为浆状物,然后再用竹篾把这粘乎乎的东西捞起来,等干燥后揭下来就变成了纸。

蔡伦带着工匠们反复试验,最后终于试制出既轻薄柔韧,又取材容易、来源广泛、价格低廉的纸。

人们为了纪念蔡伦,就把用这种造纸工艺造出来的纸称为“蔡侯纸”。

· 消息 ·

“中国造纸蔡伦终身成就奖”获奖者李忠正教授的获奖感言

各位领导,各位同仁:

首先,感谢中国造纸学会给予我这么高的荣誉。使我感到心慰,同时也深感不安!我没有做出什么特别贡献,一生只追求在我平凡的岗位上努力工作。以不辜负父母的养育之恩和党的教育和培养!

八十六载弹指一挥间,深感人生苦短!时光如梭!

我体会到,一个人一辈子能做成几件事,哪怕一、两件能留给后人的事,就很不容易。这除了个人一生的奋斗,还要有各方面的支持,特别要有一个团结合作的团队,在这当中个人的作用才能发挥!

世界上有些事情要几代人才能完成,每个人只能在前人的基础上完成接力赛中的一棒,如草类纤维的生物物质精炼,这是一个复杂而艰巨的任务,我一生的大部分精力已献给了这一事业,但我身后仍留下了许多遗憾,还有许多想做而没能做的事情。有待后来人完成。我相信经过几代人的努力,人类这一巨大的可再生资源,一定能开花结果,造福于全人类!寄希望于年轻一代!

最后,祝大家 身体健康,事业有成!

(苏讯)

第三篇 江苏省现代造纸史

(1949—2012 年)

第五章 对江苏省现代造纸工业作出贡献的 代表人物

一、对江苏省现代造纸工业振兴发展和技术进步作出贡献的专家学者代表

1.程国华

程国华(生卒年不详),男,江苏泰州市人。1942 年毕业于四川中央技艺专科学校造纸科,曾任原上海宏文造纸厂技师,原苏州华盛造纸厂总工程师,1962 年江苏省化学化工学会江苏造纸学组(江苏省造纸学会前身)六名领导成员之一。

2.冯启基

冯启基(1918—2007),男,广西梧州市人。原镇江纸浆厂主任工程师、教授级高级工程师,江苏省化学化工学会江苏造纸学组(江苏省造纸学会前身)任组长,后任江苏省造纸学会第一届第二届名誉理事长;江苏省第二届至第六届人大代表,镇江市第七届人大代表,镇江市第五届政协副主席。

3.徐躬耕

徐躬耕(1911—卒年不详),男,上海市人。原无锡利用造纸厂总工程师,1962 年江苏省化学化工学会江苏造纸学组(江苏省造纸学会前身)六名领导成员之一。

4.叶元淦

叶元淦(1929—1992.1),男,上海市人,大专文化,高级工程师。原苏州红叶造纸厂总工程师、副厂长。1962 年,江苏省化学化工学会江苏造纸学组(江苏省造纸学会前身)六名领导成员之一。1984 年 6 月加入中国民主建国会,曾当选吴县第九届人大代表,苏州市政协第八届委员。

5.王佩卿

王佩卿(1922—2004),男,浙江兰溪市人,武汉大学毕业。南京林业大学教授,中国木材化学领域著名学者,曾任江苏省造纸学会常务理事等职。

6.李忠正

李忠正,男,1933 年 3 月生,辽宁丹东市人。1957 年 11 月本科毕业于天津大学化工系制浆造纸工程专业,日本东京大学博士,南京林业大学教授,国际木材科学院(IAWA)院士,我国制浆造纸工程领域著名学者,从事高等教学工作五十余年。中国造纸学会第二、三、四、五届理事会常务理事,江苏省造纸学会第三届副理事长,第四届理事长,第五届名誉理事长。

7.虞曙

虞曙,男,1920 年生,江苏丹阳县人。1942 年毕业于四川中央技艺专科学校造纸科,原江苏省造纸工业公司工程师,原南京造纸厂工程师。

8.邵子中

邵子中,男,1923 年生,浙江余姚人。原镇江大东造纸厂工程师,1962 年,江苏省化学化工学会江苏造纸学组(江苏省造纸学会前身)六名领导成员之一。

二、对江苏省现代造纸工业发展作出贡献的有关领导和专家代表

1.王文哲

王文哲,男,1925 年生,江苏阜宁县人。曾于 1945 年在苏中抗日根据地原苏中造纸厂(生产钞票纸)任副厂长;解放后历任原国家轻工部造纸工业管理局副局长、国家经委轻工局局长,中国造纸学会第一、二届副理事长,原国家轻工部副部长等职。多年来一直关注和支持江苏省造纸工业的发展。

2.周湛

周 湛,女,1921 年生,江苏宜兴人,解放后历任原国家轻工业部造纸研究所所长,造纸工业管理局副局长等职。一直关注江苏省造纸工业的发展,20 世纪 80 年代初为江苏省造纸原料基地的规划建设,曾多次到现场考察指导。

3.问 津

问津,男,1925年3月生,江苏宝应县人。曾于1945年苏中抗日根据地原苏中造纸厂任股长,解放后历任原国家轻工部造纸工业管理局副局长,1985年任中国造纸开发公司第一任总经理,同年在江苏省组织实施国家“七五”科技攻关项目。

4.陶厚卿

陶厚卿,男,江苏人。曾于1945年在苏中抗日根据地原苏中造纸厂任副厂长,组织生产印刷“抗币”的钞票纸,著作有《战火纷飞的苏中-华中造纸厂》。解放后历任原国家轻工部造纸管理局办公室主任、佳木斯造纸厂党委书记、原国家轻工部北京设计院党委书记等职。积极支持江苏省造纸工业生产建设。

5.凌霄云

凌霄云,男,江苏泰州市人。原国家轻工部环保办公室处长,20世纪70年代在江苏省组织实施并向全国推广原苏州华盛造纸厂的“造纸机白水封闭循环回用技术”。1985年后,在江苏省参加实施国家“七五”科技攻关项目。

6.潘锡五

潘锡五,男,1919年5月生,江苏宜兴人,原国家轻工部教授级高级工程师,原南京林学院兼职教授,中国制浆造纸工程领域资深专家。

三、在江苏省建设大型先进造纸企业的外商投资企业以及优秀企业生产经营管理英才

1.黄志源

黄志源,男,1944年出生于印度尼西亚,1963年考入北京大学数学力学系,1968年毕业。20世纪70年代初,黄志源返回印尼加入其父黄奕聪先生创立的印尼金光集团。现任印尼金光集团董事长、总裁,兼任亚洲浆纸业有限公司(简称APP)总裁。

2.陈江山

陈江山,男,已故,曾任新加坡金鹰国际集团董事局董事,江苏省造纸协会第一届副会长、常务理事及其下属机构文化用纸工作委员会主任。

3.陈江和

陈江和,男,1949年生。1966年,17岁的陈江和便踏上了自己的创业之路。是新加坡金鹰国际集团的创始人,集团董事局主席及首席执行官。曾被上海市政府授予“白玉兰”荣誉奖,并被江苏省苏州

市、福建省厦门市、莆田市以及山东省日照市授予“荣誉市民”称号。

4.张茵

张茵,女,1957年7月生,黑龙江鸡西市人。玖龙纸业(控股)有限公司董事长,美国中南(控股)有限公司创始人,第十一、十二届全国政协委员。

5.李文俊

李文俊,男,1993年加拿大英属哥伦比亚大学应用科学学士。理文造纸有限公司首席执行官,中国造纸协会副理事长,2008年全国政协委员,常熟市政协委员,2004年获颁江苏省常熟市荣誉市民。

6.何寿川

何寿川,男,1945年出生,台湾台南市人,成功大学机械工程系毕业,美国威斯康辛大学机械研究所硕士。台湾永丰余集团旗下永丰余造纸股份有限公司前任董事长。

7.邱秀莹

邱秀莹,女,1963年出生,美国财务管理硕士、法学博士学位。曾负责为大华证券筹设上海办事处,处理中信证券。台湾永丰余集团旗下永丰余造纸股份有限公司董事长。

8.郑瑛彬

郑瑛彬,男,1961年生,淡江大学土木系,台湾大学MBA毕业。台湾荣成集团总裁,荣成纸业股份有限公司董事长兼任总经理。

9.吴省芳

吴省芳(1946—2012),男,台湾花莲市人,中国文化大学毕业。原APP中国区执行副总裁,金东纸业(江苏)股份有限公司历任副总经理、总经理。曾任南京林业大学制浆造纸基金会首任理事长,南京林业大学兼职教授,江苏省造纸协会第二届副会长等职。

四、建国初期在江苏省新建造纸企业的民主人士代表

1.吴慎裕

吴慎裕,男,1922年2月生,浙江杭州市人,大专学历,经济师。上海解放后毅然留在大陆参加新中国建设,1951年从香港调回资金创办镇江大东纸厂股份有限公司(现为镇江大东纸业有限公司),历任经理、副厂长、厂长等职,1997年退休。第六、七、

八届江苏省人大代表,1952年起担任镇江市历届人大代表连任十届。1983年8月至1993年3月担任镇江市人大常委副主任,镇江市工商联第一届执委,第二、三届常委,第四、五届副主委,第六届顾问。中国民主建国会第四、五届中央委员会委员,江苏省第二、三届委员会常委,镇江市第四、五、六、七届委员会主任委员,第八、九届委员会名誉主席。

2. 马俊华

马俊华(1926—2009),男,山东微山县人,初中文化。1953年在徐州南关经营绸缎庄、颜料店。1953—1954年筹建徐州华信造纸厂(该厂后为徐州造纸厂),是主要股东之一,股金3.6万元。1956年中共徐州市委第二工业部任其为该厂第二厂长。以后历任副厂长。1954年民主建国会徐州市委员会宣教处副处长,1951—1964年先后担任徐州市人大代表,徐州市政协委员,徐州市民主建国会常委,徐州工商联常委,徐州市青年联合会副主席,1981—1998年先后担任徐州工商联副主委、江苏省工商联常委、执委,徐州市政协副主席、常委。

参考文献

- [1]江苏省造纸行业协会、江苏省造纸学会.江苏省造纸工业六十年[J].江苏造纸,2009(3)
- [2]中国造纸协会、中国造纸学会、中国纸浆造纸研究院、中国中轻国际工程有限公司.中国造纸六十年,2009
- [3]张辉.庆祝南京林业大学纸浆造纸工程学科创立四十年,2004.11
- [4]镇江纸浆厂厂志编纂委员会:镇江纸浆厂厂志(1958—1985),1987.12
- [5]辉煌三十年(1967—1997)——庆祝江苏新大纸业集团公司成立三周年暨新沂造纸厂建立三十周年史料汇编(内部资料),1997.5
- [6]苏州红叶造纸厂厂志(1920—1990),1990.7
- [7]江苏省地方志编纂委员会.江苏省志·轻工业志[M],江苏科学技术出版社,1996
- [8]中国造纸年鉴编辑委员会.中国造纸年鉴[M].轻工业出版社,1986
- [9]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].轻工业出版社,1990
- [10]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,1993
- [11]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,

1996

- [12]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,1999
- [13]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,2002
- [14]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,2003
- [15]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,2004
- [16]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,2005
- [17]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国石化出版社,2006
- [18]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,2007
- [19]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,2008
- [20]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,2009
- [21]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,2010
- [22]中国造纸学会编.中国造纸年鉴[M].中国轻工业出版社,2011

后记

搜集、咨询、考证、汇总、梳理和集成散落的史料和讯息,编写《江苏省造纸简史》,记载江苏省造纸发展的史实,一方面是对历史的反映和尊重,另一方面可留予后人借鉴,促进江苏省造纸业的发展。

一、编写该《简史》的背景及过程

20世纪80年代末,由时任江苏省造纸印刷工业公司副经理陈芷秋首先倡议编写“江苏省造纸史”,随后得到江苏省造纸学会及广大造纸工作者的支持和赞同。1987—1995年间,江苏省造纸学会秘书长黄德裕牵头组织人员,编写了“江苏省造纸古代史、近代史(征求意见稿)”(并在“江苏造纸”期刊1995年第3期上发表)以及新中国成立后相关内容的征求意见稿,这是“江苏省造纸史”编写工作的第一阶段。

2012年2月3日,江苏省造纸学会五届常务理事会第三次会议在南京林业大学轻工科学与工程学院召开,时任学会顾问黄德裕在会上再次提出了完

善“江苏省造纸史”的建议,这个“发挥学会历史责任”的建议得到了学会张辉理事长、江苏省造纸行业协会会长牛庆民等的肯定和与会人员的一致赞同、支持。会议决定由江苏省造纸学会、江苏省造纸行业协会和南京林业大学共同编写“江苏省现代造纸史(1949—1912)”,并1995年已发表的“江苏省古代造纸史、近代造纸史”一起系统地整合为“江苏省造纸简史”。其中,第一篇为“江苏省古代造纸史”,第二篇为“江苏近省代造纸史”,第三篇为“江苏省现代造纸史”。会议上原则初定了编写机构和相关人员,2012年3月起进入“江苏省造纸简史”编写工作第二阶段。

二、第二阶段编写工作简况

2012年3月15日研究确定了以江苏省造纸学会理事长、南京林业大学轻工科学与工程学院院长张辉、江苏省造纸行业协会会长牛庆民等为首的编纂委员会和相应的主编、副主编及编写组成员。从此,开展了编写工作。编写工作坚持笃实、实事求是反映历史的原则。

《简史》编写过程中,分别于2012年的3月15日、3月28日、4月25日、8月13日和12月3日以及2013年3月6日、4月17日和8月25日由主编召集相关人员会议,征求对稿件的修改意见,研究出现的问题并及时解决,进行调度协调。经历了反复征求意见和修改,先后进行了13次清稿,直至2013年9月脱稿交出版社历时1年6个月。

在历次的编写工作会议中,与会人员逐渐取得了一个共识:“这是我省第一部《造纸简史》,工程浩大,意义深远,耗时甚久,倾力众多,得之不易。期望编写过程经过不断修改完善,尽量少留遗憾”。为此,编写组及相关人员,常常绞尽脑汁,废寝忘食;退休人员带病查资料,坚持不懈地工作;有时往往为一个数据、一段时间、一条术语、一个单位、一位人物……的表述,写写,放放,反复进行文字的斟酌和推敲,通过直接和间接的途径进行考证而后取舍再采用之,力求准确。

为了保证正式出版后内容的系统性,在第二阶段编写时,对原第一阶段编写的“江苏省古代造纸史”和“江苏省近代造纸史”的内容进行了校对并适当作补充和修改。

对于发表于“江苏造纸”1995年第3期上“江苏省古代造纸史”中“江苏省造纸业起始于公元220年”的表述,出现了距离蔡伦发明造纸术后有100多年的时间断层,尚没有可见的史实资料,在第二阶段编写中科学客观地修改表述。故江苏省造纸业的起始年份真实的时间有待进一步考证,殷切期待后人有所发现和研究之。

1995年发表的“江苏省古代造纸史”和“江苏省近代造纸史”,至今已过去18个年头,“江苏省现代造纸史”时间跨度已经历了64个年头的沧桑。时过境迁,江苏造纸企业巨大的变化、人事的更迭、资料的散失,倘若再过若干年进行“江苏造纸史”的编写工作将更为困难。此次学会顾问黄德裕再次提出完善纸史的建议,学会理事长张辉等决定组织实施并创造编写工作人员的工作条件和筹集出版经费,他们同时在编写过程投入了大量精力,对《江苏省造纸简史》得于出版起着重要的关键作用。

三、编写过程所基于的素材和资料的来源

1.有关各管理和服务部门、院校所、科研设计单位、造纸企业等所提供的资料。至成稿为止,获得4个管理、服务部门,5个院校所设计单位,31家造纸企业(其中内资企业20家,外商投资企业11家)总共40个单位提供的翔实资料。其中,包括了详细记载了半个世纪以来企业的发展、进步和兴衰的三本企业厂史。

2.许多老领导、专家、学者、工程技术人员提供的他们所经历的珍贵历史纪实。共有56位特约撰稿人协助搜集资料并撰写成文字材料。

3.通过电话、电子邮件咨询知情人等方式,搜集或核实史料。其中有95岁高龄的老专家,原轻工部(局)老领导及其家属;有原上海市造纸公司、原江苏省造纸印刷包装工业总公司、原南京市造纸印刷包装工业公司的老领导;有八旬高龄的企业、院校老领导、老教授;有中国造纸学会的现任领导等共有79人提供了相关信息和资料。从而,补充完善和考证了编写内容。

4.查阅了15部《中国造纸年鉴》、《江苏省志·轻工志》、《中国造纸工业六十年》等权威资料。“江苏省造纸现代史”中数据,除有标注外,均摘录于原“江苏省造纸印刷包装工业公司”和“江苏省造纸

协会”的有关统计报告数据。

5.上网查阅,摘录国家相关政策法规和政府部门的文件、专业技术标准以及企业和个人简介等。

虽然尽了多方面努力和较广泛地搜集资料,但仍有若干企业(如淮阴东风造纸厂、常熟造纸厂等)简介没能征集到,至少还有已知的6部造纸企业简介没有收集到,使得本《简史》一定会留下欠缺和遗憾。

《江苏省造纸简史》是对江苏省造纸业发展过程较完整的历史记载。谨以此《简史》对先人其愿作为告慰,并期盼后人能永续谱写之。在此,也对曾为编写“江苏省古代造纸史、近代造纸史”起重要作用的编委全体成员、为执笔编写所付出辛劳的原苏州红叶造纸厂许鸣岐厂长和办公室郝铭学主任以及编写组成员;作为第一阶段和第二阶段编写的承上

(上接第36页)

想、人生积累和精神财富。建设科学家博物馆,探索在国家和地方博物馆中增加反映科技进步的相关展项,依托科技馆、国家重点实验室、重大科技工程纪念馆(遗迹)等设施建设一批科学家精神教育基地。

(十八)创新宣传方式。建立科技界与文艺界定期座谈交流、调研采风机制,引导支持文艺工作者运用影视剧、微视频、小说、诗歌、戏剧、漫画等多种艺术形式,讲好科技工作者科学报国故事。以“时代楷模”、“最美科技工作者”、“大国工匠”等宣传项目为抓手,积极选树、广泛宣传基层一线科技工作者和创新团队典型。支持有条件的高等学校和中学编排创作演出反映科学家精神的文艺作品,创新青少年思想政治教育手段。

(十九)加强宣传阵地建设。主流媒体要在黄金时段和版面设立专栏专题,打造科技精品栏目。加强科技宣传队伍建设,开展系统培训,切实提高相关从业人员的科学素养和业务能力。加强网络和新媒体宣传平台建设,创新宣传方式和手段,增强宣传效果、扩大传播范围。

六、保障措施

(二十)强化组织保障。各级党委和政府要切

启下及编写发挥重要作用的学会顾问黄德裕,第二阶段倾力执笔的廖维安以及协助编写的陈焙章、郑志红等编写组成员,一并表示敬意。

由于在编写过程中,承蒙省内各制浆造纸及其相关企业、大专院校、科研和设计院所的大力支持,提供了珍贵的史实;得到了原有造纸企业和管理、服务机构的老领导、工程技术人员等提供的翔实资料;获得了南京林业大学领导的关心及众多的支持,于此一并表示由衷的感谢。

历史跨度较大、收集到资料的不完善性,加上编写人员的水平所限,一定存在许多错误和疏漏及认识上的不妥,恳请各位批评指正。

编写组

2013年9月于南京林业大学

实加强对科技工作的领导,对科技工作者政治上关怀、工作上支持、生活上关心,把弘扬科学家精神、加强作风和学风建设作为践行社会主义核心价值观的重要工作摆上议事日程。各有关部门要转变职能,创新工作模式和方法,加强沟通、密切配合、齐抓共管,细化政策措施,推动落实落地,切实落实好党中央关于为基层减负的部署。科技类社会团体要制定完善本领域科研活动自律公约和职业道德准则,经常性开展职业道德和学风教育,发挥自律自净作用。各类新闻媒体要提高科学素养,宣传报道科研进展和科技成就要向相关机构和人员进行核实,听取专家意见,杜绝盲目夸大或者恶意贬低,反对“标题党”。对宣传报道不实、造成恶劣影响的,相关媒体、涉事单位及责任人员应及时澄清,有关部门应依规依法处理。

中央宣传部、科技部、中国科协、教育部、中国科学院、中国工程院等要会同有关方面分解工作任务,对落实情况加强跟踪督办和总结评估,确保各项举措落到实处。军队可根据本意见,结合实际建立健全相应工作机制。

· 消息 ·

中国造纸学会第八次全国会员代表大会 暨学会成立 55 周年庆祝会在杭州召开

中国造纸学会第八次全国会员代表大会暨中国造纸学会成立 55 周年庆祝大会于 5 月 30 日在浙江省杭州市召开。中国轻工业联合会会长张崇和出席大会开幕式并讲话。中国工程院院士、华南理工大学教授陈克复,全国工商联纸业商会名誉会长、山东太阳纸业股份有限公司董事长李洪信,全国工商联纸业商会副会长、玖龙纸业(控股)有限公司董事长张茵等嘉宾以及来自各省市造纸学会及高等院校、科研设计、企业单位的嘉宾、造纸界专家学者、会员代表等近 200 位代表出席会议。中国造纸学会第七届理事会常务副理事长曹振雷在开幕式上致欢迎辞,秘书长曹春昱主持了会议。

张崇和会长在讲话中对大会的召开表示热烈祝贺,他肯定了学会 55 年来带领广大造纸科技工作者强化基础研究,瞄准前沿科技,攻克技术难题,引领造纸行业技术进步的方向取得的成绩。对新一届理事会提出了“四服务一加强”的希望,希望学会服务好造纸行业科技创新,服务好造纸行业绿色发展,服务好造纸行业超前发展,服务好造纸科技工作者,加强学会自身建设,希望学会和广大造纸科技工作者,始终坚持习近平新时代中国特色社会主义思想为指导,凝心聚力,团结进取,攻坚克难,持续创新,开创学会新的篇章。

中国科协向大会发来贺信,对大会的召开表示热烈祝贺,中国科协高度评价了中国造纸学会是我国科技社团和造纸科技领域中的重要力量,阐述了学会团结带领广大科技工作者,面向世界科技前沿、面向国家重大需求、面向国民经济主战场,围绕中心,服务大局中发挥的积极作用。希望学会在新一届理事会的带领下,以建设世界一流学会为目标着力加强党的建设,深化学会治理结构和治理方式改革,建设世界一流学术品牌,打造世界一流学术期刊,聚焦行业热点和前沿问题开展学术交流,汇聚智力优势推动新旧动能转换,服务经济高质量发展,为建设世界科技强国作出新贡献,以优异成绩迎接新中国成立 70 周年。

开幕式上中国轻工业联合会会长张崇和为第二届中国造纸蔡伦终身成就奖获奖人李忠正、黄运基、朱圣光 3 位德高望重的老一辈造纸科技工作者颁奖,会上还对第七届理事会学会优秀工作者进行了表彰;并以第七届理事会名义,向第六届常务理事颁发了荣誉证书,以表彰并感谢他们对加强中国造纸学会工作及推进我国造纸科技事业所做出的积极贡献。

大会期间,代表们审议通过了《第七届理事会工作报告》《第七届理事会财务报告》《中国造纸学会章程》《中国造纸学会会费管理办法》,选举产生了第八届理事会及领导成员,曹振雷同志当选中国造纸学会第八届理事会理事长,曹春昱、王晓昕(女)、陈嘉川、何北海、胡开堂、李耀、刘忠、孙波(女)、张辉、张美云(女)、赵伟等 11 位同志当选副理事长,聘任曹春昱同志为秘书长;选举产生了中国造纸学会第一届监事会,卢宝荣同志当选监事长。

闭幕式上,曹振雷理事长代表新一届理事会发表了讲话。中国造纸学会要深入贯彻落实习近平新时代中国特色社会主义思想,深化改革,在我国造纸工业切实转变发展方式,创新驱动、加快优化结构调整的重要转折点上,积极发挥学会作用,团结组织广大造纸科技工作者,依靠科技创新推进造纸工业可持续发展。第八届理事会将不辜负代表们的期望,勤勉尽责,努力工作,不负使命,学会将在蔡伦科技奖的基础上,探讨建立学会会士的制度,把学会打造成会员热爱的团体,学会秘书处将认真研究中国轻工业联合会和中国科协提出的建设性意见,把学会工作做得更好,为推动我国造纸行业科技进步而努力奋斗。

(资料来源:中国造纸学会)