

造纸行业“十四五”及中长期高质量发展纲要

中国造纸协会

一、前言

当今世界正经历百年未有之大变局,国际经贸规则和全球治理体系加快重构,国际政治格局不稳定性上升。坚持全方位推动行业高质量发展,变被动为主动,把困难和挑战变成机遇,才能进一步增强我国造纸产业的综合竞争力,自主可控、安全高效地在应对百年变局中牢牢把握主动权。

新时代我国经济发展的特征就是由数量型发展转向以满足人民日益增长美好生活需要的高质量发展。坚持以供给侧结构性改革为主线,避免盲目扩张,丰富发展内涵,自觉从生产型向生产、技术、服务型转变,提高发展质量和经济效益。加快调整步伐,着力解决行业发展不平衡、不充分的问题,重点解决资源、环境、结构三大瓶颈问题,维护和提升产业链安全,转换增长动力,以创新引领高质量发展,实现更高水平、更优结构、更高效率、更加公平、更可持续的发展。

造纸产业是与国民经济和社会发展关系密切并具有可持续发展特点的重要基础原材料产业,同时具有原料可再生、产品可循环利用、可自产生物质能源、主要生产用化学品可循环利用的特点,具有得天独厚的天然绿色属性。造纸行业包括纸浆制造业、造纸业(含机制纸及纸板、手工纸、加工纸)、纸制品制造业三大部分。纸张消费量受到全社会各个领域的直接或间接影响,与国家经济安全息息相关,纸及纸板的消费水平是衡量一个国家经济和文明程度的重要标志。

根据国家“双循环”战略和到 2035 年人均国内生产总值达到中等发达国家水平的目标,以及发达国家的发展经验,我国未来纸张市场需求增量仍然

较大。因此,本纲要将“十四五”及以后的发展总体目标升级为锚定 2035 年远景目标和 2060 年碳中和目标,定位自身竞争优势,科学制定行业的路线、方针、政策和战略,做好中长期规划,打造低碳环保可持续发展的绿色纸业。

二、指导思想

以习近平同志一系列重要讲话为指导,坚定信心,振奋精神,切实改变发展思路,转变发展方式,把握主动权,提高发展质量和经济效益,增强创新驱动动力,促进绿色低碳循环发展。加快结构调整,逐步形成布局合理、原料适合国情、产品满足国内需求、产业集中度高的新格局,全面提升产业素质,维护市场公平,促进产业升级,助力人民美好生活的实现,推动我国造纸工业迈上新台阶,努力全面实现造纸强国战略目标。

加快结构调整:坚持供给侧结构性改革方向,提高供给质量,着力解决原料瓶颈问题,补足短板;加快产业结构调整 and 原料基地建设,推动区域布局及产品结构更趋合理;促进产业链上下游协同发展,为造纸产业高质量发展和构建新的产业发展格局奠定坚实基础。

提高发展质量:经过四十多年的快速发展,产品已基本满足国内需求,而随着我国经济发展水平的提升,社会对产品品质和服务质量要求日益提高,仍需要转变发展观念,从数量主导型向质量效益型转变,增强行业的竞争优势。

推进产业升级:产业大规模扩张的阶段基本结束,必须从规模扩张转向结构升级。需着力优化原料、产品、企业结构,提升产业链价值,由单纯生产制造向生产、技术、服务复合的高附加值区段转移,推

进产业结构升级。

坚持创新驱动:从“要素驱动”转向“创新驱动”。依靠生产要素大规模、高强度投入已难以为继。未来发展的主要驱动力已转向科技创新、技术服务和人才竞争,提高创新能力,以技术优势推动产业发展。

促进绿色发展:进入高质量发展阶段,人民群众对美好生活和优美生态环境的需要更加强烈,对提供更多优质生态产品提出更高要求,行业必须将绿色低碳发展作为高质量发展的内在要求。

维护公平竞争:加强行业自律、强化社会责任,构建科学、完整、有效的标准体系,完善公平竞争的市场环境,推动行业治理体系和治理能力现代化。

三、亟需解决的问题

高质量发展需要高质量的人才队伍,行业人才短缺问题将制约行业的高质量发展。因此,要加快培养和建设高素质、跨领域、多层次的各类专业技术和经营管理人才队伍及职业化的产业工人队伍。推行现代企业发展理念和现代企业制度,提高企业生产、经营、决策管理水平,充分链接上下游行业的研发设计服务,谋求企业可持续发展,以适应高质量发展需要。

以资源、能源、环境等要素为支撑的潜在经济增长空间大幅下降。单纯依靠规模扩张带来的增长已不可持续,行业面临着部分产品产能结构性和阶段性过剩,产品同质化现象严重,差别化、功能化能力欠缺,原料对外依存度不断提高,技术创新能力不强,中小企业数量偏多及资源利用效率不高、环境治理能力提升尚需提高等问题。

随着禁止废纸进口政策实施和碳达峰碳中和目标的确立,行业面临着原料结构调整、能源结构变革、技术开发和探索未来技术突破等多重挑战,以及原料短缺可能造成的产业链供应链自主可控能力下降等问题。

面对原料、环保、能源、投融资等政策不断加严的环境,行业的天然绿色属性未得到充分体现,需在发展中充分发挥好行业的绿色优势,争取得到全社

会广泛认同。同时加快提高行业生物质能源应用比例,尽早在用能方式变革和理论及技术上实现突破,支撑进一步节能减碳和碳中和,否则,行业降低碳排放可能不得不依靠以政策性措施约束行业产能发展来实现。

四、发展目标

(一)调整原料结构

原料供求矛盾突出,木片、纸浆、纸张的对外依存度还将逐年增高,在充分利用国外纸浆、林木资源,实现林纸产业链优势互补的同时,需着重原料结构的调整。林纸一体化工程建设将成为一项持续不断的持久性工作,是行业未来的发展方向,是促进造纸行业可持续发展的重要措施。继续完善“以林促纸,以纸养林,林纸结合共同发展”政策,推进林纸一体化建设,增加国内造纸原料林面积,提高国内木材纤维原料供给能力。

补齐产业链供应链短板,继续充分利用有限的资源,加大对林业“三剩物”、制糖工业废甘蔗渣、农业秸秆、湿地芦苇和回收废纸等废弃物利用。降低造纸纤维原料对外依存度过高的风险,保障产业安全。

- 1. 适度布局东南沿海化学和半化学浆林纸一体化企业,补充废纸循环利用中的资源损耗;
- 2. 加快自有林地建设,提高资源自给率,积累碳汇和生物质资源;
- 3. 多渠道回收境内废纸和在境外回收利用纸张包装物制浆,维持国内原料供应;
- 4. 发展竹浆和鼓励林间道路基础建设,科学利用蔗渣、秸秆及其他非木原料;
- 5. 开展国际合作开发建设境外工业林基地。

(二)优化企业结构

在全国范围内谋求更合理的产业布局,注重上下游产业的沟通、交流和协作延伸。优化区域产业链布局,鼓励企业兼并重组,防止低水平重复建设,提高企业经营管理的水平,推行现代企业制度,做大做强形成多个大型企业集团。

- 1. 大中小专业化分工:引导大宗产品生产专业

化、规模化,引导中小造纸企业向专、精、特、新方向发展,实施横向联合,提高专业化水平和抗风险能力。

2. 提高产能集中度:引导大型制浆造纸企业通过兼并重组与合资合作等形式发展,形成具有国际竞争力的综合性制浆造纸企业集团。培育纸制品龙头企业,提高纸制品企业集中度,提升企业规模效益。

3. 主动淘汰落后产能:关停不能达标排放、能耗水平相对落后、产品竞争力弱的生产设施,确保已关闭的落后产能或生产设施不再复产。持续技术改造,持续对产能进行优化提升,保持产能技术水平和竞争力处于国际先进水平。

(三) 坚持节能减排

1. 节能目标

“十四五”期间,造纸行业要加大投资节能改造,充分发挥热电联产作用,充分利用生产环节产生的余压、余热等能源,加大有机废液、有机废物、生物质气体的回收利用,固体废物近零排放,最大限度实现资源化。

力争“十四五”期间行业单位产品实际工艺综合能耗(外购和自产能源合计)纸浆由 350kgce/t 降为 320kgce/t,纸及纸板由 480kgce/t 降为 450kgce/t,达到国际较先进水平。

鉴于我国人均纸张消费量在国民经济达到中等发达国家之前仍将继续提高,以及碳达峰和禁止废纸进口政策实施的影响,造纸行业 2030 年以前行业总能耗仍会继续上升。在 2030 年后,尽力争取行业用能技术突破,为替代能源大幅度取代化石能源做好理论和技术储备,避免因消减化石能源导致热电联产无法发挥效益带来的全行业综合能耗大幅度跃升,力争通过加大植树造林、提高生物质能源比例、节能技术改造、提高热电联产效率、淘汰相对落后产能和适度控制新增产能及加大成品纸进口等措施,确保达峰后碳排放逐步降低。

2. 污染物减排

巩固减排成果,保持污染物低排放水平,加大固体废物的综合利用和固、液、气废物中生物质的能源化利用。加强无组织逸散污染物的收集和处理,提

高环保设施的自动化和运行管理水平。持证排污,依法依规申请排污许可证,做好自行监测。依法诚信排放,按时提交执行报告并及时公开信息。维持单位产品排污量处于国际先进水平。

(四) 提升品质品种

坚持以满足人民日益增长的美好生活需要为目标,适应下游产业和社会个性化、差异化、品质化产品需求。

通过工艺技术装备的革新和技术改造,提高制浆造纸及纸制品生产装备水平、加工设计水平、工艺技术水平,以精益生产助推产业升级,提升行业地位和行业形象。

主动引领多元化消费市场需求,形成高、精、特、差异化、个性化的产品结构。按照用户的实际技术需求增加纸张和纸制品的品种,提升产品品质、培育更多纸品品牌,提升品牌影响力和竞争力,产品服务向定向定制和一对一服务转变。细分品种,增加国内工农业技术用纸、科技国防用纸及用浆供给和品种。

(五) 明确阶段目标

按照《国民经济和社会发展第十四个五年规划和二 三五年远景目标》,到 2035 年“人均国内生产总值达到中等发达国家水平”和到 2035 年实现经济总量或人均收入翻一番的目标,通过对造纸产业属性、地位、作用等与经济发展关系及全球中等以上发达国家纸张消费能力分析,我国纸张消费趋势依据经济增长积极、正常和消极三种情景来模拟,预计到 2035 年国内纸及纸板需求量或将分别达到 1.9 亿吨、1.7 亿吨和 1.4 亿吨。如果兼顾 2030 年国家碳达峰目标,纸及纸板产能增长可能被迫受到抑制,因此 2035 年纸及纸板国内生产量应控制在 1.7 亿吨以内,年均增长约 2.5%。

2025 年发展目标

- 1. 全国纸及纸板总产量达到 1.4 亿吨(年人均消费量达到 100 千克);
- 2. 原生纸浆产量 3000 万吨;
- 3. 纸制品产量 9000 万吨;
- 4. 单位产品浆耗、能耗、水耗、污染物排放量保持国际先进水平;

5.产品结构继续调整,产品品质持续提高、品种不断丰富。

2035 年发展目标

- 1.全国纸及纸板总产量达到 1.7 亿吨(年人均消费量达到 120 千克以上);
- 2.原生纸浆比例 30%以上;
- 3.纸制品产量 1.2 亿吨;
- 4.力争生物质能源利用占能源消耗 35%以上;
- 5.热电联产比例达到 90%以上;
- 6.单位产品浆耗、水耗、能耗、污染物排放量达到国际领先水平。

五、夯实行业基础

(一)注重人才战略

人才是行业高质量发展的根本,充分发挥人才第一资源的作用,贯彻尊重劳动、尊重知识、尊重人才、尊重知识产权、尊重创造的方针。

切实加强科技创新,管理创新,以创新培育造纸行业竞争新优势。重视发展中的人才瓶颈,培养技能型职业化的产业工人队伍。努力吸收高素质、多学科、国际性的短缺人才,引进跨行业跨领域国际化高端科技人才、管理人才、市场营销人才等。

在实际工作中培养人才,引进、用好人才,全方位培养、造就一支素质优良、门类齐全、结构基本合理的人才队伍,培育青年科技人才后备军,满足现代制浆造纸企业对高层次人才的需求。

(二)坚持科技进步

科技进步是高质量发展的基础。提高技术创新能力,加大理论和工艺技术研发投入,形成以企业为主体、产学研用相结合的科技创新体,促进各类创新要素向企业集聚。

加强造纸装备制造企业自主创新能力建设。加大新一代制浆造纸及纸制品技术装备的研发力度,提升技术装备自主化水平,力争重点骨干造纸装备制造企业的技术水平和装备制造能力接近国际先进水平。

利用纸浆和纸张的特性开展多方位产品的研究,开发具有自主知识产权的技术和产品。着力开

展碳中和相关理论和技术研究,寻求关键技术的突破,促进造纸产业持续稳定发展。

(三)践行社会责任

全方位提高社会责任意识,主动担当社会责任。保护职工权益,弘扬传统造纸文化,积极参与社会公益事业造福社会,推动教育和社会事业发展,改善行业社会形象。

造纸行业的节能和环境保护意识由被迫转变为自觉,由被动转变为主动,由要我做转变为我要做。向公众宣传纸张的天然绿色属性,自觉维护造纸行业绿色、低碳的良好社会形象,创造出新的发展空间。继续遵循“绿水青山就是金山银山”的理念,使造纸全周期全面融入更加科学、合理的社会循环经济体系。

(四)维护公平竞争

加强行业自律,是行业高质量发展的重要条件。共同维护和执行行业自律公约,维护行业诚信,维护行业市场公平,不断完善行业公平竞争的市场环境。防止业内出现不正当竞争行为和损害行业发展、行业利益的行为。

完善行业产能和市场通报及预警机制,充分利用好期货市场平台,及时整理和发布行业产销形势、产能建设、行业发展动态和产品量价指数等信息。结合行业已建立的部分品种预警机制,及时通报行业发展情况,对过剩或市场萎缩的品种及时提供转产或结构调整提示,避免行业盲目无序发展和恶性竞争。

六、实现高质量发展

人民日益增长的美好生活需要和发展不平衡、不充分之间的矛盾日益突显,给造纸行业可持续发展指明了方向,并提供了未来发展的广阔空间。造纸行业实现高质量发展,从造纸大国走向造纸强国将从以下几个方面体现:

(一)生产型到服务型跨越

以强化服务为重点,提升企业对用户的咨询和服务能力。融合上下游产业和技术,扩展产业链,建设专业化用户服务队伍,为用户定向生产和服务,从

单纯生产商提升到生产、技术和服务供应商。

主动依照客户需要设计研发产品,开展纸浆和纸张多方位应用的研究和开发。针对用户和用途细分开发产品,满足高品质、多方面、多样化、个性化、多层次的需要。

以创新发展为重点,强化企业在技术创新中的主导地位,在市场、产品品质与品种、技术装备、经营理念、服务水平上全方位创新。

发挥产业规模优势、配套优势和部分领域先发优势,推动传统产业高端化、智能化、绿色化,发展服务型制造。

推进互联网应用,在纸制品行业大力推进互联网+设计、生产、销售和物流。创新纸包装、本册、复制印刷产品、生活用纸等终端产品的生产设计和营销模式,为社会提供更多、更灵活的产品选择和更方便快捷的服务。

(二) 满足社会和民生需求

当我国人均国内生产总值达到中等发达国家水平时,人均纸张消费量也将同步达到中等发达国家水平。为进一步满足社会和民生需求,通过供给侧结构性改革,不断开发更丰富的品种和更专业化细分的产品,拓展应用领域,提高产品技术含量,减少过剩功能,培育新型消费,传承民族文化。

通过跨学科技术在产品中应用,满足下游产业的技术需求。提升和优化印刷书写纸、生活用纸、包装用纸及纸板、特种纸及纸板、纸制品等产品的品

质,以适应多元化、个性化消费市场需求。

(三) 全方位的可持续发展

锚定 2035 年远景目标,为实现《国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要》提出的目标,以及其中“加快化工、造纸等重点行业企业改造升级,完善绿色制造体系”的具体要求,全面提高资源利用效率,在 2030 年碳排放达峰后碳排放量稳中有降,打造健康低碳的产业价值链。

科学利用好国内、国外两个渠道资源。通过利用国外的优质纤维资源改善国内回收废纸制浆的质量,推进国内林纸一体化工程建设和科学利用好非木材原料,逐步增加国内纤维原料供应量,保障社会供给和行业可持续发展。

转变发展方式,按照减量化、再利用、资源化的原则,提高水资源、能源、土地及植物原料等利用效率,减少能源消耗和污染物排放。提高技术装备水平;积极宣传造纸产业可循环、可再生、可持续发展的良好形象;创建绿色工厂,引导绿色消费;依靠创新驱动升级、提质、增效,培育新的增长点和新的竞争优势。

实现绿色纸业,以资源节约环境友好型行业为建设目标,坚持开发低碳绿色产品。面对和充分利用新时代的挑战和机遇,把纸业发展成一个资源可循环、低能耗、低排放、与自然界碳循环衔接的完整循环经济发展体系。

本色牛皮纸生产现状及其发展趋势

耿悦凯^a 周 楫^{a*} 景 宜^b

(a. 上海麦鹏浆纸贸易有限公司, 上海浦东新区, 201206;

b. 江苏省造纸学会, 江苏省南京市玄武区, 210037)

摘 要 本文分析了全球本色牛皮纸的产能、类别和分布, 同时针对中国市场的本色牛皮纸生产情况进行了总结对比。最后对中国本色牛皮纸市场在未来新的减少塑料应用的环保要求下, 进行了趋势预测。

关键词 本色牛皮纸; 市场; 产能

随着可持续发展的观点深入人心, 环保将会是未来造纸企业的发展趋势。牛皮纸作为环保纸的主力军, 显然也备受大家关注, 它已经渗透到我们生活工作的方方面面。牛皮纸包装在回收再利用上展现了其他包装材质不具备的优势: 韧性好、强度高、绿色环保、用途广泛等, “限塑令”、“禁塑令”等政策的实施也进一步推动了牛皮纸产业的发展。

牛皮纸的种类有很多, 按照颜色主要分为本色牛皮纸和白牛皮纸。本色牛皮纸按照原料又可分为两大类: 纯木浆和废纸浆类。

因为木浆类别有本色针叶浆、本色阔叶浆、本色机械浆。(本色稻草浆或甘蔗浆类, 这个市场上所见不多) 所以现在市场常见纯木浆牛皮纸可细分为:

- 1、纯本色针叶木浆类。
- 2、纯本色针叶木浆混合本色阔叶木浆类。
- 3、纯本色针叶木浆混合本色阔叶浆和化机浆类。(和其他类别的本色浆的混合) 或者半化学浆的本色牛皮纸。

未来也许有纯阔叶浆类本色牛皮纸。

废纸浆牛皮纸可细分为: 100% 废纸浆生产的本色牛皮纸和木浆配对应 20%–60% 的废纸浆本色牛皮纸。(随着社会可持续发展的推进, 后期由本色废纸浆参与配比的本色牛皮纸应用市场会更加广泛)

目前国际市场上, 基本上以纯针叶木浆的本色

牛皮纸为主, 因为本色牛皮纸着重强调的是高强度、高韧性、高耐破、高撕裂的要求。

本色牛皮纸主要产地和本色针叶浆的原料产地有很大联系, 全球目前本色牛皮纸产能和消费量在 1150 万吨/年到 1200 万吨/年左右。其中包含了各个种类的本色牛皮纸。

本文所讨论的为 150 g/m² 以下的牛皮纸, 常规克重从 25–150 g/m²。同时定义牛皮纸是指灰分含量在 5% 以下的产品; 而不把灰分超过 5% 以上的称为牛皮纸。

目前牛皮纸适用的包装产品主要有:

高强纸袋: 化工原料, 水泥, 面粉, 糖等产品的包装。

轻质纸袋: 购物袋, 未来也许有垃圾袋。

食品纸袋: 更低克重的牛皮纸, 同时要求可直接接触食品所以有化学物质含量要求。

特殊用途纸袋: 档案文件用纸袋, 适合长期保存。要求防霉、防蛀、防水。

为了更好地研究本色牛皮纸的发展现状与发展趋势, 本文将从本色牛皮纸全球产能统计、技术指标、发展现状、纸机选择和应用方向预测这五个方面进行详细地阐述。

一、全球产能统计^[1]

(一) 北美洲地区本色牛皮纸年产量 **238** 万吨左右:
美国: 206 万吨, 主要生产公司是: Westrock, In-

ternational Paper, Georgia–Pacific, UP Paper, APC pa-
per, Midwest paper, Twin rivers paper, Hood Container
Corporation。

加拿大; 32.4 万吨, 主要生产公司是: Canadian
Kraft Paper Industries, Paper Excellence, Canfor pulp。

表 1 北美洲本色牛皮纸产能统计

国家	工厂	年产能(t)
北美洲	WestRock	1111523.22
	International Paper	186225.48
	Georgia–Pacific	161935.2
	Twin Rivers Paper	131491.39
	UP Paper	113329.65
	APC Paper	75137.93
	Bio–PAPPEL	72870.84
	Midwest Paper	48580.56
	Hood Container Corporation	45341.86
	ND Paper	40483.8
	Port Townsend Paper	17812.87
	Willamette Falls Paper Company	9716.11
	Republic Group	3238.7
	New–Indy Containerboard	1295.48
	Canadian Kraft Paper Industries	169932
加拿大(32.38 万吨)	Paper Excellence	133875
	Canfor Pulp	20000

(二)拉丁美洲年产量 90 万吨左右:

墨西哥: 18 万吨, 主要生产工厂: Copamex, Bio–
巴西: 47 万吨, 主要生产工厂: Klabin, Irani, PAPPEL, KRAFIR。
Iguaçu Celulose Papel S.A., Trombini。

智利: CMPC 8 万吨。

表 2 拉丁美洲本色牛皮纸产能统计

国家	工厂	年产能(t)
拉丁美洲	Klabin	209916
	IguaçuCelulose Papel S.A.	84609
	Irani	61404
	Trombini	44982
	DallPel	25347
	Ramenzoni	13923
	Primo Tedesco	11067
	PCE	9996
	Indústria de Papéis para Embalagem Irmãos Siqueira Ltda	7854
	Copamex	110313
墨西哥(18.03 万吨)	Bio–PAPPEL	35700
	KRAFIR	29988
	Celulosa y Papel del Bajío S.A.	4284
智利(8 万吨)	CMPC	80000

国家		工厂	年产能(t)
拉丁美洲	哥伦比亚(7.5 万吨)	Smurfit Kappa Group	59976
		Fábrica de Bolsas de Papel UNIBOL SA	8925
		Carvajal	6069
	阿根廷(5.03 万吨)	Arcor	32487
		Papel Prensa S.A.	10710
		Papelera Don Torcuato S.A.	7140
		PANASA	29988
	秘鲁(4.18 万吨)	Industrias del Cartón S.A. – INCASA	6426
		Trupal	5355

(三)欧洲:本色牛皮纸年产量 304 万吨。

瑞典:60.5 万吨,主要生产公司有:Mondi,BK,Nordic。

俄罗斯:60 万吨,主要生产公司有:Segezha,Ilim Group。

捷克:35.8 万吨,其中 Mondi 34.5 万吨。

奥地利:Mondi 26.7 万吨。

芬兰:2 个工厂 21.5 万吨;Kotkamills 17 万吨,BillerudKorsnäs 4 万吨。

德国:9.6 万吨(废纸原料为主)。

爱沙尼亚:Horizon Pulp & Paper 6.2 万吨。

法国:Gascogne 9.3 万吨

表 3 欧洲本色牛皮纸产能统计

国家		工厂	年产能(t)
欧洲	瑞典(60.5 万吨)	Mondi	255000
		BillerudKorsnäs	180000
		Nordic Paper	170000
	俄罗斯(59.9 万吨)	Segezha	380000
		Ilim Group	105000
		Mari Pulp and Paper Mill	35000
		Kondopoga	15000
		Solikamskumprom	10000
		Selenginsky Pulp & Board Mill	10000
		Kommunar Paper Mill	10000
		Volga	6000
		Karavaevo	5000
		Ryazansky	5000
		Yarpaper	5000
		Alatyrskaya Paper Mill	5000
		Brianskaya Paper Mill	5000
		Kartontol	2000
		Dalkrovlya	1000
	捷克(35.75 万吨)	Mondi	345000
		Novak Paper	5000
		JIP –Papírny Vetrní	4000
		Balsac papermill	2000
		MELECKY	1500

国家	工厂	年产能(t)
奥地利(26.7 万吨)	Mondi	267000
	Kotkamills	170000
芬兰(21.5 万吨)	BillerudKorsnäs	40000
	Stora Enso	5000
意大利(18.75 万吨)	Cartiere SACI SpA	58000
	Cartiera del Chiese SpA	50000
	Cartiera Puglisi	18000
	Cartiera Galliera	12000
	Cartiera Grillo	10000
	Raipaper S.r.l.	10000
	Cartiera Mantovana	10000
	Cartiera Sacchettiificio Bonino	7500
	Cartiera di Trevi	5000
	Cartiere Rodolfo Reguzzoni SRL	4000
	Cartiera Logudoro S.r.l.	2000
	Cartiera di Nebbiuno S.R.L.	500
	Cartiera S. Stefano Di Sodini Davide	500
欧洲	Smurfit Kappa Group	152000
	西班牙(16.2 万吨)	LC Paper 1881
		PereValls
	波兰(10.7 万吨)	Stora Enso
		Glucholaskie Zaklady Papiernicze
保加利亚(10.2 万吨)	Mondi	100000
	Knijna Fabrika "Iskar" JSC	2000
德国(9.6 万吨)	Sprick GmbH	35000
	Leipa	21000
	Julius SchulteSöhne	15000
	LENK Paper	10000
	Pfleiderer	6000
	Schönfelder Papierfabrik GmbH	3000
	Koehler	3000
	Hellbut & Co. GmbH	2000
	Papierfabrik Nettemühle GmbH & Co. KG	1000
法国(9.3 万吨)	Gascogne	93000
波黑(8.9 万吨)	Natron Hayat	89000
爱沙尼亚(6.2 万吨)	Horizon Pulp & Paper	62000

(四)亚洲本色牛皮纸年产量 342 万吨：
中国:109.2 万吨,主要企业有:青山、广纸、岳阳、山鹰、华泰等。
日本:85.2 万吨,主要企业有:中越,大王,日本制纸 10.86 (后面会关停最大的钏路工厂 52000 吨),王子,大兴,林德科。
印度:62.9 万吨(几乎废纸浆为主)
韩国:20.36 万吨,主要企业有:Paper Corea, Songhak Paper, Asia Paper。
印尼:12.3 万吨,主要企业有:PT,Pura Group。

表 4 北美洲本色牛皮纸产能统计		
国家	工厂	年产能(t)
中国(109.2 万吨)	福建青山纸业	218000
	广州纸业	175000
	岳阳林纸	150000
	太盛集团(山鹰)	100500
	山东华泰纸业	100000
	大兴安岭纸浆公司	83000
	秦皇岛市兆丰纸业	50000
	江西永新南方纸业	40000
	湖北宝塔沛博循环科技有限公司	40000
	河南大河纸业	40000
	河南银鸽纸业	39500
	烟台大展纸业	30000
	山东青岛海王纸业	30000
	四川眉山纸业	14000
	广东韶能集团	12000
	玖龙纸业	10000
	浙江华川纸业	10000
亚洲	Oji	250000
	Hyogo Pulp Industries,Ltd(兵庫)	200000
	Daio Paper Corp.(大王)	100000
	Chuetsu Pulp & Paper(中越)	97000
	Shin Tokai Paper(新东海)	80000
	Nippon Paper(日本制纸)	73195
	Taiko Paper Mfg. Co., Ltd.(大兴)	48000
	Nakagawa Seishi KK(巴川)	3340
	Best Paper Mills	90000
	Punalur Paper Mills	88000
	Sukraft Group	77000
	Amaravathi Sri Venkatesa Paper Mills Ltd.	68500
	Fortune Paper Mills	50000
	Pragati Paper Industries Ltd.	37800
	Star Paper Mills	27800
	Sidharth Papers	27000
	Rajshil Papers	24000
印度(62.88 万吨)	Apex Paper Mills Nagpur	20000
	Sezon Papers	20000
	Jodhani Papers	16500
	K R Pulp & Papers	15000
	Paswara Paper Mill	15000
	Sri HariVenkateswara Paper Mills	13000
	Premium Paper & Boards Ind. Ltd.	12480

国家	工厂	年产能(t)
亚洲	IndoAfrique Paper Mills	10000
	Krishna Tissues	10000
	Yash Pakka	8211
	Vamshadhara Paper Mills	5500
	SriRamadas Paper Boards	5000
	Seshasayee Paper & Boards	3000
	PaperCorea	90000
	Songhak Paper Co. , Ltd.	55000
	Asia Paper	40000
	Korea Green Paper	18600
	OYKA Paper and Packaging Company	90000
	Doruk Kagit	25000
	Kahramanmaras Kagit San ve TIC A.S	15000
	UCALDonusen Kagit San ve Tic A.S.	8000
	PTSuparma	86500
	Pura Group	36897.5
	SCG Packaging	47520
	Hiang Seng Fibre Container	32500
	Gain Hwang Paper Mfg. Co. , Ltd.	35000
	Hsing Chung Paper Corp.	6840
	Kruger	35000
	Pars Paper Industrial Group	4000
	Muda Paper Mills	27000
	United Paper Industries	18000

(五)非洲本色牛皮纸年产量 15.4 万吨：
主要是埃及 11 万吨和南非 2.6 万吨。

表 5 非洲本色牛皮纸产能统计

国家	工厂	年产能(t)
非洲	ElMasria for Paper Making.	35000
	EMAK	35000
	El Farouk Co. " Farco"	25000
	EG Paper	10000
	Islamic Paper Manufacturing Co.	5000
	SAPM	11000
	Corruseal	10000
	Lothlorien	5000
	MED Paper	6000
	Gharb Papier et Carton. G.P.C.	5000
	Lexpapier Sonacar S.A.	1000
	Transafrica Paper Mills Limited	5500

(六)大洋洲本色牛皮纸年产量 7.65 万吨都是日纸在澳大利亚的产量。

表 6 大洋洲本色牛皮纸产能统计

大洋洲	国家	工厂	年产能(t)
	澳大利亚(7.65 万吨)	Nippon Paper	76500

二、技术指标分析

表 7 60 g/m²本色牛皮纸技术指标

定量 (g/m²)	国家	厂家	抗张强度(kN/m)		伸长率(%)		撕裂指数 (mN·m²/g)		透气度 (s/100ml)	耐破度 (kPa)
			MD	CD	MD	CD	MD	CD		
60	中国	反倾销数据	≥4.14	≥4.14	≥2		≥10		≤29	
		山鹰肇庆	4	3.2	2		10.5		33	
		岳阳林纸		3.5	2.3		12		29	
	日本	Oji	4.54	2.08	1.7	6.6	12.1	13.7	17	210
		Chuetsu Pulp & Paper	4.6	2.9	2.4	6.6	13.8	16.2	19	255
		Shin Tokai Paper	5.32	2.61	1.6	5.6	12.4	14.2	30	
		Taiko Paper Mfg. Co., Ltd.	4.6	2.25	1.3	4.5	13.9	16	20	
		Hyogo Pulp Industries ,Ltd	1.92	1.29	1.9	5.8	9.6	13.3		
	爱沙尼亚	Horizon Pulp & Paper	6.2	2.6	1.8	6	11	13	20	

60 g/m²本色牛皮纸透气度对比下来日本的纸透气度要高。纸机方向抗张强度爱沙尼亚的地平线纸业最好,其次是日本的新东海纸业;横向抗张强度中国较强,其中岳林最好。撕裂指数纸机方向和横

向都是日本大兴和中越最好。伸长率横向和纸机方向都是日本中越最好。耐破度日本中越最高。综上60 g/m²本色牛皮纸日本的品质较好。

表 8 70 g/m²本色牛皮纸技术指标

定量 (g/m²)	国家	厂家	抗张强度 (kN/m)		伸长率(%)		撕裂指数 (mN·m²/g)		透气度 (s/100ml)	耐破度 (kPa)
			MD	CD	MD	CD	MD	CD		
70	中国	反倾销数据	≥4.83	≥4.83	≥2		≥10		≤29	315
		山鹰肇庆	4.6	3.8	2		10.5		33	
		Oji	5.7	3.3	1.7	6.2	13	14.6	17	282
	日本	Daio Paper Corp.	4.74	2.45	2.1	4.2	14	17.5		
		Chuetsu Pulp & Paper	5.2	3.1	2.3	6.4	14.2	17	21	281
		Shin Tokai Paper	5.28	3.12	1.9	6.3	13.5	18	28	
		Taiko Paper Mfg. Co., Ltd.	5.04	2.61	1.4	4.2	15.6	16.9	18	
		Hyogo Pulp Industries ,Ltd	5.65	1.46	2.2	5.9	9.9	13.5		
	俄罗斯	Segezha	7	4.9	2.5	7	13	13	25	
	爱沙尼亚	Horizon Pulp & Paper	7	3	1.8	5.8	12	14.3	20	

70 g/m²本色牛皮纸透气度对比下来日本的纸透气度要高。纸机方向抗张强度爱沙尼亚的地平线纸业和俄罗斯塞佳纸业最好;横向抗张强度塞佳纸业最好,其次是中国山鹰肇庆。撕裂指数纸机方向

日本大兴最好,横向日本新东海纸业最好。伸长率横向和纸机方向都是俄罗斯塞佳纸业最好。耐破度中国纸张最高。综上70 g/m²本色牛皮纸俄罗斯塞佳的抗张强度和伸长率位列前茅,日本的纸撕裂指

数和透气度要好一点。

表 9 80 g/m²本色牛皮纸技术指标

定量 (g/m ²)	国家	厂家	抗张强度 (kN/m)		伸长率(%)		撕裂指数 (mN·m ² /g)		透气度 (s/100ml)	耐破度 (kPa)
			MD	CD	MD	CD	MD	CD		
80	中国	反倾销数据	≥5.52	≥5.52	≥2		≥10		≤29	
		山鹰肇庆	5.3	4.3	2		10.5		33	
	日本	Oji	8	3.3	2.1	5.9	12	17.7	20	296
		Daio Paper Corp.	5.08	2.57	2.1	4.3	14	18.4		
		Chuetsu Pulp & Paper	5.9	3.4	2.3	6.5	14.4	18.4	20	323
		Shin Tokai Paper	5.98	3.89	1.5	5.1	15.1	15.1	26	
		Taiko Paper Mfg. Co., Ltd.	6.73	3.49	1.6	4.5	12.6	14	19	
	俄罗斯	Segezha	8	5.6	2.5	7	13	13	25	
	爱沙尼亚	Horizon Pulp & Paper	7.8	3.5	1.8	5.8	12	14	20	

80 g/m²本色牛皮纸透气度对比下来日本的纸透气度要高。纸机方向抗张强度爱沙尼亚的地平线纸业和俄罗斯塞佳纸业最好;横向抗张强度塞佳纸业最好,其次是中国山鹰肇庆。撕裂指数日本纸张最好。伸长率横向和纸机方向都是俄罗斯塞佳纸业最好。耐破度日本中越最高。综上 80 g/m²本色牛皮纸日本的纸抗张强度和伸长率没有俄罗斯的塞佳好,但是透气度和撕裂度较好。

三、国内本色牛皮纸发展现状^[2]

中国本色牛皮纸目前进口的主要来源国是俄罗斯、加拿大、美国、日本,由于伸性本色牛皮纸面临反倾销的问题,所以重袋等级的本色牛皮纸主要来源于俄罗斯和加拿大。而中国重袋伸性牛皮纸的主要生产公司有青山纸业、山鹰肇庆,这个是互为竞争对手。轻袋来源于日本的数量比较多。这个形成竞争的是岳阳纸业、华泰纸业和广州纸业。目前随着国外价格的上涨和海运费用的提高,国外本色牛皮纸的价格已经超过国内的价格,所以今年以来本色牛皮纸的进口数量锐减。

目前国内产能设备分布如下:

岳阳纸业:一号机器:3940mm,车速 650m,产能 6.5 万吨,生产 60-100 g/m²本色牛皮纸。

青山纸业:一号机 4200mm,产能 6 万吨;二号机 5200mm,产能 15 万吨,生产手袋纸;三号机

6200mm,产能 18 万吨,生产本色牛皮纸。

华泰纸业(安徽华泰):2640mm,3450mm,3560mm,产能 20 万吨,生产 65-150 g/m²本色牛皮纸。主要产品有精致牛皮纸,信封牛皮纸,防水牛皮纸,纸袋纸。总共目前(含白色)59.3 万吨。

广州纸业:一号机 4400mm,五号机 5200mm,产能 18 万吨。生产 65-150 g/m²精致牛皮,70-80 g/m²复合牛皮纸,65-70 g/m²淋膜牛皮纸。

山鹰纸业(原来肇庆科伦):4400mm,产能 8-10 万吨,有信封牛皮和本色吸管牛皮纸和伸性半伸性牛皮纸。

凯丰纸业:产能 18000 吨,改造后 24000 吨,2800mm,生产 30-100 g/m²本色牛皮纸。

四、纸机选择

从造纸企业角度看,本色牛皮纸更适应中小企业企业对产品细分的要求,这对目前面临淘汰的一些小机器是一个比较好的机会。

1092mm,1575mm 宽度的纸机就可以生产本色牛皮纸,长网和圆网都可以生产本色牛皮纸,比如说幅宽小的机器可以用来生产附加值比较高的条纹牛皮纸,车速低的可以生产纵横向拉力比小的牛皮纸,都没有任何限制。2640mm,3200mm,4000mm 等宽度也可以做,最合适的范围为 3500-6300mm 宽度的机器,可以定制一些批量稍微大一点的产品。

但是不合适超大型造纸机器的改造生产应用。因为大型机器产量大,车速快,产量大,纵横向拉力比大,对成纸性能有比较大的影响。同时只能生产一些附加值相对低的产品。

目前来看,有企业改造以后的生产效果并不太好,比如说目前大型的铜版纸机器改造以后的产品,市场反馈效果不好,表面太过光滑,强度也不能达到要求。

五、应用方向预测以及存在问题

后期随着环保要求,塑料袋使用量逐渐减少,中国国内牛皮纸袋的用量会有所增加,特别是在一定技术范围之内的轻量级的纸袋纸用量会增加,国内工厂也必然会增加这方面的产能,以适应市场的需求,同时还会开发出更多的废纸等级的垃圾袋,用来替代塑料垃圾袋的使用,其要求还是要一定的强度、

耐水性能和可自然降解性能。这方面还有更多的工作可以做,目前国内比较多的发展方向应用在纸袋行业,特别是轻质纸袋行业。

后面市场更广泛的应用侧重点在食品应用行业和对轻质纸袋应用方向的探索研究。

但是同样面临的问题是本色针叶浆原料的限制。而且如果使用太多的本色阔叶浆,外观效果可能接近,但是内在强度会受到很大影响。这些都是要考虑的问题。

参 考 文 献

[1] 2021-2027 全球与中国牛皮纸市场现状及未来发展趋势 [R], <https://www.qyresearch.com.cn/reports/kraft-liner-p583540.html>

[2] 2022-2028 年中国包装牛皮纸市场全景调研与投资战略研 究 报 告 [R], [http://www. ibaogao. com/baogao/122434062021.html](http://www.ibaogao.com/baogao/122434062021.html)



· 消 息 ·

江苏博汇纸业化机浆配套废液综合利用项目正式开工

2022 年 2 月 16 日,江苏博汇纸业化机浆配套废液综合利用项目开工仪式在博汇纸业厂内举行。江苏博汇纸业化机浆配套废液综合利用项目作为江苏大丰区重点项目,总投资近 11 亿元,规划占地 90 余亩,建筑面积约 1.8 万平方米。项目建成后能有效解决化机浆废液处理难题,在保证化机浆废液趋零排放的基础上实现节能减排、增产减污。投产后,预计年回收碱约 3.2 万吨,发电量约 4.4 千万 KWH。

(来源:APP 中国)

基于 LASSO 法的桉木-相思混合制浆原料近红外分析模型的建立

吴 珽^{1,2} 梁 龙¹ 朱北平¹ 邓拥军¹ 房桂干^{1*}

(1.中国林业科学研究院 林产化学工业研究所;生物质化学利用国家工程实验室;
国家林业和草原局 林产化学工程重点实验室;江苏省生物质能源与材料重点实验室,江苏 南京,210042;
2.金东纸业(江苏)股份有限公司,江苏 镇江,212132)

摘 要 为提高国内木浆产量和利用率,缓解制浆造纸行业优质原料紧缺的现状,针对我国南方特定的制浆原料模式——桉木-相思混合原料进行快速分析研究。采集了 175 个桉木-相思混合原料和 45 个单一材种原料的近红外光谱,明确其混合程度和化学成分含量。通过平滑、矢量归一化、多元散射校正、一阶导数和二阶导数等方法组合预处理原始光谱,结合 LASSO 算法,确定了混合程度、综纤维素、Klason 木质素、聚戊糖、苯醇抽出物和 1% NaOH 抽出物含量分析模型的建模方法并建立了相应的模型。建模过程中最优调整参数分别为 13.62、18.30、6.39、9.64、7.49 和 12.07。6 种模型的 RMSEP 值分别为 1.93%、0.61%、0.51%、0.80%、0.28% 和 0.41%。绝对偏差范围分别为 -3.19%~3.24%、-0.96%~1.01%、-0.89%~0.84%、-1.37%~1.46%、-0.43%~0.39%、-0.58%~0.60%。模型适应性好,能够满足制浆造纸工业需求,同时也证实了 LASSO 法用于混合制浆原料分析的可行性。

关键词 近红外光谱;制浆造纸;LASSO 算法;预处理;桉木-相思

2019 年全年,我国制浆造纸行业纸浆消耗总量为 9609 万吨,较上年增长 2.36%。木浆共消耗 3581 万吨,占纸浆消耗总量 37%,同比增长 8.42%;其中进口木浆占 24%,同比增长 6.97%;国产木浆占 13%,同比增长 11.17%^[1]。当前制浆造纸行业存在纸与纸板低档产品过剩,中高档产品供应不足引发的产品附加值低,行业利润率低等实际问题,因此常用于制取高档纸产品的木浆需求将进一步增加^[2]。受疫情与贸易战影响,美洲、东南亚等地无法保证长期稳定的木浆供应,提高国内木浆产量和利用率,是满足当前行业木浆需求的可行方法。我国云南、广西、广东、贵州、海南等省份近年广泛种植速生桉木,同时混交速生相思以维持土壤肥力,防止水土流失^[3]。速生材经采伐并在林场配套木片加工厂处理后,为求产量最大化,来到生产线上的制浆原料往往是桉木片、相思木片及枝杈材、小径材等加工剩余物的混合。在实际生产中,大批量原料无法保证混合均匀,因此各批次原料组分不一,按原定制浆工艺

参数生产,则难以保证纸浆性能合格;提高磨浆能耗输入,加大化学品用量,固然能满足纸浆性能要求,但又引发成本高、污染重等问题^[4]。针对我国南方特定的制浆原料模式——桉木-相思混合原料进行快速分析研究,以期根据生产线原料的实时材性数据调整制浆工艺参数,在保证纸浆性能同时,做到用药、电耗、成本最小化,有其实际意义^[5]。近红外光谱(NIR)属于分子光谱,当分子受到 780~2 526 nm 的电磁波辐射后,吸收特定频率的近红外光,原子的振动、转动能级发生跃迁,从而形成吸收光谱。NIR 结合化学计量学方法作为一种快速分析手段,通过已知样品信息的光谱数据构建模型,利用模型对待测样品进行分析,可以提高常规定性定量分析的效率^[6],近年已广泛应用于农业^[7]、林业^[8-9]、石油化工^[10]等领域;并在常见单一制浆原料的识别^[11]、物理性质研究^[12-13]及化学成分含量的测定^[14-15]等方面发挥着较大作用。本研究将多种中国南方常见的桉木与相思人为混合,采集近红外光谱,结合样本外

预测能力强,多用于经济学^[16]、统计学^[17]的 LASSO 算法建立校正模型,通过对桉木含量的预测确定原料的混合情况,并实现了桉木-相思混合原料综纤维素、Klason 木质素、聚戊糖、苯醇抽出物和 1% NaOH 抽出物的分析预测。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

实验原料为制浆用混合桉木片和混合相思木片,桉木片由树龄 5~6 年的尾巨桉、尾叶桉 U6、尾叶桉 L11、蓝桉木片混合而成;相思木片由树龄 6 年的马占相思、厚荚相思、纹荚相思、大叶相思、杂交相思木片混合而成,原料具体情况如表 1。将混合桉木片、混合相思木片磨粉后分别过筛,截取粒径 0.25~0.42 mm 之间的木粉。待木粉水分含量稳定,将桉木粉、相思木粉按人为设置的不同质量比均匀混

合成 135 个样品,记为 S1,其混合情况以样品中桉木的质量分数表示,设定数据均匀分布在 0%到 100%之间。另选取单一树种的桉木样本各 5 个制作木粉样品,记桉木含量为 100%;选取单一树种的相思样本各 5 个制作木粉样品,记桉木含量为 0%。以上 45 个单一树种样品记为 S2,S1、S2 共 180 个样本作为训练集,其作用在于各种混合比例情况及特殊情况(某次原料全部为桉木或相思)的模拟。据此训练集建立混合程度(桉木含量)、化学成分校正模型。此外,按含量梯度设定比例将桉木粉和相思木粉混合成 40 个样品,记下其中桉木的含量,记为 S3。S3 作为验证集,考察模型对于桉木-相思混合原料的分析能力。

近红外光谱仪选用易搭建、易改装、能适应高温潮湿环境的全息光栅分光近红外光谱仪(阵列检测器)。

表 1 原料来源
Table 1 Source of wood chips

树种 wood species	树龄 age	来源 sources
尾巨桉 <i>Eucalyptus urophylla</i> × <i>grandis</i>	6	广东省湛江市 Zhanjiang, Guangdong
尾叶桉 U6 <i>Eucalyptus urophylla</i> U6	5	广东省湛江市 Zhanjiang, Guangdong
尾叶桉 L11 <i>Eucalyptus urophylla</i> L11	5	云南省昆明市 Kunming, Yunnan
蓝桉 <i>Eucalyptus globules</i>	6	广西省钦州市 Qinzhou, Guangxi
马占相思 <i>Acacia mangium</i>	6	海南省海口市 Haikou, Hainan
厚荚相思 <i>Acacia crassicarpa</i>	6	广西省南宁市 Nanning, Guangxi
纹荚相思 <i>Acacia aulacocarpa</i>	6	广西省南宁市 Nanning, Guangxi
大叶相思 <i>Acacia auriculiformis</i>	6	广西省钦州市 Qinzhou, Guangxi
杂交相思 <i>A.auriculiformis</i> × <i>A. mangium</i>	6	广西省南宁市 Nanning, Guangxi

1.2 数据采集

1.2.1 NIR 光谱数据采集

采集训练集和验证集共 220 个样品的近红外光谱,参数如下:光谱范围 900~2500nm;波长点数为 256 个;光谱仪扫描速度为 360°/min;采集次数为 20 次/圈;每个样品装样 3 次取平均光谱;采样时砝码对木粉压强为 1.41kPa;采样温度为 20℃,相对湿度为 50%^[18]。

1.2.2 原料特征数据采集

样品混合程度以其中桉木含量表示,混合时人为控制在 0%~100%之间均匀分布。所有样品采集

完近红外光谱后,测定其主要化学成分含量。综纤维素含量的测定按 GB/T 2677.10—1995 进行。Klason 木质素含量的测定按 GB/T 2677.8—1994 进行;聚戊糖含量的测定按 GB/T 2677.9—1994;苯醇抽出物的测定方法参照国标按 GB/T 2677.6—1994 进行;1% NaOH 抽出物含量按国标 GB/T 2677.5—1993 测定。

1.3 基于 LASSO 算法分析模型的建立

1.3.1 NIR 数据预处理

为降低无关信息的影响,通常对近红外光谱数据进行预处理。常用预处理方法如信号平滑可用于

降低噪声干扰,一阶、二阶导数预处理用以消除基线和背景干扰,矢量归一化用于消除光程变化对光谱产生的影响,多元散射校正(MSC)用以消除木粉颗粒大小不均匀导致的非特异性散射的影响。为求最大程度的降低无关信息影响,在 Matlab 8.0 中分别使用 S-G 13 点 3 倍平滑、矢量归一化、一阶导数;S-G 13 点 3 倍平滑、矢量归一化、二阶导数;S-G 13 点 3 倍平滑、多元散射校正、一阶导数;S-G 13 点 3 倍平滑、多元散射校正、二阶导数的组合预处理方法预处理 900~2 500 nm 间的全波段近红外光谱。

1.3.2 LASSO 算法原理

LASSO 算法本质上是一种处理具有复共线性数据的有偏估计。设有 p 个自变量 $x_1, x_2, \dots, x_p$ 和因变量 y , 它们之间可建立如下的线性回归模型:

$$y = \alpha + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p + \epsilon$$

其中 α 为常数项, $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p$ 为回归系数, ϵ 为随机扰动项。

设 $(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}; y_i), i=1, 2, \dots, n$, 是变量的 n 组观测值, 假定数据已经过中心标准化, 即: $\sum_{i=1}^n y_i = 0, \sum_{i=1}^n x_{ij} = 0, \sum_{i=1}^n x_{ij}^2 = 1, j=1, 2, \dots, p$, 记 $\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p)^T$ 。

对系数绝对值进行惩罚, 用残差平方和的最小值加上对回归系数进行的惩罚函数表示, 即:

$$(\hat{\alpha}, \hat{\beta}) = \arg \min \sum_{i=1}^n (y_i - \alpha - \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij})^2, \text{ s. t. } \sum_{j=1}^p |\beta_j| \leq \lambda$$

其中 $\lambda \geq 0$ 是约束常数。由于数据已中心标准化, 对于任意的 $\lambda \geq 0$, 上式中 α 的解为 $\hat{\alpha} = 0$ 。而带约束的优化问题等价于带惩罚函数的无约束优化问题, 有:

$$\hat{\beta} = \arg \min \left\{ \sum_{i=1}^n (y_i - \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij})^2 + \mu \sum_{j=1}^p |\beta_j| \right\}$$

其中 μ 是惩罚系数(调整参数)。随着 μ 的增加, 最优解的 $\sum_{j=1}^p |\beta_j|$ 项减小, 一些自变量的系数被压缩为 0, 从而实现了数据降维^[19]。LASSO 的优势在于通过惩罚限制把无意义或意义较小的自变量系数压缩为 0, 筛选出更能反应数据集特性的自变量, 且所建模型在给定的系数范数限制下决定系数 R^2 最大。每一个 μ 值都会通过上式对应一个 LASSO 解,

因此该算法关键在于最优调整参数 μ 的确定。一般通过 Matlab 8.0 软件交互验证建模计算残差平方和或均方根误差(RMSECV), 其值最小时, μ 值最优, 同时令 $\hat{\alpha} = 0$, 此时计算出的模型参数为最佳参数, 模型性能最佳。

1.3.3 模型的建立

在 Matlab 8.0 中加载经不同组合方法预处理后的近红外光谱数据和训练集样本混合程度或化学成分含量数据, 运行 LASSO 算法, 运用留一法进行交互验证建立校正模型, 即针对不同的调整参数 μ , 每次从训练集 S1、S2 共 180 个样品中留 1 个样品作为预测对象, 其它样品用于建模并预测该样品, 不断重复上述流程, 完结时训练集的每个样品均被预测 1 次且用于建模 179 次。当 RMSECV 最小时对应的 μ 为最优调整参数, 此时模型性能最优。

1.3.4 模型评价标准

通常以交互验证决定系数(R_{cv}^2)和 RMSECV 评价模型对训练集样品的分析情况。以决定系数(R_{val}^2)、预测均方根误差(RMSEP)、相对分析误差(RPD)、绝对偏差范围(AD)综合评价模型对验证集样品的预测能力, 以偏差(Bias)表征校正模型的总体准确性。

R^2 反映预测值、测定值间的相关性, 通常越接近于 1, 模型回归精度和预测精度越好, 但其值与样品属性分布范围相关。RMSECV 及 RMSEP 是均方根误差(RMSE)在建模与评价中的不同形式, 其值越小, 模型的预测精度越高。RMSEP 是评价近红外分析准确程度的基础指标^[20]。RPD 值定义为验证集标准偏差与 RMSEP 之比。绝对偏差(AD)则直观反映预测值和国标方法测定值之差^[21], 其范围应小于两次国标方法测定值之间误差上限的 3 倍。偏差(Bias)是绝对偏差代数值的平均值, 反应样品分析过程中的系统误差。另外, 对测定值和独立验证的预测值进行双尾成对 T 检验。通过 T 检验计算出统计量并根据统计量计算 P 值, 当 P 值大于 0.05 时, 认为预测值和测定值之间无显著性差异^[22]。

2 结果与讨论

2.1 测定数据的分布

样品混合程度情况如表 2 所示,桉木-相思混合原料训练集中 S1 部分和验证集 S3 中样品混合的程度在 0%~100%区间上均匀分布,训练集中 S2 部分混合程度为 0%或 100%。

测定 S1、S2、S3 共 220 个样品的化学成分含量, S1、S3 共 175 个混合样品的化学成分含量如表 3 所示。S1、S3 的综纤维素含量包含在 S2 的分布区间 73.30%~81.31%内。S1、S3 的 Klason 木质素含量包含在 S2 的分布区间 21.39%~27.61%内。S1、S3 的聚戊糖含量包含在 S2 的分布区间 17.52%~30.31%内。S1、S3 的苯醇抽出物含量包含在 S2 的分布区

间 0.69%~5.13%内。S1、S3 的 1%NaOH 抽出物含量分布在 11.39%~16.24%之间, S2 的分布区间为 11.41%~16.30%,两者范围基本重合,其原因是桉木和相思的 1% NaOH 抽出物含量无显著差异,因此经过混合后可能出现含量范围略大于单一树种含量范围的情况。总体上 175 个混合样品的化学成分含量包含在单一样品化学成分含量分布区间以内,数据较为稳定。由 S1 混合样品和 S2 单一样品构成的训练集可以涵盖各种桉木-相思实际混合情况,由此可以建立适应性较强的桉木-相思混合原料化学成分含量分析模型。

表 2 样品混合程度分布
Table 2 Mixing degree distribution of mixed samples

样品数 number	范围/% range	最小值/% min	最大值/% max	均值/% mean	中位数/% median	标准偏差/% SD
25	0	0	0	0	0	0
35	0~20	0.19	19.88	10.03	9.96	6.42
35	20~40	20.11	39.96	29.85	29.95	6.11
35	40~60	40.24	59.89	50.17	50.13	6.67
35	60~80	60.03	79.92	70.06	70.22	6.23
35	80~100	80.09	99.81	89.65	89.58	6.26
20	100	100	100	100	100	0

表 3 混合样品化学成分含量的分布
Table 3 Distribution of chemical composition content of the mixed samples

化学成分 chemical composition	最小值/% min	最大值/% max	均值/% mean	中位数/% median	标准偏差/% SD
综纤维素 holocellulose	73.85	81.26	77.55	77.60	2.18
Klason 木质素 Klason lignin	21.46	27.53	24.88	25.22	1.68
聚戊糖 pentosan	17.94	29.97	24.52	24.99	3.29
苯醇抽出物 benzene-alcohol extractives	0.74	4.81	2.72	2.74	1.23
1% NaOH 抽出物 1%NaOH extractives	11.39	16.24	14.01	14.06	1.38

2.2 样品的近红外光谱

采集 S1、S2、S3 共 220 个样品的近红外光谱,如图 1 所示。混合样品和单一材种样品的近红外光谱

没有明显差别,1400~1 500 nm 和 1 900~2 000 nm 间的水分子特征峰没有显著位移,样品间的差异仅集中在漫反射吸光度上。

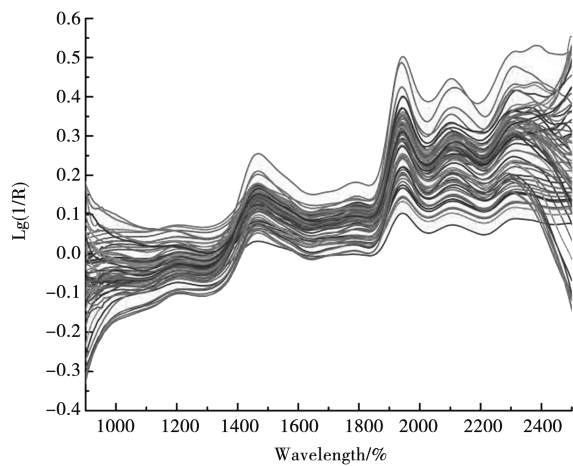


图 1 样品的近红外原始光谱

Fig.1 The original near infrared spectrum of samples

2.3 建模方法的确定

对近红外光谱数据采用组合方法进行预处理后建模。4 种不同预处理方法结合 LASSO 算法所得混合程度校正模型性能如表 4 所示,可见采用平滑、矢量归一化、一阶导数组合预处理原始光谱建立的

混合程度校正模型 RMSECV 值最小,为 1.63%,对应的 μ 值为 13.62,此时确定的混合程度校正模型性能最优。同样,使用上述 4 种组合预处理方法结合 LASSO 算法与训练集样本化学成分含量(综纤维素、Klason 木质素、聚戊糖、苯醇抽出物、1% NaOH 抽出物含量)分别建立分析模型,所得模型情况如表 4 所示。可见针对综纤维素建模应选择平滑、矢量归一化、一阶导数的预处理方法,最优调整参数 μ 为 18.30;针对 Klason 木质素建模应选择平滑、MSC、二阶导数的预处理方法,最优调整参数 μ 为 6.39;针对聚戊糖含量建模应选择平滑、矢量归一化、二阶导数的预处理方法,最优调整参数 μ 为 9.64;针对苯醇抽出物含量建模应选择平滑、MSC、一阶导数的预处理方法,最优调整参数 μ 为 7.49;针对 1%NaOH 含量建模应选择平滑、矢量归一化、一阶导数,最优调整参数 μ 为 12.07。

表 4 LASSO 算法结合不同预处理方法建立模型情况

Table 4 Models established by LASSO algorithm combined with different pretreatments methods

模型 models	预处理方法 pretreatment methods	最优调整参数 μ	R^2_{cv}	RMSECV/%
混合程度 mixing degree	平滑、矢量归一化、一阶导数 Smoothing, V-Norm, 1st Der	13.62	0.9970	1.63
	平滑、矢量归一化、二阶导数 Smoothing, V-Norm, 2nd Der	10.50	0.9967	1.72
	平滑、多元散射校正、一阶导数 Smoothing, MSC, 1st Der	7.61	0.9966	1.75
	平滑、多元散射校正、二阶导数 Smoothing, MSC, 2nd Der	11.48	0.9969	1.67
综纤维素 holocellulose	平滑、矢量归一化、一阶导数 Smoothing, V-Norm, 1st Der	18.30	0.9370	0.53
	平滑、矢量归一化、二阶导数 Smoothing, V-Norm, 2nd Der	15.41	0.9273	0.57
	平滑、多元散射校正、一阶导数 Smoothing, MSC, 1st Der	19.08	0.9316	0.55
	平滑、多元散射校正、二阶导数 Smoothing, MSC, 2nd Der	11.42	0.9240	0.58
Klason 木质素 Klason lignin	平滑、矢量归一化、一阶导数 Smoothing, V-Norm, 1st Der	8.40	0.9049	0.50
	平滑、矢量归一化、二阶导数 Smoothing, V-Norm, 2nd Der	12.31	0.9166	0.47
	平滑、多元散射校正、一阶导数 Smoothing, MSC, 1st Der	6.16	0.9118	0.48
	平滑、多元散射校正、二阶导数 Smoothing, MSC, 2nd Der	6.39	0.9238	0.45
聚戊糖 pentosan	平滑、矢量归一化、一阶导数 Smoothing, V-Norm, 1st Der	11.20	0.9490	0.76
	平滑、矢量归一化、二阶导数 Smoothing, V-Norm, 2nd Der	9.64	0.9592	0.68
	平滑、多元散射校正、一阶导数 Smoothing, MSC, 1st Der	10.92	0.9537	0.72
	平滑、多元散射校正、二阶导数 Smoothing, MSC, 2nd Der	12.45	0.9535	0.72
苯醇抽出物 benzene-alcohol extractives	平滑、矢量归一化、一阶导数 Smoothing, V-Norm, 1st Der	6.81	0.9514	0.27
	平滑、矢量归一化、二阶导数 Smoothing, V-Norm, 2nd Der	5.60	0.9560	0.26
	平滑、多元散射校正、一阶导数 Smoothing, MSC, 1st Der	7.49	0.9596	0.25
	平滑、多元散射校正、二阶导数 Smoothing, MSC, 2nd Der	11.75	0.9528	0.27

模型 models	预处理方法 pretreatment methods	最优调整参数 μ	R^2_{cv}	RMSECV/%
1% NaOH 抽出物	平滑、矢量归一化、一阶导数 Smoothing, V-Norm, 1st Der	12.07	0.9310	0.36
	平滑、矢量归一化、二阶导数 Smoothing, V-Norm, 2nd Der	14.13	0.9163	0.39
1%NaOH extractives	平滑、多元散射校正、一阶导数 Smoothing, MSC, 1st Der	9.46	0.9273	0.37
	平滑、多元散射校正、二阶导数 Smoothing, MSC, 2nd Der	9.72	0.9237	0.37

2.4 模型评价

对上述经特定预处理方法、LASSO 算法、特定最优调整参数建立的桉木-相思混合程度、综纤维素、Klason 木质素、聚戊糖、苯醇抽出物、1% NaOH 抽出物含量分析校正模型进行独立验证。在 Matlab 8.0 中加载验证集 S3 经预处理后的光谱数据和模型文件,经过计算分析得到预测值并将预测值与测定值进行统计比较,6 种模型的性能如表 5 所示。其中混合程度模型因覆盖范围广,为 0%~100%,因此 R^2_{val} 和 RPD 值较高, RMSEP 值达 1.93%,绝对偏差范围为-3.19%~3.24%,基本符合制浆造纸工业中对样品混合情况进行快速分析的要求。综纤维素国标分析方法误差上限为 0.4%,分析模型 RMSEP 值为 0.61%,绝对偏差范围为-0.96%~1.01%,在标准分析方法误差上限 3 倍区间内,满足应用于快速分析的误差要求。Klason 木质素国标分析方法误差上

限为 0.20%,分析模型 RMSEP 值为 0.51%,绝对偏差范围为-0.89%~0.84%,分析结果总体在标准分析方法误差上限的 3 倍区间内,但偏差仍有一定几率超出误差许可区间,因此 Klason 木质素分析模型仅适用于非精确性的测定。聚戊糖国标分析方法误差上限为 0.4%,分析模型 RMSEP 值为 0.80%,绝对偏差范围为-1.37%~1.46%,分析结果总体在标准方法误差上限的 3 倍区间内,但偏差仍有一定几率超出误差许可区间,模型同样仅适用于非精确性的测定。苯醇抽出物国标分析方法误差上限为 0.20%,分析模型 RMSEP 值为 0.28%,绝对偏差范围为-0.43%~0.39%,模型满足应用于快速分析的误差要求。1%NaOH 抽出物国标分析方法误差上限为 0.4%,分析模型 RMSEP 值为 0.41%,绝对偏差范围为-0.58%~0.60%,模型满足应用于快速分析的误差要求。

表 5 模型的独立验证

Table 5 Theindependent verification of the calibration models

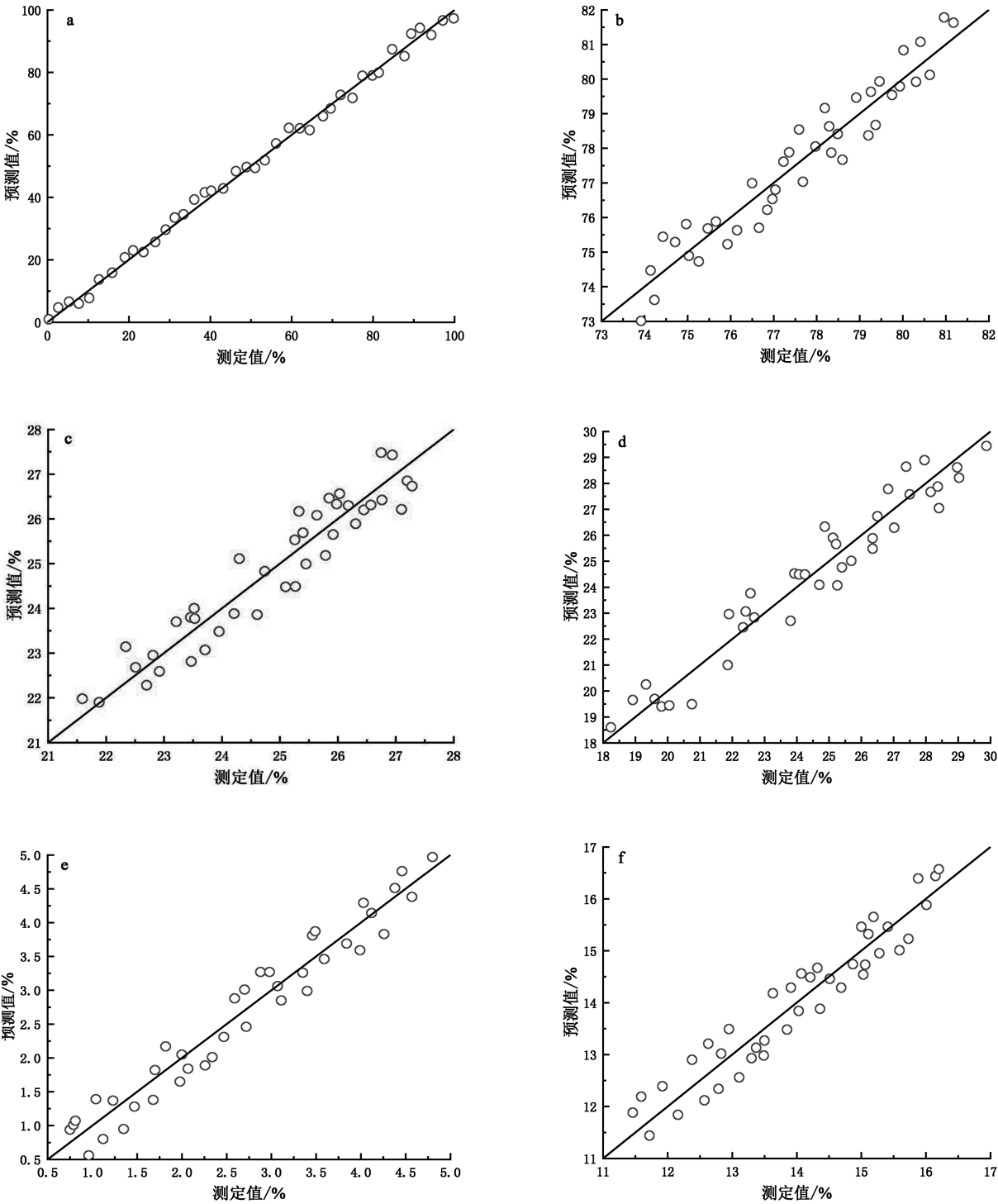
模型 models	独立验证 Independent Verification			
	R^2_{val}	RMSEP	RPD	AD
混合程度 mixing degree	0.9958	1.93%	15.44	-3.19%~3.24%
综纤维素 holocellulose	0.9160	0.61%	3.45	-0.96%~1.01%
Klason 木质素 Klason lignin	0.9010	0.51%	3.12	-0.89%~0.84%
聚戊糖 pentosan	0.9426	0.80%	4.17	-1.37%~1.46%
苯醇抽出物 benzene-alcohol extractives	0.9473	0.28%	4.36	-0.43%~0.39%
1% NaOH 抽出物 1% NaOH extractives	0.9085	0.41%	3.31	-0.58%~0.60%

分别以实测值为横坐标,预测值为纵坐标作散点图(图 2),可看出 6 个分析模型对相应性质的详细预测情况。混合程度模型偏差 (Bias) 值为 0.2173%,模型存在一定系统误差,使得预测结果略高于传统分析结果。双尾 T 检验 P 值为 0.4784>0.05,预测值和测定值无显著性差异。综纤维素模型 Bias 值为 0.0113%,同样存在系统误差使得预测结果偏高。双尾 T 检验 P 值为 0.9077,预测值和测

定值无显著性差异。Klason 木质素模型偏差值为 -0.0190%,模型系统误差将使得预测结果偏小。双尾 T 检验 P 值为 0.8142,预测值和测定值无显著性差异。聚戊糖模型所得点在 y = x 直线两侧分布均匀,模型不存在明显的系统性误差。双尾 T 检验 P 值为 0.9906,预测值和测定值无显著性差异。苯醇抽出物模型偏差值为-0.0110%,系统误差将使得预测结果偏小。双尾 T 检验 P 值为 0.8080,预测值和

测定值无显著性差异。1%NaOH 抽出物模型所得点在 $y=x$ 直线两侧分布均匀,模型不存在明显的系

统性误差。双尾 T 检验 P 值为 0.8964,预测值和测定值无显著性差异。



(a-混合程度 mixing degree;b-综纤维素 holocellulose;c-Klason 木质素 Klason lignin;d-聚戊糖 pentosan;e-苯醇抽出物 benzene-alcohol extractives ;f-1%NaOH 抽出物 1% NaOH extractives)

图 2 模型独立验证测定值-预测值散点图

Fig.2 Measured value-predicted value scatters of models in independent verification

3 结 论

3.1 通过多种方法预处理桉木-相思混合原料近红外光谱,结合 LASSO 算法,建立了桉木-相思混合原料混合程度(以桉木含量表示)、综纤维素、Klason 木质素、聚戊糖、苯醇抽出物和 1%NaOH 含量分析模型。建模过程中的最优调整参数 μ 值分别为 13.62、18.30、6.39、9.64、7.49、12.07。6 种模型的 RMSEP 值分别为 1.93%、0.61%、0.51%、0.80%、0.28%、0.41%。绝对偏差范围分别为 -3.19% ~ 3.24%、-0.96% ~ 1.01%、-0.89% ~ 0.84%、-1.37% ~ 1.46%、-0.43% ~ 0.39%、-0.58% ~ 0.60%。其中混合程度、综纤维素、苯醇抽出物、1%NaOH 抽出物含量分析模型符合行业快速分析要求,能用于较精确的分析;Klason 木质素和聚戊糖含量分析模型适用于非精确性测定。混合程度(桉木含量)和化学成分含量分布基本覆盖了可能的取值范围,模型适应性好。

3.2 本研究证实了 Lasso 算法用于混合制浆原料分析的可行性,这为算法择优以建立更精确的校正模型提供了更多的可能。

参 考 文 献

[1] 中国造纸协会.中国造纸工业 2019 年度报告[R].北京:中国造纸协会,2020, 5: 13-14.
China Paper Association. China Paper Industry Annual Report 2019[R].Beijing: China Paper Association, 2020, 5: 13-14.

[2] 邓拥军.桉木化学机械法制浆节能提质技术及作用机理的研究[D].中国林业科学研究院, 2015: 2-5.
DENG Y.J. Energy-saving and pulp quality improvement measures for eucalypt woodchipschemimechanical pulping process and relative effectiveness mechanisms[D]. Chinese Academy of Forestry, 2015, 2-5.

[3] 常俊婷.广西地区种植品种变化对造纸原料市场的影响[J].造纸信息, 2015,5: 48.
CHANG J.T. The Impact of Varieties of Planting Varieties in Guangxi on the Papermaking Material Market[J]. China Paper Newsletters, 2015, 5: 48.

[4] 璩爱玉,房桂干.速生材制浆性能与其材性的多元非线性回归分析及预测方法[J].林业科学, 2009, 45(10): 113-119.

QU A.Y., FANG G.G. Forecasting methods of pulping properties of fast-growing woods with multiple nonlinear regression[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2009, 45(10): 113-119.

[5] TSUCHIKAWA S., SCHWANNINGER M. A review of recent near-infrared research for wood and paper (part 2) [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2013, 48(7): 560-587.

[6] NABAVI M., DAHLEN J., SCHIMLECK L. Regional calibration models for predicting loblolly pine tracheid properties using near-infrared spectroscopy[J]. Wood Science and Technology, 2018, 52: 445-463.

[7] TALENS P., MORA L., MORSY N., et al. Prediction of water and protein contents and quality classification of Spanish cooked ham using NIR hyperspectral imaging[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 117(3): 272-280.

[8] 朱玉慧, 闻靓, 张耀丽, 等. 杨木应拉木微区结构可视化及化学成分分析[J]. 林业工程学报, 2020, 5(3): 54-58.
ZHU Y.H., WEN L., ZHANG Y.L., et al. Visualization of micro-structure and chemical composition of poplar tension wood[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(3): 54-58.

[9] 莫军前, 张文博. 基于近红外光谱技术的热处理竹材物理力学性能[J]. 林业工程学报, 2019, 4(1): 32-38.
MO J.Q., ZHANG W.B. Physical and mechanical properties of heat-treated bamboo using near infrared reflectance spectroscopy[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(1): 32-38.

[10] BALABIN R. M., SAFIEVA R.Z., LOMAKINA E.I. Near-infrared (NIR) spectroscopy for motor oil classification: From discriminant analysis to support vector machines[J]. Microchemical Journal, 2011, 98(1): 121-128.

[11] 赵阅书, 薛晓明, 宋小娇, 等. 6 种阔叶树材红外光谱特征的比较[J]. 林业工程学报, 2019, 4(5): 40-45.
ZHAO Y.S., XUE X.M., SONG X.J., et al. Comparison and analysis of FT-IR spectra for six broad-leaved wood species[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(5): 40-45.

- [12] 赵荣军, 霍小梅, 邢新婷, 等. 粗皮桉木材气干密度测定方法比较研究[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(2): 242-244.
- ZHAO R.J., HUO X.M., XING X.T., et al. Comparison of measurement methods of eucalyptus pellita air-dry density [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2012, 27(2): 242-244.
- [13] 冷春晖, 易敏, 张露, 等. 材性快速评估技术在刨花楠活立木木材密度和弹性模量预测中的应用[J]. 林业工程学报, 2018, 3(6): 56-61.
- LENG C.H., YI M., ZHANG L., et al. Application of wood properties rapid assessment technology in prediction of wood density and Modulus of elastic of standing tree of Machilus pauhiol [J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(6): 56-61.
- [14] HE W.M., Hu H.R. Prediction of hot-water-soluble extractive pentosan and cellulose content of various wood species using FT-NIR spectroscopy[J]. Bioresource technology, 2013, 140(7): 299-305.
- [15] 刘耀瑶, 熊智新, 王勇, 等. 不同型号便携式光谱仪间木质素近红外光谱分析模型传递研究[J]. 林业工程学报, 2019, 4(4): 93-98.
- LIU Y.Y., XIONG Z.X., WANG Y., et al. Study on the transform of near-infrared calibration models for lignin determination between different types of portable near-infrared spectrometers [J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(4): 93-98.
- [16] YU S.H., ZHANG J. The study on impact factors of foreign direct investment based on Lasso[J]. Journal of Hunan University (Social Sciences), 2014, 28(2): 53-56.
- [17] SHI W.F., HU X.G., YU K. K-part Lasso based on feature selection algorithm for high-dimensional data[J]. Computer Engineering and Applications, 2012, 48(1): 157-161.
- [18] 吴珽. 基于 NIR 的制浆材材性快速检测方法研究[J]. 中国林业科学研究院, 2018:103-104.
- WU T. Study on Rapid Measurement Method for Pulpwood Characteristics Using the Near-infrared Techniques [D]. Chinese Academy of Forestry, 2018:103-104.
- [19] TIBSHIRANI R.J. The Lasso method for variable selection in the Cox model[J]. Statistics in Medicine, 1997: 385-395.
- [20] KRASZNAI D.J., CHAMPAGNE P., CUNNINGHAM M. F. Quantitative characterization of lignocellulosic biomass using surrogate mixtures and multivariate techniques[J]. Bioresource technology, 2012, 110(5): 652-661.
- [21] BAILLERES H., DAVRIEUX F., HAM-PICHAVENT F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a Eucalyptus breeding program[J]. Annals of Forest Science, 2002, 59(5-6Special): 479-490.
- [22] MCLAUCHLIN A.R., GHITA O., GAHKANI A. Quantification of PLA contamination in PET during injection moulding by in-line NIR spectroscopy [J]. Polymer Testing, 2014, 38(18): 46-52.

聚苯胺负载碳纤维导电纸制备及性能研究

胡爱林¹, 令旭霞², 王士华¹, 郭帅¹, 龙 柱^{1,2}

(1. 连云港纤维新材料研究院有限公司, 江苏连云港, 222002;

2. 江南大学造纸研究室, 江苏无锡, 214122)

摘 要 区别于传统的液相共混原位聚合法, 采用改良的分步原位聚合法使得聚苯胺均匀生长在碳纤维纸基体上。探究了碳纤维与芳纶浆粕配比、引发剂与苯胺用量, 以及浸渍时间和反应时间对聚苯胺-碳纤维导电纸的导电性能的影响。采用扫描电子显微镜观察导电纸的微观形貌, 利用傅里叶变换红外光谱与电镜能谱图分析分别表征其表面结构与元素变化。结果表明: 当碳纤维与芳纶浆粕的配比为 2: 8, 引发剂用量为 0.375 mol/l, 苯胺与盐酸摩尔比为 2: 1, 反应时间为 12 h 时效果最佳, 相对于碳纤维原纸 (CP), 分步原位聚合法制备的导电纸 (PANI-CP) 体积电阻率为 0.184 $\Omega \cdot \text{cm}$, 提高 71.4%, 抗张指数为 22.993 N $\cdot$ m/g, 提高 14.1%; 且相对于液相共混原位聚合法制备的导电纸 (L-PANI-CP), 体积电阻率下降 46.2%, 总色差值 DE 下降 66.0%。

关键词 聚苯胺; 碳纤维; 物理强度; 均匀性; 导电纸

聚苯胺导电聚合物具有高度可逆的氧化还原性、高比电容、高导电性、稳定的理化性质、合成原料价格低廉及合成工艺简单等优点备受研究者的青睐, 聚苯胺产品被广泛地应用于能源装置^[1]、化学生物传感器^[2-3]、防腐保护^[4]和电磁屏蔽^[5]等各个领域。柯贵珍^[6]等人以棉织物为基布, 通过原位聚合法制备了导电性良好的聚苯胺复合棉织物。俞俭^[7]等人用低温等离子体预处理工艺刻蚀羊毛表面鳞片并引入活性基团, 将织物先后浸轧苯胺单体盐酸溶液和过硫酸铵盐酸溶液, 于密封环境中进行原位聚合反应, 制得导电性能优良的聚苯胺/羊毛复合导电织物, 电导率可达 1.075 s/cm。Vania S. 等^[8]通过原位聚合获得了由氧化铜 II (CuO) 颗粒增强聚苯胺翡翠盐形式组成的聚合物基质的杂化纳米复合材料 (PANI-ES), 结果表明纳米复合材料的电导率增加了 60%。目前, 聚苯胺复合材料的制备中主要存在的局限性^[9-10]: (1) 原位聚合法操作简单, 反应条件较易满足使得原位聚合法成为最受欢迎的制备方法之一, 液相共混原位聚合法制备聚苯胺, 因其为自聚合, 反应条件难控制, 普遍存在团聚、附着不均匀问题; (2) 以支撑性基体为模板生长聚苯胺: 如碳

布, 纤维较长, 缺乏尺寸稳定性, 不利于导电; 模具压片法制备的聚苯胺复合材料, 其具有较高刚性易折损, 并且需要添加粘结剂, 其会阻碍电荷传输影响导电性。而湿法造纸技术制备的碳纤维纸具有较好的柔软性、较高透气度, 是一种良好的聚苯胺均匀生长的高分子基体材料。

本文通过改良的分步原位聚合法首先在碳纤维纸基体 (CP) 上生长聚苯胺, 然后以经过聚苯胺修饰的碳纤维为主要原料采用湿法造纸技术制备聚苯胺/碳纤维导电纸 (PANI-CP), 也讨论该纸的形貌和化学结构和物理性能, 分析各制备因素对 PANI-CP 纸导电性能的影响, 以为聚苯胺/碳纤维导电纸的制备提供理论支持和技术参考。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

碳纤维 (5mm) 取自江苏奥神新材料有限公司; 芳纶浆粕 1313 (水分含量 84.2%), 取自深圳市纤谷有限公司, 打浆度为 27°SR, 长度 0.3-0.6mm。苯胺 (AN)、过硫酸铵 (APS)、盐酸 (HCl, 质量分数 36%-

38%)、羧甲基纤维素钠(Na-CMC)、无水乙醇(C_2H_5OH)、丙酮(CH_3COCH_3)、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司;su1510 型扫描电子显微镜,日本日立株式会社;ZQS2 型打浆机、ZQS4 型纤维解离器、ZQJ1-B-II $\phi 200mm$ 型纸张抄取器,陕西科技大学机械厂;KH-400KDE 型超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;6 位半图形触摸屏数字万用表,DMM6500 型,北京东方中科集成科技股份有限公司;DC850 电脑测配色仪,广州市艾比锡科技有限公司;IMT-Tensile 02 材料抗张强度测试仪,东莞市英特耐森精密仪器有限公司。

1.2 聚苯胺/碳纤维导电纸(PANI-CP)

1.2.1 实验原料预处理

首先对碳纤维(CF)进行灼烧后碱处理,一是为了去除上胶剂与其他杂质,二是对碳纤维进行表面刻蚀,增加表面粗糙度,从而增加碳纤维纸基体的物理强度。其次对芳纶浆粕(AP)进行打浆处理,最终打浆度为 $45^\circ SR$,甩干、撕碎后分装,恒温恒湿处理 24h,测定水量含量以备后用。

1.2.2 碳纤维原纸(CP)的制备

预设碳纤维纸原纸的定量为 $60g/cm^2$,按照不同配比称取处理过的碳纤维与芳纶浆粕,分散均匀后通过纸页成型器抄纸,经压榨、干燥后保存以备后用。

1.2.3 分步原位聚合法制备聚苯胺-碳纤维导电纸(PANI-CP)

配置不同浓度梯度引发剂过硫酸铵溶液,将 CP 浸渍其中,待吸收至完全饱和后真空干燥($50^\circ C$);配置不同摩尔质量比的苯胺与盐酸($1mol/l$)的水溶液;将上述干燥后的 CP 浸渍于酸掺杂的苯胺溶液中,待刚刚出现墨绿色固体物质时拿出放入冰水浴抽真空干燥容器内,反应结束后用乙醇和丙酮进行清洗、压榨($0.4MPa$)、干燥,最终获得均匀分布、导电性良好的聚苯胺-碳纤维导电纸。

1.2.4 液相共混原位聚合法制备的对照组聚苯胺-碳纤维导电纸(L-PANI-CP)

配置 1.2.2 中相同量的引发剂、掺杂剂、苯胺混

合溶液,将 CP 浸入上述溶液中,在冰水浴中反应 12h,反应结束后用乙醇和丙酮进行清洗、压榨、干燥,得到的到对照组聚苯胺-碳纤维导电纸(L-PANI-CP)。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)

采用扫描电子显微镜观察处理前后导电纸表面的外观形貌,并进行比较分析。用含银导电胶作为基面,喷金处理后进行测试,所用电压为 $20kV$ 。

1.3.2 红外光谱测试(FTIR)

采用傅立叶变换红外光谱仪对处理前后导电纸的化学结构进行表征。扫描次数为 16,扫描范围为 $400-4000cm^{-1}$,分辨率 $4cm^{-1}$ 。

1.3.3 电镜能谱图分析(EDS)

采用扫描电子显微镜对处理前后导电纸表面元素变化进行表征。所用电压 $20kV$ 。

1.3.4 导电性能测试^[11]

采用 DMM6500 万用表测定电阻,测量时在两电极上施加 $2kg$ 以上的压力以减小接触电阻,提高测量的准确性,体积电阻率计算公式如下:

$$\rho = R \frac{hd}{L}$$

式中: ρ 为材料的体积电阻率, $\Omega \cdot cm$; R 为样品电阻的测量值, Ω ; h 为所测样品截面宽度, cm ; d 为测样品截面厚度, cm ; L 为两测量电极之间距离, cm 。

1.3.5 导电纸物理性能测试

纸张抗张强度、纸张耐破度和纸张撕裂度分别按照 GB/T 453-2002、GB/T 454-2002 和 GB/T 455-2002 标准进行测定。

1.3.6 聚苯胺分布均匀性测试

采用配色仪对不同方法得到导电纸的聚苯胺生长均匀性进行对比, K/S 值是表示颜色深度的一个指标,值越大颜色越深。因芳纶浆粕为白色,导电聚苯胺为翠绿色,通过对比同一样品不同位置在不同波长下 K/S 值的差异来判定聚苯胺翠绿色的色差,从而从侧面反映聚苯胺分布的均匀性。测得 L, a, b 值通过公式计算得总色差值 DE 来判断同一复合材料不同位置颜色的变化来进一步反映聚苯胺分布的均匀性。具体公式如下:

$$DE = \sqrt{(L-L^*)^2 + (a-a^*)^2 + (b-b^*)^2}$$

式中:L*—标准样 L 值;a*—标准样 a 值;b*—标准样 b 值;L—测试样 L 值;a—标准样 a 值;b—标准样 b 值。

具体测试步骤:首先将制备好的纸基复合材料切成等大小的正方形小块,任意取其中一块作为标准样,剩下的作为测试样,使用配色仪测试。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜图分析

CP 与 PANI-CP 的表面形貌如图 1 所示,图中 (a)(c) 可以看出未经过聚苯胺原位聚合的 CP 表面,不论是碳纤维表面还是芳纶浆粕表面都比较平整光滑;碳纤维表面出现的极少数坑缺,可能是碱处理时致使碳纤维表面发生刻蚀。从图 (2) 中 (b)(d) 可以看到经聚苯胺附着后的 PANI-CP 表面形成了一层具有一定空隙的粗糙覆盖物膜,这初步证明了聚苯胺成功附着在 CP 上。

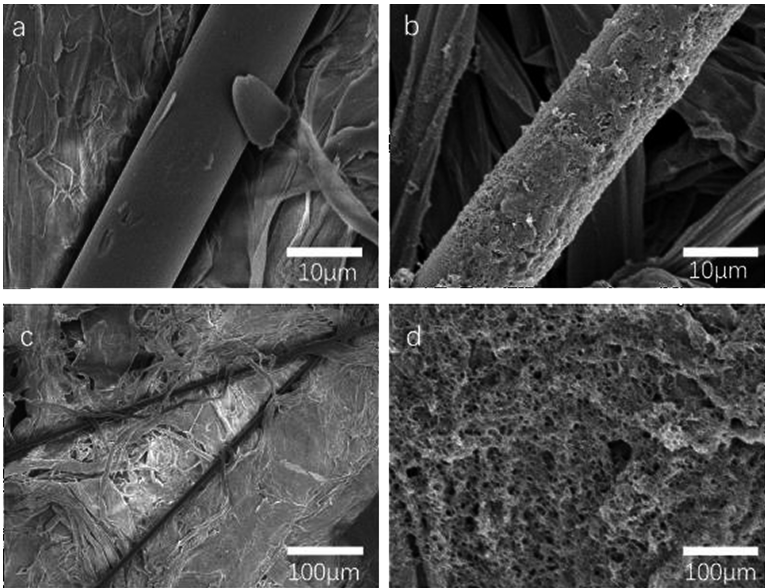


图 1 SEM:a、c 为 CP,b、d 为 PANI-CPSEM

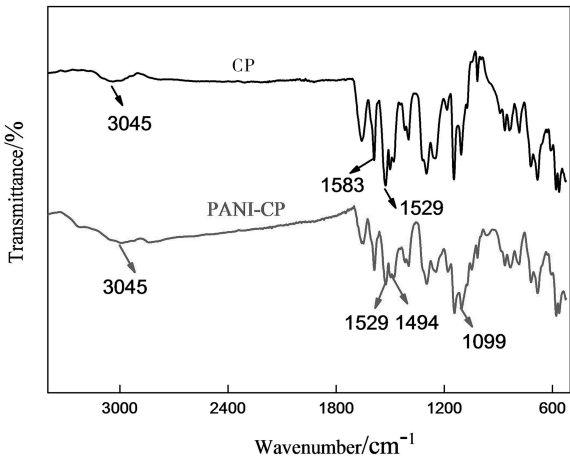


图 2 CP 和 PANI-CP 的红外光谱图

2.2 傅里叶红外光谱图分析

CP 与 PANI-CP 的红外光谱分析如图 2 所示,图中 CP 在 3045cm⁻¹左右出现吸收峰为芳纶浆粕的 C-H 伸缩振动、1583cm⁻¹左右对应芳纶浆粕的酰胺

I 类吸收带 C=C 吸收峰。由文献^[12]知,纯酸掺杂聚苯胺在 3265cm⁻¹、1582cm⁻¹、1507cm⁻¹处出现的吸收峰分别归属于芳香胺的 N-H 伸缩振动、苯环的 C=C 伸缩振动、醌环的 C=C 伸缩振动。图中 PANI-CP 也在 3045cm⁻¹附近出现吸收峰且吸收峰变宽,这是因为在芳纶浆粕 C-H 伸缩振动的基础上增加了聚苯胺中 N-H 伸缩振动。同样在 1500cm⁻¹附近也出现了聚苯胺中的 N-A-N(苯型)和 N=B=N(醌型)结构的伸缩振动。由二者做对比可知:PANI-CP 的红外曲线 1494cm⁻¹处醌型结构吸收峰增强,且在 1099cm⁻¹处出现聚苯胺中 C-N 伸缩振动,证明可导电的酸掺杂中间氧化态聚苯胺的形成。

2.3 电镜能谱图分析

PANI-CP 的电镜能谱分析如图 3 所示,从表 1 中 PANI-CP 中的 N 元素质量百分比由原来 CP 中 N 元素质量百分比 9.79% 上升至 14.12%,增加了

44.2%,进一步证明了聚苯胺原位聚合在 CP 表面。

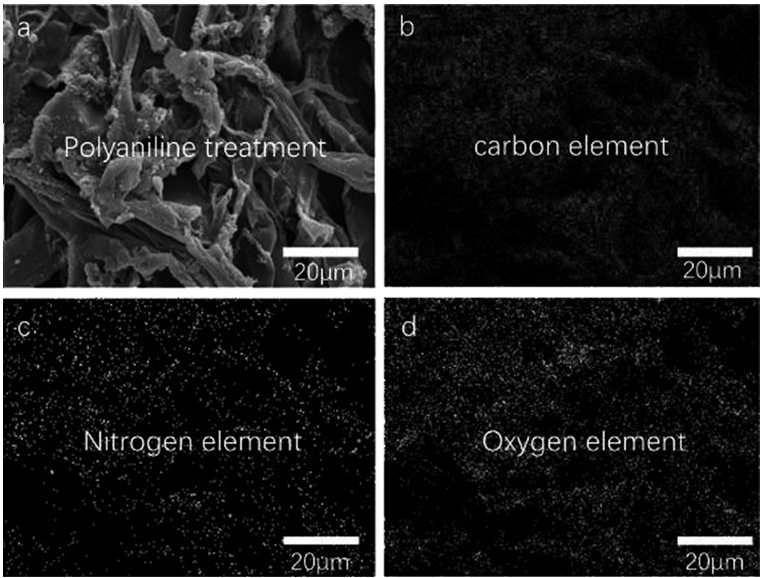


图 3 PANI-CP 的电镜能谱图

表 1 CP 和 PANI-CP 中各元素含量

元素	CP		PANI-CP	
	质量百分 比(%)	原子百分 比(%)	质量百分 比(%)	原子百分 比(%)
C	64.80	70.23	54.08	60.09
N	9.79	9.10	14.12	13.49
O	25.41	20.67	32.33	26.97

2.4 反应条件的考察

2.4.1 引发剂用量对 PANI-CP 的导电性能的影响

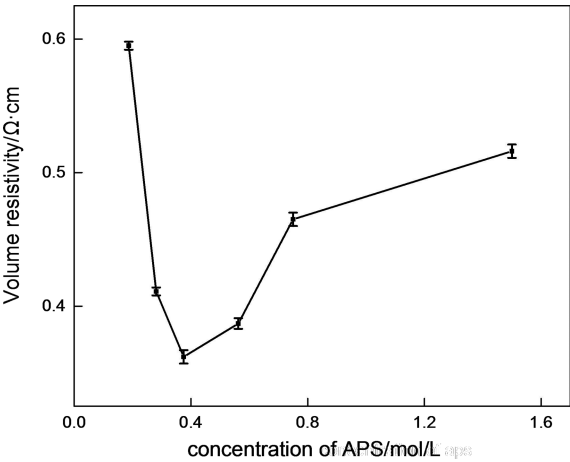


图 4 过硫酸铵对 PANI-CP 导电性影响

由图 4 可知,当其他条件固定,随着引发剂 APS 的用量逐渐增加,PANI-CP 的导电性能先增后减,这主要是因为 APS 浓度过低时,PANI 分子链短,聚合度低,缺乏长的链内导电通道,同时产生 PANI 的

量少,未能在 CP 表面构建连续导电通道,故 CP 的导电性能差。反之,APS 浓度过高时,体系活性中心相对较多,不利于生成高分子量的聚苯胺,过量的 APS 具有强氧化性,主链进一步被氧化,破坏主链的共轭结构,不利于形成高导电性的 PANI 致使电导率下降。

当 APS 浓度为 0.375mol/L 时,聚合程度提高,分子链增长,可形成较长的连续链内导电通道,且 APS 对苯环结构氧化程度提高,醌式结构含量逐渐增多,电导率逐渐提高^[13-14]。

2.4.2 苯胺单体用量对 PANI-CP 的导电性能的影响

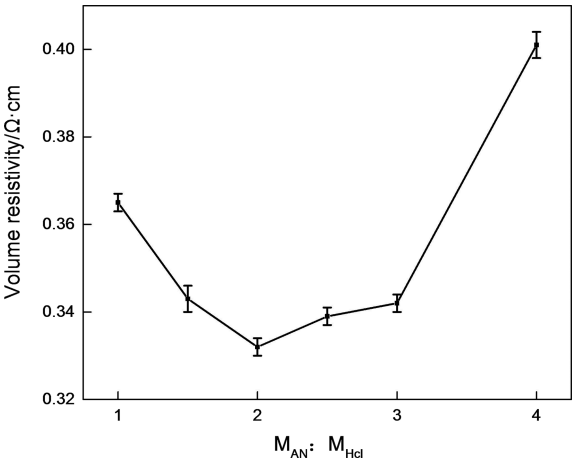


图 5 苯胺单体用量对 PANI-CP 导电性影响

由图 5 可知,随着苯胺单体与 1 mol/L 盐酸摩

尔比逐渐增加,PANI-CP 的导电性能先增后减。这是因为吸收 APS 至饱和的 CP,苯胺量较少或较多,均不利于导电通道构建,当其摩尔比为 2 时,PANI 分子链长度、氧化程度、导电醌型结构的数量均处于最佳量,导电性能最佳。

2.4.3 反应时间对 PANI-CP 的导电性能的影响

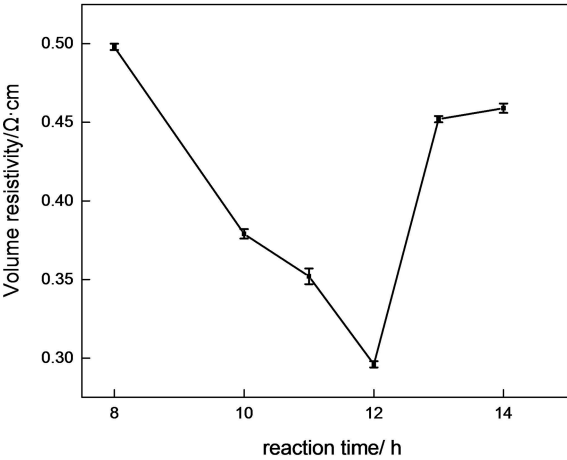


图 6 反应时间对 PANI-CP 导电性能的影响

由图 6 可知,随着反应时间逐渐增加,PANI-CP 的导电性能先增后减。短时间反应使得 PANI 仅仅在 CP 表面形成一层 PANI 膜,且聚合而成 PANI 聚合程度和氧化程度较低,PANI 生长不连续,未形成良好的导电通道,导致其导电性能较差;随着反应时间的延长,苯胺单体的聚合和氧化程度不断提高,且 PANI 对 CP 的覆盖程度提高,导电通路的构建逐渐完整,因此其导电性能呈上升趋势;当反应时间为 12 h 时 PANI-CP 表现出最佳导电性能,此后随反应时间的延长,聚苯胺被过度氧化,其大分子中氧化单元含量不断增加,致使其导电性能下降。

2.4.4 浸渍时间对 PANI-CP 的导电性能的影响

由图 7 可知,随着浸渍时间逐渐增加,PANI-CP 的导电性能先增后减。这是因为含有 APS 的 CP 浸渍在酸掺杂苯胺单体溶液中,若浸渍时间过短苯胺吸附较少,生产的 PANI 量少,不足以构建完整的导电通道,使得 PANI-CP 的导电性能低;反之浸渍时间过程,由于 CP 中 APS 随着水溶液流失致使 PANI 量减少,同样,导致电阻率升高,PANI-CP 的导电性能降低。

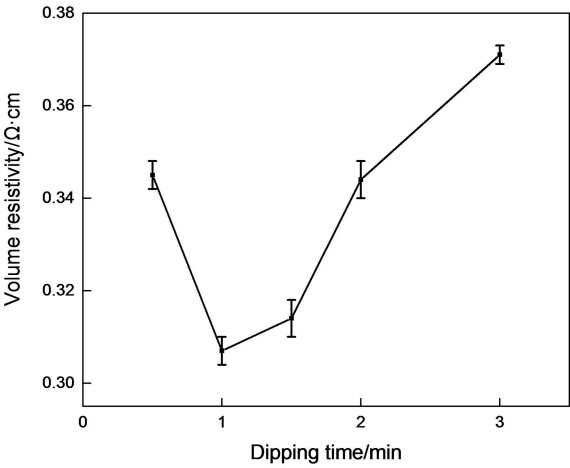


图 7 浸渍时间对 PANI-CP 导电性能的影响

2.4.5 不同碳纤维含量对 PANI-CP 纸导电性能与物理性能的影响

不同碳纤维含量导电纸的导电性能与物理性能如图 8 所示。从图中可得:随着碳纤维含量的增加,导电性能增加,且当碳纤维含量由 15% 增至 20% 时,导电性能显著增加,但增至 30% 时,导电性能增加不明显,这是因为导电网络结构已经形成,过量的碳纤维并不会增加导电性,还会因碳纤维表面光滑,无亲水基团而导致纤维结合力不足,降低物理强度。

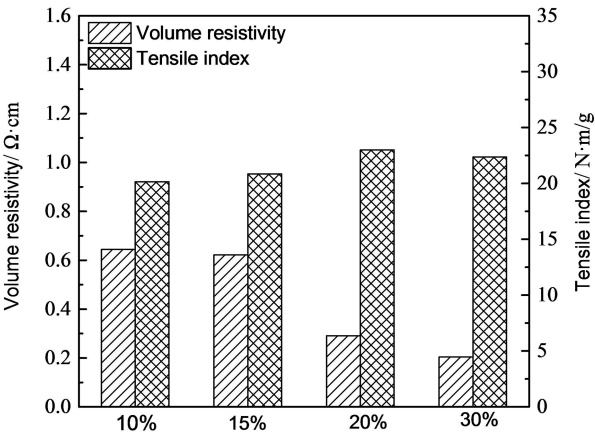


图 8 不同碳纤维含量导电纸的性能

2.5 聚苯胺生长均匀性分析

聚苯胺生长均匀性分析如图所示,由 PANI-CP 的 K/S 曲线(图 9)可以看出,标准样与其他测试样 K/S 曲线近乎重合,即在同一波长下,PANI-CP 的 K/S 值差异较小,说明其翠绿色颜色强度变化不大,从侧面反映了 PANI 在 CP 表面生长分布的比较均匀,反之,L-PANI-CP 的 K/S 曲线(图 10)重合度低,说明颜色差异大,生长不均匀。

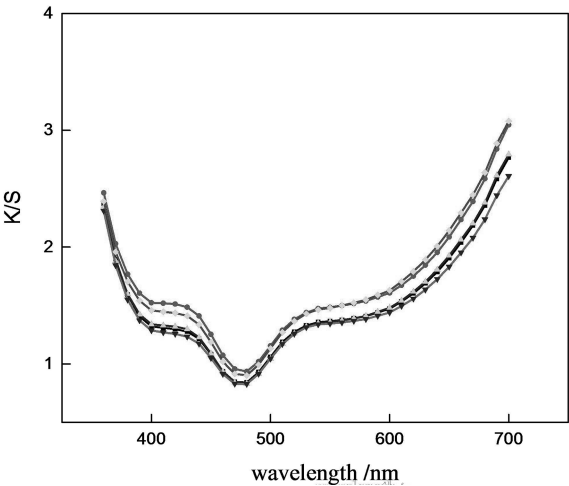


图 9 PANI-CP 的 K/S 曲线图

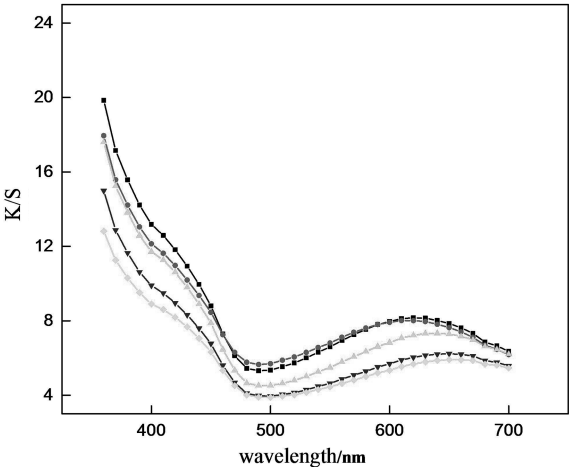


图 10 L-PANI-CP 的 K/S 曲线图

DE 是颜色变化的总色差值,从印染的角度来说,DE 值越小匀染性越高,颜色差越小,一般来说 $DE < 1$,几乎肉眼看不出颜色变化。由表 2、表 3 可知,测试样 DE 由原来的 2.936 变为 0.998,降低 66.0%,且 $DE < 1$,表明颜色变化在肉眼观察不明显的范围内变化,进一步说明 PANI 在 CP 均匀生长。

表 2 L-PANI-CP 的 L,a,b 值

实验样品	L	a	b	DE	平均值
	33.53	-9.81	5.70		
1#	30.73	-8	4.21	3.65	2.936
2#	30.36	-6.35	3.26	5.29	
3#	33.04	-9.37	5.28	0.79	
4#	34.78	-8.13	5.34	2.13	
5#	35.94	-8.35	5.55	2.82	

表 3 PANI-CP 的 L,a,b 值

实验样品	L	a	b	DE	平均值
	54.21	-4.53	-5.49		
1#	54.76	-3.83	-5.50	0.89	0.998
2#	53.44	-4.47	-4.35	1.37	
3#	54.80	-4.25	-5.34	0.67	
4#	55.02	-3.48	-5.72	1.35	
5#	53.50	-4.58	-5.46	0.71	

2.6 最佳工艺下 PANI-CP 的导电性能与物理性能
最佳工艺下 PANI-CP 的导电性能与物理性能如表 4 所示,可以看出 PANI 的附着,不但提高了 CP 的导电性能而且增加了物理强度,这主要是因为 PANI 分子链为刚性结构,其次 PANI 的生成增加了氢键结合,从而增加了物理性能。小灯泡实验进一步证明了 PANI-CP 的导电性能远高于 CP(图 11)。结果表明 PAVI-CP 的导电性能提高 71.4%,抗张指数提高 14.1%,撕裂指数提高 84.8%。

表 4 PANI 原位聚合前后 CP 性能变化

Sample	CP	L-PANI-CP	PANI-CP
体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.644	0.342	0.184
抗张指数($\text{N} \cdot \text{m/g}$)	20.145	23.634	27.665
撕裂指数($\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)	1.995	2.101	3.687

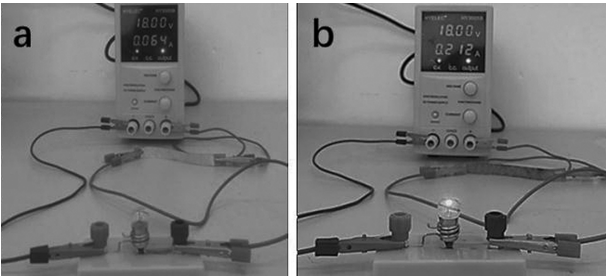


图 11 CP、PANI-CP 的小灯泡实验

3 结论

以改良的分步原位聚合法使聚苯胺均匀生长在碳纤维纸基体上,解决了聚苯胺絮聚、分布不均匀问题,为聚苯胺均匀生长在其他基体上提供了一种操作简单、可行的实验方法,且 CP 的导电性能与物理强度均得到提升。

优化得到适宜的聚苯胺-碳纤维导电纸制备工艺:当苯胺与盐酸摩尔质量比为 2、过硫酸铵用量为 0.375 mol/L、反应时间为 12 h、配比为 2:8 时,相对于 CP,PANI-CP 的体积电阻率为 $0.184 \Omega \cdot \text{cm}$,提高 71.4%,抗张指数为 $22.993 \text{ N} \cdot \text{m/g}$,提高 14.1%。相对于 L-PANI-CP,总色差值 DE 降低 66.0%。

参 考 文 献

- [1] DUTTA K, DAS S, KUMAR P, et al. Polymer electrolyte membrane with high selectivity for direct methanol fuel cells: A preliminary study based on blends of partially sulfonated poly polyaniline and PVDF-co-HFP[J]. Appl. Energy, 2014 (118):183-191.
- [2] SENGUPTA P, GLORIA J, PARKER M. FLYNT A. A Polyaniline - based sensor of nucleic acids. 2016, (117), e54590.
- [3] 刘天晴,梁燕萍,白晓霞,贾鹏. 聚苯胺改性活性炭粒子电极的光电催化性能[J]. 精细化工,2019,36(1):142-148.
- [4] TALO A, PASSINIEMI P, FORSEN O, et al. Polyaniline epoxy coatings with good anti - corrosion properties [J]. Synth. Met. 1997 (85): 1333-1334.
- [5] SAINI P, ARORA M, GUPTA G, et al. High permittivity polyaniline barium titanate nanocomposites with excellent electromagnetic interference shielding response [J]. Nanoscale,2013, 5 (10), 4330-4336.
- [6] 柯贵珍,乔杜里·莫法塞哈克,张明卓,靳新亚. 聚苯胺复合棉织物的制备及其导电性能[J]. 棉纺织技术, 2019,4(47):14-17.
- [7] 俞俭,逢增媛,魏取福. 聚苯胺整理羊毛织物的导电性能[J]. 材料科学与工程学报,2018,36(3):336-339.
- [8] VANIA S, DE S. Polyaniline - CuO hybrid nanocomposite with enhance electrical conductivity [J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1153: 20-27.
- [9] 王心怡,杨小刚,李斌. 聚苯胺复合材料的制备方法及应用进展[J]. 化学通报,2016,8(79): 707-711.
- [10] CHEN Yuanxun, CAI, Kefeng LIU Congcong, High-performance and breathable polypyrrole coated air-laid paper for flexible all-solid-state supercapacitor[J]. Advanced Energy Material,2017,7(21): 1614-6832.
- [11] 汤龙其,张国亮,王士华,郭帅,戈林燕,龙柱. 低电阻率聚吡咯-碳纤维纸基复合材料的制备[J]. 精细化工, 2019,36(11): 2292-2295.
- [12] 赵云琰,张志明,于良民,赵海洲. 壳聚糖表面接枝聚苯胺的防腐蚀性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019,4(35):69-71.
- [13] 张鸿,李莹,徐德增,郭静. 聚苯胺/聚丙烯导电纤维的结构与性能[J]. 上海纺织科技,2005(06): 52-53.
- [14] 洪剑寒. 超高分子量聚乙烯/聚苯胺导电纤维制备及性能研究[D]. 镇江: 江苏大学,2014.

醋酸一段处理对中性亚硫酸盐-尿素水溶液二段处理改善甘蔗渣纤维酶解性能的影响

裴 慧¹ 刘 春² 翟 睿^{1*}

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

2. 金东纸业(江苏)股份有限公司, 江苏镇江, 212132

摘 要 本论文利用醋酸对甘蔗渣纤维进行一段处理以提高中性亚硫酸盐水溶液二段处理对上述纤维酶解性能的改善效率, 利用单因素试验探究最佳工艺条件。结果表明: 在醋酸用量 3%、处理温度 150℃、处理时间 60min(浸渍时间 15min、液比 1:4)的条件下, 醋酸的处理效率最佳。和仅经中性亚硫酸盐水溶液处理后纤维的性能相比, 经醋酸和中性亚硫酸盐水溶液两段处理后纤维中有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的含量降低, 但酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加。

关键词 醋酸一段处理; 中性亚硫酸盐-尿素水溶液二段处理; 甘蔗渣; 纤维酶解性能。

1 引言

随着社会对降碳要求的严格化, 提高可再生、低碳排放或无碳排放的清洁燃料对传统化石能源的替代率已成为社会性需求^[1], 而相关研究表明生物乙醇可满足上述要求^[2]。

在早期, 人们主要以玉米和面粉等淀粉资源作为制备生物乙醇的原料, 但这会造成粮食的浪费, 因此目前多以秸秆纤维等农业废弃物作为替代^[3], 其制备流程主要包括纤维的预处理、处理后纤维的生物酶解、酶解液的发酵和发酵产物的纯化等步骤^[4], 其中秸秆纤维的预处理是最关键的工序, 且无机碱法化学预处理的效率最高^[5]。

氢氧化钠-尿素水溶液是在低温条件下溶解纤维素纤维并制备纤维素基功能材料的绿色溶剂, 同时经前期探索, 该溶剂可有效改善秸秆纤维的酶解性能(农业废弃物半纤维素中木聚糖占比大于 90%, 且阿拉伯聚糖和半乳聚糖等少量组分在两段处理过程中降解完全, 同时葡萄糖发酵制备生物乙醇的效率远高于木糖, 因此本论文中所涉及的“纤维酶解性能”均特指“葡聚糖酶解性能”), 但葡聚糖

在处理过程中会由于碱性过强的缘故而显著降解, 这不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以及纤维酶解性能的持续改善, 因此笔者利用亚硫酸钠和碳酸钠替代氢氧化钠得到中性亚硫酸盐-尿素水溶液, 发现该体系在弱碱性条件下可有效脱除木质素并改善纤维酶解性能^[6], 但对木聚糖(同样可阻碍葡聚糖的酶解)的脱除率偏低, 因此中性亚硫酸盐-尿素水溶液单段处理同样难以实现纤维酶解性能的持续改善^[7]。经调研, 酸性条件可实现木聚糖的高比例降解, 但过强的酸性同样可导致葡聚糖的大量损失, 因此可采用弱酸性预处理的方式提高中性亚硫酸盐-尿素水溶液对秸秆纤维酶解性能的改善效率。

醋酸属弱酸性物质, 且利用该试剂处理秸秆纤维以提高其在碱性水溶液中的反应效率进而改善其酶解性能这一方向鲜有报道。鉴于上述分析, 在本论文中, 笔者利用醋酸处理甘蔗渣纤维(一段处理)并考察其对中性亚硫酸盐-尿素水溶液二段处理效率的影响情况, 用单因素试验探究最佳工艺条件, 最后和仅经醋酸或中性亚硫酸盐-尿素水溶液单段处理的秸秆纤维性能对比, 考察醋酸实际效率。

2 实验

2.1 实验原料和药品

取足量甘蔗渣,切片后用 95℃ 的热水恒温浸泡洗涤 4h 并浓缩至 15% 的纤维浓度,用高浓盘磨机充分磨解并经缝筛充分筛选后得到细浆,将细浆离心脱水,搓散后于室温条件下自然风干制得原纤维,密封保存 120h 后测定固含量备用。

按 4.5 : 1.5 : 4 : 90 的质量比(亚硫酸钠:碳酸钠:尿素:去离子水)配制中性亚硫酸盐-尿素水溶液,完成后密封静置保存以稳定浓度。

用 pH=4.8 的醋酸-醋酸钠缓冲液分别溶解纤维素酶、木聚糖酶和纤维二糖酶并测定各自的酶活,随后按 1 : 1.2 : 1 的酶活^[8]混合均匀并用同样的缓冲液调至 20 U/mL(纤维素酶的酶活计)的混合液酶活,完成后于 4℃ 的温度下密封静置保存。

2.2 实验方法

2.2.1 原纤维的组分含量测定

取适量原纤维,经纤维粉碎机处理后用孔筛充分筛选以收集 40 至 60 目之间的粉末,待水分平衡后按标准方法检测其中有机抽提物(本论文中简称“抽提物”)、灰分和木质素的百分含量,另取适量检测木质素含量时所得抽滤液并经适度中和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原纤维中葡聚糖和木聚糖的百分含量。

2.2.2 原纤维的一段处理和组分含量测定

取适量原纤维于耐酸蒸煮罐中,加入醋酸并用清水调至 1 : 4 的液比,将蒸煮罐室温空转 15min 以便于纤维对药液的充分吸收,随后使之以 2℃/min 的速率升至最高温并完成保温工序以便于一段处理的充分进行,完成后用温水洗净一段处理后纤维并在离心脱水和搓散后密封保存 24h 以便于醋酸处理得率的检测。

将一段处理后纤维室温风干,完成后取适量并用纤维粉碎机充分处理,用孔筛筛选以收集 40 至 60 目之间的粉末,随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

并计算脱除率。

2.2.3 纤维的二段处理和酶解性能分析

取适量一段处理后的风干纤维于耐碱蒸煮罐中,加入中性亚硫酸盐-尿素水溶液(亚硫酸钠用量 10.5%、碳酸钠用量 3.5%)并用清水调至 1 : 4 的液比,将蒸煮罐室温空转 15min 以便于纤维对药液的充分吸收,随后使之以 2℃/min 的速率升至最高温并完成保温工序以便于二段处理的充分进行(处理温度 150℃、处理时间 60min),完成后用温水洗净纤维并在离心脱水和搓散后室温风干,随后取适量经纤维粉碎机充分处理,用孔筛筛选以收集大于 100 目的粉末并在水分平衡后测定固含量备用。

取 1g(绝干质量)二段处理后纤维粉末于碘量瓶中,按 20U/g 底物的酶用量(纤维素酶的酶活计)加入上述混合酶溶液并用同样的缓冲液调至 5% 的酶解浓度,加入适量四环素以防止酶解糖化过程中的微生物污染,将碘量瓶密封完全后于恒温水浴振荡器中进行酶解操作(转速 180 r/min、温度 50℃、时间 72h),完成后用沸水浴灭活生物酶,用 G4 砂芯坩埚抽滤酶解液并用热水洗净滤饼以将酶解得到的单糖收集完全,制得抽滤液经旋蒸浓缩后用高效液相色谱检测其中葡萄糖的质量并折算成酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率,经综合分析后确定醋酸一段处理的最佳工艺条件。

2.2.4 醋酸处理效率评价

取适量经醋酸单段处理(最佳工艺条件)、中性亚硫酸盐-尿素水溶液单段处理(同二段工艺条件,预先测定得率和组分脱除率)以及醋酸和中性亚硫酸盐-硫脲水溶液两段处理后的风干纤维,用同样方法进行磨粉和酶解操作并检测酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率以表征上述三种处理方式对甘蔗渣纤维酶解性能的改善效果并评价醋酸处理的实际效率。

3 结果与讨论

3.1 原纤维的纤维化学组分含量分析

原纤维的纤维化学组分含量分析如表 1 所示。

表 1 原纤维的纤维化学组分含量分析

	有机抽提物	灰分	木质素	葡聚糖	木聚糖
百分含量(%)	2.87	3.63	20.2	35.8	21.5

和经相同热处理后的杨木纤维相比(有机抽提物含量 1.95%,灰分含量 0.18%,木质素含量 22.71%,葡聚糖含量 44.3%,木聚糖含量 15.2%);经热水和热磨处理后的甘蔗渣纤维中有机抽提物和灰分的含量高,这些物质会对酶解造成负面影响;木质素含量低,这对酶解有利;葡聚糖含量低,但木聚糖

含量高,而木聚糖的存在同样会对葡聚糖的酶解造成负面影响。综上,甘蔗渣纤维酶解性能较差,需利用化学预处理进行改善。

3.2 醋酸用量对纤维性能的影响

醋酸用量对一段处理后纤维化学组分含量的影响如表 2 所示。

醋酸用量对一段处理过程中纤维化学组分脱除率的影响如表 3 所示。

表 2 醋酸用量对纤维化学组分含量的影响

醋酸用量 (%)	得率 (%)	抽提物 (%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
1	83.5	2.75	3.52	19.7	36.3	21.1
2	82.1	2.68	3.40	19.1	36.6	20.4
3	80.2	2.62	3.33	18.6	36.8	19.6
4	77.4	2.61	3.31	18.5	36.9	17.8
5	73.9	2.60	3.30	18.4	37.0	15.2

表 3 醋酸用量对纤维化学组分脱除率的影响

醋酸用量 (%)	抽提物 (%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
1	19.99	19.03	18.57	15.33	18.05
2	23.34	23.10	22.37	16.07	22.10
3	26.79	26.43	26.15	17.56	26.89
4	29.61	29.42	29.11	20.22	35.92
5	33.05	32.82	32.69	23.62	47.75

随着醋酸用量的增加(处理温度 140℃,处理时间 60min,浸渍时间 15min,液比 1 : 4):一段处理得率降低;有机抽提物、灰分和木质素的脱除率增加,但用量高于 3%时脱除率的增幅减小,葡聚糖和木聚糖脱除率的增幅持续增加;一段处理后纤维中有机抽提物、灰分和木质素的百分含量降低,但用量高于 3%时百分含量的降幅减小,木聚糖的百分含量降低且降幅持续增加,而葡聚糖的百分含量增加。

有机抽提物中的油脂组分以及灰分中的酸溶灰分可在酸性条件下得到脱除,酸性越强越利于脱除,随着醋酸用量的增加,反应体系的酸性增加,因此有机抽提物和灰分的脱除率增加;但上述两种组分中酸溶组分的分含量远低于酸不溶组分,且酸性条件无法实现有机抽提物和灰分的持续脱除,即醋酸对

这两种组分的脱除存在极限值,因此醋酸用量偏高时,有机抽提物和灰分脱除率增幅不明显,同时其在一段处理后纤维中的百分含量趋于稳定。

木质素中的酸溶木质素同样可在酸性条件下得到脱除,且反应体系酸性的增加同样利于该组分的脱除,同时木质素和木聚糖之间存在 LCC 化学键连接,且木聚糖可在酸性条件下显著溶出,这会导致和其存在上述连接的木质素由于木聚糖脱除的缘故而断键溶出,因此木质素的脱除率随着醋酸用量的增加而增加;但酸溶木质素的含量远低于酸不溶木质素,同时仅有部分木质素可以和木聚糖形成 LCC 化学键链接,且木聚糖在弱酸性条件下无法得到大量脱除,即醋酸对木质素的脱除同样存在极限值,因此醋酸用量偏高时,木质素脱除率的增幅不明显,同时

其在一段处理后纤维中的百分含量趋于稳定;由于葡聚糖和木聚糖在酸性条件下可实现持续脱除的缘故,这两种组分脱除率的增幅随着醋酸用量的增加而增加。

随着纤维化学组分脱除率的增加,有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖在一段处理后纤维中的绝对含量持续减小,进而导致处理得率的降低,同时这也是有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖在一段处理后纤维中的百分含量持续降低的原因,而由于化学反应活性存在显著差异的缘故,尽管葡聚糖得到持续脱除,但脱除率低于其它四种组分,且弱酸性条件同样无法实现葡聚糖的大量脱除,因此葡聚糖在一段处理后纤维中的百分含量随其绝对含量的降低而增加。

醋酸用量对二段处理后纤维酶解性能的影响如表 4 所示。

表 4 醋酸用量对纤维酶解性能的影响		
醋酸用量 (%)	酶解葡聚糖含量 (%)	葡聚糖转化率 (%)
1	19.7	55.03
2	21.8	60.89
3	24.5	68.44
4	23.3	65.08
5	21.6	60.34

随着醋酸用量的增加(处理温度 140℃,处理时间 60min,浸渍时间 15min,液比 1:4),酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加,但用量高于 3%时降低。

在醋酸用量较低的条件:反应体系的酸性较弱,有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖的脱除率低,在二段处理过程中可有效保护葡聚糖并使其不发生显著降解,这利于保证二段处理后纤维中

可发生酶解反应的葡聚糖的绝对含量,同时有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖这四种对葡聚糖酶解起阻碍作用的组分可在中性亚硫酸盐-尿素水溶液的处理过程中得到显著脱除,这有助于改善葡聚糖和生物酶的接触效率并利于其酶解的进行,因此二段处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加。

在醋酸用量偏高的条件下:反应体系的酸性偏高,葡聚糖脱除率的增幅增加,一段处理后纤维中该组分绝对含量的降幅增加,这会导致二段处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖绝对含量的显著降低,尽管醋酸用量的增加利于木聚糖的显著脱除并促进二段处理过程对该组分的脱除,同时也利于实现有机抽提物、灰分、木质素在二段处理后纤维中绝对含量的显著降低并改善葡聚糖和生物酶的接触效率,但此时葡聚糖损失率的负面影响更为明显,因此二段处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率降低。

随着醋酸用量的增加,反应体系的酸性增加,此时一段处理初期降解生成的木质素小分子容易缩合成具有较高分子量的木质素大分子并回吸到纤维中,这会导致一段处理后纤维中木质素绝对含量的反弹并降低二段处理的效率以及二段处理后纤维中葡聚糖和生物酶的接触效率,因此过高的醋酸用量不可取。综上,选择 3%的醋酸用量作为后续研究基准。

3.3 处理温度对纤维性能的影响

处理温度对一段处理后纤维化学组分含量的影响如表 5 所示。

处理温度对一段处理过程中纤维化学组分脱除率的影响如表 6 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 (%)	抽提物 (%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
130	80.7	2.64	3.37	18.9	36.5	20.2
140	79.6	2.59	3.28	18.5	36.8	19.8
150	78.2	2.57	3.26	18.3	37.2	18.6
160	76.3	2.57	3.26	18.2	37.3	17.4

表 6 处理温度对纤维化学组分脱除率的影响

处理温度 (℃)	抽提物 (%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
130	25.77	25.08	24.49	17.72	24.18
140	28.17	28.07	27.10	18.18	26.69
150	29.97	29.77	29.16	18.74	32.35
160	31.68	31.48	31.25	20.50	38.25

随着处理温度的增加(醋酸用量 3%,处理时间 60min,浸渍时间 15min,液比 1 : 4):一段处理得率降低;有机抽提物、灰分和木质素的脱除率增加,但温度高于 150℃时脱除率的增幅减小,葡聚糖和木聚糖脱除率的增幅持续增加;一段处理后纤维中有有机抽提物、灰分和木质素的百分含量降低,但温度高于 150℃时百分含量的降幅减小,木聚糖的百分含量降低且降幅持续增加,而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,进而导致有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖脱除率的增加,同时随着脱除率的增加,上述五种组分在一段处理后纤维中的绝对含量降低,这也导致处理得率的降低。

醋酸无法实现有机抽提物、灰分和木质素的持续脱除,对这三种组分的脱除率存在极限值,因此有机抽提物、灰分和木质素的脱除率在处理温度高于 150℃时增幅减小,同时其在一段处理后纤维中的百分含量变化不明显。醋酸可以实现葡聚糖和木聚糖的持续脱除,因此这两种组分脱除率的增幅随着处理温度的增加而增加。

随着脱除率的增加,一段处理后纤维中有有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖的绝对含量均减少,但葡聚糖仍是脱除率最低的组分,因此其在一段处理后纤维中的百分含量不降反增,而由于脱除率高的缘故,一段处理后纤维中其余四种组分的百分含量均降低。

处理温度对二段处理后纤维酶解性能的影响如表 7 所示。

随着处理温度的增加(醋酸用量 3%,处理时间 60min,浸渍时间 15min,液比 1 : 4),酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加,但温度高于 150℃时降低。

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 (%)	葡聚糖转化率 (%)
130	22.3	62.29
140	24.8	69.27
150	25.5	71.23
160	24.7	68.99

在处理温度较低条件下:化学反应速率和纤维化学组分的脱除率均较低,有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖在一段处理后纤维中的绝对含量高,这利于保证二段处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖的绝对含量,同时上述四种对葡聚糖酶解起阻碍作用的组分可在二段处理过程中得到显著脱除,这有助于改善葡聚糖和生物酶的接触效率并利于其酶解的进行,因此二段处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加。

在处理温度偏高的条件下:化学反应速率偏大,葡聚糖脱除率的增幅增加,这会导致二段处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖绝对含量的降低,尽管处理温度的增加利于木聚糖的显著脱除并促进其二段处理过程中的脱除,同时也利于实现有机抽提物、灰分、木质素在二段处理后纤维中绝对含量的显著降低并改善葡聚糖和生物酶的接触效率,但此时葡聚糖损失率的负面影响更为明显,因此二段处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率降低。

在酸性条件下,一段处理初期降解生成的木质素小分子在处理温度过高时容易缩合与回吸,这会降低中性亚硫酸盐-尿素水溶液的处理效率进而导致二段处理后纤维中葡聚糖和生物酶的接触效率及其酶解性能难以得到最优化改善,因此过高的处理温度不可取。综上,选择 150℃ 的处理温度作为后续研究基准。

3.4 处理时间对纤维性能的影响

处理时间对一段处理后纤维化学组分含量的影响如表 8 所示。

处理时间对一段处理过程中纤维化学组分脱除率的影响如表 9 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 (%)	抽提物 (%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
40	80.1	2.63	3.33	18.8	36.8	19.8
50	79.0	2.59	3.28	18.4	37.2	19.4
60	77.7	2.56	3.24	18.2	37.5	18.3
70	76.2	2.55	3.23	18.1	37.7	17.0
80	74.3	2.54	3.22	18.0	37.8	15.4

表 9 处理温度对纤维化学组分脱除率的影响

处理时间 (min)	抽提物 (%)	灰分 (%)	木质素 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)
40	26.60	26.52	25.45	17.66	26.23
50	28.71	28.62	28.04	17.91	28.72
60	30.69	30.65	29.99	18.61	33.86
70	32.30	32.20	31.72	19.76	39.75
80	34.24	34.09	33.79	21.55	46.78

随着处理时间的增加(醋酸用量 3%,处理温度 150℃,浸渍时间 15min,液比 1 : 4):一段处理得率降低;有机抽提物、灰分和木质素的脱除率增加,但时间长于 60min 时脱除率的增幅减小,葡聚糖和木聚糖脱除率的增幅持续增加;一段处理后纤维中有机抽提物、灰分和木质素的百分含量降低,但时间长于 60min 时百分含量的降幅减小,木聚糖的百分含量降低且降幅持续增加,而葡聚糖的百分含量增加。

有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖在酸性或碱性条件下的脱除均非瞬间完成的过程,需要时间的积累,即保温工序不可缺失,随着处理时间的增加,纤维化学组分逐渐得到脱除,因此上述五种组分的脱除率增加,同时随着脱除率的增加,其在一段处理后纤维中的绝对含量降低,进而导致处理得率的降低。

醋酸无法实现有机抽提物、灰分和木质素的持续脱除,对这三种组分的脱除率存在极限值,因此有机抽提物、灰分和木质素的脱除率在处理时间长于 60min 时增幅减小,同时其在一段处理后纤维中的百分含量变化不明显。醋酸可以实现葡聚糖和木聚糖的持续脱除,因此这两种组分脱除率的增幅随着

处理时间的增加而增加。

随着脱除率的增加,一段处理后纤维中有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖的绝对含量均减少,但葡聚糖仍是脱除率最低的组分,因此其在一段处理后纤维中的百分含量不降反增,而由于脱除率高的缘故,一段处理后纤维中其余四种组分的百分含量均降低。

处理时间对二段处理后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 (%)	葡聚糖转化率 (%)
40	22.8	63.69
50	24.5	68.44
60	25.7	71.79
70	25.1	70.11
80	24.2	67.60

随着处理时间的增加(醋酸用量 3%,处理温度 150℃,浸渍时间 15min,液比 1 : 4),酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加,但时间长于 60min 时降低。

在处理时间较短的条件下:一段处理较为缓和,

有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖的脱除率较低,其在一段处理后纤维中的绝对含量高,这利于保证二段处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖的绝对含量,同时有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖这四种对葡聚糖酶解起阻碍作用的组分可在中性亚硫酸盐-尿素水溶液的处理过程中得到显著脱除,这有助于改善葡聚糖和生物酶的接触效率并利于其酶解的进行,因此二段处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加。

在处理时间偏长的条件下:一段处理较为剧烈,葡聚糖脱除率的增幅增加,这会导致二段处理后纤维中可发生酶解反应的葡聚糖绝对含量的降低,尽管处理时间的增加利于木聚糖的显著脱除并促进中性亚硫酸盐-尿素水溶液在二段处理过程中对该组分的脱除,同时也利于实现有机抽提物、灰分、木质素在二段处理后纤维中绝对含量的显著降低并改善

葡聚糖和生物酶的接触效率,但此时葡聚糖损失率的负面影响更为明显,因此二段处理后纤维中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率降低。

在酸性条件下,一段处理初期降解生成的木质素小分子在处理时间过长时容易缩合与回吸,这会降低中性亚硫酸盐-尿素水溶液的处理效率进而导致二段处理后纤维中葡聚糖和生物酶的接触效率及其酶解性能难以得到最优化改善,因此过长的处理时间不可取。综上,选择 60min 的处理时间作为最佳工艺条件。

3.5 三种处理方式对纤维性能的影响

醋酸单段处理、中性亚硫酸盐-尿素水溶液单段处理以及醋酸和中性亚硫酸盐-尿素水溶液两段处理对纤维化学组分含量及其脱除率以及纤维酶解性能的影响如表 11 所示。

表 11 三种处理方式对纤维性能的影响

	AF	MSUF	AMSUF
得率(%)	77.7	66.8	61.5
有机抽提物含量(%)	2.56	1.79	1.53
有机抽提物脱除率(%)	30.69	58.34	67.21
灰分含量(%)	3.24	2.44	2.08
灰分脱除率(%)	30.65	55.10	64.76
木质素含量(%)	18.2	13.6	12.7
木质素脱除率(%)	29.99	55.03	61.33
葡聚糖含量(%)	37.5	39.6	41.7
葡聚糖脱除率(%)	18.61	26.11	28.36
木聚糖含量(%)	18.3	17.2	14.6
木聚糖脱除率(%)	33.86	46.56	58.24
酶解葡聚糖含量(%)	18.0	22.2	25.7
葡聚糖转化率(%)	50.28	62.01	71.79

注:AF、MSUF 和 AMSUF 分别为原纤维经醋酸单段处理、中性亚硫酸盐-尿素水溶液单段处理以及醋酸和中性亚硫酸盐-尿素水溶液两段处理后制得的纤维。

碱性试剂可实现有机抽提物、灰分和木质素的持续脱除,尽管其无法实现葡聚糖和木聚糖的持续脱除,但仍可实现较高比例的脱除,而酸性试剂仅能实现有机抽提物、灰分和木质素的少量脱除,且在本论文中的工艺条件下无法实现葡聚糖和木聚糖的大量脱除,此外同等条件下酸法-碱法两段处理对纤维化学组分的脱除率高于酸法或碱法单段处理,因

此 AMSUF 的纤维化学组分的脱除率最高,MSUF 次之,AF 最低,同时由于处理得率随着组分脱除率增加而降低的缘故,AF 得率最高,MSUF 次之,AMSUF 最低。

脱除率越高,处理后纤维中各组分的绝对含量越低,因此 AF 中有机抽提物、灰分、木质素、葡聚糖和木聚糖的绝对含量最高,MSUF 次之,AMSUF 最

低,同时这也是这三种纤维中有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的百分含量呈相同排序的原因;同样由于化学反应活性存在显著差异的缘故,处理得率越低,葡聚糖的百分含量越高,因此 AMSUF 中葡聚糖的百分含量最高,MSUF 次之,AF 最低。

醋酸和中性亚硫酸盐-尿素水溶液两段处理对有机抽提物、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最高,AMSUF 中葡聚糖和生物酶的可及度最好,同时上述三种纤维中葡聚糖的绝对含量大致相当,因此 AMSUF 中酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率最高;中性亚硫酸盐-尿素水溶液对上述四种组分的脱除率相对较低,因此 MSUF 的酶解性能相对较差,酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率均低于 AMSUF;醋酸单段处理对上述四种组分的脱除率最低,因此 AF 的酶解性能最差,酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率最低。可以看出,醋酸高温预处理可有效提高中性亚硫酸盐-尿素水溶液对秸秆纤维酶解性能的改善效率。

4 结论

(1) 本论文利用醋酸对甘蔗渣纤维进行一段处理以提高中性亚硫酸盐-尿素水溶液二段处理对上述纤维酶解性能改善效率的最佳工艺条件为:醋酸用量 3%、处理温度 150℃、处理时间 60min(浸渍时间 15min、液比 1:4);

(2) 在上述条件下,和仅经中性亚硫酸盐-尿素水溶液处理后纤维的性能相比,经醋酸和中性亚硫酸盐-尿素水溶液两段处理后纤维中有机抽提物、灰分、木质素和木聚糖的含量降低,但酶解葡聚糖含量和葡聚糖转化率增加。

参考文献

- [1] Smichi N, Messaoudi Y, Allaf K, Gargouri M. Steam explosion (SE) and instant controlled pressure drop (DIC) as thermo-hydro-mechanical pretreatment methods for bioethanol production[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2020, 43: 945-957.
- [2] Monir MU, Aziz AA, Khatun F, et al. Bioethanol production through syngas fermentation in a tar freebioreactor using *Clostridium butyricum* [J]. *Renewable Energy*, 2020, 157: 116-1123.
- [3] 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.
- [4] Xue BL, Yang Y, Zhu MQ, Sun YC, Li XP. Lewis acid-catalyzed biphasic 2-methyltetrahydrofuran/H₂O pretreatment of lignocelluloses to enhance cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization[J]. *Bioresource technology*, 2018, 270: 55-61.
- [5] Smichi N, Messaoudi Y, Allaf K, Gargouri M. Steam explosion(SE) and instant controlled pressure drop (DIC) as thermo-hydro-mechanical pretreatment methods for bioethanol production[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2020, 43: 945-957.
- [6] 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.
- [7] Jiang H, Han BB, Ge JH. Enhancement in the enzymatic digestibility of hybrid poplar with poor residual hemicelluloses after Na₂SO₃ pretreatment [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 180: 338-344.
- [8] Zhou JP, Zhang LN, Cai J, et al. Cellulose microporous membranes prepared from NaOH/urea aqueous solution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 210(1): 77-90.
- [9] 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.
- [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.

纤维悬浮液的流动特征及机理研究

陈婷婷,王 晨*

(南京林业大学轻工与食品学院,南京,210037)

摘 要 纤维悬浮液在管路中从层流发展为湍流的过程中会表现出复杂的流动状态。为了了解这一现象的内在原因,以相同集聚因子时 4 种不同尺寸的尼龙纤维悬浮液为实验对象,利用超声多普勒测速仪测量它们在圆管内流动的速度场。根据流场分布确定了纤维柱塞尺寸,并利用流动阻力损失计算柱塞内部纤维网络结构的屈服应力。基于柱塞内平均体积百分比浓度的变化规律以及柱塞边缘雷诺应力与屈服应力的比值分析讨论了尼龙纤维悬浮液流动特征的变化机理。研究结果表明,柱塞尺寸随着雷诺数的增大而不断减小。在流动阻力的压缩作用下,柱塞内部纤维网络变得致密,其平均体积百分比浓度随着雷诺数的增大逐渐增加,屈服应力不断上升。由于平均雷诺应力增加速率要高于屈服应力,当柱塞半径与管道半径之比小于 0.2 时,湍流强度明显高于纤维网络的结构强度。柱塞内部受到湍流侵蚀,柱塞内纤维平均体积百分比浓度及其屈服应力开始下降,柱塞中纤维网络逐渐被破坏直至崩溃。相同集聚因子时,形状系数较小的纤维悬浮液内部纤维网络结构强度更高,因此具有较大半径的柱塞和较高的屈服应力。同时在相同雷诺数时,形状系数较小的尼龙纤维悬浮液柱塞边缘平均雷诺应力较小,表明较大半径的柱塞会对水环的湍流产生较强的抑制作用。

关键词 纤维悬浮液;柱塞;屈服应力;集聚因子

纤维悬浮液在管路中从层流发展为湍流的过程中会表现出几种不同的流动状态:在较低的流速下,纤维交织形成的网络结构在管路中像刚体一样柱塞流动,此时在壁面附近存在着很薄且呈层流状态的水环对柱塞流起润滑作用;随着流速的增加,柱塞的直径不断减小,同时水环的厚度逐渐增加且呈湍流状态,最终柱塞被完全破坏,管路中的悬浮液处于完全的湍流状态^[1]。

Xu 等^[2]的研究结果表明随着纤维浓度和雷诺数的变化,悬浮液速度分布曲线呈现出 5 种不同的变化,纤维和纤维絮团会降低悬浮液的湍流强度。Jäsberg^[3]建立了柱塞阶段流速分布模型以及压力损失半经验公式。Lavenson 等^[4]得到的预处理后的玉米秸秆悬浮液以及普通纤维悬浮液流动时平均屈服应力与流变仪得到的静态测量结果吻合较好。Nikbakht 等^[5]对 3 种不同长度植物纤维悬浮液流动变化过程的研究认为柱塞的变化是流动摩擦阻力与柱塞自身强度相互作用的结果。Tozzi^[6]等人的研究结果表明当质量浓度达到一定值时,纤维悬浮液的流动才能满足使用广义牛顿流变模型所需要的均匀

性要求,而不同长度的纤维满足均匀性要求所要达到的质量浓度也不同。

纤维浓度和尺寸是悬浮液流变性能^[7-8]和流动状态变化^[9-10]的重要影响因素。但由于所使用的不同尺寸的植物纤维性质及尺寸分布差异性较大,增加了实验结果的不确定性。采用性质相同并且尺寸均匀性较好的人造纤维代替复杂的植物纤维,可以在一定程度上排除上述干扰因素。集聚因子表示在悬浮液内以单根纤维长度为直径的球形区域内纤维的总数目^[11],可以用来描述悬浮液内纤维的交织情况和絮聚的程度,能较好地反映悬浮液网络结构中纤维之间的相互作用以及勾连聚集的状态^[12]。

以集聚因子作为实验条件可以在综合考虑浓度及纤维尺寸的前提下探讨纤维悬浮液流动状态的变化机理。笔者利用超声多普勒测速仪(Ultrasonic Doppler Velocimeter, UDV)对 4 种相同牌号但不同尺寸尼龙纤维悬浮液在实验管路中的流场进行测量,计算相同集聚因子条件下,纤维柱塞尺寸改变过程中的屈服应力,分析讨论了纤维悬浮液流动状态变化的原因,为进一步认识纤维悬浮液在实际应用

过程中的流动特性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

实验所使用悬浮液中液相为清水,固相分别为 4 种不同尺寸参数的尼龙 66 纤维,纤维密度约为 1 100 kg/m³。悬浮液集聚因子的变化范围在 70 ~ 100,其计算方法如式(1)所示:

$$N=\frac{2}{3}\times C_v\times A^2 \tag{1}$$

表 1 尼龙纤维尺寸和纤维悬浮液体积百分比浓度

Table 1 The nylon fibers' sizes and the volume concentrations of suspensions

尼龙纤维编号	长度/mm	直径/mm	形状系数	集聚因子	体积百分比浓度/%
1 [#]	3	0.013 6	224	70~100	0.21~0.30
2 [#]	3	0.019 2	159	70~100	0.42~0.60
3 [#]	3	0.027 2	112	70~100	0.83~1.19
4 [#]	1	0.019 2	52	70~100	4.30~6.10

1.2 试验方法

实验管路系统如图 1 所示。纤维悬浮液储存在容积为 220 L 的储罐内,搅拌器在实验过程中保持储罐内的纤维均匀分布。悬浮液由变频离心泵泵送经循环管路返回储罐,离心泵的额定最大工作流量为 60 m³/h。循环管路为透明 PVC 圆管,半径为 25.4 mm,总长为 14 m,其中测试范围为长度 4.6 m 的水平直管段。

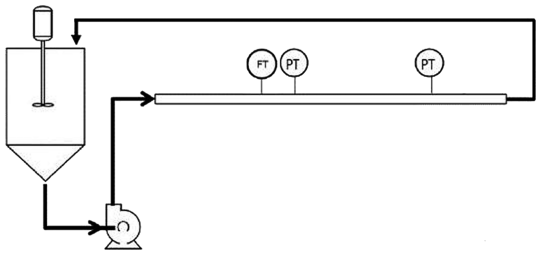


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of the experimental set up

管路中流量的测量采用电磁流量计(FMG 606, Omega, 美国),精度为 0.50%。悬浮液流经测试段的压力差由分别安装在测试段起点和终点的压力传感器(PX 409, Omega, 美国)的测量值计算得到,传感器的精度为 0.05%。流量和压力数据使用数据采集器(USB 6501, NI, 美国)自动采集。

式(1)中: N 为集聚因子; C_v 为体积百分比浓度,%; A 为纤维形状系数,是纤维长度与直径的比值。

纤维长度、直径、形状系数以及根据式(1)计算得到纤维占悬浮液的体积百分比浓度如表 1 所示。其中 1[#]、2[#]、3[#]纤维具有相同的长度而直径不同,4[#]纤维的长度较短,但与 2[#]纤维有相同的直径。悬浮液总体积控制在 180 L,根据体积百分比浓度计算得到纤维体积,再由纤维密度计算并称取相应质量的纤维投入储罐内后加水到规定体积。实验前,使用储罐内的搅拌器充分分散纤维,使其均匀分布。

悬浮液在管内流速分布采用超声多普勒测速仪(DOP 3010, Signal Processing, 瑞士)测量,其工作原理为超声发射装置周期性地发出超声脉冲,接收装置收到在超声波路径内的目标所产生的反射波,通过检测流体中分散的固体颗粒的反射位移变化从而获得流体的速度^[13]。实验中采用的超声波测量参数为发射频率 4 MHz,探头直径 5 mm,多普勒角度为 78°。每个流速下进行 300 s 连续测量并取时均值。

柱塞半径的确定基于 UDV 的测量结果,利用 Matlab 软件计算得到沿管路半径方向各位置的平均流速、应变率和湍流强度。分别以管路中心线这 3 个参数值为基准,找出 0.99 倍基准参数所对应的半径位置,再将由此 3 种方法确定的半径值取平均作为柱塞半径^[5]。其中平均流速为测量时长范围内的流速时均值,应变率为流速沿管路半径方向上的速度梯度,湍流强度由速度脉动的均方根值与平均流速的比值得到。由柱塞半径及压力损失,依据式(2)可以计算得到流动过程中柱塞屈服应力^[4]。式(2)中 l 为测试段长度, m ; Δp 为测试段压力损失, Pa; r_p 为纤维柱塞半径, m 。

$$\tau_y = \frac{\Delta p \times r_p}{2 \times l} \quad (2)$$

纤维悬浮液在管路中流动时,柱塞的移动类似于刚性圆柱体的运动^[3]。柱塞内部纤维由于相互间的勾连聚集作用而相对位移不大,可以认为不会出现柱塞内部纤维穿过外部纤维网络进入水环的现象,柱塞屈服应力应符合流变学测试结果。因此由式(3)所示尼龙纤维悬浮液屈服应力流变学实验结果^[14]可以计算得到柱塞内平均百分比浓度。

$$\tau_y = 0.033 \times A^{3.38} \times C_v^{2.73} \quad (3)$$

水环对柱塞的作用可以由式(4)所示柱塞边缘平均雷诺应力表示。式中 ρ 为水的密度, kg/m^3 ; u' 为速度脉动, m/s 。

$$\tau = \rho \overline{u'^2} \quad (4)$$

2 结果与分析

2.1 柱塞半径及屈服应力的比较

4 种尼龙纤维悬浮液的柱塞半径和屈服应力随雷诺数增加的变化过程如图 2 和 3 所示。同一纤维

随集聚因子的增大,其柱塞半径在相同雷诺数时也越大。在相同集聚因子时,同一雷诺数下形状系数越大的纤维柱塞半径越小,并且随着雷诺数的增大其柱塞半径减小的越快。使用流变仪对纤维悬浮液屈服应力测试结果表明,集聚因子的增大对于同一纤维而言意味着浓度的增加,纤维网络结构强度也随之增强,其屈服应力也增大。而相同集聚因子时,形状系数小的纤维悬浮液屈服应力反而较大^[15]。这与图 3 流动过程中同一纤维随集聚因子变化以及不同纤维在相同集聚因子时其悬浮液在相同雷诺数下的屈服应力变化规律是相同的。屈服应力是纤维网络结构强度的流变学表现^[14]。纤维悬浮液屈服应力越大,柱塞在受到流动阻力剪切作用时的影响也就越小。但是比较图 2 与图 3 也可以看出,柱塞半径都是单调减小的,而屈服应力除了 4# 纤维在集聚因子等于 80, 90 和 100 时为单调递增,其余结果均呈现先增大后减小的趋势。这说明流动阻力的剪切作用对于柱塞纤维网络结构并不是单纯地破坏,纤维悬浮液流动状态变化的内在机理是较为复杂的。

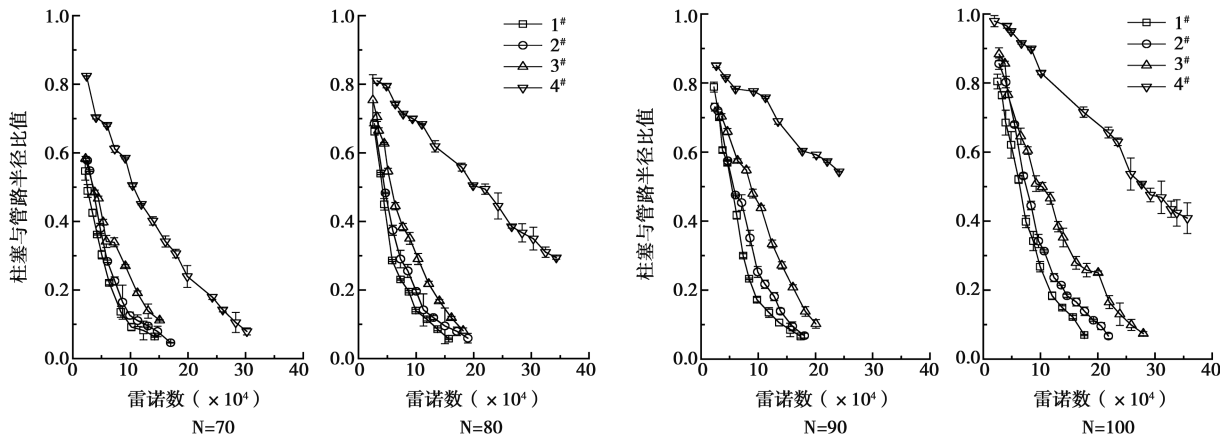


图 2 尼龙纤维悬浮液柱塞半径的变化

Fig.2 The plug size of the nylon fiber suspension

2.2 流动状态变化的机理分析

根据屈服应力计算所得柱塞内平均体积百分比浓度随雷诺数变化如图 4 所示。可以看出,除了 4# 纤维在集聚因子分别为 80, 90 和 100 时的数据结果一直上升以外,其余柱塞内尼龙纤维平均体积百分比浓度随着雷诺数的增加表现出先逐渐上升而后减小。这是因为纤维网络可以看成是具有一定压缩性

的多孔介质,在剪切力的作用下,纤维网络结构会变得致密^[16]。所以可以推断,柱塞的不断减小一方面是因为外部水环的湍流旋涡将柱塞表面的纤维不断剥离^[3],同时还存在着纤维网络在流动阻力的剪切作用下被不断压缩的过程。这导致了柱塞内部纤维平均体积百分比浓度的增加,纤维间勾连聚集的作用增强,从而表现为屈服应力的增大。将图 3、图 4

与图 2 进行对比后发现,当柱塞半径与管路半径之比约为 0.2 时,柱塞内部平均体积百分比浓度和屈服应力出现最大值,而后逐渐减小。可能的原因在于此时大量的纤维已从柱塞脱离进入水环,并且湍流旋涡的强度和旋涡尺度已能够影响到柱塞内部,进入了柱塞的侵蚀阶段^[5],导致了柱塞中纤维浓

度下降,屈服应力也随之减小,并最终被完全破坏,悬浮液进入完全湍流状态。集聚因子为 80,90 和 100 的 4[#]纤维悬浮液柱塞内体积百分比浓度单调递增,则说明在所测试的雷诺数范围内,它们仍处在压缩阶段,还未进入侵蚀阶段,因此屈服应力表现为单调递增。

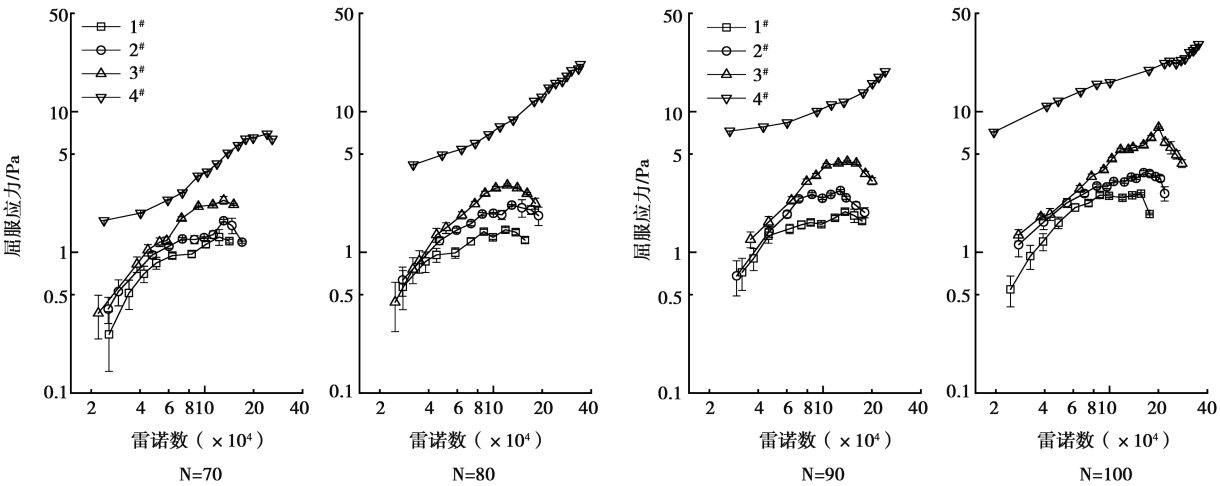


图 3 尼龙纤维悬浮液屈服应力的变化

Fig.3 The yield stress of the nylon fiber suspension

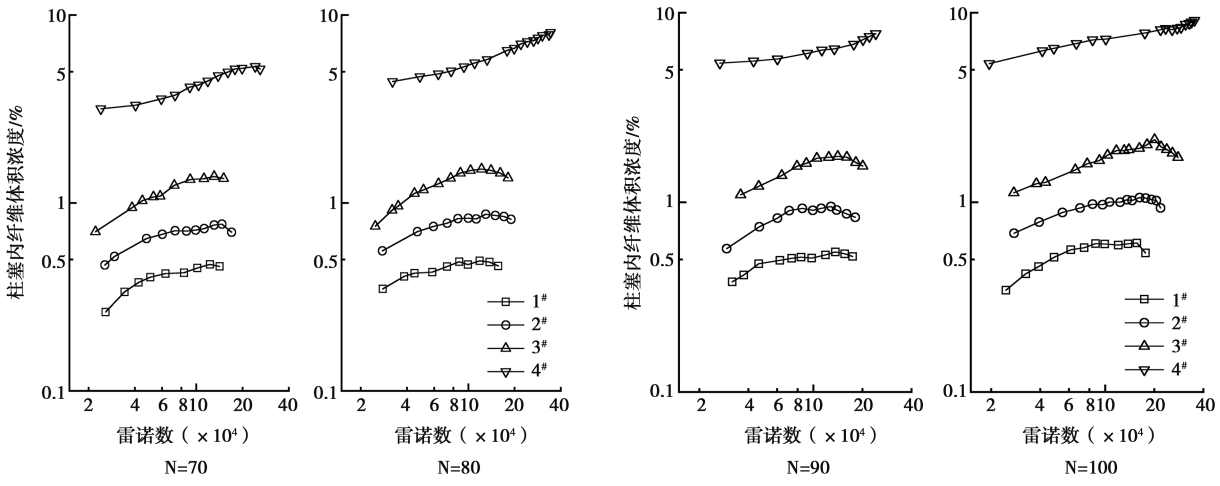


图 4 柱塞内部平均体积百分比浓度的变化

Fig.4 The average concentration of volume percent in the plug

柱塞边缘平均雷诺应力与屈服应力的比值随雷诺数的变化如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着雷诺数的不断增加,平均雷诺应力与屈服应力的比值也逐渐增大。这说明流速变化时,平均雷诺应力增加速率要高于屈服应力。而相同集聚因子时,形状系数较小的尼龙纤维悬浮液在同一雷诺数时其平均

雷诺应力与屈服应力的比值也较小。这是因为形状系数较小的尼龙纤维悬浮液的屈服应力较大,而其柱塞边缘平均雷诺应力较小(图 6)所造成的。图 6 同时还表明柱塞能够影响水环的湍流,柱塞的半径越大,对水环湍流程度的抑制作用越强。

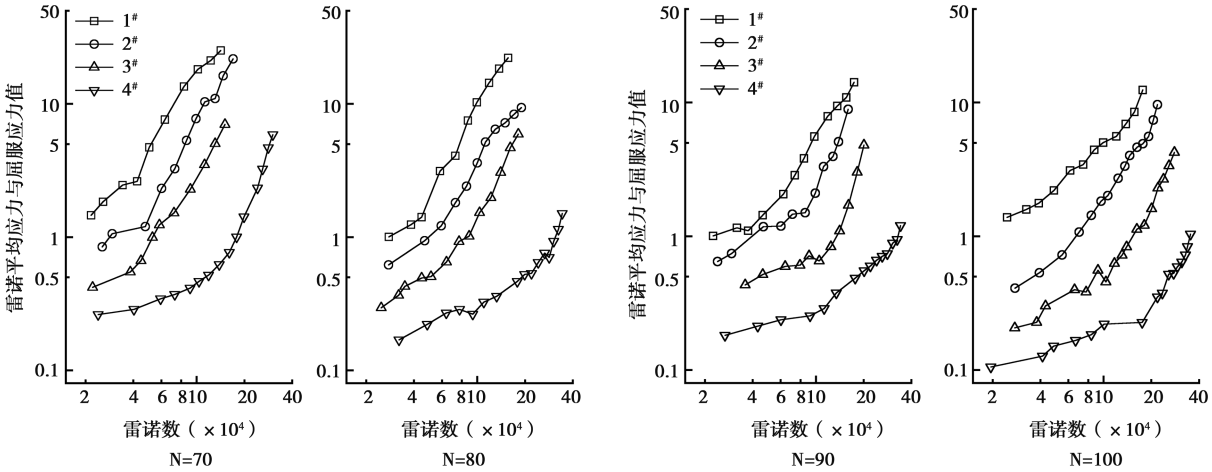


图 5 柱塞边缘平均雷诺应力与屈服应力的比值

Fig.5 The ratio of average Reynolds stress at the edge of the plug to the yield stress

此外,从图 5 中可以看出,在所测试的雷诺数范围内,集聚因子为 80~100 的 4[#]纤维悬浮液其平均雷诺应力与屈服应力的比值基本都小于或略大于 1。而其余纤维悬浮液屈服应力和柱塞内体积百分

比浓度变化趋势出现“拐点”时所对应的平均雷诺应力均数倍甚至十几倍于屈服应力。说明只有当湍流强度明显高于纤维网络结构强度时,柱塞才能进入侵蚀阶段。

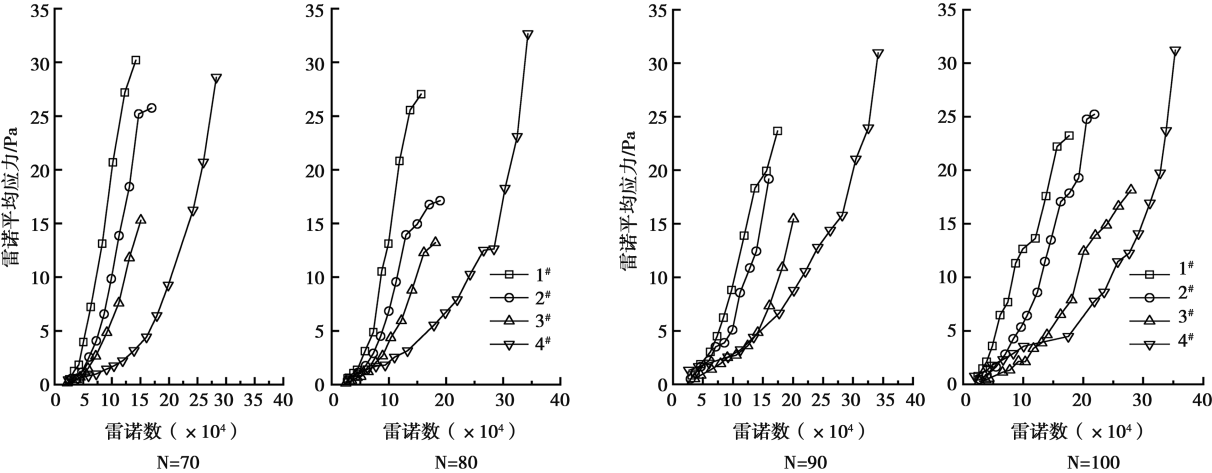


图 6 柱塞边缘平均雷诺应力

Fig.6 The average Reynolds stress at the edge of the plug

3 结 论

利用超声多普勒测速仪测量得到了相同集聚因子时 4 种不同尺寸尼龙纤维悬浮液在圆管中流动时柱塞尺寸,计算获得了屈服应力随雷诺数变化过程,并分析了流动状态变化的内在机理,得到以下结论:

1) 尼龙纤维悬浮液柱塞半径随着雷诺数的增大而不断减小,不仅是由于水环的湍流作用使得其表面纤维被剥离,还因为柱塞纤维网络受到流动阻

力的压缩作用而变得致密。这导致了雷诺数增加的初始阶段,柱塞内部纤维平均体积百分比浓度的增加,并表现为屈服应力的不断增大。

2) 流速变化时,平均雷诺应力增加速率要高于屈服应力。当柱塞半径与管路半径之比小于 0.2 时,湍流强度明显高于纤维网络的结构强度,水环的湍流效应与旋涡尺度影响到了柱塞内部,柱塞变化进入被侵蚀阶段。此时柱塞内纤维平均体积百分比浓度开始下降,屈服应力逐渐减小,柱塞内纤维网络开始崩溃,并最终被完全破坏。

3)在相同集聚因子时,形状系数较小的尼龙纤维悬浮液在同一雷诺数时具有更大半径的柱塞,其屈服应力也相对较大。柱塞同样会对水环的湍流程度产生影响,表现为柱塞半径越大,对水环湍流程度的抑制作用越强。

参考文献

- [1] OGAWA K, YOSHIKAWA S, SUGURO A, et al. Flow Characteristics and Circular Pipe Flow of Pulp Suspension [J]. Journal of chemical engineering of Japan, 1990, 23 (1): 1–6. DOI: 10.1252/jcej.23.1.
- [2] XU H J, AIDUN K C. Characteristics of Fiber Suspension Flow in a Rectangular Channel [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2005, 31(3): 318–336. DOI: 10.1016/j.multiphaseflow.2004.12.003.
- [3] JÄSBERG A. The Flow Behaviour of Fiber Suspensions in Straight Tubes: New Experimental Techniques and Multiphase modeling [D]. Finland: University of Jyväskylä. 2007: 103–106.
- [4] LAVENSON M D, TOZZI J E, MCCARTHY J M, et al. Yield Stress of Pretreated Corn Stover Suspensions Using Magnetic Resonance Imaging [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2011, 108(10): 2312–2319. DOI: 10.1002/bit.23197.
- [5] NIKBAKHT A, MADANIA A, OLSON J A, et al. Fiber Suspensions in Hagen – Poiseuille Flow: Transition from Laminar Plug Flow to Turbulence [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2014, 212: 28–35. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2014.08.006.
- [6] TOZZI J E, LAVENSON M D, MCCARTHY J M, et al. Effect of Fiber Length, Flow Rate, and Concentration on Velocity Profiles of Cellulosic Fiber Suspensions [J]. Acta Mechanica, 2013, 224(10): 2301–2310. DOI: 10.1007/s00707-013-0922-2.
- [7] BUTLER E J, SNOOK B. Microstructural Dynamics and Rheology of Suspensions of Rigid Fibers [J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2018, 50: 299–318. DOI: 10.1146/annurev-fluid-122316-045144.
- [8] JIANG Q H, JIANG G C, WANG C L, et al. The Influence of Fiber on the Rheological Properties, Microstructure and Suspension Behavior of the Supramolecular Viscoelastic Fracturing Fluid [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 35: 1207–1215. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.09.032.
- [9] JENNY M, FERRARI M, GAUDEL N, et al. Rheology of Fiber Suspensions Using MRI [J]. Europhysics Letters, 2018, 121(3): 34003. DOI: 10.1209/0295-5075/121/34003.
- [10] OUYANG Z Y, LIU J Z, WANG Y L, et al. Fiber Orientation Distribution and Rheological Properties of Fiber Suspension in a Turbulent Jet [J]. Korea–Australia Rheology Journal, 2018, 30: 55–63. DOI: 10.1007/s13367-018-0007-9.
- [11] 沙九龙. 纸浆纤维悬浮液的屈服应力与触变特性的研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2016.
SHA J L. The Yielding and Thixotropic Flow Behavior in Pulp Fiber Suspension [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2016.
- [12] 王晨, 郑学梅, 张辉等. 纤维尺寸对漂白硫酸盐木浆悬浮液屈服应力的影响 [J]. 林产化学与工业, 2017, 37(3): 89–94. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2417.2017.03.012.
WANG C, ZHENG X M, ZHANG H, et al. Influence of Fiber Size on Yield Stress of Bleached Kraft Wood Pulp Fiber Suspension [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2017, 37(3): 89–94.
- [13] 王晶, 王亦飞, 颜留成等. 管内垂直下降液膜速度与厚度分布特性 [J]. 化工学报, 2016, 67(6): 2239–2245. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20151953.
WANG J, WANG Y F, YAN L C, et al. Characteristics of Velocity and Thickness Distribution of Liquid Film in Vertical Falling Tube [J]. CIESC Journal, 2016, 67(6): 2239–2245.
- [14] BENNINGTON C P J, KERESKES J, GRACE J R. The Yield Stress of Fiber Suspensions [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1990, 68(10): 748–757. DOI: 10.1002/cjce.5450680503.
- [15] 王晨, 马若腾, 董凯辉等. 纤维尺寸对纤维悬浮液屈服应力的影响 [J]. 中国造纸学报, 2018, 33(1): 27–31. DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.01.2.
WANG C, MA R T, DONG K H, et al. Influence of Fiber Size on the Yield Stress of the Fiber Suspension [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2018, 33(1): 27–31.
- [16] DUFFY G G, TITCHENER A L. The Disruptive Shear Stress of Pulp Network [J]. Svensk Papperstid, 1975, 78(13): 474–479. DOI: 10.1515/hfsg.1975.29.6.229.

特种纸生产的关键技术设备

智桥科技

特种纸用途非常广,主要用于国民经济各个领域,如医疗、食品、军工、农业、建材、机械、电子等。虽然特种纸品种繁多,但与普通纸相比,有如下几方面特点:(1)生产特种纸的纤维原料复杂多样,主要包含植物纤维、化学纤维、无机纤维和金属纤维等。其纤维形态一般具有下列特征:长度较长或长径比较大;打浆度较高或较低;有些还要使用混合纤维抄造。(2)与常规纸种的生产过程相比较,特种纸生产过程具有以下特点:部分纤维不易分散,在设备和管道上易挂浆;化学品用量多,易产生气泡并出现在纸面;部分纤维密度与植物纤维差距较大,在流送与成形以及引纸过程中会出现一些操作困难。(3)特种纸一般对纸张结构有一些特殊的要求。其纸张成型匀度普遍要求较高,部分产品在 Z 向结构上有使用不同原料的要求;部分产品,尤其是使用化纤或无机纤维原料时对施胶要求较高;有些产品还要求高温压榨定型(主要是化纤纸)。由于特种纸的生产基本上采用造纸方法,其装备大部分相差不大,因此国产造纸装备的技术进步也为特种纸的发展提供了基本保障;同时特种纸有独有的特点,这也决定了部分装备是有其特点的,个别设备甚至只有特种纸专用。这里主要介绍一些有特点的和专用的重点装备。

高剪切力水力碎浆机

高剪切力水力碎浆机主要用于长径比大的纤维、矿纤维、人造纤维等纤维的充分离解和分散。其转子能够产生高剪切力,转子叶片刃口直接打散纤维团块的同时,在浆料流体内部产生极高的速度差,有效分散纤维。流体流态又不产生局部的旋涡和湍动,使已得到分散的纤维不再重新絮团。

行星式浆池搅拌器

在浆池顶部装配有多个推进器,安装在旋转的单臂/双臂两端。推进器在绕其自身轴旋转的同时,也围绕臂的中心轴公转。其主要特点如下:浆池与浆接触部分全部为光滑面,能够减少长纤维挂浆的概率;推进器公转与自转的转速可以调节。推进器与公转中心的距离可以调节。推进器可以根据需要增减,灵活;改善抄纸前浆池不同液位高度下的浓度一致性。

斜网成形器

国产斜网成形器的开发始于 90 年代末,目前已经有了较大规模的应用,如在汽车三滤纸、茶叶袋纸、玻纤纸等领域应用十分广泛。国产斜网纸机的开发成功显著促进了特种纸的质量提高和品种的开发。国产的斜网成形器从最初的单层成形逐渐发展到了三层同时成形(并且具有全部知识产权)和斜圆网复合成型等多种形式。尤其是多层斜网成形的成功开发和应用为许多产品的开发提供了条件,是一个重大的技术进步,具有突出的优点。例如,第一,可以生产出梯度结构的材料;第二,成形过程流态稳定、匀度好;第三,不同原料在不同位置的应用可满足一些高精尖材料的生产,如高精度三滤纸、玻纤纸、茶叶袋滤纸、电池隔膜纸;第四,大大简化机器结构,节省水电汽消耗等。目前,国产斜网纸机正逐渐成为特种纸生产的主要机型之一。国产多层斜网成型器的工作原理:多层斜网成形器在方锥管布浆器内分层上浆,采用独特的整流及分层技术,实现纤维在成形区的分层成形,可以实现两层或三层上浆。国产斜网成型器的主要技术指标:车速 10~200 m/min;幅宽 600~2640 mm;定量 18~200 g/m²;适

合原料长纤维木浆、合成纤维、无机纤维等,及其混合物悬浮液等。

斜网成型器的主要特点:主要适应打浆度低的、纤维较长的产品;成形过程流态好,成纸匀度好;三种不同原料结合为一张纸,可满足许多高精尖材料的生产,如膜过滤纸、高精度玻纤纸等;结构简单,操作维护方便;可以生产出梯度结构的材料(多层成型时);水电耗较低。

侧流式圆网成形器

圆网机的优点是结构简单、占地面积小、投资省、操作维护方便、工艺变化灵活、能适应品种的多变。但普通圆网机存在的最大缺点是成纸的纵横张力比过大,匀度不太好,横幅定量差较大且不易调节,对产品质量影响很大。侧流式圆网可以部分克服纵横向差大的问题,但控制难度较高,不易稳定。侧流式圆网采用近网直接进浆方式,即浆料从网槽一侧靠近圆网笼处直接进入成形区前部,为了使进入网槽中的浆料保持一定的横向流动速度,在对着进浆口的另一侧开有侧流口,使从侧进入的浆料,有一部分从另一侧流出,侧流回流量一般保持在 10%~20%。圆网成形器的最大幅宽不超 3000mm,车速不超过 100m/min(在抽气或真空的情况下可达 180m/min)。

无后座力高频摇振箱

摇振箱的应用在长网纸机上已有几十年的历史,对改善纸页匀度、纵横向拉力比有较好的效果,对长网特种纸机特别有效,但传统的摇振装置存在着摇振频率低、对地基础反作用力大、机械故障频繁等缺点,其根本原因就是产生振动的原理是偏心结构。无后座力高频摇振箱的核心结构由两组 4 个相同的偏心块组成。偏心块旋转时,将会产生一个惯性力。通过合理的布置,使偏心块垂直分力相互抵消,水平分力相互叠加,在此力的作用下,摇振箱带动胸辊产生一个往复运动。主要优点:改善纸张纤维排列,改善纸张纵横向强度差;改善纸幅的尺寸稳定性;振动频率高,可达到 500 次/min。振幅大,可达到 ± 12.5 mm;带动的摇振质量大;摇振装置无反

作用力传递至基础,基础结构和维护简单,对环境的影响小。主要参数:最大驱动力 250N·m;摇振力:60kN;摇振振幅:0~25 mm;摇振频率:200~500 次/min;摇振质量:2 000~4 000kg;适应纸机幅宽:1760~3300mm;控制方式:伺服控制系统。

目前无后座力高频摇振箱已有多家纸厂使用,国产的摇振箱也已开发成功,并已经应用到生产中,如水松纸、壁纸原纸,装饰纸,转移印花纸等特种纸机的长网部上。目前该机推广的最大问题主要是造价较贵。

施胶设备

特种纸常常有施胶量较大的要求,最大的甚至要求单面 10~15 g/m²,普通纸机上使用的表面施胶机或膜转移施胶机很难保证均匀准确的施胶量。在这种要求下,能用的方法就是采用较为原始的浸渍施胶的方式,虽能满足施胶量的要求,但纸页回湿严重,干燥负荷较大,另外,纸幅在浸渍槽经过时易发生断头、起皱等生产故障,且引纸较困难。也有引进辊式膜转移施胶,但在施胶量较大时,转移膜仍然不易均匀,稳定,严重影响施胶均匀性,以及色差(有些纸种),气流计量膜转移施胶机,基本上解决了重施胶时转移膜计量准确性和均匀性问题,使施胶质量大幅度提高了。

气流计量膜转移施胶/涂布器主要由一对施涂辊、两个料槽、加压机构、间隙调节机构和真空系统等组成。其工作原理如下:两施涂辊分别设立料槽,由辊面、料池和封板构建一个密闭空间,仅在封板与施涂辊辊面之间留出一条窄缝。在料池液位上方的密闭空间抽真空,由于真空作用而形成气流,调节窄缝和真空度可以控制气流,从而均匀地对粘附在涂布辊的料液进行计量。该型式施胶机已在国内多家特种纸厂成功应用,取得了良好效果。但该型式施胶机暂时还难以在高车速情况下应用。

起皱装置

用以生产各种皱纹纸。其中常用的是刮刀起皱,用于普通皱纹纸。还有一种胶带起皱装置是专用于微起皱的装置,用于皱纹很细、伸长率在 7%~

12%的伸性装置,是目前纸袋纸的专用设备,该技术已经全部国产化了,是国内几家大型纸袋纸生产厂的主力机械。

伸性装置

伸性装置主要由胶毯、伸性缸、压棒、涨紧器、校正器、磨毯装置、吊毯装置和硅油系统等组成,是生产伸性纸袋纸的关键设备。它通过胶毯在挤压力作用下的收缩等机械作用使半干纸张产生微皱纹,从而赋予纸张更高的伸长率,更高的破裂功,从而满足纸袋包装用纸的使用性能。

高温高压热辊压光机

高温热辊压光机是国内刚刚开始应用的设备之一,可以提供高温、高线压的压区,用于改善纸幅的某些性能,如强度、紧度等,主要适用于化纤纸(如芳纶纸、聚酰胺亚纤维纸)等。

主要结构和工作原理:热媒主要采用导热油,辊面可以是双硬辊,也可以是软/硬辊,硬辊通导热油。硬辊面材料采用冷硬铸铁加强力滚压处理,使其在反复高温和常温下辊面不变形,不起毛,保持表面硬度和平滑性。高温高压热辊压光机目前只有少量使用,主要用于化学纤维纸的生产中的后整饰。

穿透式干燥烘缸

穿透式干燥烘缸的工作原理是将需要干燥的纸页包覆在一个直径很大的烘缸上,烘缸表面布满了蜂窝状的孔。TAD 空气穿透干燥技术有两种形式:一种是强制热空气从这个穿孔的大转鼓向外穿过包覆着转鼓的毛布和纸页,另一种反过来强制热空气穿透到转鼓里面。空气穿透干燥工艺的关键是维持温度和穿过整个横幅纸页的空气透气性一致。

穿透式干燥烘缸在国内率先由纺织行业开发成功,在印染、整饰中有成功应用,造纸行业还没有厂家开发,但在造纸行业的应用也不多,主要用于卫生纸和餐巾纸等生活用纸的干燥,在特种纸上主要用于滤纸类、茶叶袋纸等纸种,它可以赋予纸幅更好的透气性、松厚度、吸水性和强度等性能。除了能够提

高产品性能外,具有比普通烘缸干燥高得多的干燥效率。从应用结果来看,在烘缸结构,热风系统及控制水平、温度分布和误差水平等方面基本上已完全可以满足生产要求。

电磁感应加热缸/辊

工作原理与结构特征:感应加热是把电能通过电磁能的相互转换,最终转化成金属内部的热能,达到加热的目的。其安装主要有两种形式,一种是线圈装在缸体或辊体内部,另一种是线圈装在缸体或辊体外部。用电磁烘缸进行纸张的干燥并不是很合适,但它更适于纸张的塑化、复合、定型及其他软材料的复合、定型。缺点是由于应用还不多,造价有点贵,妨碍了大量推广应用。用电磁加热原理可以做成烘缸,也可做成热辊,还可以直接用来加热辊子的表面。电磁加热装置目前在塑料,薄膜复合等领域有较多应用,在造纸行业应用是直接加热烘面温度用于茶叶袋等纸种的定型。在热压光机上的应用目前正处于试运行的阶段,效果暂时还无法评估,但从长远来看,只要解决了造价问题,无疑是一种有前途的加热装置。在特种纸生产上由于原料和添加剂的多样性和复杂性,常常会出现纸张在辊子和烘缸表面粘纸或掉粉掉毛的问题,既影响了生产效率,也影响了产品质量。因此在关键部位使用各种表面处理技术以减少这类问题的发生是非常急迫的任务。目前国内亦可以做包覆或喷涂特氟龙来解决粘辊问题,但寿命较短。喷涂金属复合材料是另一种技术,可提高表面硬度和防黏,但价格较高。

国产特种纸装备基本可以满足纸厂的生产要求,但有些技术还不是很完善,规格和品种也不是很多,有一些技术装备有待开发,还有一些问题:如稳定性、操作方便性、性能优化等有待解决。随着产品质量的不断提高和新产品的出现,对装备的要求是越来越高,装备技术的发展永远是与产品相关联的。特种纸装备开发除了要满足性能以外,还要注意节水节能、降低生产成本,这样的产品才是市场需要的好产品。