中国造纸学报
ZHONGGUO ZAOZHI XUEBAO
（季刊）

2017 年第 3 期
2017 年 9 月出版
1986 年创刊
第 32 卷

主　管
中国科学技术协会
主　办
中国造纸学会

编辑出版
《中国造纸学报》编辑部
北京市朝阳区启阳路 4 号院 1 号楼，100102
电话：(010)64778162/8163
传真：(010)64778174
E-mail：tcpp@ vip. 163. com

总　　编　曹春昱
顾　　问　邝仕均
社　　长　梁　川
执行主编　刘振华
责任编辑　刘振华
封面摄影　Philippe Shen

印刷：北京鲁汇荣彩印刷有限公司
发行：自办发行
刊号：ISSN 1000-6842
CN 11-2075/TS
国内定价：20. 00 元/册

版权声明：凡投稿本刊或允许本刊登载的文章，均视为同意本刊进行电子出版、网络出版及其他形式出版，并同意本刊授权的合作媒体和网络平台使用。本刊支付的稿酬中已包含该著作权的使用费用。本刊登载的文章未经书面授权不得转载，违者必究。

目　　次

研究论文

玉米秸秆半纤维素的逐级分离及其结构表征 …… 李　蕊　杨桂花　吕高金 等(1)
化学机械浆选择性磨浆前纤维束预处理研究 …… 党　苗　王　建(7)
马尾松磨木木素在硫酸盐法蒸煮过程中的降解及缩合 …… 杨志勇(11)
竹浆粕制备工艺条件的探讨 …… 彭　成　杨　玲　杨忠奎 等(16)
废纸浆纤维悬浮液屈服应力的主要影响因素研究 …… 蒋　旸　陈树润　沙九龙 等(21)
酸解法制备纤维素纳米晶体水解残液的糖酸分离 …… 王　帅　刘鹏涛　侯佳玲(27)
降解五氯酚的微氧磁性活性污泥理化特性的研究 …… 张　浩　蓝惠霞　孙延霜 等(32)
基于“边界层”理论的纸张干燥动力学模型及其数值仿真 …… 陈晓彬　董云渊　郑启富 等(37)
我国造纸工业供给侧结构性改革机理研究 …… 张智光　吴　琳(43)
基于双原子库稀疏分解的力学式纸浆浓度传感器测量值补偿研究 …… 周　强　王亚波　王　莹 等(52)
高强瓦楞纸机干燥部能耗协同控制系统的设计及优化研究 …… 汤　伟　孙振宇　池东明 等(58)

综　　述

我国造纸行业碳排放现状及减排途径 …… 吕泽瑜　蒋　彬　孙　慧 等(64)

· Peer Reviewed Papers ·

Separation and Characterization of Hemicelluloses of Corn Stalks
…… LI Rui YANG Gui-hua LYU Gao-jin et al (1)

Fiber Bundles Pretreatment before the Selectively Refining of Chemimechanical Pulp
…… DANG Miao WANG Jian (7)

Degradation and Condensation of MWL from *Pinus massoniana Lamb* during Kraft Cooking
…… YANG Zhi-yong (11)

Study on the Process Conditions of Bamboo Dissolving Pulp Preparation
…… PENG Cheng YANG Ling YANG Zhong-kui et al (16)

Research on the Major Influence Factors on Yield Stress of Recycled Fiber Suspension
…… JIANG Yang CHEN Shu-run SHA Jiu-long et al (21)

Separation of Acid and Sugar in the Waste Liquid from Acid Hydrolysis for Preparing Cellulose Nanocrystals …… WANG Shuai LIU Peng-tao HOU Jia-ling (27)

Study on Physicochemical Characteristics of Micro-aerobic Magnetic Activated Sludge for PCP Degradation …… ZHANG Hao LAN Hui-xia SUN Yan-shuang et al (32)

Kinetic Model and Numerical Simulation of Paper Drying Process Base on Boundary Layer Theory
…… CHEN Xiao-bin DONG Yun-yuan ZHENG Qi-fu et al (37)

A Study on the Mechanism of Supply-side Structural Reform for China's Paper Industry
…… ZHANG Zhi-guang WU Lin (43)

Measured Value Compensation of Mechanical Consistency Sensor Used for Pulp Based on Double Atom Library Sparse Decomposition …… ZHOU Qiang WANG Ya-bo WANG Ying et al (52)

Design and Optimization of Synergic Control System for Energy Consumption of High Strength Fluting Paper Machine Dryer Section … TANG Wei SUN Zhen-yu CHI Dong-ming et al (58)

· Reviews ·

Present Situation and Reduction Approach of Carbon Emission of China's Paper Industry
…… LYU Ze-yu JIANG Bin SUN Hui et al (64)

中國造紙學報

TRANSACTIONS OF CHINA PULP & PAPER
VOL. 32

2017 No. 3

Editor
The Editorial Board of *Transactions of China Pulp & Paper*
Building 1, 4 Yard, Qiyang Road, Chaoyang District, Beijing, 100102 China
Fax: (8610) 64778174
Telephone: (8610) 64778162/8163
E-mail: tcpp@vip.163.com

Publisher
China Technical Association of Paper Industry (CTAPI)
China National Pulp and Paper Research Institute (CNPPRI)

Subscription
Circulation Department, *Transactions of China Pulp & Paper*
Building 1, 4 Yard, Qiyang Road, Chaoyang District, Beijing, 100102 China

Beijing Newspaper and Magazine Registration CN 11-2075/TS
Price Per Copy US $ 20.00
(Air Mail Charge Included)
ISSN 1000-6842

研究论文

玉米秸秆半纤维素的逐级分离及其结构表征

李 蕊 杨桂花* 吕高金 陈嘉川 张 磊
（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，山东济南，250353）

摘 要：将玉米秸秆进行苯-醇抽提和亚氯酸钠脱木素处理制取综纤维素，利用不同溶剂体系抽提综纤维素分离出不同特性的半纤维素，并对其化学结构进行表征。结果表明，经过二甲基亚砜、二氧六环-三乙胺、饱和 $Ba(OH)_2$、1 mol/L KOH、1 mol/L NaOH 和 3 mol/L KOH 连续抽提，得到的乙醇沉淀半纤维素分别为玉米秸秆半纤维素总量的5.8%、0.3%、24.4%、38.6%、7.1%和12.2%。高效阴离子交换色谱（HPAEC）、傅里叶红外光谱（FT-IR）和核磁共振光谱（NMR）分析表明，二甲基亚砜和二氧六环-三乙胺提取所得半纤维素分枝度较高，无机碱体系抽提所得半纤维素分枝度较低；二甲基亚砜抽提所得半纤维素是以 *L*-阿拉伯糖基和 4-O-甲基-葡萄糖醛酸基为侧链的含有乙酰基的聚木糖半纤维素。热重分析（TGA）表明，无机碱抽提所得半纤维素的热稳定性高于有机溶剂抽提所得半纤维素。

关键词：玉米秸秆；半纤维素；分离；结构表征
中图分类号：TQ351；TS71+1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6842(2017)03-0001-06

随着不可再生资源和能源消耗的日益增大，对可再生资源的开发与利用已越来越受到人们的关注[1]。我国由于木材资源匮乏，开发利用非木材纤维原料更具有现实意义[2-4]。其中，玉米秸秆是一种可再生、价格低廉、用途广泛的农作物残余物，分布在我国大部分区域，具有巨大的开发潜力和应用前景[1,5]。

目前，许多研究都是基于玉米秸秆的产品应用上，例如以玉米秸秆为原料制备生物炭吸附剂，研究生物炭对水中苯胺的吸附性能[3]，而对于玉米秸秆中的半纤维素一直没有得到深入的研究[1]。半纤维素与木素、纤维素和蛋白质之间存在化学键或其他紧密结合方式，从而使半纤维素的分离更加复杂困难。另外，在植物纤维原料中还含有盐类、萜烯类、脂肪、蜡、色素、多酚类等物质，因此，在分离半纤维素之前需要把这些杂质去除[4]。碱溶液中的 OH^- 能够使纤维素润胀，破坏半纤维素与纤维素之间的氢键连接，从而有利于半纤维素的溶出。

本实验以玉米秸秆为原料，经过苯-醇抽提、亚氯酸钠脱木素制得综纤维素，分别用二甲基亚砜、二氧六环-三乙胺、饱和 $Ba(OH)_2$、1 mol/L KOH、1 mol/L NaOH、3 mol/L KOH 等溶液连续处理，再经过乙醇沉淀后制得 6 种玉米秸秆半纤维素，并采用高效阴离子交换色谱（HPAEC）、傅里叶红外光谱（FT-IR）、核磁共振光谱（^{1}H-NMR、^{13}C-NMR）和热重分析（TGA）分别对其糖类组分和含量、化学结构、热稳定性进行分析检测，并优化出玉米秸秆半纤维素的分离提取方式，研究结果可对半纤维素的结构解译及其后续定向高值转化利用提供一定的理论指导。

1 实 验

1.1 实验原料

玉米秸秆取自山东济南，晒干后切成 1～3 cm 小段，用植物微型粉碎机粉碎，筛选，选取 40～60 目秸秆粉作为原料。风干后的秸秆粉用苯-乙醇（体积比 2∶1）在索氏抽提器中抽提 6 h，然后在 60℃烘箱中干燥 16 h 后备用。玉米秸秆的化学组成为：纤维素 39.1%、半纤维素 29.5%、木质素 18.9%、灰分 6.9%和抽出物 3.4%。

无水乙醇、乙酸、二甲基亚砜、二氧六环、三乙胺、HCl、H_2SO_4、$Ba(OH)_2$、NaOH、KOH 均为化学纯。*L*-阿拉伯糖、*D*-葡萄糖、*D*-木糖、*D*-半乳糖、*D*-甘露糖、*L*-鼠李糖、*D*-葡萄糖醛酸及 *D*-半乳糖醛酸购自 Sigma 公司。

收稿日期：2016-08-30
基金项目：国家自然科学基金（31370580，31470602，31670595）；山东省重大科技专项（2014ZZCX09101）；泰山学者工程专项经费。
作者简介：李 蕊，女，1992 年生；在读硕士研究生；研究方向：制浆造纸与生物质精炼绿色化学技术。
*通信联系人：杨桂花，E-mail：ygh2626@126.com。

1.2 玉米秸秆半纤维素在不同溶剂体系下的分离

根据文献中提取柠条锦鸡儿半纤维素的方法[6]，采用图1所示方案进行半纤维素分离。经抽提后的原料在酸性条件下（用乙酸调节pH值3.8～4.0）用亚氯酸钠于75℃水浴中加热1 h，加热过程中保持旋转摇动，加热至1 h后补加亚氯酸钠和冰醋酸，继续在75℃水浴中加热1 h，如此重复3次以脱除木质素，然后冷却过滤，残渣用超纯水充分冲洗后再用75%乙醇冲洗，然后在60℃烘箱中干燥16 h得到综纤维素。

所得综纤维素用二甲基亚砜在固液比1∶25（g/mL）和80℃下抽提5 h，冷却并过滤，所得滤液减压浓缩至约50 mL，缓慢加入3倍体积的95%乙醇溶液沉淀，经过离心分离、冷冻干燥得到半纤维素H_1。过滤所得残渣用二氧六环-三乙胺混合液（体积比9∶1）在固液比1∶25（g/mL）和80℃下抽提5 h，冷却过滤并减压浓缩，缓慢加入3倍体积的95%乙醇溶液沉淀，沉淀物经冷冻干燥得到半纤维素H_2。残渣依次用饱和$Ba(OH)_2$、1 mol/L KOH、1 mol/L NaOH和3 mol/L KOH在50℃下连续提取5 h，每次抽提结束后冷却并过滤，得到的滤液用乙酸调节pH值至5.5～6.0，减压浓缩至约50 mL，缓慢加入3倍体积95%乙醇沉淀，离心分离、冷冻干燥后得到半纤维素，分别标记为H_3、H_4、H_5和H_6。

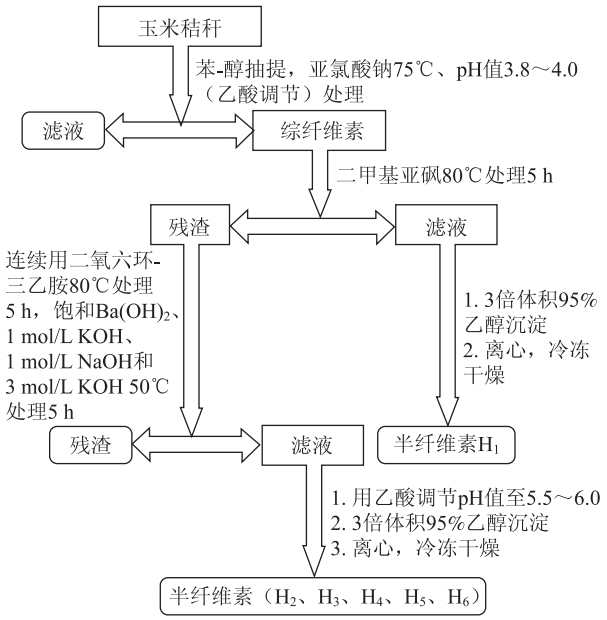


图1 玉米秸秆半纤维素分离流程

1.3 结构表征

1.3.1 糖分析

称取5 mg制备的半纤维素样品于15 mL压力容器中，加入125 μL的72% H_2SO_4和1.375 L超纯水，将此压力容器置于105℃下反应2.5 h，反应结束后，酸解液用孔径为0.22 μL的水系滤膜过滤，滤液稀释500倍后采用高效阴离子交换色谱仪（HPAEC，Thermo Fisher，ICS-5000，美国）测定酸解液中的单糖和糖醛酸。该检测系统配备有脉冲安倍检测器、CarboPac™ PA-20分析柱（4×250 mm，Dionex）及其保护柱（3×30 mm）和AS-DV自动进样器。流动相先以10 mmol/L NaOH等浓度洗脱22 min，随后用200 mmol/L NaOH和300 mmol/L NaAc梯度洗脱5 min，中性糖和糖醛酸被分离出来；随后用200 mmol/L NaOH等浓度冲洗色谱柱15 min，最后用10 mmol/L NaOH平衡色谱柱10 min，柱温保持30℃，流速为0.4 mL/min。

1.3.2 红外光谱（FT-IR）

红外光谱采用傅里叶红外光谱仪（Shimadzu，日本）进行测定。半纤维素样品与干燥的KBr粉末充分研磨混合，压片后进行检测。扫描范围500～4000 cm^{-1}。

1.3.3 ^1H和^{13}C核磁共振（^1H-NMR，^{13}C-NMR）

用核磁共振仪（AVANCE II 400）测定半纤维素的核磁共振谱图。称取20 mg半纤维素样品溶解于1 mL D_2O中测定半纤维素的氢谱（^1H-NMR）；称取80 mg半纤维素样品溶解于1 mL D_2O中测定半纤维素的碳谱（^{13}C-NMR）。

1.3.4 热重分析（TGA）

半纤维素的热稳定性采用热重分析仪（TGA Q50，美国）进行测定。将10 mg半纤维素样品放入样品盘中以10℃/min升温速率从室温上升到500℃，加热过程保持在氮气氛围下，流速为30 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂体系下分离半纤维素

碱液抽提半纤维素，半纤维素中部分乙酰化聚糖会发生脱乙酰基反应，为避免碱对乙酰基的破坏，首先采用有机溶剂二甲基亚砜对脱脂和脱木质素原料进行抽提，研究结果如表1所示。表1中数据显示，二甲基亚砜所抽提出的半纤维素仅为原料的1.7%，占原料中半纤维素总量的5.8%，这说明有机溶剂二甲基亚砜只能抽提出少量的半纤维素。随后用二氧六环-三乙胺复合体系对原料进行进一步抽提，此复合体系抽提出0.1%的半纤维素，占原料中半纤维素总量的0.3%。与二甲基亚砜抽提的半纤维素得率相比，二氧六环-三乙胺体系抽提的半纤维素得率较低，主要

原因是三乙胺是强度较大的有机碱，在抽提过程中使半纤维素发生降解，从而导致半纤维素得率较低。在用无机碱溶液 $Ba(OH)_2$、KOH 和 NaOH 对原料进行连续抽提时，使用 1 mol/L KOH 进行抽提得到了 11.4% 的半纤维素，占原料中半纤维素总量的 38.6%。其次是用饱和 $Ba(OH)_2$ 进行抽提得到 7.2% 的半纤维素，占原料中半纤维素总量的 24.4%。以 1 mol/L NaOH 和 3 mol/L KOH 进行抽提时分别得到了 2.1% 和 3.6% 的半纤维素，分别占原料中半纤维素总量的 7.1% 和 12.2%。由此可知，当使用 1 mol/L KOH 抽提时，半纤维素得率最高，其原因是 OH^- 能够促使纤维素分子发生润胀，破坏了半纤维素和纤维素微细纤维之间的氢键，使半纤维素较易溶出[7]。然而当使用 1 mol/L NaOH 和 3 mol/L KOH 进行抽提时半纤维素得率较低，原因可能是大部分的半纤维素已经被连续抽提出来，导致这两个过程只抽提出很少的半纤维素。综上所述，使用不同溶剂体系可有效分离玉米秸秆中的半纤维素，可抽提出 26.1% 的半纤维素，占原料中半纤维素总量的 88.5%。

表 1　不同溶剂抽提所得玉米秸秆半纤维素的得率

半纤维素样品	抽提溶剂	温度/℃	时间/h	得率/%
H_1	二甲基亚砜	80	5	1.7
H_2	二氧六环-三乙胺	80	5	0.1
H_3	饱和 $Ba(OH)_2$	50	5	7.2
H_4	1 mol/L KOH	50	5	11.4
H_5	1 mol/L NaOH	50	5	2.1
H_6	3 mol/L KOH	50	4	3.6

2.2　半纤维素糖组分的离子色谱分析

半纤维素是由 *D*-木糖基、*D*-甘露糖基、*D*-葡萄糖基、*D*-半乳糖基、*L*-阿拉伯糖基、*D*-半乳糖醛酸基、*D*-葡萄糖醛酸基等组成的复合聚糖。为进一步分析所抽提得到的各种半纤维素中的单糖和糖醛酸含量，采用离子色谱分析测定半纤维素中的糖基组成，研究结果见表 2。由表 2 可知，玉米秸秆半纤维素中木糖含量最高，其次为阿拉伯糖、葡萄糖等，这说明聚木糖是玉米秸秆半纤维素的主链，其他单糖和糖醛酸作为侧链连接在木糖基主链上。此外，二甲基亚砜和二氧六环-三乙胺处理分离出的半纤维素样品 H_1 和 H_2 中木糖含量相对较低，分别为 75.0% 和 76.4%，阿拉伯糖含量分别为 12.7% 和 12.1%，而 4 种碱溶半纤维素样品 H_3、H_4、H_5 和 H_6 中木糖含量相对较高，分别为 80.6%、90.2%、87.7% 和 88.4%，阿拉伯糖含量比 H_1 和 H_2 低，分别为 10.9%、1.7%、4.4% 和 4.2%，导致这种含量差异性的原因是无机碱溶液能够破坏木糖基主链上的支链糖基，致使溶出的半纤维素中木糖基相对于其他糖基含量较高。半纤维素样品 H_1 和 H_2 中阿拉伯糖含量高则说明二甲基亚砜和二氧六环-三乙胺抽提出的半纤维素更好地保留了支链糖基，含有较多的支链结构。

表 2　玉米秸秆半纤维素中单糖和糖醛酸的含量

单糖	半纤维素含量/%					
	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6
阿拉伯糖	12.7	12.1	10.9	1.7	4.4	4.2
半乳糖	3.3	2.2	2.4	2.3	1.2	—
葡萄糖	4.6	3.9	3.1	2.8	4.1	5.4
木糖	75.0	76.4	80.6	90.2	87.7	88.4
甘露糖	0.4	0.9	—	—	—	—
糖醛酸	4.3	4.5	3.2	3.2	2.6	2.1

2.3　半纤维素化学结构的红外光谱分析

采用红外光谱测定半纤维素样品的化学结构和官能团组成[8-10]，图 2 是 H_1 ~ H_6 的红外光谱图。由图 2 可知，3430 cm^{-1} 处的吸收峰来自羧基和羟基中的 O—H 的伸缩振动，2925 cm^{-1} 处的吸收峰则来自烷基中的 C—H 非对称伸缩振动。半纤维素乙酰基中 C═O 伸缩振动表现在 1733 cm^{-1} 处，此特征峰仅出现在二甲基亚砜抽提的半纤维素样品中，这说明二甲基亚砜作为抽提溶剂很好地保留了完整的乙酰基，而碱溶液则与半纤维素中的乙酰基发生了反应，破坏了乙酰基。在半纤维素样品 H_3、H_4、H_5 和 H_6 中 1581 cm^{-1} 和 1410 cm^{-1} 处的吸收峰为羧基 C═O 的伸缩振动。1254 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 的弯曲振动。聚木糖的典型吸收峰表现在 1000 ~ 1170 cm^{-1} 之间的谱带，其中聚木糖的一个特征吸收峰表现在 1048 cm^{-1} 处，此吸收峰为 C—O、C—C 和 C—OH 的伸缩振动。

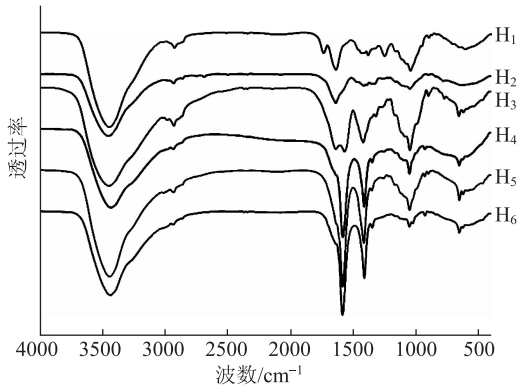


图 2　半纤维素样品 H_1、H_2、H_3、H_4、H_5 和 H_6 的 FT-IR 谱图

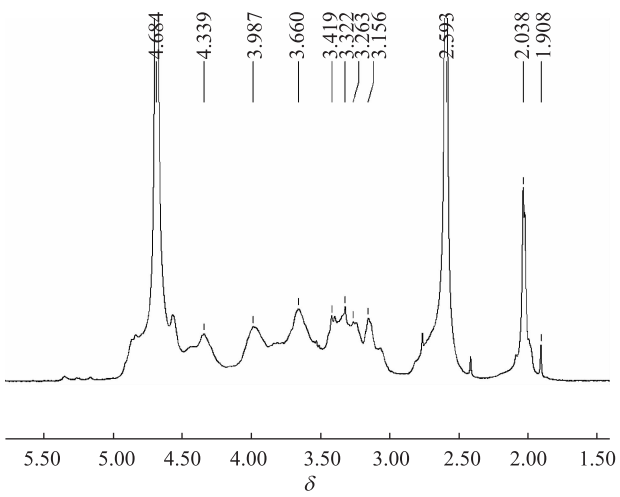
1168 cm^{-1}处微弱的吸收峰是糖基中 C—O—C 的伸缩振动，这表明存在阿拉伯糖基侧链。另外 900 cm^{-1}处的吸收峰为 C-1 基团频率振动所产生，表明半纤维素糖单元之间是以 β-糖苷键连接。

表 3 玉米秸秆半纤维素 FT-IR 谱图解析

波数/cm^{-1}	谱峰归属
3430	羧基、羟基中 O—H 的伸缩振动
2925	烷基中 C—H 伸缩振动
1733	乙酰基中 C═O 伸缩振动
1581，1410	羧基中 C═O 反对称伸缩振动和对称伸缩振动
1254	C—H 的弯曲振动
1168，1048	糖基 C—O—C 伸缩振动
900	β-糖苷键的 C_1—H 弯曲振动

2.4 半纤维素化学结构的核磁共振分析

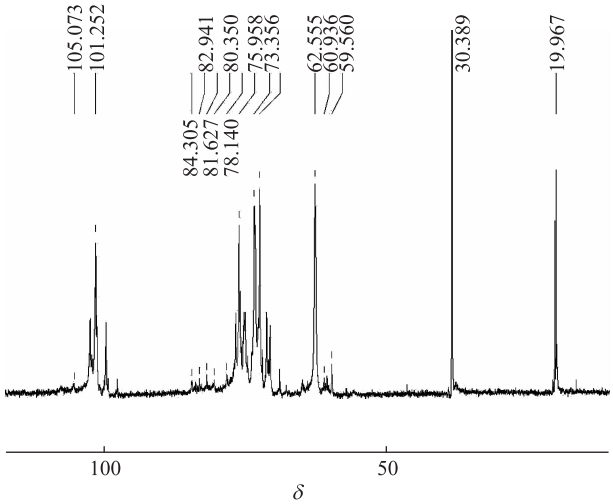
^{1}H-NMR 和^{13}C-NMR 是研究半纤维素结构的有效方法，参考相关文献对图谱进行解析[11-12]。图 3 和图 4 为有机溶剂二甲基亚砜抽提所得半纤维素样品的^{1}H-NMR 和^{13}C-NMR 谱图。根据相关文献对其信号峰进行分析[1,13]。图 3 中 δ 为 3.2 ~ 4.4 处是 β-*D*-吡喃木糖的特征信号峰，β-异头氢出现在 δ 为 4.3 处，这说明木糖单元之间的连接是 β 连接；而 δ 为 4.34、3.99、3.66、3.32、3.26 和 3.15 处分别是木糖单元中 H-1、H-5e、H-4、H-3、H-5a 以及 H-2 位的信号峰。另外出现在 δ 为 2.0 的信号峰说明二甲基亚砜抽提所得半纤维素含有乙酰基，δ 为 1.9 信号峰可能源自半纤维素中甲基和亚甲基的氢原子。δ 为 2.6 和 4.68 处较强的信号峰分别来自于残余二甲基亚砜和氘代水。



注 H_1为二甲基亚砜抽提半纤维素。

图 3 玉米秸秆半纤维素样品 H_1 的^{1}H-NMR 谱图

半纤维素样品 H_1 的^{13}C-NMR 谱图如图 4 所示。结合文献对其化学位移进行分析，δ 为 101.3、76.0、73.3、72.3 和 62.6 处较强的信号峰分别是 β-*D*-吡喃木糖的 C-1、C-4、C-3、C-2 和 C-5 位。δ 为 101.3 处的信号峰表明木糖单元以 β 糖苷键连接形成了半纤维素的主链。*L*-阿拉伯糖的信号峰在谱图中也有呈现，δ 为 105、84.3、82.9、80.4 和 61.0 处分别是 *L*-阿拉伯糖 C-1、C-4、C-3、C-2 和 C-5 位。另外 δ 为 59.6 处的信号峰为—OCH_3，来自 4-O-甲基-葡萄糖醛酸。δ 为 20.0 处是乙酰基的信号峰。由以上对半纤维素样品 H_1 核磁共振谱图分析可知，H_1 是以 *L*-阿拉伯糖基和 4-O-甲基-葡萄糖醛酸基为侧链的含有乙酰基的聚木糖半纤维素。



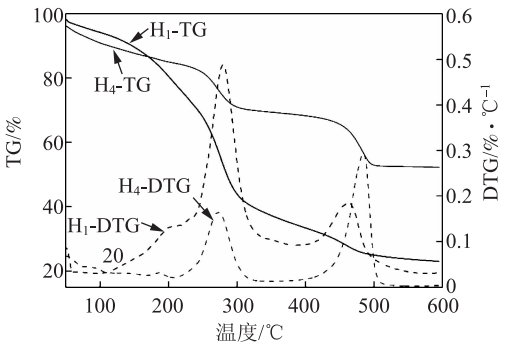
注 H_1为二甲基亚砜抽提半纤维素。

图 4 玉米秸秆半纤维素样品 H_1 的^{13}C-NMR 谱图

2.5 半纤维素热稳定性分析

采用热重分析方法研究所抽提得到的半纤维素样品的热稳定性。图 5 为二甲基亚砜和 1 mol/L KOH 抽提的半纤维素样品 H_1 和 H_4 的 TG-DTG 曲线图。由图 5 可知，不同溶剂抽提出的半纤维素的热稳定性有所差异。半纤维素的质量损失可分为三个阶段：第一阶段为 0 ~ 100℃，这个阶段主要是半纤维素中水分受热蒸发的过程，导致了半纤维素质量的损失；第二阶段为 100 ~ 400℃，此时半纤维素样品的质量剧烈下降，半纤维素样品 H_1 质量损失达到 60%，而 H_4 质量损失为 30%，半纤维素 H_1 和 H_4 降解的初始温度分别为 200℃和 240℃，这说明半纤维素 H_4 的热稳定性高于 H_1，这个阶段半纤维素质量变化的原因是半纤维素主链发生断裂，侧链发生碎片化反应；第三阶段为 400 ~ 600℃，这一阶段中半纤维素 H_4 相较于 H_1 有个较大的质量损失峰，半纤维素 H_4 的质量急剧下

降，而半纤维素 H_1 的质量仍缓慢下降，导致半纤维素质量下降的原因可能是半纤维素中有机物的氧化[14]；当温度达到 600℃时，半纤维素 H_4 仍有约 55%未降解的残渣存在，这说明 H_4 具有较高热稳定性。图 6、图 7、图 8 和图 9 分别为二氧六环-三乙胺、饱和 $Ba(OH)_2$、1 mol/L NaOH 和 3 mol/L KOH 抽提半纤维素热重谱图，在第一阶段 0 ~ 100℃，这几种半纤维素质量都有所下降，半纤维素中水分受热蒸发导致了半纤维素质量的损失；第二阶段 100 ~ 400℃，4 种半纤维素的初始降解温度都在 200℃左右；在第三阶段 400 ~ 600℃，半纤维素的质量仍在下降；在 600℃时，H_2、H_3、H_5、H_6 分别有 30%、25%、70%、50%未降解的残渣存在。综合分析，无



注　H_1、H_4分别为二甲基亚砜和1 mol/L KOH抽提半纤维素。

图 5　半纤维素样品 H_1 和 H_4 的热重谱图

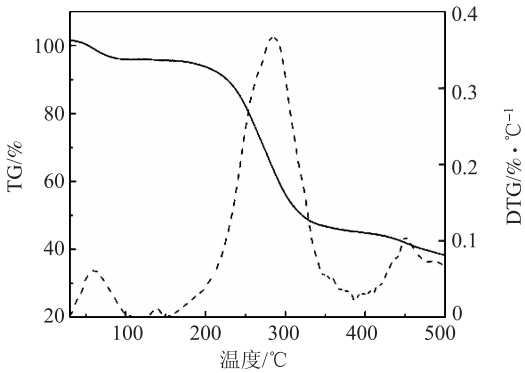


图 6　二氧六环-三乙胺抽提半纤维素热重谱图

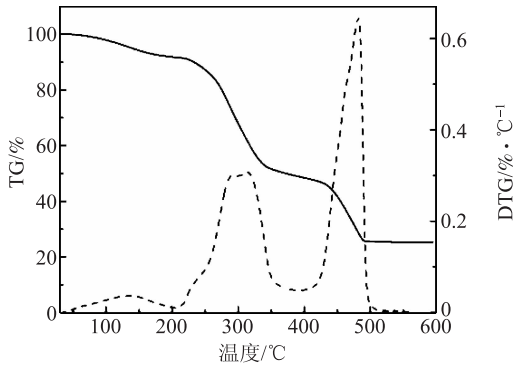


图 7　饱和 $Ba(OH)_2$抽提半纤维素热重谱图

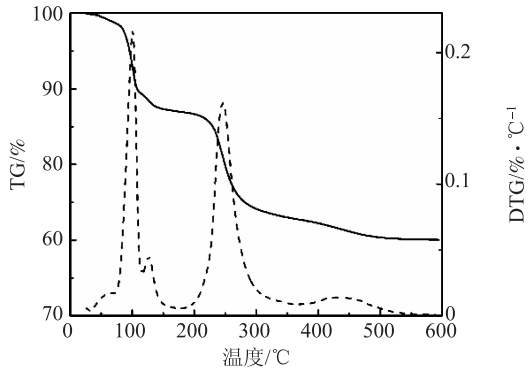


图 8　1 mol/L NaOH 抽提半纤维素热重谱图

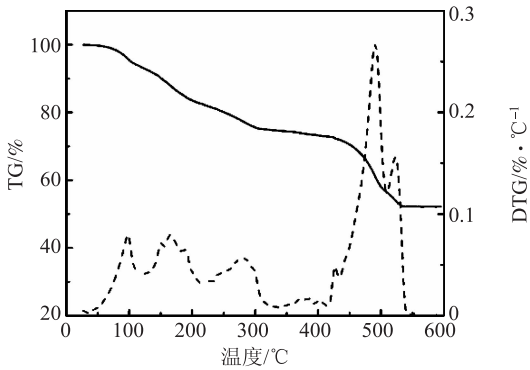


图 9　3 mol/L KOH 抽提半纤维素热重谱图

机碱抽提的半纤维素比有机溶剂抽提的半纤维素热稳定性高。

3　结　论

3.1　使用不同有机溶剂和不同浓度的碱溶液抽提或逐级处理可有效分离玉米秸秆中的半纤维素，但分离效果不同。二甲基亚砜、二氧六环-三乙胺复合体系、饱和 $Ba(OH)_2$、1 mol/L KOH、1 mol/L NaOH 和 3 mol/L KOH 可分别提取出占玉米秸秆中半纤维素总量 5.8%、0.3%、24.4%、38.6%、7.1%和 12.2%的半纤维素。

3.2　高效阴离子交换色谱（HPAEC）、傅里叶红外光谱（FT-IR）和核磁共振光谱（^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR）分析表明二甲基亚砜和二氧六环-三乙胺复合体系提取所得半纤维素富含支链，无机碱体系抽提所得半纤维素分枝度较低，二甲基亚砜抽提所得半纤维素是以 *L*-阿拉伯糖基和 4-O-甲基-葡萄糖醛酸基为侧链且含有乙酰基的聚木糖半纤维素。

3.3　热重分析（TGA）结果显示不同溶剂抽提出的半纤维素热稳定性有所差异，无机碱抽提所得半纤维素的热稳定性高于有机溶剂抽提所得半纤维素。

参　考　文　献

[1]　Sun S L, Wen J L, Ma M G, et al. Successive alkali extraction and

structural characterization of hemicelluloses from sweet sorghum stem [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2): 2224.

[2] 唐杰斌, 陈克复, 徐 峻, 等. 龙须草纤维素的分离与结构表征[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1742.

[3] 王芳芳, 陈嘉川, 杨桂花, 等. 半纤维素作为造纸助剂的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2011, 19: 72.

[4] 王 安, 毕佳捷, 李海明. 玉米秸秆酸催化预处理过程中纤维素和半纤维素变化规律研究[J]. 中国造纸, 2016, 35(4): 6.

[5] 仇银燕, 张 平, 李科林, 等. 玉米秸秆生物炭对苯胺的吸附[J]. 化工环保, 2015, 35(1): 6.

[6] 边 静. 农林生物质半纤维素分离及降解制备低聚木糖研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2013.

[7] Bergmans M E F, Beldman G, Gruppen H, et al. Optimisation of the Selective Extraction of (Glucurono) arabinoxylans from Wheat Bran: Use of Barium and Calcium Hydroxide Solution at Elevated Temperatures[J]. Journal of Cereal Science, 1996, 23: 235.

[8] Peng Y, Wu S. The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 88: 134.

[9] Peng P, She D. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 112(21): 701.

[10] Fu LianHua, Meng LingYan, Li YaYu, et al. Comparatives Study of Water-soluble and Alkali-soluble Hemicelluloses Extracted by Hydrothermal Pretreatment[J]. Paper and Biomaterials, 2017, 2(1): 1.

[11] Gabrielii I, Gatenholm P, Glasser W G, et al. Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood [J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 43(4): 367.

[12] Sun R C, Sun X F. Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 49(4): 415.

[13] Billa E, Koullas D P, Monties B, et al. Structure and composition of sweet sorghum stalk components [J]. Industrial Crops & Products, 1997, 6(3/4): 297.

[14] Devallencourt C, Saiter M, Capitaine D. Characterization of recycled celluloses thermogravimetry/Fourier transform infra-red coupling and thermogravimetry investigations[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 52: 327.

Separation and Characterization of Hemicelluloses of Corn Stalks

LI Rui YANG Gui-hua* LYU Gao-jin CHEN Jia-chuan ZHANG Lei

(*Key Lab of Pulp & Paper Science and Technology of Education Ministry of China/Shandong Province*, *Qilu University of Technology*, *Ji'nan*, *Shandong Province*, 250353)

(* E-mail: ygh@qlu.edu.cn)

Abstract: Holocellulose obtained by dewaxing and delignification of corn stalks were sequentially extracted and fractionated with different solvent systems to separate hemicelluloses. The chemical structures of the separated hemicelluloses were characterized. The results showed that the obtained hemicelluloses yields were 5.8%, 0.3%, 24.4%, 38.6%, 7.1% and 12.2% of total hemicellulose in corn stalk, respectively, after extracting sequentially by dimethyl sulfoxide, dioxane-triethylamine, saturated barium hydroxide, 1 mol/L KOH, 1 mol/L NaOH, and 3 mol/L KOH. The analysis of HPAEC, FT-IR, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR indicated that the branching degree of hemicelluloses extracted by dimethyl sulfoxide and dioxane-triethylamine was high, while that of hemicelluloses extracted by inorganic alkali system was lower. The backbone chain of the hemicelluloses extracted by dimethyl sulfoxide was *β-D*-xylose with acetyl group, and the branched chains were *L*-Arabia sugar and 4-O-methyl glucose uronic acid. TGA analysis showed that the thermal stabilities of the hemicelluloses extracted by inorganic alkali were better than that of the hemicelluloses extracted by organic solvent.

Keywords: corn stalk; hemicellulose; separation; structural characterization

(责任编辑:吴博士)

化学机械浆选择性磨浆前纤维束预处理研究

党 苗[1] 王 建[1,2,*]
（1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院，陕西西安，710021；
2. 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室，陕西西安，710021）

摘 要：对出一段高浓磨浆的化学机械浆粗浆进行筛分以得到纤维束，并采用选择性磨浆工艺对纤维束进行磨浆，研究了纤维束的预处理对化学机械浆磨浆性能及成纸性能的影响。结果表明，在选择性磨浆的基础上对纤维束进行化学预处理能够进一步降低磨浆能耗，并且能够使磨浆后纤维的完整性得到较好的保持，成纸松厚度较高。

关键词：化学机械浆；选择性磨浆；纤维束；预处理；磨浆能耗
中图分类号：TS743^{+}.3 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6842(2017)03-0007-04

化学机械浆（以下简称“化机浆”）的得率一般在80%～90%范围内，是一种兼由化学和机械两段处理使植物纤维相互分离的高得率浆种[1-3]，具有生产工艺简洁、污染负荷轻、生产成本低等优点，发展前景广阔，但化机浆的磨浆能耗居高不下成为制约其发展的主要因素之一[4-5]。有资料显示[6]，国产P-RC APMP热能消耗量为1.324 GJ/t浆，电能消耗量为1830.02 kWh/t浆，按照等价值折合，总能耗为0.656 t标煤/t浆；国产BCTMP热能消耗量为0.283 GJ/t浆，电能消耗量为2180.92 kWh/t浆，按照等价值折合，总能耗为0.738 t标煤/t浆。因此，化机浆的节能降耗成为化机浆制浆技术发展的一个热点[7]。

近年来，为了降低化机浆制备过程的能耗，许多研究人员[8-16]在磨浆前或磨浆过程中对纤维进行化学预处理、酶预处理等，以期促进纤维分离，降低磨浆能耗。王建等人[17-18]提出了化机浆选择性磨浆的新方法，即木片经过一段高浓磨浆后，利用筛选设备分离出纤维束，将所得的纤维束进行二次磨浆，然后与筛选所得的良浆混合，形成化机浆产品。选择性磨浆工艺的二段磨浆只针对一段磨浆后得到的纤维束进行，有效地降低了常规生产工艺中二段磨浆的浆量，降低了化机浆的磨浆能耗。本研究针对筛选所得纤维束的磨浆性能及所制备化机浆的成纸性能进行了研究，以期为该技术的进一步实施提供理论依据。

1 实 验

1.1 原料与设备

1.1.1 原料

出一段高浓磨浆的化机浆粗浆（采用APMP制浆工艺生产的杨木化机浆粗浆），纤维束含量42%，山东某纸厂提供。

1.1.2 仪器与设备

PFI磨浆机（DCS-041P，日本）；纤维束筛分仪（P4010.4，奥地利）；标准纤维疏解器（NO. SE003，瑞典L&W公司）；加拿大标准（CSF）游离度仪（2580-B，日本）；纸页成形器（ZQJ1-B-II，陕西科技大学机械厂）；抗张强度测定仪（SE-062，瑞典L&W公司）；厚度测定仪（DC-HJY03，四川长江造纸仪器厂）。

1.2 实验方法

1.2.1 选择性磨浆工艺制备化机浆

取一定量出一段高浓磨浆的化机浆粗浆，疏解后用纤维束筛分仪分离纤维束，筛分所得良浆静置沉降24 h后，去除上层清液，并利用200目双层网回收浆料纤维，备用；对筛分所得的纤维束进行预处理，然后利用PFI磨磨浆至一定游离度，回加至良浆中并混合均匀，制得化机浆。

1.2.2 纤维束预处理

利用0.5% NaOH或0.5% NaOH/0.5% H_2O_2对纤维束进行预处理，预处理工艺为预处理温度90℃、

收稿日期：2016-10-17
基金项目：国家自然科学基金资助项目（31370578）。
作者简介：党 苗，女，1995年生；在读硕士研究生；主要研究方向：纤维材料、造纸化学品。
*通信联系人：王 建；E-mail：zzwangjian@sust.edu.cn。

预处理时间 20 min。

1.2.3 手抄片制备及纸浆性能检测

取一定量化机浆，在白水循环条件下，利用纸页成形器抄造手抄片，前5张手抄片用于制备白水，后5张手抄片采用自然风干方法干燥，干燥后装入袋中均衡水分，然后按照国家标准测定纸浆性能。

2 结果与讨论

2.1 化机浆粗浆及其纤维束成分分析

对出一段高浓磨浆的化机浆粗浆及筛选所得的纤维束的成分进行分析，并计算纤维束各成分含量相对于粗浆各成分含量的变化情况，结果见表1。

表1 粗浆与纤维束成分分析

浆料	CSF 游离度 /mL	半纤维素 /%	综纤维素 /%	木素 /%
粗浆	710	18.5	75.5	31.5
纤维束	—	16.0	74.0	33.1
变化率/%	—	-13.5	-2.0	5.1

在机械法制浆过程中，部分木材没有完全纤维化，如果其宽度大于单根纤维则称为纤维束[19]。表1数据显示，和粗浆相比，纤维束的半纤维素含量显著降低，综纤维素含量略低，而木素含量较高。半纤维素易发生吸水润胀[20]、且易被氧化降解而溶于水中。在预处理及一段高浓磨浆过程中，木材中半纤维素含量较多的结合部位容易发生润胀，该结合部位在磨浆过程中容易分离成浆；而木片中半纤维素含量少的部位因为润胀性能较差，不易发生分离，从而形成纤维束，这是纤维束中半纤维素含量较低的原因。此外，纤维束中的纤维间结合较为紧密，这些紧密结合部分的半纤维素含量低、木素含量较高。

2.2 磨浆程度对纤维束含量的影响

对筛分所得的纤维束进行 PFI 磨磨浆，分析了磨浆程度与纤维束含量之间的关系，结果见图1。

从图1可以看出，对纤维束进行磨浆时，当纸浆 CSF 游离度为 560 mL 时，磨后浆中的纤维束含量迅速降低至5.8%，进一步降低磨后浆的 CSF 游离度至 215 mL，磨后浆中的纤维束含量降低至0.3%，继续降低磨后浆 CSF 游离度，纤维束含量没有明显变化。这是由于，磨浆前期纤维束含量高，PFI 磨浆机对纤维束的磨浆作用及纤维束与纤维束相互间的摩擦挤压作用使大量纤维束解离，所以能够显著降低磨后浆中的纤维束含量；随着纤维束含量的降低，磨浆难以单独作用到纤维束，从而不利于纤维束的解离。

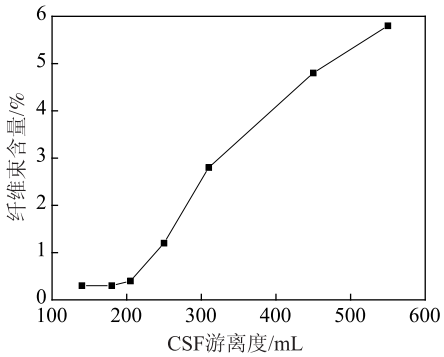


图1 磨浆程度对纤维束含量的影响

2.3 纤维束预处理对磨浆能耗的影响

对0.5% NaOH 或0.5% NaOH/0.5% H_2O_2 预处理后的纤维束进行磨浆，研究了预处理工艺对磨浆能耗的影响，结果见图2。

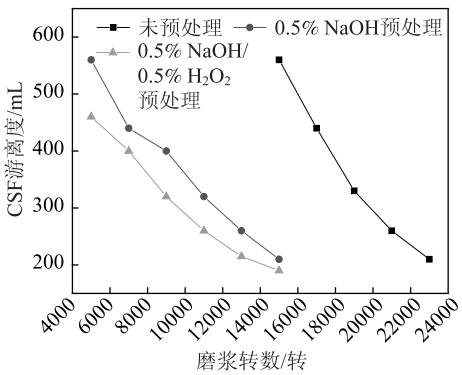


图2 不同纤维束在不同磨浆转数下的游离度变化

从图2可知，当浆料 CSF 游离度为 160 mL 时，未预处理纤维束、经0.5% NaOH 预处理及经0.5% NaOH/0.5% H_2O_2 预处理后的纤维束所需的磨浆转数分别为23000、13000和11000转，表明预处理后，纤维束的磨浆能耗显著降低。这是由于对纤维束进行有效的预处理，能够使纤维束润胀软化，与未预处理纤维束相比，软化后的纤维束在磨浆过程中更易发生分离，从而降低了磨浆能耗。与单独使用 NaOH 进行预处理相比，NaOH 和 H_2O_2 的协同作用更易使纤维束发生润胀软化，从而更有效地降低磨浆能耗。

2.4 纸浆性能的检测

为了研究选择性磨浆工艺所制备化机浆的性能，利用 PFI 磨将出一段高浓磨浆的粗浆磨浆至 CSF 游离度为425 mL，筛除纤维束后得到传统化机浆，并与采用选择性磨浆工艺所制备 CSF 游离度为425 mL 的化机浆进行对比，结果见表2。

表 2　不同工艺制得化机浆的成纸性能

化机浆种类	纤维束预处理方式	松厚度 /$cm^3 \cdot g^{-1}$	抗张指数 /$N \cdot m \cdot g^{-1}$
传统化机浆	—	3.4	14.6
选择性磨浆化机浆	未预处理	3.8	12.4
	NaOH 预处理	4.2	12.1
	$NaOH/H_2O_2$ 预处理	4.3	12.3

由表 2 可知，与传统化机浆相比，选择性磨浆工艺所制备的化机浆成纸松厚度均较高。这是由于，出一段高浓磨浆的粗浆中已含有约 58% 的纤维，采用化机浆选择性磨浆工艺时，这部分纤维将直接作为良浆，从而避免了二次磨浆对其纤维细胞壁的破坏作用，较好地保持了纤维的完整性，成纸时，这部分纤维将形成较为疏松的纤维网络结构，因此，成纸松厚度较高。而采用传统的工艺制备化机浆时，二段磨浆是对一段磨浆后的全部原料进行磨浆，磨浆的作用对象包含良浆及纤维束；磨浆分散纤维束的过程中，不可避免地将对良浆的纤维细胞壁产生一定的破坏作用，不利于保持纤维的完整性，从而使传统化机浆成纸松厚度较低。纤维完整性的降低，导致成纸松厚度降低，使纤维间结合更加致密，因此成纸抗张强度较高。采用选择性磨浆工艺时，将未预处理的纤维束磨浆至相同游离度时的磨浆能耗较预处理后的纤维束高，高的磨浆程度容易破坏纤维完整性，从而降低成纸松厚度。而纤维束的预处理有利于纤维束间结合的松动（木素软化），从而降低磨浆能耗，同时也有利于保持纤维的完整性，因而成纸松厚度较高。与纤维束未预处理相比，纤维束预处理所得到的化机浆成纸强度基本不变，这是由于纤维束预处理所采用的两种化学条件较弱，对纸浆中细小组分含量的影响较小，因此，纸张成形过程所受影响较小，纸张强度基本保持不变。

3　结　论

对出一段高浓磨浆的化学机械浆（以下简称“化机浆”）粗浆进行筛分以得到纤维束，并采用选择性磨浆工艺对纤维束进行磨浆，研究了纤维束的预处理对化机浆磨浆性能及成纸性能的影响。

3.1　在选择性磨浆过程中，磨浆程度越高，能耗越大，纤维束含量越低。在相同磨浆转数下，与未处理纤维束相比，化学预处理后纤维束的磨后浆的游离度较低，表明在选择性磨浆的基础上对纤维束进行预处理能够进一步降低磨浆能耗，是一种行之有效的节能降耗方法。

3.2　浆料游离度相同时，与传统化机浆相比，选择性磨浆化机浆的成纸强度有所降低，但成纸松厚度较高。与未预处理纤维束相比，纤维束预处理后进行选择性磨浆所制备的化机浆成纸松厚度较高，且强度基本不变。

参　考　文　献

[1]　洪露露，刘文波．典型高得率化学机械浆论述[J]．华东纸业，2009，40(4)：4.

[2]　刘彦成．化机浆的应用和发展趋势[J]．中国造纸学报，2011，26(1)：60.

[3]　周亚军，张栋基，李甘霖．漂白高得率化学机械浆综述[J]．中国造纸，2005，24(5)：51.

[4]　沈葵忠，房桂干，刘明山，等．降低磨浆能耗的杨木化机浆制浆技术[J]．中国造纸，2002，21(3)：32.

[5]　Liu J．Refining Energy Reduction and Pulp Characteristic Modification of Alkaline Peroxide Mechanical Pulp（APMP）through Enzyme Application[J]．World Pulp & Paper，2011，8(5)：19.

[6]　刘秉钺．我国造纸工业能耗的发展变化与现状分析[J]．中国造纸，2010，29(10)：64.

[7]　林文耀．我国化学热磨机械浆的生产发展情况[J]．纸和造纸，2012，31(11)：73.

[8]　Lecourt M，Meyer V，Sigoillot J C，et al．Energy reduction of refining by cellulases[J]．Holzforschung，2010，64(64)：441.

[9]　Beatson R R，Chang X F．Process for reducing specific energy demand during refining of thermomechanical and chemi-thermomechanical pulp ;US，US8673113[P]．2014.

[10]　Pratima B，Mishra S P，Mishra O P，et al．Use of Enzymes for Reduction in Ref ining Energy-Laboratory Studies[J]．World Pulp & Paper，2006，5(11)：2.

[11]　郑　睿．利用生物酶降低磨浆能耗[J]．造纸化学品，2008，20(2)：55.

[12]　刘俊华，张美云，罗　清，等．生物酶预处理对高得率浆纸张性能和磨浆能耗的影响研究[J]．造纸科学与技术，2012(1)：13.

[13]　张升友，陈夫山，冯文英，等．纤维素酶预处理对化机浆磨浆及纤维形态的影响[J]．造纸科学与技术，2010，29(5)：45.

[14]　张升友，陈夫山，王高升，等．纤维素酶预处理降低高得率浆磨浆能耗的研究[J]．中国造纸学报，2009，24(1)：20.

[15]　Richard J Kerekes．Quantifying the Pulp Refining Process[J]．Paper and Biomaterials，2016，1(1)：38.

[16]　葛培锦，赵　建，陈嘉川，等．麦草碱法化学机械浆纤维特性研究[J]．中国造纸学报，2005，20(2)：31.

[17]　王　建，刘　羚，齐书田，等．化机浆选择性磨浆新方法：中国，ZL201310153542.8[P]．2013.

[18]　张美云，齐书田，王　建，等．选择性磨浆对杨木 P-RC APMP 制浆过程的优化[J]．中国造纸，2014，33(2)：1.

[19]　晓　米．机械浆中纤维束含量的测定[J]．国际造纸，2005，24(5)：28.

[20]　陈洪雷，黄　峰，杨桂花，等．草木半纤维素的研究进展[J]．林产化学与工业，2008，28(1)：119.

Fiber Bundles Pretreatment before the Selectively Refining of Chemimechanical Pulp

DANG Miao[1] WANG Jian[1,2,*]

(1. *College of Bioresources Chemical and Materials Engineering*, *Shaanxi University of Science & Technology*, *Xi'an*, *Shaanxi Province*, 710021; 2. *Shaanxi Key Lab on Paper Technology & Specialty Papers*, *Xi'an*, *Shaanxi Province*, 710021)

(* E-mail: zzwangjian@ sust. edu. cn)

Abstract: Fiber bundles were fractionated out of the chemimechanical pulps which came from the first refining stage, and refined with the selectively refining process. This paper studied the effect of fiber bundles pretreatment on refining performance and the resultant paper properties of the prepared chemimechanical pulp. The results showed that the pretreatment of fiber bundles could further reduce the refining energy. Besides, the pulp could maintain more intact fibers after refining, and the resultant paper could have better bulk property.

Keywords: chemimechanical pulps; selectively refining; fiber bundles pretreatment; paper properties

(责任编辑:陈丽卿)

马尾松磨木木素在硫酸盐法蒸煮过程中的降解及缩合

杨志勇
（潍坊科技学院，山东寿光，262700）

摘　要：在聚葡萄糖甘露糖存在的条件下，利用硫酸盐法蒸煮马尾松磨木木素（MWL），并采用离心分离、酸析沉淀木素等方法将蒸煮后的产物分级，然后用傅里叶变换红外光谱（FT-IR）分析仪和^{13}C-核磁共振波谱（^{13}C-NMR）对分级后的组分进行分析。结果表明，硫酸盐法蒸煮过程中，在亲核试剂 OH^-、HS^- 的进攻下，木素大分子结构单元之间的 α-烷基芳基醚键、β-O-4 型连接键很容易发生断裂而生成许多小分子木素；另外，酸不溶物中有新的木素-碳水化合物复合体（LCC）结构单元形成，这种新形成的 LCC 结构单元主要是由 β-O-4 型木素结构单元与聚葡萄糖甘露糖形成的以苯甲醚键连接的 LCC 结构单元以及由 5-5 缩合型木素结构单元与木糖形成的以苯甲醚键连接的 LCC 结构单元，并且这种新形成的 LCC 结构单元对碱非常稳定。而缩合型木素结构单元（β-β、β-5、β-1、5-5 木素结构单元）在硫酸盐法蒸煮过程中非常稳定，很难发生降解。

关键词：马尾松；磨木木素；聚葡萄糖甘露糖；硫酸盐法蒸煮；苯甲醚键型；木素-碳水化合物复合体
中图分类号：TS711　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-6842(2017)03-0011-05

在前期的研究中[1]，笔者利用酚型木素模型物作为蒸煮对象，模拟硫酸盐法蒸煮过程，探讨了在半纤维素（聚葡萄糖甘露糖）存在的条件下酚型β-O-4 型木素模型物的变化情况，得出了在硫酸盐法蒸煮过程中有新的苯甲醚键型木素-碳水化合物复合体（LCC）结构单元形成的结论。然而这是从小分子木素模型物上得出的结论。事实上，木素模型物的反应性能与真实的大分子木素有一定差别，为较真实地考察蒸煮过程中 LCC 结构单元的形成，需以包括磨木木素在内的原木素为蒸煮对象，这样才能在较真实的情况下探讨 LCC 的形成情况，从而为 LCC 在蒸煮过程中的形成和降解行为提供更有力的依据。

马尾松（*Pinus massoniana Lamb*）是针叶木中非常有代表性的速生树种，是十分优良的造纸用材。本实验以马尾松磨木木素（MWL）为原料，在聚葡萄糖甘露糖存在的条件下，采用硫酸盐法蒸煮（KP）对其进行降解，并采用傅里叶变换红外光谱（FT-IR）分析仪和^{13}C-核磁共振波谱（^{13}C-NMR）对降解产物进行分析，解析了马尾松 MWL 在硫酸盐法蒸煮过程中的结构变化，探讨了 LCC 在硫酸盐法蒸煮过程中的变化情况。

1　实　验

1.1　原料

6 年生马尾松，取自广州某造纸厂，剥皮后用削片机削片，削片尺寸为：长度 25 ~ 30 mm，宽度 20 mm，厚度约 3 mm。风干后，置于密封袋中平衡水分，然后将木片劈成小木杆，取均匀试样约 500 g，置于粉碎机中磨碎并过筛，取 40 ~ 60 目的木粉，备用。

1.2　MWL 的制备

将 28.7 g 经苯-醇抽提和热水抽提的马尾松绝干木粉放入水冷式不锈钢振动球磨机中磨 72 h，然后用二氧六环水溶液（V(二氧六环)∶V(水)＝96∶4）抽提后，采用 Björkman 的改进方法进行提纯[2-3]，得到马尾松 MWL，得率为 10.7%（对绝干木粉）。

1.3　MWL 的硫酸盐法蒸煮实验

将 400 mg 马尾松 MWL、400 mg 聚葡萄糖甘露糖添加到 12 mL 的不锈钢反应釜中，其中，活性碱用量 18%（以 Na_2O 计），硫化度 25%，液比 1∶4，并在油浴中以 10℃/5 min 的速度加热到 160℃，在 160℃保温 1 h，然后取出反应釜放置冷却，按图 1 的方法对反应产物进行分级，得到碱不溶物和酸不溶物。

收稿日期：2016-08-31
基金项目：国家自然科学基金项目（31370574）；山东省高等学校科技计划项目（J15LC60）；潍坊市科学技术发展计划（2016GX064）。
作者简介：杨志勇，男，1978 年生；硕士，讲师；主要研究方向：植物资源化学和造纸湿部化学。
E-mail：ppyzhy@163.com

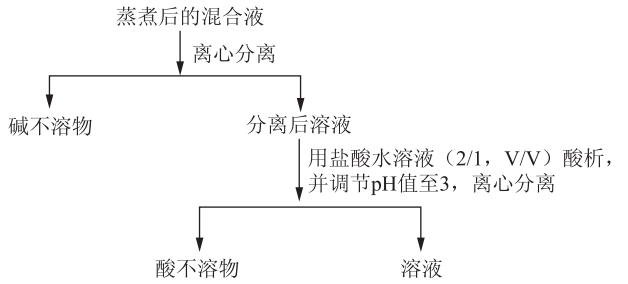


图 1　硫酸盐法蒸煮产物的分离

1.4　检测方法

1.4.1　FT-IR 分析

样品经 KBr 压片后在 Bruker Tensor 27 型 FT-IR 光谱仪上进行红外光谱分析。

1.4.2　^{13}C-NMR 分析

将样品溶于二甲基亚砜-d6（DMSO-d_6）中，用 ϕ5 mm 的试样管在 BRUKER advance-600 核磁共振仪上进行^{13}C-NMR分析。

2　结果与讨论

将马尾松 MWL 和聚葡萄糖甘露糖经硫酸盐法蒸煮以后所得的产物分级得到碱不溶物和酸不溶物，其中碱不溶物约 8 mg，酸不溶物约 266 mg，可见大部分木素存在于酸不溶物中。笔者在前期研究缩合型木素模型物和 β-O-4 型木素模型物的过程中发现[1,4]：硫酸盐法蒸煮以后的碱不溶物中不存在新形成的 LCC 结构单元，所以本实验仅对酸不溶物进行分析。

2.1　酸不溶物的 FT-IR 谱图分析

马尾松 MWL 及酸不溶物的红外光谱图如图 2 所示，其谱图解析见表 1[5-6]。由图 2 和表 1 可知，酸不溶物中 1364.06 cm^{-1} 处的吸收峰是由纤维素和半纤维素的 C—H 弯曲振动引起的，表明酸不溶物中存在碳水化合物。而马尾松 MWL 在 1364.06 cm^{-1} 处不存在这种特征吸收峰，表明酸不溶物中的碳水化合物是在硫酸盐法蒸煮过程中产生的。

2.2　酸不溶物的^{13}C-NMR 分析

马尾松 MWL 的^{13}C-NMR 谱图如图 3 所示，其信号归属见表 2[6-10]。由表 2 可知，马尾松 MWL 主要为 G 型木素，另外还含有少量 S 型和 H 型木素。图 3 中 δ = 194.2 处的吸收峰表明马尾松 MWL 中含有肉桂醛和松柏醛；δ = 172.2 处的吸收峰表明马尾松 MWL 中含有肉桂酸、苯甲酸和苯乙烯酸；δ = 163.2 和 162.1 处的吸收峰表明马尾松 MWL 中存在着各种芳香酸，例如紫丁香酸、香草酸和对香豆酸等；δ = 167.3 处的吸收峰为对香豆酸的非酯化羰基的信号，表明马尾松 MWL 中的对香豆酸有相当部分是通过醚键、碳碳键连接在木素芳香核上。

酸不溶物的^{13}C-NMR 谱图如图 4 所示，其信号归属见表 2[6-10]。比较马尾松 MWL 及酸不溶物的^{13}C-NMR谱图可知，图 3 中 δ = 172.2（No. 3）、135.0（No. 13）、75.6（No. 28）处的吸收峰在图 4 中几乎完全消失，这说明肉桂酸、苯甲酸、苯乙烯酸和 β-芳

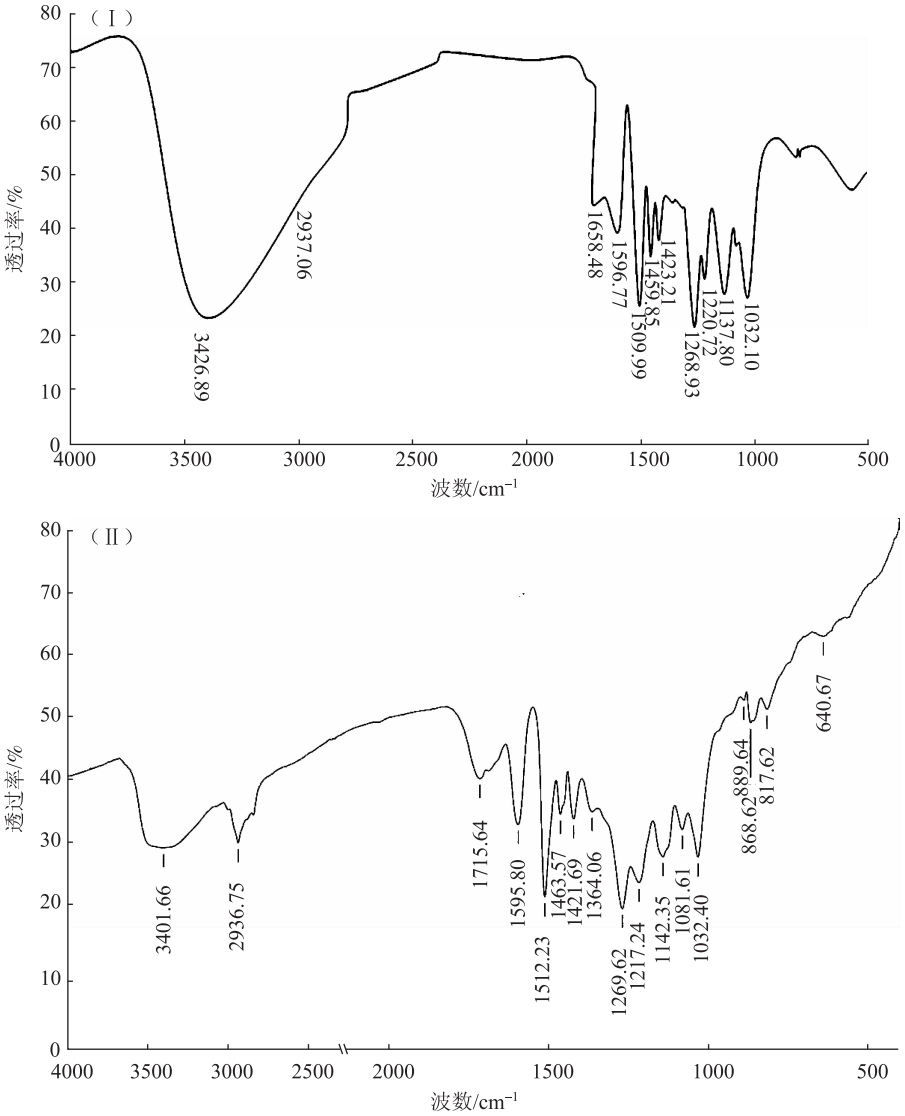


图 2　马尾松 MWL（Ⅰ）及酸不溶物（Ⅱ）的 FT-IR 谱图

表 1　马尾松 MWL 及酸不溶物的 FT-IR 谱图数据比较表

波数/cm^{-1}		基团说明
MWL	酸不溶物	
3426.89	3401.66	O—H 伸缩振动
2937.06	2936.75	甲基、亚甲基和次甲基中的 C—H 伸缩振动
	1715.64	C═O 伸缩振动，非共轭酮、羰基化合物和酯基的特征
1658.48		共轭羰基伸缩
1596.77	1595.80	苯环的碳骨架振动（木素）
1509.99	1512.23	苯环的碳骨架振动（木素）
1459.85	1463.57	苯环的碳骨架振动（木素）、C—H 弯曲振动（木素、聚糖中的 CH_2）
1423.21	1421.69	CH_2 剪式振动（纤维素）、CH_2 弯曲振动（木素）
	1364.06	C—H 弯曲振动（纤维素和半纤维素）
1268.93	1269.62	愈创木基环与酰氧键 CO—O 伸缩振动
1220.72	1217.24	木素酚羟基 C—O 伸缩、O—H 面内弯曲振动（纤维素和半纤维素）
1137.80	1142.35	C—H 芳香族面内弯曲振动，愈创木基环的特征
1085.73	1081.61	仲醇和脂肪族醚的 C—O 振动
1032.10	1032.40	C—O 伸缩振动（纤维素、半纤维素和木素）

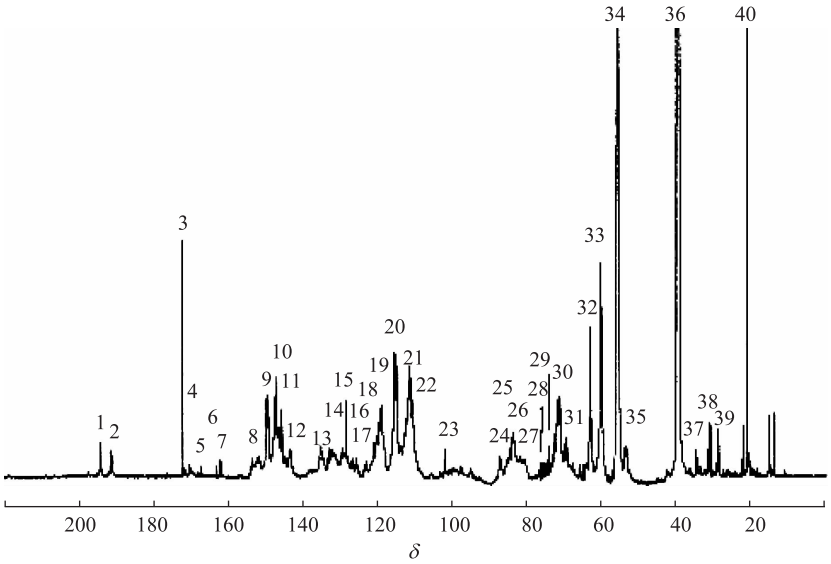


图 3　马尾松 MWL 的 ^{13}C-NMR 谱图

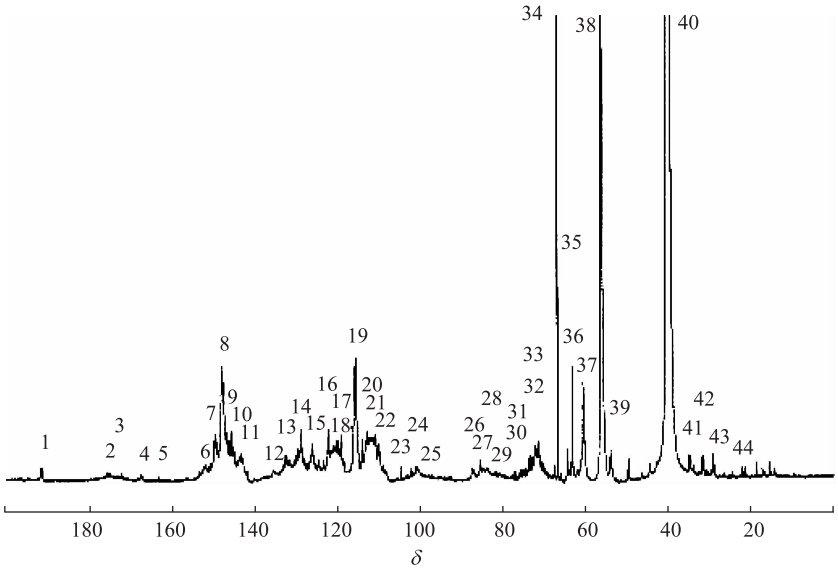


图 4　酸不溶物的 ^{13}C-NMR 谱图

基醚在硫酸盐法蒸煮过程中非常容易发生降解；图 3 中 $\delta = 83.5$（No. 26）处的吸收峰表明马尾松 MWL 中含有大量的α-烷基芳基醚键[6]（参考表 2），而图 4 中该信号峰大幅度减弱，表明木素结构单元的 α-烷基芳基醚键结构在硫酸盐法蒸煮过程中很容易发生降解；图 3 中 $\delta = 81.3$（No. 27）处的吸收峰为木素通过苯甲醚键和糖类单元相连接产生的信号峰，这和先前对裸子植物和单子叶植物分离木素的研究结果吻合[11-12]，经过硫酸盐法蒸煮以后，该信号峰（$\delta = 81.6$，No. 27）减弱（见图 4），表明木素和碳水化合物之间的醚键连接在硫酸盐法蒸煮过程中发生了断裂，但断裂并不完全，这与 Taneda 等人的研究结果一致[13]。另外，β-O-4 型木素结构单元也可能与聚葡萄糖甘露糖形成了新的苯甲醚键型 LCC 结构单元；图 3 中 $\delta = 87.0$（No. 24）、$\delta = 71.8$ 或 71.2（No. 30）处的信号峰分别来自于β-O-4 中的 C_β 和 C_α，经硫酸盐法蒸煮后，这些信号峰减弱，说明大量β-O-4 型木素结构单元发生了降解；以上数据表明，在亲核试剂 OH^-、HS^-的进攻下，木素大分子结构单元之间的 α-烷基芳基醚键、β-O-4 型连接键很容易发生断裂而生成许多小分子木素；由图 4 可见，在 $\delta = 66.5$（No. 34）处出现了比较强烈的信号峰，其主要来自于 α,β-甘露糖 C_4，由此可以确定，酸不溶物内存在着大量的糖类物质。图 3 中，$\delta = 163.2$（No. 6）、151.6（No. 8）、143.1（No. 12）、132.7（No. 14）、69.8（No. 31）、53.0（No. 35）处有来自于缩合型木素结构（β-β、β-5、β-1、5-5）的信号峰，经硫酸盐法蒸煮后，这些信号峰强度变化不大，说明这些缩合型木素结构单元在硫酸盐法蒸煮过程中很难发生降解。另外，图 4 中 $\delta = 63.0$（No. 36）处的信号峰来自于由 5-5 缩合型木素结构单元与木糖形成的新苯甲醚键型 LCC 结构单元上的 C_α[4]。

表 2 马尾松 MWL 及酸不溶物的 ^{13}C-NMR 谱图解析

编号		化学位移		化学位移归属说明
MWL	酸不溶物	MWL	酸不溶物	
1		194.2		β-O-4 中的 α-CO，肉桂醛中的 α-C═O 和 γ-CHO，松柏醛中的 γ-CHO
2	1	191.2	191.4	α-CHO
	2		175.4	未知
3	3	172.2	172.2	酰基、肉桂酸、苯甲酸、苯乙烯酸的—COO—
4		170.4		仲乙酰氧基—CO（即原伯醇羟基）
5	4	167.3	167.5	对香豆酸的非酯化羰基
6	5	163.2	163.1	—COO，β-β 中的 C_4，β-5 中的 C_5
7		162.1		—COO
8	6	151.6	151.9	紫丁香基中的 C_3 和 C_5，5-5 结构中的 C_4/C_4，乙酰化或醚化的愈创木基 C_3，肉桂醛中的 C_α
9	7	149.8 149.4	149.4	5-5 结构中的 C_3/C_3，醚化的愈创木基 C_3
10	8	147.4	147.7	紫丁香基 C_3/C_5，愈创木基 C_3/C_4
	9		146.7	肉桂酸 C_α，非醚化愈创木基 C_4
11	10	145.6	145.6	愈创木基 C_4，香豆满中的 C_4，二芳醚中的 C_3
12	11	143.1	143.4	醚化的 5-5 结构中的 C_4/C_4
13	12	135.0	134.8	乙酰化愈创木基 C_1（α-OAc）（具有 β-芳基醚），紫丁香基 C_4
14	13	132.7	132.4	醚化愈创木基 C_1（α-OR），醚化愈创木基 C_1（α-OAc），5-5 结构中的 C_5
15	14	128.5	128.5	肉桂醛中的 C_β，β-5 中的 C_1
16	15	126.8	126.0	带有 α-CO 的醚化愈创木基 C_6
17	16	122.1	122.0	乙酰化愈创木基 C_5，肉桂醇中的 C_β
18	17	120.6	120.5	β-芳基醚中的愈创木基 C_6（α-OAc），醚化的 β-芳基醚（赤）C_5
19	18	119.2	118.7	愈创木基 C_6（α-OR），醚化的 β-芳基醚（苏）C_5（α-OAc），4-O-5 二芳醚中的 C_5
20	19	115.2	115.7	愈创木基 C_5
21	20	112.6	112.8	愈创木基 C_2（α-OAc），肉桂醛中的 C_2
22	21	111.4	111.6	愈创木基 C_2（α-OR）
	22	110.7	未知	
23	23	104.2	104.4	未醚化的紫丁香基 C_2 和 C_6，与糖单元有缩醛键连接的 C_α
	24		102.0	葡萄糖上 C_1，甘露糖上 C_1
	25		100.8	甘露糖上 C_1
24	26	87.0	87.0	苯基香豆满中的 C_α，β-5 中的 C_α，β-O-4 结构中的 C_β
25	27	84.9	85.0	β-O-4 结构中的 C_β，β-β 中的 C_α，松脂醇中的 C_α，—CH—O
26	28	83.5	83.6	与碳水化合物 α-醚键连接的 C_α，β-芳基醚中的 C_β，醚化的 C_α（β-O-4）
27	29	81.3	81.6	与碳水化合物有苯甲醚键连接的 C_α/C_β，带 α-CO 的 β-O-4 结构中的 C_β，β-O-4 结构与聚葡萄糖甘露糖新形成的 LCC 结构上的 C_α
28	30	75.6	75.2	β-O-4（赤）单元的 C_α，葡萄糖上的 $C_2/C_3/C_5$，甘露糖上的 C_4
29	31	73.4	73.4	β-β（二苄基四氢呋喃）中的 C_γ，β-O-4 中的 C_α，葡萄糖上的 C_3，甘露糖上的 C_5
30	32	71.8 71.2	72.1 71.7 71.2	β-O-4 中的 C_α
31	33	69.8	69.9	β-β 中的 C_α，5-5 中的 C_α，—CH(OAc)—
	34		66.5	α,β-甘露糖 C_4，苯基香豆满和肉桂醇中的 C_γ
	35		64.4	β-1 和 α、β-双-O-4 中的 C_γ
32	36	62.9	63.0	C_α/C_β（β-1），肉桂醇 C_γ，C_γ（β-5，β-1，β-β，β-O-4），5-5 结构与木糖形成的新 LCC 结构上的 C_α
33	37	60.4	60.4	葡萄糖上的 C_6，—CH_2OAC
34	38	55.7	55.8	—OCH_3，松脂醇中的 C_β
35	39	53.0	53.8	β-β、β-5、5-5 结构中的 C_β
36	40	39.6	39.6	溶剂峰
37	41	34.6	34.8	C_α(Ar—CH_2—CH_2—CH_2OH)
38	42	31.3	31.5	未知
39	43	29.0	29.2	愈创木基单元侧链的 α-亚甲基
40	44	21.2	21.2	—CH_3（乙酰基）

3 结　论

3.1　在聚葡萄糖甘露糖存在的条件下，采用硫酸盐法蒸煮马尾松磨木木素（MWL），在亲核试剂 OH^-、HS^- 的进攻下，木素大分子结构单元之间的 α-烷基芳基醚键和 β-O-4 型连接键很容易发生断裂而生成许多小分子木素；另外，蒸煮液中有新的木素-碳水化合物复合体（LCC）结构单元形成，这种新形成的 LCC 结构单元主要是由 β-O-4 型木素结构与聚葡萄糖甘露糖形成的以苯甲醚键连接的 LCC 结构单元以及 5-5 缩合型木素结构与木糖形成的以苯甲醚键连接的 LCC 结构单元。

3.2　缩合型木素结构单元（β-β、β-5、β-1、5-5 木素结构单元）在硫酸盐法蒸煮过程中非常稳定，很难发生降解。

参　考　文　献

[1] 周　燕，杨志勇，谢益民. 硫酸盐法蒸煮酚型木素模型物过程中 LCC 的形成[J]. 造纸科学与技术，2015，30(3)：10.

[2] Anders Björkman. Studies on Finely Divided Wood. Part 1. Extraction of Lignin with Neutral Solvent[J]. Svensk Papperstidning，1956，59：477.

[3] Anders Björkman. Studies on Finely Divided Wood. Part 3. Extraction of Lignin-carbohydrate Complexes with Neutral Solvent[J]. Svensk Papperstding，1957，60：243.

[4] 周　燕，谢益民，甘定能，等. 缩合型木素模型物的合成及 LCC 的变化情况[J]. 中国造纸学报，2006，21(1)：5.

[5] 李　坚. 木材波谱学[M]. 北京：科学出版社，2003.

[6] 中野准三. 木质素的化学[M]. 高　洁，鲍　禾，李中正，译. 北京：轻工业出版社，1988.

[7] 周　燕，谢益民，甘定能，等. 蓝花楹磨木木素在硫酸盐法蒸煮过程中的降解及与多糖的缩合[J]. 中国造纸学报，2006，21(2)：10.

[8] 陈家翔，余家鸾. 植物纤维化学结构的研究方法[M]. 广州：华南理工大学出版社，1989.

[9] 顾瑞军. 木素和木素-碳水化合物复合体的化学结构及形成机理[D]. 广州：华南理工大学，2002.

[10] 杨海涛. ^{13}C 同位素示踪法研究木素与 LCC 的化学结构及形成机理[D]. 广州：华南理工大学，2004.

[11] Xie Yimin，Terashima Noritsugu. Selective ^{13}C-Enrichment of Side Chain Carbons of Rice Stalk Lignin Traced by ^{13}C Nuclear Magnetic Reasonance[J]. Mokuzai Gakkaishi，1993，39(1)：91.

[12] Miyata S，Tokimatsu T，Umezawa T，et al. The Degradation of β-O-4 Type Lignin Carbohydrate Complex（LCC）Model Compounds by Lignin Peroxides[J]. Wood Research，1997(84)：22.

[13] Taneda H，Nakano J，Hosoya S，et al. Stability of α-Ether Type Model Compounds During Chemical Pulping Processes[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology，1987，7(4)：485.

Degradation and Condensation of MWL from *Pinus massoniana Lamb* during Kraft Cooking

YANG Zhi-yong

(*Weifang University of Science & Technology*，*Shouguang*，*Shandong Province*，262700)

(E-mail：ppyzhy@163.com)

Abstract：In order to research the changes of LCC structures，MWL from *Pinus massoniana Lamb* was cooked with kraft method in existence of glucomannan. The products from kraft cooking were classified into two fractions by centrifugal separation and acidfying precipitation. Techniques of FT-IR and ^{13}C-NMR were applied to determine the fractions and to identify the newly formed LCC structures. The results showed that the lignin linkages，especially α-aryl ether linkages and β-aryl ether linkages were easy to be cleaved under the attack of OH^- and HS^- in kraft cooking. New LCC structure was found in acid insoluble residue which was formed during the cleaving of lignin linkages，the newly formed LCC was stable in alkali solution and existed with the type of benzyl ether linkage. When MWL from *Pinus massoniana Lamb* was cooked with kraft method in existence of glucomannan，the newly formed LCC came from β-O-4 lignin structure and glucomannan or 5-5 lignin structure and xylose. The condensed type lignin structures such as β-β，β-5，β-1，5-5，were stable and difficult to be degraded by kraft cooking.

Keywords：*Pinus massoniana Lamb*；MWL；glucomannan；kraft cooking；benzyl ether linkage；LCC

（责任编辑：陈丽卿）

竹浆粕制备工艺条件的探讨

彭 成[1] 杨 玲[2,*] 杨忠奎[3] 李文俊[2] 刘一山[2] 于成龙[2]
张 豪[2] 刘泽覃[2] 王 尧[2] 王云凤[2] 肖 林[2] 张克钟[2]
（1. 四川永丰浆纸股份有限公司，四川乐山，614500；2. 四川理工学院，四川自贡，643000；
3. 四川银鸽竹浆纸业有限公司，四川泸州，646300）

摘 要：以混合竹片为原料，采用预水解-碱液中和-硫酸盐法（KP）蒸煮-ECF 漂白的工艺制备竹浆粕。通过改变预水解段的最高温度、碱液中和段的用碱量以及 KP 段的用碱量和蒸煮最高温度，分析不同条件成浆的性能指标，得到不同用途竹浆粕的制备工艺条件。结果显示，当预水解最高温度 165℃、中和段用碱量 8% ~10%（以 Na_2O 计）、KP 段最高温度和用碱量分别为 165℃和 6% 时，经 $OD_0E_PD_1A$ 漂白得到的漂白竹浆粕的性能指标最佳。其中，当预水解最高温度和 KP 段的蒸煮最高温度均为 145℃时，蒸煮后浆料得率比预水解最高温度 165℃、KP 蒸煮最高温度 145℃的浆料得率高 6% ~7%；也比预水解最高温度和蒸煮最高温度均为 165℃时的浆料得率高 8% ~10%。当 KP 段用碱量分别为 6% ~8% 和 10% ~12% 时，漂白后的竹浆粕可用来制备醋酸纤维和黏胶纤维。

关键词：竹浆粕；预水解；中和；硫酸盐法蒸煮
中图分类号：TS749+.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-6842(2017)03-0016-05

我国是全球最大的纺织品及原料生产国[1-2]，近年来由于城市化的发展、人们生活水平的提高、消费观念的转变以及健康环保意识的加强，对溶解浆品种的需求也不断增加。其中不仅对黏胶纤维（如莫代尔纤维、富强纤维等）需求加大，而且对醋酸纤维、纤维素醚等高端溶解浆的产品需求也日益剧增。目前化学溶解浆的制备原料主要是木材和棉短绒[3-5]。而我国木材和棉短绒受种植面积、生长周期、生态平衡以及成本等因素的约束导致产量有限，现有的木材溶解浆多以进口为主。据中国造纸协会发布的中国造纸工业年度报告，2013—2015 年我国溶解浆进口量分别为 180 万 t、209 万 t 及 227 万 t，进口量连年增长，这与下游黏胶纤维、醋酸纤维等产能扩张速度较快有关。对进口原料的依存度过大，导致我国相关行业的持续发展存在很大风险，更加不利于相关行业健康稳定发展。因此，解决原料问题成为了目前促进我国溶解浆发展的重中之重。

我国富集大量的竹材原料，是世界上为数不多盛产竹材的国家之一。竹材纤维中综纤维素含量高达 75% 左右，且纤维平均长度 1.5 ~2.0 mm，介于阔叶木纤维和针叶木纤维之间，长宽比为 150 ~200，基本上属于长纤维范畴，在一定程度上可以代替针叶木原料[6]。因此，竹材是优良的制浆原料，具有较大经济开发价值。本课题结合我国国情，以含量丰富、生长周期短、适应性强、可再生、易生物降解、成本低、纤维质量高的竹材纤维为原料，探究竹浆粕制备工艺技术的优化条件，力求制备出具有高附加值且质量符合要求的竹浆粕，以期为将来的生产应用提供理论的指导。

1 实 验

1.1 原料及设备

以四川混合竹为原料，经人工备料切成长度 20 ~30 mm、宽度 10 ~15 mm 的竹片，合格率≥90%，并使竹片含水率达 40% ~50%，利于后续的药液渗透和蒸煮，提高蒸煮的均匀性。

实验设备：ZQS1 型电热蒸煮锅；FYX-1 型带电动搅拌的 3 L 高压反应釜；YQ-Z-48A 型白度仪；TD10-200 型纸页成形器等。

1.2 竹浆粕制备工艺流程

流程：备料-预水解-碱液中和-硫酸盐法（KP）蒸煮-漂白。其中漂白流程：$OD_0E_PD_1A$ 漂白或 $O_1O_2D_0E_PD_1A$ 漂白。

1.3 实验方法及工艺条件

预水解、碱液中和及 KP 蒸煮均在 ZQS1 型电热蒸煮锅内进行，内装 4 个 1.5 L 不锈钢小罐。为使有

收稿日期：2017-04-11
基金项目：四川省教育厅重大培育项目（17CZ0023）；四川理工学院 2017 年及 2016 年大创项目（201710622059，201610622018）。
作者简介：彭 成，男，1975 年生；工程师；主要从事竹材制浆造纸技术管理。
*通信联系人：杨 玲，E-mail：lwj1163@163.com。

效碱分布更加均匀，碱液按比例分两部分加入，分别为中和段用碱液及 KP 段蒸煮用碱液。

预水解段：改变预水解段最高温度；其余工艺固定为液比 1∶1，预水解助剂 0.5%，升温时间 90 min，保温时间 60 min，其中预水解助剂由表面活性剂、亚盐、磷酸盐等化学品复配而成[7]，其可加强预水解所需的酸性环境，同时降低液固相表面张力，提高酸性水解液渗透的能力，促进戊糖类半纤维素、灰分等的脱除。

碱液中和段：改变中和段用碱量（以 Na_2O 计，下同）；其余工艺固定为温度 100℃，时间 30 min。预水解后采用一定量的冷白液中和处理，其优点主要是酸碱中和，同时也起到对原料进行预浸渍的作用，有利于后续 KP 蒸煮过程。白液中和后的废液以及预水解后的废液一起进行碱回收处理。

KP 蒸煮段：改变用碱量（以 Na_2O 计，下同）和蒸煮最高温度；其余工艺条件固定为硫化度 18%，液比 1∶3.5，保温时间 100 min。

漂白流程Ⅰ为 $OD_0E_PD_1A$ 工序漂白，其漂白工艺条件如下。O 段：氧压 0.55 MPa，时间 60 min，NaOH 用量 2%（卡伯值 < 10 时，NaOH 用量 1.8%），温度 105℃，氧脱木素助剂 0.5%，浆浓 10%，其中氧脱木素助剂由表面活性剂、蒽醌衍生物及三聚磷酸钠等复配而成[8]，具有良好的协同增效作用，可提高氧脱木素的选择性、脱木素均匀性以及漂白效率；D_0 段：ClO_2 用量 0.8%，时间 100 min，温度 70℃，浆浓 10%；E_P 段：NaOH 用量 0.6%，H_2O_2 量 0.3%，温度 70℃，时间 60 min，浆浓 10%；D_1 段：ClO_2 用量 0.3%，时间 60 min，温度 70℃，浆浓 10%；A 段：HCl 用量 1.0%，时间 40 min，30℃，浆浓 5%。

漂白流程Ⅱ为 $O_1O_2D_0E_PD_1A$ 工序漂白，其漂白工艺条件如下。O 段：第一段氧脱木素的氧压和 NaOH 用量根据未漂浆的卡伯值不同而不同，其余工艺固定为时间 30 min，温度 90℃，氧脱木素助剂[8] 0.5%，浆浓 10%；第二段氧脱木素的氧压 0.4 MPa，时间60 min，温度 100℃，段间无洗涤。D_0 段：ClO_2 用量 1.2%，时间 100 min，温度 70℃，浆浓 10%；E_P 段：NaOH 用量 0.8%，H_2O_2 用量 0.5%，温度 70℃，时间 60 min，浆浓 10%；D_1 段：ClO_2 用量 0.3%，时间 60 min，温度 70℃，浆浓 10%；A 段：HCl 用量 1.0%，时间 60 min，温度 30℃，浆浓 5%。

漂白流程末段采用酸处理的目的是进一步除去竹浆中的金属离子，从而稳定竹浆的白度。当体系 pH 值较低时，浆中的金属离子更容易被去除，原因可能是：当 pH 值较低时，金属离子处于游离状态，且纤维内部和外部的金属离子浓度基本相当；而 pH 值较高时，纤维内部的金属离子浓度要远高于纤维外部。两者相比，纤维外部游离状态的金属离子更容易被去除。

二氧化氯漂白（D）、过氧化氢强化的碱抽提（E_p）及酸处理（A）均在聚乙烯塑料袋中进行，通过恒温水浴锅保持恒温条件。酸处理后洗涤及抄片均使用去离子水，以减少灰分及金属离子对产品质量的影响，其余漂白工段漂白后均用自来水洗涤。

1.4　分析检测

纸浆白度、卡伯值、多戊糖含量、黏度、灰分、残碱、α-纤维素含量、碱溶解度 S_{10} 和 S_{18} 含量均按文献［9］中方法进行测定。Fe 含量按 FZ/T 50010.6—1998 进行测定。

2　结果与讨论

2.1　中和段用碱量对未漂竹浆性能的影响

改变中和段用碱量，分别为 6%、8%、9% 和 10%，其余工艺见 1.3。中和段用碱量对未漂竹浆性能的影响见表 1。

由表 1 可知，随中和段用碱量增加，中和段废液残碱浓度递增，在中和段用碱量≤8% 时，中和段废液残碱 < 8 g/L，当用碱量 > 8%，残碱浓度约在 8 ~ 15 g/L 范围，较为恰当，利于碱回收，还可有效减少木素溶出物沉积于纤维上[10]。因此，中和段用碱量为 8% ~10% 时性能最佳。另外，KP 段用碱量为 16% 时，KP 段残碱过高，所得未漂浆的黏度和得率均低，说明 KP 段用碱量过高了。

2.2　KP 段蒸煮最高温度和用碱量对竹浆性能的影响

2.2.1　KP 段蒸煮最高温度和用碱量对未漂竹浆性能的影响

分别改变 KP 段蒸煮最高温度和用碱量，探究 KP

表 1　中和段用碱量对未漂竹浆性能影响

用碱量 /%	中和段废液残碱/g·L^{-1}	KP 段残碱 /g·L^{-1}	卡伯值	黏度 /mL·g^{-1}	得率 /%	白度 /%
6	4.60	24.7	7.40	440	32.2	37.6
8	7.70	29.5	7.00	384	30.1	38.9
9	13.3	32.5	6.70	366	28.4	41.2
10	15.6	35.2	6.20	307	26.2	42.5

注　预水解段最高温度 165℃；KP 段用碱量 16%，蒸煮最高温度 165℃；得率对竹片原料而言。

段蒸煮最高温度和用碱量对未漂竹浆性能的影响，结果见表2。

由表2得知，当保持蒸煮最高温度不变时，随用碱量的增加，浆料的得率、卡伯值及黏度均下降，多戊糖含量、碱溶解度S_{10}及S_{18}值相差不大，其中当用碱量为8%时，成浆黏度和得率最高，分别为1404 mL/g和35.6%。在其余工艺条件固定的情况下，当蒸煮最高温度由145℃升至165℃时，黏度降低幅度较大，约为49%～62%，卡伯值降幅约为33%～39%，而多戊糖、S_{10}、S_{18}值及灰分含量也有所下降，说明提高蒸煮最高温度，增加了对纤维细胞壁的破坏程度，木素、灰分、半纤维素等非纤维素成分去除量随之上升，同时细小纤维的去除率也有所提高，利于纤维提纯。另外，提高蒸煮最高温度虽然可以促进纤维素的碱性氧化降解、剥皮反应及碱性水解，但会导致纤维素降解，成浆黏度、得率下降。

2.2.2 $OD_0E_PD_1A$漂后竹浆性能分析

将表2得到的1#～8#KP未漂竹浆分别进行$OD_0E_PD_1A$漂白，漂白工艺条件见1.3，结果见表3。

由表3得知，漂前和漂后浆料的S_{10}及S_{18}值相差不大，多戊糖含量稍有降低，1#～4#的漂白浆粕α-纤维素含量>96%，白度>87.5%，S_{10}约为4%，S_{18}<3%，黏度处于950～1000 mL/g之间；其中5#和6#漂白浆粕纯度最高，S_{10}≤3%，S_{18}≤2%，灰分<0.1%，α-纤维素含量>97%，白度最高可达90.1%，黏度处于550～650 mL/g之间。7#和8#漂白浆粕S_{10}为4%～4.1%，S_{18}为2.1%～2.2%，多戊糖含量2.4%～2.5%，灰分0.09%～0.10%，α-纤维素含量>95%，白度>87.5%，黏度相对前几组较低，处于400～500 mL/g之间。不同黏度特性溶解浆粕的用途有所不同，可分别用于再生纤维素、醋酸纤维素、硝化纤维素和纤维素醚的制备[11-13]。由此，5#和6#漂白竹浆粕有望用于制备醋酸纤维[14]，7#和8#漂白竹浆粕有望用于制备黏胶纤维。

2.3 改变预水解最高温度对竹浆性能的影响

2.3.1 改变预水解最高温度对未漂竹浆性能的影响

在保持KP段用碱量（8%、10%、12%、14%）和最高蒸煮温度（145℃）不变的情况下，当预水解

表2 KP段蒸煮最高温度和用碱量对未漂竹浆性能的影响

组号	蒸煮最高温度/℃	用碱量/%	得率/%	卡伯值	白度/%	多戊糖含量/%	S_{10}/%	S_{18}/%	黏度/mL·g^{-1}	灰分/%	残碱/g·L^{-1}
1	145	8	35.6	14.5	30.2	3.7	3.9	3.0	1404	0.83	9.8
2		10	34.2	13.8	32.0	3.6	3.8	2.7	1387	0.68	11.7
3		12	33.0	12.7	33.6	3.8	3.9	2.6	1373	0.56	14.6
4		14	31.3	11.2	34.7	3.7	4.0	2.4	1360	0.44	17.2
5	165	6	34.2	10.1	35.2	2.7	3.0	1.9	780	0.72	9.7
6		8	32.2	9.6	36.8	2.6	3.0	1.8	712	0.61	11.6
7		10	31.7	8.6	39.4	2.6	3.2	1.9	615	0.58	13.8
8		12	30.3	7.8	41.3	2.7	3.8	2.1	524	0.49	16.8

注 预水解最高温度165℃；中和段用碱量8%（下同）；得率对竹片原料而言。

表3 $OD_0E_PD_1A$漂后竹浆性能

组号	得率/%	黏度/mL·g^{-1}	白度/%	多戊糖含量/%	S_{10}/%	S_{18}/%	α-纤维素含量/%	灰分/%	Fe含量/mg·kg^{-1}
1	91.6	990	87.6	3.4	4.3	2.7	96.5	0.13	50
2	90.9	970	87.8	3.3	4.1	2.3	96.3	0.15	47
3	91.2	961	88.7	3.1	3.9	2.4	96.8	0.14	47
4	91.4	956	89.0	3.2	4.0	2.6	96.2	0.13	46
5	89.8	647	90.1	2.1	2.6	1.7	98.5	0.06	21
6	90.1	570	88.9	2.2	3.0	2.0	97.3	0.09	24
7	89.5	480	88.1	2.5	4.0	2.2	95.3	0.09	24
8	89.4	401	87.6	2.4	4.1	2.1	95.2	0.10	22

注 得率对漂前浆而言。

表 4　KP 段用碱量对未漂竹浆性能的影响

组号	用碱量 /%	得率 /%	卡伯值	残碱 /g·L^{-1}	白度 /%	黏度 /mL·g^{-1}	多戊糖含量 /%	S_{10} /%	S_{18} /%	灰分 /%
1	8	42.5	26.2	8.7	25.5	1584	5.9	7.2	4.6	0.97
2	10	40.5	24.0	11.4	26.4	1543	5.4	7.6	4.1	0.84
3	12	39.4	23.3	13.3	27.2	1513	5.8	7.9	4.1	0.71
4	14	38.1	21.2	15.4	29.1	1476	5.1	6.4	4.2	0.62

注　得率对竹片原料而言。

表 5　$O_1O_2D_0E_PD_1A$ 漂后竹浆性能

组号	得率 /%	黏度 /mL·g^{-1}	白度 /%	多戊糖含量 /%	S_{10} /%	S_{18} /%	α-纤维素含量 /%	灰分 /%
1	88.4	1096	85.5	5.5	6.4	4.3	94.7	0.14
2	89.6	1061	86.3	4.8	6.0	3.9	95.2	0.23
3	89.9	1043	86.8	5.1	6.8	3.7	95.2	0.24
4	88.7	997	87.1	4.2	6.3	3.5	95.4	0.17

注　得率对漂前浆而言。

段最高温度为 145℃时，其对未漂浆料性能的影响见表 4。

由表 2 和表 4 得知，当预水解最高温度由 165℃降低至 145℃时，未漂浆的得率提高了 6% ~ 7%，黏度也增加了 120 ~ 180 mL/g，但会导致其卡伯值增加，成浆纯度有所降低。因此降低预水解最高温度后，这类高黏度竹浆粕可以用来制备高聚合度的纤维素醚[13]。

2.3.2　$O_1O_2D_0E_PD_1A$ 漂后竹浆性能分析

将表 4 中 KP 未漂竹浆分别进行 $O_1O_2D_0E_PD_1A$ 漂白，其余漂白工艺条件见 1.3。由于第一段氧脱木素（O_1）之后，发现其卡伯值较高（21.2），因此需再增加一段氧脱木素（O_2），结果见表 5。

在中和段用碱量、KP 段的用碱量和蒸煮最高温度保持不变的情况下，通过与预水解最高温度（165℃）得到的漂白浆性能（表 3）对比发现，预水解最高温度（145℃）得到的竹浆粕经过 $O_1O_2D_0E_PD_1A$ 漂白后，其灰分、多戊糖含量、S_{10} 及 S_{18} 含量均较高，白度及 α-纤维素含量均偏低。其原因可能是较低的预水解温度（145℃）对竹材纤维细胞壁尤其对初生壁破坏程度不够，加之预水解过程会自催化产生酸性物质，使木素活化，导致木素缩合和其他物质结构的变化，增加了后续蒸煮的难度。因此，要想得到较高纯度的竹浆粕，处理过程中需注意两个关键点："重蒸""轻漂"，需在预水解段和 KP 蒸煮段最大限度地破坏纤维细胞壁，尤其是初生壁。这样不仅可有效除去木素、灰分、半纤维素等非纤维素成分，而且还使次生壁上大量的纤维素充分暴露，从而提高浆粕的后续加工性能。

3　结　论

以混合竹片为原料，采用预水解-碱液中和-硫酸盐法（KP）蒸煮-$OD_0E_PD_1A$（$O_1O_2D_0E_PD_1A$）漂白工艺流程制备竹浆粕。

3.1　通过控制单一变量的研究表明，制备竹浆粕的最佳工艺条件是：预水解最高温度 165℃，碱液中和段用碱量 8% ~ 10%（以 Na_2O 计），KP 段蒸煮最高温度 165℃，KP 段用碱量为 6%。其中当 KP 段用碱量为 6% ~ 8% 时，得到的漂白竹浆粕有望用于制备醋酸纤维；当 KP 段用碱量为 10% ~ 12% 时，得到的漂白竹浆粕有望用于制备黏胶纤维。

3.2　当预水解最高温度和 KP 蒸煮最高温度都是 145℃时，未漂竹浆的得率和黏度均较高，此类竹浆粕可用来制备高聚合度的纤维素醚。

参　考　文　献

[1]　邓继泽. 溶解浆的市场及工艺技术[J]. 中国造纸，2012，31(3)：64.

[2]　陈　云，刘一山，王修朋. 混合竹材制备溶解浆的工艺试验[J]. 纸和造纸，2011，30(12)：16.

[3]　胡可信，曾光明，郭振华，等. 芦苇预水解硫酸盐法人纤浆粕的制备及其预水解动力学研究[J]. 中国造纸学报，2007，22(1)：7.

[4]　章　伟，何建新，李克兢，等. 竹浆粕的预水解与硫酸盐法蒸煮工艺[J]. 纺织学报，2009，30(10)：31.

[5]　吕卫军，张　勇，陈　彬. 溶解浆的生产技术现状与发展[J].

中国造纸，2012，31(1)：61.
[6] 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 北京：中国轻工业出版社，2001.
[7] 李文俊，杨 玲，谢文斌. 一种用于溶解浆粕生产的预水解助剂及其制备方法：中国，102828431A[P]. 2012-12-19.
[8] 李文俊，杨 玲. 一种用于浆料氧脱木素漂白的助剂及其应用：中国，102817266A[P]. 2012-12-12.
[9] 石淑兰，何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京：中国轻工业出版社，2003.
[10] 詹怀宇. 制浆原理与工程[M]. 3版. 北京：中国轻工业出版社，2010.
[11] 刘 文，黄小雷. 2012年溶解浆市场概况和纤维素工业的发展[C]//全国特种纸技术交流会暨特种纸委员会第八届年会，2013.
[12] Tian Chao，Miao QingXian，Zheng LinQiang，et al. Uprading Paper-grade Softwood Kraft Pulp to Dissolving Pulp by Cold Caustic Extraction[J]. Paper and Biomaterials，2016，1(1)：31.
[13] 周立春，刘 文，熊 钢，等. 高黏度溶解木浆蒸煮工艺的研究[J]. 中国造纸学报，2016，32(21)：92.
[14] 漆小华，蒲俊文，李 雍，等. 制备桉木醋酸纤维浆粕的方法研究[J]. 北京林业大学学报，2009，31：161.

Study on the Process Conditions of Bamboo Dissolving Pulp Preparation

PENG Cheng[1] YANG Ling[2,*] YANG Zhong-kui[3] LI Wen-jun[2] LIU Yi-shan[2] YU Cheng-long[2]
ZHANG Hao[2] LIU Ze-tan[2] WANG Yao[2] WANG Yun-feng[2] XIAO Lin[2] ZHANG Ke-zhong[2]
(1. *Sichuan Yongfeng Pulp & Paper Co.*, *Ltd.*, *Leshan*, *Sichuan Province*, 614500;
2. *Sichuan University of Science and Engineering*, *Zigong*, *Sichuan Province*, 643000;
3. *Sichuan Yinge Zhujiang Paper Industry Co.*, *Ltd.*, *Luzhou*, *Sichuan Province*, 646300)
(*E-mail: lwj1163@163.com)

Abstract: The bamboo pulp was prepared from mixed bamboo slices by pre-hydrolysis, alkali solution neutralization, kraft cooking and ECF bleaching. To obtain the best conditions for the preparation of bamboo pulp, the performance of the slurry was analyzed by changing the maximum temperature of the pre-hydrolysis, the amount of alkali in the alkaline solution neutralization and the maximum temperature and amount of alkali in kraft cooking. The results showed that the best performance indicators of bleached bamboo pulp was obtained when the maximum temperature of pre-hydrolysis was 165℃, the alkali content was 8% ~10% (Na_2O), the maximum temperature and the amount of alkali correspond to 165℃ and 6% (Na_2O) in kraft cooking, respectively. When the maximum temperature of pre-hydrolysis and the maximum cooking temperature of KP were 145℃, the yield of pulp was 6% ~7% higher than that of the maximum temperature of pre-hydrolysis (165℃) and the maximum cooking temperature of kraft cooking (145℃). The bamboo pulp after bleaching could be used to prepare cellulose acetate and viscose fibers when the amount of alkali was 6% to 8% (Na_2O) and 10% to 12% (Na_2O) in the kraft cooking, respectively.
Keywords: bamboo dissolving pulp; pre-hydrolysis; neutralize; kraft cooking

(责任编辑:吴博士)

废纸浆纤维悬浮液屈服应力的主要影响因素研究

蒋 旸[1,2] 陈树润[1,2] 沙九龙[1,2] 沈 军[3] 王 晨[1,2] 张 辉[1,2,*]
（1. 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室，江苏南京，210037；
2. 南京林业大学江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心，江苏南京，210037；
3. 江苏理文造纸有限公司，江苏常熟，215536）

摘 要：基于屈服应力的纸浆纤维悬浮液的流变特性直接影响造纸过程的能耗和生产效率。利用 SPSS 统计分析软件，对浓度为 1.5% ~4.0% 的废箱纸板（OCC）和旧报纸（ONP）浆纤维悬浮液，分别采用流变曲线回归法（RCR）和剪切应力梯度法（SSG）测得的屈服应力进行方程回归，并与原生木浆的进行比较分析。结果表明，ONP 浆和 OCC 浆纤维悬浮液的屈服应力 τ_y 与浆料浓度 C_m 的回归方程采用 RCR 法测定的结果分别为 $\tau_y = 3.34C_m^{2.43}$、$\tau_y = 2.33C_m^{2.57}$，采用 SSG 法测定的结果分别为 $\tau_y = 3.58C_m^{2.43}$、$\tau_y = 2.83C_m^{2.47}$；在相同浓度下采用相同测定方法时，ONP 浆纤维悬浮液的屈服应力均大于 OCC 浆纤维悬浮液的；对于相同浓度的同种浆料纤维悬浮液，采用 SSG 法测得的屈服应力要比 RCR 法测得的大，对 ONP 浆纤维悬浮液而言，约大 5.1% ~9.4%，而对于 OCC 浆纤维悬浮液，约大 1.3% ~13.9%；且 $\Delta\tau_y$ 在 2.7 ~17.2 Pa 之间，两种方法测得的屈服应力值偏差随纸浆纤维悬浮液浓度的增大而逐渐增大，即随着废纸浆纤维悬浮液浓度和纤维长宽比的增大，屈服应力增大。漂白针叶木浆纤维悬浮液的屈服应力明显大于 ONP 浆、OCC 浆和阔叶木浆纤维悬浮液的。

关键词：废纸浆；纤维悬浮液；流变特性；屈服应力；影响因素
中图分类号：TS71 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-6842(2017)03-0021-06

造纸工业作为重要的基础原材料工业，生产中节能减排、降本增效是永恒的主题。据核查，在制浆造纸厂生产过程中，用于纸浆纤维悬浮液输送和物理性工艺功能处理（打浆、筛选、净化分离、碎浆、分散等）的动力消耗占制浆造纸过程总动力消耗的 40% ~60%，且贯穿于现代化造纸机湿部的整个过程[1]，浆料流变特性（尤其是屈服应力）始终是发展中高浓制浆造纸过程技术与装备的重要理论基础。近年来更多的发展研究聚焦于生物质精炼，而造纸原料方面的基础研究日渐为人淡忘；但如今环保、轻便、可回收的纸基包装材料，使得以废纸为原料的包装类纸产品需求持续快速增长，废纸浆已占我国造纸工业原料的 66% 以上[1]。

纸浆纤维悬浮液是非牛顿型流体。当纸浆悬浮液达到一定浓度时，悬浮液中的纤维由于机械交织形成复杂的网络结构，限制纤维的自由流动，因此须在浆料外部施加一定的剪切力来破坏纤维网络结构，这个网络结构强度称为纸浆纤维悬浮液的屈服应力[2]。而影响纸浆纤维悬浮液屈服应力的内部因素有很多，其中包括浆料的纤维形态、浓度、打浆度和相关添加剂，以及一些外部因素，如 pH 值、温度 T、剪切力 τ 等，这些因素造成纸浆纤维悬浮液在剪切作用下流变特性的多变性和复杂性。

国内外对废纸浆纤维悬浮液屈服应力的研究较少。废纸浆中含有较多杂质；且与原生浆相比，在循环使用过程中纤维发生了一些不可逆的变化；不同的废纸浆性质变化情况也存在明显差别。

纸浆纤维悬浮液是以纤维作为固相的非均相混合物，属于多相流体。在低剪切速率下，纸浆纤维悬浮液处于层流状态，考虑到纤维悬浮液的屈服应力和剪切变稀特性，更加符合屈服假塑性流体的特性[4-6]。其流变方程为 Herschel-Bulkley 本构方程，简称 H-B 方程，即：

$$\tau = \tau_y + K(\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

式中：τ 为剪切力，Pa；τ_y 为屈服应力，Pa；$\dot{\gamma}$ 为剪切速率，1/s；K 为稠度指数；n 为流态指数。

1981 年，Gullichsen 和 Harkonen[7] 利用转矩流变仪测量了低浓纸浆纤维悬浮液的屈服应力和流变曲

收稿日期：2017-04-02
作者简介：蒋 旸，女，1994 年生；在读硕士研究生；主要研究方向：制浆造纸节能减排技术与装备。
*通信联系人：张 辉，E-mail：zhnjfu@163.com。

线；Swerin 等[8]和 Damani 等[9]采用平行板流变仪静态测量了纸浆纤维悬浮液的黏弹性模量，间接得出漂白化学浆纤维悬浮液的屈服应力；陈克复等[10]运用转子剪切试验对麦草浆进行中浓流体化试验，测量了中浓草类浆料纤维悬浮液的屈服应力；Tatsumi 等[11]通过平行板流变仪测定了浓度3%以下的纤维悬浮液的黏弹特性，并分析了相关屈服应力；Derakhshandeh 等[12]运用超声多普勒测速仪结合旋转黏度计测量了浓度 0.5% ~5% 的商品木浆的屈服应力。Kerekes 等[13]在前人研究的基础上，通过数据分析，得出了纸浆纤维悬浮液在中低浓度下的屈服应力与纸浆浓度的关系式，具体如下：

$$\tau_y = aC_m^b \tag{2}$$

式中，a 和 b 为与浆料纤维特性相关的常数；C_m 为纸浆悬浮液的质量浓度，%。

1990 年，Bennington 等[14]通过转矩流变仪测量木浆纤维悬浮液的屈服应力，得出 a、b 值范围分别在 1.18 ~24.50 和 1.25 ~3.02 之间。如今，测量屈服应力主要方法有振荡剪切法（通过测量纸浆纤维悬浮液存储模量与其下降时的临界剪切应变乘积）、瞬态黏度法（通过测量纸浆纤维悬浮液的瞬态黏度随剪切应力变化的最大值）、剪切应力梯度法、流变曲线回归法（通过测量纸浆纤维悬浮液流变曲线进行数据回归）、蠕变测试法、非接触式超声多普勒测速仪（操作方便，但在高浓度下的测量数据不稳定）和核磁共振成像仪在线测量方法等。

影响纸浆纤维悬浮液屈服应力的各因素中，由于制浆造纸过程浆料浓度变化和纤维种类与形态存在较大差异，且是主要因素。因此，本研究着重于分析这两个因素对屈服应力的影响，通过研究降低屈服应力的路径来降低生产过程物理处理或输送过程（如打浆、筛选、混合搅拌、输送、成形等）的能耗，达到指导节能降耗的目的。

例如 20 世纪 80 年代，Wahren[15]用单位体积浆料所消耗能量的大小来定量描述纸浆初始流态化的条件，即：

$$\varepsilon_F = \frac{\tau_y^2}{\mu} \tag{3}$$

式中，ε_F 为单位体积浆料所消耗能量，W/m^3；τ_y 为纸浆纤维悬浮液的屈服应力，Pa；μ 为水的黏度，Pa·s。

同时，研究废纸浆纤维悬浮液屈服应力的主要影响因素，对弥补目前我国造纸主要原料的废纸浆纤维悬浮液流动特点、相关流动模型和特征以及测量方法等深入研究的不足具有较大意义[16-18]。

1 实 验

1.1 主要仪器

GBJ-A 型标准纤维疏解机。PTI 型平板筛浆机，Austria。Morfi Comapct 型纤维形态分析仪。

RST-SST 型 Brookfield 商业流变仪，转子为 VT-80-40，叶片 4 片（宽度 20 mm，高度 80 mm），外部槽体内径 100 mm。

1.2 原料及处理

收集代表性旧报纸与废箱纸板各 2 kg，测定其制得浆料的纤维形态特性，结果见表 1。由表 1 可知，OCC 浆和 ONP 浆的纤维长度相当，但 OCC 浆的纤维宽度比 ONP 浆的大，ONP 浆的纤维长宽比比 OCC 浆的大。

表 1 OCC 浆和 ONP 浆纤维形态特性

浆种	数均纤维长度/mm	质均纤维长度/mm	纤维宽度/μm	纤维长宽比
OCC 浆	0.64	0.94	21.8	29.22
ONP 浆	0.64	0.94	18.9	33.70

实验前，将采集到的旧报纸和废箱纸板撕碎并在水中浸泡 24 h，然后用疏解机疏解 10 min 后取样测量浆料水分，将 2 种浆料分别配置成浓度为 1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5% 和 4.0% 的 6 种纸浆纤维悬浮液各 1000 mL（因为当废纸浆料浓度超过 4% 时，流变仪转子不能带动浆料进行剪切与疏解，故本实验浆料浓度选择为 1.5% ~4.0%）。实验过程中尽可能保持温度 T、pH 值、纤维形态和打浆度等其他因素的相对稳定。由于实际生产中 OCC 原料中夹杂有较多的废渣、玻璃等杂质，因此需要经过筛选与净化等处理过程予以清除。

1.2 纸浆纤维悬浮液屈服应力的测定方法

屈服应力测试使用流变仪，因实验操作方便、效率高且数据清晰，故采用流变曲线回归法（RCR）和剪切应力梯度法（SSG）。为了保证均一的初始条件，所有的实验样本在测试前需在剪切速率为 200 s^{-1}下预剪切 3 min，然后静置 5 min 开始测量。所有测试过程均在 26℃下进行。

1.2.1 流变曲线回归法

在控制剪切速率模式（CSR）下，测定浆料在剪切速率 1 ~10 s^{-1}间的剪切应力-剪切速率流变曲线，并使用 SPSS 软件采用 H-B 本构方程回归流变曲线，计算出浆料在剪切速率为 1 s^{-1}时的剪切应力即为屈

服应力。

1.2.2　剪切应力梯度法

在控制剪切应力模式（CSS）下，根据剪切速率为 1 s^{-1}时测得的剪切应力，在其上下选取一定的范围，使剪切应力由较小的初始值逐步增加到某一值，并在此过程中测量浆料纤维悬浮液的剪切应变随剪切应力的变化曲线；当曲线出现明显的应力平台，即剪切速率由 0 增加至 1 s^{-1}时对应的剪切应力即为浆料纤维悬浮液的屈服应力，如图 1 为 ONP 浆纤维悬浮液在 1.5% 浓度下测得的流变曲线，出现的应力平台即所对应的屈服应力值。

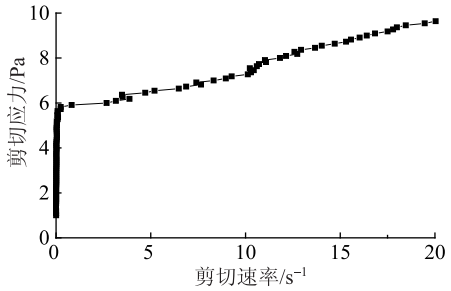


图 1　浓度为 1.5% 的 ONP 浆纤维悬浮液流变曲线

2　结果与分析

2.1　采用流变曲线回归法测定的屈服应力

采用流变曲线回归法分别测量不同浓度 ONP 浆和 OCC 浆纤维悬浮液的流变曲线，测得的剪切速率-剪切应力变化曲线分别如图 2 和图 3 所示。

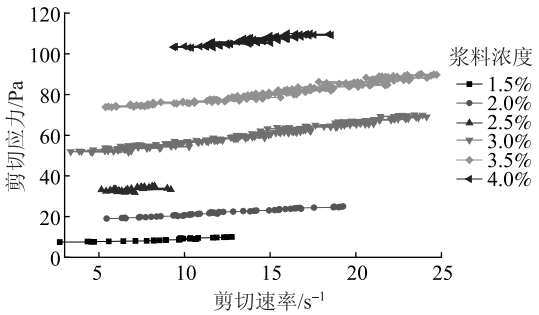


图 2　ONP 浆纤维悬浮液的流变曲线

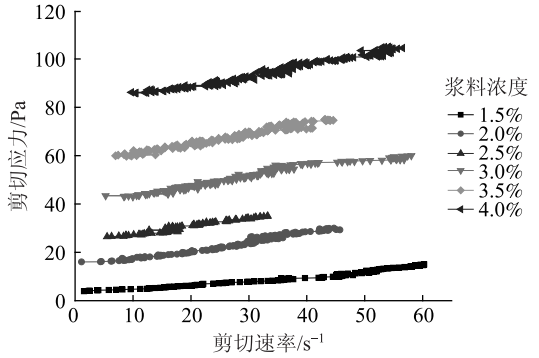


图 3　OCC 浆纤维悬浮液的流变曲线

由图 2 和图 3 可见，浆料浓度从 1.5% 增加到 4.0%，ONP 浆和 OCC 浆纤维悬浮液的剪切应力均随着剪切速率的增加而增加。根据 H-B 本构方程对流变曲线进行回归分析，得到不同浓度 ONP 浆和 OCC 浆纤维悬浮液的屈服应力，见表 2。

表 2　根据 H-B 本构方程回归浆料纤维悬浮液的屈服应力

浆料浓度 /%	ONP 浆		OCC 浆		$\Delta\tau_y$ /Pa
	τ_y/Pa	R^2	τ_y/Pa	R^2	
1.5	7.23	0.937	4.52	0.987	2.71
2.0	17.82	0.986	15.10	0.976	2.73
2.5	29.80	0.917	23.72	0.957	6.08
3.0	49.49	0.974	40.93	0.961	8.57
3.5	71.69	0.954	56.91	0.961	14.78
4.0	95.65	0.823	82.17	0.973	13.48

注　$\Delta\tau_y$ 为 ONP 浆和 OCC 浆纤维悬浮液屈服应力间的差值，下同。

由表 2 可知，屈服应力随着浆料浓度的增加而非线性增加，相关系数 R^2 很高，说明所测得的流变曲线与 H-B 方程拟合很好。ONP 浆纤维悬浮液的屈服应力均大于 OCC 浆纤维悬浮液的，且两种浆料纤维悬浮液之间屈服应力的差值在 2.7 ~ 14.8 Pa 范围内，大致呈增大趋势，可以绘制出两种浆料纤维悬浮液的屈服应力与浆料浓度间的变化曲线，如图 4 所示。

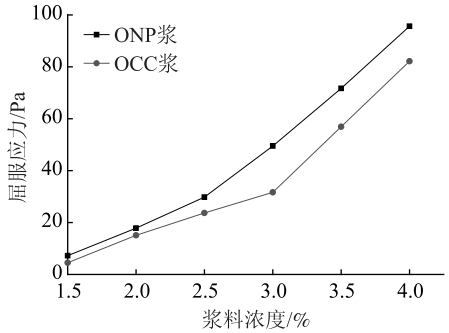


图 4　采用流变曲线法得到的不同浓度下浆料纤维悬浮液的屈服应力变化曲线

将表 2 数据通过方程（2）非线性回归得出 a、b 值，见表 3。其中，相关系数 R^2 很高，说明纸浆的屈服应力曲线与方程（2）拟合很好，且参数 a 和 b 的数值均在 Bennington 通过实验测得的取值范围内。通过流变曲线法回归后得出 ONP 浆纤维悬浮液 $\tau_y = 3.34C_m^{2.43}$，OCC 浆纤维悬浮 $\tau_y = 2.33C_m^{2.57}$。

2.2　采用剪切应力梯度法测定的屈服应力

图 1 所示为在控制剪切应力模式下，浓度为 1.5% 的 ONP 浆纤维悬浮液的剪切速率变化曲线。通过流变仪测量多次取平均值，可以测出不同浓度下

表3 流变曲线法测定方程（2）得到的浆料纤维悬浮液的回归系数

纤维悬浮液	$\tau_y = aC_m^b$		
	a	b	R^2
ONP浆	3.34	2.43	0.998
OCC浆	2.33	2.57	0.997

表4 不同浆料浓度下ONP浆和OCC浆纤维悬浮液的屈服应力

浆料浓度/%	τ_y/Pa		$\Delta\tau_y$/Pa
	ONP浆	OCC浆	
1.5	7.68	4.58	3.10
2.0	19.51	16.73	2.78
2.5	32.42	27.02	5.40
3.0	53.61	44.18	9.42
3.5	75.37	61.17	14.20
4.0	103.59	86.39	17.20

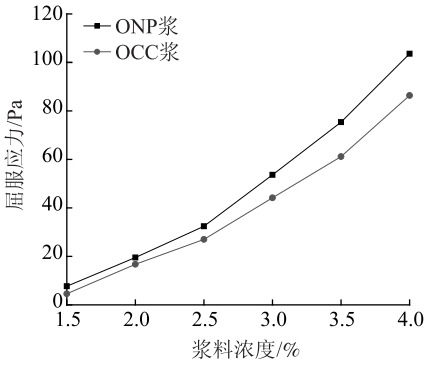


图5 采用剪切应力梯度法测得的两种浆料纤维悬浮液的屈服应力变化曲线

ONP浆和OCC浆纤维悬浮液的屈服应力，见表4。

由表4和图5综合分析可见，在浆料浓度为1.5%～4.0%时，采用剪切应力梯度法测量获得的ONP浆纤维悬浮液的屈服应力由7.68 Pa增加到103.59 Pa，OCC浆纤维悬浮液屈服应力由4.58 Pa增加到86.39 Pa，这是因为随着浆料浓度的增加，浆料纤维颗粒增加，导致纤维交织、缠绕的机会增加，为了使浆料流体充分湍流，则纤维悬浮液屈服应力相应增大。同一浆浓下，ONP浆纤维悬浮液的屈服应力均大于OCC浆纤维悬浮液的，且差值大致在2.8～17.2 Pa之间逐渐增大，这是因为ONP浆的纤维长宽比相对较大，使纤维悬浮液内纤维与纤维间的交织和勾连程度（随着浆料浓度的增加越明显）更为紧密，纤维絮聚现象更加严重，使得相应的屈服应力增大。

同样，对表4数据通过方程（2）非线性回归得出a、b值，见表5。纸浆纤维悬浮液的屈服应力曲线与方程（2）拟合质量很高，且a、b值分别在1.18～24.50、1.25～3.02范围内。即通过剪切应力梯度法得出ONP浆纤维悬浮液$\tau_y = 3.58C_m^{2.43}$，OCC浆纤维悬浮液$\tau_y = 2.83C_m^{2.47}$。

表5 剪切应力梯度法测定方程（2）得到的纤维悬浮液剪切应力回归系数

纤维悬浮液	$\tau_y = aC_m^b$		
	a/Pa	b	R^2
ONP浆	3.58	2.43	0.999
OCC浆	2.83	2.47	0.997

2.3 两种屈服应力测量方法的比较分析

根据表2和表4，将两种测量方法得到的纸浆纤维悬浮液屈服应力与浆料浓度间的变化关系进行比较，对于同种浆料纤维悬浮液使用不同的测试方法得到的屈服应力值不同，采用剪切应力梯度法测得的屈服应力数值稍大一些；在1.5%～4.0%的浓度范围内，与采用流变曲线回归法相比，在相同浆料浓度下采用剪切应力梯度法测得的ONP浆和OCC浆纤维悬浮液的屈服应力要分别高5.1%～9.4%和1.3%～13.9%。

2.4 废纸浆与原生浆纤维悬浮液屈服应力的比较分析

2016年，沙九龙等利用流变仪测得漂白针叶木浆和阔叶木浆纤维悬浮液的屈服应力和流变曲线[7]，由于废纸浆与原生浆在纤维性质上有较大差距，现将表4中所测废纸浆纤维悬浮液与已知原生浆纤维悬浮液的屈服应力进行比较，屈服应力均采用剪切应力梯度法测定，结果见图6。

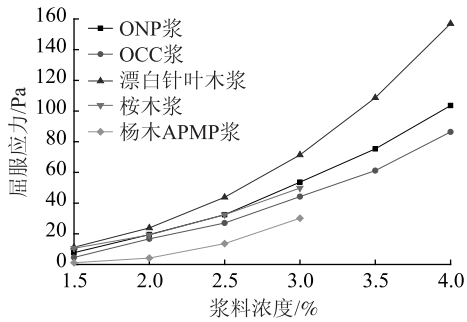


图6 废纸浆与原生浆纤维悬浮液的屈服应力曲线比较

由图6可知，ONP浆与OCC浆纤维悬浮液屈服应力均明显小于漂白针叶木浆的，但大于杨木APMP浆的，与桉木浆的相当，这主要是由纤维长宽比的不同引起的。漂白针叶木浆纤维长宽比为80.28，桉木浆纤维长宽比为45.03，杨木APMP纤

维长宽比为 21.71，OCC 浆和 ONP 浆的纤维长宽比分别为 29.22 和 33.70。因为当纤维长宽比增大时，浆料纤维絮团交织得更加紧密，则需要更大的剪切力来破坏纤维间的网络结构使之产生流动，即屈服应力更大。

2.5　应用分析

造纸过程中通过降低屈服应力来降低纸浆物理性工艺处理和输送工序（打浆、筛选净化、混合搅拌、输送、纸页成形等）的能耗，即减少纸浆纤维悬浮液的泵送和输运能耗。纸浆混合操作过程中可通过屈服应力计算合理控制叶轮转速以避免产生无用搅拌能耗，纸幅成形过程中通过屈服应力计算出上下浆网速差范围以达到良好的成形效果，达到节能减排的目的，还可为管路优化以及计算机流体仿真等提供理论依据[7]。

3　结　论

本研究通过两种测量方法即流变曲线回归法和剪切应力梯度法，使用 Brookfield 流变仪分析了浆料浓度在 1.5% ~4.0% 下 ONP 浆和 OCC 浆纤维悬浮液的屈服应力变化情况，主要得出如下结论。

3.1　ONP 浆纤维悬浮液的屈服应力 τ_y 与浆料浓度 C_m 间满足 $\tau_y = aC_m^b$ 关系式。流变曲线回归法测定结果为 $\tau_y = 3.34C_m^{2.43}$；剪切应力梯度法测定结果为 $\tau_y = 3.58C_m^{2.43}$。屈服应力随着浆料浓度的增大而呈非线性增大。在浆料浓度为 4.0% 时屈服应力均达到最大值 95.65 Pa、103.59 Pa。

3.2　OCC 浆纤维悬浮液的屈服应力 τ_y 与浓度 C_m 间同样满足 $\tau_y = aC_m^b$ 的关系式。流变曲线回归法测定结果为 $\tau_y = 2.33C_m^{2.57}$；剪切应力梯度法测定结果为 $\tau_y = 2.83C_m^{2.47}$。在浆料浓度为 4.0% 时屈服应力均达到最大值 82.17 Pa、86.39 Pa。

3.3　浆料浓度在 1.5% ~4.0% 范围内时，在相同条件下对 ONP 浆和 OCC 浆纤维悬浮液采用剪切应力梯度法测得的屈服应力要比采用流变曲线回归法测得的屈服应力高，分别高 5.1% ~9.4% 和 1.3% ~13.9%。

3.4　在相同浆料浓度下，ONP 浆纤维悬浮液的屈服应力均大于 OCC 浆纤维悬浮液的，且屈服应力的差值在 2.7 ~17.2 Pa 之间，随着浆料浓度的增加这一差值逐渐增大，即随着废纸浆料纤维悬浮液纤维长宽比的增大，屈服应力增大。而与原生浆纤维悬浮液相比，漂白针叶木浆纤维悬浮液的屈服应力明显大于废纸浆纤维悬浮液，杨木 APMP 浆纤维悬浮液的屈服应力明显小于废纸浆纤维悬浮液的。因此采用较低质量浓度的 OCC 浆作为原料，可降低造纸过程中纤维悬浮液的屈服应力，达到降低纸浆物理性工艺处理和输送工序能耗的目的。

参　考　文　献

[1]　陈克复. 中浓纤维悬浮液的流动特性研究[J]. 自然科学进展，1998(2)：111.

[2]　Bennington CPJ, Kerekes RJ, Grace JR. The yield stress of fiber suspensions[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1990, 68(10)：748.

[3]　造纸工业发展“十二五”规划[J]. 中华纸业，2012，33(1)：8.

[4]　古宏晨，金树柏，蔡世银，等. 悬浮体屈服应力的测量方法和影响因素[J]. 力学与实践，1996，(05)：49.

[5]　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，2016：4.

[6]　沙九龙，王　晨，James Olson，等. 纸浆纤维悬浮液屈服应力及其在造纸工业中的应用研究进展[J]. 中国造纸学报，2016，31(3)：50.

[7]　Gullichsen J, Harkonen E. Medium Consistency Technology[J]. TAPPI Journal, 1981, 64(6)：69.

[8]　Swerin A, Powell RL, Odberg L. Linear and nonlinear dynamic viscoelasiticity of pulp fibre suspensions[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1992, 7(3)：126.

[9]　Damani R, Powell RL, Hagen N. Viscoelastic characterization of medium consistency pulp suspensions[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1993, 71(5)：676.

[10]　Chen Ke-fu, Chen Shu-mei. The determination of the critical shear stress for fluidization of medium consistency suspensions of straw pulps[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1991, 6(1)：20.

[11]　Tatsumi D, Ishioka S, Matsumoto T. Effect of Fiber Concentration and Axial Ratio on the Rheological Properties of Cellulose Fiber Suspensions[J]. Journal of the Society of Rheology, Japan, 2002, 30(1)：27.

[12]　Derakhshandeh B, Hatzikiriakos S G, Bennington C P J. Rheology of pulp suspensions using ultrasonic Doppler velocimetry[J]. Rheologica Acta, 2010, 49(11/12)：1127.

[13]　Kerekes RJ, Soszynski RM, Doo PAT. The flocculation of pulp fibers[C]//Papermaking Raw Materials, London (England), 1985：265.

[14]　Kerekes RJ, Schell CJ. Characterization of fibre flocculation by a crowding factor[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1992, 18(1)：32.

[15]　Wahren D. Fiber network structures in papermaking operations[C]//Proceedings of the Conference on Paper Science and Technology, Atlanta (USA), 1980：112.

[16]　孙加龙，陈克复，周春晖，等. 纸浆纤维悬浮液流动的数值分析[J]. 造纸科学与技术，2004，23(5)：18.

[17]　孙加龙，陈克复. 纤维悬浮液的数值模拟研究[J]. 造纸科学与技术，2001，20(6)：22.

[18]　陈克复，曾劲松，冯郁成，等. 纸浆纤维悬浮液的流动和模拟[J]. 华南理工大学学报：自然科学版，2012，40(10)：20.

Research on the Major Influence Factors on Yield Stress of Recycled Fiber Suspension

JIANG Yang[1,2] CHEN Shu-run[1,2] SHA Jiu-long[1,2] SHEN Jun[3] WANG Chen[1,2] ZHANG Hui[1,2,*]

(1. *Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology*, *Nanjing Forestry University*, *Nanjing*, *Jiangsu Province*, 210037; 2. *Jiangsu CoInnovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Resources*, *Nanjing Forestry University*, *Nanjing*, *Jiangsu Province*, 210037; 3. *Jiangsu Lee & Man Paper Manufacture Limited*, *Changshu*, *Jiangsu Province*, 215536)

(* E-mail: zhnjfu@163.com)

Abstract: The yield-stress-based rheological behavior of pulp fiber suspension affects the energy consumption and production efficiency in papermaking. The yield stresses of slurry suspensions of old corrugated containers (OCC) and old news papers (ONP) with mass concentration of 1.5% ~4.0% were evaluated by two measurement methods with the SPSS statistical analysis software and, then, compared with that from the virgin wood pulp. The results showed that the relations of yield stress τ_y and concentration C_m of the ONP pulp and OCC pulp based on rheological curve regression method (RCRM) satisfied respectively the exponential equations $\tau_y = 3.34C_m^{2.43}$ and $\tau_y = 2.33C_m^{2.57}$, and τ_y and C_m based on shear stress gradient method (SSGM) satisfied respectively $\tau_y = 3.58C_m^{2.43}$ and $\tau_y = 2.83C_m^{2.47}$; based on the same concentration and measurement method, the τ_y of ONP pulp was larger than that of OCC pulp, and, comparing on the same concentration and the same kind of pulp, τ_y based on SSGM was higher than that based on RCRM, 5.1% ~9.4% higher for ONP pulp and 1.3% ~13.9% higher for OCC pulp. The deviation of yield stress values measured by the two methods increased with the concentration increasing when the deviation was in the between of 2.7 ~17.2 Pa, which meant that τ_y of the pulp increased with the increase of concentration and fiber aspect ratio for waste paper. Taking a comparison, the τ_y of bleached softwood pulp was significantly larger than those of recycled pulp and hardwood pulp.

Keywords: recycled pulp; fiber suspension; rheological behavior; yield stress; influence factors

(责任编辑:郭彩云)

酸解法制备纤维素纳米晶体水解残液的糖酸分离

王 帅 刘鹏涛* 侯佳玲
（天津市制浆造纸重点实验室，天津科技大学造纸学院，天津，300457）

摘 要：硫酸法制备纤维素纳米晶体（CNC）的水解残液中含有大量的硫酸、一些未充分水解的纤维素片段以及以单体和寡聚形式存在的糖，直接丢弃不仅会污染环境，更是对资源的一种极大浪费。通过向水解残液中加入硫酸（质量分数80%）的方法，调节水解残液中的硫酸浓度，并通过水浴加热使残液中未充分水解的物质转化为葡萄糖；然后用阴离子交换膜将水解残液中的硫酸和葡萄糖分离，再将分离后的液体用旋转蒸发仪浓缩，以提高硫酸和葡萄糖的浓度。研究结果表明，调节水解残液中硫酸质量分数为56%，在45℃水浴中反应3 h，水解残液中葡萄糖含量达到最大值13.73 g/L；处理后的水解残液通过2次阴离子交换膜过滤，硫酸的回收率达到90.31%，浓缩可得到10.06 mol/L的浓硫酸和36 g/L的葡萄糖溶液。回收得到的硫酸和副产品葡萄糖溶液可分别用于CNC的制备和用作生物发酵的碳源。

关键词：纤维素纳米晶体；水解残液；阴离子交换膜；葡萄糖；硫酸
中图分类号：TQ353.9；X793 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6842(2017)03-0027-05

纤维素纳米晶体（CNC）是由纤维素派生而成的具有多种优异性能的生物聚合物[1]，可应用于复合增强、催化、光电材料、酶固定化、抗菌和医用材料、生物传感仪、荧光探针和药物释放等方面，是最有潜力的材料之一[2-3]。

目前，常用硫酸水解法制备CNC[4]。硫酸具有价格低、水解效率高的特点；然而此法制备CNC的得率一般不高于45%[5-6]，当CNC分离出来以后，会有一些未水解充分的纤维素片段以及以单体和寡聚形式存在的糖残留于水解残液中，造成水解残液体系不稳定，影响硫酸的再次利用；直接将水解残液丢弃不仅会污染环境，更是对资源的一种极大浪费。因此有必要寻找一种有效方法回收水解残液中的硫酸并降低其中生物质的浪费。

水解残液中的生物质能够进一步水解成葡萄糖，然后用糖酸分离的方法将残液中的硫酸和葡萄糖分离。常用的糖酸分离方法有：中和及蒸馏法、溶剂萃取法、双极性膜电渗析法、离子排斥色谱法等[7-8]。这些方法均存在一定的缺点，如：无法回收到酸、成本高等。使用卷式扩散渗析器，利用扩散渗析原理，可达到高效、低成本分离回收的目的。

扩散渗析是指使浓度较高的溶质透过薄膜向浓度较低的溶液中迁移的过程。它有2个关键部分：一是膜两侧的溶液必须有一定的浓度差；二是膜的选择透过性。在扩散渗析过程中，膜两侧的浓度差是离子进行传输的推动力，这是应用唐南平衡同离子排斥和电中性维持的相关理论，实现离子的选择性渗透从而达到分离的目的。这种方法在湿法冶金工艺中实现了废液中酸碱的回收[9]。

本课题详细阐述了CNC水解残液体系中糖酸分离的方法，考察了水解残液的进一步水解工艺和分离所用扩散渗析阴离子交换膜使用条件和效果，探讨用此法回收硫酸并得到副产品葡萄糖的可行性。

1 实 验

1.1 提取CNC水解残液

取10 g（绝干）阔叶木溶解浆，加入100 mL质量分数为64%的硫酸并搅拌（IKA RW20型数字搅拌器），在45℃恒温水浴（HWS24型电热恒温水浴锅）中反应40 min[10]；然后向反应体系中加入200 mL去离子水，将混合液在0℃、10000 r/min条件下离心（TGL-20M型台式冷冻离心机）10 min，上清液为需

收稿日期：2016-09-22
基金项目：天津市制浆造纸重点实验室（天津科技大学）开放基金（NO. 201313）。
作者简介：王 帅，男，1990年生；在读硕士研究生；主要研究方向：生物质资源利用。
*通信联系人：刘鹏涛，E-mail：pengtaoliu@tust.edu.cn。

要提取的CNC水解残液，呈淡黄色透明液体，下层的白色沉淀则为CNC。

1.2 水解残液中葡萄糖含量测定

采用生物传感分析仪（SBA-40C型）检测水解残液中的葡萄糖含量。首先用100 g/L的葡萄糖标准液定标，然后将样品中和稀释至葡萄糖含量在20～80 g/L，再用定量进样针准确吸取25 μL，并注入反应池。反应原理见式（1）。

$$\text{葡萄糖} + O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{葡萄糖氧化酶}} \text{丙酮酸} + H_2O_2 \quad (1)$$

酶电极对H_2O_2分子的浓度呈线性相应。据此可直接在显示屏上读出葡萄糖浓度。

1.3 CNC水解残液进一步处理

用硫酸（质量分数80%）调节水解残液中的硫酸质量分数为50%～66%，并测出30℃、40℃、45℃温度下分别水解3 h、5 h时的水解残液中葡萄糖的含量，按照式（2）计算葡萄糖的实际增加量，确定最佳的水解条件。

$$k_{增} = \frac{m_{后} - m_{前}}{m_{前}} \times 100\% \quad (2)$$

式中，$k_{增}$为葡萄糖的增加量,%；$m_{后}$为加酸水解后葡萄糖总量，g/L；$m_{前}$为水解残液中葡萄糖的初始量，g/L。

1.4 糖酸分离

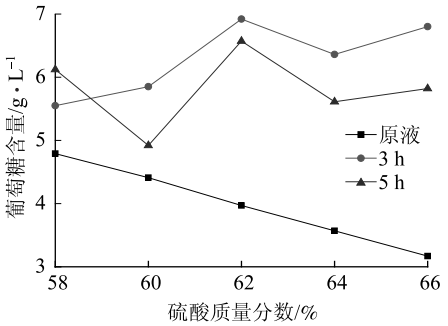
在最佳水解条件的基础上，分离水解残液中的葡萄糖和硫酸。加去离子水调节水解残液中硫酸浓度到阴离子交换膜的耐酸上限以下，再用卷式扩散渗析膜分离其中的葡萄糖和硫酸[11-13]。2次分离后，可得到纯度较高的硫酸溶液和葡萄糖溶液。

阴离子交换膜为SWDD-D110-S1型卷式扩散渗析膜，膜组件种类：动态卷式有机膜，组件长度60～70 cm，直径10 cm，膜有效面积1 m^2，处理速度5～10 mL/min，耐酸上限为质量分数40%的硫酸。

2 结果与讨论

2.1 水解条件的确定

用无水碳酸钠（分析纯）标定所得水解残液中硫酸质量分数为36.5%，并用生物传感分析仪测得葡萄糖含量8.36 g/L；由于此时所得残液中含有葡萄糖、纤维素片段、各种低聚糖，为了得到较纯净的葡萄糖并提高葡萄糖浓度，可采用加入硫酸的方法进一步将残液水解；同时，用这种方法处理过的水解残液，可以防止分离时对扩散渗析阴离子交换膜的堵塞和污染。为了得到适宜的酸解条件，可分别取少量水解残液（20 mL）加入不同用量的硫酸（质量分数80%），将水解残液中硫酸质量分数调到58%、60%、62%、64%、66%，测定在30℃下水解3 h、5 h时水解残液中的葡萄糖含量，结果见图1。



注 水解温度30℃。

图1 硫酸质量分数及水解时间对水解残液中葡萄糖含量的影响

由图1可知，30℃下水解得到的葡萄糖含量均比较低，水解5 h时的葡萄糖含量反而低于水解3 h时的含量，这是由于反应体系中部分葡萄糖在酸的催化作用下异构化为左旋糖及降解成糠醛、5-羟甲基糠醛（HMF）等物质[14-15]；另外，随着水解时间的延长，会有葡萄糖及其脱水和降解产物形成的胡敏素型聚合物的积累，使反应体系呈黑褐色，其反应过程如图2所示。该现象在硫酸浓度高的情况下更明显，高浓度的酸催化剂能够促进胡敏素型聚合物的生成[16]；因此，30℃不是酸解反应的最佳温度条件。

提高水解温度至40℃，水解残液中硫酸质量分数对葡萄糖含量的影响见图3。由图3可知，水解温度40℃条件下反应3 h时，水解得到的葡萄糖含量相对较高，但总增加量仍然不高；另外，当水解残液中的硫酸质量分数为66%时，溶液已经变成黑褐色，有较多的胡敏素型聚合物形成。由此可认为40℃条件下，当硫酸质量分数为66%时不适宜进行水解，且此时容易使水解残液发生不可逆变化。

继续提升水解温度到45℃，并将水解残液中硫酸质量分数调到56%、58%、60%、62%、64%。

由图4中B液，经计算葡萄糖的增加量可知，当硫酸质量分数为56%、反应温度45℃、水解3 h时，葡萄糖增加量最高，为164.73%；继续延长反应时间，溶液中胡敏素型聚合物的生成量增加，葡萄糖的生成速率小于其降解速率[11]，葡萄糖含量降低。将水解残液在更低酸浓度下水解，如图4中A液，经过分析计算可知，当硫酸质量分数在54%以下时，水解5 h葡萄糖含量仍有增加，但增加量已经很少；继续增加反应时间，所得葡萄糖增加量仍不高于水解

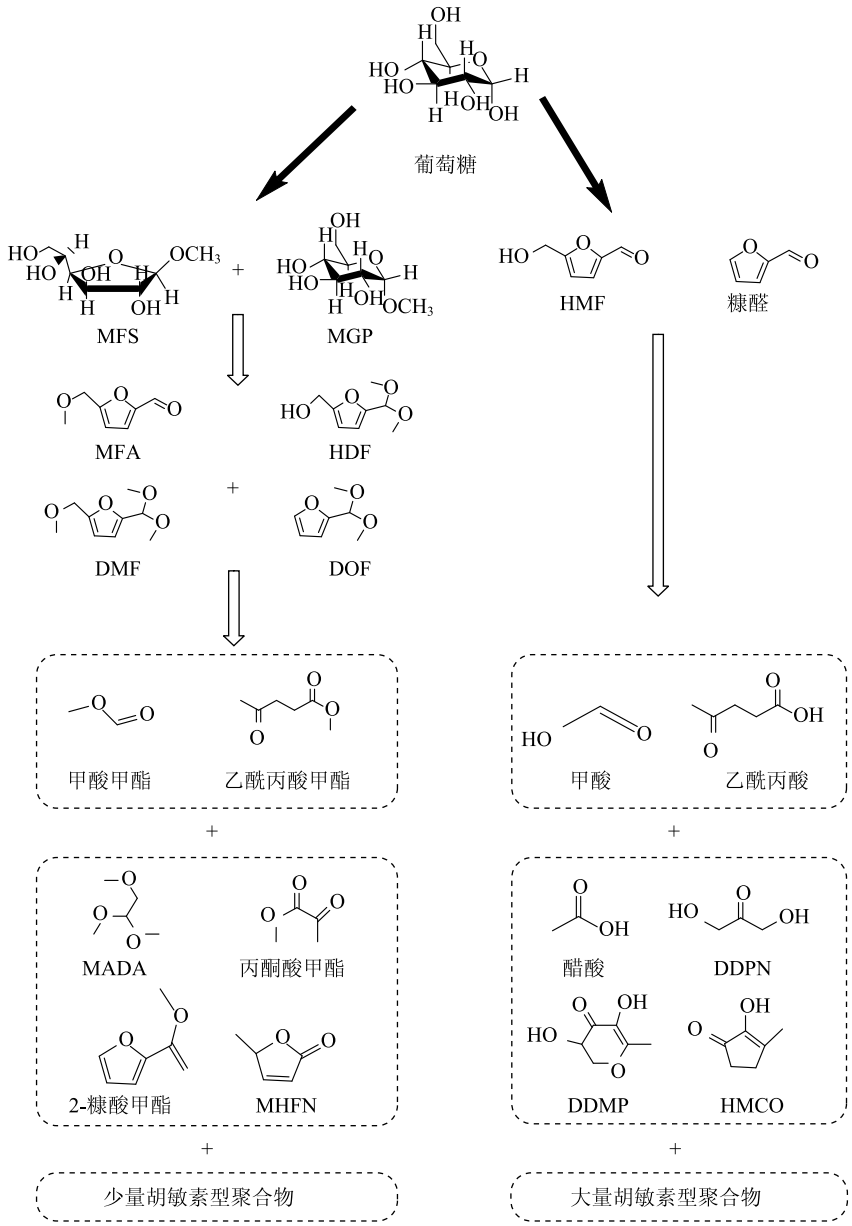


图 2　水解残液中葡萄糖异构化及降解最终形成胡敏素型聚合物的反应途径[17]

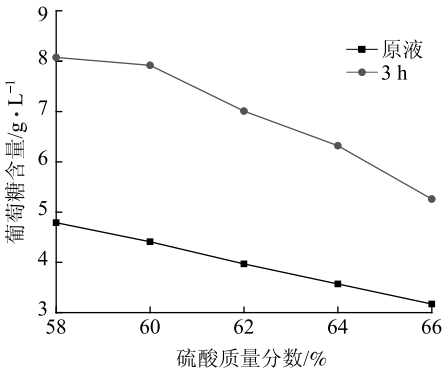
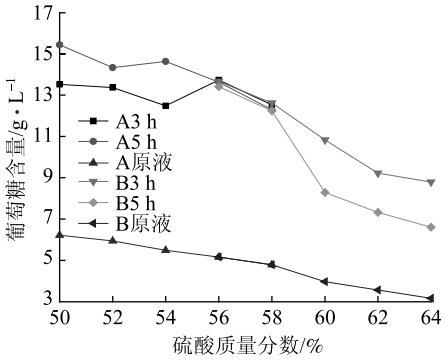


图 3　40℃时不同硫酸质量分数水解残液在水解 3 h 时葡萄糖含量



注　水解温度45℃。

图 4　水解残液在不同硫酸质量分数及水解时间下的葡萄糖含量

3 h，硫酸质量分数 56% 的水解残液中葡萄糖增加量为 166.09%。由于葡萄糖在富酸环境、温和条件下即会有向 HMF 等物质转化的趋势[17]，温度升高会造成更多葡萄糖转化为其他物质，因此不宜再次提高水浴温度。由此可认为，水解残液在硫酸质量分数为 56%、45℃温度下水解 3 h 是葡萄糖生成率最适宜的反应条件，此时葡萄糖含量最高可达 13.73 g/L。

2.2　糖酸分离效果考察

水解残液中的葡萄糖和硫酸若不能及时从体系中分离，则会使葡萄糖进一步异构化和降解，同时也会污染硫酸，影响其二次利用。为使反应终止，可采用向体系中加入去离子水的方法降低体系的温度和硫酸浓度，从而大幅度降低其反应进程，再用扩散渗析阴离子交换膜分离出葡萄糖溶液和硫酸溶液。

取水解残液 500 mL，加入质量分数为 80% 的硫酸 310 mL，45℃条件下水解 3 h；由于阴离子交换膜的耐酸上限为 40%，并为稳定溶液体系，降低反应进程，可加入 400 mL 去离子水，将溶液中硫酸质量分数调到 40% 以下，此时溶液中的葡萄糖含量为 9.38 g/L。使用扩散渗析阴离子交换膜处理，分离出葡萄糖溶液和硫酸溶液，分离结果见表 1。

由表 1 中“第一次分离”分析可知，经过扩散渗析阴离子交换膜处理后，硫酸的回收率为 70.58%。此时的酸液中只含有少量葡萄糖，但糖液中硫酸浓度仍然较高，为 1.60 mol/L。为回收到更多的硫酸，再次用阴离子交换膜处理经过一次分离后的糖液。结果如表 1 中“第二次分离”所示。

由“第二次分离”计算分析可知，再次用阴离子交换膜处理后，得到的糖液中硫酸浓度已经很

少，为0.49 mol/L，且经过多次实验发现：硫酸的单次回收率均低于第一次分离时的回收率，而葡萄糖的单次损失率则均高于第一次的损失率；经过两次分离后，硫酸的总回收率为90.31%，葡萄糖的总损失率为28.81%，达到了用阴离子交换膜分离回收硫酸并得到副产品葡萄糖的目的。

表1 调整后水解残液用阴离子交换膜处理的结果

第一次分离	原液	糖液	酸液
体积/mL	1210	1200	1860
硫酸浓度/mol·L^{-1}	5.55	1.60	2.55
糖含量/g·L^{-1}	9.38	8.03	0.64
硫酸总量/mol	6.72	1.92	4.74
葡萄糖损失率/%	—	15.00	—
硫酸回收率/%	—	—	70.58
第二次分离		糖液	酸液
体积/mL		1210	1830
硫酸浓度/mol·L^{-1}		0.49	0.72
糖含量/g·L^{-1}		5.84	0.81
硫酸总量/mol		0.59	1.32
葡萄糖损失率/%		16.31	—
硫酸回收率/%		—	68.75
两次分离后葡萄糖总损失率/%		28.81	—
两次分离后硫酸总回收率/%		—	90.31

2.3 葡萄糖与硫酸的回收利用

由表1可知，最终得到的糖液中葡萄糖含量为5.84 g/L，硫酸浓度为0.49 mol/L；酸液中的硫酸浓度分为两部分，对原液分离后酸液中硫酸浓度为2.55 mol/L，对第一次分离后的糖液再次分离后酸液中硫酸浓度为0.72 mol/L。两次分离后酸液中的硫酸可分别用旋转蒸发仪浓缩至浓度为10.06 mol/L，再次用于CNC的制备。在糖液中加入稍过量的生石灰，将其中的硫酸中和，中和后的葡萄糖溶液再用旋转蒸发仪浓缩[18]，浓缩条件为：温度55℃，时间75 min，浓缩量250 mL/次，浓缩后溶液中葡萄糖含量为36 g/L，可以作为生物发酵的碳源[19]。

3 结 论

用硫酸法制备纤维素纳米晶体（CNC）的水解残液加入硫酸的方法，调节水解残液中硫酸质量分数至56%，在45℃下水解3 h，将溶液中的生物质水解为葡萄糖。得到的水解残液用阴离子交换膜分离两次，分离出硫酸溶液和葡萄糖溶液，并回收硫酸、获得副产品葡萄糖；硫酸的回收率可达90.31%。回收得到的硫酸和副产品葡萄糖，进一步处理后可分别用于CNC的制备和用作生物发酵的碳源。

参 考 文 献

[1] Brinchi L, Cotana F, Fortunati E, et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 154.

[2] 吴伟兵，张 磊. 纳晶纤维素的功能化及应用[J]. 化学进展，2014, 26(增刊): 403.

[3] 张开涛，商士斌，刘 鹤，等. 纤维素纳米晶体制备及其在无机纳米复合材料方面的应用[J]. 化工新型材料，2015, 43(7): 194.

[4] 王 帅，刘鹏涛，侯佳玲. 纤维素纳米晶体彩色膜制备进展[J]. 中国造纸，2016, 35(12): 60.

[5] Sun B, Zhang M, Hou Q, et al. Further characterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers[J]. Cellulose, 2016, 23(1): 439.

[6] Rhim J W, Reddy J P, Luo X. Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bio-nanocomposites films[J]. Cellulose, 2015, 22(1): 407.

[7] Han K W, Ko K H, ABU-Hakmeh K, et al. Molecular Dynamics Simulation Study of a Polysulfone-Based Anion Exchange Membrane in Comparison with the Proton Exchange Membrane [J]. Journal of Physical Chemistry, 2014, 118(24): 12577.

[8] Singh S, Jasti A, Kumar M, et al. A green method for the preparation of highly stable organic-inorganic hybrid anion-exchange membranes in aqueous media for electrochemical processes[J]. Polymer Chemistry, 2010, 1(8): 1302.

[9] 侯晓川，肖连生，高丛堦，等. 扩散渗析技术在湿法冶金工业上的应用现状及展望[J]. 有色金属工程，2011, 1(3): 9.

[10] Abraham E, DEEPA B, Pothan L A, et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach[J]. Carbohydr Polym, 2011, 86(4): 1468.

[11] 华 伟，李传润，张 旭，等. 卷式扩散渗析膜法回收 H_2SO_4/$FeSO_4$ 体系中的 H_2SO_4[J]. 化工进展，2012, 31(1): 222.

[12] 朱秋华，方荣茂，张玲文，等. 扩散渗析法回收湿法炼铜厂电解贫液中的硫酸[J]. 膜科学与技术，2013, 33(1): 62.

[13] Bendova H, PALAT05 Z. Continuous Separation of an H_2SO_4/$CuSO_4$ Mixture by Diffusion Dialysis[J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34(2): 217.

[14] 石 宁，刘琪英，王铁军，等. 葡萄糖催化脱水制取5-羟甲基糠醛研究进展[J]. 化工进展，2012, 31(4): 792.

[15] Swift T D, Nguyen H, Erdman Z, et al. Tandem Lewis acid/Brønsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using zeolite beta[J]. Journal of Catalysis, 2016, 333: 149.

[16] Gao X, Peng L, Li H, et al. Formation of Humin and Alkyl Levulinate in the Acid-catalyzed Conversion of Biomass-derived Furfuryl Alcohol[J]. BioResources, 2015, 10(4): 6548.

[17] Hu X, Lievens C, Larcher A, et al. Reaction pathways of glucose during esterification: Effects of reaction parameters on the formation of humin type polymers[J]. Bioresource Technology, 2011, 102

(21): 10104.
[18] 李　敏, 李坚斌, 梁欣泉, 等. 甘蔗叶低聚木糖的分离纯化[J]. 食品科技, 2012, 37(4): 241.
[19] 王风芹, 仝银杏, 李传斌, 等. 蒸汽爆破玉米芯水解液脱毒及其发酵生产燃料丁醇[J]. 农业工程学报, 2016, 32(5): 257.

Separation of Acid and Sugar in the Waste Liquid from Acid Hydrolysis for Preparing Cellulose Nanocrystals

WANG Shuai　LIU Peng-tao*　HOU Jia-ling

(*Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper*, *College of Papermaking Science and Technology*, *Tianjin University of Science & Technology*, *Tianjin*, 300457)

Abstract: There were lots of sulfuric acid, some of not fully hydrolyzed cellulose fragments, monomer sugars and oligo in the waste liquid from preparing cellulose nanocrystals (CNC) by sulfuric acid hydrolysis process. If the waste liquid was discarded directly without recycling, and it could cause environmental pollution and a great waste of resource. This paper studied the method for recovering both sulfuric acid and glucose. The concentration of sulfuric acid in the waste liquid was adjusted by adding 80% (wt) sulfuric acid, then the materials not fully hydrolyzed were converted to glucose by heating in water bath. The sulfuric acid and glucose were separated by anion exchange membrane, then concentrated by using rotary evaporating and concentrating system. Results showed that glucose concentration in the waste liquid reached maximum when sulfuric acid concentration was 56% (wt) and heating at 45℃ for 3 h in water bath. The recovery rate of sulfuric acid was 90.31% after the liquid was treated twice by anion exchange membrane, 10.06 mol/L sulfuric acid and 36 g/L glucose solution were obtained after being concentrated.

Keywords: CNC; waste liquor from acid hydrolysis; anion exchange membrane; glucose; sulfuric acid

(责任编辑:刘振华)

降解五氯酚的微氧磁性活性污泥理化特性的研究

张 浩[1] 蓝惠霞[1,2,*] 孙延霜[1] 兰善红[3] 马 平[4]

（1. 青岛科技大学环境与安全工程学院，山东青岛，266042；2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室，广东广州，510640；3. 东莞理工学院生态环境与建筑工程学院，广东东莞，523808；4. 山东中烟工业有限责任公司滕州卷烟厂，山东滕州，277599）

摘 要：以厌氧污泥为种泥，在微磁场、低溶解氧条件下，梯度式加入五氯酚（PCP）驯化污泥，并以不加磁粉的反应器作为对照，考察驯化过程微氧磁性活性污泥的污泥浓度（MLSS）、污泥体积指数（SVI 值）及絮凝性能。在整个驯化过程中，有磁粉反应器中微氧活性污泥紧实，絮体较大，MLSS 高于无磁粉反应器的，在 PCP 浓度低于 20 mg/L 时，SVI 值始终保持在 45～55 mL/g，沉降性能良好；而无磁粉反应器中污泥松散，SVI 值较高。对污泥胞外多聚物（ECPs）总量、蛋白质与多糖比值的测定结果表明，磁粉的加入大大提高了污泥的絮凝性能。

关键词：五氯酚；微氧；活性污泥；磁粉；理化特性

中图分类号：X793 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-6842(2017)03-0032-05

五氯酚（Pentachoropenol，PCP）是氯酚族中最具毒性和最难降解的有机污染物，具有致癌、致畸、致突变作用。在我国，PCP 作为环境优先污染物在制浆中段废水也被检测出来[1]。传统的氯漂工艺使造纸废水富含各种含氯化合物，并在木素的氯化氧化作用下产生一系列的氯代酚类化合物，PCP 便是其中的产物之一。PCP 有分子态和钠盐两种存在形式。这些含氯代酚类化合物的废水排放到环境中会成为威胁人类健康和生态平衡的潜在危害源。在含 PCP 废水的处理工艺中，微氧颗粒污泥中存在合适比例的厌氧和好氧微环境而成为较为理想的工艺[2-3]。但微氧颗粒污泥培养困难，从而限制了该工艺的应用。

普通的活性污泥系统通过驯化也可以降解 PCP，但驯化时间长，且活性污泥在毒性物质冲击和溶解氧不足的情况下会发生活性污泥膨胀[4]。

在活性污泥中加入磁性物质后，不仅可以提高处理效果，而且可以改善污泥的结构，增强污泥的絮凝和沉降性能，避免活性污泥膨胀问题[5-6]。兰善红等[7]通过在处理制浆中段废水的好氧活性污泥系统中添加磁粉，污泥体积指数（SVI 值）保持在 55～100 mL/g 之间，改善了污泥沉降性能，增强了抗毒性废水的冲击能力。磁粉具有很高的表面自由能，共价键和分子间的亲和作用等使得纳米磁粉表面带电，磁粉带正电荷，污泥带负电荷，磁粉有效地压缩双电层，使污泥脱稳而沉降下来；且污泥中的蛋白质、脂胶、胶体物质、溶解性有机物等易被吸附或沉淀在纳米磁粉上，并在磁场作用下，提高颗粒间的碰撞频率，使污泥絮体更大，从而提高沉降性能[8-9]。同时，磁场能够诱导酶的合成，并为微生物提供碳、氮等营养元素，有利于微生物的生长繁殖，加速新陈代谢，从而缩短驯化时间[10]。Yan Chunjing 等[11]研究发现，外加磁场能够促进微生物增殖，提高污泥活性，进而改善沉降性能。本课题主要考察降解 PCP 的微氧磁性活性污泥驯化过程中理化特性的变化，以期为该工艺的实际应用提供有用资料。

1 实 验

1.1 原料

采用人工模拟废水，培养基主要含有葡萄糖 1600 mg/L、硫酸铵 369 mg/L、磷酸二氢钾 140 mg/L、硫酸镁 67 mg/L、氯化钙 133 mg/L、碳酸钠 521 mg/L 及 0.7 mL 的微量元素溶液。微量元素溶液成分如下：

收稿日期：2016-08-26

基金项目：制浆造纸工程国家重点实验室开放基金（201522）；广东省教育厅自然科学项目（2015KTSCX140）；山东省科技重大专项（新兴产业）项目（2015ZDXX0403B03）；青岛科技大学校级大学生创新训练计划项目（201509006）。

作者简介：张 浩，女，1993 年生；在读硕士研究生；主要研究方向：水污染处理技术的研究。

*通信联系人：蓝惠霞，E-mail：lanhuixia@163.com。

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 1.5 g/L、H_3BO_3 0.15 g/L、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.03 g/L、KI 0.03 g/L、$MnSO_4 \cdot H_2O$ 0.10 g/L、$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 0.065 g/L、$ZnCl_2$ 0.057 g/L、$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.15 g/L、$Ni(NO_3)_2$ 0.15 g/L。PCP 用 2 mol/L 的 NaOH 溶液配制成 2 g/L 的母液备用。

接种污泥采用青岛某啤酒厂厌氧污泥，其含水率为 90.89%，SVI 值为 18.74 mL/g，蛋白质与多糖比值（PN/PS）为 0.19。

所用磁粉 150 μm，使用前磁化，加入量为 4 g/L。

1.2　测试项目及方法

SVI 值、污泥浓度（MLSS）采用相应国家标准方法进行测定[12]。溶解氧采用 HACH sention6 型溶解氧仪测定。COD_{Cr}的测定采用 DR2700 型便携式水质分析仪（HACH，美国）。胞外多聚物（ECPs）采用硫酸法进行提取[13]。多糖采用苯酚硫酸法测定[14]。采用考马斯亮蓝法对蛋白质含量进行测定[15]。

1.3　反应器的运行

取接种污泥于反应器中，且溶解氧浓度控制在 0.6 mg/L 左右。初始阶段，每天加入营养物质，不加 PCP 进行活化。运行数天后，反应器污泥颜色变浅，出水水质较好且污泥呈现良好的絮凝性能后，加入 0.5 mg/L 的 PCP。之后几天间歇加入 PCP，并不断增加其浓度，使活性污泥产生一定的适应。一段时间后，COD_{Cr}去除率稳定在 90% 左右。将活化后的污泥混合液平分成两部分，分别加入至两个 3000 mL 的反应器中进行驯化。两反应器中 MLSS 均为 10 g/L 左右，溶解氧浓度均控制在 0.6 mg/L 左右，处理周期为 24 h。其中一个反应器加入活化后的磁粉，另外一个反应器不加磁粉作为空白对照。

驯化过程分为 7 个阶段，PCP 投加量不断提高，浓度分别为 2、4、6、8、10、15、20 mg/L。当 PCP 去除率达到较高水平时，进行下一阶段的驯化，各阶段经历的驯化时间为 10、15、15、6、30、45、39 天，并在每个阶段结束时对活性污泥的理化特性进行测定。

2　结果与讨论

2.1　MLSS 的变化

MLSS 是考察活性污泥反应器的一个重要指标。在污泥的驯化过程中，第 1 ~ 10 天 PCP 浓度为 2 mg/L，第 11 ~ 25 天 PCP 浓度提高至 4 mg/L，第 26 ~ 40 天 PCP 浓度提高至 6 mg/L，第 41 ~ 46 天 PCP 浓度提高至 8 mg/L，第 47 ~ 76 天 PCP 浓度提高至 10 mg/L，第 77 ~ 121 天 PCP 浓度提高至 15 mg/L，第 122 ~ 160 天 PCP 浓度最终提高至 20 mg/L。驯化过程中 MLSS 的变化情况如图 1 所示。

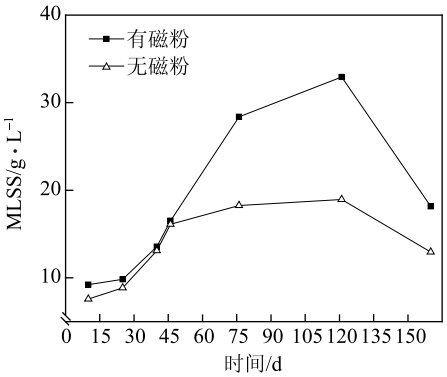


图 1　驯化过程中 MLSS 的变化

由图 1 可以看出，较低 PCP 浓度下，MLSS 随着 PCP 浓度的提高而上升，且有磁粉反应器的始终高于无磁粉反应器。初始阶段，PCP 浓度低，其对微生物活性的抑制作用较小，且随着驯化的进行，能够降解 PCP 的优势菌不断繁殖，并随负荷的提高，其增殖量增大，污泥量增加。在驯化的第五阶段末（即 PCP 浓度为 10 mg/L），有磁粉反应器和无磁粉反应器的 MLSS 分别为 28.4 g/L、18.3 g/L；PCP 浓度为 15 mg/L 时，两个反应器的 MLSS 分别为 32.9 g/L 和 18.9 g/L，达到最大。有磁粉反应器的 MLSS 增幅明显比无磁粉反应器的增幅大。这是由于磁粉能促进微生物的酶合成，提高其细胞膜的物质运输效率，增强新陈代谢，使微生物不断增殖；并且磁粉能够成为污泥的载体，使得活性污泥中的微生物聚集在周围成簇生长，提高其污泥活性，使絮体不断变大，进而 MLSS 升高[16-17]。无磁粉反应器中活性污泥的 MLSS 增加缓慢，主要原因是随着 PCP 浓度的升高，活性污泥很难依靠自身的絮凝能力抵抗毒性废水的冲击，使微生物活性不断降低，因此 MLSS 变化幅度小。在驯化的最后阶段（即 PCP 浓度为 20 mg/L），两个反应器的 MLSS 均呈下降趋势，由于 PCP 浓度过高，使污泥中的微生物受到严重抑制甚至死亡，微生物的增殖速率小于死亡速率，导致 MLSS 下降。

2.2　污泥沉降性能的变化

活性污泥的沉降性能对处理效果有重要的影响，常采用 SVI 值来表征，驯化过程中 SVI 值的变化如图 2 所示。

由图 2 可见，PCP 浓度在 15 mg/L 以内时，有磁粉反应器中 SVI 值一直在 45 ~ 55 mL/g 之间波动，波动幅度较小，污泥具有良好的沉降性能；当 PCP 浓度上升到 20 mg/L 时，有磁粉反应器的污泥仍具有较

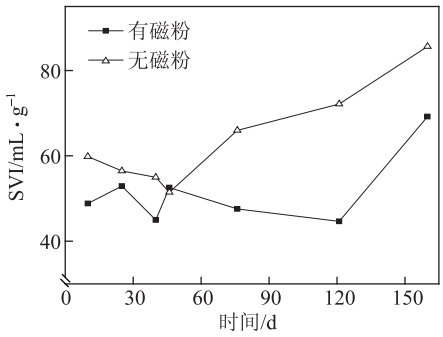


图 2 驯化过程中 SVI 值的变化

好的沉降性能。而无磁粉反应器中，驯化结束时 SVI 值达到 86 mL/g，并呈现上升的趋势，后期出现了污泥膨胀问题。这是由于 PCP 的毒性作用增加到严重抑制微生物的生长繁殖，导致污泥的絮体结构被破坏，污泥沉降性能变差。

低氧条件下丝状菌增殖很快，使污泥结构松散、质量变轻，沉降压缩性能变差，易导致污泥膨胀。磁粉的存在对于污泥沉降性能具有良好的效果，这是由于絮状菌能强烈吸附磁粉，而丝状菌几乎不吸附磁粉，使絮状菌逐渐形成紧密的磁粉团粒结构，减少游离细菌的流失，使 MLSS 增加，克服污泥膨胀。同时，微小磁性物质在磁场作用下被吸引而沉降下来[18]。因此，磁粉的加入可以很好地促进污泥沉降，避免污泥膨胀问题。

2.3 胞外多聚物的变化

胞外多聚物（ECPs）在细菌微生物群体中广泛存在，主要来源于细菌的分泌、溶解、表面物质的脱落以及对周围环境物质的吸附，有利于微生物细胞凝聚。其主要有机组分为多糖（PS）和蛋白质（PN），影响着细菌絮体的表面特性和颗粒污泥的物理特性，促进细胞间的凝聚和结构的稳定[19]。

实验中 ECPs 总量用多糖和蛋白质之和表示。各阶段 ECPs 的含量及主要组成成分如表 1 和图 3 所示。

表 1 驯化过程中 ECPs 含量

PCP 浓度 /mg·L⁻¹	蛋白质/mg·L⁻¹		多糖/mg·L⁻¹	
	有磁粉	无磁粉	有磁粉	无磁粉
2	24.53	24.01	50.79	50.18
4	32.36	23.19	45.81	47.59
6	28.44	25.61	49.12	44.02
8	31.43	22.98	50.72	40.24
10	35.45	24.27	27.97	32.41
15	54.16	47.31	27.44	38.63
20	40.66	35.30	67.04	77.52

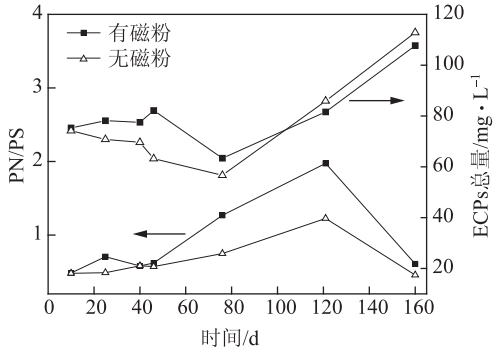


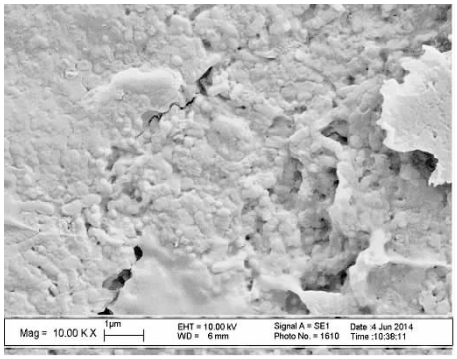
图 3 驯化过程中 ECPs 含量及组成的变化

驯化过程中，两个反应器的 ECPs 总体呈先降低后升高趋势。在初始阶段，PCP 对污泥中的微生物产生一定的抑制作用，微生物生长较缓慢，分泌的 ECPs 总量少，随着驯化的进行，降解 PCP 的优势菌不断生长繁殖，ECPs 总量上升。但磁粉对 ECPs 总量的影响不是很明显。有研究发现[20]，活性污泥的絮凝性能和 ECPs 的组分变化关系很大，ECPs 大分子聚合物中含有大量官能团并参与生化反应，且由于羟基、羧基的存在使污泥絮体表面带负电荷，因此官能团的化学性质不同，会导致污泥的疏水性、表面电荷等的变化，从而影响污泥的脱水性能和絮凝性能，因此以 PN/PS 来衡量污泥凝聚性能更具说服力。

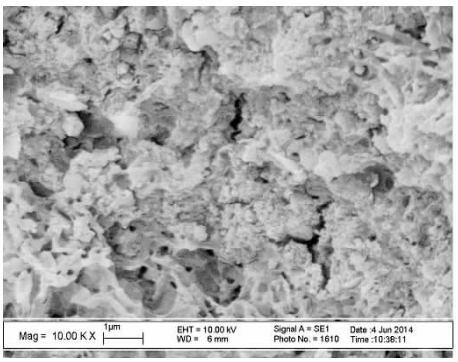
如图 3 所示，在低 PCP 浓度下，PN/PS 波动很小；而当 PCP 浓度处于较高水平时，PN/PS 逐渐上升，有磁粉反应器的污泥增长幅度明显高于无磁粉反应器的；继续增加 PCP 浓度，ECPs 中蛋白质减少，多糖增加，导致污泥的絮凝性能被破坏。

有研究表明[21]，ECPs 的疏水部分主要由蛋白质组成，带有疏水部位的氨基酸对微生物絮体的疏水性影响很大；而亲水部分主要由多糖组成，带有亲水性基团的羧基使细胞表面亲水性增强。蛋白质的增加使得微生物的疏水性增强，污泥中滞留水分减少，细菌之间的黏附力增强，使絮体更加稳定，污泥易与水分离，提高了污泥的沉降性能。由此说明，磁粉的刺激改变了 ECPs 的组成，使其中的蛋白质含量增加，增大活性污泥絮体的疏水性，从而促进污泥沉降性能和紧实性。

实验中观察到各阶段有磁粉反应器中的絮体均较大。驯化结束，有磁粉反应器和无磁粉反应器中污泥的扫描电镜照片如图 4 所示。从图 4 可以看出，与无磁粉反应器的污泥相比，有磁粉反应器污泥更加密实，微生物细胞之间更加紧凑。



(a) 有磁粉



(b) 无磁粉

图 4　有无磁粉反应器污泥扫描电镜照片

3　结　论

以厌氧污泥为种泥，在微磁场、低溶解氧条件下梯度式加入五氯酚（PCP）驯化污泥，并以不加磁粉的反应器作对照，考察驯化过程微氧磁化污泥特性。

3.1　降解 PCP 的微氧磁性活性污泥驯化过程中，在 PCP 浓度低于 20 mL/g 时，污泥浓度（MLSS）明显高于无磁粉反应器的，污泥体积指数（SVI 值）始终保持在 45 ~ 55 mL/g，沉降性能良好，而无磁粉反应器中 SVI 值相对较高，沉降压缩性较差。

3.2　污泥胞外多聚物（ECPs）总量、蛋白质与多糖比值（PN/PS 值）的测定结果表明，磁粉能够改变 ECPs 组成，使蛋白质的比例上升，增强其疏水性，大大提高了污泥的絮凝性能。

参　考　文　献

[1]　方战强，成　文，宋照风. 苇浆 CEH 漂白废水中关键毒性物质的鉴别[J]. 中国造纸学报，2008，23(3)：84.

[2]　Lan Huixia，Chen Yuancai，Chen Zhonghao，et al. Cultivation and Characters of Aerobic Granules for Pentachlorophenol(PCP) Degradation under Microaerobic Condition[J]. Journal of Environmental Science，2005，17(3)：506.

[3]　兰善红，张　浩，蓝惠霞，等. 葡萄糖浓度对微氧磁性活性污泥降解五氯酚的影响[J]. 中国造纸，2017，36(1)：42.

[4]　Yuancai Lv，Yuancai Chen，Wenzhe Song，et al. Enhanced selection of micro-aerobic pentachlorophenol degrading granular sludge[J]. Journal of Hazardous Materials，2014，280：134.

[5]　蓝惠霞，耿士文，李慧洁，等. Fe^{3+} 存在下制浆中段废水好氧活性污泥的驯化[J]. 中国造纸，2015，34(10)：8.

[6]　张　恒，王传路，胡振华. Fe^{3+} 存在下 pH 值冲击对好氧活性污泥处理制浆中段废水的影响[J]. 中国造纸，2015，34(5)：37.

[7]　兰善红，李慧洁，王传路，等. Fe^{3+} 对好氧活性污泥理化特性的影响[J]. 中国造纸学报，2015，30(4)：18.

[8]　Chuan Niu，Jinju Geng，Hongqiang Ren，et al. The strengthening effect of a static magnetic field on activated sludge activity at low temperature[J]. Bioresource Technology，2013，150：156.

[9]　Yao-Jen Tu，Chen-Feng You，Chien-Kuei Chang，et al. Application of magnetic nano-particles for phosphorus removal/recovery in aqueous solution[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers，2015，46：148.

[10]　Laifeng Zhou，Binbin Huang，Dawei Huang，et al. A feasible strategy for promoting activated sludge hydrolysis by using ironporphyrin modified Fe_3O_4 nanoparticles as an efficient biomimic catalyst[J]. Chemical Engineering Journal，2015，280：248.

[11]　Jingchun Yan，Min Lei，Lihua Zhu，et al. Degradation of sulfamonomethoxine with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate[J]. Journal of Hazardous Materials，2011，186：1398.

[12]　国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京：中国环境科学出版社，2002.

[13]　曾　艳，张明青，汪建青，等. 活性污泥胞外聚合物提取方法及其絮凝性能研究[J]. 化工环保，2011，31(1)：86.

[14]　陈　伟，贾原媛，郑　伟，等. 胞外多聚物对酶催化污泥厌氧水解的影响研究[J]. 环境科学，2011，32(8)：2334.

[15]　Zuriaga-Agusti E，Bes-Pia A，Mendoza-Roca J A，et al. Influence of extraction methods on proteins and carbohydrates analysis from MBR activated sludge flocs in view of improving EPS determination[J]. Separation and Purification Technology，2013，112：1.

[16]　Lin Xu，Liangrong Yang，Mingfang Luo，et al. Reduction of hexavalent chromium by Pannonibacter phragmitetus LSSE-09 coated with polyethylenimine-functionalized magnetic nanoparticles under alkaline conditions[J]. Journal of Hazardous Materials，2011，189(3)：787.

[17]　Ghodratollah Absalan，Mozaffar Asadi，Sedigheh Kamran，et al. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe_3O_4 magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier[J]. Journal of Hazardous Materials，2011，192(2)：476.

[18]　Redmer R，Mattsson T R，Nettelmann N，et al. The phase diagram of water and the magnetic fields of Uranus and Neptune[J]. Icarus，2011，211(1)：798.

[19]　张安龙，周丹妮，杜　飞，等. 生物促生剂对废纸造纸活性污泥胞外聚合物的影响[J]. 中国造纸，2017，36(1)：24.

[20]　李海松，闻　岳，曹阿生，等. 胞外多聚物对活性污泥絮凝性能影响的研究进展[J]. 环境污染与防治，2012，34(7)：64.

[21]　Shuang Deng，Luxi Wang，Haijia Su. Role and influence of extracellular polymeric substances on the preparation of aerobic granular sludge[J]. Journal of Environmental Management，2016，173：49.

Study on Physicochemical Characteristics of Micro-aerobic Magnetic Activated Sludge for PCP Degradation

ZHANG Hao[1] LAN Hui-xia[1,2,*] SUN Yan-shuang[1] LAN Shan-hong[3] MA Ping[4]

(1. *College of Environment and Safe Engineering*, *Qingdao University of Science & Technology*, *Qingdao*, *Shandong Province*, 266042;
2. *State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering*, *South China University of Technology*, *Guangzhou*, *Guangdong Province*, 510640;
3. *School of Environment and Civil Engineering*, *Dongguan University of Technology*, *Dongguan*, *Guangdong Province*, 523808;
4. *Shandong Zhongyan Industry Limited Liability Company*, *Tengzhou*, *Shandong Province*, 277590)

(* E-mail: lanhuixia@163.com)

Abstract: Using anaerobic sludge as seed sludge, the MLSS, SVI and flocculation performance of the micro-aerobic magnetic activated sludge were studied during domestication process. The activated sludge was cultured by adding PCP gradiently under the condition of magnetic field and less dissolved oxygen. It was found that micro-aerobic activated sludge was in a tight state with larger flocculation and MLSS was higher than the reactor without magnetic particle. Besides, the sludge had better settling performance with the SVI value remaining in the 45 ~ 55 mL/g when PCP concentration was lower than 20 mg/L. On the contrary, the sludge was loose and SVI value was high in the reactor without magnetic particle. The measurement results of total amount of extracellular polymeric substances (ECPs) and PN/PS, indicated that the addition of magnetic powder greatly improved the flocculation performance of the sludge.

Keywords: PCP; micro-aerobic; activated sludge; magnetic particle; physicochemical characteristics

(责任编辑:刘振华)

基于“边界层”理论的纸张干燥动力学模型及其数值仿真

陈晓彬[1] 董云渊[1] 郑启富[1] 余建刚[1] 李继庚[2] 刘焕彬[2]
（1. 衢州学院化学与材料工程学院，浙江衢州，324000；
2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室，广东广州，510640）

摘 要：利用“边界层”理论推导出纸张表面水分蒸发动力学模型，建立了纸张干燥过程物料与能量衡算模型，并采用数值分析方法，模拟某一瓦楞纸机的干燥过程，得到纸张在干燥过程中的温湿度变化曲线以及水分蒸发速率变化曲线，并定量分析了该干燥过程纸张干燥的3个阶段：升温干燥阶段（1#～4#烘缸）、恒速干燥阶段（5#～39#烘缸）、减速干燥阶段（40#～48#烘缸）。当纸张湿含量下降到0.22 kg/kg时，进入减速干燥阶段。在线测量结果与模型仿真结果的对比分析表明，模拟结果和实际在线测量结果非常接近，验证了基于“边界层”理论推导的纸张干燥动力学模型的准确性。

关键词：纸张干燥；水分蒸发速率；数值仿真
中图分类号：TS755 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6842(2017)03-0037-06

造纸过程的本质是一个脱水过程，该过程主要通过纸机的3部分完成：成形部、压榨部和干燥部[1]。成形部主要借助重力作用将湿纸幅的干度提升至15%～25%；压榨部通过机械作用进一步将湿纸幅干度提升至33%～55%；干燥部通过消耗热能的蒸发作用脱除纸张内水分，使成品纸达到干度要求，约90%～95%[2]。干燥部脱水量约为上网浆料总含水量的1%，是纸机脱水量最少的工段，但其脱水成本最高[3]。以长网纸机为例，干燥部的质量约占纸机总质量的60%～70%，其长度约占纸机总长度的60%，投资成本约占整个纸机投资成本的40%[1]。据IPST（Institute of Paper Science and Technology，造纸科学与技术研究所）的研究[4]，干燥部的能耗约占纸机总能耗的61.9%。因此，无论从干燥部的质量、长度、投资成本还是能耗水平考虑，干燥部均是纸机最关键的部位。

目前，工业界和学术界常采用2种动力学模型来确定纸张干燥过程中的水分蒸发速率：一种是工艺计算手册提供的经验公式（见式（1））[5]，另一种是基于扩散理论的Fick定律（见式（2））[6-9]。

$$V_{evap}=\begin{cases}\dfrac{K(T_s-T_p)}{r} & \text{（接触干燥）}\\ K_n(P_S-P_D)\dfrac{101300}{P} & \text{（对流干燥）}\end{cases} \quad (1)$$

式中，V_{evap}表示蒸发速率，kg/(m^2·h)；K表示总传热系数，kJ/(m^2·h·℃)；T_s表示烘缸内加热蒸汽的温度，℃；T_p表示纸张温度，℃；r表示蒸发水分的热焓，kJ/kg；K_n表示自由表面蒸发系数，$K_n=0.0229+0.174v$，v表示蒸发表面的空气流速，m/s；P_S表示蒸发温度下饱和蒸汽压，Pa；P_D表示外界空气的水蒸气分压，Pa；P表示外界大气压，Pa。

$$V'_{evap}=h_m(\rho_0-\rho_\infty) \quad (2)$$

式中，V'_{evap}表示蒸发速率，kg/(m^2·s)；h_m表示传质系数，m/s；ρ_0表示纸张表面水蒸气密度，kg/m^3；ρ_∞表示气罩内水蒸气密度，kg/m^3。

经验公式忽略了传热和传质相互耦合的影响以及减速干燥阶段吸附热的影响等问题，简化了模型，有助于解决一些大尺度的设计问题，但要模拟某一生产过程，其精度是不够的。Fick定律是基于扩散介质相对静止的假设条件获得的，这显然和实际生产过程中纸张的高速运动相差较大。因此，建立一个能够真实描述纸张干燥过程水分蒸发速率的动力学模型已成为造纸科技工作者的研究热点。

为解决上述问题，笔者利用“边界层”理论，从纸张干燥过程的传热传质机理出发，推导出基于“边界层”理论的纸张表面水分蒸发动力学模型，基于该模型构建纸张干燥过程物料与能量衡算模型，并

收稿日期：2017-04-06
作者简介：陈晓彬，男，1988年生；讲师；主要从事制浆造纸过程节能与过程优化研究。
E-mail：xbchen24264@163.com

采用数值分析方法模拟纸张干燥过程的温湿度变化以及水分蒸发速率的变化。“边界层”理论是德国物理学家 Ludwig Prandtl 于 1904 年提出的，主要用于研究水和空气等黏度很小的流体在大雷诺数下绕物体流动过程中的传热传质问题。笔者通过理论计算发现，在空气温度 60℃、相对湿度 60%、烘缸直径 1.8 m 条件下，纸机车速只要大于 304.57 m/min 时（取特征长度为烘缸直径），纸张表面附近雷诺数大于 10^5，处于湍流状态，正符合“边界层”理论的研究范围。

1 纸张干燥过程

1799 年，法国人 Louis Rrobert 发明了连续抄纸机后，但直到 1816 年连续抄纸机才装配有烘缸，实现了连续生产干的纸产品的生产工艺[10]。经多年发展，涌现了一批新的干燥工艺，如 OptiDry 干燥工艺、HiDryer 干燥工艺、Yankee 干燥工艺、红外干燥工艺、冲击干燥工艺等，但除了卫生纸采用 Yankee 干燥工艺干燥、涂布纸采用冲击干燥或红外干燥工艺干燥外，目前行业内采用最多的干燥工艺仍是传统的多烘缸干燥工艺。该干燥工艺中，纸张有 2 种干燥方式（见图 1），即对流干燥（AB 段）和接触干燥（BC 段），干燥区长度 L_{AB} 和 L_{BC} 可通过式（3）计算得到[11]。

$$\begin{cases} L_{AB} = \left(\dfrac{L_1^2}{4} + L_2^2 - D^2\right)^{1/2} \\ L_{BC} = \pi D\left(1 - \dfrac{\arctan\dfrac{L_1}{2L_2} + \arctan\dfrac{L_{AB}}{D}}{180°}\right) \end{cases} \tag{3}$$

式中，L_{AB} 表示对流干燥区长度，m；L_{BC} 表示接触干燥区长度，m；D 表示烘缸直径，m；L_1 表示同排相邻两烘缸中心水平距离，m；L_2 表示上下两排烘缸中心垂直距离，m。

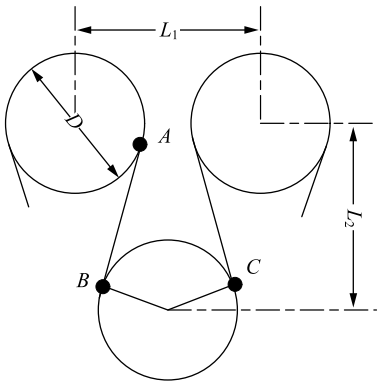
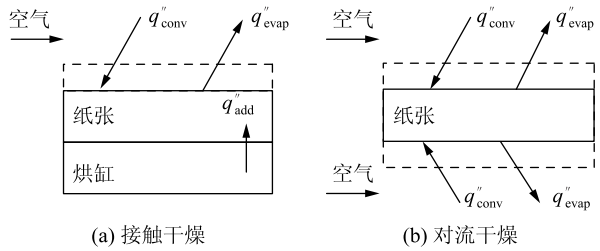


图 1 多烘缸干燥工艺烘缸排布结构

接触干燥是有外界热源的干燥，也称为“有源干燥”。对流干燥是无外界热源的干燥，也称“无源干燥”。接触干燥和对流干燥的蒸发过程能流分析如图 2 所示，空气流过纸张蒸发表面，当表面附近的液体分子受到碰撞，其能量提高到足以克服表面束缚能量时，蒸发就发生了。维持蒸发所需的能量必定来自蒸发表面液态水的内能，液态水的温度会降低，如果要维持稳定状态，液态水由于蒸发所损失的热量 q''_{evap} 必须靠周围环境传给它的能量来补充。在接触干燥区，如图 2（a）所示，纸张只有一个自由蒸发面，补充的能量由 2 部分构成，烘缸传给纸张的能量 q''_{add} 以及纸张表面与空气层之间的对流传热 q''_{conv}。在对流干燥区，纸张不与烘缸接触，拥有 2 个自由蒸发面，能量的补充仅依靠纸张表面与空气层之间的对流传热 q''_{conv}，不够时则需牺牲自身内能，使得纸张温度降低。



(a) 接触干燥 (b) 对流干燥

图 2 蒸发过程能流分析

2 纸张表面水分蒸发动力学模型的推导

在纸张干燥生产过程中，纸张和空气存在相对运动，考虑到这种相对运动对传质的影响，选取任意一个固定坐标系，则在固定坐标系内，水分（用 A 表示）绝对摩尔流密度 N''_A 与绝对速度 v_A 的关系为：

$$N''_A = C_A \cdot v_A \tag{4}$$

式中，N''_A 表示固定坐标系下水分绝对摩尔流密度，mol/(m²·s)；C_A 表示水分摩尔浓度，mol/m³；v_A 表示水分的绝对速度，m/s。

同理，在固定坐标系内，空气（用 B 表示）的绝对摩尔流密度 N''_B 为：

$$N''_B = C_B \cdot v_B \tag{5}$$

式中，N''_B 表示固定坐标系下空气绝对摩尔流密度，mol/(m²·s)；C_B 表示空气摩尔浓度，mol/m³；v_B 表示空气的绝对速度，m/s。

根据守恒定律，则总物料的摩尔流密度 N'' 为：

$$C \cdot v = N'' = N_A'' + N''_B = C_A \cdot v_A + C_B \cdot v_B \tag{6}$$

式中，N'' 表示总物料的摩尔流密度，mol/(m²·s)；C 表示总物料的摩尔浓度，mol/m³；v 表示总物料的平均速度，m/s。

总物料的平均速度 v 为：

$$v = x_A \cdot v_A + x_B \cdot v_B \tag{7}$$

式中，x_A 和 x_B 分别表示水分和空气的摩尔分数。

则，水分相对总物料平均速度的摩尔流密度，即扩散摩尔流密度 j_A 为：

$$j_A = C_A \cdot (v_A - v) \tag{8}$$

式中，j_A 表示水分相对总物料平均速度的摩尔流密度，mol/(m^2·s)。

由式（4）和式（8）可得：

$$N''_A = j_A + C_A \cdot v \tag{9}$$

根据 Fick 定律：

$$j_A = -C \cdot D_{AB} \cdot \nabla x_A \tag{10}$$

式中，D_{AB}表示扩散系数，m^2/s；∇x_A 表示摩尔分数梯度，m^{-1}。

将式（10）和式（7）代入式（9）中，得：

$$N''_A = -C \cdot D_{AB} \cdot \nabla x_A + x_A (N''_A + N''_B) \tag{11}$$

式（11）指出了影响纸张表面水分蒸发动力的 2 种因素：①扩散的影响，即由于水分子相对于总物料平均运动的运动；②平行流动的影响，水分随着总物料平均运动一起的运动。

纸张干燥是垂直纸张方向上的一维稳态过程。由于常态下空气的密度约是水分密度的 1/800，在计算水分蒸发速率时，忽略空气逆向扩散对水分蒸发速率大小的影响，即 $N''_B = 0$，则式（11）可简化为：

$$N''_A = -C \cdot D_{AB} \cdot \frac{dx_A}{dz} + x_A N''_A \tag{12}$$

则：

$$N''_A = -\frac{C \cdot D_{AB}}{1 - x_A} \times \frac{dx_A}{dz} \tag{13}$$

纸张表面水分迁移示意图如图 3 所示，图 3 中 δ 表示边界层的厚度，m；$x_{A,0}$和 $x_{A,\delta}$分别表示边界层上下边界上水分的摩尔分数；Δz 表示任取的积分微元；z 和 $z+\Delta z$ 分别表示积分微元的上下界面；P_a 表示空气中水蒸气分压，Pa；P_p 表示纸张表面水蒸气分压，Pa。任取一个积分段 Δz，定常态物料守恒表明，水分进入平面 z 的量等于离开平面（$z+\Delta z$）的量。

$$N''_A\big|_z - N''_A\big|_{z+\Delta z} = 0 \tag{14}$$

式（14）两边除以 Δz，并取 $\Delta z \to 0$ 的极限，得：

$$-\frac{dN''_A}{dz} = 0 \tag{15}$$

将式（13）代入式（15）：

$$\frac{dN''_A}{dz} = \frac{d}{dz}\left(\frac{C \cdot D_{AB}}{1 - x_A} \times \frac{dx_A}{dz}\right) = 0 \tag{16}$$

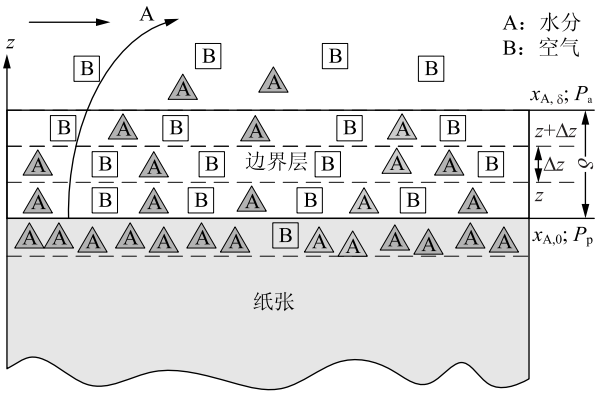


图 3　纸张表面水分迁移示意图

根据克拉伯龙方程 $C = P_{tot}/RT$（P_{tot}表示总压，Pa；R 表示气体常数，$R = 8.31$ J/(mol·K)；T 表示温度，K），而在计算积分的微元空间内，可以认为 P_{tot}和 T 是不变的，则可近似认为总摩尔浓度 C 是恒定的。D_{AB}与组分浓度无关，也可近似为常量。简化积分计算过程，式（16）是一个以水分摩尔分数表示浓度梯度的二阶微分方程。

利用边界条件：$x_A(0) = x_{A,0}$，$x_A(\delta) = x_{A,\delta}$。对 z 积分求解可以得到：

$$N''_A = \frac{D_{AB} \cdot P_{tot}}{\delta \cdot R \cdot T} \times \ln\left(\frac{1 - x_{A,\delta}}{1 - x_{A,0}}\right) \tag{17}$$

根据道尔顿分压定律 $x_{A,\delta} = P_a/P_{tot}$，$x_{A,\delta} = P_p/P_{tot}$，则，式（17）还可以表示为：

$$N''_A = \frac{D_{AB}}{\delta} \times \frac{P_{tot}}{RT} \times \ln\left(\frac{P_{tot} - P_a}{P_{tot} - P_p}\right) \tag{18}$$

令 $D_{AB}/\delta = K$，即传质系数，则纸张表面水分蒸发动力学模型可表示为：

$$V''_{evap} = N''_A \cdot M_A = K \times \frac{M_A \cdot P_{tot}}{RT} \times \ln\left(\frac{P_{tot} - P_a}{P_{tot} - P_p}\right) \tag{19}$$

式中，V''_{evap}表示水分蒸发速率，kg/(m^2·s)；K 表示传质系数，m/s；M_A 表示水分摩尔质量，M_A = 0.018 kg/mol。

3　纸张干燥过程物料与能量衡算模型的建立

3.1　接触干燥

取绝干定量 G 的纸张为研究对象。如图 2 所示，接触干燥区有热源且单面自由蒸发。

根据质量守恒：

$$V''_{evap} = -\frac{du}{dt} \cdot G \tag{20}$$

式中，G 表示纸张绝干定量，kg/m^2；u 表示纸张湿含量，kg/kg；t 表示时间，s。

根据能量守恒：

$$G\cdot(C_F+u\cdot C_W)\cdot\frac{dT_p}{dt}=q_{add}+q_{conv}-q_{evap} \quad (21)$$

式中，q_{add}表示烘缸传给纸张的热量，J/(m²·s)；q_{conv}表示纸张与空气间的对流传热量，J/(m²·s)；q_{evap}表示水分蒸发带走的热量，J/(m²·s)；C_F 表示绝干纤维比热，取 $C_F=1400$ J/(kg·℃)；C_W 表示水的比热，取 $C_W=4200$ J/(kg·℃)。

烘缸传给纸张的热量：

$$q_{add}=h_{cyl\text{-}p}(T_{cyl}-T_p) \quad (22)$$

纸张与空气间的对流传热：

$$q_{conv}=h_{p\text{-}a}(T_p-T_a) \quad (23)$$

蒸发带走的热量：

$$q_{evap}=\Delta H_{evap}\cdot V''_{evap} \quad (24)$$

式中，ΔH_{evap}表示纸张干燥蒸发热，J/kg。

则接触干燥物料与能量衡算模型为：

$$\begin{cases}\dfrac{du}{dt}=-\dfrac{1}{G}\times K\times\dfrac{M_A\cdot P_{tot}}{RT}\times\ln\left(\dfrac{P_{tot}-P_a}{P_{tot}-P_p}\right)\\ \dfrac{dT_p}{dt}=\dfrac{h_{cyl\text{-}p}(T_{cyl}-T_p)-h_{p\text{-}a}(T_p-T_a)-\Delta H_{evap}\cdot V''_{evap}}{G\cdot(C_F+u\cdot C_W)}\end{cases} \quad (25)$$

3.2 对流干燥

如图 2 所示，对流干燥区无热源且双面自由蒸发，即 $q_{add}=0$，根据物料与能量守恒原则，同理可得对流干燥物料与能量衡算模型如式（26）所示。

$$\begin{cases}\dfrac{du}{dt}=-\dfrac{2}{G}\times K\times\dfrac{M_A\cdot P_{tot}}{RT}\times\ln\left(\dfrac{P_{tot}-P_a}{P_{tot}-P_p}\right)\\ \dfrac{dT_p}{dt}=\dfrac{-2h_{p\text{-}a}(T_p-T_a)-2\Delta H_{evap}\cdot V''_{evap}}{G\cdot(C_F+u\cdot C_W)}\end{cases} \quad (26)$$

4 某瓦楞纸机干燥曲线数值仿真与验证分析

4.1 某瓦楞纸机干燥工艺

以某一多烘缸、半密闭气罩的瓦楞纸机干燥部为例，采用数值分析方法，模拟纸张在干燥过程中温度和湿含量的动态变化。该干燥部基本参数如表 1 所示。

表 1 纸机基本参数

参数符号	描述	数值	单位
V	纸机车速	500	m/min
G	绝干定量	0.092	kg/m²
n	干燥部烘缸数量	48	个
L_1	同排相邻两烘缸水平距离	2.0	m
L_2	上下两排烘缸的垂直距离	1.8	m
D	烘缸直径	1.5	m

采用 Swema 公司的 Temp 20 测量该干燥部烘缸表面温度，采用 Testo 公司的 Testo400 测量袋区空气的温湿度，测量结果如图 4 所示。

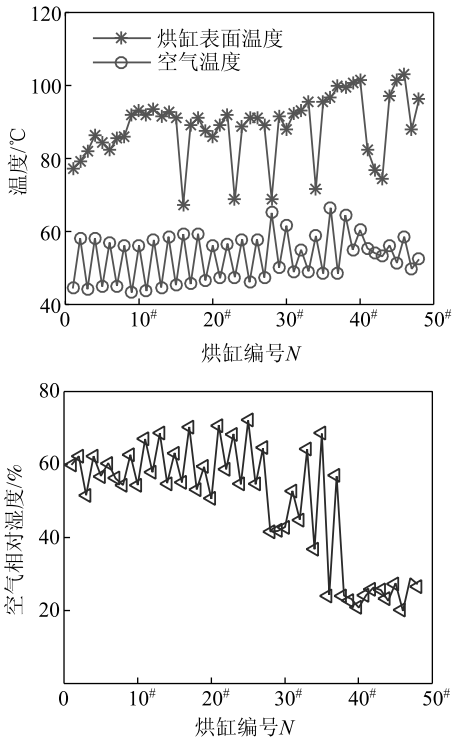


图 4 烘缸表面温度与袋区空气温湿度测量结果

4.2 模型求解的初值和边界条件

经过工艺调研，纸张进入干燥部的干度为 45%，即湿含量 $u(0)=1.22$ kg/kg；温度为 30℃，即 $T_p(0)=30$℃。

纸张是一种吸湿性材料，其表面水蒸气分压（P_p）是纸张温度和湿含量的函数[12]：

$$P_p=P_{sat}(T_p)\cdot\varphi(u,T_p) \quad (27)$$

饱和水蒸气压力 P_{sat}与纸张温度 T_p 的关系，可用 Antoine 方程表示：

$$P_{sat}(T_p)=10^{10.074-\frac{1657.46}{T_p+227.02}} \quad (28)$$

$\varphi(u,T_p)$ 是等温吸附曲线，本研究采用 Heikkilä[12]提出的计算模型：

$$\varphi(u,T_p)=1-\exp(-47.58u^{1.87}-0.10085T_pu^{1.0585}) \quad (29)$$

纸张中水分的蒸发热 ΔH_{evap}由 2 部分构成：汽化潜热 ΔH_{lat}和吸附热 ΔH_s。

$$\Delta H_{evap}=\Delta H_{lat}+\Delta H_s \quad (30)$$

水的汽化潜热跟温度和压力有关，纸张干燥可近似常压，则汽化潜热与温度的关系可通过查表数据回归得到：

$$\Delta H_{lat}=(2504.7-2.4789T_p)\times10^3 \quad (31)$$

吸附热可用 Clausius-Clapeyron 方程求解，可得：

$$\Delta H_s = 0.10085 R_v \frac{1-\varphi(u,T_p)}{\varphi(u,T_p)} u_p^{1.0585} (T_p + 273.15)^2 \tag{32}$$

式中，R_v 表示水蒸气常数，$R_v = 461.52$ J/(kg·K)。

4.3　仿真结果与验证分析

纸张干燥过程是一个传热与传质相互耦合的复杂过程，建立的物料与能量衡算模型是一个二元常微分方程组，采用 Runge-Kutta 四阶方法数值求解方程组，各传热传质系数的取值参考文献［8］和文献［10］，如表 2 所示。数值仿真结果如图 5 和图 6 所示。

表 2　各传热传质系数

符号	描述	数值	单位
$h_{cyl\text{-}p}$	烘缸对纸张的传热系数	$700+955u$	W/(m²·℃)
$h_{p\text{-}a}$	纸张与空气间的传热系数	26	W/(m²·℃)
K	纸张与空气间的传质系数	0.02	m/s

利用基于“边界层”理论的纸张干燥动力学模型模拟得到干燥过程中纸张湿度变化曲线和水分蒸发速率曲线，结果如图 5 所示。从图 5 可看出，沿纸机 MD 方向纸张湿含量的变化趋势大致可分为 3 个阶段：升温干燥阶段、恒速干燥阶段、减速干燥阶段。从水分蒸发速率变化曲线可以看出，5# ~ 39#烘缸位置属于恒速干燥阶段，1# ~ 4#烘缸位置为升温阶段干燥，40# ~ 48#烘缸位置为减速干燥阶段。40#烘缸位置处的纸张湿含量为 0.22 kg/kg（干度约为 81.9%），可知对于该干燥过程，当纸张干度大于 81.9%时，纸张进入减速干燥阶段。

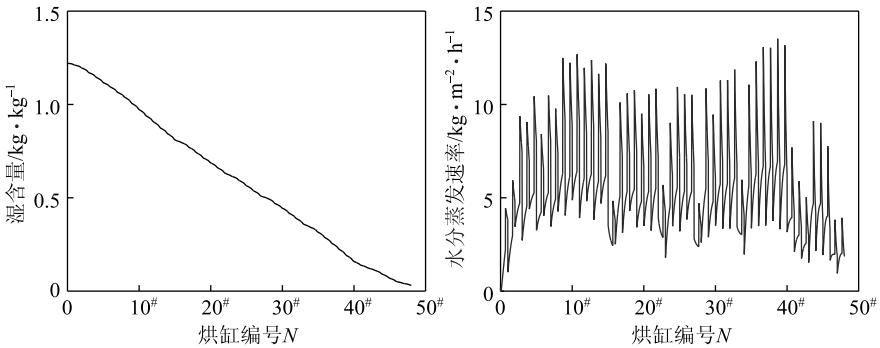


图 5　纸张在干燥过程中的温湿度变化曲线及水分蒸发速率曲线

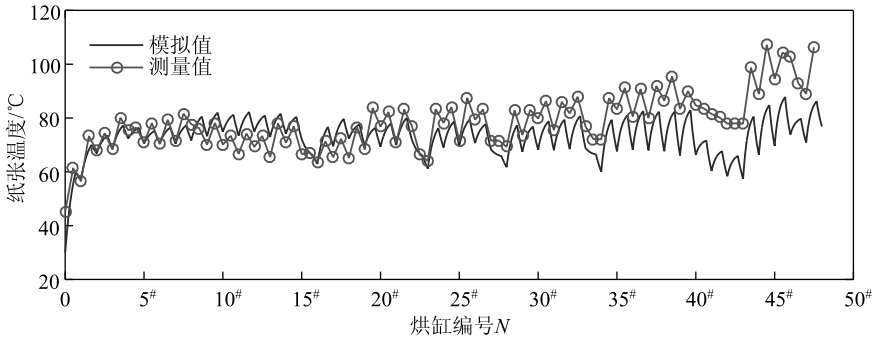


图 6　纸张温度模拟值与测量值比较分析

采用 Fluke 公司的 IR 574 点温仪对纸张温度进行在线测量，以验证仿真结果的准确性。纸张温度模拟值与测量值对比分析如图 6 所示。由图 6 可见，模拟结果和实际在线测量结果非常接近，表明基于“边界层”理论推导的纸张干燥动力学模型能够较好地描述纸张干燥过程。

5　结语及展望

利用“边界层”理论，推导了纸张干燥动力学模型，该模型充分考虑了纸张干燥过程传热传质相互耦合的影响，并综合考虑了影响纸张表面水分蒸发动力的 2 种因素，即①扩散的影响，即水分子相对于总物料平均运动的运动；②平行流动的影响，即水分随着总物料平均运动一起的运动。该模型优于忽略了传热传质耦合影响的经验模型，也优于忽略了平行流动影响的 Fick 定律模型。

针对 2 种不同的纸张干燥形式，即有热源的接触干燥和没有热源的对流干燥，依据传热传质基本定律建立了纸张干燥过程物料与能量衡算模型，即一个二元常微分方程组。利用 Runge-Kutta 四阶方法求解方程组，数值仿真了某一瓦楞纸机干燥过程，获得了纸张在该干燥过程中的温湿度变化曲线以及水分蒸发速率曲线，并定量分析了该干燥过程纸张干燥的 3 个阶段：升温干燥阶段（1# ~ 4#烘缸）、恒速干燥阶段（5# ~ 39#烘缸）和减速干燥阶段（40# ~ 48#烘缸）。该干燥过程纸张湿含量下降到 0.22 kg/kg 时，纸张进入减速干燥阶段，此时的纸张湿含量也被称为临界含湿量（CMC，Critical Moisture Content）。纸张干燥经过升温阶段以后，在临界湿含量之前，蒸发动力基本恒定，纸张从环境获得的热量（包括烘缸表面的接触传热和周围空气的对流传热）和水分蒸发消耗的蒸发潜热基本维持动态平衡，纸张温度基本恒定；当纸张达到临界湿含量，纸张表面水分蒸发动力下降，水分蒸发消耗的蒸发潜热和环境给予的热量不能

平衡，纸张温度呈上升趋势。在线测量纸张温度与模型仿真结果的对比分析表明，模拟结果和实际在线测量结果非常接近，验证了基于“边界层”理论推导的纸张干燥动力学模型的准确性。

基于“边界层”理论推导的纸张干燥动力学模型能够较好地描述纸张干燥过程，但在建立纸张干燥过程物料与能量衡算模型时仍存在一些不足。衡算模型是以烘缸表面和袋区空气为边界建立的，只能模拟纸张在干燥部的状态变化，不能模拟蒸汽-冷凝水系统、通风与余热回收系统等干燥部子系统，并且模型求解时需要已知烘缸表面温度与袋区空气温湿度的值。而实际生产过程中，纸机一般都没有安装测量烘缸表面温度与袋区空气温湿度的传感器，这使得模型在应用于在线模拟场景时受到很大限制。因此，仍需要开发能够模拟整个纸机干燥部系统的数学模型，并且要选择能够在线测量的变量作为模型的输入变量，这也将是笔者接下来做进一步深入研究的重点。

参 考 文 献

[1] 卢谦和. 造纸原理与工程[M]. 北京：中国轻工业出版社，2007.

[2] Ghosh A K. Fundamentals of Paper Drying-Theory and Application from Industrial Perspective[M]. Croatia：INTECH Open Access Publisher，2011.

[3] 孔令波，刘焕彬，李继庚，等. 基于工艺流程的纸机干燥部建模与模拟[J]. 中国造纸学报，2015，34(4)：44.

[4] JACOBS，IPST. Report for pulp and paper industry energy band width study [R]. USA：American Institute of Chemical Engineers，2006.

[5] 王忠厚，许志晔，吴毓琳. 制浆造纸工艺计算手册[M]. 北京：中国轻工业出版社，2011.

[6] 卢 涛，沈胜强，李素芬. 纸张干燥过程的数值模拟与参数分析[J]. 中国造纸学报，2003，18(1)：124.

[7] 林治作，李继庚，周艳明. 双干网多烘缸纸机纸张干燥过程建模研究 [J]. 造纸科学与技术，2012(3)：78.

[8] 孔令波. 纸张干燥过程传热传质数学模型的研究[D]. 广州：华南理工大学，2013.

[9] 周艳明，刘焕彬，李继庚. 集成物流、能流和流分析的纸机干燥部建模[J]. 中国造纸学报，2014，29(1)：33.

[10] 陈克复. 制浆造纸机械与设备(下)[M]. 北京：中国轻工业出版社，2003.

[11] 林治作. 纸张干燥过程建模研究[D]. 广州：华南理工大学，2012.

[12] Heikkilä P. A Study on the Drying Process of Pigment Coated Webs [D]. Finland：Åbo Akademi University，1993.

Kinetic Model and Numerical Simulation of Paper Drying Process Base on Boundary Layer Theory

CHEN Xiao-bin[1,*] DONG Yun-yuan[1] ZHENG Qi-fu[1] YU Jian-gang[1] LI Ji-geng[2] LIU Huan-bin[2]

(1. *College of Chemical and Material Engineering*, *Quzhou University*, *Quzhou*, *Zhejiang Province*, 324000;

2. *State Key Lab of Pulp and Paper Engineering*, *South China University of Technology*, *Guangzhou*, *Guangdong Province*, 510640)

(* E-mail：xbchen24264@163. com)

Abstract：A kinetic model of water evaporation on the surface of paper was derived based on the boundary layer theory in the current study. In addition, the mass and energy balance model was established for paper drying process. Using numerical analysis method, a paper drying process of corrugated paper machine was simulated, and the paper temperature, paper moisture, and the drying rate during paper drying process were calculated, three stages during paper drying process were analyzed quantitatively：the temperature-rising drying stage ($1^{\#}\sim4^{\#}$ cylinder), the drying at constant rate ($5^{\#}\sim39^{\#}$ cylinder) and decelerating drying stage ($40^{\#}\sim48^{\#}$ cylinder). When paper moisture dropped to 0.22 kg/kg, the paper entered into the decelerating drying stage.

Keywords：paper drying；evaporation rate；numerical simulation

(责任编辑：陈丽卿)

我国造纸工业供给侧结构性改革机理研究

张智光[1,2] 吴 琳[1,2]
（1. 南京林业大学经济管理学院，江苏南京，210037；2. 南京林业大学环境与发展系统工程研究所，江苏南京，210037）

摘 要：鉴于我国造纸工业的产能过剩和边际环境效应都十分突出，探索生态文明背景下我国造纸工业供给侧结构性改革的机理与措施。在分析我国造纸工业供需失衡的现状、趋势和效应的基础上，着重从供给侧分析其供需失衡的影响因素及其根源。依此，将供需理论与系统自组织理论相结合，构建面向绿色造纸的“2 维-4 环”供需调节机理模型。以该机理模型为理论指导，分别从政府宏观调控和企业经营管理两个层面研究造纸工业供给侧结构性改革的措施。

关键词：供给侧结构性改革；造纸工业；生态文明；自组织理论
中图分类号：F407. 83；TS7 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6842(2017)03-0043-09

在盲目投资和全球经济下行的双重作用下，我国许多行业的产能过剩和供需失衡问题先后显现出来。除了钢铁、煤炭、电解铝、水泥等行业外，我国造纸工业的产能过剩问题也十分严重，是当前供给侧结构性改革的一个重要课题。2015 年初以来，我国造纸工业一直处于低位运行状态，行业整体疲软，供需错配问题突出。加上资源和环境问题，我国造纸工业降低过剩产能、促进产业优化升级、实现资源有效配置和绿色发展的供给侧结构性改革备受关注，且迫在眉睫。在 2016 中国纸业高峰论坛上，全球知名制浆和造纸企业高层领导及其他相关人士热议造纸工业供给侧改革的现状与态势，为“十三五”时期造纸工业发展出谋划策[1-3]。但是，目前针对造纸工业供给侧结构性改革的比较系统的学术研究论文还很匮乏。笔者通过对我国造纸工业的供需状况进行分析和预测，全面分析我国造纸工业结构性供需失衡的原因，深入研究生态文明背景下造纸工业供给侧结构性改革的机理与措施。

1 我国造纸工业供需走势分析

1.1 供需现状

近年来我国造纸工业经济疲软现象可以从纸及纸板的供需走势反映出来。表 1 为我国 2006—2015 年机制纸及纸板（不考虑前端的纸浆和废纸原料，以及后端的纸制品）的供需情况。从国内产消量看，我国规模以上机制纸及纸板的生产量跟随并略高于消费量，两者关联性较强（见图 1）。但是，产消量差距逐年拉大，供大于求的趋势明显，若再考虑产能过剩，这一差距就更大了。从产消增长量看，2002 年以来我国纸及纸板产消量的增速持续降低，2011 年以后尤为明显。受宏观经济降速影响，2013 年消费量首先出现了负增长，随后 2015 年生产量也出现了负增长。虽然 2014 年和 2015 年纸及纸板的消费量略有回升，但仍旧处于低迷状态。由于纸及纸板的进出口量比较小，因此考虑进出口因素的总供给量和总需求量也呈现出与图 1 相似的变化态势。

从进出口情况来看，我国纸产品的进出口逆差从

表 1 2006—2015 年我国纸及纸板供需概况 万 t

年份	生产量	消费量	进口量	出口量	供给量	需求量
2006	6804	6600	441	341	7245	6941
2007	7787	7290	401	461	8188	7751
2008	8391	7935	358	403	8749	8338
2009	9389	8569	334	405	9723	8974
2010	10036	9173	336	433	10372	9606
2011	11034	9752	331	509	11365	10261
2012	11376	10048	311	513	11687	10561
2013	11514	9782	283	611	11797	10393
2014	11786	10071	282	681	12068	10752
2015	11774	10352	287	645	12061	10997

注 数据来源于文献［4］；供给量 = 生产量 + 进口量；需求量 = 消费量 + 出口量。

收稿日期：2016-12-15
基金项目：国家自然科学基金（71673136）。
作者简介：张智光，男，1958 年生；博士，教授，博士生导师；主要研究方向：制浆造纸管理工程和林业管理工程。
E-mail：zzg@ njfu. com. cn

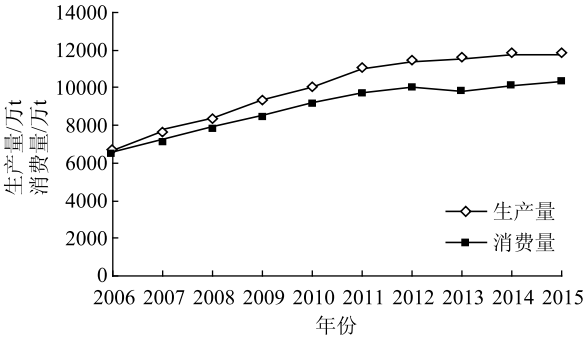


图 1 2006—2015 年我国纸及纸板产消量走势

2009 年开始转为顺差，此后顺差态势不断扩大[5]。如果仅看纸及纸板的进出口量，这个转折点则发生在 2007 年，此后进口量一路走低，而出口量呈小幅波动上扬态势。到 2014 年，进出口顺差额扩大至顶峰 399 万 t（见图 2）。这一态势说明我国纸及纸板需求乏力，导致造纸企业不断向国外拓展新的市场空间。但由于受到不断升级的反倾销、反补贴和保障措施等国际贸易壁垒的阻击[5]，这一向外拓展的势头在 2015 年受到了一定的遏制。也就是说，通过扩大出口来消化国内造纸工业过剩产能的效果有限。

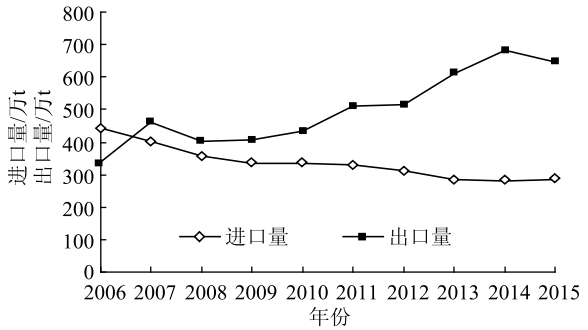


图 2 2006—2015 年我国纸及纸板进出口量走势

1.2 供需预测

定量预测方法有许多种，如果从自变量与因变量关系的角度可以归纳为两大类：因果关系预测法（如因果回归法）和时间序列预测法（如时间回归法）。前者以原因量（如 GDP）为预测模型的自变量，而后者以时间为自变量，两者的预测原理和目的有所不同。因果关系预测法通过探索原因来对被测量进行预测，从理论上讲依据更加充分。但是建模后在计算预测值时，需要先对原因量的未来值进行估计，代入模型后才能算出被测量的未来值。而原因量的估值往往又会引入新的主观性和误差，加上原因量选择不合理或不完整等因素，其误差便会更大[6]。时间序列预测法以直接考察被测量自身的变化规律和趋势为目的，不去追究其原因。本文此处的预测目的仅仅是考察我国纸及纸板供给量和需求量自身的变化趋势，引入原因量后反而会造成不必要的干扰，因此采用时间回归法更为合理和有效。

根据表 1 中的我国纸及纸板供给量和需求量数据，选择拟合度最佳的时间回归模型，分别建立以下对数趋势预测模型：

$$y_1 = 2362\ln(x) + 6757.8 \quad (1)$$

$$y_2 = 1877.4\ln(x) + 6621.7 \quad (2)$$

式中，y_1 和 y_2 分别表示我国纸及纸板供给量和需求量的预测值，x 为时间，$x = 1$ 表示 2006 年。模型（1）和模型（2）的回归相关系数分别为 $R_1 = 0.981$ 和 $R_2 = 0.986$，表明两个模型均有较高的预测精度。

由模型（1）和模型（2）可以得到 2016—2020 年我国纸及纸板供给量的预测值依次为：12422 万、12627 万、12816 万、12991 万、13154 万 t；其需求量的预测值依次为：11124 万、11287 万、11437 万、11576 万、11706 万 t（见图 3）。图 3 中，2006—2015 年的数值为实际值，2016—2020 年的数值为预测值。根据 2006—2015 年我国纸及纸板供需量的实际值，可以计算出供给量和需求量的年均增长率分别为 5.83% 和 5.25%。根据 2016—2020 年的预测值，可以预测供给量和需求量的年均增长率分别为 1.44% 和 1.28%。可见未来 5 年内，我国造纸工业的经济增长速度将十分缓慢。另外，供需差额将从 2015 年的 1064 万 t，进一步增大到 2020 年的 1448 万 t，即供大于求的问题将更加突出。

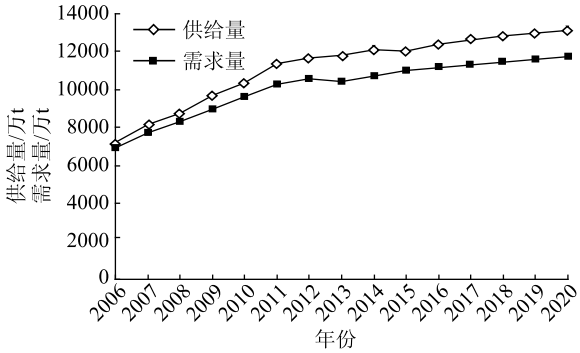


图 3 我国纸及纸板供需趋势预测

2 我国造纸工业供需失衡的效应分析

2.1 价格效应

在宏观经济增速放缓的大背景下，加上盲目扩大产能的作用，我国造纸工业长期产能过剩，供大于求，势必导致纸产品价格和企业盈利出现一路走低的状况。2007 年前纸张价格因供不应求而大幅上升，

2011 年受国家 4 万亿元投资等因素的带动，造纸产能扩张，供求失衡，使得纸张价格大幅下滑（见表 2）。由表 2 可见，近年来我国主要纸种价格的年均增长率为 -6.42% ~ -0.77%。其中，灰底白纸板、白卡纸和铜版纸的价格下降幅度较大，而牛皮纸的价格波动较大。

表 2　2010—2015 年我国部分纸种的价格

纸种	价格/元·t^{-1}						年均增长率/%
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	
白卡纸	7080	6070	5778	5819	5431	5319	-5.56
牛皮纸	6600	7000	7000	6400	6350	6350	-0.77
灰底白纸板	4911	4529	3918	3665	3576	3524	-6.42
铜版纸	6463	5569	5268	5392	5275	5204	-4.24
双胶纸	6769	6067	5911	5821	5781	5752	-3.20

注　资料来源：Wind 资讯。

2.2　盈亏效应

纸产品价格的不断走低，压缩了造纸行业的盈利空间，使得制浆造纸企业经营十分困难。尤其自 2010 年之后，这一趋势更加明显，更能够说明我国造纸工业的新动态，以及供给侧结构性改革的紧迫性。从 2010—2015 年我国造纸工业的利润数据看（见表 3），纸及纸板利润总额在 2011 年有一个明显的上升，此后便一直处于徘徊波动的状态；纸制品利润总额在 2013 年之前一路上扬，但之后便开始下跌；纸浆产品的利润很低，总体呈下降态势，而且从 2012 年开始一直处于负值，即亏损状态。这三类纸产品的总利润也处于波动状态，增长乏力。关于具体纸种，也有类似的规律（考虑到篇幅和论文的逻辑结构，这里不再展开，而在下面 3.2 中将专门研究纸种结构性失衡问题）。从行业毛利率看，2010 年以来一直单调下降，平均年增长率为 -3.39%。2015 年各类产品的利润总额都有回升的趋向，但上升势头并不强劲，而且毛利率仍在下降。

表 3　2010—2015 年我国造纸工业利润

类型	利润总额/亿元						年均增长率/%
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	
纸浆	21.53	6.94	-1.28	-3.96	-7.22	-1.10	-21.02*
纸及纸板	299	362	343	374	362	373	4.52
纸制品	200	292	350	380	344	373	13.28
总计	520.53	660.94	691.72	750.04	698.78	744.90	7.43
毛利率/%	13.46	12.56	12.2	12.20	11.65	11.33	-3.39

注　资料来源：文献［4］、［7］、［3］，Wind 资讯；* 因有负值，不能用常规平均年增长率公式计算，故用总增长率的年平均数代替。

需求、价格和利润等不利因素导致许多造纸企业经营十分困难，不少企业都出现了亏损状态（见表 4）。其中，纸浆企业亏损面最大，高达 35.4%，总体亏损面也达到了 12.3%。

表 4　2015 年我国造纸工业亏损企业数量

类型	总数量/家	亏损数量/家	亏损面/%
纸浆厂	48	17	35.4
纸及纸板厂	2791	366	13.1
纸制品厂	3898	448	11.5
总计	6737	831	12.3

注　资料来源：文献［3］。

3　我国造纸工业供需失衡的供给侧因素分析

很显然，我国造纸工业供需失衡和发展乏力等问题的影响因素包含供给侧与需求侧两个方面。在需求侧方面，一方面由于新常态背景下经济需求放缓、互联网效应、无纸化办公、反腐败降低奢华包装、绿色循环发展等因素导致未来纸产品需求增长乏力，而对于这些大的环境因素，造纸工业自身仅通过国内营销和国际贸易等手段都难以解决；另一方面政府机构通过“三驾马车”等宏观调控措施拉动需求，改变大环境，在短期内也难以奏效。因此，目前供需失衡的主导因素在于供给侧，我国造纸工业只有通过供给侧结构性改革，练好供给侧内功，使之更好地适应需求侧的现状，才能改变目前的状况，待需求侧机遇到来时才能实现新的发展。为此，首先要分析导致我国造纸工业供需问题的供给侧因素。

3.1　供给侧产能过剩因素

3.1.1　产能过剩的动态分析

造纸工业的规模经济性很强，经济规模值比较高，造纸企业的起始生产规模在年产 10 万 t 以上，而制浆企业则应达到 30 万 t 以上[8]。我国造纸工业一方面存在大量规模不经济的中小企业，另一方面许多大企业一味扩张产能，同时还盲目新建大型制浆造纸生产线，导致近年来总产能严重超过市场需求。2014 年工信部公布的淘汰落后和过剩产能的首批企业名单中，包括 15 个行业的 381 家企业，其中水泥行业居首，造纸行业位居第二，铁合金行业列第三位。

表 5 和图 4 给出了 2005—2015 年我国纸及纸板

产能过剩的相关数据和走势折线图。尽管近年来我国造纸工业淘汰落后产能工作取得了一定的成效，但同时每年新增产能则大于产能缩减量，因此净增产能一直保持着较大的数额。2011 年净增产能达到最大值 1537 万 t，到 2013 年仍高达 1088 万 t，2014—2015 年才有所下降，而且不排除反弹的可能性。根据国家发改委和工信部提供的数据，2010—2014 年我国先后淘汰落后造纸产能 539 万、831 万、1057 万、742 万、463 万 t，累计 3632 万 t。而根据表 5，这一期间我国净增造纸产能累计 4198 万 t，即新增产能累计达 7830 万 t，是淘汰产能的 2.16 倍。可见，我国造纸工业产能“瘦身”是一项十分艰难的任务。这就使得我国造纸工业的产能增长速度长期以来一直高于产量的增长速度（见图 4），而生产量和供给量的增长又高于消费量和需求量（见图 1 和图 3），因而过剩产能一直呈上升走势（见图 4），开工率则呈下降趋势（表 5）。2015 年过剩产能为 3073 万 t（和生产量相比），产能闲置率高达 20.7%。如果和需求量相比（见表 1），2015 年的过剩产能则为 3850 万 t，产能过剩率达到了 25.9%。

表 5 2005—2015 年我国纸及纸板产能

年份	净增产能/万 t	产能/万 t	生产量**/万 t	过剩产能/万 t	开工率/%*
2005	860*	7012	5890	1122	84.0
2006	720*	7732	6804	928	88.0
2007	1017	8749	7787	962	89.0
2008	808	9557	8391	1166	87.8
2009	1052	10609	9389	1220	88.5
2010	835	11444	10036	1408	87.7
2011	1537	12981	11034	1947	85.0
2012	324	13305	11376	1929	85.5
2013	1088	14393	11514	2879	80.0
2014	414	14807	11786	3021	79.6
2015	40	14847	11774	3073	79.3

注 *开工率和净增产能数据来源于文献［9］；**生产量数据（除 2005 年生产量外）来源于文献［4］（见表 1）；其余数据均根据上述数据由变量关系推算得出。

3.1.2 产能过剩的根源分析

造成我国造纸工业产能过剩的一个重要动因是“唯 GDP 论”的错误政绩观。各级政府往往以经济效益指标为唯一导向，盲目投资或上马制浆造纸项目，同时也推动和刺激了企业的盲目投资。如此，一方面造成供需失衡等问题，另一方面也加重了环境污染问题。造纸工业的 COD 排放量占全国工业的 25%，污染程度较高。政府在宏观调控中，绿色 GDP 的思想没有深入贯彻到具体造纸产业政策上，对造纸过程的 COD 排放量、取水量和综合能耗等指标监督力度不强，而对固体废弃物处理和土壤污染治理却还在起步阶段，没能有效促进造纸工业的绿色经济和循环经济发展。

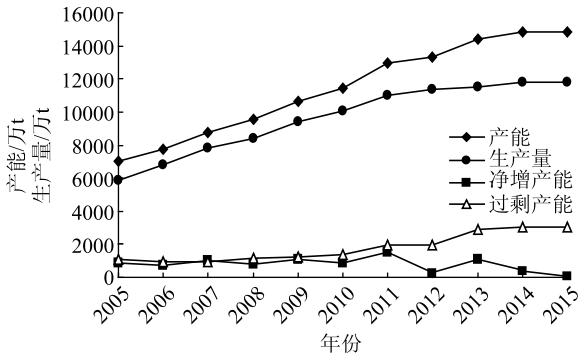


图 4 我国纸及纸板产能过剩的动态

3.2 供给侧结构性失衡因素

3.2.1 纸种结构分析

通过以上分析可见，我国造纸工业总体上呈现出产能高于生产量，而生产量又高于消费量的态势，导致产能过剩和产品积压等一系列问题。从供给侧结构看，虽然造纸工业在我国整体经济中属于产能过剩比较严重的行业，但从造纸工业内部结构看，各纸种的增长差异也比较明显，纸产品同质化竞争比较严重，呈现出供给侧结构性不平衡现象。

如何才能看出各纸种供给侧的结构性失衡？一种比较简单的做法是求取各纸种生产量的占比。但是由于对各纸种需求的不同，其生产量占比的不同属于正常现象，并不能说明纸种供给侧结构性失衡。第二种方法是计算各纸种生产量和消费量的差值。直观上看似乎合理，但实际上也不能说明其结构性失衡，因为生产量总是随着需求而变的。图 3 所示的供需总量是如此，各纸种的供需关系也是如此。其实，只有通过分析各纸种产能与需求的匹配程度才是比较科学的做法，才能说明各纸种供给侧的结构性失衡。但是各纸种产能的历史数据又无法获得，该方法亦不可行。这就是许多研究供给侧结构性改革的论文都回避了“结构性”的原因。为解决这一难题，在本课题中通过分析各纸种产消量的变化情况，将它们分为 3 类：略有增长型、零增长波动型、严重负增长型，以此间接地说明各纸种供给侧的结构性失衡，是一种相对科学和可行的做法。

表 6 给出了 2006—2015 年我国各纸种产消量的变动数据。从近 10 年看，总体产消量的平均增长率

表 6　2006—2015 年我国各类纸及纸板的生产量和消费量

纸种		产消量/万 t										年均增长率/%	
		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2012—2015	2006—2015
新闻纸	生产量	375	450	460	480	430	390	380	360	325	295	-8.09	-2.63
	消费量	344	393	426	461	423	389	393	362	321	299	-8.71	-1.55
未涂布印刷书写纸	生产量	1220	1340	1400	1510	1620	1730	1750	1720	1715	1745	-0.10	4.06
	消费量	1211	1332	1385	1497	1590	1687	1684	1627	1629	1680	-0.08	3.70
涂布印刷纸/其中铜版纸	生产量	460/380	510/420	550/460	590/500	640/555	725/640	780/695	770/685	775/685	770/680	-0.43/-2.21	5.89/6.68
	消费量	400/332	426/367	467/401	463/399	549/480	599/532	638/581	623/577	625/587	642/596	0.21/0.85	5.40/6.72
生活用纸	生产量	470	520	550	580	620	730	780	795	830	885	4.30	7.28
	消费量	436	476	503	529	567	674	731	734	759	817	3.78	7.23
包装用纸	生产量	520	530	560	575	600	620	640	635	650	665	1.29	2.77
	消费量	528	537	569	587	612	632	655	650	665	681	1.31	2.87
白纸板/其中涂布白纸板	生产量	940/900	1050/1000	1120/1070	1150/1100	1250/1200	1340/1290	1390/1340	1360/1310	1395/1345	1400/1340	0.24/0	4.53/4.52
	消费量	972/931	1062/1012	1131/1081	1160/1110	1254/1204	1322/1272	1379/1329	1310/1259	1301/1251	1299/1238	-1.97/-2.34	3.27/3.22
箱纸板	生产量	1150	1360	1530	1730	1880	1990	2080	2040	2180	2245	2.58	7.72
	消费量	1250	1438	1605	1809	1946	2073	2157	2106	2240	2297	2.12	6.99
瓦楞原纸	生产量	1130	1340	1520	1715	1870	1980	2020	2015	2155	2225	3.27	7.82
	消费量	1193	1354	1552	1758	1889	1991	2027	2013	2152	2228	3.20	7.19
特种纸及纸板	生产量	110	120	140	150	180	210	220	230	250	265	6.40	10.26
	消费量	131	136	144	144	164	179	183	188	205	217	5.84	5.77
其他纸及纸板	生产量	125	130	150	160	180	215	210	185	195	215	0.79	6.21
	消费量	135	136	153	161	179	206	201	169	174	192	-1.52	3.99
合计	生产量	6500	7350	7980	8640	9270	9930	10250	10110	10470	10710	1.47	5.71
	消费量	6600	7290	7935	8569	9173	9752	10048	9782	10071	10352	1.00	5.13

注　数据来源：文献［4］。

分别达到了 5.71% 和 5.13%，其中生产量的增长速度高于消费量。除新闻纸外，各纸种的产消量都有不同程度的增长。但是从 2012 年以来，产消量增长乏力，许多产品出现了负增长。从图 1 也可以看出，2012 年是一个显著的转折点。因此，表 6 不仅给出了 2006—2015 年的年均增长率，还给出了 2012 年之后的增长率。根据 2012—2015 年的平均增长率，可以把我国纸及纸板的各纸种分为 3 类：第一类是略有增长型，年均增长率为 2.12% ~6.40%，包含生活用纸、箱纸板、瓦楞原纸、特种纸及纸板；第二类是零增长波动型，年均增长率为 -2.34% ~1.31%，包含未涂布印刷书写纸、涂布印刷纸（含铜版纸）、包装用纸、白纸板、其他纸及纸板；第三类是严重负增长型，年均增长率为 -8.71% ~ -8.09%，主要是指新闻纸，其主要原因之一是受到了各类新媒体的严重冲击。资料显示，第二类和第三类纸产品的开工率往往比较低，产能过剩比较严重[9]。由于我国纸及纸板的进出口量比较小（见表 1），因此考虑国际贸易量后也不会改变上述格局。总之，我国造纸工业产能过剩既是一个量过剩的问题，也是纸种结构性失衡的问题。

3.2.2　档次与规模结构分析

从纸产品档次结构看，我国中低档纸产品的比例过高，而高档纸的生产量较低。其主要原因是我国造纸企业的规模结构不合理。2015 年，我国中小型造纸企业数量占行业总企业数量的 80% 以上，造纸产业集中率 CR_8 指数只有 33.16%，属于低集中竞争型[9]。这一现状也导致了我国造纸工业一方面中低档纸产品的产能严重过剩，而另一方面高档纸的生产和供给能力不足。而从需求看，随着社会发展，中高

档纸品的需求正不断趋于旺盛。也就是说，供给结构没有跟上需求结构的变化。此外，大量的小型造纸企业还存在产品质量低下、环境污染严重、打乱市场秩序等问题。从而造成对大型造纸企业的冲击，限制了优质高档纸产品的销售，制约了符合环保要求的现代绿色造纸企业的发展。

3.2.3 结构性失衡的根源分析

造成上述结构性失衡问题的一个重要因素除了各级政府的盲目推动外，造纸企业在科学决策方面也存在较大的缺陷。企业缺乏对市场环境、自然环境、资源环境、政策环境和自身状况等因素的清醒认识和科学预判，蜂拥而上，盲目跟进，缺少差异化和竞争性的战略思维。

4 供给侧结构性改革的机理模型

在以上分析的基础上，将供需平衡理论[10]、反馈控制理论[11]和系统自组织理论[12]相结合，可以构建图 5 所示的供需系统调节的“2 维-4 环”机理模型。2 个维度分别是供给侧-需求侧维度、市场机制-宏观调控维度（也即自组织-组织维度）。2 个维度构成了 4 个反馈调节的闭合回环：供给侧市场机制的自组织回环、供给侧宏观调控的组织回环、需求侧市场机制的自组织回环、需求侧宏观调控的组织回环。一个经济系统的供需平衡过程是上述 2 维度和 4 回环共同作用下的综合结果。

在一个成熟或理想的市场经济系统中，市场机制这只“无形的手”在供给与需求相偏离的情况下，能够通过价格的变动，形成反馈机制和自组织过程，从而使供需波动逐步收敛，恢复系统的稳定运行。从供给侧看，市场供需平衡、产品价格及其绿色竞争力等反馈信息将影响各相关企业的经营决策，如生产能力建设、生产计划制定、进口方案、营销策略、环保措施等一系列战略和战术决策，进而调节整个行业的供给总量、结构和环境绩效。同时，企业的营销手段也会在一定程度上影响或激发消费需求。从需求侧看，市场反馈信息也对宏观经济发展以及投资、消费、出口和绿色诉求等产生影响，从而调节行业的需求总量、结构和环境目标。供需两侧的负反馈机制，使得整个经济系统具有抗击供需波动的自组织功能，在内部和外部的各种干扰下能够自动实现供需平衡，使系统稳定发展（见图 5 下半部分）。

然而，多数市场经济系统并不十分完善，在地方政府不正确的政绩观的引导和企业管理者非理性的“拍脑袋”决策的共同作用下，盲目投资、蜂拥上项目等现象常常不可避免。这将导致某些产业和某些产品产能过剩、产品积压、价格持续走低，同时也会使得另一些产业和产品供给不足，导致供需的总量和结构失衡，以及生态环境恶化等结果。如果再加上宏观经济形势不景气，将造成企业经营和行业经济衰退的局面。在这种情况下完全依靠市场机制进行调节不仅是一个十分缓慢和动荡的过程，甚至将造成市场机制的失灵，这时就需要各级政府部门在面向生态文明的政绩观和科学的管理目标指导下，启动宏观调控这只“有形的手”来克服危机。针对供需失衡的宏观调控措施，无非包括拉动需求和优化供给两个方面。在需求侧方面，可以对投资、消费、出口和绿色发展诉求等方面进行政策引导和支持。在供给侧方面，可以通过经济政策的激励和约束、行政管理、法律和法规、

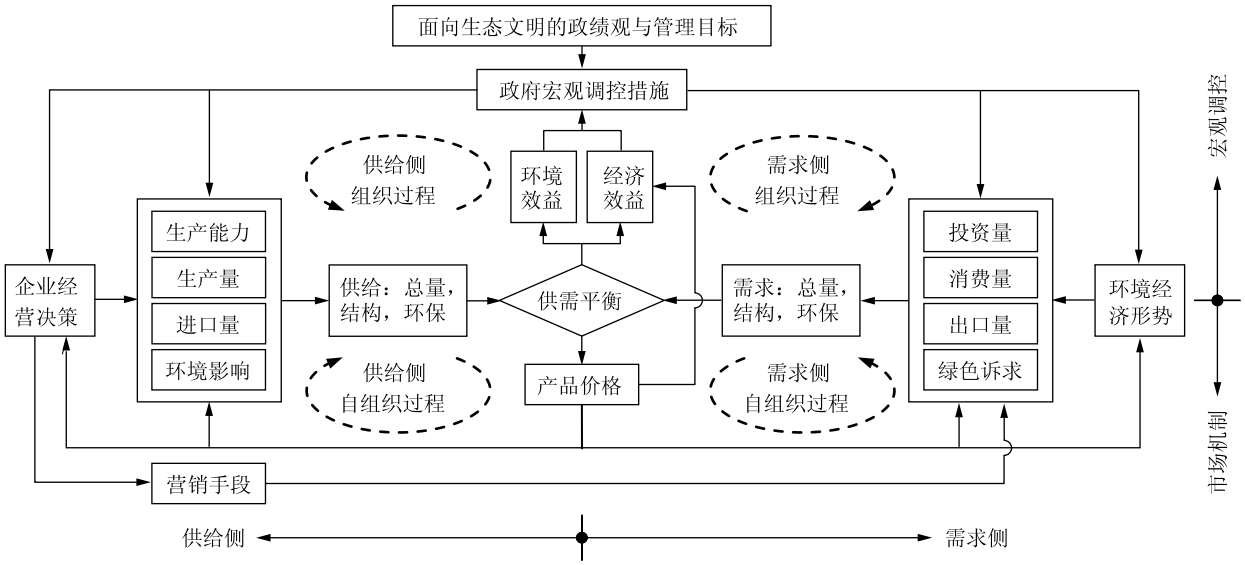


图 5 面向生态文明的“2 维-4 环”供需调节机理模型

信息支撑等手段对产业结构进行优化，并对企业行为进行正确引导，从而在总量、结构和环保上使得供给与需求相适应（见图 5 上半部分）。而就目前我国经济形势看，经济投资正在放缓，拉动内需效果甚微，而出口又受限于国际贸易壁垒和贸易风险[5]。因此，我国造纸工业供给侧结构性改革势在必行。

5　供给侧结构性改革的措施研究

5.1　政府层面的宏观调控措施

5.1.1　政绩观与管理观

在生态文明建设的背景下，要完成造纸工业供给侧宏观调控的任务，各级政府部门首先要树立正确的政绩观，从全国环境经济的大局出发，改变地区经济发展的狭隘观念和急功近利行为，走出“唯 GDP 论”的怪圈，构建生态环境与社会经济共生协调发展的管理目标[13]。为树立这种新型的为官理念，其关键的措施是要转变政绩考核理念和方式，要从生态文明的高度构建多目标的动态评价体系，避免短期行为和虚假的经济繁荣现象。同时，要树立宏观调控的管理观，避免用行政手段进行微观的直接干预，要充分利用而不是破坏市场经济的自组织机制。

5.1.2　核心任务

根据以上对我国造纸工业供给与需求的走势、效应、影响因素和调节机理等分析，从政府宏观调控层面上看，我国造纸工业供给侧结构性改革的核心任务就是去产能和调结构。一方面，要进一步积极淘汰落后产能。所谓落后产能，是指那些设备简陋、工艺落后、能耗大、污染严重、产品质量和档次低、效率和效益低的制浆造纸生产线和生产企业。不断淘汰落后产能，可以使造纸行业朝着集约化、规模化、现代化、绿色化的方向健康发展。同时另一方面，要严格控制造纸工业的新增产能。尽管“十二五”以来各级政府采取了一系列淘汰造纸工业落后产能的措施，也取得了一些成效，但每年的新增产能仍然大于淘汰的产能（见表 2）。因此，政府部门应采取切实有效的手段维护去产能的最终成效，防止“逆向去产能”。在此过程中，既要控制总量又要优化结构，尤其要重点监控产能已经过剩的纸类产品，以及扰乱市场秩序、不符合环保要求的低档产品的重复建设项目和新增项目，防止进一步加剧总量性和结构性供需失衡。

5.1.3　配套措施

为了完成去产能和调结构的核心任务，还需要采取一些配套措施。政府部门应采取有效措施支持我国造纸企业的兼并重组和规模结构优化，减少中小造纸企业数量，形成大型规模化和现代化的综合类造纸企业。从而改善造纸工业的区域供给结构，提高行业的集中度和绿色化水平，改变目前造纸行业的散乱局面。同时，为配合上述措施，政府相关部门应当和行业协会协同合作，加强造纸企业人员的管理和技术培训；做好市场和技术等信息的服务工作，提供科学决策的依据，避免企业间的同质竞争；加强节能环保企业的奖励和政策支持，加大违反环境规定的惩处力度，提高其违规的成本；在经济效益和环境效益两个方面，都要强化市场秩序的监管。

对于在供给侧结构性改革中面临淘汰的造纸企业来说，企业的关停并转、员工分流下岗、设备处置和资产流失等将是一个十分痛苦的过程。这是缺乏科学管理、盲目投资、扎堆上项目所付出的代价，政府部门应当协同相关企业妥善安置下岗职工，减轻不良后果，避免造成严重的社会问题。而对于保留下来的优质企业来说，这将是一次重获“新生”的良好机遇，将为先进的绿色造纸产能释放出新的增长空间[14]。此外，为巩固和发挥供给侧结构性改革的成效，政府部门要制定长效的监督管理机制，提高造纸行业的准入门槛，避免短期行为和事后反弹。

5.2　企业层面的经营管理措施

5.2.1　科学决策——经济与环保共赢

在经历了淘汰落后产能、克服供需失衡和摆脱行业不景气等阵痛之后，造纸企业经营者应当通过科学决策，确定合理的发展战略。首先，企业家要善于分析市场，预测未来。不仅要分析市场需求，还要分析供给侧的竞争对手；不仅要考虑现有供给能力，还要预计潜在的供给能力；不仅要分析行业环境，还要分析宏观经济环境；不仅要看到眼前的形势，还要预测未来的走势；不仅要分析国内市场，还要分析国际市场；不仅要分析经济形势，还要顾及资源、环境和生态的制约。

然后在此基础上，企业要运用科学决策方法，选择既适合自身发展，又能适应环境变化的战略方案。在进行战略选择时，应提倡差异化竞争，避免同质化“火并”；应实行规模化、集约化经营战略，避免采取小规模、粗放型跟风战术；应追求产品的高品质和特色化，避免一味地追求低成本和低价位；应打造先进的可持续绿色造纸企业，避免沦为高污染、高能耗、面临下一轮淘汰的落后产能。

5.2.2　结构优化——减法与加法齐抓

供给侧结构性改革过程中，企业一方面要减少过

剩和落后产能，另一方面也要积极开拓新的生长点，尽快摆脱经营困境，即不仅要做减法，也要做加法[14]。减法主要体现在对纸产品总体过剩产能的降低、落后产能的淘汰、高污染和高能耗生产线的更替、需求萎缩或供过于求纸种的减产、新增产能的控制、库存积压量的消化等方面；加法则主要体现在优质产能的强化、低端产品和技术的升级、结构性需求旺盛或供不应求纸种的补缺、国际新兴市场的拓展、新需求的创造、林纸一体化[15]和绿色供应链[16]项目的开发等方面。

在“做加法”的过程中，企业需要更新几个观念。其一，加法不一定是量的增加，更重要的是质的提升。要在提升产品的品质、科技含量、附加值、服务水平等方面下功夫。其二，供给并不总是被动地适应需求，创新的高品质供给及其营销手段将会刺激有效需求的增长，甚至可以创造出新的需求（见图5）。就好比网络技术创造出了人们对移动通信的需求一样[14]。其三，要在供给侧“做加法”，需要企业及时发现和超前开拓新的市场。例如，在开拓国际市场的决策中，造纸企业应关注中国的“一带一路”战略行动，从中发现新的发展契机和经营商机。“一带一路”沿线国家和地区对中国造纸产品有着很大的市场需求，近年来每年从中国进口的纸和纸制品已有400多万t[17]，未来的市场前景看好。另外，绿色造纸和循环经济的市场也很大。例如，有些研究机构已经研究出了农作物秸秆绿色造纸的新技术，造纸企业应积极与研究机构合作，推动这类成果的产业化进程。这样，一方面可以通过技术创新解决秸秆造纸的污染问题，另一方面能够很好解决农作物秸秆焚烧的问题，此外还开拓了新的低成本造纸原料源。

企业做好减法和加法的目的不仅是优化本企业的产品结构，更重要的是通过各个企业的结构优化，最终实现整个造纸工业的供给侧结构优化。从这个意义上说，造纸工业供应链的结构优化，比单个企业的结构优化更为重要。因为供应链整体的管理水平、盈利水平与竞争力的提高，将使得供应链上的各成员企业均受益，而供应链的这种组合效应是单个企业所无法做到的[18]。但目前我国造纸工业供应链管理的水平还比较低，产业链上的许多企业基本上还处于单兵作战的水平。2015年，我国造纸工业主营业务的平均利润率为5.35%，其中纸浆、造纸、纸制品产业链上的利润率分别为-0.78%、4.66%、6.45%，利润水平相差很大[3]。如果再考虑林纸一体化产业链，营林业的利润率也处于较低的水平。这种状况将制约造纸产业链的整体发展。因此，未来需要构建造纸工业的供应链管理系统，乃至林纸一体化、林板纸一体化和林纸超循环经济[19]等绿色供应链管理系统，使得整体供应链和整体造纸产业得到均衡健康发展。

6 结束语

总而言之，供给侧结构性改革对我国造纸工业来说，既是一次阵痛的挑战，也是一次复苏的机遇。政府和企业两大主体，加上行业中介组织，应当协同努力，将宏观调控的组织手段与市场自组织机制有机结合，化解过剩产能，优化产业结构、产品结构和供应链结构，坚持造纸工业绿色创新的发展理念，为我国造纸工业打造一个良好和健康的发展空间。根据经济原理，从长远看，宏观调控“有形的手”的根本目的是重树市场自组织机制，待市场恢复正常机能后，最终还要让位于市场这只“无形的手”。因此，在进行供给侧结构性改革时，要从根本上维持良性的市场机制，防止“后供给侧结构性改革时代”的供给反弹。

2016年底以来，随着纸价的上涨，有些企业又开始有新的投资冲动，这又会给下一轮供需失衡的升级埋下隐患。希望本文能够给政府部门、行业协会和造纸企业的相关战略性决策提供有益的科学理论和方法支撑。

参 考 文 献

[1] 钱桂敬. 推进供给侧结构性改革，培育造纸工业发展新动力[J]. 中华纸业，2016，37(7)：30.

[2] 屠亦婷. 造纸行业筑底弱复苏，供给侧改革有望增添新动力[J]. 中华纸业，2016，37(7)：45.

[3] 郭永新. 中国纸业供给侧改革与“十三五”趋势展望[J]. 造纸信息，2016(5)：16.

[4] 中国造纸协会. 中国造纸工业2006—2015年度报告[R]. 中国造纸协会，2007-2016.

[5] 张智光，廖 冰. 中国造纸业国际贸易摩擦的DSIR机理研究[J]. 中国造纸，2016，35(6)：48.

[6] 张智光，谢 煜，杨明辉. 林业经济预测方法、模型与计算机支持系统[M]. 北京：中国林业出版社，2003.

[7] 中商情报网. 2014年中国纸浆制造业运行情况分析[R]. [2015-02-09]. http://www.askci.com/news/chanye/2015/02/09/154955ylxe.shtml.

[8] 种 昂. 中国造纸业20%产能过剩，“一带一路”促企业走出去[N]. 经济观察报，2015-05-31.

[9] 智研咨询集团. 2016—2022年中国造纸市场运行态势及投资战略研究报告[R]. [2016-07-18]. http://www.chyxx.com/industry/201607/431105.html.

[10] CHIADAMRONG N. Evaluating the economic impact of demand, supply and process uncertainty in a retail supply chain[J]. Surana-

ree Journal of Science & Technology, 2010, 17(3): 225.

[11] BLIZORUKOVA M, KAPUSTYAN V, MAKSIMOV V. Application of feedback control methods to two models in environmental economics [J]. Computational Mathematics & Modeling, 2014, 25(4): 459.

[12] TODATE Y, FUJIE R, ODAGAKI T. Self-organization of plutonomy in a fair competitive society[J]. Acta Physica Polonica, 2016, 129(5): 937.

[13] 张智光. 从产业与生态的共生关系审视生态文明[J]. 中南林业科技大学学报, 2014, 34(7): 108.

[14] 张智光. 供给侧改革, 我国造纸工业要做好加减法[N]. 中国绿色时报(B4 版), 2016-03-24.

[15] 张智光. 绿色供应链视角下的林纸一体化共生机制[J]. 林业科学, 2011, 47(2): 111.

[16] 张智光, 等. 绿色中国(第二卷): 绿色共生型供应链模式[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.

[17] 郭永新. "一带一路"战略实施, 造纸及造纸装备企业走出去[DB/OL]. [2015-07-03]. http://news.feijiu.net/infocontent/html/20157/3/3342151.html.

[18] 张智光. 共生与个体理性模式下绿色供应链期望收益的理论分析[J]. 现代经济探讨, 2014(4): 18.

[19] ZHANG Z-G. Hypercycle economy model of expanded forest and pulp & paper system against environmental change[A]//Frey G E, Nepal P, eds. Forest economics and policy in a changing environment: how market, policy, and climate transformations affect forests—Proceedings of the 2016 Meeting of the International Society of Forest Resource Economics[C]//NC: U.S. Department of Agriculture Forest Service, Southern Research Station, 2017: 97.

A Study on the Mechanism of Supply-side Structural Reform for China's Paper Industry

ZHANG Zhi-guang[1,2,*]　WU Lin[1,2]

(1. *College of Economics and Management*, *Nanjing Forestry University*, *Nanjing*, *Jiangsu Province*, 210037;
2. *System Engineering Institute for Environment and Development*, *Nanjing Forestry University*, *Nanjing*, *Jiangsu Province*, 210037)
(* E-mail: zzg@njfu.com.cn)

Abstract: There exist serious problems of over capacity and environmental marginal effect in China's paper industry, it is necessary to study the mechanism and measures of supply-side structural reform for paper industry under the background of ecological civilization. Based on the analysis of the present situation, the trend and the effect of the imbalance between supply and demand, the influence factors and causes of imbalance between supply and demand in China's paper industry were analyzed from the supply side emphatically. A mechanism model containing 2 dimensions and 4 cycles for regulating supply and demand oriented to green papermaking was established based on the combination of supply-demand theory and systematic self-organization theory. Under the theoretical guidance of the mechanism model, some measures of supply-side structural reform were proposed on two aspects of governmental macroeconomic regulation and enterprise management respectively.

Keywords: supply-side structural reform; paper industry; ecological civilization; self-organization theory

(责任编辑:刘振华)

基于双原子库稀疏分解的力学式纸浆浓度传感器测量值补偿研究

周 强[1] 王亚波[1,*] 王 莹[2] 吴 祎[1]
（1. 陕西科技大学电气与信息工程学院，陕西西安，710021；
2. 陕西科技大学材料科学与工程学院，陕西西安，710021）

摘 要：针对目前广泛使用的力学式纸浆浓度传感器测量精度较低的问题，通过研究纸浆纤维结构和力学式纸浆浓度传感器测量原理，发现了这种传感器测量精度较低的原因：第一，纸浆浓度测量信号中噪声信号难以滤除；第二，纸浆流速对纸浆浓度测量影响较大。为此，在研究纸浆浓度测量信号中噪声信号及其性质并建立纸浆浓度传感器测量模型的基础上，提出了利用稀疏分解消除纸浆浓度测量信号中各种噪声信号，同时利用纸浆浓度传感器测量模型对纸浆浓度测量值进行流速补偿。结果表明，该方法能够显著提高纸浆浓度传感器的测量精度。

关键词：纸浆浓度测量精度；噪声信号；稀疏分解；流速补偿
中图分类号：TS73 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6842(2017)03-0052-06

在造纸过程中，纸浆流量和纸浆浓度是检测最频繁的2个重要指标[1-2]。纸浆流量的实时、精确测量不仅是流量控制和绝干纸浆纤维计量的先决条件，而且对于提高洗浆、打配浆、抄纸、流送等环节的生产效果[3]，保障成纸质量，提高制浆和抄纸工段的工作效率等影响显著[4]。

目前，用于造纸生产线上的纸浆浓度测量方法有γ射线法、电容法、超声波法、光学法和力学法等[5]。其中，γ射线法、电容法、超声波法的测量精度较高，但γ射线法成本很高，电容法测量范围小，超声波法的测量结果易受到气泡的干扰。因此，对于2%～6%的中浓纸浆，当前广泛使用的浓度测量方法还是力学方法。力学法可分为外旋式、内旋式、静刀式和动刀式4种方法，其中静刀式浓度传感器的使用范围最广，但该浓度传感器在测量过程中会受到纸浆流速变化的影响[6]，同时浓度传感器产生的浓度噪声信号也会对纸浆浓度测量产生一定影响，使得力学式浓度传感器测量精度的提高缓慢甚至趋于停滞不前。

笔者在研究力学式纸浆浓度传感器测量原理的基础上，建立这类传感器的测量模型，并结合纸浆纤维结构特点，获得纸浆浓度信号组成成分及各成分的数学模型和特性。利用以上研究结果对纸浆浓度测量值进行补偿。首先，根据纸浆浓度信号中不同噪声的特性，建立具有尺度特性和无尺度特性的2个原子库，利用这2个原子库中的原子对纸浆浓度信号分别进行稀疏分解和稀疏表示，分离并消除纸浆浓度信号中的噪声信号，最后根据力学式浓度传感器测量模型对纸浆浓度测量值进行流速补偿，从而提高纸浆浓度传感器测量精度。

1 纸浆浓度测量误差的研究

在一定体积的纸浆纤维、水以及气泡的三相混合液中，纸浆纤维的质量百分比，即为纸浆浓度，计算见式（1）：

$$\text{纸浆浓度}(c)=\frac{\text{纸浆纤维的质量}}{\text{纸浆的质量}}\times 100\% \qquad (1)$$

因此，纸浆纤维的质量决定了纸浆浓度的大小，且纤维结构会影响纸浆浓度的分布。

1.1 纸浆纤维结构特点

纸浆是由纸浆纤维、气泡和水组成的三相流体，由于纸浆纤维和气泡在纸浆中的分布具有随机性，造成了纸浆纤维和气泡在纸浆中的分布不均匀。图1反映了纸浆中的纤维（游离纤维与纤维团）及气泡的具体分布情况。纸浆纤维最主要的一个特点就是其在纸浆中会聚集成为纤维团，而纤维团则在纸浆中自由移动、随机分布。有研究表明[7]，纸浆状态的改变

收稿日期：2016-08-04
基金项目：陕西省教育厅专项科技项目（16JK1105）；陕西省科技攻关项目（2016GY-005）。
作者简介：周 强，男，1969年生；博士，教授；主要研究方向：智能信息处理技术。
*通信联系人：王亚波，E-mail：1123594885@qq.com。

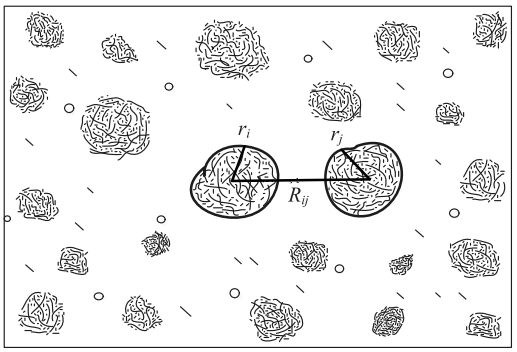


图 1　纸浆纤维结构示意图

会引起纸浆纤维形态的变化。

纤维团的半径 r 与纤维团的中心间距 R 是服从一定分布规律的随机变量，能够反映纸浆纤维的形态和结构。据此，建立以下关于纸浆纤维团半径和纤维团中心间距的数学分布模型：

$$p_i(r)=\frac{1}{2\pi\sigma_r}\exp\left[-\frac{(r-\bar{r})^2}{2\delta_r^2}\right] \tag{2}$$

$$p_{ij}(R)=\frac{1}{2\pi\sigma_R}\exp\left[-\frac{(R_{ij}-\bar{R})^2}{(2\delta_R^2)}\right] \tag{3}$$

式中，$\bar{r}$ 和 $\bar{R}$ 分别为 r 和 R 的平均值；δ_r^2 和 δ_R^2 分别为 r 和 R 的方差。

式（2）和式（3）不仅反映出纸浆纤维团半径 r 和纤维团中心间距 R 这 2 个随机变量围绕其平均值 $\bar{r}$ 和 $\bar{R}$ 呈高斯分布，而且还能够定量表示纤维团的大小，较为准确地描述纸浆纤维的实时形态和结构。$\bar{r}$、$\bar{R}$、δ_r^2、δ_R^2 等参数根据纸浆品种的不同而不同。由式（2）和式（3）可知，由于纸浆纤维团的存在和随机分布，纸浆浓度信号中必然含有随机波动的成分。

1.2　力学式纸浆浓度传感器测量原理

力学式纸浆浓度传感器由敏感元件、机械位移系统和位移测量装置等几部分组成，根据力学平衡原理工作。

纸浆作为一种非牛顿流体中的宾汉流体，其在直管道中流动时会在静置于管道中的敏感元件表面形成层流并产生切向的剪应力 f，f 由杠杆传递到位移测量装置上，引起位移测量装置的位移 Δx，最终产生传感器输出信号 s，即纸浆浓度测量值。

一方面，f 与纸浆动力黏度 μ、纸浆密度 ρ 和纸浆流速 v 具有如下关系：

$$f=\mu\rho\frac{\partial v}{\partial y}+f_0 \tag{4}$$

式中，$\frac{\partial v}{\partial y}$为边界层内的速度梯度；$f_0$ 为使纸浆流动时施加的临界剪应力。

另一方面，传感器输出信号 s 与 Δx 及 f 之间均呈线性关系：

$$s\propto f\propto\Delta x \tag{5}$$

当纸浆这种非牛顿流体流动时，会表现出像牛顿流体一样的线性特性[8]。因此，结合式（4）和式（5）得到浓度测量值 s 与纸浆黏度、密度和流速的关系式：

$$s=K\rho^{\frac{1}{2}}\mu^{\frac{1}{2}}v^{\frac{3}{2}} \tag{6}$$

式中，K 为常数。

由于在一定的纸浆浓度范围内，纸浆黏度 μ 和纸浆浓度 c 具有近似的线性关系：

$$\mu=ac+ac_0 \tag{7}$$

式中，c_0 为纸浆浓度的截距；a 为比例系数。

将式（7）代入 式（6），且由于纸浆密度 ρ 基本恒定，因此有：

$$s=K'(c+c_0)^{\frac{1}{2}}v^{\frac{3}{2}} \tag{8}$$

其中：

$$K'=K\rho^{\frac{1}{2}} \tag{9}$$

由式（8）可知，力学式纸浆浓度传感器测量值 s 与纸浆浓度 c 直接相关。

1.3　纸浆浓度测量误差分析

力学式纸浆浓度传感器测量纸浆浓度的误差是由两个原因造成的，一是纸浆流速变化对纸浆浓度测量的影响；另一个是由于纸浆浓度信号中噪声信号较为复杂且幅度较大，噪声信号与纸浆浓度真实值耦合在一起，影响了纸浆浓度的测量，为此必须研究纸浆浓度信号组成。

1.3.1 纸浆浓度信号组成

纸浆浓度信号中含有两种噪声信号。一种是固有噪声信号 $\alpha(t)$，由纸浆纤维结构特点可知：纸浆纤维是以团聚方式存在于纸浆中，使得纸浆浓度分布不均匀，在纸浆纤维团聚处纸浆浓度大，而游离纤维、水和气泡处的纸浆浓度较小，从而造成了纸浆浓度的波动，从信号的角度看就是噪声，称之为固有噪声信号，这种噪声信号是对纸浆物质分布不均匀的真实反映；另一种噪声信号是量测噪声信号$\beta(t)$，它是由于浓度传感器机械部分的振动、电路部分电子元件热噪声等因素造成的，与纸浆自身性质无关。

由于浓度真实值是一个变量，称之为浓度趋势项，因此，浓度传感器产生的浓度信号由趋势项 $c(t)$、固有噪声信号 $\alpha(t)$ 和量测噪声信号 $\beta(t)$ 组成。其组成方式并不简单，有研究表明，纸浆浓度的 2 种噪声信号以线性和非线性方式相互耦合，并以加

性方式与趋势项耦合[5]，纸浆浓度信号的数学模型为：

$$s(t)=c(t)+\alpha(t)+\beta(t)+\gamma\alpha(t)\beta(t) \tag{10}$$

其中，γ 是纸浆浓度固有噪声信号和量测噪声信号的非线性耦合系数。

一般来说，$\alpha(t)$ 幅度较大，其幅值完全决定于纸浆浓度自身的性质，而 $\beta(t)$ 只取决于浓度传感器的性能，通常精度等级越高的传感器，$\beta(t)$ 越小，但不可能完全消除。正是由于这2种噪声信号的存在，纸浆浓度真实值难以获得。

1.3.2 纸浆流速误差

由式（8）可知，纸浆浓度的测量值与纸浆流速 v 直接相关，传统的浓度测量方法中都是将纸浆流速 v 看作定值。但实际生产过程中，纸浆流速难以保持恒定。理论计算可知，1%的流速波动会引起1.5%的纸浆浓度测量误差，因此纸浆流速变化对纸浆浓度测量的影响不容忽视。

2 纸浆浓度测量误差补偿

2.1 基于稀疏分解的纸浆浓度信号消噪

2.1.1 纸浆浓度固有噪声信号和量测噪声信号的性质

由于固有噪声信号 $\alpha(t)$ 和量测噪声信号 $\beta(t)$ 的性质并不相同，传统的消噪方法，在未知纸浆浓度中噪声性质的情况下，盲目地采用低通滤波的方法消除纸浆浓度噪声信号，滤波效果较差[9]。因此，需要研究纸浆浓度信号中噪声信号的性质。

（1）噪声信号的高斯性。噪声信号的高斯性是确定噪声处理方法的前提条件，信号分析领域的大多数噪声处理方法对于非高斯噪声都无效[10]。

通过对固有噪声信号和量测噪声信号的4阶统计量峰度和3阶统计量偏度的计算得知，固有噪声信号呈高斯分布，而量测噪声信号呈非高斯分布。因此，以常规方法来假设传感器量测噪声是高斯噪声必然会造成浓度信号处理的较大误差。

（2）噪声信号的平稳随机性。平稳随机性就是随机过程的统计时不变的特性。由于数学模型是时变的，因此固有噪声和量测噪声都不具有平稳随机性，但从噪声模型的时变速度来看，两者还是有差别的。固有噪声是一种模型惯性较大的有色噪声，模型变化速度缓慢，在较短的时间内，可近似为平稳随机过程；而量测噪声因为模型惯性小、变化快，更接近于非平稳白噪声，其非平稳性较强。

（3）噪声信号的尺度特性。固有噪声信号是纸浆纤维结构分布不均匀的反映，随着外界条件的变化，噪声曲线会发生整体的伸缩变化，即具有尺度特性；而量测噪声信号与纸浆特性无关，无尺度特性。正是由于纸浆浓度固有噪声信号和量测噪声信号在高斯性、平稳随机性和尺度特性上的差别，不能使用相同的方法将其与浓度趋势项分离。

本研究利用稀疏分解能够根据对象不同而灵活构建基函数的特性[11]，针对两种噪声的不同性质，特别是尺度特性的差别，分别构建具有尺度特性和无尺度特性的过完备原子库，并在这2个原子库上分解2种噪声，将这2种噪声从浓度信号中有效分离。

2.1.2 建立具有尺度特性和无尺度特性的2个过完备原子库

纸浆浓度信号中2种噪声由于来源不同，特性上的最大差别在于是否具有尺度特性，据此构建具有尺度特性的原子库M1和非尺度特性的原子库M2。M1原子库中的原子主要包括：Gauss函数、Morlet函数、Haar函数等具有尺度特性的基函数；M2原子库中的原子主要包括：冲击函数、Daubechies函数等无尺度特性的函数。

2.1.3 噪声信号的稀疏分解

（1）纸浆浓度固有噪声信号的稀疏表示。由于纸浆浓度固有噪声信号 $\alpha(t)$ 具有一定的尺度特性，本研究采用尺度特性原子库M1对其进行稀疏分解，具体过程如下。

算法初始化时，设纸浆浓度信号 $s(t)=R^1$，基于具有尺度特性的原子进行稀疏分解，稀疏分解序号 $j=1$。

$$|\langle s(t),h^1_{(1,a_1)}\rangle|=\sup_{j,a\in\tau}|\langle s(t),h_{(j,a)}\rangle| \tag{11}$$

分解过程选中的第一个原子为 $h^1_{(1,a_1)}$，其尺度为 a_1。

$$R^1=\langle R^1,h^1_{(1,a_1)}\rangle h^1_{(1,a_1)}+R^2s \tag{12}$$

其中，R^2s 是用最佳原子 $h^1_{(1,a_1)}$ 对纸浆浓度信号 $s(t)$ 进行最佳匹配后的残余部分，对其继续进行稀疏分解，此时 $j=2$。

$$|\langle R^2s,h^1_{(2,a_2)}\rangle|=\sup_{j,a\in\tau}|\langle R^2s,h_{(j,a)}\rangle| \tag{13}$$

该过程选中的第二个原子为 $h^1_{(2,a_2)}$，其尺度为 a_2。

$$s=\langle s,h^1_{(1,a_1)}\rangle h^1_{(1,a_1)}+\langle R^2s,h^1_{(2,a_2)}\rangle h^1_{(2,a_2)}+R^3s \tag{14}$$

其中，R^3s 是用最佳原子 $h^1_{(2,a_2)}$ 对纸浆浓度信号 R^2s 进行最佳匹配后的残余部分，对其继续进行稀疏

分解，直至 $j=J$，确定稀疏原子库 M1 $\{h_{(j,a_j)}, j=1, 2, \cdots\}$，最终得到稀疏表示：

$$s = \langle s, h^1_{(1,a_1)} \rangle h^1_{(1,a_1)} + \sum_{j=2}^{J} \langle R^j s, h^1_{(j,a_j)} \rangle h^1_{(j,a_j)} + R^{J+1}s \overset{R^1=s}{=} \sum_{j=1}^{J} \langle R^j s, h^1_{(j,a_j)} \rangle h^1_{(j,a_j)} + R^{J+1}s \tag{15}$$

稀疏分解的终止条件是：

$$\langle R^j s, h^1_{(j,a_j)} \rangle \leqslant \mathrm{const}_1 \tag{16}$$

消除原子库 M1 稀疏表示部分 $\sum_{j=1}^{J} \langle R^j s, h^1_{(j,a_j)} \rangle h^1_{(j,a_j)}$，即纸浆浓度固有噪声信号。残余的纸浆浓度信号为 $R^{J+1}s$，其成分为：

$$R^{J+1}s \approx c(t) + \Delta d(v) + \beta(t) + \lambda\alpha(t)\beta(t) \tag{17}$$

（2）纸浆浓度量测噪声信号的稀疏表示。利用非尺度特性的原子库 M2 中的原子对 $R^{J+1}s$ 进行稀疏分解。

首先，稀疏分解序号 $i=1$，

$$|\langle R^{J+1}s, y_1 \rangle| = \sup |\langle R^{J+1}s, y_i \rangle| \tag{18}$$

该过程选中的第一个原子是 y_1，

$$R^{J+1}s = \langle R^0 s', y_1 \rangle y_1 + R^1 s' \tag{19}$$

其中，$R^1 s'$ 是用最佳原子 y_1 对 $R^{J+1}s$ 进行最佳匹配后的残余部分，对其继续进行稀疏分解，直至：

$$\langle R^{J+1}s', y_i \rangle \leqslant \mathrm{const}_2 \tag{20}$$

获得稀疏表示：

$$R^{J+1}s = \sum_{i=1}^{I} \langle R^{i-1}s', y_i \rangle y_i + R^I s' \tag{21}$$

消除原子库 M2 稀疏表示部分 $\sum_{i=1}^{I} \langle R^{i-1}s', y_i \rangle$，即纸浆浓度量测噪声信号。残余的纸浆浓度信号为 $R^I s'$，$R^I s'$ 中含有纸浆浓度的趋势项 $c(t)$ 和纸浆流速偏差项 $\Delta d(v)$，即：

$$R^I s' \approx c(t) + \Delta d(v) \tag{22}$$

2.2　纸浆流速补偿

根据式（8）对纸浆流速变化进行补偿，补偿过程为：

（1）纸浆浓度标定。已知浓度传感器的纸浆浓度截距 c_0 和比例系数 a，在纸浆流速恒定的条件下，记录纸浆浓度测量值 s、浓度真实值 c 以及纸浆流量传感器测量的流量值 v_0（纸浆的标定流量），将其作为 v，代入式（8）中，计算出 K'。

（2）纸浆流速补偿。将当前纸浆流速 v 带入式（8），就可以获得经过流速补偿的纸浆浓度 s_b：

$$s_b = s\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{23}$$

其中，s 为补偿前的纸浆浓度测量值。

2.3　纸浆浓度测量补偿流程

本研究提出的对力学式纸浆浓度传感器输出信号的处理过程如图 2 所示。处理过程包括：①基于尺度特性原子库的稀疏分解、稀疏表示并消除固有噪声信号；②基于非尺度特性原子库的稀疏分解、稀疏表示并消除量测噪声信号；③纸浆流速补偿。

3　浓度测量实验

在实验室条件下以 1.2% ~3.0% 浓度的化学浆为测量对象，用于纸浆浓度测量的是 SBT-2400 型智能定刀式纸浆浓度传感器，真实值为实验室化验值。

浓度传感器输出的纸浆浓度测量值见图 3。由图 3 可知，原始浓度信号含有浓度趋势项、浓度固有噪声信号和量测噪声信号。

3.1　基于低通滤波和小波分解的纸浆浓度处理过程和效果

纸浆浓度处理方法包括传统的低通滤波和目前研究较多的小波分解及本质模态分离（EMD）法等。低通滤波方法的处理结果如图 4 所示。由图 4 可见，该方法难以全部消除纸浆浓度信号中的噪声信号。

图 5 是经过 4 层 Symlet 小波分解处理后的纸浆浓

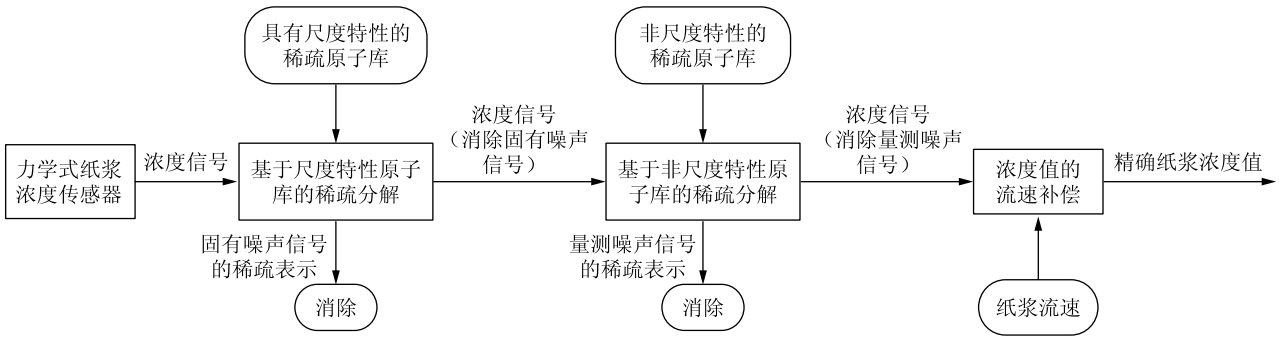
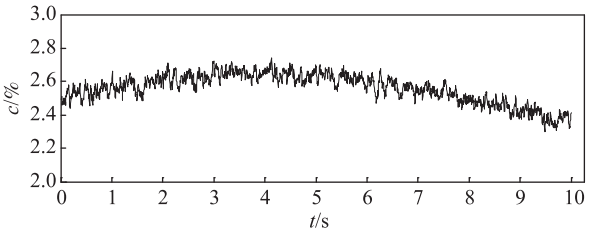


图 2　力学式纸浆浓度传感器浓度信号处理过程



注 纸浆流速v_1=2.625 m/s。

图 3 纸浆浓度测量值

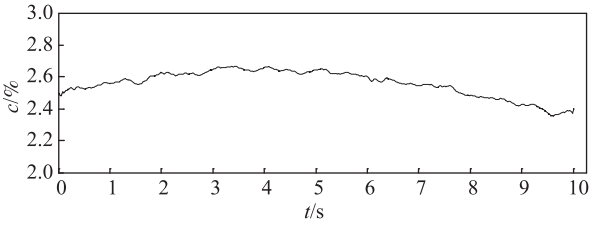


图 4 经低通滤波处理后的纸浆浓度曲线

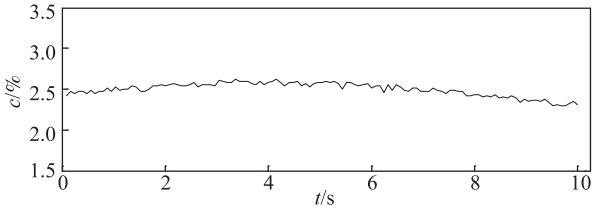


图 5 经小波分解处理后的纸浆浓度曲线

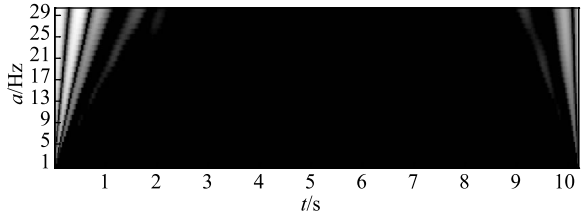
度曲线图。实验表明，4 层以上的小波分解去除噪声信号的效果趋于饱和，但由于选择母小波函数的盲目性以及母小波函数的单一性，该方法还是难以完全消除纸浆浓度信号中的噪声信号。

3.2 基于双原子库稀疏分解和流速补偿的纸浆浓度噪声信号分离过程和效果

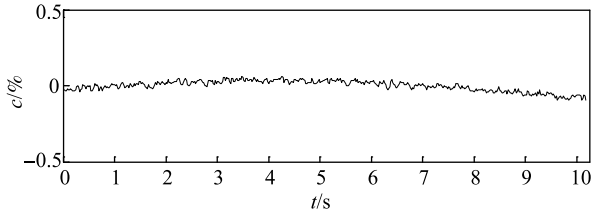
首先，利用具有尺度特性的原子库 M1 中的原子对纸浆浓度信号进行稀疏分解和稀疏表示并消除其中固有噪声信号，处理过程见图 6(a)～图 6(d)；然后，利用非尺度特性的原子库 M2 中的原子对纸浆浓度信号进行稀疏分解和稀疏表示并消除其中量测噪声信号，处理过程见图 6(e)～图 6(f)；最后根据纸浆流速采用式（23）对纸浆流速进行补偿，获得消除噪声信号后的纸浆浓度曲线，见图 6(g)。

3.3 实验结果

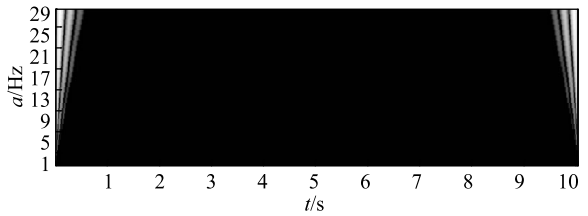
各纸浆浓度信号处理方法的处理效果比较如表 1 所示。由表 1 可知，基于双原子库稀疏分解的力学式纸浆浓度传感器测量值补偿方法可以将纸浆浓度的绝对测量误差减小到 0.01% 以下，相对误差减小到 0.4% 以下，绝对误差和相对误差均低于传统的低通滤波消噪方法和小波分解处理方法。



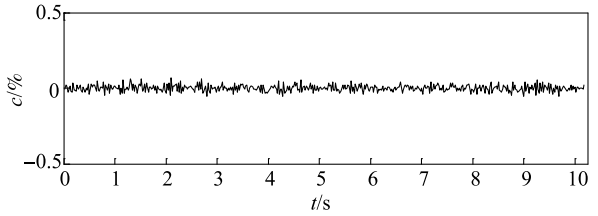
(a) Meyr原子稀疏分解（M1原子库）



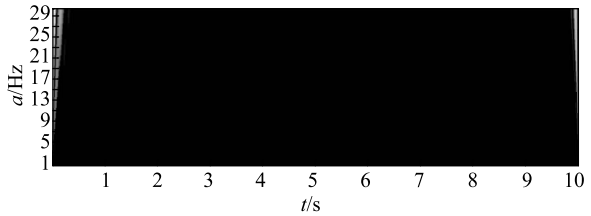
(b) Meyr原子稀疏表示（M1原子库）



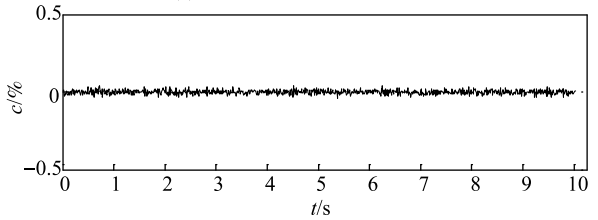
(c) Morl原子稀疏分解（M1原子库）



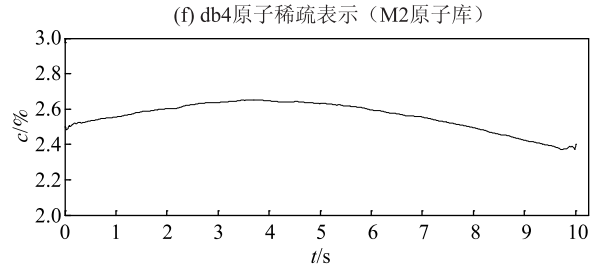
(d) Morl原子稀疏表示（M1原子库）



(e) db4原子稀疏分解（M2原子库）



(f) db4原子稀疏表示（M2原子库）



(g) 纸浆流速补偿后的纸浆浓度均值

图 6 基于双原子库稀疏分解的纸浆浓度测量值补偿

表 1　纸浆浓度信号处理效果比较

实验次数	低通滤波消噪方法		小波分解消噪方法		本文方法	
	绝对误差/%	相对误差/%	绝对误差/%	相对误差/%	绝对误差/%	相对误差/%
1	0.0159	0.63	0.0102	0.41	0.0073	0.29
2	0.0183	0.17	0.0093	0.37	0.0051	0.20
3	0.0206	0.83	0.0081	0.32	0.0034	0.14
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
97	0.0130	0.52	0.0064	0.25	0.0082	0.33
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
148	0.0127	0.51	0.0117	0.47	0.0015	0.06
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
最大误差	0.0206	0.83	0.0117	0.47	0.0082	0.33

4　结　论

在研究纸浆浓度信号成分及噪声信号特性的基础上，提出了利用双原子库的稀疏分解方法消除纸浆浓度信号中的各种噪声信号，同时通过纸浆流速补偿，解决当前力学式纸浆浓度传感器测量精度低的问题。文中具体讲述了不同噪声信号在其原子库下的稀疏分解和表示过程及纸浆流速补偿过程，并通过浓度测量实验表明在未增加硬件的前提下，本文方法能够有效分离纸浆浓度信号中的噪声信号，精确补偿纸浆浓度流速误差，从而使得力学式浓度传感器达到较高的测量精度。

参　考　文　献

[1]　叶道星，李　红．中浓度纸浆流态化特征[J]．江苏大学学报，2015，36(3)：276.

[2]　黄亚南，张爱娟，胡慕伊．基于单神经元 PSD 的纸浆浓度控制算法研究[J]．中国造纸，2016，35(5)：46.

[3]　Richard J. Kerekes. Quantifying the Pulp Refining Process[J]. Paper and Biomaterials, 2016, 1(1): 38.

[4]　Goncharenko I A, Konoiko A I, Polikanin A M. Liquid concentration sensor based on slot waveguide microresonators[J]. Measurement Techniques, 2010, 34(8): 535.

[5]　石春鹤，陈冠魁，韩晓微．外旋式纸浆浓度变送器的改进与应用[J]．中国造纸学报，2014，29(4)：40.

[6]　赵　冲．静刀式纸浆浓度变送器流速补偿的研究[J]．计算机与数字工程，2012，40(3)：115.

[7]　周　强，韩九强．提高力学法测量纸浆浓度精度的研究[J]．中国造纸学报，2008，23(2)：100.

[8]　叶道星，李　红，邹晨海．中浓度纸浆流态化特征[J]．江苏大学学报：自然科学版，2015(3)：276.

[9]　Zhou Qiang. Soft measurement of pulp suspension flow velocity based on wavelet transform[J]. Can J Chem Eng, 2010, 88(1): 879.

[10]　Bakrim M, Aboutajdine D. Higher-order statistics based blind estimation of non-Gaussian bidimensional moving average models[J]. Signal Processing, 2006, 86(10): 3031.

[11]　Zhao Yuanjun, Wu Zhilu. A novel signal sparse decomposition based on modulation correlation partition[J]. Neurocomputing, 2016, 171(7): 171.

Measured Value Compensation of Mechanical Consistency Sensor Used for Pulp Based on Double Atom Library Sparse Decomposition

ZHOU Qiang[1]　WANG Ya-bo[1,*]　WANG Ying[2]　WU Yi[1]

(1. *Institute of Electrical and Information Engineering*, *Shaanxi University of Science & Teacnology*, *Xi'an*, *Shaanxi Province*, 710021;
2. *Material Science and Engineering Institute*, *Shaanxi University of Science & Technology*, *Xi'an*, *Shaanxi Province*, 710021)

(* E-mail: 1123594885@qq.com)

Abstract: To solve the problem of low measuring precision in the mechanical consistency sensor widely used for pulp at present, by studying the pulp fiber structure and mechanical consistency sensor measuring principle, reasons of effecting the sensors measurement precision were found. First, the noise signal was difficult to filter out from the measurement signal of the pulp consistency. Second, the pulp flow velocity had a great effect on the pulp consistency measurement. Based on the study of noise signal and its nature and the establishment of consistency sensor measurement model, sparse decomposition was used to eliminate all kinds of noise from the pulp consistency signal. At the same time, consistency sensor measurement model was used to compensate the effect of pulp flow rate on the measured consistency value. Experiment results showed that this method could significantly improve the pulp consistency measuring accuracy.

Keywords: pulp consistency measuring accuracy; noise signal; sparse decomposition; flow velocity compensation

(责任编辑：陈丽卿)

高强瓦楞纸机干燥部能耗协同控制系统的设计及优化研究

汤 伟[1,3] 孙振宇[2,3] 池东明[2,3] 冯晓会[1,3]
（1. 陕西科技大学电气与信息工程学院，陕西西安，710021；2. 陕西科技大学轻工科学与工程学院，陕西西安，710021；3. 陕西科技大学工业自动化研究所，陕西西安，710021）

摘 要：为了进一步地降低纸机干燥部能耗、提高能源的利用效率，本课题提出了能耗协同控制的概念，即同时考虑烘缸内部蒸汽冷凝水热力系统的能量消耗与气罩通风热力系统的能量消耗，实现二次热能的循环综合利用。针对高强瓦楞纸机干燥部设计了一套基于西门子 S7-300 PLC 的能耗协同 DCS 控制系统，实现了干燥部上述系统的整合，不但能够降低纸机干燥部的能耗，也为干燥部全局优化方案的实现打下了基础。本控制系统已在多条高强瓦楞纸机生产线上得到了应用，收到了较好的节能效果。为了实现干燥部的全局优化，本课题搭建了基于数据驱动的控制策略优化控制框架，将工业现场的大量运行数据用于模型的修正并建立控制策略优化数据库，可以快速寻找与当前工艺条件最为匹配的优化控制策略，实现节能降耗。

关键词：蒸汽冷凝水热力系统；密闭气罩热力系统；能耗协同控制；DCS 控制系统；数据驱动
中图分类号：TS7 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-6842(2017)03-0058-06

造纸工业中，能耗成本在生产总成本中所占比例越来越高[1]。干燥部主要发挥蒸发脱除湿纸幅中残留水分、提高纸张强度的作用，其能耗占整个造纸生产过程的 60%，所消耗的蒸汽量占制浆造纸生产过程汽耗总量的 65%，所以干燥部的节能降耗成为了降低造纸能耗和生产成本的重要环节[2-3]。而干燥部的能耗主要来源于两部分，一个是烘缸内部即蒸汽冷凝水系统的能耗，另一部分是烘缸外部即气罩通风系统的能耗，所以对于烘缸内外部的节能研究都显得尤为重要，其控制系统更是在其中起着举足轻重的作用。

目前，大多蒸汽冷凝水热力系统采用传统多段供汽系统或热泵供气系统，其中多段供汽系统存在烘缸积水及由其导致的烘缸传热效率低、能耗增加等问题，在供汽系统中加入热泵虽然在一定程度上解决了这些问题，但是当工况发生较大变化时，由于热泵自身的调节范围较窄，作用有限；在气罩通风系统中，随着纸机车速的提高，气罩形式逐渐从敞开式气罩发展为半密闭气罩再到密闭式气罩[4-5]。立足于降低纸机干燥部整体的能耗，不但要提高蒸汽冷凝水系统（烘缸内部）的干燥效率，而且还要考虑气罩通风系统（烘缸外部）内的湿热蒸汽的排放和热能的回收利用问题。然而，蒸汽冷凝水系统供应商和密闭气罩设备供应商各自只考虑自己的供汽方案，不考虑二者之间的能量综合利用问题，导致了蒸汽能量的大量浪费。为了解决这个问题，笔者提出了能耗协同控制的概念，即将烘缸内部蒸汽冷凝水热力系统的能量消耗与密闭气罩通风热力系统的能量消耗一起考虑，实现二次热能的循环综合利用。本课题针对高强瓦楞纸机干燥部，设计了一套 DCS 控制系统，以达到节能降耗的目的。系统中，为了解决传统多段供汽与热泵供汽系统存在的缺陷，采用了一种多段供汽与闭式热泵供汽系统相结合的供汽方案，加强热泵的作用、有效地避免烘缸积水现象[6-7]；纸机车速较高时，由于密闭气罩具有热回收效率高、进排风量较小、操作时温湿度较高等优势，故在干燥部中采用全封闭的密闭气罩；为了提高干燥部整体的能源利用效率，实现热能的循环利用、降低损耗，设计了干燥部能耗协同控制系统。

1 纸机干燥部能耗协同系统

经过多年的发展，纸机干燥部两大系统（即蒸

收稿日期：2016-06-22
基金项目：陕西省重点科技创新团队计划项目（2014KCT-15）；咸阳市科技计划项目（2012K03-01）；陕西省教育厅重点实验室科研计划项目（15JS013）。
作者简介：汤 伟，男；博士，教授；主要研究方向：制浆造纸全过程自动化，工业过程控制，大时滞过程控制及应用。
E-mail：wtang906@163.com

汽冷凝水系统和气罩通风系统）单体能耗逐渐趋于稳定，很大程度上提高了纸机干燥部的能源利用效率。为了进一步地降低纸机能耗、提高能源利用效率，将上述两系统协同起来，最大化地回收利用二次能源将成为新的发展趋势，其控制系统更是在其中起着至关重要的作用。

1.1　工艺流程

在高强瓦楞纸机中，来自压榨部的干度约为46%的湿纸幅首先进入前干燥部，纸幅干度达到90%进入施胶工段，施胶后的干度为60% ~70%的纸幅进入后干燥部，成纸干度需要达到92%[8]。为了满足烘缸温度曲线，将前、后干燥部烘缸分成了多段，并采用密闭气罩方案[9]提高纸幅的干燥环境质量。

能耗协同系统即协同综合利用干燥部两大系统能源。蒸汽冷凝水系统中，系统采用多段供汽与闭式热泵供汽相结合的供汽方式，既解决传统多段供汽普遍存在的烘缸积水问题，还加强了热泵的作用，回收利用了大量的二次蒸汽，避免了能源的浪费[7]。即便如此，系统还会从闪蒸罐上部排汽管道和下部冷凝水泵排出大量的高温二次蒸汽以及冷凝水，如果将这部分热能直接送回锅炉或电厂，会在管道运输过程中造成大量的热量损失。在气罩通风系统中，采用密闭气罩方案排除纸幅蒸发出的水蒸气并改善干燥环境，因为相较于敞开式气罩可以节约蒸汽15% ~20%，干燥部干燥能力提高15% ~20%。系统需要大量热源将室温空气加热到100℃左右并送入密闭气罩内去提高纸幅的干燥效率。在能耗协同系统中，综合考量了两个系统的能源利用情况，将蒸汽冷凝水系统剩余的二次蒸汽和冷凝水通入气罩通风系统中进行回收利用。如图1所示，蒸汽冷凝水系统中剩余的冷凝水及二次蒸汽作为气罩通风系统中1#加热器和2#加热器的热源对新风进行加热，减少了3#加热器热源即新鲜蒸汽用量的同时解决了冷凝水与二次蒸汽的回收利用问题，提高了能源的利用效率，降低了系统总能耗。

1.2　控制要点及难点分析

（1）各段烘缸压力控制。在能耗协同系统中，压力控制成功与否是烘缸能否正常运行并实现预定任务的关键。这里的压力控制主要包括：首段烘缸上端进口处的压力控制、烘缸下端闪蒸罐出口处的吹贯控制、各段烘缸进汽压力之间的比值控制。首段烘缸的

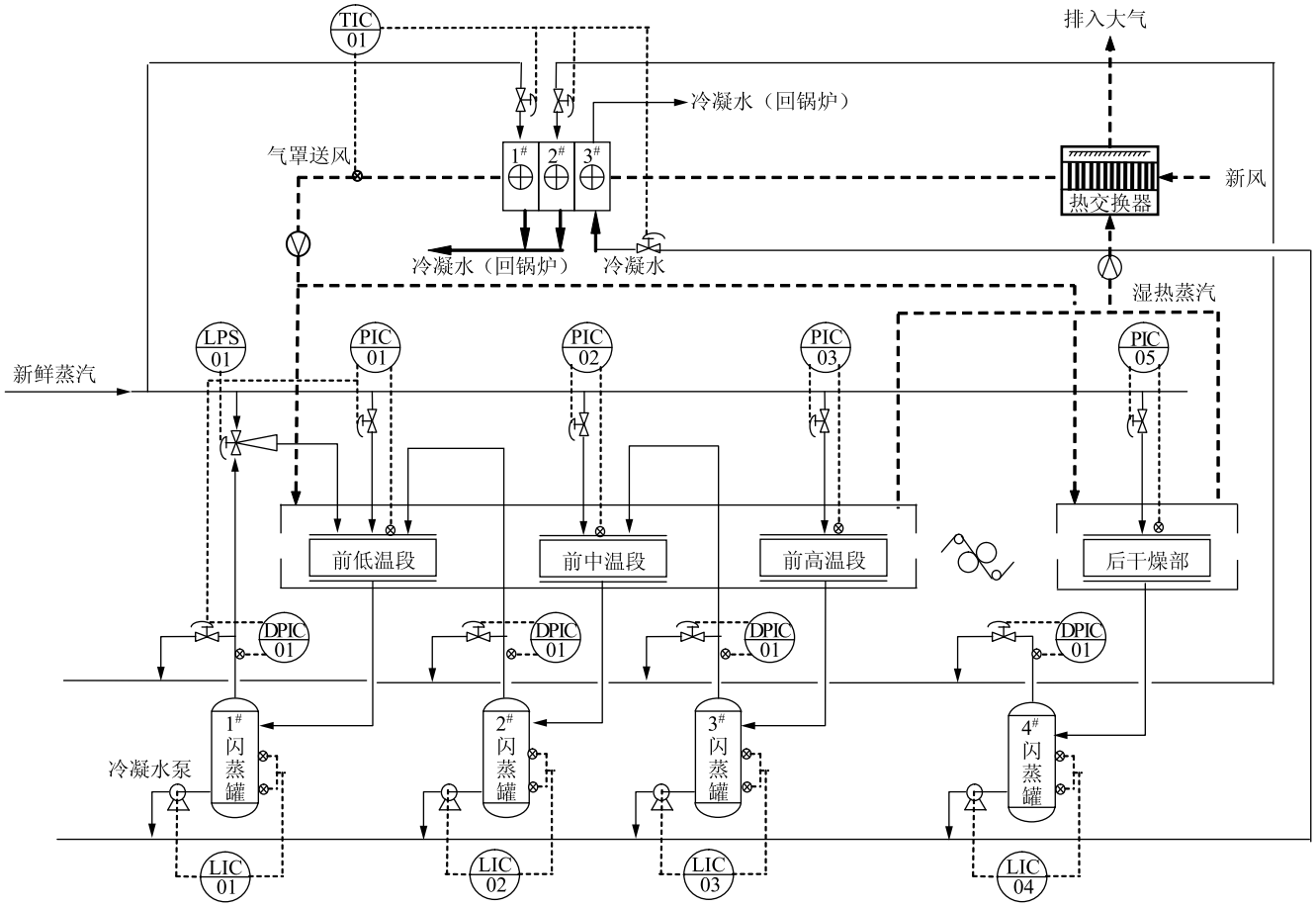


图 1　带测控点的能耗协同系统热力流程示意图

进汽压力控制是后面比值控制的基础；吹贯控制的目的是稳定烘缸内的压力及冷凝速率、积水时自动调节增大烘缸进出口差压；比值控制的目的是使纸张较为平缓地被干燥、使各段烘缸满足温度曲线。为了保障闪蒸罐工作效率和冷凝水的顺利排出，还需加入闪蒸罐的液位控制。

（2）热泵开度控制。为了尽量多地利用二次蒸汽、减少新鲜蒸汽的消耗，需要对热泵的开度进行低端选择控制，以达到节能降耗的目的。

（3）密闭气罩零位露点控制。气罩零位是气罩内外空气压力相等点的高度值，控制好气罩零位是控制气罩内温湿度和平衡进出风量、节约能源、提高能源利用率的前提和关键；露点温度是空气在水蒸气含量和气压都不变的条件下冷却到饱和时的温度数值，理论上露点温度越高，单位质量的空气中含水蒸气就越多，纸幅干燥速度就越快，但是同时也会增加气罩的能耗负担。

（4）送风温度协同控制。为了使新风满足露点温度，需要协调控制 3 个加热器的热源进量，使室温新风达到设定温度。同时还要尽量充分利用二次蒸汽和冷凝水、减少新鲜蒸汽的用量，达到节能降耗的目的。

2 控制方案及控制算法

2.1 总体控制方案

根据高强瓦楞纸机干燥部能耗协同系统的控制重点和难点提出如图 2 所示的基于西门子 S7-300 PLC 的 DCS 控制系统。系统由 3 台工控机、1 台 CPU315-2DP PLC 构成三级 DCS。1 台工控机作为工程师站，用于对生产现场的监视、打印报表、对工艺参数和控制器参数的修改以及对 DCS 局部功能的完善和增补等；2 台工控机作为操作员站，1 台为能耗协同系统操作员站，执行人机接口功能、现场的监视和操作，1 台为过程优化控制站，用于能耗协同系统的部分高级控制及优化功能；CPU315-2DP PLC 作为现场控制站，为本 DCS 的核心完成现场各参数的采集、处理和控制运算。系统设置三级网络：工业以太网、MPI/DP 网和 Profibus-DP 网。其中工业以太网用于工程师站与操作员站之间的信息交换，MPI /DP 网用于现场控制站与操作员站之间的相互通信，Profibus-DP 网用于 CPU315-2DP PLC 与各 ET200M 站之间的高速通信。另外，系统还提供了丰富的接口功能，能够与造纸厂的其他工段或车间方便地进行联网和通信。

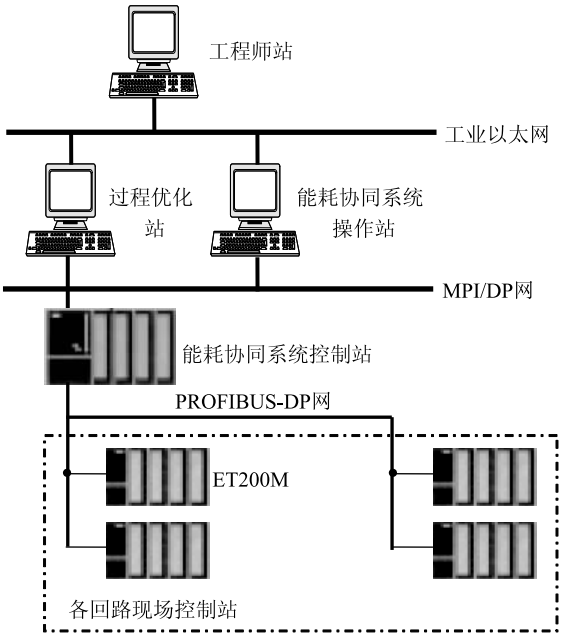


图 2 能耗协同系统 DCS 控制系统结构示意图

2.2 主要控制方案及算法

（1）压力系统比值控制。为了使湿纸幅沿着固定的温度曲线平稳地被干燥，需要控制各段烘缸的温度，而烘缸温度是通过控制烘缸的进汽压力来实现的。比值控制可以使各段烘缸进汽压力满足相应比例来达到温度要求。采用如图 3 所示的多闭环比值控制可以稳定系统输出值，即各段烘缸的进汽压力，增强系统的抗扰动性，实现定值控制[10]。图 3 中 P_{SP}代表首段烘缸进汽压力设定值，G_c 代表各烘缸段控制器，G_v 代表补汽阀，G_o 代表烘缸进汽过程，G_m 代表压力变送器，P 代表压力输出，K 代表比例系数。

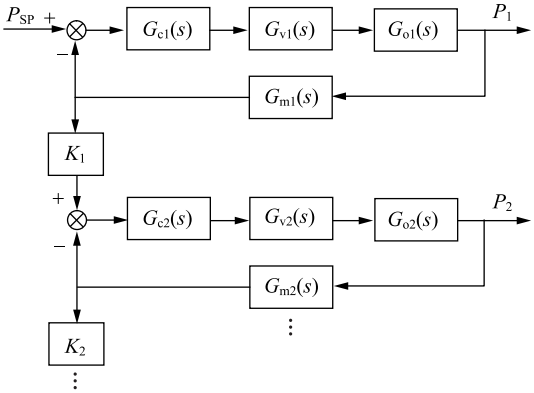


图 3 各段烘缸进汽压力比值控制原理示意图

（2）热泵系统低端选择控制。闪蒸罐出口管道孔板差压控制回路和烘缸进汽压力控制回路（即补汽阀、排汽阀开度控制回路）的控制是通过修正常规 PID 控制器的理论输出值来实现的。热泵开度与补、排汽阀开度动作规律如图 4 所示，即热泵动作选择两个回路中理论计算较小的数值的 2 倍作为热泵调节器动作的输出，即进行低端选择。两个回路理论计

算值都大于等于 50% 时，热泵实际开度为 100%。纸机正常工作时，排汽阀和补汽阀开度均小于 50%，实际都处于关闭状态，因此烘缸所需蒸汽全部由闪蒸罐闪蒸出的二次蒸汽提升品位后提供，由此可以尽可能多地利用二次蒸汽，减少新鲜蒸汽的消耗，达到节能的目的。

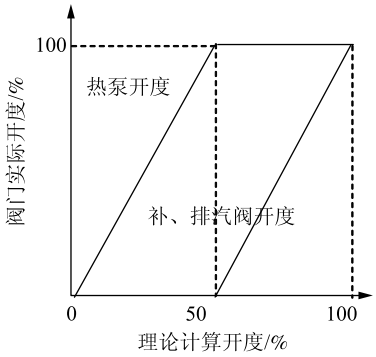


图 4　阀开度动作规律图

（3）零位前馈及温湿度选择控制。气罩零位通过进风量和排风量进行控制，但是二者难以在线准确测量，所以采用上层气罩温度平均值为前馈信号构成的前馈-反馈控制回路，以实现快速精确控制，控制原理如图 5 所示；对于气罩温湿度，需尽量提高排风温度但又不超过上限值，故采用选择控制算法使气罩的温湿度控制在设定值范围内，控制原理如图 6 所示。

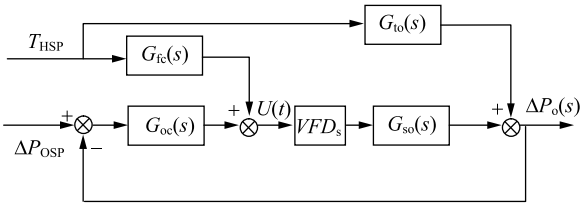


图 5　气罩零位前馈反馈控制原理示意图

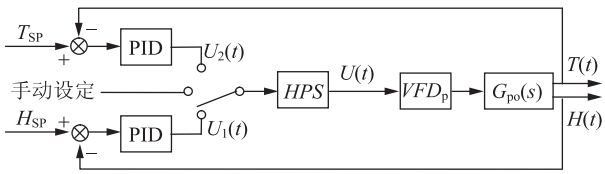


图 6　排风温湿度选择控制原理示意图

图 5 中，T_{HSP}表示气罩送风温度设定值，ΔP_{0SP}表示气罩零位内外压差设定值，$U(t)$表示控制输入，G_{oc}和 G_{fc}分别表示反馈控制器和前馈控制器，VFD_s 代表送风机变频器，G_{to}代表温升过程，G_{so}代表送风过程；图 6 中，T 表示排风温度，H 表示排风湿度，T_{SP}表示排风温度设定值，H_{SP} 表示排风湿度设定值，VFD_p 代表送风机变频器，$U(t)$、$U_1(t)$、$U_2(t)$表示控制输入。

（4）送风温度分程控制。新风进入通风管道内，经过换热器后还需经 3 片加热器加热以达到设定温度，3 片加热器的热源分别为冷凝水、二次蒸汽、新鲜蒸汽，分程控制 3 个加热器热源阀门，如图 7 所示，协同利用尽量多的冷凝水与二次蒸汽，减少新鲜蒸汽的用量，达到节能的目的。图 7 中 T_{SSP}代表温度设定值，G_{CC}代表分程控制器，G_{CO}代表温度协同过程，G_{TM}代表温度变送器，T 代表温度检测值。

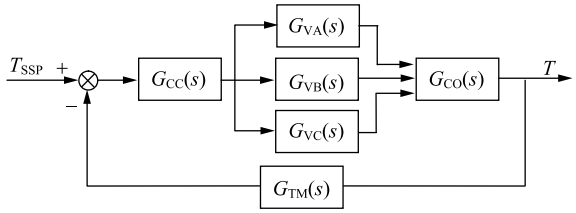


图 7　送风温度分程控制原理示意图

3　能耗协同系统优化研究

立足于降低纸机干燥部能耗、提高能源效率，应将烘缸内部蒸汽冷凝水系统和烘缸外部气罩通风系统的能量综合考虑，实现能量的循环利用，并针对整个干燥部设计其优化方案，使其能量利用趋于合理，实现全局优化控制。

3.1　目前干燥部存在的优化方案探讨

纸机干燥部属于复杂工业过程，为了解决干燥部的节能控制、全局优化等问题，国内外学者进行了大量的研究工作：在蒸汽冷凝水系统中有热泵的应用、烘缸内部的热力平衡计算等研究方向；在气罩通风系统中应用各种优化算法对控制策略进行优化以达到节能的目的；此外还有相当一部分学者针对烘缸内部及外部进行了热力学机理模型的建立、建立其能耗优化模型等工作。这些工作在机理分析的基础上，开展干燥过程的建模和优化控制研究，成果的工业应用对稳定生产、提高产品产量与质量发挥了重要作用。然而，在纸幅干燥过程中，蒸汽冷凝水系统与气罩通风系统存在能量的交互，并且干燥部结构、热力流程较为复杂，导致干燥过程的建模和操作参数的优化调整极其困难。随着网络技术的快速发展以及基础自动化水平的大幅提升，纸幅干燥过程中积累了大量工业运行在线数据及离线数据，其中包含了丰富的反映能耗情况和工艺参数之间关系的潜在信息，为生产过程的优化控制提供了有利条件。因此，针对纸幅干燥过程的特点，充分利用生产过程长期运行积累的工业数据，并依据这些数据研究基于数据驱动的控制策略优化方法，具有很强的研究意义和应用前景。

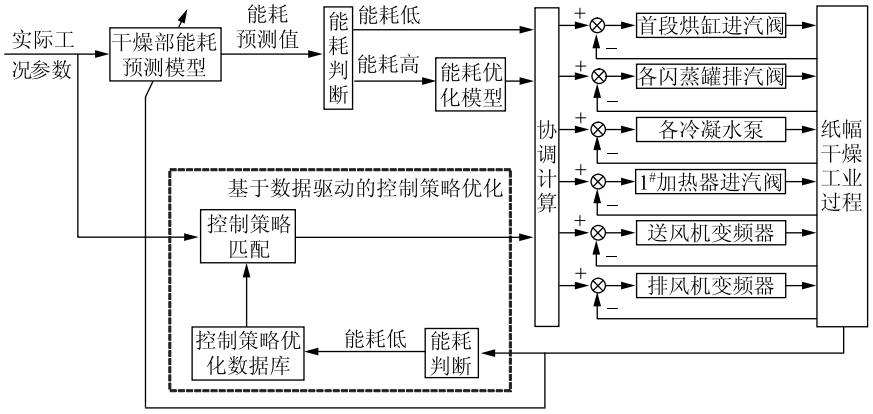


图 8　基于数据驱动的控制策略优化控制框架

3.2　基于数据驱动的控制策略优化控制框架

基于数据驱动的控制策略优化即从实际生产中积累的大量工业运行数据中挖掘出较优的控制策略，并根据当前的工业运行参数，从控制策略优化数据库中寻找与之最匹配的控制策略。基于数据驱动的控制策略优化控制框架如图 8 所示，主要包括 4 部分内容。

（1）能耗的预测。建立干燥部的工艺指标预测模型，利用在线获得的工业运行数据修正该模型，这样可以及时得到控制的反馈信息。纸幅干燥过程复杂，热力学机理模型难以建立，且模型中的很多参数往往是凭经验设定的，因此模型的准确性有限；模糊神经网络虽然具有较强的拟合非线性关系的能力，但是当工业过程复杂、存在大时滞、训练样本数量不够多时，其精度要求无法保证；将两种模型进行加权协调，既满足了精度要求，也解决了模型的准确性问题。

（2）控制策略的优化。不同的工艺条件经过能耗预测模型可以得出的能耗预测值，当预测值被判定为高能耗工作状态时，将对该工艺条件下的操作参数进行优化，即建立能耗优化模型。一般可采用数学规划中的非线性规划与多目标规划等方法对干燥部能耗进行优化，以能耗值最小为目标函数，工艺指标（各段烘缸进汽压力、闪蒸罐液位等）为约束条件，建立能耗优化模型，再应用智能算法对其求解即可得到优化控制策略。

（3）控制策略优化数据库的形成。在实际纸幅干燥过程中，不同的控制策略会对纸机能耗产生直接的影响。建立能耗的评价标准，判定不同控制策略的能耗高低，在实际工业过程中产生能耗较低的控制策略将得以保留，从而形成控制策略优化数据库。

（4）优化控制策略的匹配。在不同工艺条件下，参与匹配的控制策略有：经能耗判定模型判定为低能耗的当前控制策略、经能耗优化模型得出的优化控制策略和与控制策略优化数据库中相匹配的控制策略。根据这些控制策略的特点，通过一定规则进行协调计算得到最优控制策略，以保证干燥部的能耗最低化。

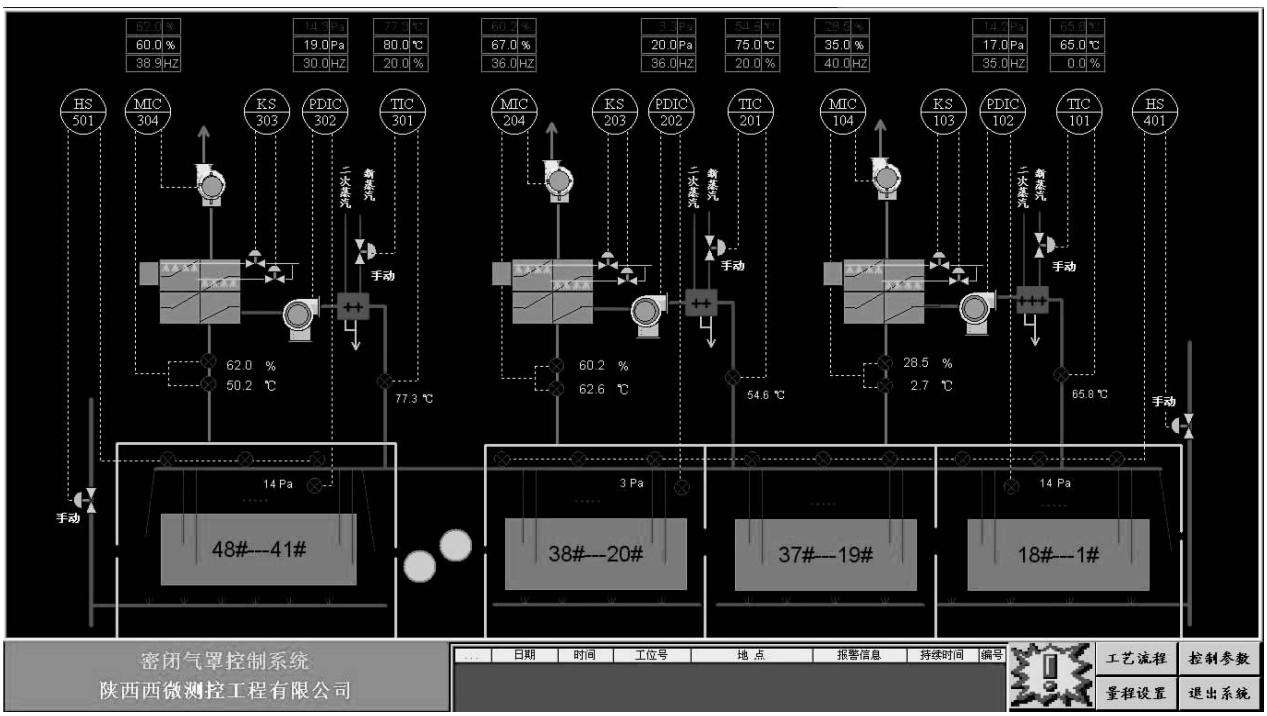


图 9　上位机画面

4　结束语

本课题将纸机干燥部蒸汽冷凝水热力系统和气罩通风热力系统进行了整合，针对高强瓦楞纸机设计了能耗协同系统，并针对该系统设计了其 DCS 控制系统。根据系统中的控制重点和难点，采用了相关的控制策略及算法，提高了控制质量，并为干燥部的全局能耗最优化研究提供了基础。部分成果已在多条生产线上得到了应用，可以综合回收利用大量二次蒸汽及冷凝水，节能效果显著，图 9 为浙江某高强瓦楞纸机生产线上的上位机画面。最后搭建了基于数据驱动的控制策略优化控制框架，实现干燥部全局优化控制，最大程度降低能耗。

参　考　文　献

[1]　姚新跃，张　辉. 纸机密闭气罩内外压差的量化模型[J]. 南京林业大学学报：自然科学版，2010，34(2)：95.

[2]　黄海平，李西华，赵德华，等. Sym-Run 干燥部空气系统设计及运行[J]. 中华纸业，2002，23(12)：20.

[3]　潘福池. 制浆造纸工艺基本理论与应用(下册)[M]. 大连：大连理工大学出版社，1991.

[4]　陈克复，张　辉. 制浆造纸机械与设备(下)[M]. 北京：中国轻工业出版社，2013.

[5]　柯晓军，梁　博，杨建桥. 纸机干燥部的最优化方案[J]. 中国造纸，2007，26(2)：39.

[6]　汤　伟，吕定云，王孟效. 造纸机热泵供汽系统的应用[J]. 中国造纸，2007，26(10)：49.

[7]　汤　伟，张金果，吴　瑞，等. 基于纸机干燥部热力平衡计算的热力控制系统研究[J]. 化工自动化及仪表，2010，37(4)：13.

[8]　汪华军. 年产 20 万吨涂布白板纸项目的设计及优化研究[D]. 广州：华南理工大学，2015.

[9]　汤　伟，周　阳，王　樨，等. 纸板机密闭气罩控制系统的设计[J]. 中国造纸，2012，31(7)：38.

[10]　邵裕森，戴先中. 过程控制工程[M]. 北京：机械工业出版社，2012.

Design and Optimization of Synergic Control System for Energy Consumption of High Strength Fluting Paper Machine Dryer Section

TANG Wei[1,3,*]　SUN Zhen-yu[2,3]　CHI Dong-ming[2,3]　FENG Xiao-hui[1,3]

(1. *College of Electrical and Information Engineering*, *Shaanxi University of Science & Technology*, *Xi'an*, *Shaanxi Province*, 710021;
2. *College of Bioresources Chemical and Materials Engineering*, *Shaanxi University of Science & Technology*, *Xi'an*, *Shaanxi Province*, 710021; 3. *Industrial Automation Institute*, *Shaanxi University of Science & Technology*, *Xi'an*, *Shaanxi Province*, 710021)

(* E-mail: wtang906@163.com)

Abstract: Energy consumption reduction is becoming focus in papermaking industry. To further reduce energy consumption and increase energy efficiency of paper machine dryer section, the synergic control for energy consumption was put forward. The energy consumptions of steam condensate thermal system and hood ventilation thermal system were considered together to recycle the secondary thermal energy. A DCS control system for energy consumption of high strength fluting paper machine was designed. This system integrated above-mentioned systems, not only reduced the energy consumption of paper machine dryer section but also laid a foundation for achieving overall optimization of dryer section. This control system has been used in many high strength fluting paper machines and had a better energy-saving effect. To achieve overall optimization of dryer section, the data-driven optimization control framework was designed. The large amount of operation data was used to update the model and established the optimal control strategy database. Thus the optimization control strategy which matched current process conditions best could be found quickly, and energy consumption reduction was realized.

Keywords: steam condensate thermal system; hood ventilation thermal system; cooperation control for energy consumption; DCS control system; data-driven

(责任编辑：刘振华)

综 述

我国造纸行业碳排放现状及减排途径

吕泽瑜 蒋 彬 孙 慧 吕竹明 陈 晨
（中国轻工业清洁生产中心，北京，100012）

摘 要：通过分析当前我国造纸行业纸和纸板生产和消费情况、行业发展现状和国家有关的节能减排要求，探讨了现阶段我国造纸企业碳排放的现状、面临的挑战和压力、未来的发展要求，以寻求实现节能增效的有效技术方法和实现碳减排的有效途径。结果表明，我国造纸企业未来的碳减排任务艰巨，但是随着行业改革的深入和全国性碳交易市场的建立，我国造纸企业同样面临很大的机遇，这会促使造纸企业优化调整用能结构，实现造纸行业可持续发展。

关键词：造纸；碳减排；碳交易
中图分类号：TS7 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6842(2017)03-0064-06

据中国造纸协会调查，2015 年我国纸和纸板生产量 10710 万 t，消费量 10352 万 t[1]，生产量和消费量均居世界第一位，我国已成为全球造纸工业生产、消费和贸易大国。2006—2015 年，我国纸和纸板生产量年均增长 5.71%，消费量年均增长 5.13%。按照我国大、中、小型规模以上企业的划分标准，其中大中型造纸企业 517 家，占比 18.52%，小型造纸企业 2596 家，占比 81.52%。2015 年我国造纸产量地域分布见图 1。

“十二五”期间，工业和信息化部下达的《关于工业行业淘汰落后和过剩产能目标任务的通知》（第一批、第二批、第三批）中，我国造纸行业淘汰落后和产能过剩企业 3 批总计 287 家。迫于淘汰落后产能、产业结构调整和节能减排的压力，大量小型造纸厂停产关闭。2011—2014 年期间，我国累计淘汰造纸产能 2900 万 t，“十二五”造纸行业淘汰落后产能任务提前一年完成[2]。据统计，2014 年我国制浆造纸工业能源消费量 4040.56 万 t 标准煤，比 2010 年下降 5%，占 2014 年工业能源总消耗量的 1.5%[3]。环保部发布的《全国环境统计公报》（2014）[4]中，2014 年，我国造纸和纸制品企业 4664 家，其中有制浆和（或）造纸生产工艺的企业 3642 家，拥有废水治理设施 3648 套，废水排放量 27.6 亿 t，化学需氧量排放量 47.8 万 t，氨氮排放量 1.6 万 t。

随着国家对环境问题的日益重视，节能降耗和污染减排成为我国造纸行业进一步发展需要面临的问题。目前，我国造纸行业正处于去产能、调结构的转型期，需在变革中寻找新的突破点，并抓住发展机遇、加快转型升级，才能适应市场的变化。

1 我国造纸行业碳核查要求和碳减排需求

1.1 我国造纸行业碳核查的方法要求

碳核查是指第三方服务机构根据约定的核查准则对参与碳排放权交易的碳排放管控单位的温室气体排放情况进行系统、独立的评价。碳排放管控单位每年需于特定时间内向主管部门提交碳配额数量或者核证

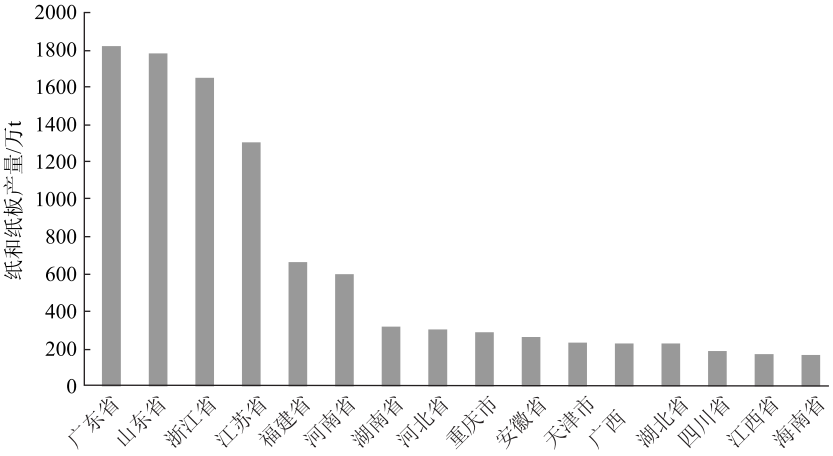


图 1 2015 年我国造纸产量区域分布图

收稿日期：2017-01-22
作者简介：吕泽瑜，女，1983 年生；工程师；主要研究方向：清洁生产、资源能源节约、企业环保相关技术等。
E-mail：estell@126.com

自愿碳减排量，所提交的碳配额数量及可使用的核证自愿碳减排量之和与其上一年度实际碳排放量相等的，视为完成履约义务。对当前我国造纸企业的碳排放量进行准确的核算和分析，是寻求碳减排对策的最佳途径。

2015 年 7 月，《国家发展改革委办公厅关于印发第三批 10 个行业企业温室气体核算方法与报告指南（试行）的通知》（发改办气候［2015］1722 号）中颁布了《造纸和纸制品生产企业温室气体排放核算方法与报告指南（试行）》[5]（以下简称“指南”），并将该指南作为指导我国造纸企业温室气体核算的指导方法。目前，国家发展和改革委员会已经组织编写并公布了 3 批共 24 个行业的碳核算方法与报告指南，24 个行业全部涉及二氧化碳（CO_2）的排放，还有 6 个行业（其中包括造纸行业）涉及了甲烷（CH_4）的排放。

按照指南的要求，造纸行业的碳核查过程不仅需要考虑化石燃料燃烧的二氧化碳排放、净购入电力或热力所带来的二氧化碳排放和生产过程中石灰石分解反应产生的二氧化碳排放，还需要考虑造纸企业废水厌氧处理过程中产生的甲烷排放。具有甲烷回收或碱回收工艺过程的企业，在碳核查过程中需要从总的碳排放量中扣除通过回收甲烷而减少的碳排放量。

1.2　我国造纸行业的碳减排需求

“十二五”规划目标中，我国二氧化碳排放强度从 2010 年到 2015 年下降了 17%。2012 年 5 月 20 日，国家发展和改革委员会根据《关于印发万家企业节能低碳行动实施方案的通知》的要求，公布了“十二五”期间万家企业节能低碳行动企业名单及节能指标，其中涉及造纸企业 500 家，纳入该名单的造纸企业节能总目标为 531 万 t 标准煤，每年需实现碳减排 106.2 万 t。

2016 年 11 月 4 日，《巴黎协定》生效当天，国务院公布了《“十三五”控制温室气体排放工作方案》（以下简称“方案”），以确保实现“十三五”低碳发展目标。方案提出，到 2020 年，单位国内生产总值二氧化碳排放量比 2015 年下降 18%[6]，碳排放总量得到有效控制。因此，“十三五”期间，造纸企业的节能总目标会高于“十二五”期间的节能总目标。

造纸行业主要消耗煤炭、各种油类、电力、热力以及其他能源。根据联合国政府间气候变化专门委员会（Intergovernmental Panel on Climate Change，IPCC）发布的碳排放计算指南[7]，以及我国各种能源的热值，可以计算出各种燃料的碳排放系数，如表 1 所示。结合有关政策推断，未来 5 年，我国造纸行业碳排放量至少与“十二五”期间持平，预计需实现碳减排量约 1343 万 t。

2　我国碳交易市场现状

2.1　我国碳交易市场的发展历程

碳交易是为促进全球温室气体减排，减少全球二氧化碳排放量所采用的市场机制。IPCC 于 1992 年 5 月 9 日通过了《联合国气候变化框架公约》（United Nations Framework Convention on Climate Change，UNFCCC）。1997 年 12 月，日本京都通过了《公约》的第一个附加协议，即《京都议定书》（简称《议定书》）。《议定书》把市场机制作为解决二氧化碳为代表的温室气体减排问题的新路径，即把二氧化碳排放权作为一种商品，从而形成了二氧化碳排放权的交易，简称碳交易。

《议定书》共建立了 3 种灵活减排机制，即联合履行（Joint Implementation，简称“JI”，第 6 条）、清洁发展机制（Clean Development Mechanism，简称“CDM”，第 12 条）和排放贸易（Emissions Trading，简称“ET”，第 17 条）。只有 CDM 是发达国家和发展中国家之间共同合作，达到减排、发展的“双赢”机制。

交易物是某些减排项目产生的温室气体减排“信用”。根据交易物的不同，碳交易分为基于配额的交易和基于项目的交易 2 种方式。基于配额的交易遵循“总量控制与交易”的机制，是基于总体碳排

表 1　各种燃料的碳排放系数

能源种类	碳排放系数 /kg·GJ^{-1}	CO_2 排放系数 /kg·kg^{-1}	能源种类	碳排放系数 /kg·GJ^{-1}	CO_2 排放系数 /kg·kg^{-1}
燃料煤	25.8	2.53	燃料油	21.1	2.98
原油	20.0	2.76	液化石油气	17.2	1.75
汽油	18.9	2.26	天然气	15.3	2.09
煤油	19.6	19.6	液化天然气	17.5	2.66
柴油	20.2	7.61	电力	—	参照年度电网平均排放系数[b]
热力	30.0[a]	3.22	其他能源	27.3	根据能源热值具体换算

注　a 此系数根据《造纸和纸制品生产企业温室气体排放核算方法与报告指南（试行）》中的 CO_2 排放系数 0.11 t/GJ 计算获得；b 电力排放系数根据电网区域的不同而不同，且分为边际碳排放系数和容量碳排放系数，涉及计算时将两者各计 50% 的均值计算。

放量限值而分配的排放权指标或许可，即“配额”[8]。通常，企业每年可获得一定的碳配额，如果通过节能减排，在履行碳减排义务时，企业的碳排放量未达到碳配额，则给定的碳配额和实际碳排放量之间的差值就是企业减排产生的碳配额，可以作为商品在碳交易市场上进行交易，企业可由此获得碳减排收益。

基于项目的交易采用“基准与信用”的机制，如 CDM 下的核证减排量（Certified Emission Reduction，CERs）是一种事后授权的交易方式。当企业实际的碳排放量超过了给定的碳配额时，可通过购买碳减排项目的核证减排量来完成碳减排义务。核证减排量通常是通过 CDM 项目的开发，将项目的减排量在计入期内逐年核算，经最终监测核证后，变成可在碳交易市场上交易的 CERs。

我国的碳交易市场经历了 2 个发展阶段，以《京都议定书》为背景的 CDM 项目开发活动曾在我国大规模开展。我国从 2005 年第一个 CDM 项目在 UNFCCC 网站注册成功到 2016 年底，共有 3807 个 CDM 项目获得注册。2013 年后，由于全球第一大碳交易市场——欧盟碳交易市场持续低迷，且多哈世界气候大会谈判中各国代表团未能达成一致性意见，我国得到签发的 CDM 项目数量大幅减少。欧盟在 2013 年后不再接受我国的 CDM 项目减排量，这使得我国的 CDM 碳交易市场陷入困境。

2011 年 11 月，国家发展和改革委员会下发了《关于开展碳排放交易试点工作的通知》，批准北京市、天津市、上海市、重庆市、湖北省、广东省、深圳市 7 个省市开展碳排放交易试点。2012 年 6 月，国家发展和改革委员会印发《温室气体自愿减排交易管理暂行办法》，确立了国家自愿减排交易机制，提出中国核证减排量（Chinese Certified Emission Reduction，CCERs）交易。我国开始探索建立国内的碳交易市场交易机制。

2.2 7 个试点省市的碳交易现状和履约交易机制

根据国家发展和改革委员会的要求，7 个试点省市颁布了符合自身特点的碳交易管理细则，对于纳入各省市碳交易管理的行业类别、碳排放管控单位特点都作出了详细的规定。各个试点省市 2015 年度碳排放管控单位纳入标准、管控单位数量和覆盖行业如表 2 所示[9-15]。

目前，我国碳交易方式主要有配额交易和 CCERs 减排量交易 2 种形式。当碳排放管控单位年度碳排放量小于核定的碳配额时，余出的碳配额可以在碳交易市场上交易以获得相应的碳减排收益。当碳排放管控单位的年度碳排放量超过了核定的碳配额时，需要在市场上购买与超出部分等量的碳配额或等量的 CCERs 来完成履约。用购买相应量的 CCERs 来完成履约的过程，也称为 CCERs 抵消。各试点省市具体的碳配额分配、CCERs 抵消要求如表 3 所示。

各省市履约细则中，可用 CCERs 进行抵消碳排放量的比例有不同的要求，并且对所开发的中国自愿核证项目地域也有各自的限制。以北京市为例，碳排放管控单位履约时购买的碳排放配额中，由 CCERs 进行抵消的部分所占比例不得超过 5%，而这 5% 中，外地项目不得超过 50% 且优先选择津、冀地区。

表 2 各试点省市 2015 年碳交易细则

试点省市	被纳入碳排放管控单位的标准	管控单位数量	覆盖行业
北京市	年二氧化碳直接排放量与间接排放量之和大于 1 万 t（含）的排放单位	430	电力、热力、水泥、石化、其他工业及服务业
广东省	年二氧化碳排放量 2 万 t（或年综合能源消耗量 1 万 t 标准煤）及以上的单位	186	电力、钢铁、石化、水泥
湖北省	2009—2014 年任意一年综合能耗超过 6 万 t 标准煤的单位	167	电力、钢铁、水泥、化工等 12 个行业
天津市	2009 年以来年二氧化碳排放量超过 2 万 t 的单位	109	钢铁、化工、电力、热力、石化、油气开采等重点排放行业和民用建筑领域
上海市	工业：2010—2011 年间任一年二氧化碳排放量达 2 万 t 以上（包括直接排放和间接排放）的单位；非工业：2010—2011 年间任一年二氧化碳排放量达 1 万 t（含）的单位	180	钢铁、化工、电力、宾馆、商场、港口、机场、航空等
深圳市	年二氧化碳排放量大于 3000 t 或建筑面积大于 1 万 m^2 的单位；自愿加入并经主管部门批准纳入碳排放控制管理的碳排放单位；政府制定的其他碳排放单位	578	电力、税务、燃气、制造业等 26 个行业 公共建筑 交通领域（正在积极推进）
重庆市	2008—2012 年间任一年度二氧化碳排放量超过 2 万 t 的单位	254	电解铝、铁合金、电石、烧碱、水泥、钢铁等

表 3　2015 年度 7 个碳交易试点 CCERs 抵消政策

试点省市	CCERs 可抵消比例/%	抵消政策说明
北京市	5	外地 CCERs 不超过 50%；优选津、冀地区；非来自氢氟碳化物、全氟化碳、氧化亚氮、六氟化硫气体项目及水电项目；非来自本市行政辖区内重点碳排放管控单位固定设施项目
上海市	5	无地域限制；非来自本市试点企业排放边界范围内的国家核证自愿减排量
天津市	10	无地域限制，优选京、津、冀地区；本市及其他碳交易试点省市碳排放管控单位排放边界范围内的核证自愿减排量不得用于本市的碳排放量抵消；仅来自二氧化碳气体项目，且水电项目除外
深圳市	10	林业碳汇项目和农业减排项目不受地区限制；可再生能源和新能源项目中的农村户用沼气和生物质发电项目、清洁交通减排项目、海洋固碳减排项目要求抵消信用来自于本市以及与本市签署碳交易区域战略合作协议的其他省份或者地区；可再生能源和新能源项目类型中风力发电、太阳能发电、垃圾焚烧发电要求项目指定了更加明确的省份和地区
广东省	10	70% 以上由本省自愿减排项目产生；碳排放管控单位在其排放边界范围内产生的 CCERs 不可抵消本省碳排放管控单位的碳排放
湖北省	10	省内项目或签署了碳市场合作协议的省市项目（备案 CCERs 年度用于抵消量不高于 5 万 t）；国家发展和改革委员会已备案项目可 100% 用于抵消，未备案的不高于有效计入期（2013 年 1 月 1 日—2015 年 5 月 31 日）项目的 60% 可用于抵消
重庆市	8（2015 年前）	非水电项目；无地域限制；2010 年 12 月 31 日后投入运行；碳汇项目不受此限制

另外，北京市的碳排放抵消政策对项目活动中减少的温室气体种类及项目种类都有要求，不得来自氢氟碳化物、全氟化碳、氧化亚氮、六氟化硫气体项目及水电项目；不得来自本市行政辖区内重点碳排放管控单位固定设施项目。

2.3　我国碳交易市场前景

截至 2015 年 10 月底，7 个试点省市共计 2000 多个企事业单位被纳入碳交易市场，累计碳配额公开交易量超过 4600 万 t，累计成交额超过 13 亿元。2015 年 9 月，国家主席习近平郑重向国际社会承诺，将于 2017 年启动覆盖钢铁、电力、化工、建材、造纸和有色金属等重点工业行业的全国性碳排放交易市场。在全国性碳交易市场启动前夕，2016 年 12 月 16 日，四川碳交易市场开市暨全国碳市场能力建设（成都）中心揭牌仪式举行，四川省成为我国第八个拥有国家备案碳交易机构的省份，且市场 4 个月成交额达 75 万 t，跃居全国第四。2016 年 12 月 22 日，福建省碳排放权交易启动仪式在海峡股权交易中心举行。福建省的碳交易市场涵盖电力、石化、化工、建材、钢铁、有色、造纸、航空、陶瓷等 9 个行业。这 2 个非试点省份碳交易市场的启动，为我国碳交易市场的启动做好了示范。

3　我国造纸行业的碳减排途径

碳排放管控单位进行碳减排履约时，可通过更新技术工艺、改造设备、加强管理来减少二氧化碳的产生量，也可以在不能如期完成碳减排指标时通过购买碳交易市场中可销售的碳配额或 CCERs 来完成减排任务。前者在完成履约的同时，还可以减少自身的能源消耗量和提高技术效率，而后者属于被动履约，需支付购买碳配额或者 CCERs 等核定减排量产品带来的费用。因此，主动减排成为企业完成碳排放履约的首选。

3.1　造纸行业的节能减排新技术

3.1.1　废纸制浆技术

利用废纸制浆不仅可以解决木材原料短缺问题，而且还可以降低生产成本。其工艺较传统的碱法制浆简单，设备投资费用低，污染物的排放量相对较低。随着废纸制浆造纸技术的不断发展，废纸浆的使用范围不断扩大，需求量也随之增加。2015 年，我国废纸进口量为 2752 万 t[1]，出口量为 0.07 万 t；国内纸制品消费量 10071 万 t，而废纸回收量为 5391.2 万 t[16]，废纸回收率偏低。提高废纸回收率对我国造纸行业节能减排的意义重大。

3.1.2　制浆造纸中的余热回收利用

制浆造纸工艺流程中的蒸煮、碱炉焚烧、干燥等工艺过程会产生大量余热，可通过余热回收利用技术对产生的热量进行回收利用。常用的余热回收技术有热泵干燥技术、预热机械浆的热能回收技术、间歇蒸煮喷放热能回收技术、纸机干燥部废气热回收技术、烟道气热回收技术等[17]。

3.1.3　先进的碱回收技术

碱回收是制浆厂处理黑液的有效方法。碱回收过程不仅可进一步处理黑液，减少污染物排放量，还可

以回收生产过程中使用的碱，从而节约制碱所需的能源，降低经济成本。但是，制浆工艺和碱回收系统对碱回收率的影响较大，企业需要根据自身的实际情况，选择适合的碱回收系统，提高碱回收效率。

3.1.4 中浓制浆技术

中浓制浆是指制浆（蒸煮或磨浆）之后在 7% ~ 15% 的中浓条件下对纸浆进行泵送、储存、洗涤、筛选、漂白和打浆等。中浓制浆技术提高了纸浆浓度，减少了不必要的稀释和浓缩，大大降低了水耗、电耗和废液排放量，降低了热能消耗量，同时也降低了对环境的污染程度[18]。

3.1.5 热电联产技术

制浆造纸生产过程中需要大量的热能和电能，同时还会产生大量的废液和废料，不加以回收利用会造成环境污染。在废液和废料的回收过程中，如碱回收过程中，回收的碱可用于生产，而产生的蒸汽则可用于发电。因此，制浆造纸企业既对热电有需求，也有生产热电的条件。我国很多制浆造纸企业以往提供电力的方式往往是向公用电网购电和独立锅炉房供热，能源利用率低。这些企业如果进行热电联产，则可以实现能源的“梯级利用”，提高能源利用效率，同时节约能源和减少污染物的排放量[18]。

3.2 开展能源管理体系和碳排放管理体系建设

2012 年 11 月 28 日，国家发展改革委、国家认监委发布了《关于加强万家企业能源管理体系建设工作的通知》，通知要求到“十二五”末，万家企业基本建立符合《能源管理体系要求》（GB/T 23331—2012）要求的企业能源管理体系，使企业内部自觉贯彻节能法律法规与政策标准，主动采用先进节能管理方法与技术，实施能源利用全过程管理，注重节能文化建设的长效节能管理机制，做到节能工作持续改进、节能管理持续优化、能源利用效率持续提高。

加强能源管理体系建设是建立节能长效机制、实现“十二五”节能目标的重要抓手。用能单位通过建立能源管理体系，能够将现有能源管理手段进行整合、提升，并逐步形成节能工作持续改进、能源消耗持续降低、能源效率持续提高的良性机制。企业在能源成本降低的同时，也实现了经济效益的最大化，极大地减少了废烟气、废水等废弃物的排放量，最大限度地实现了企业的社会效益，符合中国共产党第十八次全国代表大会提出的把生态文明建设放在突出的位置来抓的要求。

造纸行业作为轻工业领域能源消耗的重点行业，能源管理显得更加重要。经过一段时间的实践，我国于 2014 年颁布了《能源管理体系制浆造纸企业认证要求》（RB/T 118—2014）。开展能源体系建设、进行能源审计核算，是实现企业长久发展的有效手段，有利于企业实现经济、能源和环境效益的有效统一。

ISO 14064:2006 温室气体核证是一个由 3 部分组成的标准，其中包括一套温室气体计算和验证准则。该标准规定了国际上最佳的温室气体资料和数据管理、汇报和验证模式。人们可通过使用标准化的方法来计算和验证碳排放量数值，以确保 1 t 二氧化碳的测量方式在全球任何地方都相同。企业通过相应的碳排放管理体系建设，可以摸清自身碳排放情况，挖掘碳排放潜力，从而提高能源使用效率，降低环境成本，树立良好的企业形象。加入碳排放交易市场，将实现的碳减排量进行交易，以及在全球贸易中获得“绿色”通行证，都将显著加强企业国际的竞争力。造纸行业作为碳排放和碳核查的重点行业，开展碳排放管理体系建设是非常必要的。

4 结束语

我国造纸行业在未来需要完成的碳减排任务艰巨，但目前行业的参与度并不高。随着我国碳交易市场的建立，以及国家节能减排工作任务的进一步细化，我国造纸企业面临的减排义务也随之而来，如何有效把握形势，把碳减排压力转化为企业更新工艺、提高能源利用效率、减少污染物排放量的动力，是造纸企业亟需面对和解决的问题。

参 考 文 献

[1] 中国造纸协会. 中国造纸行业 2014 年度报告[R]. 北京：中国造纸协会，2014.

[2] 中国人民共和国国务院新闻办公室. “十二五”重点行业淘汰落后产能任务提前完成(2016-02-19)[2016-12-13]. http://www.scio.gov.cn/xwfbh/xwbfbh/wqfbh/33978/34172/zy34176/Document/1468938/1468938.htm..

[3] 国家统计局能源统计司. 中国能源统计年鉴(2015)[R]. 北京：中国统计出版社，2015.

[4] 国家环保部. 全国环境统计公报(2014 年)[R]. 北京：国家环保部，2015.

[5] 国家发展改革委办公厅. 造纸和纸制品生产企业温室气体排放核算方法与报告指南(试行)[R]. 北京：国家发展和改革委员会办公厅，2015.

[6] 国务院. “十三五”控制温室气体排放工作方案[EB/OL]. [2016-12-13]. http://zwdt.ndrc.gov.cn/fwdt/fwdttzgg/201611/t20161107_825814.html/2016-11-7.

[7] Intergovernmental Panel on Climate Change(IPCC). Greenhouse gas inventory book—1996 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories[R]. Geneva, Switzerland: IPCC, 1996.

[8] 孟早明，葛兴安. 中国碳排放权交易实务[M]. 北京：化学工业出版社，2016.

[9] 北京市发展和改革委员会. 北京市发展和改革委员会关于公布碳市场扩容后 2015 年度新增重点排放单位名单的通知（京发改〔2016〕393 号）[R]. [2016-12-15]. http://www.bjpc.gov.cn/zwxx/tztg/201603/t10032349.html.

[10] 广东省发展和改改委员会. 广东省发展改革委关于做好 2015 年度企业碳排放信息报告核查和配额清缴履约相关工作的通知（粤发改气候函〔2016〕664 号）[R]. [2016-12-15]. http://210.76.72.13:9000/pub/gdsfgw2014/zwgk/tzgg/zxtz/201602/t20160218_348297.html.

[11] 湖北省发展和改革委员会. 省发改委关于印发《湖北省 2015 年碳排放权配额分配方案》的通知（[2015]708 号）[R]. [2016-12-15]. http://www.hbfgw.gov.cn/xw/tzgg_3465/gg/tpwj/201511/t20151125_91461.shtml.

[12] 天津市发展和改革委员会. 市发展改革委关于天津市碳排放权交易试点纳入企业 2015 年度碳排放履约情况的公告[R]. (2016-7-1) [2016-12-15]. http://www.tjdpc.gov.cn/dtzx/tzgg/201607/t20160701_61933.shtml.

[13] 上海市发展和改革委员会. 关于印发《上海市碳排放交易纳入配额管理的单位名单（2016 版）》的通知（沪发改环资〔2016〕9 号）[R]. [2016-12-15]. http://www.shdrc.gov.cn/xxgk/cxxxgk/23051.htm.

[14] 深圳市发展和改革委员会. 深圳市发展和改革委员会关于开展 2016 年度碳排放权交易工作的通知[R]. (2016-9-19) [2016-12-15]. http://www.cerx.cn/jystongzhi/4496.htm.

[15] 重庆市发展与改革委员会. 关于下达 2015 年碳排放量和碳排放额（调整）的通知[R]. (2016-10-11) [2016-12-15]. http://www.cqdpc.gov.cn/article-1-23453.aspx.

[16] 王钦池. 2014 年全球纸业发展报告[J]. 中华纸业，2015(19)：18－27.

[17] 汪　苹，宋　云，冯旭东. 造纸工业“三废”资源综合利用技术[M]. 北京：化学工业出版社，2015.

[18] 汪　苹，宋　云. 造纸工业节能减排技术指南[M]. 北京：化学工业出版社，2010.

Present Situation and Reduction Approach of Carbon Emission of China's Paper Industry

LYU Ze-yu*　JIANG Bin　SUN Hui　LYU Zhu-ming　CHEN Chen

(*China Cleaner Production Center of Light Industry*, *Beijing*, 100012)

(* E-mail: estell@126.com)

Abstract: Through the analysis of the current production, consumption situation and development of paper industry, as well as energy efficiency policies of China, the present situation of carbon emission reduction, the challenge and pressure faced and future development requirement of China's papermaking enterprises were discussed, in order to seek the method to achieve high energy efficiency and fulfill the carbon emission requirement. The study showed that the carbon emission reduction of China's papermaking enterprises was a formidable task in the future, however a further deepening the reform and the establishment of national carbon trading market, paper industry would have great opportunities. All of these pressures would promote the sustainable development of paper industry.

Keywords: papermaking; carbon emission; carbon trading

（责任编辑：陈丽卿）

《中国造纸学报》投稿须知

1 投稿要求

1.1 文稿的组成部分和排列顺序为：题名，作者署名，摘要（中文），关键词，中图分类号，正文，参考文献，英文摘要（题名、作者署名、摘要、关键词）。

1.1.1 题名 中文题名一般不超过20个汉字，必要时可加副标题。英文题名一般不宜超过10个实词。

1.1.2 作者署名 包括作者姓名、工作单位、所在省市名称及邮政编码，不同单位的作者应在姓名右上角及工作单位前用阿拉伯数字标明。英文的作者署名应与中文的一一对应。

1.1.3 摘要 包括研究的目的、方法、结果和结论，宜用“介绍了……、探讨了……、对……进行了……”等表述方式，而不用“本文、本作者”等第一人称。摘要以100~300个汉字为宜。英文摘要与中文摘要要文意一致，一般不宜超过250个实词。

1.1.4 关键词 一般选3~5个关键词，每个关键词以“;”分隔。英文关键词与中文关键词要一致。

1.1.5 中图分类号 在中文关键词的下方，按《中国图书分类法》（第4版）给出本篇文章的“中图分类号:”。

1.1.6 正文 正文的标题应控制在三级或四级以内；一级标题按1、2、3…排序，二级标题按1.1、1.2…、2.1、2.2…排序，三级标题按1.1.1、1.1.2…排序，以此类推，引言不排序。正文总字数一般不超过6000字，最多不超过8000字（包括图、表）；图表均应编排序号。图、表及正文中的字母变量均用斜体表示。

1.1.7 参考文献 采用顺序编码制著录。文献作者3名以内全部列出；4名以上列前3名，后加等；姓名之间用逗号“,”分隔。著录格式如下：

a. 专 著［序号］作者. 书名［M］. 出版地：出版者，出版年：起始页码.

b. 期 刊［序号］作者. 文题名［J］. 刊名，年，卷（期）：起始页码.

c. 论文集［序号］作者. 文题名［C］//出版者. 论文集名. 出版地：出版者，出版年：起始页码.

d. 专 利［序号］专利所有者. 题名：专利国别，专利号［P］. 公告日期或公开日期［引用日期］. 获取和访问路径.

e. 学位论文［序号］作者. 题名［D］. 保存地：保存单位，年份：起始页码.

f. 技术标准［序号］主要责任者. 标准代号 标准顺序号—发布年 标准名称［S］. 出版地：出版者，出版年：起始页码

1.2 基金项目 指文章产出的资助背景。项目名称应按国家有关部门规定的正式名称填写；多项基金项目应依次列出，其间以“;”分隔；项目后给出编号，编号用“（）”括起。

1.3 向本刊投稿后，在没有告知是否录用前，请不要另投他刊。

2 投稿方式

投稿作者首先点击“作者登录”（http://zgzzxb.ijournals.cn/zzxb/ch/author/login.aspx），进行新用户注册，然后进入投稿界面，按照投稿提示填写相关信息后提交即可。如需了解所投稿件的审理情况，可通过“作者登录”进行查询。

3 联系方式

通信地址：北京市朝阳区望京启阳路4号院中轻大厦607室《中国造纸学报》编辑部
邮政编码：100102
邮箱：tcpp@vip.163.com
电话：（010）64778162 64778163
传真：（010）64778174